

基于柔性透明 ITO/PI 导电薄膜的光电性能调控研究

陈琳*, 刘鹤, 贾敏, 张士红, 朱秀慧, 张宇菲

(营口理工学院化学与环境工程学院, 辽宁 营口 115014)

摘要:采用射频磁控溅射法在透明聚酰亚胺(PI)衬底上制备了系列柔性透明导电薄膜,考察了氧化锡(ITO)沉积温度与热处理条件对其透光率和导电性的影响。结果表明,有氧气氛下高温溅射会对导电薄膜的颜色和透光率产生不利影响,而真空高温热处理可使薄膜保持无色和高透光率;导电薄膜的方块电阻和电阻率随沉积与热处理温度增大而明显降低;高温热处理使 Sn^{4+} 含量显著增大,由此导致载流子浓度大幅提高和导电性显著改善。CF-5表现出良好光学透明性、导电性和可弯折性,可见光区透光率 $>88\%$,电阻率在 $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

关键词:柔性导电薄膜;沉积温度;高温热处理;透明性;导电性

中图分类号:TQ323.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0174-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.032

Photoelectric properties control based on flexible transparent ITO/PI conductive films

CHEN Lin*, LIU He, JIA Min, ZHANG Shi-hong, ZHU Xiu-hui, ZHANG Yu-fei

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

Abstract: A series of flexible transparent conductive films are prepared on transparent polyimide substrate with high heat resistance by means of radio-frequency magnetron sputtering technique. The influences of indium tin oxide (ITO) deposition temperature and high-temperature treatment conditions on light transmittance and conductivity of the films are investigated in detail. The results show that high-temperature sputtering in an oxygen atmosphere can adversely affect the color and light transmittance of conductive films, while high-temperature treatment under vacuum condition can make the films keep colorless and high light transmittance. Both sheet resistance and resistivity of conductive films drop significantly with the increase of deposition temperature and heat treatment temperature. In particular, high-temperature treatment increases significantly Sn^{4+} content in conductive films, which brings about a substantial increase in carrier concentration and an effective improvement in conductivity. Among these flexible conductive films, CF-5 exhibits high optical transparency, good conductivity and excellent bendable performance. Its light transmittance in visible light region exceeds 88%, and its resistivity is as low as $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: flexible conductive film; deposition temperature; high-temperature treatment; transparency; conductivity

柔性可穿戴传感器因其柔软、轻薄、可随意弯曲形变及能够与人体皮肤或肢体曲面实现有效的贴合等优势,引起了人们极大地关注^[1-4]。其中,柔性可穿戴电化学传感器是将无机、有机传感元件集成在柔性衬底材料上,通过对电化学信号的收集与分析,可从分子水平为表皮生理信号传感、汗液代谢物分析等提供重要信息,从而实现对人体健康状况的实时监测、运动检测以及医疗诊断等。国内外已在人体体征的心率、血压、体温等信号的实时跟踪以及体液中生物代谢物的连续快速分析等方面取得了重大研究进展^[5-9]。为适应柔软或不规则的身体表面,

柔性可穿戴电化学传感器必须具有高度的柔韧性,并在反复的弯曲或扭曲变形下仍可保持结构的完整性和灵敏的检测能力。因此,具有优异柔韧性的透明导电基板是实现电化学传感器可穿戴、高安全可靠性的关键^[10]。目前,制备柔性透明导电基板通常采用聚二甲基硅氧烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等透明聚合物材料作为衬底材料,而绝大多数透明聚合物材料无法承受 200°C 以上的高温,极大地限制了透明导电层的选取与制备。聚酰亚胺(PI)材料具有优异的耐热、介电、机械等特性,被广泛应用于微电子、电子、显示、新能源等领域

收稿日期:2021-11-23;修回日期:2022-09-02

基金项目:2019 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0371)

作者简介:陈琳(1984-),女,博士,讲师,主要从事有机功能材料及电化学传感器研究,通讯联系人,guanzzhu84@163.com。

域^[11-13]。特别是其高的玻璃化转变温度和热分解温度,可满足光电子器件加工过程中导电薄膜的沉积及退火等高温要求,被认为是最有潜力的柔性聚合物衬底材料。传统的聚酰亚胺薄膜呈黄色或棕褐色,在可见光区的透光率较差,这主要是由于分子结构中强共轭结构形成了分子内和分子间的电荷转移络合物(CTC)。近些年,研究人员通过在聚酰亚胺分子结构中引入强吸电子基团、大自由体积基团、脂环结构、非共轭平面结构等策略,显著改善了薄膜的无色透明性,极大推动了其在柔性透明导电基板制备中的应用^[14-15]。

