

# 液位沉降法制备 ITO 薄膜及其光电性能研究

周 洋<sup>1</sup>, 武光明<sup>2</sup>, 殷天兰<sup>1</sup>, 丁 尧<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院, 北京 102617)

**摘要:**采用自制的液位沉降制备薄膜装置在普通玻璃衬底上沉积了 ITO 薄膜,并对实验条件进行正交设计以考察制备 ITO 薄膜的最优条件。结果表明,采用液位沉降法成功地制备出 ITO 薄膜。该装置结构简单、操作方便。影响 ITO 薄膜光电性能的主要因素是镀膜层数,在进行的实验中,制备 ITO 薄膜的优化条件为:注射回抽速度为 2.5 cm/min,膜层数为 20 层,装置倾斜角度为 30°,在 300 °C 下预处理 5 min,500 °C 下退火处理 2 h,得到的薄膜的透光率为 88.3%,方块电阻为 970 Ω/□。

**关键词:**液位沉降; ITO 薄膜; 光电性能

**中图分类号:**TB43 **文献标志码:**A

掺锡氧化铟 (Tin-doped indium oxide, 简称 ITO) 是一种 n 型半导体材料,其导电率、对可见光透过率和红外反射率都较高,并且具有优良的机械强度和化学稳定性<sup>[1]</sup>。ITO 薄膜在许多领域都有广泛应用,如电子器件、信息以及光学领域。在电极材料、红外反射膜以及传感器等器件制造领域都能用到 ITO 薄膜的这些特性<sup>[2]</sup>。另外,ITO 薄膜可以用于硅基太阳能电池的制造和研究<sup>[3]</sup>,由于其对于微波的强衰减性能,可以在电磁屏蔽玻璃的制造方面发挥很大的作用<sup>[4-5]</sup>。

ITO 薄膜的制备方法可分为化学法和物理法,较常用的有喷涂法<sup>[6]</sup>、真空蒸发法<sup>[7]</sup>、磁控溅射法<sup>[8,9]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[10]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[11]</sup>等。上述方法镀膜时的实验条件往往要求很高,例如真空氛围、靶材制作等,导致镀膜成本较高,因此,目前人们仍在继续寻找 ITO 薄膜新的制备方法。

笔者采用自制的液位沉降装置在玻璃衬底上制备 ITO 薄膜,以紫外-可见光分光光度计 (UV-Vis)、四探针阻抗分析仪、X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 等手段对所制得的 ITO 薄膜的

晶体结构、微观形貌以及光电性能进行分析,考察了注射回抽速度、镀膜层数以及装置倾斜角度等因素对 ITO 薄膜性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

液位沉降法制备 ITO 薄膜的实验装置如图 1 所示。装置主要由两部分组成:一部分是注射回抽系统,由注射回抽泵和注射器组成;另一部分是液位沉降系统,主要由沉降装置和温控系统构成。图 1 所示的倾斜角可以调节,同时注射和回抽速度以及加热温度均可调节。

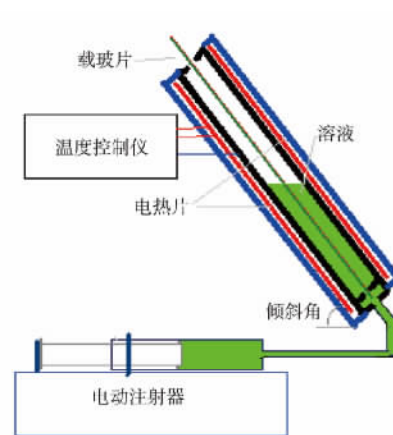


图 1 液位沉降法制备 ITO 薄膜装置

### 1.2 ITO 前驱液的配置

按一定比例称取适量前驱物  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

收稿日期:2013-04-16

作者简介:周 洋 (1988—),女,硕士研究生,研究方向为 ITO 纳米材料,E-mail:z529y@163.com。

和  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  分别溶于无水乙醇中,在常温下混合并置于磁力搅拌器上搅拌 7~8 h,随后加入与铟锡盐摩尔比为 25:1 的去离子水,进行搅拌形成均匀的溶液,于室温将溶液静置 48 h,即得到透明浅茶色的 ITO 前驱液。

