

# 甩胶法制备 ITO 薄膜及性能研究\*

高德文 武光明 佟 帅

(北京石油化工学院, 北京 102617)

**摘 要** 采用溶胶凝胶并通过甩胶制备薄膜方法制备了 ITO 薄膜。以转速、甩胶时间、干燥温度和退火温度为参数进行正交试验,确定了甩胶法制备 ITO 薄膜的最优化条件,并对最优化条件下制备的薄膜进行了电学性能、光学性能和形貌分析。结果表明:该透明导电薄膜具有良好的导电性能及透光性能,其表面方阻为  $13 \Omega/\square$ ,可见光透过率达到了 96%。

**关 键 词** ITO 薄膜; 甩胶法; 光电性能

中图法分类号 TN304.055

锡掺杂氧化铟(ITO)薄膜是一种  $n$  型半导体材料,它具有较宽的带隙(3.5~4.3 eV),较高的载流子密度( $1.021 \text{ cm}^{-3}$ )。ITO 薄膜还具有许多其它优异的物理、化学性能,如高的可见光透过率和电导率,与大部分衬底具有良好的附着性,较强的硬度以及良好的抗酸、碱及有机溶剂能力。因此,ITO 薄膜被广泛应用于各种光电器件中,如平板显示器的电极、窗玻璃防雾发热膜、节能红外线反射膜、太阳能电池的电极、太阳光热器的选择性投射膜、光波选择器、保护涂层、气体传感器<sup>[1-4]</sup>、现代战机和巡航导弹窗口等<sup>[5]</sup>。

ITO 薄膜有很多种制备技术,包括化学气相沉积(CVD)、激光脉冲沉积(PLD)、喷雾热分解法、真空蒸发镀膜、溶胶-凝胶(Sol-Gel)技术、微波 ECR 等离子体反应蒸发沉积和磁控溅射沉积等<sup>[6-7]</sup>。

目前实验研究中制备 ITO 薄膜多采用直流磁控溅射镀膜,但由于采用该法镀膜需要高密度和高纯度的靶材、昂贵的溅射设备,成本较高。故笔者采用溶胶凝胶并通过甩胶制备薄膜方法制备 ITO 透明导电薄膜,该办法具有成本低,工艺简单,并且具有成膜均匀性好等优点。

为了进一步降低薄膜表面方阻,以获得高质量的 ITO 薄膜,通过正交实验探讨了转速、甩胶时间、干燥温度、退火温度等因素对表面方阻的影响,确定了甩胶法制备 ITO 薄膜的最优化条件。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、四探针仪及紫外-可见分光光度计等分析测试手段对薄膜进行了表征。

## 1 实验

### 1.1 溶胶的制备

称取适量的前驱物  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  分别溶于无水乙醇中,在常温下混合搅拌 7~8 h;加入一定的去离子水(水与铟锡盐的物质的量的比为 25),搅拌均匀相溶液;将所得溶液在常温下静置 48 h,备用。

ITO 前驱体的 TGA-DTA 热分析曲线如图 1 所示<sup>[8]</sup>,根据该热分析曲线来确定研究中衬底干燥温度和退火温度。

该实验用的是 ITO 粉体,曲线不包含 ITO 溶液中溶剂的热分解,乙醇的热分解温度很低,所以衬底干燥温度可选择为 100,150,200 °C。而退火温度选择在 400,500,550 °C。有些文献也考虑不退火时的 ITO 性能,这里也作为因素加以考虑。

### 1.2 甩胶法制膜

将清洗干净的玻璃基片置于基底上,打开吸片泵,将 ITO 溶胶均匀滴于基片上;调节可

收稿日期:2011-04-01

\*北京市教委面上项目资助,项目号:KM201110017004。

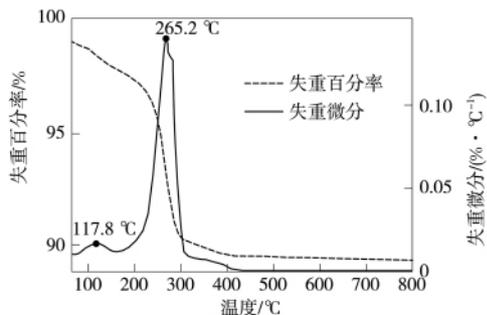


图 1 ITO 前驱体 TGA-DTA 热分析曲线

调电机转速、甩胶时间,进行甩胶实验,如图 2 所示。每次甩胶结束将基片置于可控烘箱中在一定温度下干燥 10 min,自然降至室温继续第 2 次甩胶。甩胶一定次数后,将基片置于箱式电阻炉中于一定温度下退火处理,自然降温。

