

分类号：TB34

单位代码：10363

密 级：公 开

学 号：2210420112

题 目 磁控溅射透明导电柔性薄膜的制备及其性能研究

英文并列

题 目 PREPARATION AND PROPERTIES OF
TRANSPARENT CONDUCTIVE FLEXIBLE FILMS
BY MAGNETRON SPUTTERING

学生姓名：刘祖一

校内导师：凤 权（教授）

校外导师：许召辉

专 业：材料与化工

研究方向：智能纺织材料

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

刘祖一

日期：2024年6月3日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：刘祖一

日期：2024年6月3日

指导教师签名：[Signature]

日期：2024年6月3日

磁控溅射透明导电柔性薄膜的制备及其性能研究

摘要

透明导电柔性薄膜材料不仅具有出色的导电性能及可见光透过率，同时具备高度的柔韧性，可以广泛应用于智能纺织品、可穿戴设备、柔性传感等领域。本课题针对传统透明导电薄膜存在光学透过率低、方块电阻大等问题，提出采用成膜均匀稳定、沉积速率高、无环境污染的磁控溅射技术，高效制备一种光电性能优异的透明导电柔性薄膜材料。本课题以商用透明聚酰亚胺（PI）为基底材料，依次使用磁控溅射技术在 PI 上沉积光学功能层、导电层，主要工作内容包括：

（1）使用磁控溅射技术在 PI 基底上沉积 SiO_2 薄膜，形成 PI/ SiO_2 结构，制备光学增透层。通过设计正交实验，分析了溅射时间和溅射功率对薄膜增透性能的影响。X 射线衍射仪测试结果显示，制备的 SiO_2 增透膜均为非晶态。能谱仪测试结果显示，Si 元素在薄膜表面占比 10.1%，除 O、C、Si 三种元素外，没有杂质元素。扫描电镜测试结果显示，沉积的 SiO_2 纳米颗粒分布致密且均匀。光学性能测试结果显示，随着溅射时间和溅射功率的增加， SiO_2 增透膜增透效果先增大后减小，最优溅射参数下制备的 SiO_2 增透膜在波长为 550 nm 处折射率为 1.435，可以将整体薄膜可见光透光率从 86.34% 提升至 91.62%，增透效果明显。

(2) 在增透处理研究的基础上制备导电层薄膜。使用磁控溅射技术在 SiO_2 增透膜上沉积氧化铟锡 (ITO) 薄膜, 形成 $\text{PI/SiO}_2/\text{ITO}$ 复合结构, 制备导电层, 设计单因素实验, 分析了溅射温度、溅射时间和溅射功率对薄膜电学性能的影响。X 射线衍射仪测试结果显示, 随着溅射温度、溅射时间和溅射功率的适度提高, 薄膜结晶度随之提高。能谱仪和 X 射线能谱仪测试结果显示, In 元素在薄膜表面占比 63.2%, 主价态为+3 价; Sn 元素在薄膜表面占比 5.6%, 主价态为+4 价。扫描电镜测试结果显示, 最优溅射参数下制备的 ITO 导电膜连续, 晶体结构明显, 具有明显晶界; 截面可明显观察到柱状纳米结构, SiO_2/ITO 双层结构未发现明显分层, 说明两层附着紧密, 连续成膜。光电性能测试结果显示, 最佳溅射参数下制备的 SiO_2/ITO 复合薄膜方块电阻为 $17.26 \Omega/\text{sq}$, 可见光透光率为 84.33 %。

(3) 在前两部分研究的基础上进一步优化薄膜光学性能。使用磁控溅射技术在 PI 基底上沉积上高折射率材料光学功能薄膜, 形成 PI/TiO_2 及 $\text{PI/Nb}_2\text{O}_5$ 结构, 设计单因素实验, 分析了溅射时间对光学功能膜的影响。X 射线衍射仪测试结果显示, 制备的 TiO_2 及 Nb_2O_5 光学功能膜均为非晶态, 且溅射时间对两种光学功能膜晶体结构没有明显影响。在光学功能膜光学厚度匹配 $\lambda/4$ 的工艺参数下继续沉积 SiO_2 薄膜, 形成 “ $\lambda/4 \sim \lambda/4$ ” 双层增透膜系, 并在此基础上沉积 ITO 薄膜, 形成 $\text{PI/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 及 $\text{PI/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合结构, 制备双层增透 ITO 复合薄膜。对比研究了两种双层增透膜系的增透性能及双层增透 ITO 薄膜的光电性能, 测试结果显示, Nb_2O_5 基的双层

增透膜系增透效果略强于 TiO_2 基的双层增透膜系，可以将整体薄膜可见光透光率从 86.34%提升至 93.71%。同样地， Nb_2O_5 基的双层增透 ITO 复合薄膜可见光透光率略强于 TiO_2 基的双层 ITO 复合薄膜，达到 85.86%。同时，两种双层增透 ITO 复合薄膜与 SiO_2/ITO 复合薄膜方块电阻没有明显变化。

关键词：透明导电柔性薄膜，磁控溅射，ITO，光电性能，增透膜

PREPARATION AND PROPERTIES OF TRANSPARENT CONDUCTIVE FLEXIBLE FILMS BY MAGNETRON SPUTTERING

ABSTRACT

Transparent conductive flexible film materials not only have excellent conductivity and visible light transmittance, but also possess high flexibility, which could be widely used in smart textiles, wearable devices, flexible sensing and other fields. This project demonstrates the shortcomings of traditional transparent conductive thin film materials and proposes an advanced magnetron sputtering technology for transparent conductive flexible thin film materials with excellent optoelectronic performance, along with uniform and stable film formation, high deposition rate, and no environmental pollution. This project applies commercial transparent polyimide (PI), as the substrate material, to deposit an optical functional layer and a conductive layer by magnetron sputtering technology sequentially.

(1) SiO_2 thin films were deposited on PI substrates by the magnetron sputtering technology to form optical antireflective PI/ SiO_2 structures. The effects of sputtering time and sputtering power on the antireflective performance of thin films were analyzed by an orthogonal experiment. The results of the X-ray diffraction test showed that the prepared SiO_2 antireflective films are amorphous. The energy spectrometer displayed that Si element is 10.1% in the thin film surface and no impurity elements except for O, C, and Si. The scanning electron microscopy illustrated that the deposited SiO_2 nanoparticles were densely and uniformly distributed.

The optical performance test showed that the antireflective effect of SiO_2 antireflective film first increases and then decreases, along with increasing sputtering time and sputtering power. The SiO_2 antireflective film was prepared under the optimal sputtering parameters (the refractive index of 1.435 at a wavelength of 550 nm), resulting to improve the overall visible light transmittance of the film from 86.34% to 91.62%, bringing the significant the antireflective effect.

(2) Based on transparent treatment research, magnetron sputtering technology was applied to deposit ITO thin films on the basis of SiO_2 antireflective films, forming conductive PI/ SiO_2 /ITO composite structures. The effects of sputtering temperature, sputtering time and sputtering power on the electrical properties of the thin films were analyzed by single factor experiments. The X-ray diffractometer test present that the crystallinity of the thin film also increased, when the sputtering temperature, sputtering time, and sputtering power were increase moderately. The results of energy spectrum and X-ray energy spectrum illustrated that In element is 63.2% in the thin film surface, with a main valence state of +3; Sn element accounts for 5.6% of the surface of the thin film, with a main valence state of +4. The scanning electron microscopy demonstrated that the ITO conductive film, which had a clear crystal structure and clear grain boundaries, was prepared under the optimal sputtering parameters. A columnar nanostructure could be clearly observed in the cross-section. There was not obvious layering in the SiO_2 /ITO bilayer structure,

indicating that two layers are tightly attached to form a continuous film. The photoelectric performance test revealed that the square resistance of the SiO_2/ITO composite film is $17.26 \text{ } \Omega/\text{sq}$ and the visible light transmittance of the SiO_2/ITO composite film is 84.33% under the optimal sputtering parameters.

(3) The optical performance of the film was optimized on the basis of the first two parts of the properties. High refractive index optical functional films were deposited on PI substrates to form PI/TiO_2 and $\text{PI}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ structures by the magnetron sputtering technology. Single factor experiments were designed to analyze the effect of sputtering time on the optical functional films. The prepared TiO_2 and Nb_2O_5 optical functional films are both amorphous, and the sputtering time had no significant effect on the crystal structure of the two optical functional films by the X-ray diffraction test. Under the process parameters of matching the optical thickness of the optical functional film with $\lambda/4$, SiO_2 thin films were further deposited to form a " $\lambda/4 \sim \lambda/4$ " double-layer anti reflective film system. On this basis, ITO thin films were deposited to form $\text{PI}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ and $\text{PI}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ composite structures, which were double-layer anti reflective ITO composite films. A comparative study was conducted on the antireflective performance of two double-layer anti reflective film systems and the photoelectric performance of double-layer anti reflective ITO thin films. The test results illustrated that the antireflective effect of the Nb_2O_5 based double-layer anti reflective film system was better than the effect of the TiO_2 based double-layer anti reflective film system, which can increase the visible light transmittance from 86.34% to 93.71%. Similarly, the visible light transmittance of Nb_2O_5 based bilayer enhanced ITO composite films is slightly stronger than that

of TiO_2 based bilayer ITO composite films, reaching 85.86%. At the same time, the square resistance of the two double-layer anti reflective ITO composite films and SiO_2/ITO composite films were not changed significantly.

Liu Zuyi(Material and Chemical)

Supervised by Feng Quan

KEY WORDS: transparent conductive flexible film, magnetron sputtering, ITO, photoelectric performance, antireflective film

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 透明导电薄膜及其分类	1
1.1.1 透明导电金属薄膜	1
1.1.2 透明导电氧化物薄膜	1
1.2 透明导电柔性薄膜研究进展	2
1.2.1 氧化物基透明导电柔性薄膜	2
1.2.2 金属基透明导电柔性薄膜	3
1.2.3 透明导电柔性薄膜的制备方法	5
1.3 磁控溅射技术	5
1.3.1 磁控溅射技术原理	5
1.3.2 磁控溅射技术应用	6
1.4 薄膜生长过程	8
1.5 本课题主要研究内容	11
1.5.1 研究目的及意义	11
1.5.2 主要研究内容	11
1.5.3 创新点	12
第 2 章 SiO ₂ 增透膜的制备及其光学性能研究	14
2.1 引言	14
2.2 实验部分	14
2.2.1 实验材料及仪器	14
2.2.2 SiO ₂ 增透膜的制备	15
2.3 性能与表征	16
2.3.1 微观形貌测试	16
2.3.2 X 射线衍射测试	16
2.3.3 元素测试	16
2.3.4 折射率测试	16

2.3.5 厚度测试	17
2.3.6 光学透过率性能测试	17
2.3.7 附着力测试	17
2.4 结果与讨论	17
2.4.1 SiO ₂ 增透膜微观形貌分析	17
2.4.2 溅射参数对 SiO ₂ 增透膜晶体结构的影响	18
2.4.3 SiO ₂ 增透膜元素分布种类分析	19
2.4.4 溅射参数对 SiO ₂ 增透膜折射率的影响	19
2.4.5 溅射参数对 SiO ₂ 增透膜厚度的影响	21
2.4.6 溅射参数对 SiO ₂ 增透膜可见光透射性能的影响	22
2.4.7 SiO ₂ 增透膜附着力分析	23
2.5 本章小结	24
第 3 章 SiO ₂ /ITO 复合薄膜的制备及其光电性能研究	25
3.1 引言	25
3.2 实验部分	25
3.2.1 实验材料及仪器	25
3.2.2 SiO ₂ /ITO 复合薄膜的制备	26
3.3 性能与表征	27
3.3.1 微观形貌测试	27
3.3.2 X 射线衍射测试	27
3.3.3 元素测试	27
3.3.4 元素价态测试	27
3.3.5 光学透过率性能测试	28
3.3.6 电学性能测试	28
3.3.7 附着力测试	28
3.4 结果与讨论	28
3.4.1 SiO ₂ /ITO 复合薄膜微观形貌分析	28
3.4.2 溅射参数对 SiO ₂ /ITO 复合薄膜晶体结构的影响	30
3.4.3 SiO ₂ /ITO 复合薄膜元素分析	31
3.4.4 溅射参数对 SiO ₂ /ITO 复合薄膜可见光透射性能的影响	33
3.4.5 溅射参数对 SiO ₂ /ITO 复合薄膜电学性能的影响	34

3.4.6 SiO ₂ /ITO 复合薄膜附着力分析	35
3.5 本章小结	36
第 4 章 双层增透 ITO 复合薄膜的制备及其光电性能研究	37
4.1 引言	37
4.2 实验部分	37
4.2.1 实验材料及仪器	37
4.2.2 双层增透 ITO 复合薄膜的制备	37
4.3 性能与表征	38
4.3.1 X 射线衍射测试	38
4.3.2 元素测试	39
4.3.3 折射率测试	39
4.3.4 厚度测试	39
4.3.5 光学透过率性能测试	39
4.3.6 电学性能测试	39
4.3.7 附着力测试	39
4.3.8 柔性导电测试	39
4.4 结果与讨论	39
4.4.1 溅射时间对光学功能膜晶体结构的影响	39
4.4.2 光学功能膜元素分析	40
4.4.3 溅射时间对光学功能膜折射率的影响	42
4.4.4 溅射时间对光学功能膜厚度的影响	42
4.4.5 可见光透射性能分析	43
4.4.6 双层增透 ITO 复合薄膜电学性能分析	44
4.4.7 双层增透 ITO 复合薄膜附着力分析	45
4.4.8 柔性导电性能分析	46
4.5 本章小结	46
第 5 章 结论与展望	48
5.1 结论	48
5.2 展望	49
参考文献	50
攻读硕士学位期间取得的科研成果	59

第 1 章 绪论

1.1 透明导电薄膜及其分类

在光电薄膜材料领域，透明导电薄膜（TCF，Transparent Conductive Film）以其独特的性质成为当下热门研究材料。其最大的特点是结合了光学透明性能与电学导电性能，打破了人们对于物质传统属性的认知。长久以来，人们普遍认为自然界中透明的物质通常不具备导电性，而导电物质则普遍不透明。然而，透明导电薄膜不仅保持了高度的光学透明性，同时还具备优异的导电性能，成为一种具有显著特色的功能薄膜材料^[1]。

透明导电薄膜主要涵盖了金属薄膜、氧化物薄膜以及其他化合物薄膜三大类。其中，研究较多的是透明导电金属薄膜和透明导电氧化物（TCO，Transparent Conductive Oxides）薄膜^[2]。

1.1.1 透明导电金属薄膜

金、银、铜等金属材料在薄膜状态下具有较高的自由电子密度，从而表现出良好的导电性能。但其自由载流子浓度约为 10^{20} 个/cm³，使得金属的等离子体频率落在近紫外光区域，因此，在常规条件下，导电金属薄膜在可见光范围内是不透明的。为了实现金属薄膜在可见光范围内的透明性，就需要将金属薄膜的厚度降低至 20 nm 以下。在这一厚度下，金属薄膜对可见光的吸收和反射降低，呈现透明状。但随着金属薄膜厚度的降低，其导电性也会随之下降，当厚度小于 10 nm 时，金属薄膜容易形成岛状结构。岛状结构一方面会使得薄膜材料方阻急剧增大，另一方面，也会将部分入射光散射，使薄膜透过率降低。因此，尽管透明导电金属薄膜在导电性能方面具有潜在优势，但在实际工业生产和应用中，它们面临着透过率、导电性和稳定性之间的平衡问题。

1.1.2 透明导电氧化物薄膜

自 1907 年 Badeker^[3]报道了通过热蒸发将镉氧化为氧化镉（CdO）透明导电膜以来，国内外学者对透明导电氧化物薄膜的研究产生高度关注。透明导电氧化物薄膜结合了高光学透明度和高导电性，可应用于各种光电器件和应用领域，如太阳能电池、触摸面板、平板显示器^[4-9]等。透明导电氧化物薄膜的电阻率 ρ 存在如下关系：

$$\rho = \frac{1}{eN\mu} \quad (1-1)$$

式中： e 是电荷数量； N 是载流子浓度； μ 是电子迁移率。由公式 1-1 可以看出，透明导电氧化物薄膜的电阻率与载流子浓度和电子迁移率呈负相关，载流子浓度和电子迁移率越高，薄膜电阻率越小。提高载流子浓度和电子迁移率的一种有效方式是进行元素掺杂，因此常见的透明导电氧化物薄膜主要分为二元体系和三元体系。在二元体系中，常见的组成包括 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ （ITO，氧化铟锡）、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ （AZO，氧化锌铝）、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ （GAO，氧化锌镓）等，二元体系一个基本特征是元素 In、Sn、Zn、Cd 等元素氧化后，d 电子轨道都处于填满状态。

1.2 透明导电柔性薄膜研究进展

传统的透明导电薄膜通常是以石英玻璃和钠钙玻璃等刚性材料作为基底。然而，随着科技的日新月异和时代的不断进步，这些传统的刚性材料在许多应用领域中开始显现出局限性。

因此，随着科技的发展和应用的多样化，对于更具有柔性和适应性的透明导电薄膜的需求逐渐增加。为了满足这一需求，以柔性材料作为基底的透明导电柔性薄膜逐步成为研究的热门方向。柔性透明导电薄膜能够适应各种形状和尺寸的变化，同时保持优异的导电性能和可见光透过率，使得它们在柔性穿戴、智能纺织品、柔性电路（Flexible Circuits）和柔性显示（Flexible Display）等领域具有广泛的应用前景。

1.2.1 氧化物基透明导电柔性薄膜

氧化物基透明导电柔性薄膜仍以透明导电氧化物薄膜为基础，使用物理或化学方法在柔性基底上沉积透明导电氧化物。Kim^[10]等人在室温下以聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜为基底，使用射频磁控技术制备透明导电柔性薄膜，研究了 ITO 薄膜厚度对其光电性能的影响。研究表明，当膜厚达到 250 nm 时，电阻率显著降低；而在膜厚介于 400 nm 至 800 nm 之间时，随着膜厚的增加，透光率逐渐下降，如图 1-1 所示。李晓晖^[11]等人以 PET 为基底，研究了溅射参数对 ITO 薄膜性能的影响，研究表明，随着溅射时间的不断延长，薄膜的厚度逐渐增加，同时方块电阻和可见光的透过率均呈现出显著的下降趋

势。

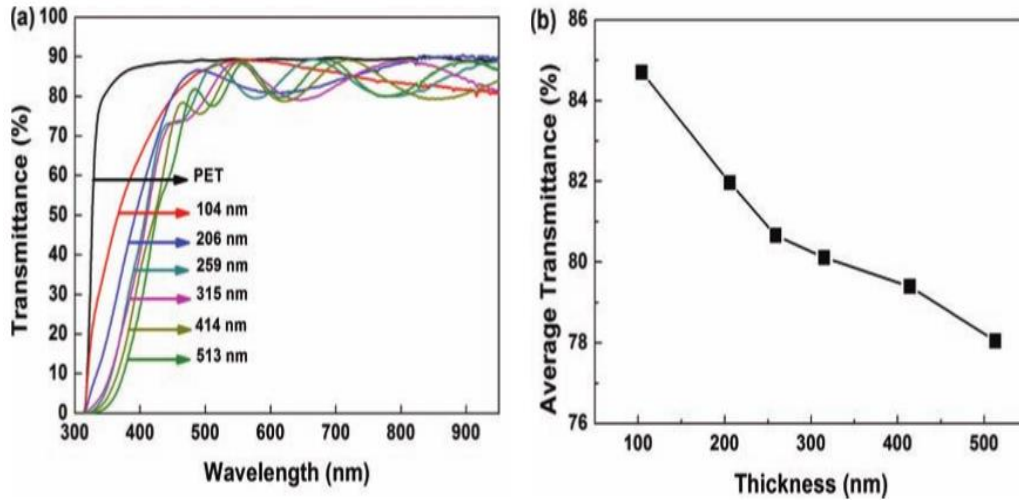


图 1-1 PET 衬底上沉积的不同膜厚的 ITO 薄膜

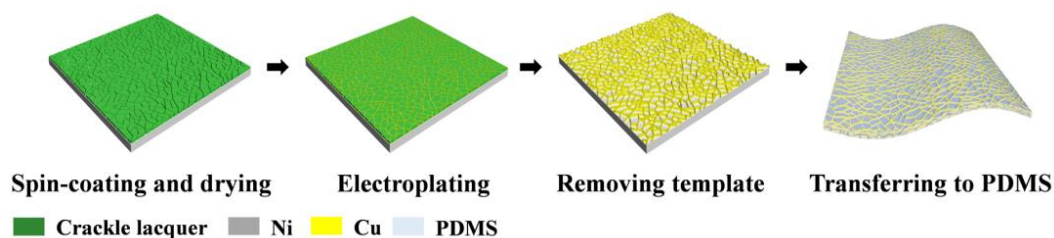
(a) 透射光谱和 (b) 平均透射率 (400-800 nm) [10]

Fig. 1-1 (a) Transmittance spectra and (b) Average transmittance (400-800 nm) of ITO films deposited on PET substrates with various film thicknesses^[10]

1.2.2 金属基透明导电柔性薄膜

由于透明导电金属薄膜对金属层厚度的精确性需求较高，这限制了其在柔性基底上的进一步应用。因此，为了在透明导电柔性薄膜中有效利用金属材料，金属基透明导电柔性薄膜通常采取将其制成银纳米线(AgNWs)、金属网格或与氧化物结合形成多层复合薄膜。