### 1.3 正交实验表设计

液位沉降法制备 ITO 薄膜的影响因素很多,笔者选择 3 个因素进行分析:注射回抽速度(2.5、5.0、7.5 cm/min)、镀膜层数(10、15、20 层)、倾斜角度(30、60、90°),预处理时间为 5 min,预处理温度为 300 °C,退火温度为 500 °C。正交实验表及所制备薄膜的光电性能见表 1。

表 1 ITO 薄膜光电性能正交试验表

实验序号	因素			方块电阻 /( $\Omega \cdot \square^{-1}$ )	平均透 过率/%
	注射回抽速度 /(cm · min <sup>-1</sup> )	镀膜层 数/层	倾斜角 度/(°)		
1	5	10	30	4 023	88.6
2	5	15	60	3 400	83.3
3	5	20	90	2 367	91.3
4	2.5	10	60	3 892	89.2
5	2.5	15	90	3 521	83.5
6	2.5	20	30	970	88.3
7	7.5	10	90	4 787	90.8
8	7.5	15	30	4 131	86.3
9	7.5	20	60	3 072	76.3
I	9 790	12 702	9 124		
II	8 383	11 052	10 364		
III	11 990	6 409	10 675		
K <sub>1</sub>	3 263	4 234	3 041	方 块 电 阻	
K <sub>2</sub>	2 794	3 684	3 455		
K <sub>3</sub>	3 997	2 136	3 558		
S	1 203	2 098	517		
I	263.2	268.6	263.2		
II	261.0	253.1	248.8		
III	253.4	255.9	265.6		
K <sub>1</sub>	87.7	89.5	87.7	透 光 率	
K <sub>2</sub>	87.0	84.4	82.9		
K <sub>3</sub>	84.5	85.3	88.5		
S	3.2	5.1	5.6		

### 1.4 ITO 薄膜的制备

将洗净的玻璃片放置于液位沉降容器中;用注射器取一定量静置后的 ITO 前驱液,通过注射回抽泵将 ITO 溶液以一定速率注射进入容器中,停留 2 min,让玻璃基片与溶液充分接触,然后以相同的速率将溶液回抽;将基片取出在 300 °C 条件下干燥 5 min 后冷却到室温,重复上述操作进行反复涂膜直到所需膜层;最后在 500 °C 条件下退火 2 h,随炉自然冷却到室温后得到 ITO 结晶薄膜。

### 1.5 样品测试分析

采用 X-射线衍射(XRD)(SHIMAZU 公司生产的 XRD-7000, Cu 靶, K<sub>α</sub> 线,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA)测试样品的晶体结构;采用 RTS-4 四探针测试仪(广州四探针发展有限公司生产)测定方块电阻;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)(天津市港东科技发展有限公司生产,UV-3501S 型)测定薄膜的光学性能;原子力显微镜(本原纳米仪器 CSPM/BY 系列 CSPM5500)观察薄膜的表面结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ITO 溶液蒸发后剩余物质的 DSC-SDT 测试

对于配置好的 ITO 溶液进行蒸发,使溶剂挥发得到黏稠的液体物质,对这种物质进行 DSC-TGA 测试,ITO 溶液蒸发后剩余物质的 DSC-TGA 测试曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 150~350 °C 的位置有分解的过程,损失了一部分的质量,得到初步的湿膜。根据前期实验结果,将干燥温度设计在 300 °C;在 420~500 °C,有第 2 次分解过程,此时应该是薄膜形成的过程,为了研究这一过程的结构,将退火温度设计在 400~540 °C。根据前期的实验结果,在 500 °C 的条件下 ITO 薄膜的光电性能都比较优良,因此将退火温度设计在 500 °C。

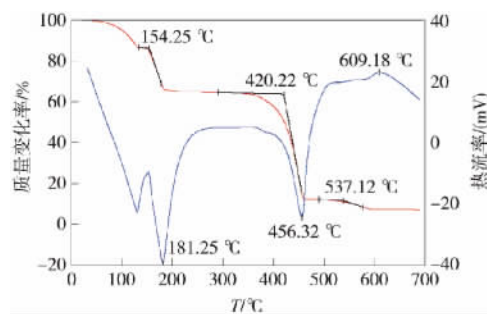


图 2 ITO 溶液蒸发后剩余物质的 DSC-TGA 测试曲线

### 2.2 ITO 薄膜结构

根据表 1 所示的样品的光电性能数据,选取光电性能较好的 3 号和 6 号样品进行 XRD 测试分析。2 组样品的 XRD 测试结果如图 3 所示。

由图 3 可知,制备得到的 ITO 薄膜已经形成  $\text{In}_2\text{O}_3$  结构,除此之外,没有发现  $\text{SnO}_2$  及其

