

溶胶-凝胶法制备 FTO 透明导电膜*

贾晓林, 谭 伟, 辛荣生, 孔小霞

(郑州大学建筑工程学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 介绍了采用溶胶-凝胶法制备 SnO_2 掺杂 F 的透明导电膜 (简称 FTO 膜) 的实验方法, 并讨论了加水量、掺杂量、pH 值及热处理条件对膜可见光透过率及膜电阻率的影响。实验表明, 水:醇为 0.25~1.5, F:Sn 为 0.26~1, pH 值为 1.5~3, 热处理温度为 400~600℃, 可得到透明导电性良好的 FTO 透明导电膜。甲酰胺可以抑制醇盐水解, 提高缩聚速率并避免薄膜干燥开裂。

关键词: FTO 薄膜; 溶胶-凝胶法; 透明导电薄膜

中图分类号: TN304.055 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X(2000)06-0042-03

Making of FTO transparent conducting film by sol-gel process

JIA Xiao-lin, TAN Wei, XIN Rong-sheng, KONG Xiao-xia

(The Institute of Civil and Architectural Engineering, ZhengZhou University, ZhengZhou 450052, China)

Abstract: The experiment method on making SnO_2 doping F transparent conducting film (simplified as FTO) by sol-gel process is introduced in this article. The influence of the amount of water and dopant, pH value and heat treatment conditions on the transparency to visible light and resistivity of the film is also discussed. The experiment shows that the high quality FTO transparent conducting film can be obtained by the following conditions: the ratio of water to alcohol (bulk) 0.25~1.5, F to Sn 0.26~1; pH value 1.5~3 and the temperature of heat treatment 400~600℃. It also shows that methylamide can restrain the hydrolysis of alcohol salt, increase the rate of condensation polymerization and keep the film from dry crack.

Keywords: FTO film; Sol-gel process; transparent conducting film

1 引言

SnO_2 是一种宽禁带 n 型半导体材料, 通过掺杂 F、Sb 等不同元素, 可获得集导电性和透光性为一身的薄膜晶体。目前已广泛应用于光电池, 液晶显示, 光学记忆, 太阳能收集, 红外遥感、遥测和加热除霜等诸多方面, 日益受到人们的重视^[1, 2]。

SnO_2 薄膜制备通常采用溅射法、等离子体分解沉淀、化学汽相沉积、电子束真空蒸发法等^[3, 4], 但存在设备昂贵, 工艺复杂等问题, 本研究工作选用溶胶-凝胶法, 以 F 为掺杂元素, 制备出 SnO_2 透明导电膜, 简称 FTO 膜。其特点为原材料低廉

易得, 工艺设备简单, 便于实现。

2 实验方法

2.1 胶体的制备

取 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇中, 在 80℃ 回流 3~5h, 按比例缓慢滴加水与乙醇混合液, 在 80℃ 回流 1~3h, 调节 pH 值至某一需要范围, 加入甲酰胺, 加入 NH_4F 水溶液, 配制好的溶液静置 24h 待用。

2.2 涂膜及热处理

以普通载玻片为基片, 蒸馏水清洗后, 用丙酮水溶液浸泡并在超声波清洗机中清洗

* 本项目为河南省科学技术攻关资助项目。

10~30min, 晾干后备用。将基片固定在甩膜机上, 以 1400 r/min 的转速甩膜, 然后在 100℃ 真空干燥箱中干燥 15min, 再放入马弗炉, 缓慢升温至 300℃ 并恒温 10min。重复以上甩膜过程 2~4 次, 最终分别在 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃ 下处理 10~20 min, 即制备出一系列 SnO₂ 导电薄膜样品待检测分析。

2.3 样品性能检测

用日本理学 D/max-RB 型 x 射线衍射仪对薄膜进行结构分析, 用 JFY--CPS 色差仪测量可见光透过率, 用 SDY-5 双探测四探针测试仪测膜电阻率, 用 NDJ-39 旋转粘度计测定前体溶液的粘度。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的物相分析