Wang^[12]等人使用喷墨印刷法在 PET 上制备了透明导电薄膜，研究了银纳米线导电油墨制备工艺对薄膜光电性能的影响。研究表明，工艺优化的油墨可顺利印刷 8 小时，当柔性 AgNWs 薄膜为 8 层时，方块电阻为 1825 Ω/sq ，550 nm 处透光率为 92.8%，随着层数的增加，当柔性 AgNWs 薄膜为 17 层时，方块电阻降低至 32 Ω/sq ，550 nm 处透光率降低至 72.5%。Chen^[13]等人结合自成型裂纹模板法和电镀技术制备了半嵌入 PDMS（聚二甲基硅氧烷）的 Cu 金属网膜，如图 1-2 所示。研究表明，制备的 Cu 金属网膜具有超低的方块电阻及高透射率（85.8%@550 nm），1000 次弯曲循环后电阻仅增加 1.3%。

图 1-2 Cu 网格薄膜的制备流程^[13]Fig. 1-2 Schematic diagram of the fabrication process for a Cu mesh film^[13]

Wang^[14]等人使用射频磁控溅射技术在 PET 为上沉积了 ZnO/Al/Cu/ZnO 复合薄膜，研究 Al 薄膜和 Cu 薄膜不同厚度比及沉积顺序对整体柔性薄膜光电性能的影响。研究表明，沉积顺序对柔性多层膜的整体光电性能没有明显影响，随着 Cu 薄膜厚度比的增加，复合薄膜的方块电阻减小，可见光透射率先增大后减小。杨波^[15]等人在 PET 上制备了 AZO/Ag/AZO 复合薄膜，其中 AZO 薄膜使用溶胶燃烧法制备，Ag 薄膜使用真空蒸镀法制备，研究 Ag 薄膜厚度对复合薄膜光电性能的影响。研究表明，Ag 薄膜的电阻率和透光率均随着 Ag 薄膜厚度上升而下降，如图 1-3 所示。

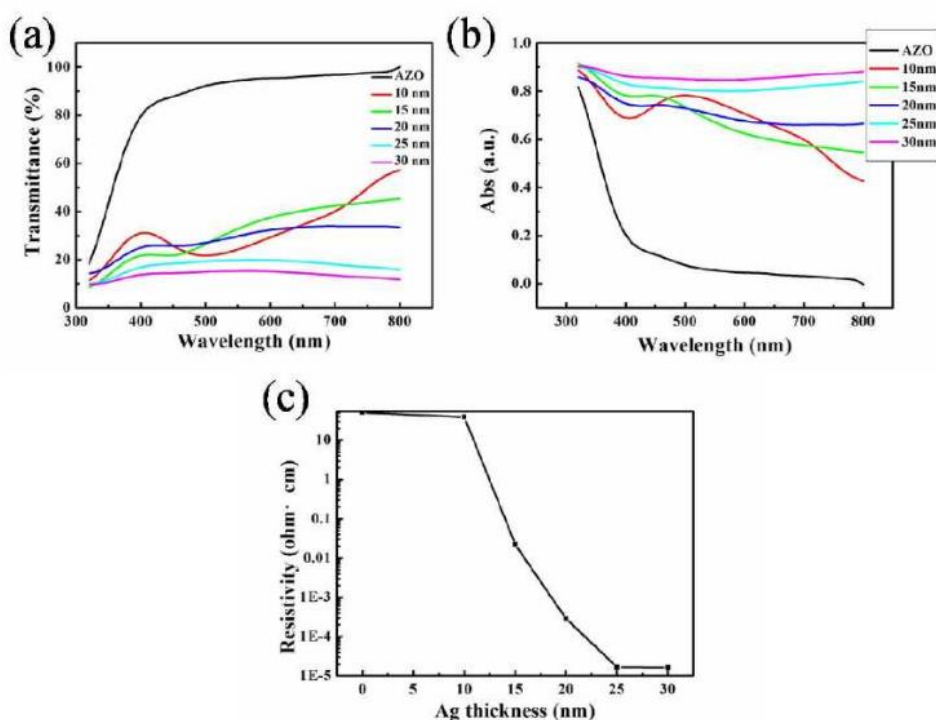
图 1-3 不同银层厚度的 AZO/Ag/AZO 薄膜 (a) 可见光透过率 (b) 光吸收 (c) 电阻率^[15]

Fig. 1-3 (a) Transmittance (b) Light absorption

(c) Resistivity of AZO/Ag/AZO films at different silver layer thicknesses^[15]

1.2.3 透明导电柔性薄膜的制备方法

除前文提到的磁控溅射法^[16-17]、喷墨印刷法^[18]以及真空蒸镀法^[19-20]等制备技术外，透明导电薄膜和透明导电柔性薄膜的制备还可以利用物理方法如离子镀膜法^[21-22]、激光脉冲法^[23]，以及化学方法如喷涂热分解法^[24-25]、溶胶凝胶法^[26]等。这些方法同样能够制备出透明导电薄膜和透明导电柔性薄膜。然而，部分方法存在一定的局限性。例如，离子镀膜法制备的薄膜均匀性较差^[27]，真空蒸镀法制备的薄膜与基材的附着力不强，激光脉冲法则难以大规模应用。而在化学方法中，部分化学试剂具有毒性和腐蚀性，且通常需要较高的温度条件^[28]。因此，在选择合适的制备方法时，需要综合考虑各种因素。

综合评估以上制备方法，磁控溅射技术所制备的薄膜展现出更均匀的膜层结构、更强的基膜附着力以及更高的结构稳定性^[29]。溅射过程中的关键参数，如溅射功率、溅射压强以及基底温度等，均可实现精确的量化控制。此外，磁控溅射工艺已经在大规模企业化生产中得到了广泛应用^[30-31]。因此，本课题选择磁控溅射技术作为制备透明导电柔性薄膜的主要方法，不仅满足了课题的理论研究需求，同时其研究结果也对实际工业生产具有一定的指导意义和参考价值。

1.3 磁控溅射技术

1.3.1 磁控溅射技术原理

磁控溅射技术属于物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）技术，其原理如图 1-4 所示。在真空状态下，将氩气（AR）通入真空仓，电子在电场的作用下与 Ar 原子发生碰撞，产生 Ar^+ 离子与新的电子，在这一过程中，会伴随辉光放电这一可直接观察到的现象。 Ar^+ 在电场的作用下轰击阴极靶材，会溅射出靶材原子和二次电子。呈电中性的靶材原子会沉积到阳极基底^[32]，二次电子则会在磁场和电场的作用下漂移，其运动轨迹呈摆线状。

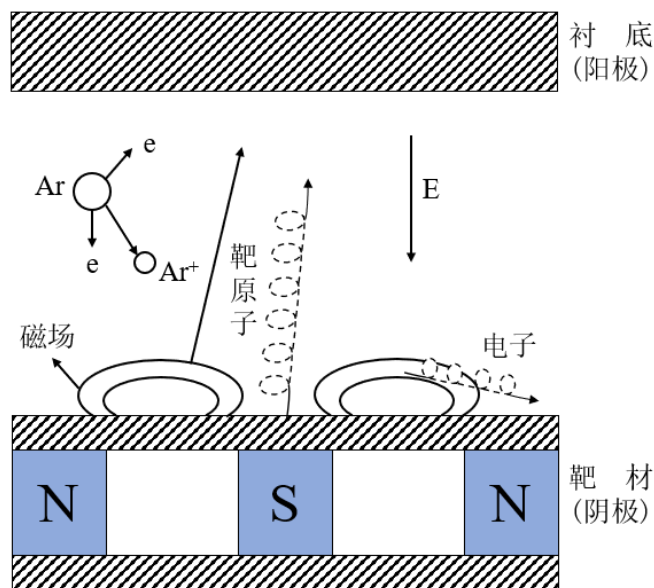


图 1-4 磁控溅射原理图

Fig. 1-4 Principle of magnetron sputtering

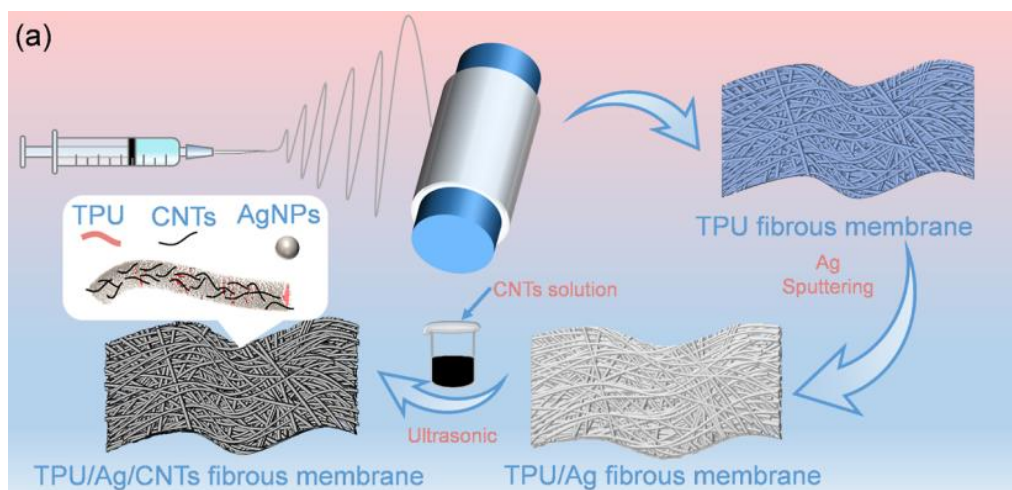
磁控溅射根据电源的不同，可以分为直流磁控溅射（DC），射频磁控溅射（RF）和中频磁控溅射等。本课题主要使用射频磁控溅射技术。

1.3.2 磁控溅射技术应用

磁控溅射技术除了前文提到的制备透明导电薄膜材料外，在其他领域也有着广泛的应用价值。

（1）柔性传感器领域

Shi^[33]等人采用磁控溅射技术将银纳米粒子（AgNPs）溅射到热塑性聚氨酯（TPU）纤维膜上，同时引入碳纳米管（CNTs）作为额外的导电层，制备可穿戴应变传感器，制备流程如图 1-5 所示。研究表明，所制备的 TPU/Ag/CNT 应变传感器表现出显著的传感特性，兼具高灵敏度（应变系数高达 6834）和大响应范围（604%）。Zhou^[34]等人以柔性聚二甲基硅氧烷（PDMS）为基底，使用硬质非晶碳（a-C）进行直流磁控溅射，制备 a-C/PDMS 传感器。研究表明，该传感器具有超过 2300 的最大应变系数、高达 50% 的高拉伸性、良好的线性度、快速响应和超过 11000 次循环的优异重复性等特点。

图 1-5 TPU/Ag/CNT 纤维膜的制备^[33]Fig. 1-5 Scheme of the fabrication of TPU/Ag/CNT fibrous membrane^[33]

(2) 光催化领域

光催化技术是一种先进的环境净化技术，它利用特定波长的光线和光催化剂的协同作用，在光照条件下将有机污染物高效降解，从而达到净化水体的目的^[35-36]。Bakhtiarnia^[37]等人使用 Bi、V 进行反应磁控溅射，制备了 BiO₄ 薄膜并进行退火处理，研究了溅射参数对薄膜光催化性能的影响。研究表明，在溅射气压为 4.5 Pa 时，制备出的 BiO₄ 薄膜孔隙率为 52%，能带隙为 2.44 eV，在可见光照下对罗丹明-B 具有较高的光催化活性。Sahu^[38]等人使用射频磁控溅射技术制备了 Ag-Cu₂O-CuO 复合结构薄膜。研究表明，该复合结构薄膜随着 Ag 含量的增加，薄膜紫外线吸收强度也随之增加，扩展的光吸收使得复合薄膜具有更强的光催化性能和光催化活性。

(3) 抗菌领域

面对环境中无时无刻不在威胁人体健康的有害细菌，使用磁控溅射技术在基底上沉积抗菌材料，可以赋予基底材料抑制或杀灭表面细菌的能力，从而降低人体受到的威胁。Rashid^[39]等人使用磁控溅射技术在硅片上沉积 TiCu (Ag) 薄膜，研究 Ag 含量对整体薄膜抗菌性能的影响。研究表明，复合薄膜相对于纯 Ti 薄膜具有更高的抗菌性，当 Ag 的含量为 10% 时，薄膜与基底结合牢度最好，表现出最佳机械性能，同时具有高生物相容性及抗菌性，可有效抑制绿脓杆菌和金黄色葡萄球菌的生长。Feng^[40]等人使用磁控溅射技术制备了 Ag/cotton/Zn 结构的抗菌口罩。研究表明，该口罩在 20 分钟内，针对大肠

杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效率为 99.74%和 99.79%，实际使用时可有效降低细菌侵袭风险。

1.4 薄膜生长过程

使用磁控溅射技术沉积薄膜时，电中性的靶材原子到达在阳极基底后，一部分靶材原子会被反射离开基底，另一部分靶材原子会在吸附作用下，失去垂直于基底的动能而不能离开表面，这些原子并非固定在表面不动，而是在表面做扩散或迁移运动，在这一过程中，会发生原子的脱附，未脱附的原子则会经过扩散、成核，最终形成连续膜^[41-42]，这一过程如图 1-6 所示。

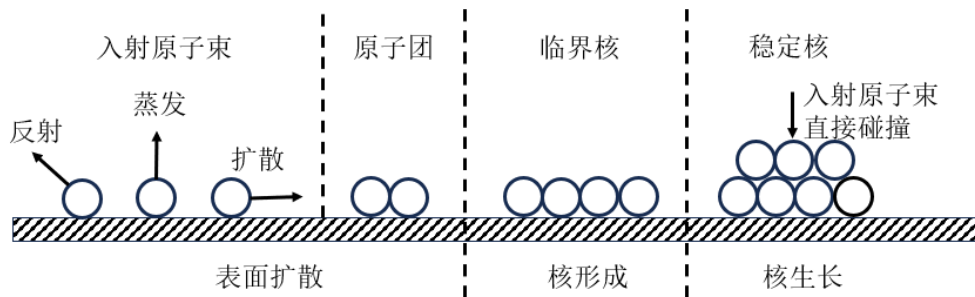


图 1-6 薄膜生长过程

Fig. 1-6 Film growth process

(1) 吸附

吸附分为物理吸附和化学吸附。

物理吸附是原子间通过范德华力（Vander Waals Force）发生的吸附现象。范德华力广泛存在于各种原子之间，不仅存在于靶材原子与基底原子之间，也存在于靶材原子之间，这使得物理吸附能够实现多层吸附。然而，由于物理吸附的吸附热相对较小，通常在 10 kcal/mol 左右，这种吸附状态相对脆弱，容易被破坏。

化学吸附是原子与固体表面之间因剩余价键力形成的强相互作用。在此过程中，吸附原子与固体表面原子间发生电子转移或电子云重叠，形成稳定的化学键。当靶材原子接触到基底表面时，首先经历的是物理吸附过程。如果原子在物理吸附后仍具有足够的能量，并能越过化学吸附势垒（ E_a ），它将进入更稳定的化学吸附状态。这个过程伴随着能量 q_c （化学吸附热）的释放，其值通常在 100 kcal/mol 左右。因此，化学吸附具有很高的稳定性

(2) 脱附

一个吸附原子重新蒸发的概率称为脱附概率 (ω)，存在如下关系：

$$\omega \propto \frac{1}{\tau_s} = \nu \exp\left(-\frac{Q_{des}}{kT}\right) \quad (1-2)$$

式中： τ_s 是吸留时间； ν 是原子在基底表面振动或跳动的频率； Q_{des} 是原子与基底的结合能； k 是玻尔兹曼常数； T 是绝对温度。由公式 1-2 可以看出，要降低脱附概率，就需要 $Q_{des} \gg kT$ 。一般情况下，当靶材和基底都使用金属材料时， Q_{des} 具有较大数值，此时原子脱附概率低，重新蒸发概率小，容易成膜。

(3) 扩散

当靶材原子失去与基底垂直的动能而无法离开表面时，会在自身能量和基底温度对应能量的共同作用下，这些原子会在基底表面做跳跃式运动，即表面扩散或表面迁移。由于实际基底表面各处实际能量分布存在差异，吸附的原子必须要具备足够的激活能，才能越过所在位置的表面扩散势垒，到达下一个吸附位。因此，只有当原子具备足够的激活能时，才能有效地进行表面扩散。这种激活能称为扩散激活能 (Q_{dif})，表面扩散系数 (D_s) 与扩散激活能之间有如下关系：

$$D_s = a^2 \nu \exp\left(-\frac{Q_{dif}}{kT}\right) \quad (1-3)$$

式中： a 为常数，表示两个吸附位之间的平均距离，取决于表面性质和状态，由公式 1-3 可以看出，一方面，原子所在位置的表面扩散势垒越大，所需要的扩散激活能就越大，对应的表面扩散系数就越小，扩散激活能与扩散系数呈负相关；另一方面，表面温度越高，扩散系数就越大，表面温度与扩散系数呈正相关。

(4) 成核

原子到达表面后会扩散，与其他原子相遇形成原子对 (**dimer**)，当再有第三个原子加入时，它们会形成一个团簇 (**cluster**)。原子对和原子团簇都有概率会再次解离，但当原子团的尺寸达到一定值后继续增长，就会形成不再解离的稳定核，这个尺寸被称为临界直径，对应的原子团被称为临界凝团。临界凝团的特点是，如果再有外来原子加入，外来原子会使得整个原子团变得更加稳定，随着凝团的增长，其稳定性将不断提高，最终形成一个永久性的岛状结构；相

反，如果从临界凝团中移除一个原子，凝团将倾向于解离，逐渐回归到单个原子的状态。临界凝团增加原子数量主要通过两种方式，一种是通过气相原子的直接碰撞加入，另一种是由表面吸附的原子通过表面扩散加入。临界凝团会随着原子的不断加入，最终长成稳定的核。在膜形成的初期，由于基底表面只有少部分被临界凝团覆盖，所以凝团主要通过表面扩散机制生长。

（5）连续膜的形成

从不断长大的核到连续膜，主要有三种生长方式：奥斯瓦尔多（Ostwald）合并、凝团扩散合并和熔接。

奥斯瓦尔多合并：在核形成过程中，由于各种因素的影响，形成的核大小呈现多样性。随着时间的推移，较大的核会吸收较小的核实现生长。小核的原子不断扩散加入大核，这个过程叫做奥斯瓦尔多合并，其驱动力来自岛状结构自动降低表面自由能的趋势。

凝团扩散合并：在基底表面，原子凝团具有一定的活动能力，能够进行整体的迁徙。在迁移过程中，原子凝团有可能与其他原子凝团相遇并发生合并或融合，从而促使核的长大。这一过程是由热激活驱动的，激活能与原子凝团的半径 r 有关，半径 r 越小的原子凝团，其激活能越低，更容易实现迁移。

熔接：在极短的时间内，当两个大小相似的相邻核心通过原子扩散实现两个核直接接触时，会形成一个较大的新核。与奥斯瓦尔多合并相同，岛状结构表面自由能的降低趋势仍是整个过程的驱动力。

（6）薄膜生长方式

岛状生长（Volmer-Weber 机制）：大多数薄膜生长都是按照岛状生长，沉积的原子或分子间的结合能如果超过了它们与基体原子的结合能，薄膜的生长就会倾向于形成岛状结构。金属靶材粒子在非金属基底上生长基本都是这种模式。在这个生长过程中，原子首先会在基底的表面聚集，形成一个个孤立的岛屿状结构。随着时间的推移，这些岛状结构会不断地扩张，并在相互接触后合并，最终形成一个连续的薄膜。

层状生长（Frank-van der Merme 机制）：在特定的环境条件下，薄膜的生长过程从形核阶段开始就遵循二维层状扩展的模式。原子在基底表面紧密排列，并以逐层累积的方式生长。然而，要实现层状生长，需要满足一系列苛刻的条

件。薄膜的组成物质与基底之间需要具有相似的化学性质或晶体结构；薄膜原子间的内聚力应弱于它们与基底原子间的结合力；基底具有单晶结构且表面平整等。

先层状生长，再岛状生长（Stranski-Krastanov 机制）：在薄膜生长的初期阶段，原子按照层状模式进行有序排列。然而，随着沉积原子数量的不断增加，由于薄膜与衬底之间品格常数的失配，薄膜内部逐渐积累了显著的应力。为了缓解这种能量积累，当薄膜生长达到一定厚度时，其生长模式会由层状转变为岛状。这种转变有助于释放由品格常数不匹配引起的应力，从而维持薄膜的结构稳定性和性能。

1.5 本课题主要研究内容

1.5.1 研究目的及意义

随着智能纺织品^[43-46]和可穿戴传感器^[47-50]等器件的崛起，传统的以玻璃、硅片^[51-52]等刚性材料为基底的 TCO 薄膜由于其物理性质的限制，已无法满足现代应用的需求。刚性材料在弯曲时容易破裂或产生裂纹，限制了其在需要柔性和可弯曲表面的场景中的应用。此外，刚性材料在加工和集成到复杂系统中时也可能面临困难，这制约了相关器件的多功能化和未来发展。

然而，以聚合物等柔性材料^[53-55]为基底的透明导电柔性薄膜的研究及应用为智能纺织品和可穿戴传感器的发展注入了新的活力。柔性薄膜具有良好的导电性、透明度和柔韧性，可以实现纺织品的功能化和智能化。透明导电柔性薄膜能够嵌入或附着在纺织品表面，赋予其导电性能，实现感知、响应和交互的能力。在纺织材料领域，这种薄膜广泛应用于制作智能服饰中的电子元件，如触摸屏、加热片、传感器等，为穿戴者提供个性化、舒适且便捷的体验。

因此，透明导电柔性薄膜在纺织材料领域的应用具有重要意义。它不仅丰富了纺织品的功能多样性，为时尚与科技的结合提供了更多可能性，同时也推动了纺织品向智能化、功能化方向的发展。