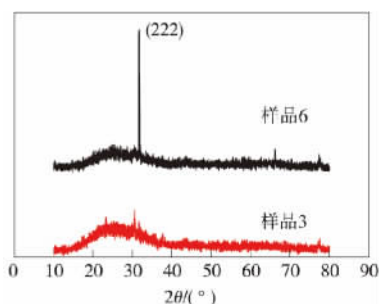
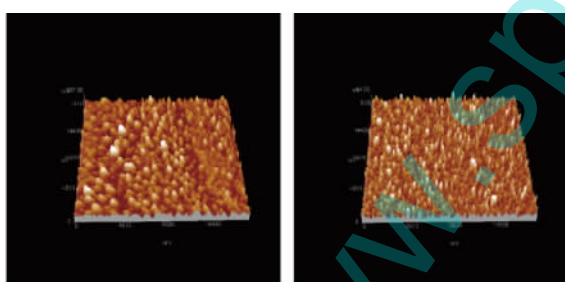


图3 ITO薄膜XRD测试图

他相存在,表明Sn在结构中替换了In。样品6的结晶程度较好,薄膜沿(222)择优取向。

### 2.3 ITO薄膜表面形貌

选取光电性能较好的3号和6号样品进行AFM测试,其形貌如图4所示。2组实验均有明显的薄膜生长,但是6号样品的晶粒生长更加致密均匀,表面平整度较高;而3号样品的表面均匀度相对较低,出现晶粒大小不均匀的现象,这是由于3号样品的注射回抽速度和倾斜角度都较大,使得ITO溶液与基片的接触时间较短,溶液在基片上的附着程度较低,出现一定的缺陷,致使薄膜表面不均匀,这也更加证实了6号样品的实验条件可以作为ITO薄膜制备的优化条件。



(a) 注射回抽速度5.0 cm/min、镀膜层数10层、倾斜角度90° (b) 注射回抽速度2.5 cm/min、镀膜层数20层、倾斜角度30°

图4 不同条件下ITO薄膜的AFM图像

### 2.4 ITO薄膜的电学性能

根据表1的方块电阻分析计算结果,影响ITO薄膜电阻的因素排序为:薄膜层数—注射回抽速度—倾斜角度;液位沉降法制备得到的ITO薄膜方块电阻较大,这是由于液位沉降法制备薄膜时在薄膜上遗留很多空位导致薄膜不够致密,影响电荷的迁移速度。在制备薄膜的时候,镀膜层数的增加使得后面沉积的颗粒可以补充热分解遗留的空位,对薄膜的致密性有益。注射回抽速度和倾斜角度都会影响ITO前驱液与基片的接触时间,较慢的注射回抽速

度和较小的倾斜角度都可以增加溶液与基片的接触时间,增大薄膜的厚度,有利于薄膜的致密性,从而提高薄膜的导电性能。

### 2.5 ITO薄膜的光学性能

在玻璃基片的两面都镀上了ITO薄膜,因此所测的透光率是两面薄膜的透光率。根据表1中透光率分析计算结果,影响ITO薄膜透光率的因素排序为:倾斜角度—镀膜层数—注射回抽速度,但是3种因素对于透光率的影响差别不大。镀膜层数较少时,薄膜的透光率较好,这是由于在利用液位沉降法制备薄膜的过程中会出现液滴存留在基片表面的现象,造成薄膜表面的不均匀,而镀膜层数的增多会导致这种不均匀现象的加重,从而影响薄膜的透光率,但是影响比较微弱。

综上所述,对于ITO薄膜的电性能以及光性能,镀膜层数的影响都比较大。若是重点考虑薄膜的电性能,应该采用的优化条件为注射回抽速度为2.5 cm/min,镀膜层数为20层,倾斜角度为30°。若重点考虑薄膜的光性能,应该采用的优化条件为注射回抽速度为5 cm/min,镀膜层数为10层,倾斜角度为90°。如果综合考虑薄膜的光电性能,选取正交实验得到的光电性能较好的3号和6号样品进行分析,这2组样品的透光率曲线如图5所示。综合分析,在已进行的实验中,液位沉降法制备ITO薄膜的优化条件为注射回抽速度为2.5 cm/min,镀膜层数为20层,倾斜角度30°,在300℃下进行预处理,在500℃下进行退火处理,得到的薄膜的透光率为88.3%,方块电阻为970 Ω/□。