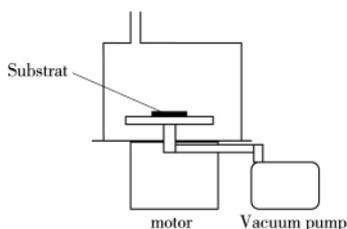


图 2 甩胶机

### 1.3 正交实验设计

选择转速、甩胶时间、干燥温度、退火温度 4 个因素进行正交实验。实验初期干燥时间均采用 10 min,甩胶次数设定为 5 次,由此得到 12 个样品。通过分析各因素对薄膜的导电性和透光率的影响,找到最佳工艺组合。

### 1.4 性能表征

薄膜的厚度用 AMBIOS XP-1 型台阶仪测试;晶体结构由 SHIMADZU XRD-7000 型 X 射线衍射仪测试;ITO 薄膜的表面微观形貌与粗糙度分别由 JSM-6330E 型场发射扫描电镜及 CSPM-4000 型扫描探针观测;紫外吸收光谱用 UNICO UV-2100 型紫外可见分光光度计测试;ITO 薄膜的电特性由 SDY-4 型四探针电阻仪检测样品方块电阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验结果分析

正交实验结果如表 1 所示。

正交实验表还列出了各因素对应每个水平的平均电阻( $e_1, e_2, e_3$ )和透光率的结果( $f_1, f_2, f_3$ ),以及各因素引起的极差  $R_1, R_2$ 。表 1 中极

表 1 正交实验表的结果及分析

实验序号	因素				方块电阻 / ( $\Omega \cdot \square^{-1}$ )	透光率 / %
	干燥温度 (A)/ $^{\circ}\text{C}$	转速(B)/ ( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	甩胶时间 (C)/s	退火温度 (D)/ $^{\circ}\text{C}$		
1	100	600	30	不退火	30	81.81
2	100	1 000	40	400	28	83.10
3	100	1 500	50	500	19	80.29
4	100	2 000	50	550	36	79.81
5	150	600	40	500	24	82.80
6	150	1 000	40	550	13	96.33
7	150	1 500	50	不退火	40	74.98
8	150	2 000	30	400	27	86.97
9	200	600	50	400	50	89.54
10	200	1 000	30	500	36	84.77
11	200	1 500	30	550	38	93.41
12	200	2 000	40	不退火	60	84.29
$e_1$	28.25	34.67	32.75	43.3		
$e_2$	26.0	25.67	31.25	35.0		
$e_3$	46.0	32.33	36.25	26.33		
$e_4$		41.0		32.67		
$R_1$	20	15.33	5	16.97		
$f_1$	81.25	84.71	86.74	80.36		
$f_2$	85.27	88.07	86.63	86.53		
$f_3$	88.0	82.89	83.21	82.62		
$f_4$		83.69		89.82		
$R_2$	6.75	5.18	3.53	9.46		

差越大表示该因素对薄膜电阻或透光率的影响越大,因此上述实验的因素对表面方阻的影响程度为: $A > D > B > C$ ,即对薄膜电阻影响因素依次是:干燥温度、退火温度、转速和甩胶时间;而对薄膜透光率影响程度为: $D > A > B > C$ ,即实验中对薄膜透光率影响因素依次是:退火温度、干燥温度、转速和甩胶时间。

由正交实验结果分析得到表面方阻最小的最佳工艺组合为:干燥温度为  $150^{\circ}\text{C}$ ,转速为  $1\,000\text{ r/min}$ ,甩胶时间为  $40\text{ s}$ ,退火温度为  $500^{\circ}\text{C}$ 。

