



基于溶胶-凝胶法的 ITO 透光导电膜制备

刘杰, 杨斌

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要 以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 用乙酰丙酮作溶剂, 掺加 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (锡物质的量比为 10:1) 制得溶胶, 以石英玻璃为基体用提拉法制得 ITO 膜, 与已有制备方法相比, 试样每次提拉后都经过 500 °C 的退火处理, 循环 5 次。利用表面轮廓仪、原子力显微镜、X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计和四探针测试仪对所制样品的厚度、形貌结构和光电性能进行测试表征。实验结果表明, 制备的 ITO 膜导电性能好, 在可见光范围内透光率高, 电阻率约为 $5.625 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 透光率为 90% ~ 95%。

关键词 ITO 膜; 溶胶-凝胶; 透光性; 导电性

中图分类号: O 484.4 文献标志码: A

Preparation of conductive and transparent ITO film by sol-gel technique

LIU Jie, YANG Bin

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract The ITO film was prepared using $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ as the primary material and acetylacetone as the solvent, adding $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with the mol ratio In:Sn was 10:1, using quartz glasses as the substrates. comparing with the existing techniques, the samples in this paper were annealed at 500 °C after each dip-coating, cycling for 5 times. The samples' thickness, morphology structure and performance of conductive and transparent were tested by surface profile ceremony (SPC), atomic force spectrometry (AFM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectrophotometer and four-point-probe ceremony. The experimental results show that the ITO films prepared by this method have good conductivity and high transmittance in the range of visible light with a resistivity of $5.625 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and a transmittance of 90% ~ 95%.

Key words ITO film; sol-gel; transparent; conductive

随着信息技术和光电产品的飞速发展, 掺锡氧化铟 (Indium Tin Oxide 简称 ITO) 透明导电薄膜以其优异的光电性能、良好的化学稳定性和独有的半导体特性, 受到愈来愈广泛的关注, 已在平面显示 (液晶显示器、有机电致发光显示器)、太阳能电池、传感器、功能性玻璃和军事航空等领域得到广泛应用^[1-3]。

制备透光导电膜材料的方法有很多, 包括磁控溅射法^[4-6]、化学气象沉积法^[7]、阴离子电镀法^[8]、离子束溅射法^[9]、脉冲激光沉积法^[10]和溶胶-凝胶法^[11-15]等, 其中最为成熟的方法是磁控溅射法, 已广泛应用于工业生产, 但由于该法需要高纯度的粉

体、高密度的 ITO 靶材、复杂昂贵的工艺设备和苛刻的工艺条件, 使其生产成本大大提高。其他几种方法基本处于实验室阶段, 还没有实现完全意义上的产业化。溶胶-凝胶法作为 20 世纪 80 年代兴起的一种新技术, 以其简单的工艺设备、可大面积成膜、易于产业化生产等优势在众多 ITO 膜的制备方法中脱颖而出, 发展前景非常广阔。用溶胶-凝胶法在玻璃以外的其他基体 (包括柔性材料和纤维材料等) 上制备 ITO 膜也有崭新的前景, 尤其在非平面的纤维材料上沉积透光导电 ITO 膜, 进而开发新型功能纤维材料, 研究智能发光等高科技纤维产品更是前景

诱人。目前国外对这方面的研究已有很多,国内相对少一些,所制备的 ITO 膜的光电性能与国外相比还有一定差距,相关的 ITO 产品主要还依靠进口。因此,采用溶胶-凝胶工艺制备光电性能优异的 ITO 膜还有待进一步的研究。

本文采用溶胶-凝胶提拉法,以无机盐为主要原料,优选一种工艺条件,以较低的生产成本和简单的生产工艺制得 ITO 膜,并对 ITO 膜的结构及性能进行了研究分析。

1 实验

1.1 实验药品和仪器

药品: $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 白色固体; $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 白色晶体; 乙酰丙酮, 分析纯, 淡黄色液体; 无水乙醇, 分析纯, 无色液体。

仪器: KGM200A 型微机控制电子万能试验机、ULE500A 型烘箱、SX2-5-12 型马弗炉、Veeco-Dektak3 型表面轮廓仪、XE-100E 型原子力显微镜、D8-Discover 型 X 射线衍射仪、Lambda900 型紫外-可见分光光度计、D41-11D/ZM 型微控四探针测试仪。