氧化铟锡(ITO)是一类兼具优异透光率和导电性的代表性透明导电薄膜材料,具有可规模化制备工艺优势、与衬底材料有良好结合性以及高硬度和耐磨损等特性,广泛应用于显示、电子、光伏器件等领域^[16-17]。磁控溅射法是 ITO 薄膜最为常用的制备方法,特别是射频磁控溅射技术因其高的溅射效率、良好的可控性和均匀性、可大面积制备等优点,被广泛用于 ITO 透明导电薄膜的制备。大量研究表明,ITO 导电薄膜的导电性与其结晶性密切相关,为此通常需要在高温条件下进行沉积或退火处理^[18-21]。目前,基于透明聚酰亚胺或其他聚合物衬底材料的柔性 ITO 透明导电薄膜主要采用室温沉积法制备 ITO 导电层,相关光电性能研究也以此为主。为制备适用于可穿戴电化学传感器的且兼具良好柔韧性和透明性的 ITO 透明导电薄膜,亟需探讨高温溅射工艺包括沉积温度、退火处理条件等对导电层性能的影响。

笔者以良好耐温性的透明聚酰亚胺薄膜作为柔性衬底材料,采用射频磁控溅射法在不同沉积温度、不同热处理温度下制备了 ITO 导电层,考察了柔性透明导电薄膜的光学及电学性能,探讨了沉积及热处理条件对导电薄膜透光率和导电性的影响规律。

1 材料与试剂

1.1 透明聚酰亚胺薄膜的制备

透明聚酰亚胺薄膜的合成及制备过程参照文献^[22]。首先,采用 1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐与 4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基联苯合成得到聚酰亚胺酸;之后,采用化学酰亚胺化法得到聚酰亚胺,涂膜热烘后得到厚度约为 30 μm 的透明聚酰亚胺薄膜。

1.2 柔性透明导电薄膜的制备

以透明聚酰亚胺薄膜为衬底,采用高温射频磁

控溅射方法制备了柔性透明的 ITO/PI 导电薄膜,制备过程如图 1 所示。溅射之前先用乙醇、去离子水超声清洗透明聚酰亚胺薄膜,真空干燥后置入溅射腔,预溅射处理以除去靶表面氧化物。

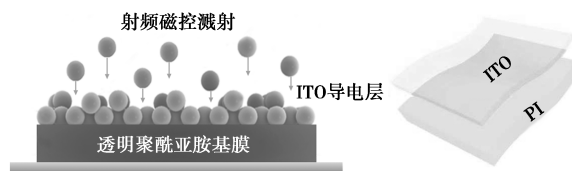


图 1 柔性透明 ITO/PI 导电薄膜的制备与结构示意图

具体溅射条件如下:陶瓷靶材的 SnO_2 与 In_2O_3 质量比为 10% ~ 90%,氩气/氧气混合气氛(纯度 >99.999%),流量比为 20/0.3 cm^3/min ,沉积功率和沉积气压分别为 130 W 和 1.2 Pa,通过调节溅射沉积时间控制 ITO 厚度在 180 nm 左右。沉积温度分别为 190、220、250℃,对应的导电薄膜编号为 CF-1、CF-2 和 CF-3;此外,选取沉积温度为 220℃ 的样品,分别在真空环境下经 250℃ 和 270℃ 热处理,处理时间为 40 min,对应的导电薄膜编号为 CF-4 和 CF-5。

2 实验方法

透光率采用紫外-可见分光光度计(UV2600 型,日本 Shimadzu 生产)测试;薄膜厚度采用表面轮廓仪(XP-2 型,美国 Ambios 生产)测量;方块电阻采用四探针仪(SZT-2 型,苏州同创生产)测量;载流子浓度、载流子迁移率和电阻率采用霍尔效应测试仪(HL5500 型,美国 Nanmentrics Incorporated)测量;导电薄膜表面组成分析采用 X 射线光电子能谱仪(Axis Supra 型,日本 Shimadzu)测试。

