

文章编号: 1004-0609(2005)01-0094-06

溶胶-凝胶提拉法制备 ITO 透明导电膜^①

陈世柱, 李 晶

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用溶胶-凝胶(sol-gel)法, 利用自制的提拉实验设备于石英玻璃片上制得了 ITO(indium tin oxide)透明导电薄膜, 并就薄膜的物相结构、微观组织、导电性能及透光性等进行了研究分析。结果表明: 薄膜的方电阻和透光性与提拉速度、提拉次数、热处理温度、冷却方式及 Sn 原子掺杂量等因素有关。当 Sn 原子掺杂量为 12.5% (质量分数)、提拉速度为 80 mm/min、经 5 次提拉且每次提拉后经 550 ℃热处理(炉外空冷)而最终制得的 ITO 薄膜的方电阻为 110 $\Omega/\square$, 透光率可达 90% 以上。用溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜具有工艺简单可控, 成本较低且宜于大面积成膜等优点。

关键词: sol-gel 法; 提拉; ITO 膜; 透明; 导电

中图分类号: TG 174.45

文献标识码: A

SoI-gel dip-coating technique for preparation of ITO thin film

CHEN Shi-zhu, LI Jing

(School of Materials Science and Technology, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The ITO(Indium tin oxide) thin films were prepared by sol-gel method on the quartz glass slices to be clipped by a lab-scale dip-coating equipment. The structure properties and the physical properties (electrical resistance and transmittance) of the films were investigated by XRD, SEM, IR four-probe method and UV-VIS spectrometer. The experimental results indicate the possibility to prepare transparent and conductive ITO films by sol-gel dip-coating technique. The resistance and transmissivity of films is related to the tin atoms volume to be adulterated, dip-coating speed, heat treatment temperature, et al. The resistance of the ITO films is 110 $\Omega/\square$ and the transmissivity is above 90% at the visible light area when tin atoms content in the sample is 12.5% (mass fraction), the dip-coating speed is 80 mm/min and the heat treatment temperature is 550 ℃ in the technique condition. It will be convenient for preparation of large area ITO films by sol-gel dip-coating technology in low cost.

Key words: sol-gel technique; dip-coating; indium tin oxide film; limpidity; conducting electricity

目前, 由于 ITO 薄膜具有良好的透光性、导电性及防紫外线的特性而在薄膜晶体管 (TFT)、平板液晶显示 (LCD)、光生伏打器件中的有源和无源组元、红外辐射反射热镜及太阳能电池等方面获得了广泛应用^[1-4]。ITO 薄膜的制备方法很

多^[5-7], 目前应用最广的成熟工艺有磁控溅射法、激活反应蒸发法以及化学气相沉积法等, 其中磁控溅射法已成为工业制备 ITO 透明导电薄膜的最重要的生产工艺, 但采用磁控溅射法因首先要制备出高纯纳米尺度的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合粉体 (ITO 纳米

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59972004)

收稿日期: 2004-04-09; 修订日期: 2004-10-15

作者简介: 陈世柱 (1946-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 陈世柱, 教授; 电话: 0731-8879688; E-mail: cus_csz@yahoo.com.cn

粉) 材料, 然后需制得高密度的 ITO 靶材, 最后利用专门的磁控溅射设备才能使得在基体材料上制得 ITO 薄膜, 由于工艺过程复杂, 工艺条件苛刻以及废靶率高等, 所以成本较高。另一方面, 随着汽车风挡及民用建筑玻璃对化雪、除雾及防紫外线等功能的需求日增, 以较低的成本生产出大面积的 ITO 膜已成为人们关注的新课题, 而由于磁控溅射法在设备条件方面的限制, 所以并不宜于大面积 ITO 膜的制备。近年来, 一种用 sol-gel 提拉法^[8-13] 制备 ITO 透明导电膜的新工艺受到人们的广泛关注。如加拿大的 Djaoued 等^[9] 采用 sol-gel 工艺制得了方电阻为 100 $\Omega/\square$ 的 ITO 透明导电膜; 法国的 Daourdi 等^[10] 用高分辨率透射电镜对以 sol-gel 提拉法制得的 ITO 膜的微观组织进行了深入的研究分析, 薄膜侧向各层的微观组织清晰可见。sol-gel 提拉法与其他方法相比, 具有工艺简单可控, 成本较低且宜于大面积成膜等优点, 因而具有广泛的应用前景。