由正交实验结果分析得到透光率最高的最佳工艺组合为:干燥温度为  $200^{\circ}\text{C}$ ,转速为  $1\,000\text{ r/min}$ ,甩胶时间为  $30\text{ s}$ ,退火温度为  $550^{\circ}\text{C}$ 。

结合薄膜的表面方阻和透光性综合分析,可以看出最佳工艺组合为:干燥温度为  $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,转速为  $1\,000\text{ r/min}$ ,甩胶时间为  $30 \sim 40\text{ s}$ ,退火温度为  $500 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 。这一结果从表 1 样品 6 可以得到验证。

### 2.2 不同退火温度对薄膜结构的影响

在影响甩胶法制备薄膜质量的诸多因素中,退火温度也是非常重要的一个因素。图 3

是在甩胶时间为 40 s,甩胶次数为 5 次,转速为 1 000 r/min,干燥温度为 150 °C,而具有不同退火温度条件下制备的 ITO 薄膜的 XRD 图谱。

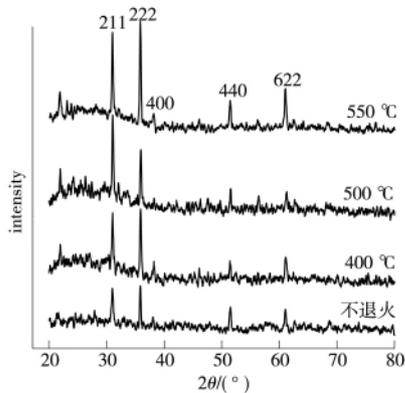


图 3 ITO 薄膜的 XRD 图谱

由下至上分别代表在不退火及 400, 500, 550 °C 时热处理 ITO 薄膜所得的 XRD 曲线。图 3 表明,在  $2\theta$  为 21.2°, 30.8°, 35.7°, 51.2°, 60.8° 处分别对应于 (211), (222), (400), (440) 和 (622) 衍射峰。随着温度的升高,薄膜样品的

衍射峰峰位基本一致,只是衍射峰强增大。在甩胶时间为 40 s,甩胶次数为 5 次,转速为 1 000 r/min,干燥温度为 150 °C 条件下制备的薄膜,即使不退火也有 ITO 的相应结构,退火温度不是光电性能的唯一因素。

### 2.3 薄膜性能

下面分析不同镀膜次数对 ITO 薄膜形貌的影响。选择 6 号样品的条件,即干燥温度为 150 °C,转速为 1 000 r/min,甩胶时间为 40 s,退火温度为 550 °C,在不同的薄膜厚度下观测其形貌。图 4 为在干燥温度为 150 °C,转速为 1 000 r/min,甩胶时间为 40 s,退火温度为 550 °C 时镀膜 5, 10, 15 次的形貌图(均放大 10 000 倍)。

通过观察图 4 发现,5 层 ITO 薄膜表面不均匀且纳米铟锡氧化物粒径分布很稀薄。当镀膜层数达到 15 层时,粒径分布致密,并且较为均匀。即镀膜层数增加并达到 15 层以上时,薄膜表面才有连续的 ITO 晶粒。