图 1 为经不同温度处理的薄膜的 XRD 谱, 其与单晶 SnO₂ 薄膜的特征峰相符。

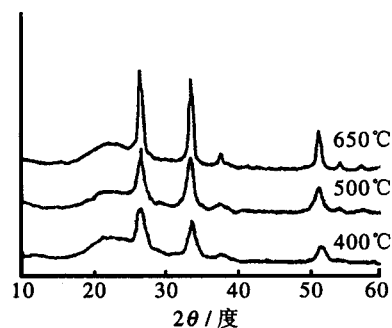


图 1 SnO₂ 薄膜的 XRD 谱

图中 SnO₂ 峰随热处理温度升高变窄, 衍射峰的强度增加, 这表明薄膜的平均粒度随热处理温度的升高而增大。

3.2 加水量的影响

加水量对溶胶粘度及膜光透过率的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在实验条件相同的情况下, 随着加水量的增加, 溶胶的粘度越来越大, 主要是因为醇盐水解生成的羟基化合物越来越多, 颗粒间相互碰撞的机会增多, 发生缩聚的机会也越来越大, 生成的大分子化合物也越来越多, 从而也造成了凝胶化时间越来越短, 同时还可以看出加水量可以在很大范围内变动。当水:醇(体积比)为 0.75 时, 可见光透过率最大, 为 82.95%。

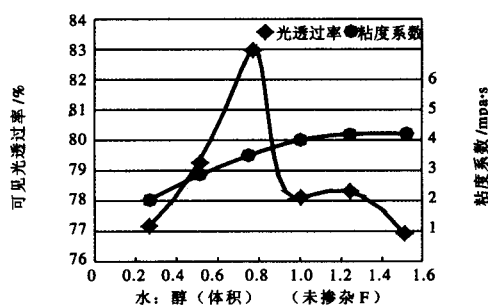


图 2 加水量对溶胶粘度及可见光透过率的影响

3.3 NH₄F 浓度的影响

NH₄F 浓度对光透过率及膜电阻率的影响见图 3。由图 3 看出, 随着 F⁻ 浓度增大, 薄膜的可见光透过率变小, 实际上当 F:Sn(mol) 比 ≥ 2:1 时, 溶液出现沉淀。其主要原因是因为 F⁻ 离子极性很强, 强极性离子对溶胶有强烈的聚合作用, 使溶胶失去稳定性产生沉淀。实验结果表明: 当 F:Sn(mol) 比为 0.26:1 时, 薄膜的可见光透过率最高约为 81.15%, 而当溶液中 F:Sn(mol) 比为 1:1 时, FTO 薄膜的电阻率最低, 即导电性最好。(以下试样 F:Sn(mol) 比均为 1:1)

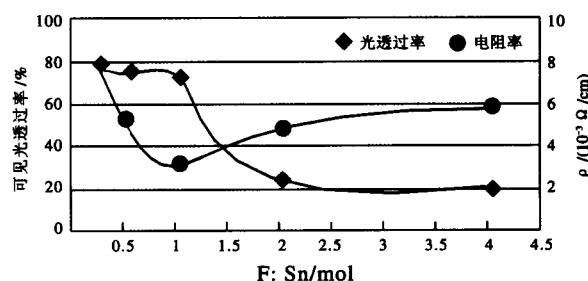


图 3 NH₄F 浓度对膜可见光透过率及膜电阻率的影响

3.4 pH 值的影响

pH 值对膜光透过率的影响见图 4。由图可知, 其它条件相同时, pH=3 时膜光透过率最高。实际上实验中发现当 pH > 3 后, 溶液出现沉淀, 这是由于溶液中 OH⁻ 亲核集团强化了醇锡盐的水解效应, 使醇锡盐快速水解而引起的。