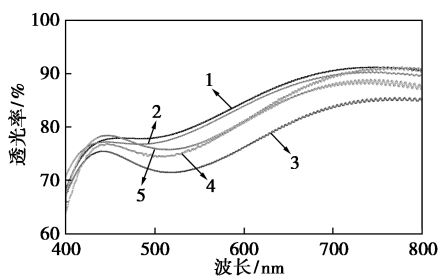
3 结果与分析

3.1 柔性导电薄膜的透光性

以透明聚酰亚胺薄膜作为柔性衬底,分别在 190、220、250℃ 的沉积温度下制备了柔性导电薄膜 CF-1~CF-3,并将 CF-2 导电薄膜进一步在真空环境下进行 250℃ 或 270℃ 热处理,考察了沉积温度、热处理温度对导电薄膜颜色及透光率的影响。柔性透明导电薄膜 CF-3 在外观上呈浅黄色,说明有氧气氛下 250℃ 高温溅射会对导电薄膜的颜色产生不利影响,温度越高则带来的颜色会愈发明显。为此,先在有氧气氛下 220℃ 溅射 ITO 导电层,之后再转入真空环境进行高温热处理,由此制备的导电薄膜

CF-5 在外观上保持了良好的无色透明性,有效避免了有氧环境下高温所带来的颜色问题。此外,所有导电薄膜均表现出良好的柔韧性和表面平整性,均可在很小的角度下任意弯曲。透明聚酰亚胺薄膜衬底能够满足导电层的高温溅射要求,其良好的柔韧性赋予了导电薄膜可弯折、卷曲的特性,这为柔性导电薄膜在可穿戴电化学传感器等领域的应用提供了可能。

柔性透明导电薄膜在可见光区的透光率曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出,所有导电薄膜在可见光区均具有良好的透光性,平均透过率均接近或大于 80%。不同沉积温度制备的导电薄膜表现出较为明显的透光性差异。随着沉积温度的升高,导电薄膜的透光性逐渐降低;与 CF-3 相比,经真空热处理后的导电薄膜 CF-4 和 CF-5 均表现出显著改善的透光性。



1—CF-1;2—CF-2;3—CF-3;4—CF-4;5—CF-5

图 2 柔性透明导电薄膜的透光曲线

柔性导电薄膜在波长为 550 nm 和 700 nm 的透光率($T_{550\text{ nm}}$ 、 $T_{700\text{ nm}}$)如表 1 所示。由表 1 中可以看出,导电薄膜 CF-1 的透光率最高,而 CF-3 的透光率最低;相比 CF-3、CF-4 和 CF-5 的透光率明显提升,但仍低于 CF-2。结果表明,沉积温度和热处理温度影响导电薄膜的透光率,随着沉积温度的提高,透光率呈下降趋势;高温溅射时采用真空热处理可有效改善导电薄膜的透光率。

表 1 柔性透明导电薄膜在 550 nm 和 700 nm

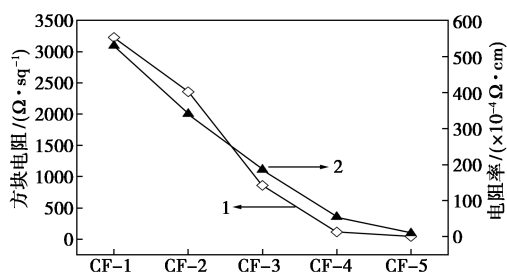
波长的透光率

导电薄膜	$T_{550\text{ nm}}/\%$	$T_{700\text{ nm}}/\%$
CF-1	80.56	90.61
CF-2	79.79	89.71
CF-3	72.50	83.98
CF-4	76.35	89.54
CF-5	77.03	88.11

3.2 柔性导电薄膜的导电性

柔性导电薄膜的方块电阻和电阻率变化曲线如

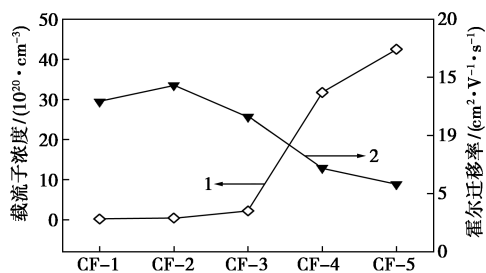
图 3 所示。沉积温度为 190℃ 时,导电薄膜 CF-1 的方块电阻高达 3 230 Ω/sq ,随着沉积温度的提高,导电薄膜的方块电阻呈现明显的降低趋势。当沉积温度为 250℃ 时,导电薄膜 CF-3 的方块电阻降低至约 860 Ω/sq 。此外,热处理会进一步降低导电薄膜的方块电阻,改善其导电性。导电薄膜 CF-5 具有最低的方块电阻,可低至 50 Ω/sq 以下。此外,导电薄膜的电阻率也表现出类似规律,即随着沉积温度和热处理温度的提高,电阻率呈显著降低趋势。导电薄膜 CF-1 的电阻率为 $530 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,而 CF-5 电阻率仅为 $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。