本文作者采用溶胶-凝胶法、利用自制的提拉实验设备制得了方电阻为 110 $\Omega/\square$, 透光率可达 90% 以上的 ITO 透明导电薄膜, 并对影响薄膜的导电及透光性能的提拉速度、提拉次数及 Sn 掺杂量等因素进行了分析讨论。

1 实验

1.1 溶胶的配制

将精铟(纯度 99.99%) 置于烧杯中, 然后按铟与硝酸的摩尔比为 1.2 : 1 的比例加入浓度为 7 mol/L 的稀硝酸, 再于恒温磁力搅拌器上使铟溶解(溶液温度控制在 60 $^{\circ}\text{C}$ 左右, pH 值约为 2.0)。待铟完全溶解后, 将溶液过滤、蒸发, 最后结晶出硝酸铟晶体。将获得的硝酸铟晶体又溶入乙酰丙酮中得棕黄色乙酰丙酮铟溶胶(控制溶胶中 In^{3+} 含量约为 0.17 mol/L); 将氯化锡溶入乙醇中, 再将此溶液按一定的配比加入到乙酰丙酮铟溶胶中, 使其混合均匀, 最后得到掺有 Sn 元素的稳定溶胶。将经清洗、干燥处理过的玻璃片(石英玻璃)夹持于提拉设备上, 然后多次进行浸胶—干燥—烧结处理而制得透明薄膜。图 1 所示为用 sol-gel 法制备 ITO 薄膜的工艺流程框图。

1.2 提拉制膜

提拉过程是在自制的提拉实验设备上进行的, 其基本结构如图 2 所示。一减速箱的输入轴与可调

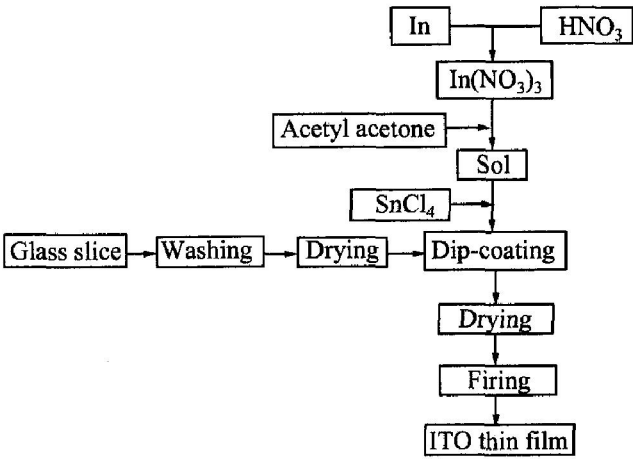


图 1 用 sol-gel 提拉法制备 ITO 薄膜的工艺流程

Fig. 1 Flow diagram of sol-gel dip-coating technique for preparation of ITO films

速电机相联, 输出轴与导轮相联; 在导轮上系有一拉线, 此拉线绕过定滑轮拴住一夹具。当电机正、反转时, 其拉线可牵动夹具作上下运动, 运动的速度可通过对电机的调速予以控制。

将经清洗、干燥处理过的石英玻璃基片夹于夹具上, 将盛有已制备好的溶胶的烧杯置于夹具正下方。开启电机使玻璃基片垂直下移直至伸入溶胶设定的深度, 稍停后, 再使玻璃基片上移至提出溶胶液面, 则于基片表面浸上了一层均匀透明的胶膜。将此已浸胶的玻璃片利用红外灯使其烤干, 最后置于电阻炉中进行热处理, 这样就完成了 1 次提拉制膜过程。