1.5.2 主要研究内容

（1）SiO₂ 增透膜的制备及其光学性能研究

以透明耐高温 PI 薄膜为基底，探究 SiO₂ 增透膜溅射工艺，优化薄膜光学性能。重点通过改变溅射时间、溅射功率控制 SiO₂ 层物理性质，结合理想单层增

透膜理论，探究 SiO_2 层物理性质对薄膜整体光学性能的影响。薄膜物理性质主要包括 SiO_2 增透膜的厚度及折射率；光学性能研究主要包括透射光谱、可见光透光率等方面的测试与分析。结合对 SiO_2 增透膜微观形貌的表征，分析溅射参数对 SiO_2 增透膜的物理性质及光学性能的影响机理，确定 SiO_2 增透膜最佳溅射参数及增透机理。

(2) SiO_2/ITO 复合薄膜的制备及其光电性能研究

以透明耐高温 PI 薄膜为基底，制备 SiO_2/ITO 复合薄膜，探究 ITO 导电层溅射工艺对 SiO_2/ITO 复合薄膜光电性能的影响。重点通过改变溅射时间、溅射功率、溅射温度，在低阻值范围内，探究透明导电薄膜可见光透过率更高的制备工艺。薄膜的光学性能研究主要包括透射光谱、可见光透光率等方面的测试与分析；电学性能研究主要包括方块电阻等方面的测试与分析。结合对 SiO_2/ITO 复合薄膜微观形貌、结晶度的表征，分析溅射参数对 SiO_2/ITO 复合薄膜的光电性能的影响机理，确定 SiO_2/ITO 复合薄膜最佳溅射参数及透明导电机理。

(3) 双层增透 ITO 复合薄膜的制备及其光电学性能研究

以透明耐高温 PI 薄膜为基底，引入高折射率材料 Nb_2O_5 及 TiO_2 ，制备 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 及 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 三层复合膜，对比研究三层复合膜的光电性能。重点通过改变高折射率材料薄膜的溅射时间控制其物理性质，高折射率材料可以与低折射率材料 SiO_2 形成 H/L 增透膜系。薄膜物理性质主要包括 Nb_2O_5 、 TiO_2 层的厚度及折射率；光学性能研究主要包括透射光谱、可见光透光率等方面的测试与分析；电学性能研究主要包括方块电阻等方面的测试与分析。结合对复合膜的表征，分析溅射参数对复合膜的物理性质及光学性能的影响机理，确定复合膜最佳溅射参数及增透机理。

1.5.3 创新点

(1) 本课题在 PI 基材表面依次溅射增透层、ITO 导电层，制备多层结构复合膜。通过优化溅射参数和调控薄膜厚度，使光束由空气进入膜表面时，前后表面反射光叠加相消，起到减反增透的作用。同时增透层也会增强与 ITO 导电层的结合牢度。相对于单层 ITO 薄膜，构建多层复合薄膜，其光电性能会得到进一步提升，应用前景更广阔。

(2) 本研究引入高折射率材料 (Nb_2O_5 、 TiO_2) 实现复合膜在高导电特性

基础上进一步提升可见光透过性能。在 PI 基底材料上沉积高折射率材料，如 Nb₂O₅、TiO₂ 等，结合 “ $\lambda/4 \sim \lambda/4$ ” 双层增透膜系理论制备双层增透膜。本研究通过沉积高折射率材料构建等效高折射率新基底，有利于整体透明导电薄膜光学性能的提升。

第 2 章 SiO₂ 增透膜的制备及其光学性能研究

2.1 引言

透明导电薄膜在现代科技领域具有广泛的应用，其性能的优化一直是研究的热点。传统的透明导电薄膜设计主要使用单层膜结构，这种设计方式在制作工艺上相对简单，成本较低，因此在工业生产中得到了广泛应用。然而，单层膜设计也存在明显的局限性：当薄膜方块电阻较低时，其可见光透过率往往相对较低，难以同时兼顾高透光率和低方块电阻。

为了优化传统的透明导电薄膜设计的不足，本章结合了单层增透膜的光学理论^[56-58]，引入低折射率材料 SiO₂ 作为光学增透层的功能性材料。一方面，通过优化溅射参数，使得增透膜折射率最大程度匹配理论理想折射率，即基底的折射率与入射介质折射率的乘积的平方根；另一方面，合理调控 SiO₂ 薄膜厚度，使得其光学厚度匹配 $\lambda/4$ 的理论值。以波长 550 nm 处为例，PI 基底折射率为 1.67，理想增透膜折射率为 1.3，理想光学厚度为 137.5。在本章的实验中，通过设计正交实验，探究溅射参数对 SiO₂ 增透膜折射率、物理厚度、光学厚度、光学性能的影响，并通过 XRD、EDS、SEM 等技术对 SiO₂ 增透膜进行表征，明确其增透机理。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料及仪器

本章使用的实验材料及仪器见表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 实验材料

Tab. 2-1 Experimental materials

材料	规格	生产厂家
透明聚酰亚胺（PI）薄膜	0.05 mm	上海特翔电器绝缘材料有限公司
二氧化硅（SiO ₂ ）靶材	纯度 99.99%	德阳奥纳新材料有限公司
氩气（Ar）	纯度 99.999%	芜湖永兴气体有限公司

表 2-2 实验仪器

Tab. 2-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
高真空多靶磁控溅射仪	JGP-450 型	中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司
射频电源	AG-1305 型	中山市凯美电子有限公司
X 射线衍射仪	SmartLab SE 型	日本理学株式会社
场发射扫描电子显微镜 (含能谱仪)	Gemini 300 型	卡尔·蔡司股份公司
椭圆偏振光谱仪	M-2000V 型	J.A. Woollam 公司
雾度仪/透光率仪	yh1200 型	深圳市三恩驰科技有限公司
可见光分光光度仪	Lambda 950 型	Perkin Elmer 公司

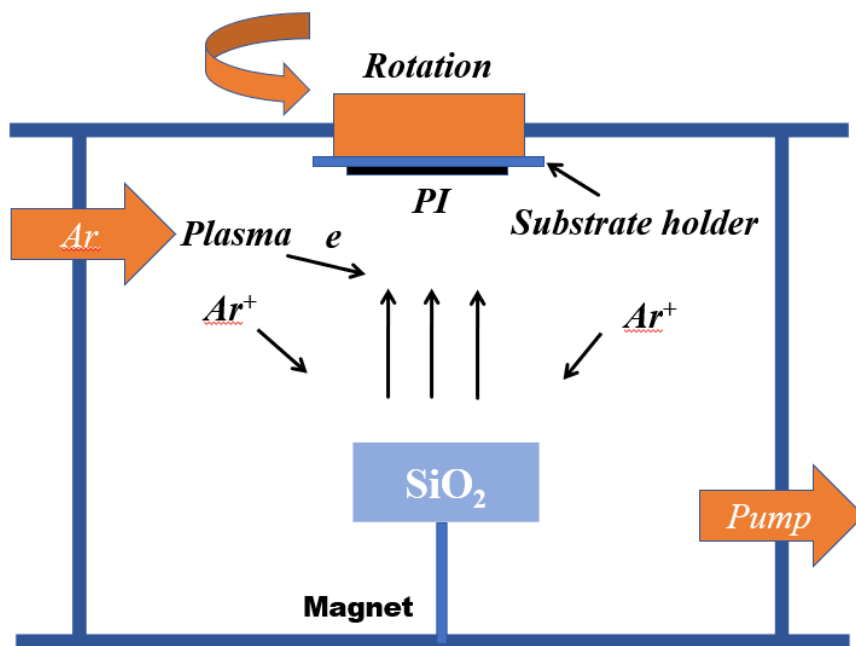
2.2.2 SiO₂ 增透膜的制备

使用圆盘取样器把透明 PI 薄膜裁剪成直径为 100 mm 的圆形试样，将试样依次置于无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 min，以去除表面杂质，将清洗后的试样置于真空干燥箱中进行烘干处理。试样完全烘干后进行磁控溅射镀膜，实验中通入氩气作为工作气体，基底样品台转速为 30 r/min，靶基距为 4 cm，溅射沉积 SiO₂ 增透膜。SiO₂ 增透膜统一溅射参数为，溅射气压 0.5 Pa，实验中仅改变溅射时间、溅射功率，具体参数如下表 2-3 所示，制备示意图如下图 2-1 所示。

表 2-3 SiO₂ 增透膜溅射参数

Tab. 2-3 Sputtering parameters of SiO₂ antireflective films

试样	溅射气压	溅射功率	溅射时间
1-1 #	/	/	/
1-2 #	0.5 Pa	75 W	20 min
1-3 #	0.5 Pa	75 W	30 min
1-4 #	0.5 Pa	75 W	40 min
1-5 #	0.5 Pa	100 W	20 min
1-6 #	0.5 Pa	100 W	30 min
1-7 #	0.5 Pa	100 W	40 min
1-8 #	0.5 Pa	125 W	20 min
1-9 #	0.5 Pa	125 W	30 min
1-10 #	0.5 Pa	125 W	40 min

图 2-1 SiO₂ 增透膜的制备Fig. 2-1 Preparation of SiO₂ antireflective films

2.3 性能与表征

2.3.1 微观形貌测试

使用场发射扫描电镜观察 2 #、6 #、10 # 试样 SiO₂ 增透膜表面形貌，对薄膜表面喷金预处理 40 s。

2.3.2 X 射线衍射测试

使用 X 射线衍射仪表征 1 #（若未特殊标注，试样均指本章节制备试样，下同）试样基底及 2 # ~ 10 # 试样 SiO₂ 增透膜结晶度，扫描角度为 10° ~ 80°，步长为 0.02°。

2.3.3 元素测试

使用能谱仪表征 9 # 试样 SiO₂ 增透膜元素种类、元素含量及元素分布。

2.3.4 折射率测试

使用椭圆偏振光谱仪测试 1 # 试样基底及 2 # ~ 10 # 试样 SiO₂ 增透膜在 380 nm ~ 780 nm 波长范围内的折射率。测试前，圆偏振光谱仪预热 10 min。测试时，使用 Complete EASE 软件建立模型并进行数据拟合。

2.3.5 厚度测试

使用椭圆偏振光谱仪测试 2 #~10 #试样 SiO₂ 增透膜物理厚度，操作与 2.3.4 折射率测试相同。根据如下公式 (2-1) 计算 2 #~10 #试样 SiO₂ 增透膜光学厚度。

$$OD = n_1 d = \lambda/4 \quad (2-1)$$

式中， OD 是薄膜光学厚度， n_1 是增透膜折射率； d 是增透膜物理厚度。

2.3.6 光学透过率性能测试

使用雾度仪/透光率仪测试 1 #试样基底及 2 #~10 #试样 SiO₂ 增透膜可见光透光率，各试样测试十次取平均值，以标准偏差作为误差棒。使用可见光分光光度计测试 1 #试样基底及 2 #~10 #试样 SiO₂ 增透膜透射光谱。

2.3.7 附着力测试

使用附着力测试仪根据国标 GB/T 9286-2021^[59]，测试 6 #试样 SiO₂ 增透膜的附着力。步骤如下：

- (1) 使用划格刀在薄膜上划正方形网格；
- (2) 使用胶带做剥离试验，其中，胶带类型为 3M 600，剥离角度为 60°
- (3) 根据国标 GB/T 9286-2021 对经剥离实验后的 6 #试样 SiO₂ 增透膜的附着力进行分析。

2.4 结果与讨论

2.4.1 SiO₂ 增透膜微观形貌分析

图 2-2 为 2 #、6 #、10 #试样 SiO₂ 增透膜的 SEM 图。从图中可以看出，所有试样均由纳米颗粒组成，2 #试样 SiO₂ 增透膜由于溅射功率较低，溅射时间较短，能明显观察到许多岛状结构，颗粒大小极不均匀，这些因素导致了该薄膜平整度和均匀性相对较差。与之对比，6 #试样 SiO₂ 增透膜的平整度和均匀性明显提高，这是因为，一方面，随着溅射功率的增加，SiO₂ 粒子到达基底时具有更大的能量；另一方面，随着溅射时间的增加，到达基底表面的 SiO₂ 粒子增多。两方面因素都会有利于 SiO₂ 粒子进行扩散、迁移，使薄膜缺陷减少，表面形貌趋于平坦化。10 #试样 SiO₂ 增透膜的平整度和均匀性介于 6 #试样 SiO₂ 增透膜和 2 #试样 SiO₂ 增透膜之间，这是因为随着溅射功率和溅射时间在 6 #试样 SiO₂ 增透膜溅射参数的基础上进一步增加，沉积在基底的 SiO₂ 粒子过多，同时 SiO₂ 粒

子到达基底时携带的能量过大，导致薄膜部分化学键受到破坏，因而薄膜表面缺陷增多，平整度和均匀性相对 6 # 试样 SiO_2 增透膜有所下降。

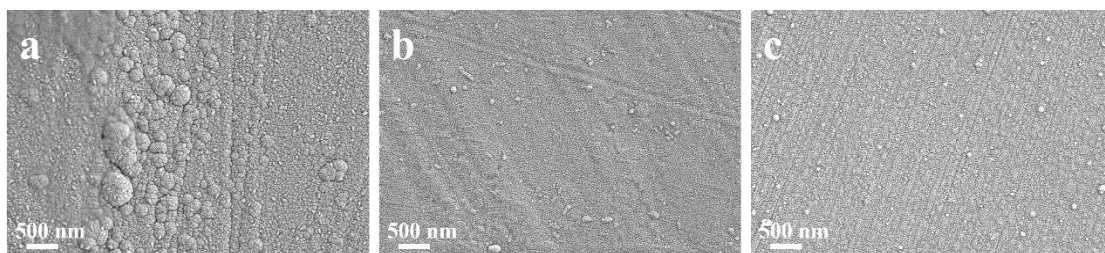


图 2-2 不同溅射参数下 SiO_2 增透膜 SEM 图 (a) 2 #; (b) 6 #; (c) 10 #

Fig. 2-2 SEM images of SiO_2 antireflective films under different sputtering parameters

(a) 2 #; (b) 6 #; (c) 10 #

2.4.2 溅射参数对 SiO_2 增透膜晶体结构的影响

图 2-3 为 1 # 试样基底及 2 #、6 #、10 # 试样 SiO_2 增透膜的 XRD 图谱，其余试样 SiO_2 增透膜与图中的 SiO_2 增透膜 XRD 图谱具有高度一致性，因此不再列出。从图中可以看出，所有试样在 22.8° 附近都有明显衍射峰存在，该衍射峰与 PI 基底材料的 (008) 晶面对应^[60]，同时在 $16^\circ \sim 20^\circ$ 附近出现的弥散峰，同样来自于 PI 基底^[61-62]。2 # ~ 10 # 试样 SiO_2 增透膜的 XRD 图谱中均未出现 SiO_2 特征峰，这与 Wang^[63] 和 Zhao^[64] 等人的研究一致，说明本实验中使用磁控溅射技术沉积的 SiO_2 增透膜均为非晶态，且磁控溅射的溅射时间和溅射功率对 SiO_2 增透膜晶体结构没有明显影响。

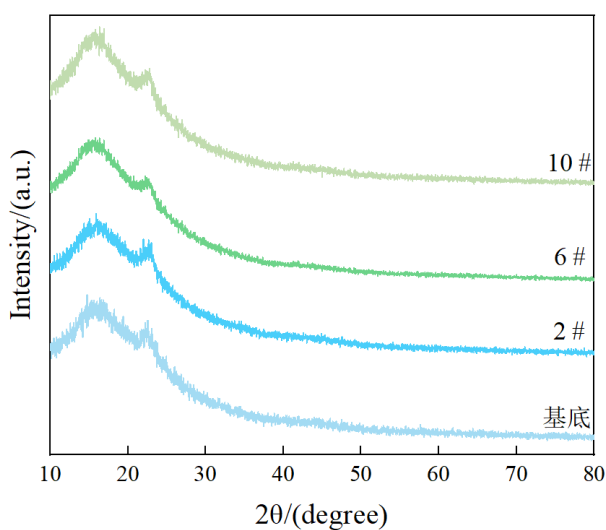


图 2-3 SiO_2 增透膜的 XRD 图谱

Fig. 2-3 XRD spectra of SiO_2 antireflective films

2.4.3 SiO₂ 增透膜元素分布种类分析

图 2-4 为 9 # 试样 SiO₂ 增透膜的 EDS 能谱图，图 2-5 为 9 # 试样 SiO₂ 增透膜的元素分布图。从图中可以看出，9 # 试样薄膜仅存在 O、C、Si 三种元素，分别占比 48.7%、41.2% 及 10.1%。C 元素来自 PI 聚合物基底，Si 元素来自磁控溅射技术沉积的 SiO₂ 薄膜。除了 PI 基底自带的 O 元素外，通过磁控溅射技术沉积的 SiO₂ 薄膜同样提供了 O 元素，这也是 O 元素在整体元素中占比较高的原因。从元素分布图可以看出，O、C、Si 三种元素分布均匀，没有出现 Si 元素在某一区域过于集中或完全缺失的情况，说明 SiO₂ 薄膜成功且均匀沉积在 PI 基底上。

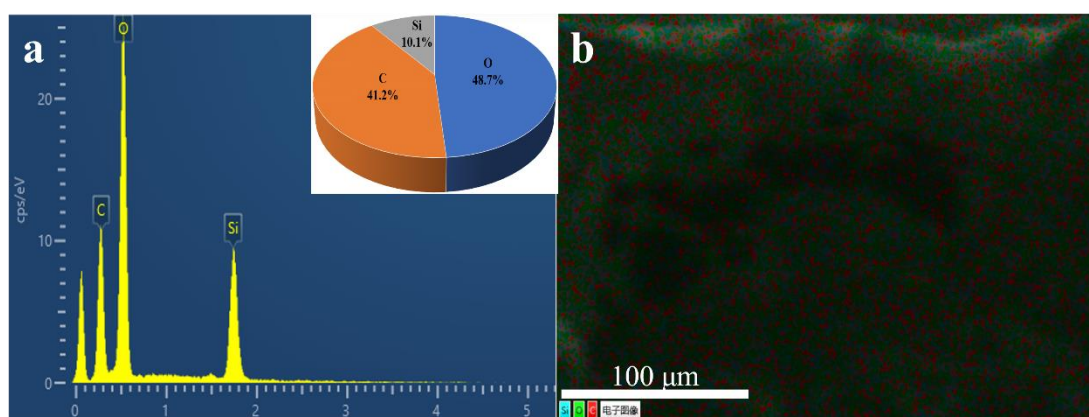


图 2-4 SiO₂ 增透膜 (a) EDS 图; (b) 电子图像

Fig. 2-4 (a) EDS image and (b) Digital image of SiO₂ antireflective film

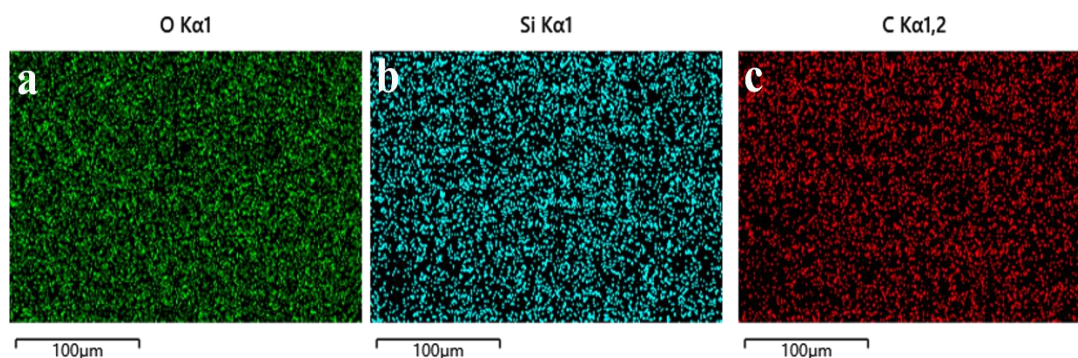


图 2-5 (a-c) SiO₂ 增透膜元素分布

Fig. 2-5 (a-c) Elemental distribution of SiO₂ antireflective film

2.4.4 溅射参数对 SiO₂ 增透膜折射率的影响

图 2-6 (a) 为 1 # 试样 PI 基底在波长为 380 nm ~ 780 nm 范围内的折射率，图 2-6 (b) 为 2 # ~ 10 # 试样 SiO₂ 增透膜在波长为 380 nm ~ 780 nm 范围内的折射率图谱，表 2-4 为 2 # ~ 10 # 试样 SiO₂ 增透膜在波长为 550 nm 处的折射率及正

交实验极差分析表。

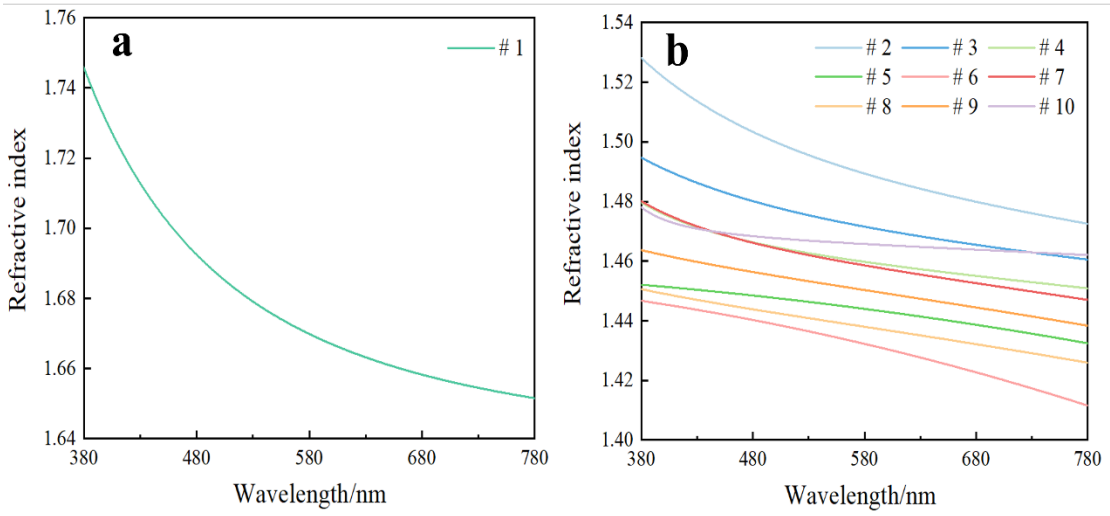


图 2-6 (a) PI 折射率; (b) SiO₂ 增透膜折射率

Fig. 2-6 (a) Refractive index of PI; (b) Refractive index of SiO₂ antireflective films