1.2 实验过程及测试

实验流程如图 1 所示。称取一定量的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙酰丙酮, 在 $60 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ 回流 3 h, 将溶于微量无水酒精的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与其混合(锡铟物质的量比为 $1:10^{[15]}$), 得到 ITO 溶胶。以石英玻璃作为基体, 用 KGM200A 型微机控制电子万能试验机进行提拉, 提拉速度 100 mm/min , 溶胶膜先在 ULE500A 型烘箱中 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 预热处理 10 min, 再放入 SX2-5-12 型马弗炉于 $500 \text{ }^\circ\text{C}^{[11]}$ 加热, 1 h 后迅速取出自然冷却, 重复提拉, 循环 5 次, 得到所需 ITO 膜。

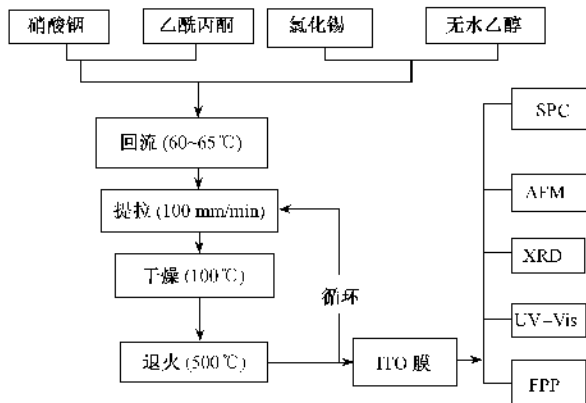


图 1 实验流程图

Fig.1 Flow-chart for preparation of ITO films

用表面轮廓仪(SPC)测试膜的平均厚度,用原子力显微镜(AFM)对膜的表面形貌结构及粒径尺寸进行测试,用 X 射线衍射仪(XRD)测得膜的晶体结构,并用谢乐公式计算颗粒的平均尺寸,膜的透光和导电性能分别用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和四探针微控测试仪(FPP)进行测试表征。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 厚度及形貌结构

用 Veeco-Dektak3 型表面轮廓仪和 XE-100E 型原子力显微镜对膜的表面形貌及粒径进行了测试表征。实验结果表明提拉 5 次后膜的平均厚度在 450 nm 左右,膜的 AFM 表面形貌图及对应的截面谱线轮廓图如图 2、3 所示。

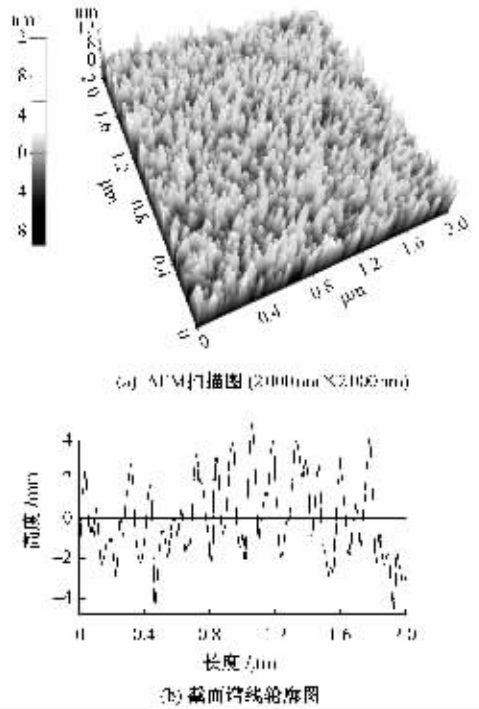


图 2 ITO 膜的 AFM 扫描图像(a)($2\,000 \text{ nm} \times 2\,000 \text{ nm}$) 及对应的截面谱线轮廓图(b)

Fig.2 AFM images ($2\,000 \text{ nm} \times 2\,000 \text{ nm}$) (a) and corresponding cross-sectional roughness line-profiles (b) of ITO films

从图 2(a)可以明显看出,膜的表面是由一些微小的颗粒聚集而成,图 2(b) 对应的截面谱线轮廓图可以看出,颗粒大小不是很均匀,粒径尺寸(2 个相邻波谷之间的距离)在 $40 \sim 60 \text{ nm}$ 范围内,最高点和最低点的垂直高度差为 10 nm 左右。从图 3(a)可以