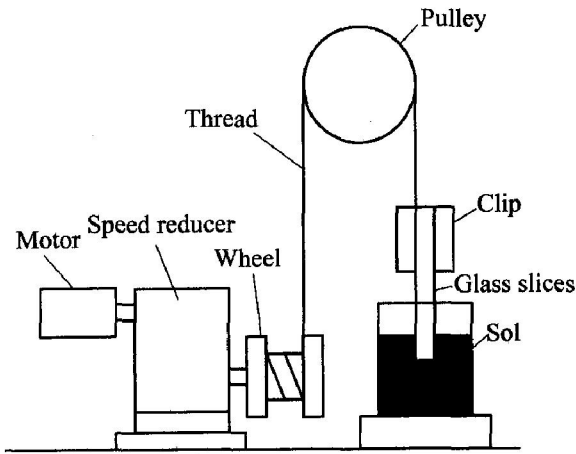


图 2 提拉实验设备示意图

Fig. 2 Schematic of lab-scale dip-coating device

2 结果与讨论

2.1 物相结构

将制得的薄膜在 SIMENS - D500 型 X 射线衍

射仪上进行物相结构分析。图 3 所示为 Sn 掺杂量为 12.5% (质量分数)、提拉速度为 80 mm/min、经 5 次提拉及热处理温度为 550 ℃(保温 1 h, 炉外空冷) 工艺条件下制得薄膜的 X 射线衍射谱。分析表明, 该谱线为 In_2O_3 晶体的衍射谱线。再对薄膜进行了能谱分析, 图 4 所示为薄膜的 EDS 谱。该谱证实了薄膜中 Si、In 和 Sn 元素的存在, 其中 Si 是石英玻璃的主要成分, 有可能由于扩散而与薄膜中的 In_2O_3 发生了化学结合而形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{In}$ 键, 而看不到其特征峰(如 SnO_2 、 SnO), 表明 Sn 元素已溶入 In_2O_3 晶格中形成了固溶体, 这是符合 ITO 的物相特征的^[14]。此外, 应用 Sherrer 公式由 X 射线衍射结果可估算出 ITO 膜的平均晶粒尺寸为 20 nm 左右。

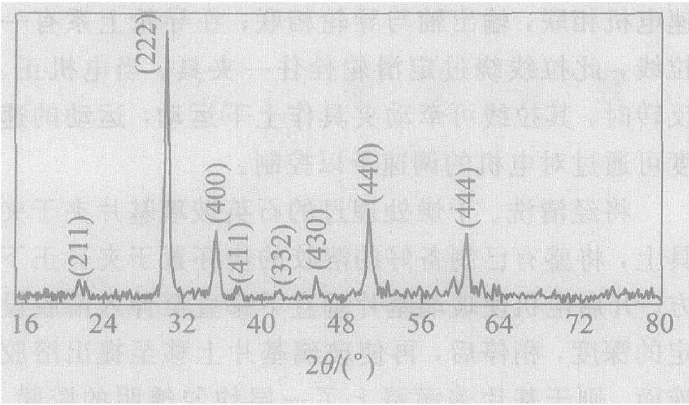


图 3 膜的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of film

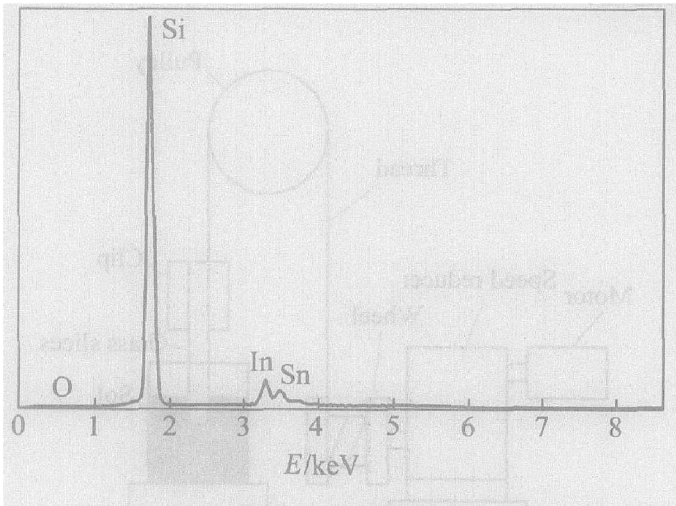


图 4 膜的 EDS 谱

Fig. 4 EDS spectra of film

2.2 导电性

导电性是衡量薄膜品质的功能性指标, 通常测膜的方电阻 $R_{\square}$ 的大小。

2.2.1 提拉速度对薄膜方电阻的影响

表 1 列出了 Sn 掺杂量为 12.5%、经 5 次提拉

及热处理温度为 550 ℃(保温 1 h, 炉外空冷) 工艺条件下以不同提拉速度制得的 ITO 薄膜的电阻值。

表 1 不同提拉速度下薄膜的电阻

Table 1 Resistance of film under different dip-coating speed

Dip-coating speed/ (mm · min ⁻¹)	$R_{\square}/(\text{k}\Omega \cdot \square^{-1})$
30	0.11
80	0.17
150	0.20
210	0.25