表 2-4 SiO₂ 增透膜 550 nm 处折射率极差分析表

Tab. 2-4 Range analysis of refractive index at 550 nm for SiO₂ antireflective films

试样	溅射功率	溅射时间	550 nm 处折射率
1 #	/	/	1.675
2 #	1 (75 W)	1 (20 min)	1.493
3 #	1	2 (30 min)	1.473
4 #	1	3 (40 min)	1.461
5 #	2 (100 W)	1	1.446
6 #	2	2	1.435
7 #	2	3	1.461
8 #	3 (125 W)	1	1.439
9 #	3	2	1.452
10 #	3	3	1.466
K ₁	4.427	4.378	
K ₂	4.342	4.360	
K ₃	4.357	4.388	
$\overline{K_1}$	1.476	1.456	
$\overline{K_2}$	1.447	1.453	
$\overline{K_3}$	1.452	1.463	
R	0.029	0.010	

从测试结果可以看出，使用射频磁控溅射技术制备的 SiO₂ 增透膜，SiO₂ 折

射率较低，分布在常规 SiO_2 本体材料折射率 1.45 上下。在波长范围为 380 nm 至 780 nm 的光谱区间内，所有 SiO_2 薄膜的折射率均随波长的增加而逐渐降低。通过表 2-4 正交实验极差分析，对于 550 nm 处 SiO_2 增透膜折射率来说，溅射功率的影响相对溅射时间的影响更大，最佳溅射功率为水平 2（100 W），最佳溅射时间为水平 2（30 min）。当溅射功率和溅射时间较低时， SiO_2 纳米颗粒呈岛状，此时薄膜均匀性较差，粗糙度大，因此薄膜折射较大。随着溅射功率增加， SiO_2 粒子到达基底的能量增加，其表面扩散能力得到增强，同时溅射时间的增大使得更多的 SiO_2 粒子在 PI 基底上沉积， SiO_2 薄膜变得致密均匀，折射率也随之下降。然而，随着溅射功率进一步增大，当溅射功率过高时， SiO_2 粒子到达基底的能量过大，会对薄膜造成损伤，薄膜表面缺陷变多，溅射时间过大同样会使得薄膜表面均匀性下降，使得 SiO_2 增透膜折射率逐渐增加^[65]。

将本课题最优溅射参数下制备的 SiO_2 增透膜折射率与其他 SiO_2 增透膜折射率进行对比，如下表 2-5 所示。

表 2-5 SiO_2 增透膜折射率对比Tab. 2-5 Comparison of refractive index of SiO_2 antireflective films

基底	制备方法	折射率	参考文献
石英玻璃	磁控溅射法	550 nm 处 1.468	[63]
单晶硅片	磁控溅射法	接近 1.46	[66]
玻璃	反应射频溅射法	1.4628	[67]
PI	磁控溅射法	550 nm 处 1.435	本文

2.4.5 溅射参数对 SiO_2 增透膜厚度的影响

图 2-7（a）为 2 #~10 # 试样 SiO_2 增透膜物理厚度图。从图中可以看出，随着溅射功率和溅射时间的增加，薄膜物理厚度呈现上升趋势。这是因为溅射功率的提升导致溅射出的 SiO_2 粒子携带更高的能量，这些粒子在基底表面具有更强的扩散和迁移能力。这种增强的迁移和扩散行为促进了 SiO_2 粒子在基底上的有效沉积，进而提高了 SiO_2 薄膜的沉积效率，最终体现为薄膜厚度的增加。另一方面，溅射时间的延长会使得更多的 SiO_2 粒子在基底沉积，这一过程的持续进行，使得薄膜的物理厚度随时间呈现上升趋势。

图 2-7（b）为 2 #~10 # 试样 SiO_2 增透膜在波长为 550 nm 处的光学厚度图。

根据公式 (2-1)，由于折射率的变化区间相较于物理厚度的变化区间较为狭窄，因此溅射功率和溅射时间对光学厚度与物理厚度的影响产生的影响趋势显示出较高的相似性。由光学理论可以计算得出，波长为 550 nm 处，理想光学厚度为 137.5。4 #、6 #、9 # 试样 SiO_2 增透膜光学厚度与理想增透膜光学厚度匹配度较高。

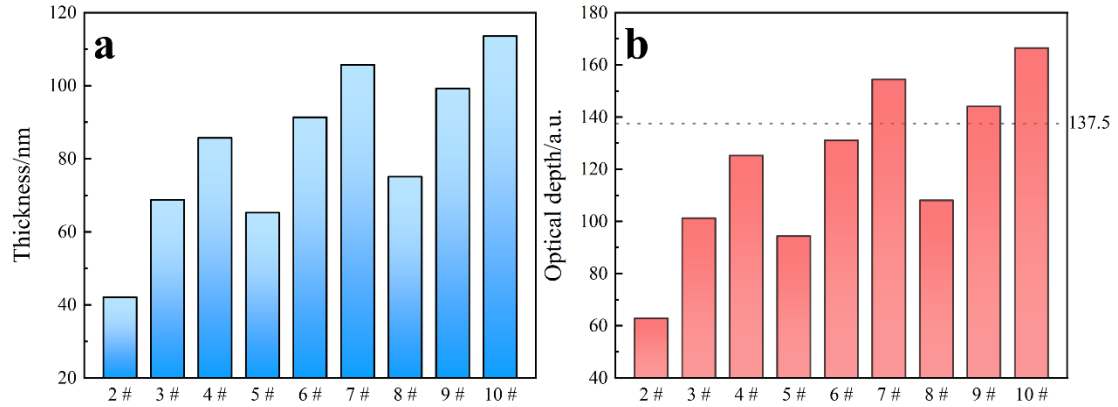
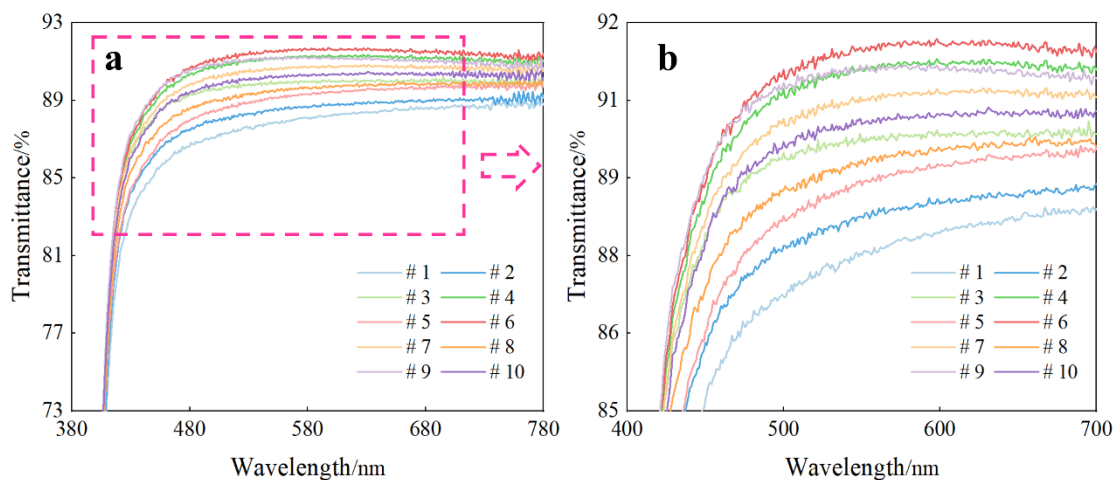
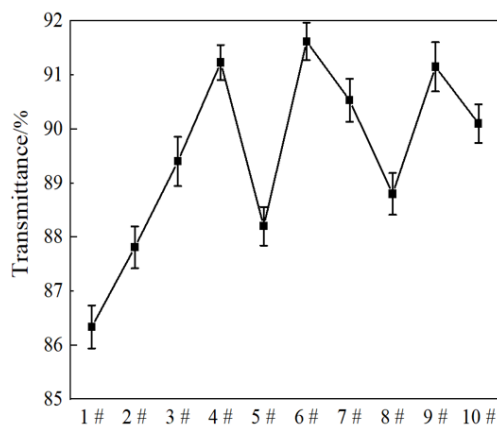


图 2-7 SiO_2 增透膜 (a) 物理厚度; (b) 550 nm 处光学厚度

Fig. 2-7 (a) Thickness and (b) Optical depth at 550 nm of SiO_2 antireflective films

2.4.6 溅射参数对 SiO_2 增透膜可见光透射性能的影响

图 2-8 (a) (b) 为 1 # 试样基底及 2 # ~ 10 # 试样 SiO_2 增透膜透射光谱，图 2-9 为 2 # ~ 10 # 试样 SiO_2 增透膜透光率。从图中可以看出，所有 SiO_2 增透膜均有增透作用。4 #、6 #、9 # 试样 SiO_2 增透膜透光率均在 91% 以上。其中 6 # 试样 SiO_2 增透膜增透效果最好，可以将整体薄膜可见光透光率从 86.34% 提升至 91.62%，透光率增加 6.12%，增透效果明显。同时，6 # 试样 SiO_2 增透膜折射率较低且光学厚度较接近理论计算值，理论与实际增透效果具有一致性，因此可以认为在所制备的 SiO_2 增透膜样品中，6 # 试样 SiO_2 增透膜的溅射参数最佳。

图 2-8 (a-b) SiO₂ 增透膜的透射光谱Fig. 2-8 (a-b) Transmittance spectra of SiO₂ antireflective films图 2-9 SiO₂ 增透膜的透光率Fig. 2-9 Transmittance of SiO₂ antireflective films

2.4.7 SiO₂ 增透膜附着力分析

图 2-10 为根据国标 GB/T9286-2021 对经剥离实验后的 6 #试样 SiO₂ 增透膜测试结果。从图中可以看出, 6 #试样 SiO₂ 增透膜无剥落, 根据国标测试标准, 使用磁控溅射技术沉积制备的 SiO₂ 增透膜与 PI 基底的附着力为 0 级最高标准, 说明 SiO₂ 增透膜与 PI 基底基膜附着性优异。这是因为在此溅射参数下, 有足够的 SiO₂ 粒子在基底上进行扩散, 形成了紧密、均匀的接触界面。

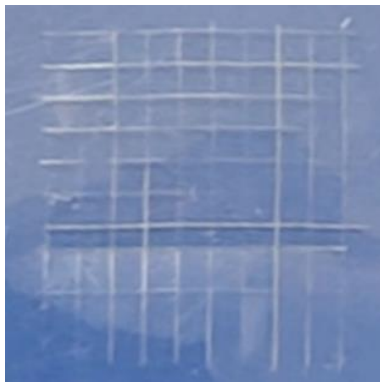


图 2-10 经附着力测试后的切割阵图

Fig. 2-10 The cutting array after adhesion test

2.5 本章小结

针对透明 PI 薄膜基底可见光透光率提升问题，选用折射率较低的功能性材料 SiO_2 作为光学增透材料，使用磁控溅射技术沉积制备 SiO_2 增透膜，结合光学理论计算，通过设计正交实验，成功制备出增透效果较好的 SiO_2 增透膜。

(1) 制备的 SiO_2 增透膜可以通过 SEM 观察到明显的 SiO_2 颗粒；EDS 分析表明薄膜中仅存在 O、C、Si 三种元素，分别占比 48.7%、41.2% 及 10.1%；XRD 分析表明制备的 SiO_2 增透膜均为非晶态，且溅射功率及溅射时间对 SiO_2 增透膜晶体结构没有明显影响。

(2) 当溅射气压为 0.5 Pa，溅射功率为 100 W，溅射时间为 30 min 时制备的 6 # 试样 SiO_2 增透膜增透效果最好，经过这一优化处理，整体薄膜可见光透光率从 86.34% 提升至 91.62%，可见光透光率有较大提升。同时 6 # 试样 SiO_2 增透膜在 550 nm 处理折射率为 1.435，光学厚度为 131.12，与波长 550 nm 处的理想增透膜折射率理论计算数值 1.3，光学厚度理论计算数值 137.5 较匹配，因此可以认为在所制备的样品中，该工艺为最佳工艺。

第 3 章 SiO₂/ITO 复合薄膜的制备及其光电性能研究

3.1 引言

随着现代科技的飞速发展，光电材料在光电器件、智能穿戴、柔性显示等领域展现出广阔的应用前景。在众多透明导电氧化物中，ITO 因其高透光率、低电阻率以及出色的热稳定性而备受瞩目。ITO 薄膜不仅具有较高的可见光透过率和较低的方块电阻，还可在多种环境条件下保持性能稳定，因此成为现代光电子产业中不可或缺的关键材料，被广泛应用于触摸屏、太阳能电池、液晶显示等领域。然而在实际使用磁控溅射技术制备 ITO 薄膜的过程中，溅射参数对 ITO 薄膜的光电性能有着巨大影响。

为了深入探究溅射参数对 ITO 薄膜光电性能的影响机制，在本章实验中，以第 2 章制备的 SiO₂ 增透膜为基础，使用磁控溅射技术在 SiO₂ 光学功能层上进一步溅射 ITO 导电层，制备 SiO₂/ITO 复合透明导电柔性薄膜。其中，SiO₂ 增透膜的溅射参数使用第 2 章中增透效果最好的 2-6 # 试样 SiO₂ 增透膜溅射参数。通过设计单因素实验，探究 ITO 导电层溅射参数对 SiO₂/ITO 复合薄膜光电性能的影响。通过 XRD、SEM、EDS、XPS 等技术对 SiO₂/ITO 复合薄膜进行表征。通过优化 ITO 导电层溅射参数，制备出高透过率的 SiO₂/ITO 复合薄膜。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料及仪器

本章在第 2 章的基础上增加使用的实验材料及仪器见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 实验材料

Tab. 3-1 Experimental materials

材料	规格	生产厂家
氧化铟锡（ITO）靶材	纯度 99.99% 质量比 In ₂ O ₃ :SnO ₂ =9:1	德阳奥纳新材料有限公司

表 3-2 实验仪器

Tab. 3-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
四探针方阻仪	M-3 型	苏州晶格电子有限公司

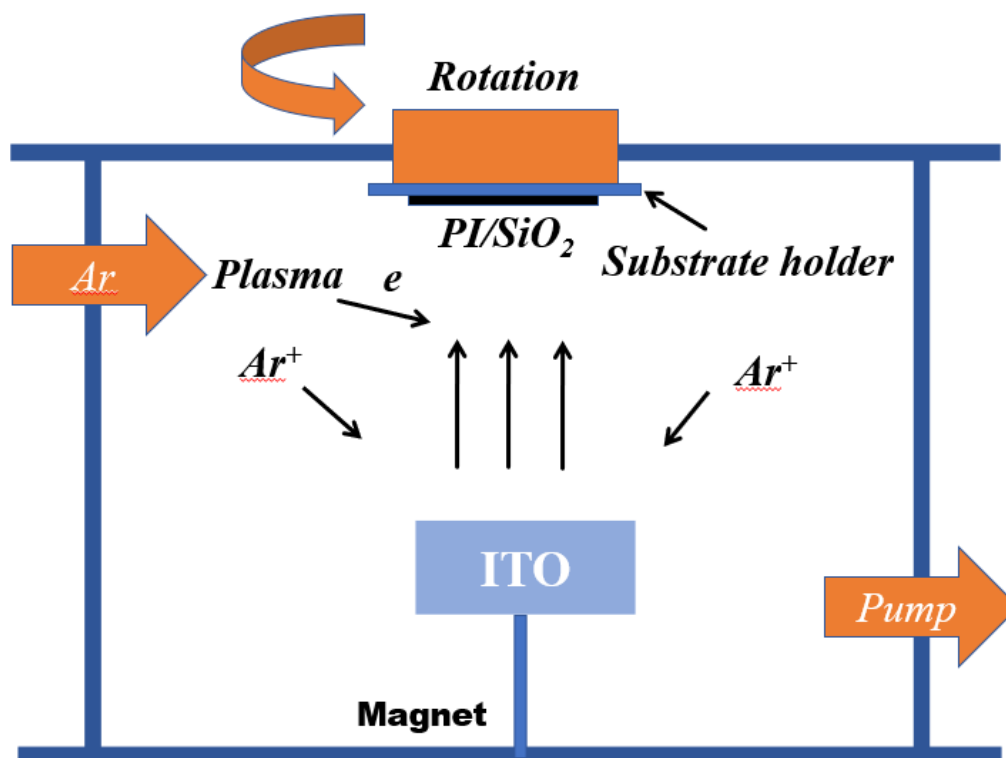
3.2.2 SiO₂/ITO 复合薄膜的制备

使用厚度为 0.05 mm 的透明 PI 薄膜为基底材料，将试样依次置于无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 min，以去除表面杂质，将清洗后的试样置于真空干燥箱中进行烘干处理。试样完全烘干后进行磁控溅射镀膜，实验中通入氩气（纯度为 99.99 %）作为工作气体，基底样品台转速为 30 r/min，靶基距为 4 cm，溅射沉积 SiO₂/ITO 复合薄膜。SiO₂ 增透膜统一溅射参数为，溅射气压 0.5 Pa，溅射功率 100 W，溅射时间 30 min。ITO 导电膜统一溅射参数为，溅射气压 0.5 Pa，实验中仅改变溅射温度、溅射时间、溅射功率，设计单因素实验，具体参数如下表 3-3 所示，制备示意图如下图 3-1 所示。

表 3-3 ITO 导电膜溅射参数

Tab. 3-3 Sputtering parameters of ITO conductive films

试样	溅射温度	溅射功率	溅射时间
2-1 #	50 °C	100 W	30 min
2-2 #	100 °C	100 W	30 min
2-3 #	150 °C	100 W	30 min
2-4 #	200 °C	100 W	30 min
2-5 #	250 °C	100 W	30 min
2-6 #	200 °C	75 W	30 min
2-7 #	200 °C	125 W	30 min
2-8 #	200 °C	150 W	30 min
2-9 #	200 °C	175 W	30 min
2-10 #	200 °C	125 W	20 min
2-11 #	200 °C	125 W	25 min
2-12 #	200 °C	125 W	35 min
2-13 #	200 °C	125 W	40 min

图 3-1 SiO₂/ITO 复合薄膜的制备Fig. 3-1 Preparation of SiO₂/ITO composite films

3.3 性能与表征

3.3.1 微观形貌测试

使用场发射扫描电镜观察 1 #、3 #、5 #、6 #、7 #、9 #、10 #、13 #试样 SiO₂ 增透膜表面形貌，步骤同 2.3.1。

使用场发射扫描电镜观察 7 #试样 SiO₂ 增透膜截面形貌，使用液氮脆断预处理，其余步骤同 2.3.1。

3.3.2 X 射线衍射测试

使用 X 射线衍射仪表征 1 # ~ 13 #试样 SiO₂/ITO 复合薄膜结晶度，步骤同 2.3.2。

3.3.3 元素测试

使用能谱仪表征 7 #试样 SiO₂/ITO 复合薄膜元素种类、元素含量及元素分布。

3.3.4 元素价态测试

使用 X 射线能谱仪表征 7 #试样 SiO₂/ITO 复合薄膜的元素价态。

3.3.5 光学透过率性能测试

使用雾度仪/透光率仪测试 1 #~13 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜可见光透光率, 步骤同 2.3.6。使用可见光分光光度计测试 1 #~13 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜透射光谱。

3.3.6 电学性能测试

使用四探针方阻仪测试 1 #~13 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜方块电阻, 各试样测试十次取平均值, 以标准偏差作为误差棒。

3.3.7 附着力测试

使用附着力测试仪根据国标 GB/T 9286-2021, 测试 7 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜的附着力。步骤同 2.3.7。

3.4 结果与讨论

3.4.1 SiO_2/ITO 复合薄膜微观形貌分析

图 3-2 (a)、(b)、(c) 为不同基底温度下的 1 # (50 °C)、3 # (150 °C)、5 # (250 °C) 试样 SiO_2/ITO 复合薄膜微观形貌。从图中可以看出, 1 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜由于基底温度较低, 颗粒特征并不明显。这是因为在此温度条件下, 溅射到基底的 ITO 粒子所携带的能量较小, 不足以形成有序的晶体结构。随着基底温度的升高, 溅射到基底的 ITO 粒子所携带的能量增大, 3 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜出现细小颗粒和岛状结构。当基底温度进一步升高, 5 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜晶型明显, 晶界明显^[67]。这是因为在较高的温度条件下, 溅射到基底的 ITO 粒子具有足够的能量进行生长并形成有序的晶体结构。

图 3-2 (d)、(e)、(f) 为不同溅射功率下的 6 # (75 W)、7 # (125 W)、9 # (175 W) 试样 SiO_2/ITO 复合薄膜微观形貌。从图中可以看出, 6 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜由于溅射功率较低, 沉积的 ITO 颗粒相对较小且分布不均。随着溅射功率的增加, 7 #试样、9 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜均匀性得到改善, 且沉积的 ITO 颗粒逐渐变大。这是因为随着溅射功率的增加, ITO 粒子携带的能量相应增大, 这些高能粒子在撞击基底时, 具有更强的迁移能力和扩散能力, 使得 ITO 粒子在薄膜表面分布更加均匀, 且有助于 ITO 粒子进行结晶和长大, 从而形成较大的颗粒^[69]。