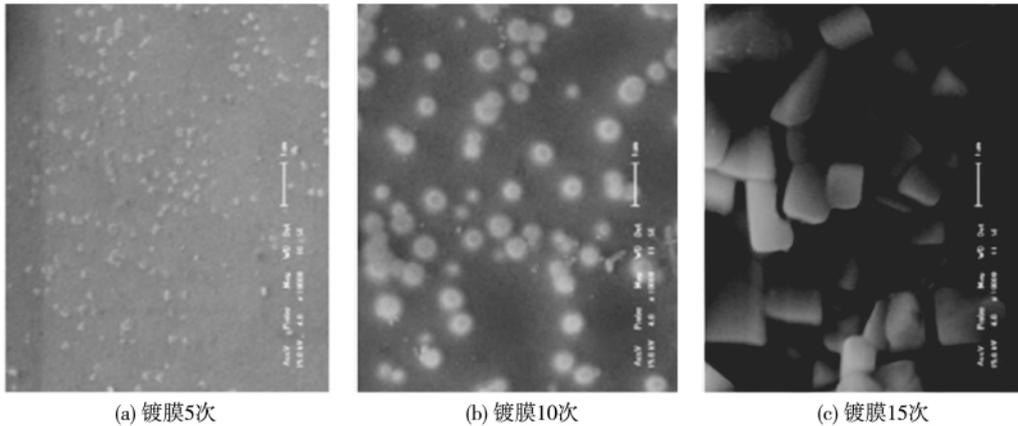


图 4 ITO 薄膜形貌图(3 张图均放大 10 000 倍)

## 3 结论

应用甩胶方法可以制备 ITO 薄膜,制备 ITO 薄膜的优化工艺条件是:干燥温度为 150 ~ 200 °C,转速为 1 000 r/min,甩胶时间为 30 ~ 40 s,退火温度为 500 ~ 550 °C;5 层 ITO 薄膜表面不均匀且纳米铟锡氧化物粒径分布很稀薄,增加镀膜层数,当镀膜层数达到 15 层时,粒径分布致密,并且较为均匀。即镀膜层数达到 15 层以上时,薄膜表面才有连续的 ITO 晶粒;随着甩胶次数的增加,表面方阻越来越低。薄膜厚度增加,表面方阻下降。在 1 ~ 15 层时电

阻下降较多,15 层后电阻变化较小,趋于常数;在波长大于 400 nm,随着甩胶次数的增加,薄膜厚度增加,薄膜透光率降低;在甩胶时间为 40 s,甩胶次数为 5 次,转速为 1 000 r/min,干燥温度为 150 °C 条件下制备的薄膜,即使不退火也有 ITO 的相应结构,退火温度不是光电性能的唯一因素。

### 参考文献

- [1] Granqvist C G, Hultaker A. Transparent and Conducting Films: New Developments and Appli-

- cations[J]. *Thin SFilms*, 2002(411):1-5.
- [2] 张树高,黄伯云. ITO 薄膜的半导化机理、用途和制备方法[J]. *材料导报*, 1997, 11(4): 11-14.
- [3] 王刚,刘宏宇,赵超,等. 低阻高透过率 ITO 薄膜的制备与性能[J]. *液晶与显示*, 1999, 14(1): 23-27.
- [4] 何维凤,赵玉涛,李素敏,等. 柔性透明导电薄膜的制备及其发展前景[J]. *材料导报*, 2005, 19(3):32.
- [5] Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, et al. Fabrication of all oxide transparent p-n homojunction using bipolar  $\text{CuInO}_2$  semiconducting oxide with delafossite structure[J]. *Solid State Communications*, 2002, 121:15.
- [6] Oyama T, Hashimoto N, Shimizu J, et al. Low Resistance Indium Tin Oxide Films on Large Scale Glass Substrate[J]. *J VacSci Technol A*, 1992, 10(4):1683-1684.
- [7] Michael Boehme, Christoph Chartoil. Properties of ITO on PET Film in Dependence on the Coating Conditions and Thermal Processing [J]. *Surface&Coatings Technology* 2005, 200: 932-935.
- [8] Liao Hongwei. Phase Evolutions of Co-precipitated Indium-tin Oxide Precursors[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2006, 26(2):64-67.

## Preparation of ITO Thin Films by Using Spin-coating Method

Gao Dewen Wu Guangming Tong Shuai

(*Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China*)

**Abstract** In this research, the spin-coating method is employed to prepare ITO thin films with sol-gel. Through orthogonal testing, parameters such as rotating speed, spin-coating time, drying temperature and annealing temperature have been tested, and the optimal conditions of preparation of ITO thin films by using spin-coating method has been determined. Under the optimal conditions, electrical properties, optical properties and appearance of the prepared thin films have been analyzed. The results show that the thin films have nice electrical conductivity and light transmission ability; the sheet resistance is  $13 \Omega/\square$ , and the transmittance rate could reach 96%.

**Key words** ITO thin films; spin-coating method; photoelectric properties