从表 1 可见, 提拉速度越慢, 膜电阻越小, 这应是由于提拉速度较快时, 溶胶对基体的润湿不易完全, 连续性差, 胶膜欠均匀及浸胶量不足而使得膜厚较薄等因素引起的。

2.2.2 提拉次数对薄膜方电阻的影响

图 5 所示为 Sn 掺杂量为 12.5%、提拉速度为 80 mm/min 及热处理温度为 550 ℃(保温 1 h, 炉外空冷) 工艺条件下以不同提拉次数制得的 ITO 薄膜的电阻随提拉次数的变化。由图可见, 薄膜方电阻随提拉次数的变化是非线性的, 且在前 3 次镀膜过程中, 提拉次数对薄膜方电阻的影响很大, 而随着提拉次数的增加, 这种影响逐渐降低。前几次随着提拉次数的增加, 薄膜的方电阻显著降低是很显然的, 因为接近基体玻璃浸涂的膜, 尤其是第一层膜, 由于溶胶对基体玻璃不可能完全浸润, 故膜中的大量微观缺陷与空洞被后浸的胶膜所填补而对膜电阻的影响十分明显; 之后的几层, 因胶膜中的微观缺陷与空洞已基本补平, 而随提拉次数的增加虽

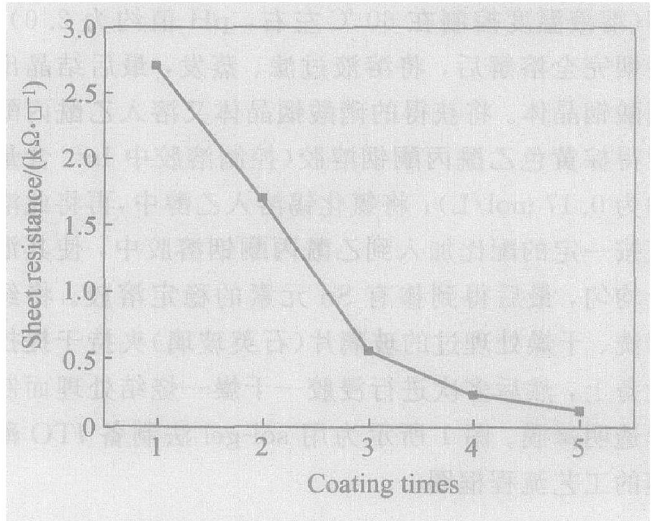


图 5 薄膜电阻随提拉次数的变化

Fig. 5 Variation of resistance of films with dip-coating times

能因膜增厚而增大了导电面积, 但因此而引起膜电阻降低的幅度不会很明显, 以至方电阻曲线逐渐平缓。

2.3 透光率

透光率是衡量 ITO 膜的品质的另一重要的功能性指标。透光率的测定是在 TU-1800SPC 型紫外可见分光光度计上进行的。

图 6 所示为 Sn 掺杂量为 12.5 %、提拉速度为 80 mm/min, 热处理温度为 550 ℃及炉外空冷工艺条件下, 所制薄膜的透光率随提拉次数的变化。由图可见, 经 1 次提拉的, 波长在 450~ 1 000 nm 可见光范围内的透光率在 90% 以上; 经 5 次提拉的, 波长在 400~ 470 nm 可见光范围内的透光率在 90% 以上, 波长在 470~ 1 000 nm 可见光范围内的透光率在 80% 以上; 检测数据基本反映出透光率随膜厚而变的规律。

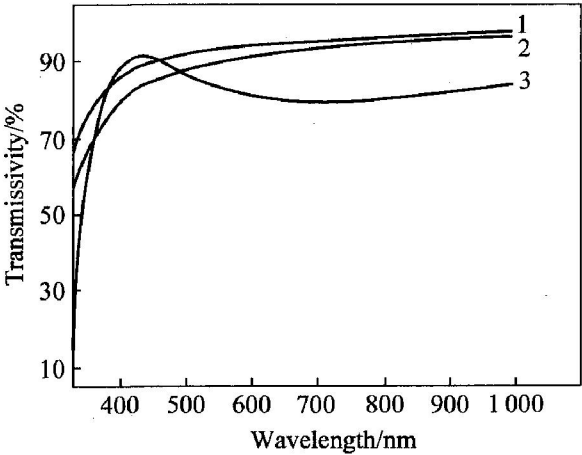


图 6 薄膜的透光率随提拉次数的变化

Fig. 6 Variation of transmissivity of films with dip-coating times
1—1 times; 2—3 times; 3—5 times