图 3-2 (g)、(e)、(h) 为不同溅射时间下的 10 # (20 min)、7 # (30 min)、

13 # (40 min) 试样 SiO_2/ITO 复合薄膜微观形貌。从图中可以看出, 10 # 试样 SiO_2/ITO 复合薄膜由于溅射时间较低, 薄膜有明显岛状结构。这是因为较短的溅射时间限制了 ITO 粒子在基底上的沉积数量, 导致 ITO 粒子在基底上沉积不够均匀^[17]。随着溅射时间的增加, 7 # 试样、13 # 试样 SiO_2/ITO 复合薄膜变得致密且均匀。这是因为随着溅射时间的增加, 一方面, 更多的 ITO 粒子沉积在薄膜表面, 逐渐填充了薄膜中的空隙和缺陷; 另一方面, ITO 粒子在基底表面有足够的时间进行迁移和扩散, 从而形成了更加有序的晶体结构。

图 3-2 (i) 为 7 # 试样 SiO_2/ITO 复合薄膜截面微观形貌。从图中可以看出明显的纳米柱状结构, 同时 SiO_2 增透膜和 ITO 导电膜之间没有明显分层, 未出现明显的界面分离, 说明溅射沉积的 SiO_2 增透膜和 ITO 导电膜两层薄膜之间结合紧密。 SiO_2/ITO 复合薄膜于基底之间能看到微小缝隙, 这是由于截面 SEM 拍摄前, 使用液氮脆断预处理, 对基膜结合产生一定的破坏导致的。

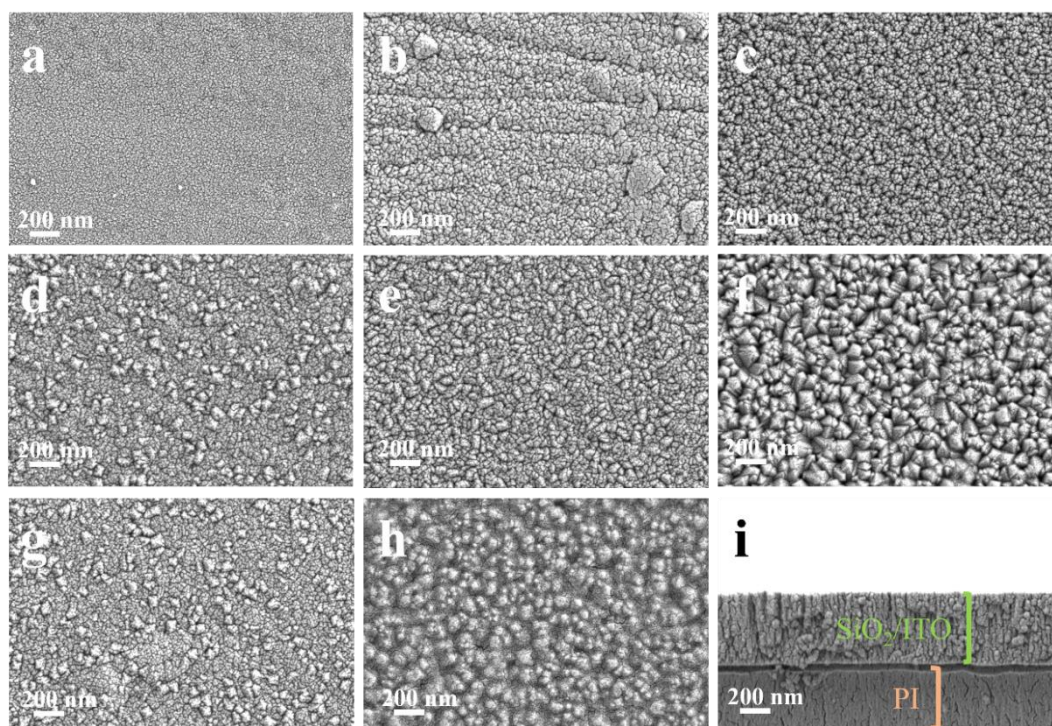


图 3-2 不同溅射参数下 SiO_2/ITO 复合薄膜 SEM 图 (a) 1 #; (b) 3 #; (c) 5 #

(d) 6 #; (e) 7 #; (f) 9 # (g) 10 #; (h) 13 #; (i) 7 # 截面

Fig. 3-2 SEM images of SiO_2/ITO composite films under different sputtering parameters

(a) 1 #; (b) 3 #; (c) 5 # (d) 6 #; (e) 7 #; (f) 9 #;

(g) 10 #; (h) 13 #; (i) 7 # cross-section

3.4.2 溅射参数对 SiO₂/ITO 复合薄膜晶体结构的影响

图 3-3 为不同溅射参数下制备的 SiO₂/ITO 复合薄膜 XRD 图谱。所有复合薄膜样品均在 2 θ 峰位为 30.48°、35.3°处有衍射峰存在，分别对应 ITO 的（222）、（400）晶面，且在（400）晶面存在择优取向。部分复合薄膜在 2 θ 峰位为 50.78°和 60.28°处有微弱的衍射峰存在，分别对应 ITO 的（440）和（622）晶面^[70-72]。有研究表明^[73-74]，ITO 薄膜在（400）晶面表现出择优取向时，其综合光电性能优于在其他晶面表现出择优取向的 ITO 薄膜。

从图 3-3（a）中可以看出，随着基底温度的上升，SiO₂/ITO 复合薄膜的结晶度表现出先上升后下降的趋势。在基底温度为 50 °C ~ 200 °C 范围内，SiO₂/ITO 复合薄膜的结晶度随着基底温度的上升而上升，当基底温度为 150 °C 和 200 °C 时，复合薄膜都表现出较高的结晶度。这是因为当基底温度较低时，ITO 粒子没有足够的能量来进行有效的迁移和重排，从而影响了薄膜的结晶度。随着基底温度的上升，ITO 粒子扩散速度加快，使得薄膜的结构更加均匀有序，从而提高结晶度^[75]。当温度进一步提高，过高的温度破坏了透明 PI 基底，对薄膜造成损伤，因此结晶度有一定程度的下降。

从图 3-3（b）中可以看出，随着溅射功率的上升，SiO₂/ITO 复合薄膜的结晶度同样表现出先上升后下降的趋势。在溅射功率为 75 W ~ 150 W 范围内，SiO₂/ITO 复合薄膜的结晶度随着溅射功率的上升而上升，当溅射功率在 100 W ~ 150 W 范围内，复合薄膜都表现出较高的结晶度。这是因为当溅射功率较低时，溅射出来的 ITO 粒子动能较小，沉积到基底上的速度较慢，没有足够的能量来克服表面能垒，从而难以形成有序的晶体结构。随着溅射功率的增加，溅射出来的 ITO 粒子动能逐渐变大，这使得 ITO 粒子有足够的能量在基底表面迁移和寻找合适的位置，从而更容易形成有序的晶体结构，因此结晶度逐渐增加^[76]。当溅射功率进一步增加时，溅射出的 ITO 粒子携带的能量过大，这些高能量的粒子在沉积过程中会不断轰击已经沉积的薄膜表面，导致薄膜表面遭到破坏，从而使结晶度下降。

从图 3-3（c）中可以看出，随着溅射时间的上升，SiO₂/ITO 复合薄膜的结晶度表现出先上升后稳定的趋势。在溅射时间为 20 min ~ 30 min 范围内，SiO₂/ITO 复合薄膜的结晶度随着溅射时间的上升而上升，当溅射时间在 30 min

~ 40 min 范围内，复合薄膜都表现出较高的结晶度。这是因为当溅射时间较短时，ITO 粒子较少，同时这些粒子缺乏充分的时间进行充分的迁移和重排，导致难以形成有序的晶体结构^[77]。随着溅射时间的增加，溅射出的 ITO 粒子数量增加，有更充足的时间进行充分的迁移和重排，从而能够形成更加有序的晶体结构，提高薄膜的结晶度。

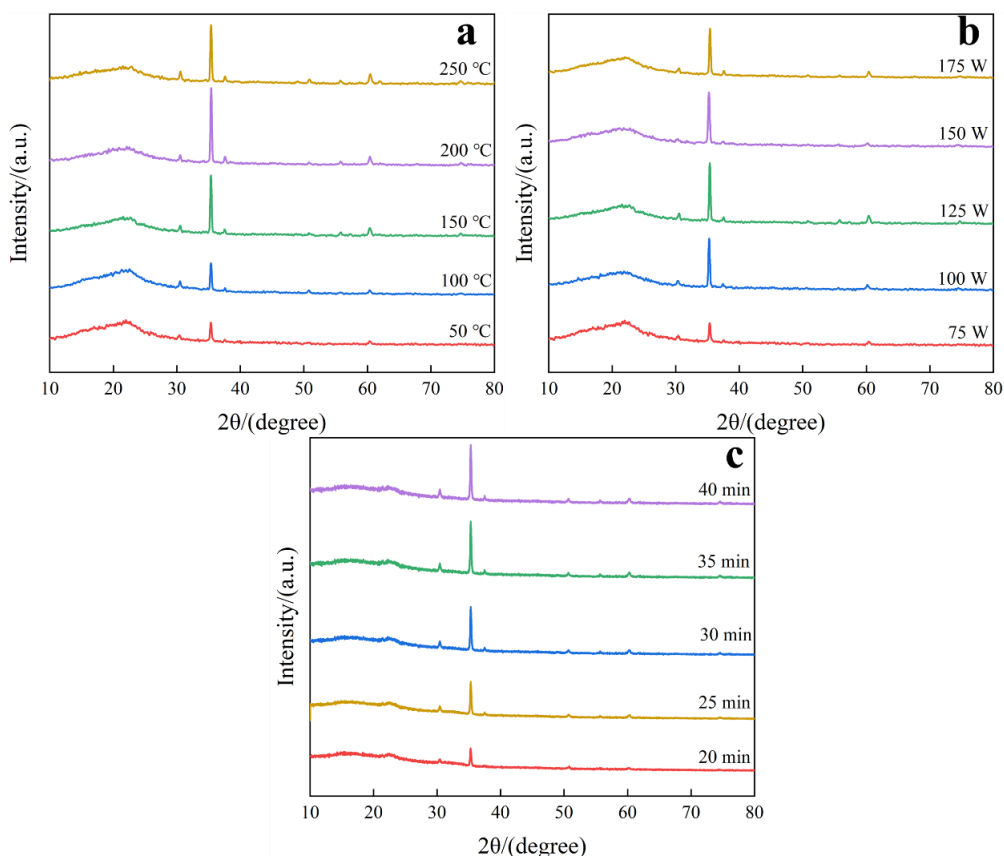


图 3-3 不同溅射参数下 SiO_2/ITO 复合薄膜的 XRD 图谱 (a) 基底温度;
(b) 溅射功率; (c) 溅射时间

Fig. 3-3 XRD spectra of SiO_2/ITO composite films under different sputtering parameters

(a) Substrate temperatures; (b) Sputtering power; (c) Sputtering time

3.4.3 SiO_2/ITO 复合薄膜元素分析

图 3-4 为 7 # 试样 SiO_2/ITO 复合薄膜的 EDS 能谱图、元素分布图及 XPS 图谱。从图 3-3 (a) EDS 能谱图中可以看出，7 # 试样薄膜中，In、O、Sn、Si 元素分别占比 64.2%、27.1%、7.6%、0.8%。In 元素和 Sn 元素占比接近 9:1，均来自于 ITO 导电膜。Si 元素含量较低是因为此时通过磁控溅射技术沉积的 ITO 导电膜厚度较大，只能使能谱仪释放检测元素的 X 射线部分穿透到 SiO_2 薄膜层，

从而限制了 Si 元素的检测。7 #试样薄膜并未检测到 PI 基底的 C 元素的原因同样来源于此,进一步证实了能谱仪释放检测元素的 X 射线穿透力有限,无法 SiO₂/ITO 穿透复合薄膜,从而无法探测到 PI 基底的元素。这也说明当前 EDS 分析检测到的 O 元素全部来自于 SiO₂/ITO 复合薄膜。从元素分布图可以看出, In、O、Sn、三种元素分布均匀且致密。此外,EDS 分析检测到了 0.3%的杂质元素,这可能是由于磁控溅射的真空仓未能完全清洁导致的。

从图 3-4 (g) XPS 图谱中可以看出,薄膜全谱中,主要存在的元素有 In、C、O、Sn 四种元素,其中, In 元素的主峰在 In 3d 电子态, Sn 元素的主峰在 Sn 3d 电子态。结合图 3-4 (h) In 3d 精细谱、图 3-4 (i) Sn 3d 精细谱分析可以得出, In 元素主价态为+3 价, Sn 元素主价态为+4 价^[78-80]。薄膜中未出现明显的 Si 元素峰,同样是因为 X 射线能谱仪激发出的 X 射线穿透能力不足导致的。In、O、Sn 三种元素 XPS 测试与 EDS 测试结果具有较高一致性。

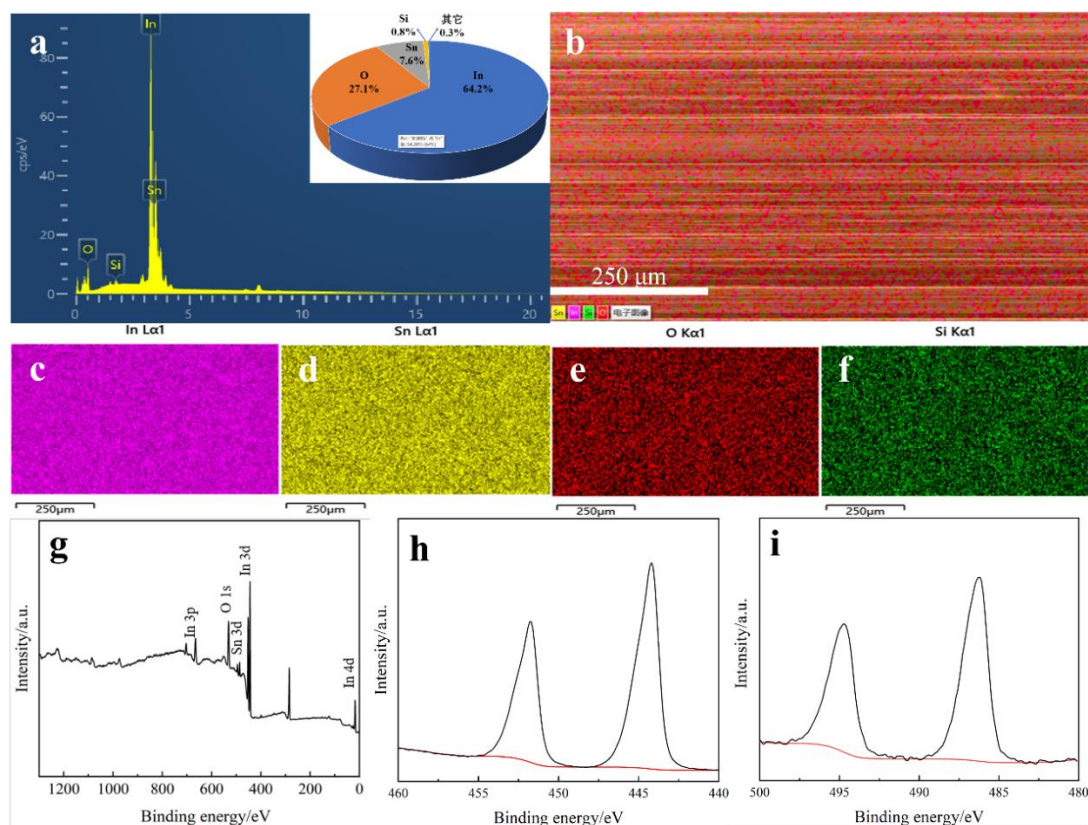


图 3-4 SiO₂/ITO 复合薄膜 (a) EDS 图; (b) 电子图像; (c-f) 元素分布
(g) XPS 图谱; (h) In 3d; (i) Sn 3d

Fig. 3-4 (a) EDS image; (b) Digital image; (c-e) Elemental distribution
(g) XPS spectra; (h) In 3d; (i) Sn 3d of SiO₂/ITO composite film

3.4.4 溅射参数对 SiO₂/ITO 复合薄膜可见光透射性能的影响

图 3-5 为不同溅射参数下制备的 SiO₂/ITO 复合薄膜透光率和透射光谱。

从图 3-5 (a)、(d) 中可以看出, SiO₂/ITO 复合薄膜可见光透射性能在基底温度为 50 °C ~ 250 °C 范围内, 随着基底温度的上升而先上升后下降。这是因为当基底温度较低时, ITO 导电膜结晶度较低, 薄膜中存在较多的晶界, 导致光线散射增加, 从而透光率较低。随着基底温度的升高, ITO 导电膜结晶度变高, 薄膜散射降低, 因此透光率会上升。当基底温度达到 250 °C 时, 过高的温度对 PI 基底产生了破坏, 影响了 PI 基底与 SiO₂/ITO 复合薄膜的附着力, 部分薄膜产生明显裂痕甚至脱落, 严重影响了 SiO₂/ITO 复合薄膜可见光透射性能。

从图 3-5 (b)、(e) 中可以看出, SiO₂/ITO 复合薄膜可见光透射性能在溅射功率为 75 W ~ 175 W 范围内, 随着溅射功率的上升而下降。这是因为随着溅射功率的上升, 一方面, 溅射出的 ITO 粒子能量变大, 使得 ITO 导电膜晶粒尺寸变大, 引入的更多的缺陷和应力^[75]; 另一方面, 当薄膜方块电阻较低时, 继续增加溅射功率, 会使得已达到饱和的载流子继续增加, 出现过载流子现象, 导致薄膜对光的吸收增加, 因此薄膜光学性能逐渐下降。当溅射功率为 175 W 时, 溅射出的 ITO 粒子携带的能量过大, 对 SiO₂ 增透膜及基底产生了一定程度的破坏, 薄膜部分区域因高能轰击产生褶皱, 使得 SiO₂/ITO 复合薄膜可见光透射性能大幅度下降。

从图 3-5 (c)、(f) 中可以看出, SiO₂/ITO 复合薄膜可见光透射性能在溅射时间为 20 min ~ 40 min 范围内, 随着溅射时间的上升而下降。这是因为随着溅射时间的增加, 溅射出的 ITO 粒子随之增加, 沉积的 ITO 导电膜厚度增加, 较厚的薄膜导致了更多的散射, 同时由于过载流子现象的发生, 使得 SiO₂/ITO 复合薄膜可见光透射性能下降。

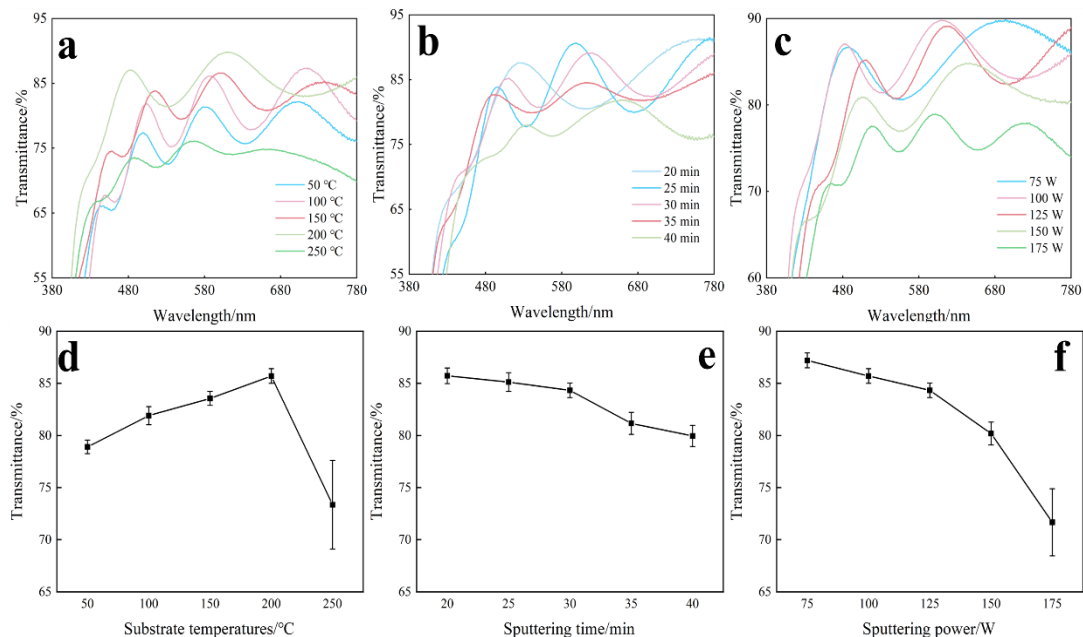


图 3-5 不同溅射参数下 SiO_2/ITO 复合薄膜 (a-c) 透射光谱; (d-f) 透光率

Fig. 3-5 (a-c) Transmittance spectra and (d-f) Transmittance of SiO_2/ITO composite films under different sputtering parameters

3.4.5 溅射参数对 SiO_2/ITO 复合薄膜电学性能的影响

图 3-6 为不同溅射参数下制备的 SiO_2/ITO 复合薄膜方块电阻阻值。

从图 3-6 (a) 中可以看出, SiO_2/ITO 复合薄膜方块电阻阻值在基底温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着基底温度的上升而下降。这是因为当基底温度较低时, 薄膜结晶度较差, 非结晶区域较多, 阻碍了电子的传输。随着基底温度的升高, Sn 原子的替位掺杂变得更加活跃, 促进了 ITO 导电膜中自由电子的产生, 进而显著提高了载流子浓度。同时, ITO 导电膜晶粒的生长和结晶度也随着基底温度的提高而提高, 使得 In 和 Sn 原子在晶格中排列更加有序。这种有序的排列不仅减少了自由电子在晶格中的散射, 还提高了电子的迁移率^[79], 从而优化了 ITO 导电膜的电学性能。