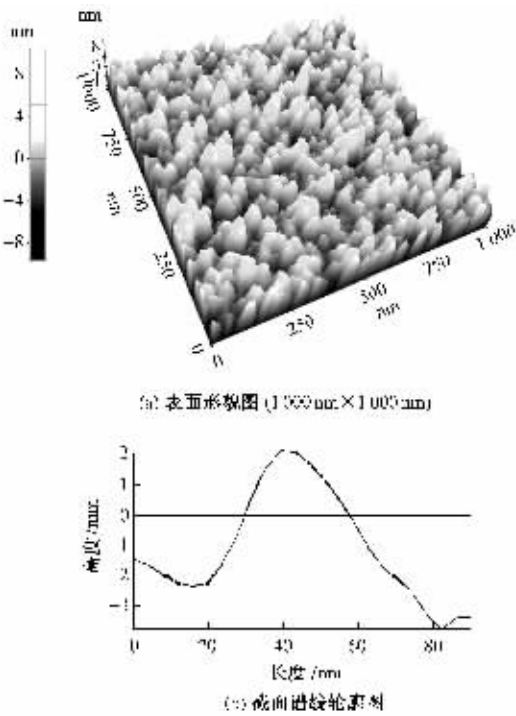


图 3 ITO 膜 AFM 扫描图像(a)(1 000 nm×1 000 nm)及选定颗粒的截面谱线轮廓图(b)

Fig.3 AFM images (1 000 nm×1 000 nm) (a) and corresponding cross-sectional roughness line-profiles to selected particle (b) of ITO films

更加清晰地看出膜表面的颗粒组成情况,从图 3(b)选定颗粒(随机)的截面谱线轮廓图可以明显看出,粒径尺寸为60 nm左右。

2.1.2 晶体结构

用 D8-Discover 型 X 射线衍射仪对 ITO 膜的晶体结构进行了测试分析,其衍射谱图如图 4 所示。

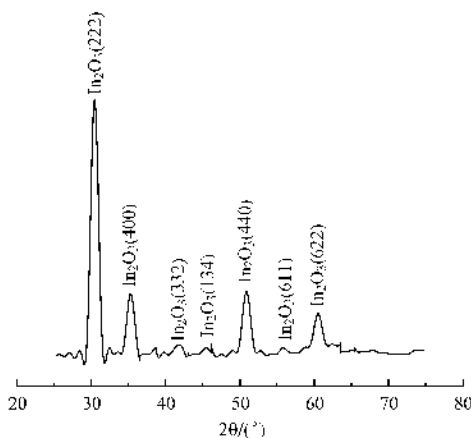


图 4 ITO 膜的 XRD 谱图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of ITO film

由图 4 可以看出,经过 5 次 500 °C 的退火处理

后,所制 ITO 膜的结晶形态已非常明显,从特征峰的晶面指数可以看出,所得 ITO 膜只存在一种晶相结构,与标准卡片 PDF # 65-3170 相吻合,为 In_2O_3 的立方铁锰矿晶系结构,从图中看不出有锡或锡化合物的衍射峰,说明锡已完全掺杂到氧化铟的立方晶格中,以替代铟离子的形式存在。由柯西公式式(1)^[16]可计算晶粒的平均尺寸 d 。

$$\frac{\beta \cos \theta}{0.89 \lambda} = \frac{1}{d} + 4 \epsilon \sin \theta \quad (1)$$

式中: β 为衍射峰的半峰宽; λ 为 X 射线的波长; θ 为衍射角; ϵ 为晶粒内部的应力。假定晶粒内部没有应力,式(1)可写成谢乐公式,见式(2)。

$$d = \frac{0.89}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

选取最强峰(222)为计算对象,则 2θ 取 30.574° ,扣除仪器宽化因素后 β 可由高斯拟合求得,数值为 0.0027 rad , λ 为 0.154 nm ,代入式中可得到 ITO 膜晶体颗粒的平均尺寸为 52 nm ,这与原子力显微镜测得的颗粒尺寸基本一致。