根据光透过原理^[15, 16], 光强度 I 随厚度的变化符合指数衰减规律, 即

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \tag{1}$$

式中 α 为光吸收系数, 其值取决于材料的性质和光的波长; x 为光传播的距离, 在这里, 可视石英玻璃能完全透过可见光, 故式中的 x 就是薄膜的厚度; I_0 为被测材料表面(即 $x = 0$) 处的光强度。

图中出现部分有偏离理论透光率的现象(如提拉 5 次的透光率在 360~ 480 nm 光区高过于提拉 2 次的)可能是由于随着提拉次数的增加, 薄膜缺陷、晶界等处的成分不均匀性也随之增加等原因而影响了光吸收系数 α 的改变。

另一方面, 由图 6 可见, 提拉 5 次制得的薄膜对于波长在 280~ 320 nm 之间的紫外线的透光率约在 15% 以下, 即对紫外线的吸收率大于 85%, 这说明 ITO 薄膜具有良好的防紫外线功能。

2.4 微观组织

将 Sn 掺杂量为 12.5 %、提拉速度为 80 mm/min, 经 5 次提拉、热处理温度为 550 ℃及炉外空冷工艺条件下所制 ITO 膜在 KYKY-Am-ray2800 型扫描电镜上进行了 SEM 分析。图 7 所示为 ITO 透明导电薄膜的正面微观组织的 SEM 照片, 而图 8 所示为膜的侧面 SEM 照片。由图 7 可见, 溶胶基体上成膜较均匀, 无空洞、气泡等大面积的宏观缺陷的存在; 而由图 8 可见膜的厚度在 220~ 300 nm 之间。

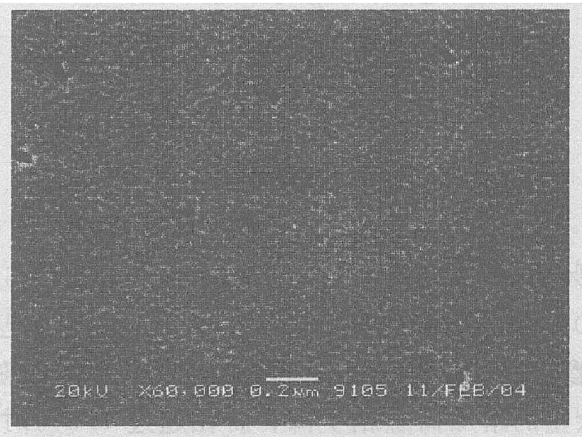


图 7 ITO 透明导电膜的正面 SEM 像

Fig. 7 SEM image of obverse of ITO film

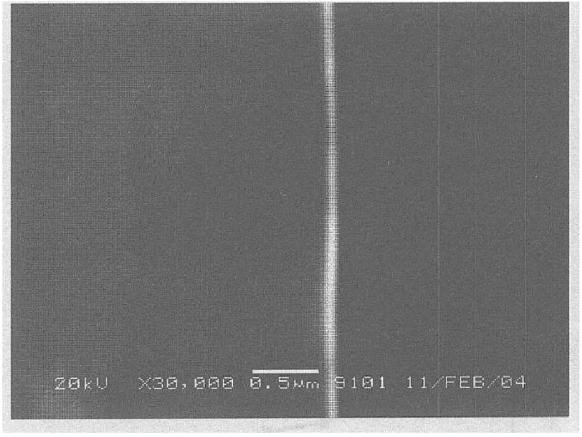


图 8 ITO 透明导电膜的侧面 SEM 像

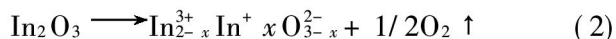
Fig. 8 SEM image of cross section of ITO film

3 掺 Sn 量对 ITO 薄膜导电性的影响

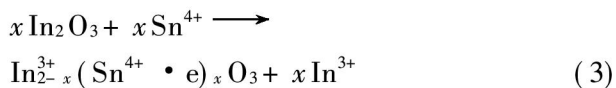
3.1 ITO 薄膜的导电机理

In_2O_3 薄膜的本征态是不导电的, 而 ITO 薄膜

是因 In_2O_3 中氧空位的出现及 Sn^{4+} 的掺杂而具有导电性的。其中氧空位是在热处理过程中 In_2O_3 的部分氧离子 O^{2-} 脱离原晶格,留下的电子使部分高价的内离子 In^{3+} 变为低价的 In^+ 而形成的,氧离子空位相当于一个带正电荷的中心,能束缚电子。被束缚的电子处于氧离子空位上,为邻近的 In^{3+} 所共有,它的能级距导带很近,当受激发时该电子可跃迁到导带中,因而具有导电性。形成氧空位的反应式为