从图 3-6 (b) 中可以看出, SiO_2/ITO 复合薄膜方块电阻阻值在溅射功率为 $75\text{ W} \sim 175\text{ W}$ 范围内, 随着溅射功率的上升而下降, 但当溅射功率达到 150 W 时, 继续增大溅射功率, 方块电阻阻值下降趋势明显放缓。这是因为当溅射功率较低时, 到达基底的 ITO 粒子因能量不足而难以有效迁移和成核。随着溅射功率的增加, ITO 粒子的能量更大, 使得迁移和成核过程更加顺利, 薄膜连续

性提高。随着溅射功率进一步提高，在高溅射功率下，ITO 粒子容易发生再溅射现象，同时薄膜内部应力也会随之增加，限制了方块电阻的进一步降低，导致了导电性能的提升变得有限。

从图 3-6 (c) 中可以看出， SiO_2/ITO 复合薄膜方块电阻阻值在溅射时间为 20 min~40 min 范围内，随着溅射时间的上升而下降，但当溅射时间达到 30 min 时，继续增大溅射时间，方块电阻阻值下降趋势明显放缓。这是因为当溅射时间较短时，ITO 导电膜存在岛状结构，连续性较差，限制了电子迁移率。随着溅射时间的增加，沉积的 ITO 粒子数量变多，ITO 导电膜连续性得到改善，提高了电子迁移率，使得方块电阻阻值下降^[16]。然而，当溅射时间超过一定阈值后，ITO 导电膜的连续性和电子迁移率提升的空间变得有限，因此方块电阻阻值的下降幅度逐渐减小。

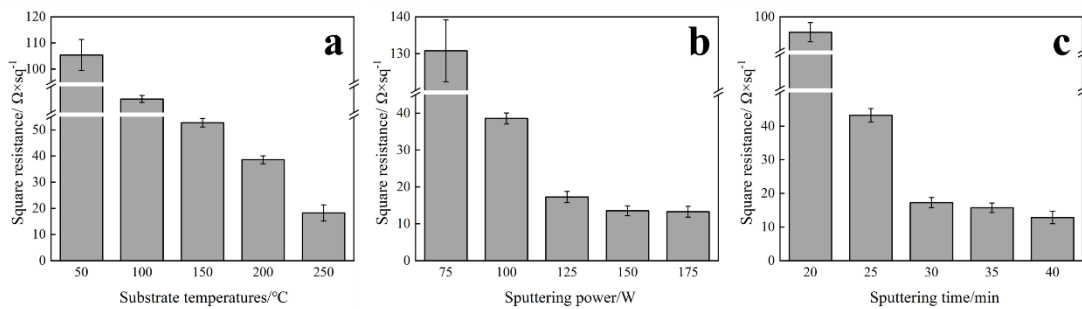


图 3-6 不同溅射参数下 SiO_2/ITO 复合薄膜的方块电阻 (a) 基底温度；
(b) 溅射功率；(c) 溅射时间

Fig. 3-6 Sheet resistances of SiO_2/ITO composite films under different sputtering parameters

(a) Substrate temperature; (b) Sputtering power; (c) Sputtering time

3.4.6 SiO_2/ITO 复合薄膜附着力分析

图 3-7 为根据国标 GB/T9286-2021 对经剥离实验后的 7 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜测试结果。从图中可以看出，7 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜无剥落，根据国标测试标准，使用磁控溅射技术沉积制备的 SiO_2/ITO 复合薄膜与 PI 基底的附着力为 0 级最高标准，说明 SiO_2/ITO 复合薄膜与 PI 基底基膜附着性优异。优异的附着力来源于通过控制溅射功率和溅射时间，确保了 SiO_2 、ITO 粒子数量的充足，并为其提供了足够的能量在基底上进行扩散运动，从而形成了稳定的化学键。此外，在 ITO 导电膜溅射过程中对基底进行了适当的加热处理，这种加热不仅有助于消除基底表面残留的气体，还促进了薄膜与基底原子之间的相互扩散，

进一步增强了薄膜的附着力。



图 3-7 经附着力测试后的切割阵图

Fig. 3-7 The cutting array after adhesion test

3.5 本章小结

本章在第 2 章 SiO_2 增透膜的基础上，使用磁控溅射技术在 SiO_2 增透膜上沉积制备 ITO 导电薄膜，通过优化磁控溅射参数，制备出光电性能较好的 SiO_2/ITO 复合薄膜。

(1) 通过设计单因素实验，研究发现当基底温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ，溅射功率为 125 W ，溅射时间为 30 min 时，制备的 SiO_2/ITO 复合薄膜具有优异的光电性能，其方块电阻为 $17.26\text{ }\Omega/\text{sq}$ ，可见光透光率为 84.33% 。

(2) 最优 SiO_2/ITO 复合薄膜样品结晶度较高；In 元素和 Sn 元素在薄膜表面占比分别为 63.2% 和 5.6% ，主价态为分别为 $+3$ 价和 $+4$ 价；ITO 导电膜致密且均匀，晶粒明显，基膜附着性优异。

第 4 章 双层增透 ITO 复合薄膜的制备及其光电性能研究

4.1 引言

“ $\lambda/4 \sim \lambda/4$ ” 双层增透膜系是一种光学增透薄膜结构，由两层光学厚度分别为 $\lambda/4$ 和 $\lambda/4$ 的薄膜组成，两层薄膜折射率不同，内层为高折射率材料，外层为低折射率材料，形成 G|HL|结构^[81-82]。这种膜系的主要作用是提高光学元件的透光性能，减少反射损失。其优点在于单层增透膜对低折射率材料的要求较高，常规材料往往无法满足，且单层增透膜只能通过一层薄膜的干涉效应来减少反射光，而双层增透膜系通过两层薄膜的干涉效应，能够更有效地减少反射光，提高透射光的强度。

为了进一步提高透明导电柔性薄膜的光学性能，在本章实验中，以第 2 章、第 3 章为研究基础，在 PI 基底与 SiO₂ 增透膜之间引入一层高折射率光学功能膜，与 SiO₂ 增透膜形成“ $\lambda/4 \sim \lambda/4$ ” 双层增透膜系，形成 G|HL|增透膜结构。分别研究 TiO₂、Nb₂O₅ 作为光学功能膜对整体透明导电柔性薄膜光学性能的影响。通过改变 TiO₂ 光学功能膜和 Nb₂O₅ 光学功能膜的沉积时间来控制其厚度，并通过 XRD、EDS 等技术对光学功能膜进行表征，通过椭圆偏振光谱仪对光学功能膜折射率、厚度进行测试，将光学厚度与 $\lambda/4$ 匹配最好的参数作为光学功能膜溅射最佳参数，在此基础上制备 Nb₂O₅/SiO₂/ITO 及 TiO₂/SiO₂/ITO 三层复合膜并测试其光电性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料及仪器

本章在第 3 章的基础上增加使用的实验材料见表 4-1，实验仪器无增加。

表 4-1 实验材料

Tab. 4-1 Experimental materials

材料	规格	生产厂家
五氧化二铌 (Nb ₂ O ₅) 靶材	纯度 99.99%	德阳奥纳新材料有限公司
二氧化钛 (TiO ₂) 靶材	纯度 99.99%	德阳奥纳新材料有限公司

4.2.2 双层增透 ITO 复合薄膜的制备

使用厚度为 0.05 mm 的透明 PI 薄膜为基底材料，将试样依次置于无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 min，以去除表面杂质，将清洗后的试样置于真空

干燥箱中进行烘干处理。试样完全烘干后进行磁控溅射镀膜，实验中通入氩气（纯度为 99.99 %）作为工作气体，基底样品台转速为 30 r/min，靶基距为 4 cm，分别溅射沉积 TiO₂/SiO₂/ITO、Nb₂O₅/SiO₂/ITO 三层复合薄膜。SiO₂ 增透膜溅射参数统一使用第 2 章最优溅射参数，溅射气压为 0.5 Pa，溅射功率为 100 W，溅射时间为 30 min。ITO 导电膜溅射参数统一使用第 3 章最优溅射参数，基底温度为 200 °C，溅射功率为 125 W，溅射时间为 30 min。TiO₂、Nb₂O₅ 光学功能膜统一溅射参数为，溅射气压 0.5 Pa，溅射功率 75 W，实验中仅改变溅射温度，设计单因素实验，具体参数如下表 4-3、4-4 所示。

表 4-3 TiO₂ 光学功能膜、TiO₂ 基双层增透膜及双层增透 ITO 复合薄膜溅射参数

Tab. 4-3 Sputtering parameters of TiO₂ optical functional film, double-layer antireflective films and double-layer antireflective ITO composite thin film based TiO₂

试样	溅射时间	SiO ₂ 增透膜	ITO 导电膜
1 #	10 min	/	/
2 #	20 min	/	/
3 #	30 min	/	/
4 #	30 min	沉积	/
5 #	30 min	沉积	沉积

表 4-4 Nb₂O₅ 光学功能膜、Nb₂O₅ 基双层增透膜及双层增透 ITO 复合薄膜溅射参数

Tab. 4-4 Sputtering parameters of Nb₂O₅ optical functional film, double-layer antireflective films and double-layer antireflective ITO composite thin film based Nb₂O₅

试样	溅射时间	SiO ₂ 增透膜	ITO 导电膜
6 #	10 min	/	/
7 #	20 min	/	/
8 #	30 min	/	/
9 #	20 min	沉积	/
10 #	20 min	沉积	沉积

4.3 性能与表征

4.3.1 X 射线衍射测试

使用 X 射线衍射仪表征 1 #~3 # 试样 TiO₂ 光学功能膜结晶度、6 #~8 # Nb₂O₅ 光学功能膜结晶度，步骤同 2.3.2。

4.3.2 元素测试

使用能谱仪表征 3 #试样 TiO_2 光学功能膜以及 7 #试样 Nb_2O_5 光学功能膜元素种类及元素含量。

4.3.3 折射率测试

使用椭圆偏振光谱仪测试 1 #~3 #试样 TiO_2 光学功能膜及 6 #~8 # Nb_2O_5 光学功能膜在 380 nm ~ 780 nm 波长范围内的折射率，步骤同 2.3.4。

4.3.4 厚度测试

使用椭圆偏振光谱仪测试 1 #~3 #试样 TiO_2 光学功能膜及 6 #~8 # Nb_2O_5 光学功能膜物理厚度，步骤同 2.3.4。根据公式 (2-1) 计算 1 #~3 #试样 TiO_2 光学功能膜及 6 #~8 # Nb_2O_5 光学功能膜光学厚度。

4.3.5 光学透过率性能测试

使用雾度仪/透光率仪 4 #试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 双层增透膜、5 #试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜以及 9 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 双层增透膜、10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜可见光透光率，步骤同 2.3.6。使用可见光分光光度仪测试以上四种复合薄膜透射光谱。

4.3.6 电学性能测试

使用四探针方阻仪测试 5 #试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜、10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜方块电阻，步骤同 3.3.6。

4.3.7 附着力测试

使用附着力测试仪根据国标 GB/T 9286-2021，测试 5 #试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜、10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜的附着力。步骤同 2.3.7。

4.3.8 柔性导电测试

将 10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜裁剪成长 80 mm，宽 8 mm 的条状薄膜，使用发光二极管测试其柔性导电能力，电源为 2 节 1.5V 干电池。

4.4 结果与讨论

4.4.1 溅射时间对光学功能膜晶体结构的影响

图 4-1 (a) 为 1 #~3 #试样 TiO_2 光学功能膜的 XRD 图谱、图 4-1 (b) 6 #~8 #试样 Nb_2O_5 光学功能膜的 XRD 图谱。从图中可以看出，所有试样均出现了 PI 基底材料的衍射峰与弥散峰，且峰位与 2.4.1 中的 XRD 测试结果具有较高一致

性，此处不再赘述。

图 4-1 (a) 中，1 # ~ 3 # 试样 TiO_2 光学功能膜的 XRD 图谱中均未出现 TiO_2 特征峰，说明本实验中使用磁控溅射技术沉积的 TiO_2 光学功能膜均为非晶态，与 Chen^[83]等人的研究一致。图 4-1 (b) 中，6 # ~ 8 # 试样 Nb_2O_5 光学功能膜的 XRD 图谱中均未出现 Nb_2O_5 特征峰，说明本实验中使用磁控溅射技术沉积的 Nb_2O_5 光学功能膜同样为非晶态，与 Singh^[84]、Gürakar^[85]等人的研究一致。从图 4-1 的 XRD 图谱分析可以得出，磁控溅射时间对 TiO_2 光学功能膜以及 Nb_2O_5 光学功能膜晶体结构没有明显影响。

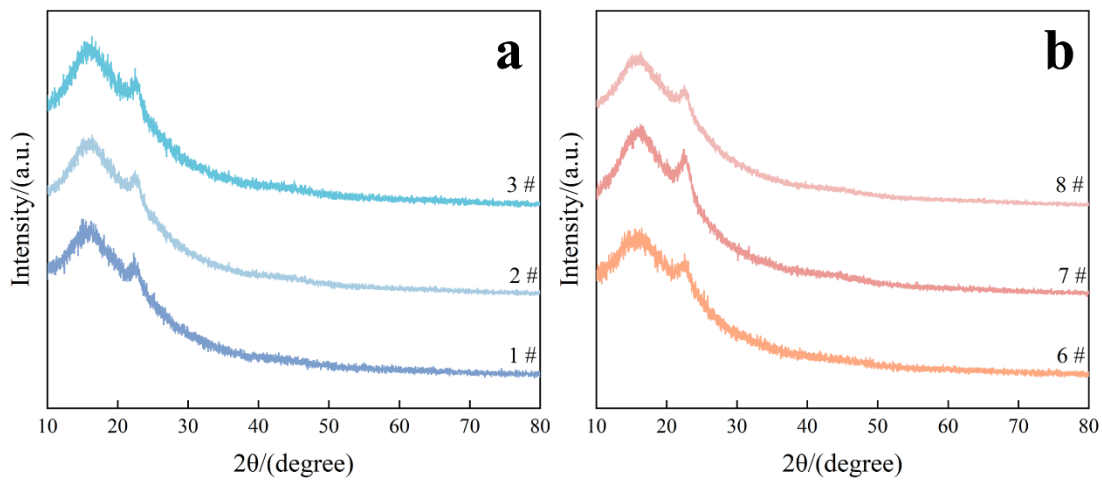


图 4-1 不同溅射时间下的光学功能膜的 XRD 图谱 (a) TiO_2 ; (b) Nb_2O_5

Fig. 4-1 XRD spectra of optical function films under different sputtering times

(a) TiO_2 and (b) Nb_2O_5

4.4.2 光学功能膜元素分析

图 4-2 (a) 为 3 # 试样 TiO_2 光学功能膜的 EDS 能谱图。从图中可以看出，3 # 试样薄膜仅存在 Ti、O、C 三种元素，分别占比 60.7%、29.3% 及 10%。Ti 元素来自于 TiO_2 光学功能膜，O 元素来自于 TiO_2 光学功能膜及 PI 基底，C 元素来自于 PI 基底。

图 4-3 (a) 为 7 # 试样 Nb_2O_5 光学功能膜的 EDS 能谱图。从图中可以看出，7 # 试样薄膜仅存在 Nb、O、C 三种元素，分别占比 53.7%、30.2% 及 16.1%。与 TiO_2 光学功能膜较类似， Nb_2O_5 光学功能膜中检测到的 Nb 元素来自于 Nb_2O_5 光学功能膜，O 元素来自于 Nb_2O_5 光学功能膜及 PI 基底，C 元素来自于 PI 基底。

图 4-2 (b-d)、图 4-3 (b-d) 分别为 3 # 试样 TiO_2 光学功能膜、7 # 试样 Nb_2O_5

光学功能膜的电子图像及元素分布图。从图中可以看出，Ti、O 元素及 Nb、O 元素均分布致密且均匀，说明两种光学功能膜均成功沉积在 PI 基底上。

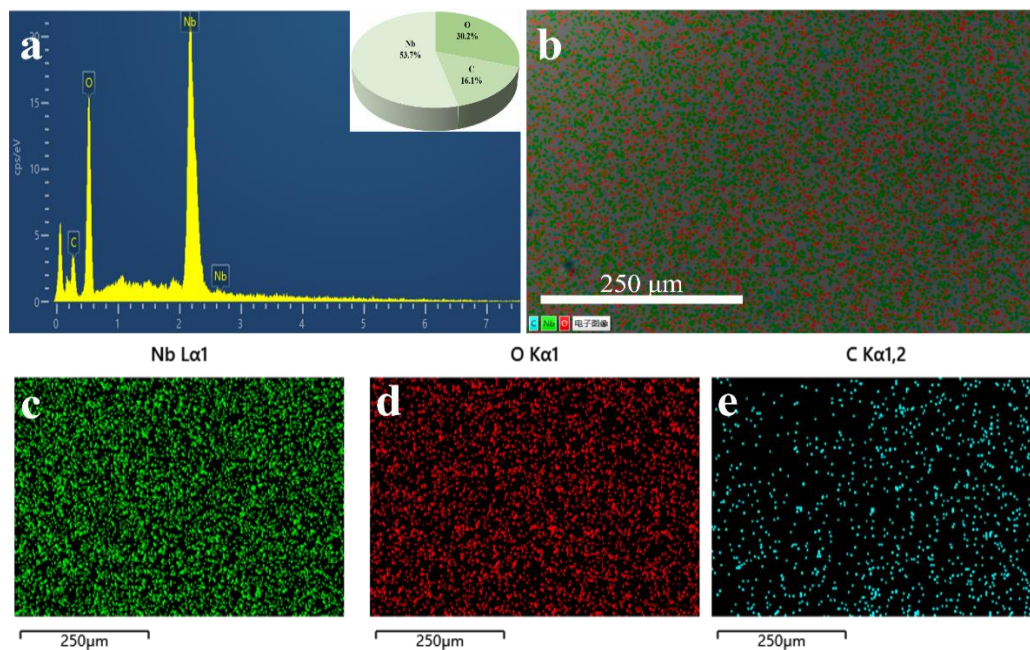


图 4-2 TiO₂ 光学功能膜 (a) EDS 图; (b) 电子图像; (c-e) 元素分布

Fig. 4-2 (a) EDS image; (b) Digital image;

(c-e) Elemental distribution of TiO₂ optical function films

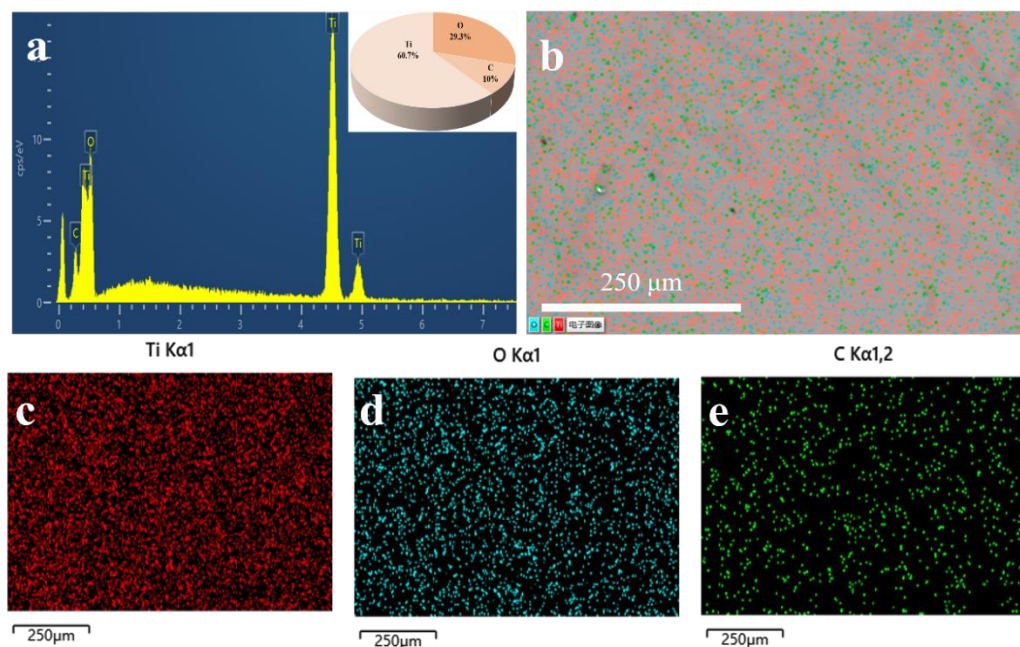


图 4-3 Nb₂O₅ 光学功能膜 (a) EDS 图; (b) 电子图像; (c-e) 元素分布

Fig. 4-3 (a) EDS image; (b) Digital image;

(c-e) Elemental distribution of Nb₂O₅ optical function films

4.4.3 溅射时间对光学功能膜折射率的影响

图 4-4 (a) 为 1 #~3 # 试样 TiO_2 光学功能膜在波长为 380 nm ~ 780 nm 范围内的折射率图谱, 图 4-4 (b) 为 6 #~8 # Nb_2O_5 光学功能膜在波长为 380 nm ~ 780 nm 范围内的折射率图谱。从图中可以看出, 随着溅射时间的上升, 1 #~3 # 试样 TiO_2 光学功能膜及 6 #~8 # Nb_2O_5 光学功能膜的折射率均呈现下降的趋势。这是因为在 10 min ~ 30 min 范围内, 随着溅射时间的增加, 原本致密性较差、以岛状结构形式存在的薄膜, 逐渐变成连续均匀的膜层, 这使得薄膜的表面粗糙度随之降低, 薄膜折射率因此降低。