2.2 性能分析

2.2.1 电学性能

ITO 膜本质上是一种掺有施主杂质的半导体材料,即 n 型半导体^[17],其中的施主即为锡原子,其导电性主要依赖退火处理产生的氧空位(空穴)和锡掺杂所产生的进入导带的自由电子,这两者即为 ITO 膜的载流子,如果忽略他们的存在, In_2O_3 膜的本征态是不导电的。由对 ITO 膜的 XRD 分析表明,锡离子已不再孤立存在,而是取代了铟离子进入 In_2O_3 的晶格结构中,这样 1 个 Sn^{4+} 离子取代 1 个 In^{3+} 离子后,便会有 1 个电子进入导带,成为载流子。在 ITO 薄膜的热处理过程中,由于 In_2O_3 中的部分 O^{2-} 脱离原晶格,留下的电子使部分 In^{3+} 变为低价的 In^+ ,从而产生另外一种载流子——空穴。

以上 2 种载流子自由电子和空穴,就是 ITO 膜导电的物质基础,载流子的密度是衡量材料导电能力的重要参数,因此,ITO 膜中,自由电子和空穴的密度是影响其导电能力的重要因素。除了载流子的密度外,载流子的迁移率 μ 也是影响材料导电的主要因素,用载流子在单位电场下的迁移速度表示为

$$\mu = v/E \quad (3)$$

式中: v 为迁移速度; E 为电场强度。ITO 膜中电导率与载流子浓度和迁移率的关系可用式(4)表示:

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (4)$$

式中: n 、 p 分别为电子和空穴浓度; q 为电子和空穴

的电量; μ_n 、 μ_p 分别为电子和空穴的迁移率。从式(4)可以看出,ITO 膜的电导率与载流子浓度和迁移率都是成正比的。

实验用 D41-11D/ZM 型微控四探针测试仪对 ITO 膜的方块电阻进行了测试,其装置示意图如图 5 所示。由测试结果得到膜的平均方阻为 $125 \Omega/\square$, 代入公式 $R = \rho/d$, 其中 d 为 450 nm , 可求得膜的电阻率 ρ 为 $5.625 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

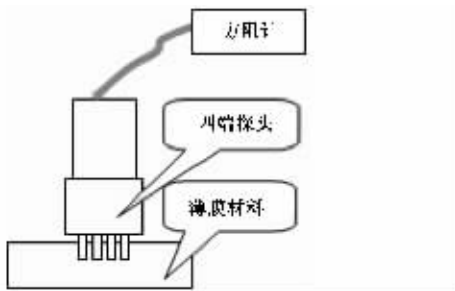


图 5 四探针方阻测试装置示意图

Fig.5 Schematic of four-point-probe method

2.2.2 光学性能

试样透光率的测定是在 Lambda900 型紫外-可见分光光度计上进行的,结果如图 6 所示。

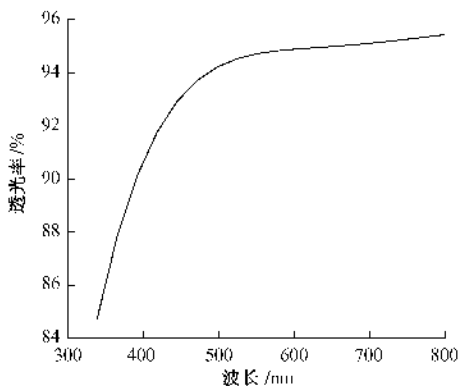


图 6 ITO 膜的透光率曲线图

Fig.6 UV-VIS optical transmittance of ITO film

从图 6 中可以看出,在紫外光波段,膜的透光率较低,这主要是因为在此区域内膜对光有一个本征吸收,只有当光子能量高于材料的禁带宽度时才会出现本征吸收,因此,存在一个短波吸收限波长 λ_c ^[18], 即

$$\lambda_c = \frac{hc}{E_g} \quad (5)$$

式中: h 为普朗克常数; c 为光速; E_g 为材料的禁带宽度。因为 ITO 膜有较小的禁带宽度,所以其短波吸收限波长较长,从图中可以看出,当波长小于 380 nm 时,膜对光的吸收较强,因此透光率极低。在

可见光范围内,因为膜对光的吸收主要来自于自由载流子的吸收,吸收的幅度极小,因此膜表现为较高的透光率,由图可以看出其在可见光($380 \sim 780 \text{ nm}$)范围内的透光率较高,在 $90\% \sim 95\%$ 之间。