1—方块电阻;2—电阻率

图 3 柔性导电薄膜的方块电阻与电阻率

导电层的电阻率通常受到载流子浓度及迁移率的影响,为此采用载流子浓度和霍尔迁移率进一步表征了柔性导电薄膜的导电性,如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着沉积温度的升高,导电薄膜的载流子浓度呈小幅增加趋势,而霍尔迁移率先小幅增大后降低。沉积温度由 190℃ 提高至 250℃,导电薄膜的载流子浓度由 $0.16 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $2.20 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。此外,高温热处理显著提高了导电薄膜的载流子浓度,并进一步降低了其霍尔迁移率,且随着热处理温度的增大,相应改变幅度越明显。导电薄膜 CF-5 的载流子浓度为 $4.25 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,与未高温热处理的导电薄膜相比提高了一个数量级;与此同时,导电薄膜 CF-5 的霍尔迁移率为 $5.8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,与未高温热处理的 CF-2 相比降低了 60% 左右。由此



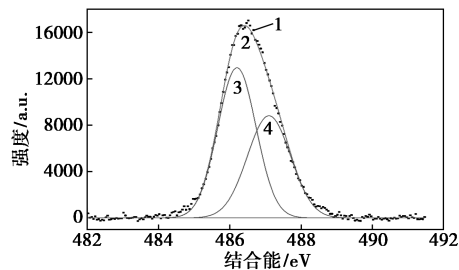
1—载流子浓度;2—霍尔迁移率

图 4 柔性导电薄膜的载流子浓度与霍尔迁移率

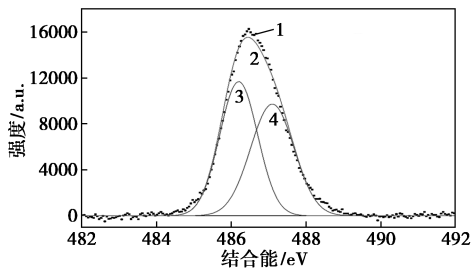
可以看出,随着沉积温度和热处理温度的上升,导电薄膜电阻率的载流子浓度增大,由此导致方块电阻和电阻率降低,特别是高温热处理使得载流子浓度大幅提高,在霍尔迁移率降低条件下依然显著改善了导电薄膜的导电性。

3.3 柔性导电薄膜的光电子能谱

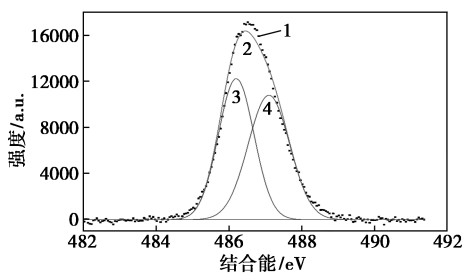
导电薄膜 ITO 的载流子主要来源于晶格中 Sn^{4+} 替代 In^{3+} 过程中所形成的价电子,通过光电子能谱分析导电薄膜中 Sn 元素的化学状态变化情况,可阐明沉积温度和高温热处理对导电薄膜载流子浓度的影响。柔性导电薄膜的 Sn 3d5/2 实测曲线以及经高斯拟合分峰后的谱图如图 5 所示。为进一步反映导电薄膜中 Sn^{4+} 与 Sn^{2+} 的含量变化情况,分峰拟合