而 Sn 掺杂后,因 Sn^{4+} 和 In^{3+} 的半径接近,很容易取代 In_2O_3 中 In^{3+} 的位置而形成替位固溶体。为保持电中性,易变价的 Sn^{4+} 将俘获一个电子而变成 Sn^{3+} ,故 Sn^{4+} 的存在是载流子的主要来源之一,是提高 ITO 薄膜载流子(自由电子)、降低电阻率的另一主要途径。其掺杂反应式为



3.2 不同掺 Sn 量对 ITO 薄膜方电阻的影响

图 9 所示为 Sn 与 In 摩尔比分别为 0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%、12.5%、15.0%、17.5% 及 20.0% 时 ITO 对薄膜方电阻的影响。由图可见,在 Sn 掺杂量小于 7.5% 时,ITO 薄膜的方电阻随 Sn 掺杂量的增加而急剧下降;而在超过 7.5% 时,随 Sn 掺杂量的增加变化缓慢;当 Sn 掺杂量为 12.5% 时,对应着一个最小值(0.11 k $\Omega/\square$);Sn 掺杂量从

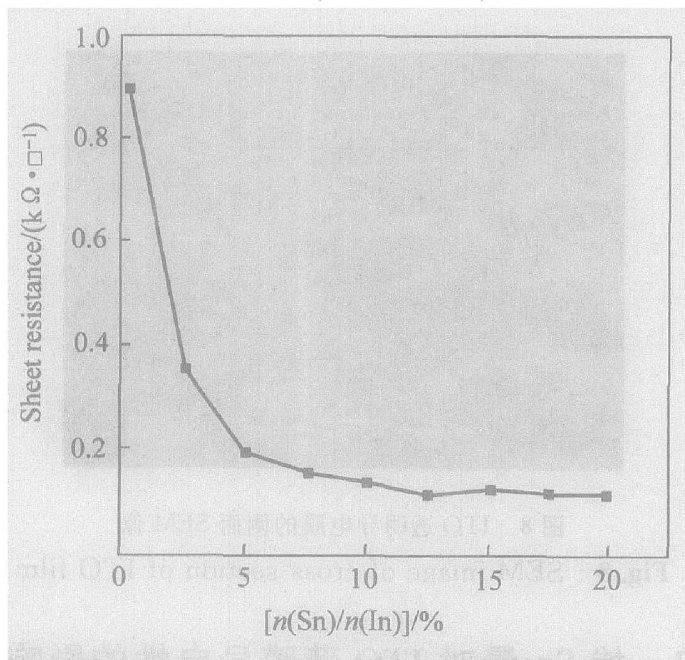


图 9 不同 Sn 掺杂量对 ITO 薄膜方电阻的影响

Fig. 9 Effect of different tin contents on resistance of ITO films

12.5% 增加到 15% 时,方电阻呈现出略为增大的趋势,但此后又有所下降。

在 Sn 掺杂量较小时,薄膜随 Sn 原子的增加,自由电子数增多,载流子浓度迅速增大而表现为电阻值急剧下降;而当 Sn 掺杂量超过一定值(12.5%)后,由于施主离子在晶界的分离,而使得电阻值略为增大。

4 结论

1) 用 sol-gel 提拉法制备出了 ITO 透明导电薄膜,薄膜较均匀,无空洞、气泡等大面积宏观缺陷。

2) 在 Sn 掺杂量为 12.5% (质量分数)、提拉速度为 80 mm/min、提拉 5 次、每次经 550 °C 热处理及炉外空冷工艺条件下制得的 ITO 薄膜的方电阻为 110 $\Omega/\square$ 。