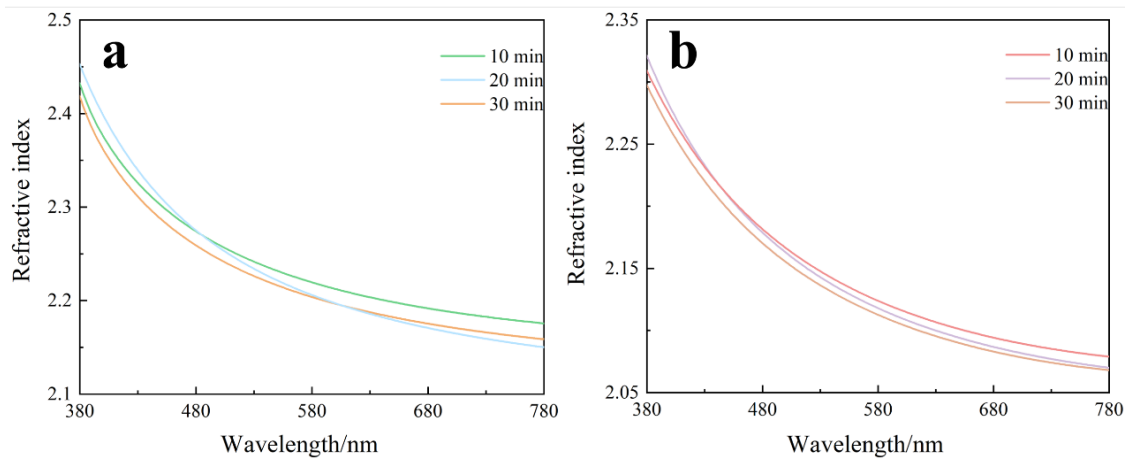


图 4-4 光学功能膜折射率 (a) TiO_2 ; (b) Nb_2O_5

Fig. 4-4 Refractive index of optical function films (a) TiO_2 and (b) Nb_2O_5

4.4.4 溅射时间对光学功能膜厚度的影响

图 4-5 (a-b) 为 1 #~3 # 试样 TiO_2 光学功能膜物理厚度及波长为 550 nm 处的光学厚度图。图 4-5 (c-d) 为 6 #~8 # Nb_2O_5 光学功能膜物理厚度及波长为 550 nm 处的光学厚度图。从图中可以看出, 随着溅射时间的增加, TiO_2 光学功能膜及 Nb_2O_5 光学功能膜物理厚度及光学厚度均呈现上升趋势。这是因为随着溅射时间的延长, 越来越多的 TiO_2 及 Nb_2O_5 粒子在 PI 基底上沉积, 有更充足的时间进行扩散、迁移运动, 使得薄膜的物理厚度上升。虽然 550 nm 波长处, 两种光学功能膜的折射率均随溅射时间的增加而下降, 但是变化幅度相对较小, 因此总体上光学厚度受物理厚度的影响较大, 与物理厚度的变化趋势相似度高。

对比两种光学功能膜的物理厚度可以看出, 相同的溅射工艺下制备的 TiO_2

光学功能物理厚度相较于 Nb_2O_5 光学功能膜数值更小，说明 Nb_2O_5 光学功能膜沉积速率、沉积效率相对较高。在制备的样品中，3 # 试样 TiO_2 光学功能膜及 7 # Nb_2O_5 光学功能膜光学厚度与 $\lambda/4$ 的理论计算值 137.5 较为接近，因此可以认为在所制备的样品中，3 # 试样 TiO_2 光学功能膜及 7 # Nb_2O_5 光学功能膜为最佳样品。

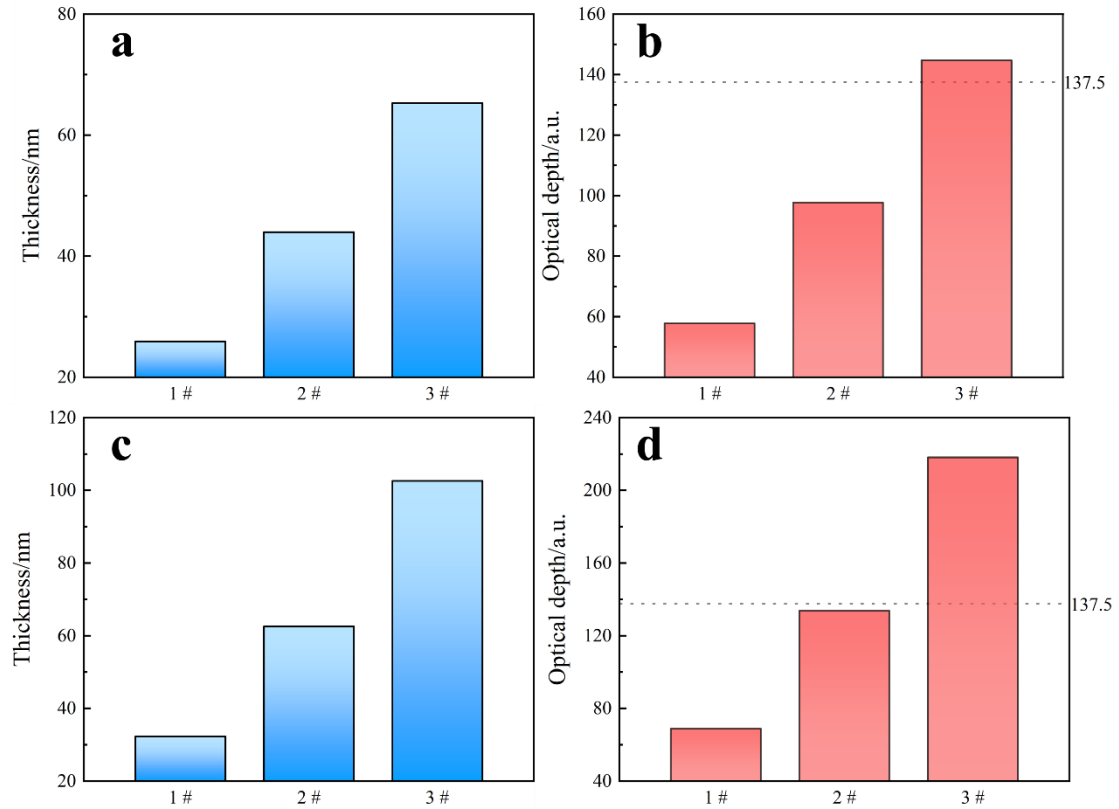


图 4-5 光学功能膜物理厚度及光学厚度 (a-b) TiO_2 ; (c-d) Nb_2O_5

Fig. 4-5 Thickness and optical depth of optical function films (a-b) TiO_2 and (c-d) Nb_2O_5

4.4.5 可见光透射性能分析

图 4-6 (a) 为 2-6 # 试样 SiO_2 增透膜、3-4 # 试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 双层增透膜及 3-9 # 试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 双层增透膜透射光谱，图 4-6 (c) 为该三种试样透光率。从图中可以看出，相对 2-6 # 试样 SiO_2 增透膜，3-4 # 试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 双层增透膜及 3-9 # 试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 双层增透膜的双层结构，对 PI 基底的增透效果均有一定的提高，其中 3-9 # 试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 双层增透膜的透光率略优于 3-4 # 试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 双层增透膜。PI 基底的透光率从 86.34% 提升至 93.71%，相对于 2-6 # 试样 SiO_2 增透膜，透光率再次增加 2.09%。

图 4-6 (b) 为 2-7 # 试样 SiO_2/ITO 复合膜、3-5 # 试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄

膜及 3-10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜透射光谱, 图 4-6 (d) 为该三种试样透光率。从图中可以发现, 双层增透 ITO 复合薄膜透光率相对于单层增透复合薄膜透光率有一定的提升, 3-10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜对透光率的提升幅度相对更大, 为 85.86%, 相对 2-7 #试样 SiO_2/ITO 复合膜, 透光率提升了 1.53%。

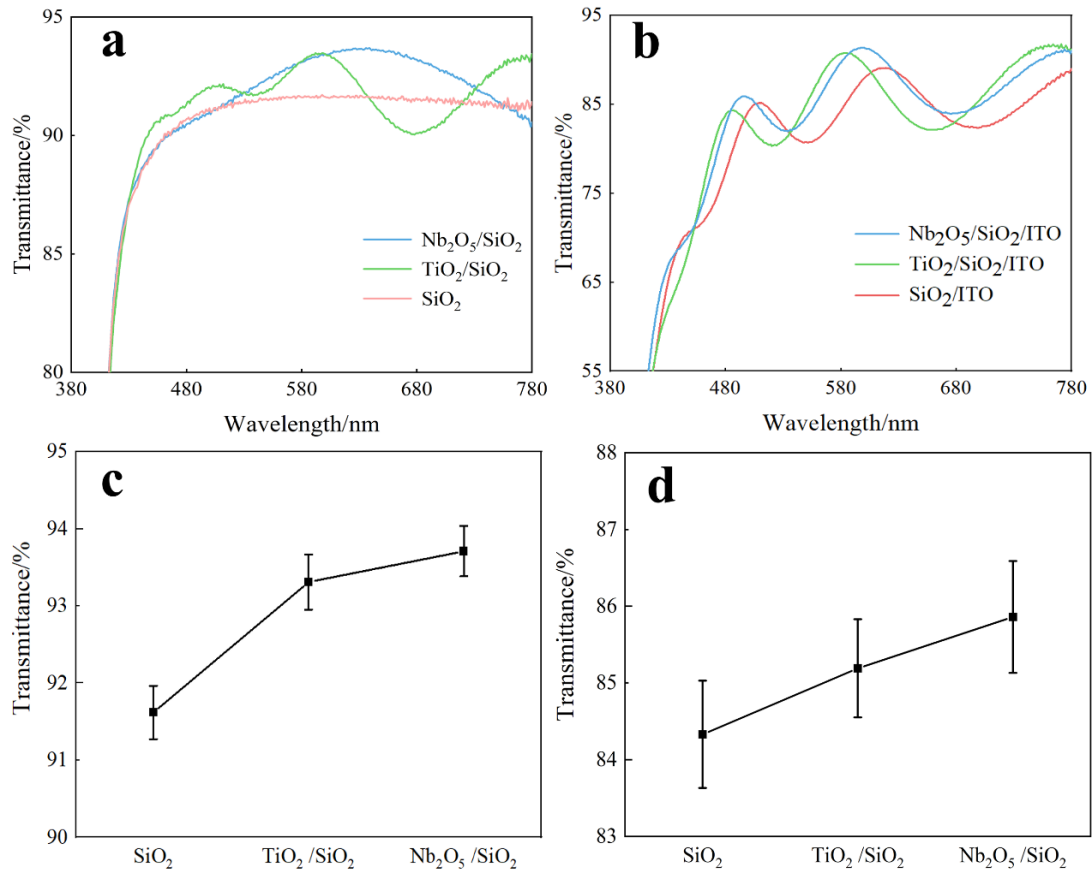


图 4-6 (a-b) 透射光谱对比; (c-d) 透光率对比

Fig. 4-6 (a-b) Transmittance spectra comparison; (c-d) Transmittance comparison

4.4.6 双层增透 ITO 复合薄膜电学性能分析

图 4-7 为 2-7 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜、3-5 #试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜、3-10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜方块电阻。从图中可以看出, 三种试样薄膜方块电阻阻值较为接近。三种试样薄膜方块电阻阻值表现出较高同一性是因为一方面, 所有试样的 ITO 导电膜均沉积于 SiO_2 增透膜, 而非 TiO_2 、 Nb_2O_5 光学功能膜。在不改变溅射参数的情况下, ITO 导电膜与 SiO_2 增透膜两层薄膜界面结合基本相同。因此, ITO 导电层的沉积效率、导电效果基本未受到影响。

另一方面，相对于 2-7 #试样 SiO_2/ITO 复合薄膜，3-5 #试样额外沉积的 TiO_2 光学功能膜与 3-10 #试样额外沉积的 Nb_2O_5 光学功能膜，在正常状态下的电导率较低，因此对双层增透 ITO 复合薄膜导电性几乎没有增强作用。

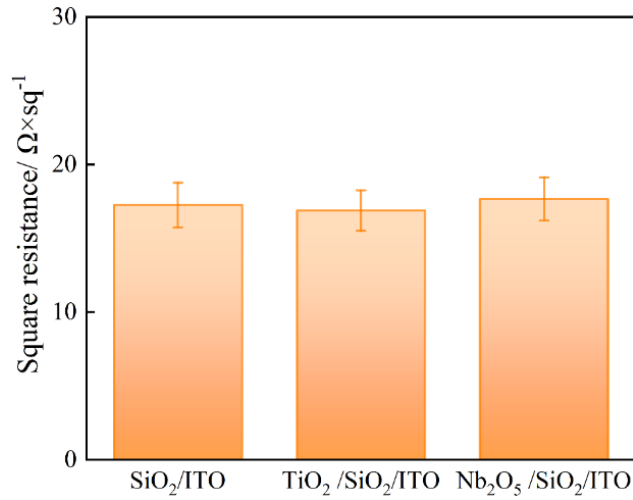


图 4-7 方块电阻比较

Fig. 4-6 Sheet resistances comparison

4.4.7 双层增透 ITO 复合薄膜附着力分析

图 4-8 为根据国标 GB/T9286-2021 对经剥离实验后的双层增透 ITO 复合薄膜测试结果。其中，图 4-8 (a) 中薄膜为 5 #试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜，图 4-8 (b) 中薄膜为 10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜。从图中可以看出，5 #试样 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜、10 #试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜均无剥落，根据国标测试标准，使用磁控溅射技术沉积制备的双层增透 ITO 复合薄膜与 PI 基底的附着力为 0 级最高标准，说明双层增透 ITO 复合薄膜与 PI 基底基膜附着性优异。这是因为优化的溅射参数在双层增透 ITO 复合薄膜与 PI 基底之间起到了关键的作用。溅射参数的优化不仅促进了双层增透 ITO 复合薄膜与 PI 基底两者之间的良好匹配性，而且在溅射沉积过程中，有助于三层膜各层之间形成稳定的化学键，使得结合强度变高，使薄膜表现出较好的附着力。这种高附着力的薄膜结构在实际应用中具有更好的稳定性和可靠性。

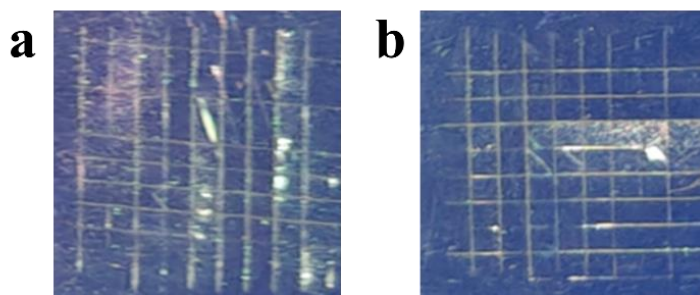


图 4-8 经附着力测试后的切割阵列图 (a) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$; (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$

Fig. 4-8 The cutting array after adhesion test (a) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$; (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$

4.4.8 柔性导电性能分析

图 4-9 为 10 # 试样 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 复合薄膜裁剪后连接电源及发光二极管的导电性能测试。从图中可以看出，在弯曲、卷曲的情况下，发光二极管均正常点亮，说明制备的透明导电薄膜具备良好的柔性，导电性能稳定。

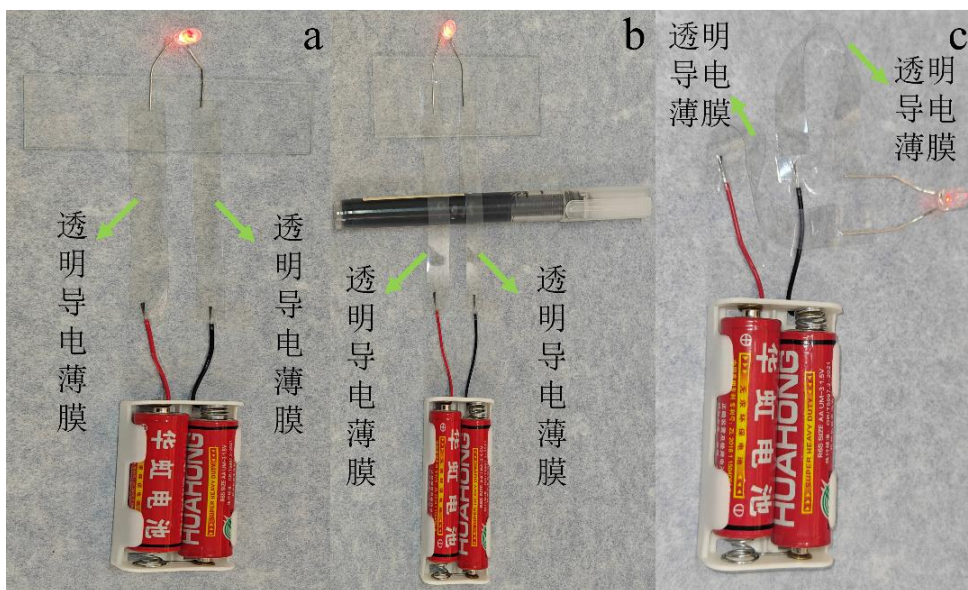


图 4-9 (a-c) 柔性导电测试

Fig. 4-9 (a-c) Flexible conductive test

4.5 本章小结

本章在第 3 章的基础上进行拓展，结合“ $\lambda/4 \sim \lambda/4$ ”双层增透膜系理论，继续优化透明导电柔性薄膜的光学性能。首先使用磁控溅射技术在 PI 基底上沉积高折射率材料作为光学功能层，优化溅射时间，制备出与理论匹配度较高的光学功能层。光学功能层与 SiO_2 层形成双层增透膜系，在此基础上继续溅射

ITO 导电层，形成双层增透 ITO 复合薄膜，在不影响薄膜电学性能的前提下，分别研究了 TiO_2 及 Nb_2O_5 作为光学功能层对双层增透 ITO 复合薄膜透光率的提升效果。

(1) 使用磁控溅射技术制备的 TiO_2 光学功能膜及 Nb_2O_5 光学功能膜均为非晶态，随着溅射时间的增加，两种光学功能膜的折射率均呈现下降趋势，而物理厚度及光学厚度则均呈现上升趋势。

(2) 在所制备的试样范围内， $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 双层增透膜增透效果略优于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 双层增透膜。相对于第 2 章制备的单层 SiO_2 增透膜，以 Nb_2O_5 为高折射率材料制备的 G|HL|结构“ $\lambda/4 \sim \lambda/4$ ”双层增透膜系透光率再次增加 2.09%，PI 基底的透光率从 86.34% 提升至 93.71%，增透效果更加明显。

(3) 在不改变 ITO 导电层溅射参数的前提下，双层增透 ITO 薄膜的方块电阻没有明显变化，均在 $17.26 \Omega/\text{sq}$ 附近波动，以 Nb_2O_5 为高折射率材料制备的双层增透 ITO 复合薄膜透光率更高，可以达到 85.86%，相对第 3 章制备的单层增透 ITO 复合膜，透光率提升了 1.53%。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本课题主要基于磁控溅射技术，研究开发一种兼具高透光率和低方块电阻的透明导电柔性薄膜材料。为实现这一目标，课题研究从提高透光率与降低方块电阻两个维度进行设计与实验，主要分为以下两个部分：

(1) 针对柔性聚合物基底在可见光范围内透光率不足的问题，本课题结合光学理论，分别设计了单层增透膜、“ $\lambda/4 \sim \lambda/4$ ” 双层增透膜系，以提升聚合物基底的可见光透射性能。单层增透膜使用低折射率材料 SiO_2 ，双层增透膜系高折射率材料分别使用 TiO_2 及 Nb_2O_5 ，低折射率材料仍然使用 SiO_2 ，研究了磁控溅射工艺参数对增透膜增透效果的影响。研究结果表明，当溅射气压为 0.5 Pa，溅射功率为 100 W，溅射时间为 30 min 时，单层 SiO_2 增透膜表现出最佳的增透效果，薄膜结构为 PI/SiO_2 ，整体薄膜可见光透光率从 86.34% 提升至 91.62%，透光率增加 6.12%。在不改变 SiO_2 薄膜溅射工艺的前提下，进一步调整 Nb_2O_5 薄膜的溅射参数，当 Nb_2O_5 薄膜溅射气压为 0.5 Pa，溅射功率为 75 W，溅射时间为 20 min 时，双层增透膜展现出更为优异的增透效果，此时薄膜结构为 $\text{PI/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ，相对于单层增透膜，增透效果提升 2.09%，达到 93.71%。这些研究结果为优化柔性聚合物基底的可见光透射性能提供了有效的解决方案。

(2) 针对常规的透明导电柔性薄膜方块电阻较大的问题，本课题设计了单因素实验，在不影响薄膜透光率的前提下，通过合理优化溅射参数，以提升导电膜的电学性能，降低导电膜的方块电阻阻值。导电膜使用半导体材料 ITO 制备，研究了基底温度、溅射时间、溅射功率等工艺参数对导电膜电学性能的影响及对整体透明导电柔性复合薄膜透光率的影响。研究结果表明，单层增透 ITO 复合薄膜在溅射气压为 0.5 Pa，基底温度为 200 °C，溅射功率为 125 W，溅射时间为 30 min 时，综合光电性能最好，薄膜结构为 $\text{PI/SiO}_2/\text{ITO}$ ，方块电阻为 17.26 Ω/sq ，可见光透光率为 84.33 %。在此基础上，双层增透 ITO 复合薄膜的透光率进一步提升了 1.53%，达到了 85.86%，薄膜结构为 $\text{PI/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 。这些研究结果为优化透明导电氧化物柔性薄膜的电学性能提供了合理思路。

5.2 展望

本课题使用磁控溅射技术在商用透明 PI 基底上依次沉积了光学增透膜和导电膜，从而制备出具有多层膜复合结构的透明导电柔性薄膜，深入探讨了磁控溅射工艺参数对光学增透膜和导电膜性能的影响，为透明导电柔性薄膜材料的研究提供了实验参考。然而，展望未来，本人认为以下几个方向可以进一步深入研究：

（1）本课题对双层增透 ITO 复合薄膜的研究使用是在单层增透 ITO 复合薄膜研究的基础上进行的拓展，可以考虑更系统地设计双层增透膜的实验，研究其增透性能。

（2）本课题制备的双层增透 ITO 薄膜具有优异的光电性能，可以继续拓展增加薄膜在柔性穿戴、智能纺织品、柔性电路和柔性显示等器件中的应用。

参考文献

- [1] Khrapach Ivan, Withers Freddie, Bointon Thomas H, et al. Novel highly conductive and transparent graphene-based conductors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(21): 2844-2849.
- [2] 方应翠, 沈杰, 解志强. 真空镀膜原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 25-30.
- [3] Badeker K. Transparent Conducting CdO Obtained by Thermal Oxidation of Sputtered Cd Films[J]. *Physics*, 1907, 22: 749.
- [4] Zheng Yali, Ding Xiaorong, Poon Carmen Chung Yan, et al. Unobtrusive Sensing and Wearable Devices for Health Informatics[J]. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2014, 61(5): 1538-1554.
- [5] Sohn Hongyong, Murali Arun. Plasma Synthesis of Advanced Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications as Transparent Conducting Oxide Thin Films[J]. *Molecules* 2021, 26(1456): 1456.
- [6] 张聪, 梁柄权, 王晓峰等. 透明导电材料研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(6): 23040045.
- [7] Gong Wenbo, Wang Guanghong, Gong Yuanbo, et al. Investigation of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ films with different doping ratio and application as transparent conducting electrode in silicon heterojunction solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 234: 111404.
- [8] Gan Tian, Li Jingmei, Wu Lili, et al. High carrier mobility tungsten-doped indium oxide films prepared by reactive plasma deposition in pure argon and post annealing[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 138: 106257.
- [9] Jung Daeho, Oh Yejin, Lim Sanghwi, et al. The optical and electrical properties of amorphous gallium/titanium co-doped indium oxide films based on oxygen flow dependence[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 129(12), 125301.
- [10] Kim Seontae, Kim Taegy, Cho Hyun, et al. Thickness dependence of properties of ITO films deposited on PET substrates[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(02), 1852–1854.