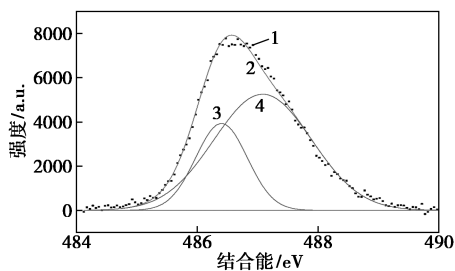
(a) CF-1



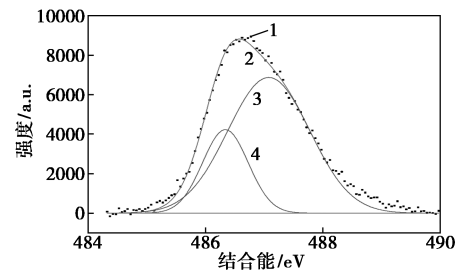
(b) CF-2



(c) CF-3



(d) CF-4



(e) CF-5

1—实验数据;2—拟合曲线;3— Sn^{2+} 拟合峰;4— Sn^{4+} 拟合峰

图 5 柔性导电薄膜的 XPS 曲线及其拟合分析

处理后两种价态离子的面积比 $\text{Area}(\text{Sn}^{4+})/\text{Area}(\text{Sn}^{2+})$ 如表 2 所示。

表 2 导电薄膜 XPS 分峰拟合曲线的 Sn^{4+} 与 Sn^{2+} 面积比

导电薄膜	$\text{Area}(\text{Sn}^{4+})/\%$	$\text{Area}(\text{Sn}^{2+})/\%$	$\text{Area}(\text{Sn}^{4+})/\text{Area}(\text{Sn}^{2+})$
CF-1	43.42	56.58	0.767
CF-2	48.87	51.13	0.956
CF-3	50.72	49.28	1.029
CF-4	71.71	28.29	2.535
CF-5	74.56	25.44	2.931

从图 5 中可以看出,沉积温度和热处理条件的不同使得 Sn^{4+} 与 Sn^{2+} 的含量发生了明显的变化。其中, Sn^{2+} 特征峰对应的结合能在 486.1 eV 左右,而 Sn^{4+} 特征峰的结合能约为 487.2 eV。由表 2 可知,随着沉积温度的增大,两类价态离子的面积比呈小幅增加趋势,导电薄膜 CF-1 和 CF-3 的面积比分别为 0.767 和 1.029;对导电薄膜进行高温热处理后,面积比进一步显著增加,导电薄膜 CF-5 的面积比达到 2.93,是未进行高温热处理导电薄膜 CF-2 的 3 倍多。

实验结果表明,提高沉积或热处理温度特别是采用高温热处理,导电薄膜中的 Sn^{4+} 含量明显增大, Sn 原子的有效掺杂率大幅提高,由此带来载流子浓度的快速提升和导电性的改善。这主要是由于高温热处理能够赋予 Sn 原子良好的可移动能力,利于激活的 Sn^{4+} 及时取代晶格中的 In^{3+} ,并提供更多的自由电子,最终提高导电薄膜的载流子浓度及导电性。

4 结论

(1)以透明聚酰亚胺为衬底,在不同 ITO 沉积温度和热处理温度下制备了系列柔性透明导电薄膜。研究发现,有氧气氛下 250℃ 高温溅射会对导电薄膜的颜色和透光率产生不利影响,而真空高温

热处理则保持了良好的无色透明性和高透光率。

(2) 随着沉积温度和热处理温度的提高, 导电薄膜的方块电阻和电阻率呈明显降低趋势; 高温热处理使导电薄膜中的 Sn^{4+} 含量明显增大, 由此带来了载流子浓度的大幅提高和导电性的显著改善。

(3) 柔性导电薄膜 CF-5 在可见光区具有 >88% 的透光率, 方块电阻和电阻率可低至 $50 \Omega/\text{sq}$ 和 $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 表现出良好的光学透明性、导电性和可弯折柔韧性, 有望应用于可穿戴电化学传感器的制备。