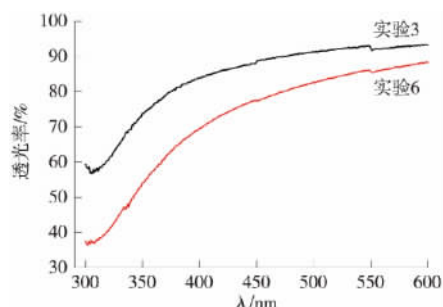


图5 2组样品的透光率曲线

## 3 结语

采用自制的液位沉降装置成功制备出了

ITO 薄膜,该装置结构简单、操作方便,且能通过装置控制薄膜厚度,进而影响薄膜性能。影响 ITO 薄膜光电性能的主要因素是镀膜层数,在已进行的实验中,制备 ITO 薄膜的优化条件为注射回抽速度为 2.5 cm/min,膜层数为 20 层,装置倾斜角度为 30°,在 300 °C 下预处理 5 min,500 °C 下退火处理 2 h,得到的薄膜的透光率为 88.3%,方块电阻为 970 Ω/□。

### 参考文献

- [1] 夏冬林,杨晟,王树林,等. 直流磁控溅射陶瓷靶制备 ITO 薄膜及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2006,35(2):272-275.
- [2] Granqvist C G, Hultaker A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications[J]. Thin Solid Films, 2002, (411): 1-5.
- [3] Bruk L, Fedorov V, Sherban D, et al. Isotype bifacial silicon solar cells obtained by ITO spray pyrolysis[J]. Materials Science and Engineering B, 2009, (159/160):282-285.
- [4] 孙丽达. 纳米 ITO 粉末制备工艺技术的研究[D]. 云南:昆明理工大学,2009:1-7.
- [5] 周洋,武光明,高德文,等. 喷雾热分解法制备 ITO 薄膜及其光电性能研究[J]. 纳米科技, 2012,9(2):44-45.
- [6] Yutaka S, Chikako K, Shigeyuki S, et al. Highly-conducting indium-tin-oxide transparent films fabricated by Spray CVD using ethanol solution of indium(III) chloride and Tin(II) chloride[J]. Thin Solid Films, 2002,409:46.
- [7] George J, Menon C S. Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films[J]. Surface and Coatings Technology, 2000,132:45.
- [8] Yeom H Y, Popovich N, Chason E, et al. A study of the effect of process oxygen on stress evolution in d. c. magnetron-deposited tin-doped indium oxide [J]. Thin Solid Films, 2002, 411:17.
- [9] Gorjanc T C, Leong D, Py C, et al. Room temperature deposition of ITO using r. f. magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2002,413:181.
- [10] Alam M J, Cameron D C. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process[J]. Thin Solid Films, 2000,3772378:455.
- [11] Adurodija F O, Izumi H, Ishihara T, et al. Low-temperature growth of low-resistivity indium-tin-oxide thin films by pulsed laser deposition[J]. Vacuum, 2000,59:641.

## Preparation of ITO Thin Films Through Level Sedimentation and its Photoelectric Properties

ZHOU Yang, WU Guang-ming, YIN Tian-lan, DING Rao

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** Indium tin oxide (ITO) films were deposited on glass substrates by using the homemade liquid level settlement system. Orthogonal test was designed to examine the optimal conditions for the preparation of the ITO films. The results show that the ITO thin films can be prepared through the homemade liquid level settlement device successfully. The device is simple in structure and easy to use. The number of coating layers is the main factor influencing the photoelectric properties of the ITO films. The optimal conditions for preparing the ITO thin films were as follow: the coating layers were 20 layers, the level settling velocity was 2.5 cm/min, the inclination angle was 30°, the pretreatment temperature was 300 °C, and the annealing temperature was 500 °C. The average optical transmittance in the visible range and sheet resistance of the ITO film were 88.3% and 970 Ω/□, respectively.

**Key words:** level sedimentation; ITO thin film; photoelectric properties