3.5 热处理温度的影响

热处理温度对膜光透过率及膜电阻率的影响见图 5。由图 5 可以看出 FTO 膜透光率在可见光区内

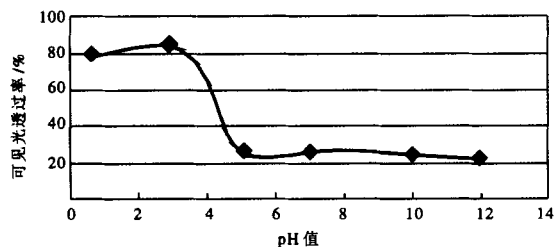


图4 pH值对膜可见光透过率的影响

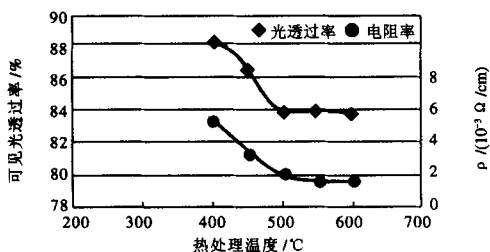


图5 热处理温度对膜光透过率及膜电阻率的影响

随热处理温度的升高而降低,而膜的电阻率则随热处理温度升高而降低。其原因是由于透明导电膜电导率、折射率和反射率均与载流子浓度,迁移率有关。在氧分压一定的条件下,随着热处理温度升高, $[V_o^{++}]$ 浓度增加,而载流子浓度增大,使得膜对光子吸收增强,光子反射损失亦增加,同时晶粒尺寸增大会导致膜表面粗糙度增大,光子散射也增加,故光透性呈下降趋势。与此相反,随着热处理温度升高,载流子浓度的增大将带来膜电导率的增大,同时由于晶粒尺寸随热处理温度升高而增大,使得载流子迁移率因晶界散射减少而增大,故电导率呈增大的趋势。

3.6 甲酰胺的影响

甲酰胺对前体溶液的影响见表1。

表1 甲酰胺的影响

编号	1	2
甲酰胺	0	适量
老化时间	7天	7天
溶胶状态	透明	透明
凝胶状态	不成胶	成胶
成膜情况(400℃热处理)	有细微裂纹	无裂纹

甲酰胺的加入有利于成胶及获得无裂纹薄膜。这是由于甲酰胺可与有机金属化合物分子螯合,并可与 H^+ 反应从而抑制醇盐的水解而提高缩聚速

率;另一方面,甲酰胺的加入能均化FTO膜中的毛细孔结构,减小干燥的不均匀应力,避免薄膜在干燥时由于应力集中而发生龟裂。

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法可以制备掺氟 SnO_2 透明导电膜。

(2) 形成良好透明性导电膜的前体溶液条件为:水:醇(体积)比为0.75,掺杂量F:Sn(mol)比0.26, pH值1.5~3,甲酰胺适量。

(3) FTO膜热处理温度400~600℃,膜的透光率可达83%以上,电阻率 $\leq 6.88 \times 10^{-3} \Omega/cm$ 。

参考文献

- 1 Dewar, Joshi J C. Review semiconducting transparent thin films: Their properties and applications. J Appl Phys, 1980; 51(12): 6243~6251
- 2 Chopra, Major S, Pandya D K. Transparent conductors-a status review, Thin Solid Films, 1983; 102: 1~46
- 3 Ansari S G, Gcsavi S W, Gangal S A et al. Characterization of SnO_2 -based H_2 gas sensors fabricated by different deposition techniques. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1997; 8: 23~27
- 4 Kaciulis, Mattogno G. Influence of surface oxygen on chemoresistance of tin oxide film. J Var Sci Technol, 1996; A 14: 3164~3168

(收稿日期:19991224)

贾晓林 女,硕士、副教授。主要从事压电、热释电及半导体薄膜材料等方面的研究,已发表论文30余篇,获部科技进步二等奖两项。

NEWS

英特尔将推出完整蓝牙方案

由于笔记本电脑未来的增长率有可能高于台式电脑,英特尔最近计划推出完整的蓝牙(Bluetooth)解决方案。

Intel将于年底推出Bluetooth架构之硬件模块以及配套软件。Bluetooth可在10m的空间内,以无线760kb/s连接笔记本电脑、移动电话和PDA。另外,Intel预计2000年底前,笔记本电脑采用微处理器的速度将达到850MHz。