参考文献

- [1] Ling Y Z, An T, Yap L W, *et al.* Disruptive, soft, wearable sensors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1904664 (1-13).
- [2] Kwak Y H, Kim W, Park K B, *et al.* Flexible heartbeat sensor for wearable device [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 94: 250-255.
- [3] Gao W, Ota H, Kiriya D, *et al.* Flexible electronics toward wearable sensing [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52 (3): 523-533.
- [4] Ye S, Feng S L, Huang L, *et al.* Recent progress in wearable biosensors: From healthcare monitoring to sports analytics [J]. *Biosensors*, 2020, 10 (12): 205.
- [5] Liu Y L, Qin Y, Jin Z H, *et al.* A stretchable electrochemical sensor for inducing and monitoring cell mechanotransduction in real time [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56 (32): 9454-9458.
- [6] Bujes-Garrido J, Arcos-Martinez M J. Development of a wearable electrochemical sensor for voltammetric determination of chloride ions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 224-228.
- [7] Liu Y L, Liu R, Qin Y, *et al.* Flexible electrochemical urea sensor based on surface molecularly imprinted nanotubes for detection of human sweat [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90 (21): 13081-13087.
- [8] 党蓝图, 杨佳, 胡成国, 等. 柔性可穿戴式电化学氧气传感器的制备及应用 [J]. *分析科学学报*, 2021, 37 (4): 507-514.
- [9] Liu Y L, Huang W H. Stretchable electrochemical sensors for cell and tissue detection [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (6): 2757-2767.
- [10] 鲁云华, 康文娟, 胡知之, 等. 柔性透明导电膜衬底材料的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38 (9): 27-29.
- [11] 余小霞, 吴新宇, 王海风. 石墨烯/聚酰亚胺复合材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (4): 33-37.
- [12] 张鹏图, 徐鸣, 米普科, 等. 氨基化还原氧化石墨烯/聚酰亚胺高介电薄膜的制备和性能表征 [J]. *现代化工*, 2020, 40 (4): 84-88.
- [13] 代岩, 章星, 李伟娇. 6FDA-BAPM/DABA 聚酰亚胺混合基质膜的制备及其对 CO_2 分离性能的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (7): 103-107.
- [14] 曹中欢. 基于聚酰亚胺基底的柔性透明导电电极的制备与研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [15] Lim H, Bae C M, Kim Y K, *et al.* Preparation and characterization of ITO-coated colorless polyimide substrates [J]. *Synthetic Metals*, 2003, (135-136): 49-50.
- [16] 杨东. 氧化锡/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [17] 扈静, 喻志农, 张世玉, 等. 柔性 PI 衬底上 ITO 薄膜的制备及性能研究 [J]. *光学技术*, 2014, 40 (5): 465-469.
- [18] Machinaga H, Ueda E, Mizuike A, *et al.* Effects of annealing temperature on mechanical durability of indium-tin oxide film on polyethylene terephthalate substrate [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 559: 36-39.
- [19] Alam M J, Cameron D C. Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres [J]. *Thin Solid Films*, 2002, (420-421): 76-82.
- [20] Lee D H, Shim S H, Choi J S, *et al.* The effect of electro-annealing on the electrical properties of ITO film on colorless polyimide substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (15): 4650-4654.
- [21] Gulen M, Yildirim G, Bal S, *et al.* Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24: 467-474.
- [22] 李夫. 刚性半脂环结构改性的聚酰亚胺的合成、性能及其应用研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2018. ■
- [8] 张祖平, 马国庆, 周雪云, 等. 聚丙烯增刚成核剂研究与应用新进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (12): 59-63.
- [9] Chen Jingwei, Dai Jian, Yang Jinghui, *et al.* Annealing induced microstructure and mechanical property changes of impact resistant polypropylene copolymer [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33 (9): 1211-1224.
- [10] 孔德臣, 王辉, 马国玉, 等. 提高高流动性抗冲聚丙烯刚性的研究 [J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30 (6): 40-43.
- [11] 杨通. 高抗冲中熔指聚丙烯专用料的开发及其气味控制研究 [D]. 北京: 中国石油大学 (北京), 2019.
- [12] 李刚健, 黄河, 李彦鹏, 等. 洗衣机用抗冲聚丙烯的结构与性能研究 [J]. *塑料工业*, 2020, 48 (1): 142-146. ■

(上接第 173 页)

- [4] 张建耀, 刘春阳. 汽车用聚丙烯树脂的开发及国内应用现状 [J]. *中国塑料*, 2018, 32 (2): 19-26.
- [5] 赵莹, 刘国明, 周勇, 等. 聚丙烯多层次结构调控: 成核作用与合金化研究进展 [J]. *高分子通报*, 2021 (6): 35-47.
- [6] 张跃飞, 何娟, 郭丽华, 等. 聚丙烯成核剂结构与成核性能关系的研究进展 [J]. *塑料*, 2018, 47 (1): 52-56.
- [7] Qiang Wei, Zhao Ling, Gao Xiulu, *et al.* Dual role of PDMS on improving supercritical CO_2 foaming of polypropylene: CO_2 -philic additive and crystallization nucleating agent [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, (1): 163.