3 结 论

以无机盐为原料,在较低的成本条件下,采用溶胶-凝胶提拉法在石英玻璃基体上成功制得了导电性较好、透光率较高的 ITO 膜,通过对各项性能的测试表明,膜的光电性能基本满足 ITO 产品的使用要求。表面轮廓仪测得膜的厚度在 450 nm 左右; AFM 照片表明,ITO 膜是由粒径在 $40 \sim 60 \text{ nm}$ 的颗粒聚集而成; XRD 分析表明,经过 5 次 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的退火处理,膜已结晶为 In_2O_3 立方铁锰矿的多晶结构,从图中看不出有锡或其化合物的特征峰,说明锡已完全掺杂到氧化铟的晶格结构中;用四探针微控测试仪测得 ITO 膜的方阻为 $125 \Omega/\square$, 转化成电阻率为 $5.625 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; 用紫外-可见分光光度计测得膜可见光范围(波长 $380 \sim 780 \text{ nm}$)内的透光率在 $90\% \sim 95\%$ 之间。

FZXB

参考文献:

[1] BETZ U, KHARRAZI O M, MARTHY J, et al. Thin films engineering of indium tin oxide: large area flat panel displays application[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 5751 - 5759.

[2] CHOPRA K L, MAJOR S, PANDYA D K. Transparent conductors: a status review [J]. Thin Solid Films, 1983, 102: 1 - 12.

[3] GRANQVIST C G, HULTAKER A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications[J]. Thin Solid Films, 2002, 411: 1 - 5.

[4] 王鸿博,赵晓燕,洪剑寒,等.PET 基纳米结构 Ag 薄膜结构及导电性能[J]. 纺织学报,2007,28(2): 52 - 55. WANG Hongbo, ZHAO Xiaoyan, HONG Jianhan, et al. Microstructure and conductivity of nano structured silver films deposited on PET fabric [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28 (2): 52 - 55.

[5] ZAHIRUL A, YOSHINORI T, KIMIHIRO S, et al. Properties of indium tin oxide films with indium tin modulation layers prepared by nanoscale controlled reactive magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1996, 279(1): 131 - 134.

[6] HIROYUKI T, TATSUO E, TATSUO Tsunoda, et al. Fabrication and characterization of ITO thin films on heat-resistant transparent flexible clay films [J]. Surface and

- Coatings Technology, 2008, 202 (29): 55 – 59.
- [7] YOUNG C P, YOUNG S K, HYUNG K S, et al. ITO thin films deposited at different oxygen flow rates on Si(100) using the PEMOCVD method [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161: 62 – 69.
- [8] ALEX J C W, KAI L C, MING H Y, et al. Effect of substrate angle on properties of ITO films deposited by cathodic arc ion plating with In-Sn alloy target [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 198: 362 – 366.
- [9] DING F L, JOW L H, IAU J J, et al. Effects of annealing on the properties of indium-tin oxide films prepared by ion beam sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192: 106 – 111.
- [10] AKIO S, TATSUH I M. Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 2002, 411: 23 – 27.
- [11] ALAM M J, CAMERON D C. Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142 – 144: 776 – 780.
- [12] DJAOUED Y, VU H P, BADILESCU S, et al. Sol-gel-prepared ITO films for electro chromic systems [J]. Thin Solid Films, 1997, 293: 108 – 112.
- [13] 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.
- [14] RYOKO O, SHIGEYUKI S, YUTAKA S, et al. Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169 – 170: 521 – 524.
- [15] DAOUDI K, CANUT B, BLANCHIN M G, et al. Densification of In₂O₃: Sn multilayered films elaborated by the dip-coating sol-gel route [J]. Thin Solid Films, 2003, 445: 20 – 25.
- [16] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
MA Lidun. Recent X-ray polycrystalline diffraction [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [17] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998.
LIU Enke, ZHU Bingsheng, LUO Jinsheng, et al. Semiconductor Physics [M]. Xian: Xian Traffic University Press, 1998.
- [18] 卢进军, 刘卫国. 光学薄膜技术 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.
LU Jinjun, LIU Weiguo. Optics Film Technique [M]. Xian: Northwest Industry University Press, 2005.