- [11] 李晓晖, 宋凯强, 丛大龙, 等. 高透明低发射率 ITO 薄膜的制备及其光电性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(07): 126-132.
- [12] Wang Shuyue, Wu Xiaoli, Lu Jiaxin, et al. Inkjet-printed silver nanowire ink for flexible transparent conductive film applications[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(5): 842.
- [13] Chen Zibo, Yang Shaodian, Huang Junhua, et al. Flexible, Transparent and conductive metal mesh films with Ultra-High FoM for stretchable heating and electromagnetic interference shielding[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 92.
- [14] Wang Tianyu, Li Baojia, Ren Naifei, et al. Influence of Al/Cu thickness ratio and deposition sequence on photoelectric property of ZnO/Al/Cu/ZnO multilayer film on PET substrate prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 91: 73-80.
- [15] 杨波. AZO/Ag/AZO 薄膜的制备及其光电性能研究[D]. 长春理工大学, 2020.
- [16] Prepelita Petronela, Stavarache Ionel, Craciun Doina, et al. Rapid thermal annealing for high-quality ITO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019, 10(1): 1511-1522.
- [17] Dong Ling, Zhu Guisheng, Xu Huarui, et al. Fabrication of nanopillar crystalline ITO thin films with high transmittance and IR reflectance by RF magnetron sputtering[J]. *Materials*, 2019, 12(6): 958.
- [18] Sang K, Lin M, Zhang C, et al. Study on performance of nano-silver conductive inkjet printed circuits[C]. Springer Singapore. *Advances in Graphic Communication: Printing and Packaging: Proceedings of 2018 9th China Academic Conference on Printing and Packaging.*, 2019: 783-787.
- [19] Islam Mdariful, Mou Jannatulrobaiat, Roy Ratanchandra, et al. High near-infrared transmittance, high intense orange luminescence in vanadium doped indium oxide (V: In₂O₃) thin films deposited by electron beam evaporation[J]. *Optik*, 2018, 157: 208-216.
- [20] Lee Kyuha, Kim A-young, Kee Leejoong. Fullerene coated indium tin oxide counter electrode of Prussian blue electrode for enhanced electrochromic properties[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 139:44-50.
- [21] Kim Jaeho, Seok Haejun, Seo hyeong, et al. Flexible ITO films with atomically

flat surfaces for high performance flexible perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(44): 20587-20598.

[22] Liang Guangxing, Fan Ping, Hu Juguang, et al. Thermal induced structural evolution and performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films prepared by a simple route of ion-beam sputtering deposition[J]. *Solar Energy*, 2016, 136: 650-658.

[23] Liu Jindong. Manganese-doped transparent conductive magnetic indium oxide films integrated on flexible mica substrates with high mechanical durability[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 3390-3396.

[24] Jothibas M, Manoharan C, Ramalingam S, et al. Spectroscopic analysis, structural, microstructural, optical and electrical properties of Zn-doped In_2O_3 thin films[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 122: 171-178.

[25] Onofre Yinaj, Catto Ariadnec, Bernardini Sandrine, et al. Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ thin film obtained via spray pyrolysis technique[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 347-354.

[26] Han Meijie, Duan Zhihua, Zhang Jinzhong, et al. Electronic transition and electrical transport properties of delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 12\%$) films prepared by the sol-gel method: a composition dependence study[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(16), 163526.

[27] Zhao Biaochun, Zhao Xiaoxiao, Lin Liangliang, et al. Effect of bias voltage on mechanical properties, milling performance and thermal crack propagation of cathodic arc ion-plated TiAlN coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 708:138116.

[28] 刘宏燕, 颜悦, 望咏林等. 透明导电氧化物薄膜材料研究进展[J]. *航空材料学报*, 2015, 35(04): 63-82.

[29] 宁哲达, 王一晴, 陈天天等. 磁控溅射沉积银薄膜/涂层的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(12):4773-4782.

[30] Aroonyadet Noppadol, Wang Xiaoli, Song Yan, et al. Highly scalable, uniform, and sensitive biosensors based on top-down indium oxide nanoribbons and electronic enzyme-linked immunosorbent assay[J]. *Nano letters*, 2015, 15(3): 1943-1951.

- [31] Chang Chiaming, Chen Lihsien, Lin Chiming, et al. Microstructure and wear characteristics of hypereutectic Fe–Cr–C cladding with various carbon contents[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 245-250.
- [32] Rujisamphan Nopporn, Murray Roye, Deng Fei, et al. Co-sputtered metal and polymer nanocomposite films and their electrical responses for gas sensing application[J]. Applied Surface Science, 2016, 368: 114-121.
- [33] Shi Jiarun, Wang Di, Sarkodie Bismark, et al. Strain sensors for human movement detection based on fibrous membranes comprising thermoplastic polyurethane, Ag nanoparticles, and carbon nanotubes[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(2): 2051-2061.
- [34] Zhou Jingyuan, Guo Peng, Cui Li, et al. Wrinkled and cracked amorphous carbon film for high-performance flexible strain sensors[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 132: 109619.
- [35] Liu Suo, Hu Jinyan, Wu Dingsheng, et al. Preparation of spunlaced viscose/PANI-ZnO/GO fiber membrane and its performance of photocatalytic decolorization[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 51(5): 7359-7373.
- [36] Han Xu, Tao Yun, Xu Chao, et al. Electrospinning of n-hemin/PAN nanocomposite membranes and its photo-enhanced enzyme-like catalysis[J]. Polymers, 2022, 14(23): 5135.
- [37] Bakhtiarnia Siavash, Sheibani Saeed, Billard Alain, et al. Deposition of nanoporous BiVO₄ thin-film photocatalyst by reactive magnetron sputtering: Effect of total pressure and substrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(3): 957-971.
- [38] Sahu Kavita, Bisht Aditi, Pandey Akhilesh, et al. RF magnetron sputtered Ag-Cu₂O-CuO nanocomposite thin films with highly enhanced photocatalytic and catalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2020, 517: 146169.
- [39] Rashid Saqib, Vita Gianmarco, Persichetti Luca, et al. Biocompatibility and antibacterial properties of TiCu(Ag) thin films produced by physical vapor deposition magnetron sputtering[J]. North-Holland, 2022(573): 151604.

-
- [40] Feng Yujie, Wang Na, He Tian, et al. Ag/Zn galvanic couple cotton nonwovens with breath-activated electroactivity: a possible antibacterial layer for personal protective face masks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(49): 59196-59205.
- [41] Lundin Daniel, Sarakinos Kostas. An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(5): 780-792.
- [42] Ma Yitian, Li Li, Qian Ji, et al. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 39: 203-224.
- [43] Fan Ji, Wang Wei, Yu Dan. Preparation of photochromic wool fabrics based on thiol-halogen click chemistry[J]. Dyes and Pigments, 2018, 151: 348-355.
- [44] Fan Ji, Bao Bingwei, Wang Zehong, et al. High tri-stimulus response photochromic cotton fabrics based on spiropyran dye by thiol-ene click chemistry[J]. Cellulose, 2020, 27: 493-510.
- [45] Gao Jian, Dong Jiansheng, Wang Chaoxia, et al. Preparation of photochromic microcapsules of poly (methyl methacrylate)/inorganic metal oxide composite shells with uv - resistant properties and application to printing on cotton fabrics[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 225(1): 2300296.
- [46] Shen Xiuyv, Ge Mingqiao, Jin Yang. Facile development of novel photochromic luminescent composite fiber for anticounterfeiting and wearable UV detector[J]. Journal of Luminescence, 2022, 252: 119373.
- [47] Wang Meng, Zhang Hao, Wu Han, et al. Bioinspired flexible piezoresistive sensor for high-sensitivity detection of broad pressure range[J]. Bio-Design and Manufacturing, 2023, 6(3): 243-254.
- [48] Wu Xuping, Chen Honglei, Luo Xuemei, et al. Ultrasensitive strain sensors based on Cu - Al alloy films with voided cluster boundaries[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(12): 2100524.
- [49] Qu Muchao, Li Danwen, Qin Taixing, et al. Carbon black nanoparticle/

polydopamine-coated core-spun yarns for flexible strain sensors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(11): 16996-17003.

[50] Wang Di, Zhang Jin, Fan Chonghui, et al. A strong, ultrastretchable, antifreezing and high sensitive strain sensor based on ionic conductive fiber reinforced organohydrogel[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 243: 110116.

[51] Tang Yiwen, Luo Lijuan, Chen Zhigang, et al. Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(2): 289-292.

[52] Höffling B, Schleife A, Rödl C, et al. Band discontinuities at Si-TCO interfaces from quasiparticle calculations: Comparison of two alignment approaches[J]. Physical Review B, 2012, 85(3): 035305.

[53] Wu Dingsheng, Zhang Yanan, Yang, et al. Scalable functionalized liquid crystal elastomer fiber soft actuators with multi-stimulus responses and photoelectric conversion. Materials Horizons, 2023, 10(7): 2587-2598.

[54] Kim Donghwan, Kim Youngmin, Kim Jongwoong. Transparent and flexible film for shielding electromagnetic interference[J]. Materials & Design, 2016, 89: 703-707.

[55] Luo Jianjun, Tang Wei, Fan Fengru, et al. Transparent and flexible self-charging power film and its application in a sliding unlock system in touchpad technology[J]. Acs Nano, 2016, 10(8): 8078-8086.

[56] 史佳琦, 曹俊诚. 太赫兹功能器件表面增透膜研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(18): 119-125.

[57] Sahin Seckin, Nahar Niruk, Sertel Kubilay. Thin-film SUEX as an antireflection coating for mmW and THz applications[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2019, 9(4): 417-421.

[58] Nguyen-Tri Phuong, Tran Hainguyen, Plamondon Claudianeouellet, et al. Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review[J]. Progress in organic coatings, 2019, 132: 235-256.

[59] GB/T 9286-2021, 色漆和清漆 划格试验. [S]. 北京:中国标准出版社, 2021.

- [60] Yang Wenke, Liu Fangfang, Chen Hongxiang, et al. Influence of Heating Rate on the Structure and Mechanical Properties of Aromatic BPDA–PDA Polyimide Fiber[J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 510.
- [61] Nikolaeva Alexandral, Bugrov Alexandern, Sokolova Mariap, et al. Metal oxide nanoparticles: an effective tool to modify the functional properties of thermally stable polyimide films[J]. *Polymers*, 2022, 14(13): 2580.
- [62] 白瑞, 卢翠英, 高平强. 低介电聚酰亚胺/氟化石墨烯复合薄膜的制备及表征[J]. *表面技术*, 2017, 46(01):36-39.
- [63] Wang Luoshu, Zhao Changjiang, Zhao Leran, et al. Effect of O₂/Ar flow ratio and heat treatment on the structure and properties of SiO₂ film prepared by magnetron sputtering[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2022, 630: 413537.
- [64] Zhao Leran, Zhao Changjiang, Liu Juncheng, et al. Effect of sputtering pressure on the structure and properties of SiO₂ films prepared by magnetron sputtering[J]. *Micro & Nano Letters*, 2020, 15(12): 872-876.
- [65] 徐成. 射频磁控溅射制备 SiO₂ 薄膜及其性能研究[D]. 大连理工大学, 2018.
- [66] 张剑, 陈文革. 直流磁控溅射制备二氧化硅薄膜及其性能[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(01): 34-39.
- [67] 熊斌, 徐刚, 史继富. 基片温度对磁控溅射沉积二氧化硅的影响[J]. *真空*, 2012, 49(02): 44-46.
- [68] 刘祖一, 徐文正, 杨旭等. 基底温度对射频磁控溅射 PI 基 ITO 薄膜的影响[J]. *微纳电子技术*, 2023, 60(06): 965-970.
- [69] Amalathas Amalrajpetar, Alkaisu Maanm. Effects of film thickness and sputtering power on properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering without oxygen[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27: 11064-11071.
- [70] Prepelita P, Filipescu M, Stavarache I, et al. Transparent thin films of indium tin oxide: Morphology–optical investigations, inter dependence analyzes[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 424: 368-373.
- [71] Yahya M, Fadavieslam Mr. Effect of oxygen plasma on ITO surface and OLED

- physical properties[J]. *Microelectronics Reliability*, 2023, 144: 114981.
- [72] Su Zijian, Wang Yan, Zhang Yuanbo, et al. A novel method for synchronous separation of In/Sn from waste indium tin oxide (ITO) target: In-situ regeneration of nano-ITO powder[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123104.
- [73] 汪坤喆. ITO 透明导电薄膜结构调控及性能研究[D]. 桂林电子科技大学, 2023.
- [74] Dong L, Chen Yd, Zhu Gs, et al. Highly (400) preferential ITO thin film prepared by DC sputtering with excellent conductivity and infrared reflectivity[J]. *Materials Letters*, 2020, 260: 126735.
- [75] 彭寿, 蒋继文, 李刚等. 直流磁控溅射工艺对 ITO 薄膜光电性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(07): 987-994.
- [76] Wang Mengxiao, Wang Guanghong, Gong Wenbo, et al. Influence of In_2O_3 : SnO_2 films at different sputtering power on efficiency and stability of heterojunction solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 253: 112229.
- [77] 廖杨芳, 谢泉. 溅射功率和溅射时间对 Mg_2Si 纳米晶薄膜结构和电阻率的影响[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(09):1675-1680.
- [78] Marciel Alice, Graça Manuel, Bastos Alexandre, et al. Molybdenum oxide thin films grown on flexible ITO-coated PET substrates[J]. *Materials*, 2021, 14(4): 821.
- [79] Zhao Mingjie, Zhang Jinfa, Huang Qihui, et al. Effect of working pressure on Sn/In composition and optoelectronic properties of ITO films prepared by high power impulse magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2022, 196: 110762.
- [80] Yang Shumin, Sun Benshuang, Liu Yang, et al. Effect of ITO target crystallinity on the properties of sputtering deposited ITO films[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6342-6350.
- [81] 马立云, 汤永康, 鲍田等. 宽谱增透双层 TiO_2 - SiO_2 / SiO_2 薄膜的制备与性能[J]. *材料导报*, 2019,33(S2): 161-164.
- [82] 吴唯正, 黄粤夷, 陈爱英. TiO_2 / SiO_2 /GQDs 双层增透膜的制备及其在太阳能板中的应用[J]. *有色金属材料与工程*, 2021, 42(05): 1-7+14.
- [83] Chen Kunneng, Hsu Chaoming, Liu Jing, et al. Investigation of antireflection Nb_2O_5 thin films by the sputtering method under different deposition parameters[J].

Micromachines, 2016, 7(9): 151.

[84] Singh Jaspal, Khan Saifa, Shah J, et al. Nanostructured TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic applications[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 953-961.

[85] Gürakar Sibel, Ot Hakan, Horzum Seyda, et al. Variation of structural and optical properties of TiO₂ films prepared by DC magnetron sputtering method with annealing temperature[J]. Materials Science and Engineering: B, 2020, 262: 114782.

攻读硕士学位期间取得的科研成果

1、发表论文

- [1]. 刘祖一, 徐文正, 杨旭等. 基底温度对射频磁控溅射 PI 基 ITO 薄膜的影响[J]. 微纳电子技术, 2023,60(06):965-970.
- [2]. Yang Xu, Bismark Sarkodie, **Liu Zuyi**, et al. Zeolitic imidazolate framework-8 modified bacterial cellulose/sodium alginate composite aerogel for efficient removal of tetracycline hydrochloride[J]. Journal of Industrial Textiles, 2023, 53: 15280837231204374.

2、申请专利

- [1]. 刘祖一, 凤权, 徐文正, 武丁胜, 杨旭, 汪邓兵, 史家润, 卢业能, 阮智文, 许召辉. 一种透明导电柔性薄膜的制备方法. (实审, 专利号 202311419791.7)
- [2]. 徐文正, 刘祖一, 汪贤智, 史家润, 宋灵晟, 方冰颖, 李志豪, 许之涵. 一种电磁屏蔽自清洁结构色面料及其制备方法. (受理, 专利号 202311512639.3)
- [3]. 赵磊, 凤权, 周堂, 刘祖一, 王伟, 丁程, 杨旭, 汪邓兵. 一种功能性中空复合纤维膜及其制备方法和应用. (实审, 专利号 202211615124.1)
- [4]. 徐文正, 史家润, 汪帝, 武丁胜, 毛泽, 刘祖一, 凤权. 一种兼具高灵敏度和宽响应范围的超疏水柔性应变传感器的制备方法. (实审, 专利号 202311343140.4)

3、个人荣誉

- [1]. 2021-2022 学年校级优秀学生干部
- [2]. 2021 年 12 月, 第五届中国纺织类高校大学生创意创新创业大赛二等奖 (排名第一)
- [3]. 2021 年 12 月, 全国纺织高校先进印染技术创新大赛 (组别: 硕博) 三等奖 (排名第四)
- [4]. 2021 年 12 月, 第十届芜湖大学生专利创新创业大赛优秀奖 (排名第二)
- [5]. 2022 年 5 月, 安徽工程大学“大学生讲思政课”比赛二等奖 (排名第一)
- [6]. 2023 年 9 月, 第九届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛 (高教主赛道) 研究生创意组二等奖 (排名第五)

4、参与项目

- [1]. 2021 年 参与芜湖市核心技术攻关项目《柔性大尺寸低阻触控显示薄膜研发

及应用》

[2]. 2022 年 参与横向课题《航空航天显示电容触摸屏用高聚物基透明导电膜设计开发》

[3]. 2022 年 参与横向课题《基于磁控溅射技术 PET 基柔性低阻触控显示薄膜研发》

[4]. 2022 年 参与安徽省高等学校科学研究项目（自然科学类）重点项目《生化尾水中重金属离子深度处理关键技术研究与应用》

[5]. 作为主要参与人，参与制定中航华东光电有限公司企业标准《ZHD-D25601 型透明导电薄膜产品规范》

致谢

甲辰龙年，孟夏时分，落笔为章，于此终篇。三载光阴，学海泛舟，至此今朝，回首岁月。学业将成，思绪万千，感谢众恩，铭记心间。

首谢恩师，教授凤权，君子如珩，纓纓有容。承恩师之教，余得以攀登学术之峰；沐恩师之照，余得以寻觅处事之理。恩师治学严谨，一丝不苟，明治学之真谛；学识广博，胸藏万卷，使余受益匪浅。愿恩师桃李天下，春华秋实，硕果累累。

次谢父母，恩重如山，养育之恩，孝敬不渝。父母之爱，如阳光照耀，温暖余身。父母之教，如春风化雨，滋润余心。感激父母养育之恩，感恩父母教诲之德。愿父母身体健康，幸福快乐，笑口常开。

三谢尊师，教授文正，博览群书，有容乃大。再谢同门，师兄丁胜，勤学潜习，砥砺前行。与诸同门，相识相遇，受教于恩师及诸位尊师，共研讨，同进步。愿来日之路，仍携手并进，再谱新篇。

古人有云：人近贤则操雅，玉近身则质清。幸有诸君为伴，余不至研学冷寒。三年寒暑，承蒙关照，教诲帮助，终生难忘。愿诸君皆能在人生之途，勇攀极顶，扶坚韧之志，怀坚定之念，共撰辉煌之篇，耀梦想之光！