3) ITO 薄膜的透光率主要与薄膜厚度有关,经 5 次提拉的 ITO 薄膜的透光率可高达 90% 以上。

4) ITO 薄膜对紫外线的吸收率大于 85%,因而具有良好的防紫外线功能。

REFERENCES

- [1] 王建恩,王运涛,王 军,等. 三氧化二锡基透明导电薄膜光、电特性研究[J]. 功能材料, 1995, 26(2): 141 - 146.
WANG Jian-en, WANG Yun-tao, WANG Jun, et al. Study of optical and electrical properties of IO & ITO films[J]. Functional Materials, 1995, 26(2): 141 - 146.
- [2] 史月艳,潘文辉,殷志强. 氧化锡锡(ITO)膜的光学及电学性能[J]. 真空科学与技术, 1994, 14(1): 35 - 40.
SHI Yue-yan, PAN Wen-hui, YIN Zhi-qiang. The optical and electrical properties of the ITO films[J]. Vacuum Science and Technology, 1994, 14(1): 35 - 40.
- [3] 文 友. 锡锡氧化物薄膜的生产、应用与开发[J]. 稀有金属与硬质合金, 1997(3): 56 - 59.
WEN You. Production, applications and outlook[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1997(3): 56 - 59.
- [4] 胡丙森,王剑峰,马春华,等. 液晶显示器用 ITO 透明导电膜技术现状[J]. 真空科学与技术, 1995, 15(2): 135 - 139.
HU Bing-sen, WANG Jian-feng, MA Chun-hua, et al. Present situation of the technology of ITO trans-

- parent conductive films applied in liquid crystal display [J]. Vacuum Science and Technology, 1995, 15(2): 135 - 139.
- [5] Utsumi K, Matsunaga O, Takahata T. Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target[J]. Thin Solid Films, 1998, 334: 30 - 34.
- [6] 周之斌, 张亚增, 张立昆, 等. 光电器件用铟锡氧化物 ITO 薄膜的制备及特性研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 1995, 18(2): 66 - 69.
- ZHOU Zhǐ-bing, ZHANG Yā-zeng, ZHANG Lǐ-kun, et al. Preparation and investigation of indium tin oxide films used on photoelectronic device[J]. Journal of Anhui Normal University(Natural Science), 1995, 18(2): 66 - 69.
- [7] 程珊华, 李育峰, 宁兆元. 在有机玻璃基底上制备 ITO 透明导电膜[J]. 微细加工技术, 1996(2): 54 - 57.
- CHEN Shān-hua, LI Yù-feng, NING Zhào-yuan. ITO thin film deposition on polyalkylmethacrylate substrate [J]. Microfabrication Technology, 1996(2): 54 - 57.
- [8] Cantalini C, Wlodarski W, Sun H T, et al. Investigation on the cross sensitivity of NO₂ sensors based on In₂O₃ thin films prepared by sol-gel and vacuum thermal evaporation[J]. Thin Solid Films, 1999, 350: 276 - 282.
- [9] Djaoued Y, Vu H P, Badilescu S, et al. Sol-gel prepared ITO films for electrochromic systems[J]. Thin Solid Films, 1997, 293: 108 - 112.
- [10] Daoudi K, Canut B, Blanchin M G, et al. Tin-doped indium oxide thin films deposited by sol-gel dip-coating technique[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 21: 313 - 317.
- [11] Gurlo A, Ivanovskaya M, Pfau A, et al. Sol-gel prepared In₂O₃ thin films[J]. Thin Solid Films, 1997, 307: 288 - 293.
- [12] Goebbert C, Gasparro G, Krajewski T, et al. Influence of the layer morphology on the electrical properties of sol-gel transparent conducting oxide coatings [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19: 435 - 439.
- [13] Imai H, Tominaga A, Hirashima H. Ultraviolet-laser-induced crystallization of sol-gel derived indium oxide films[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13: 991 - 994.
- [14] 陈世柱, 尹志民, 黄伯云. 用喷雾燃烧法制备 ITO 纳米级粉末的研究[J]. 有色金属, 2000, 52(2): 88 - 90.
- CHEN Shǐ-zhu, YIN Zhǐ-mín, HUANG Bǎi-yun. Study on atomizing-combustion technique for nanosized ITO powder[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(2): 88 - 90.
- [15] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1994. 253 - 255.
- LIU Èn-ke, ZHU Bǐng-sheng, LUO Jǐn-sheng. Semiconductor Physics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1994. 253 - 255.
- [16] 潘笃武, 贾玉润, 陈善华. 光学[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1997. 75 - 79.
- PAN Dǔ-wu, JIA Yù-rùn, CHEN Shān-hua. Optics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1997. 75 - 79.

(编辑 陈爱华)