

综述·专论

I₂O 薄膜的生产技术概况及发展趋势探讨

周宏明¹, 易丹青¹, 杨小玲²

(1 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

2 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

[摘要] 综述了铟锡氧化物(I₂O)薄膜的生产技术概况及其发展趋势。介绍了 I₂O 薄膜的主要制备技术的制备原理, 包括磁控溅射法、溶胶-凝胶法、化学气相沉淀法、喷雾热分解法及真空蒸发法等 5 种制膜工艺, 并对其优缺点进行了分析。指出 I₂O 薄膜生产技术的发展趋势为: 1) 大力开发溶胶-凝胶工艺; 2) 进一步深入研究其合成机理与性能; 3) 拓宽应用领域; 4) 开发先进的薄膜制备工艺技术。

[关键词] 铟锡氧化物薄膜; 制膜工艺; 溶胶-凝胶法; 发展趋势

[中图分类号] TB304.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2006)01-0001-04

Technology Survey and Development Tendency Investigation on ITO Films

ZHOU Hong-ming¹, YI Dan-qing¹, YANG Xiao-ling²

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

2 Department of Chemical and Biological Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

[Abstract] The technology survey and development tendency of ITO films were reviewed. The preparation principles of the main production processes of ITO films were introduced, including DCMS, CVD, Sol-gel process, chemical vapor deposition, spray-pyrolysis and vacuum evaporation, and their merits and demerits were analyzed. Based on the analysis results, the development tendency of production technology of ITO thin film are investigated as follows: (1) Developing the sol-gel process strongly; (2) Further studying their synthesis mechanism and properties; (3) Expanding their application area; (4) Developing advanced preparation technology of thin film.

[Key words] ITO film; Film-making process; Sol-gel process; Development tendency

0 引言

掺锡氧化铟(Indium Tin Oxide简称 ITO)是一种重掺杂、高简并 n 型半导体。从 20 世纪 80 年代 ITO 薄膜工业化生产以来,以其低的电阻率(可达 $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)、高可见光透射率($\geq 90\%$)、红外高反射比、良好的化学稳定性、玻璃基体结合牢固、抗擦伤及其半导体特性等优点,被广泛应用于太阳能电池、显示器、气敏元件、抗静电涂层以及半导体绝缘体/半导体(SIS)异质结、现代战机和巡航导弹的窗口等。近年来,由于 ITO 薄膜材料所具有的优异光电特性,其应用得到迅速发展,特别是在薄膜晶体管(TFT)制造、平板液晶显示(LCD)、太阳能电池透明电极以及红外辐射反射镜涂层、火车飞机用玻璃除霜、建

筑物幕墙玻璃等方面^[1-4],其应用得到迅速推广。

近年来,随着信息技术和产品的发展,I₂O 薄膜的供需市场越来越大。据 Roskill 信息中心预测,铟锡氧化物的需求持续增长。从 1990 年至 1998 年,在液晶显示器及其它显示器上使用的铟锡氧化物,年平均增长 14%,到 2005 年,消费将增至 150 吨,I₂O 市场需求前景看好。我国是铟资源大国,然而我国金属铟主要供外贸,对其高技术产品的深加工尚不及美国、欧洲和日本。为使铟资源增值,合理利用铟资源的重要途径是开发高质量 ITO 靶材或 ITO 薄膜,这样不仅可改变国内靠进口的局面,还可向世界市场提供 ITO 材料,形成自己的支柱产业。ITO 工业的发展与其生产技术的发展是密不可分的,因此,了解 ITO 薄膜的生产技术概况,并探讨其发展趋势是非常必要的^[5]。

[收稿日期] 2005-08-12

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(20306031)。

[作者简介] 周宏明(1974-),男,湖南株洲人,讲师,博士后,从事无机材料合成研究。

1 生产技术概况

制备 ITO 导电薄膜的方法很多,根据生产原理的不同,ITO 薄膜的生产技术主要有磁控溅射法、化学气相沉淀法、喷雾热分解法、真空蒸发法以及近年来发展起来的可大面积成膜的溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 技术等 5 种制膜工艺。本文对以上 5 种主要制膜工艺的特点进行了分析和比较,并在此基础上探讨了 ITO 工业的发展趋势。

1.1 溶胶-凝胶法

1971 年德国人 Dzslich 报道了通过金属醇盐水解得到溶胶,经凝胶化后,可制备出多组分玻璃后,溶胶-凝胶法引起了材料界的极大兴趣和重视^[6]。20 世纪 80 年代是溶胶-凝胶科学技术发展的高峰时期。大量文献纷纷涌现,许多国际会议应运而生,我国在 1990 年召开了第一届全国溶胶-凝胶技术讨论会^[7]。

我国具有丰富的铟锡资源^[8],鉴于溶胶-凝胶法具有可大面积成膜的特点,若能适时开展溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜的研究,则很有可能在不久的将来形成 ITO 薄膜优势产业。

采用溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜的基本原理^[9]为:首先用金属无机盐或有机金属盐化合物溶于溶剂中,加入掺杂剂,在低温下液相搅拌形成溶胶,然后将衬底(如玻璃衬底等)浸入溶胶,以一定速度进行提拉或甩胶,使溶胶吸附在衬底上,经胶化过程成为凝胶,再经一定温度热处理后即可得到 ITO 薄膜,膜的厚度可通过提拉或甩胶的次数来控制。

与传统的物理方法或各种 CVD 方法相比较,用溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜的优缺点如表 1 所示^[10-11]。

表 1 Sol-gel 法制备 ITO 薄膜工艺的优缺点

优点	缺点
1) 所得到的膜均匀度可达分子或原子尺度。 2) 成膜温度低,可避免杂相的生成。 3) 化学、光学、热学及机械稳定性好,适合在严酷条件下使用。 4) 可在任意形状的基体上成膜。 5) 无需真空装置,工艺简单,制备费用低。 6) 通过选择溶剂、调整浓度、添加催化剂,可以改变溶胶性质,控制膜厚。 7) 便于大面积成膜,易于产业化。	1) 相对来说,衬底需要经过较高温度的热处理,薄膜厚度均匀性不易控制,电阻率较差。 2) 过程中大量的变量,如 pH 值、反应物浓度比、温度、有机物杂质等会影响凝胶或晶粒的粒径和比表面积,使其物化特性受到影响,从而影响薄膜质量。

目前,国内外有关溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜的文献报道很多,如 Yasutaka^[12]等研究了退火温度、溶胶浓度、镀膜层数对电阻的影响;A km 和 C an eron^[13]采用溶胶-凝胶法制备出了电阻为 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,透光率达 80% 以上的 ITO 薄膜。

1.2 直流磁控溅射法

直流磁控溅射法已广泛应用于各种薄膜的制备,也是制备 ITO 薄膜一种非常成熟的技术。其原理是在电场和交变磁场作用下,被加速的高能粒子轰击锡合金 (IT) 靶材或氧化铟锡 (ITO) 靶材表面,经能量交换后靶材表面的原子脱离原晶格而逸出,并转到衬底表面成膜。

直流磁控溅射法是目前工业应用最成熟的工艺,与其它工

艺相比较,其主要优点为^[14]:

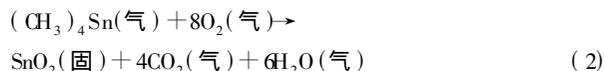
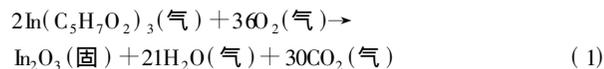
- 1) 成膜面积大,沉积速度快,可适用于大规模生产;
- 2) 获得的 ITO 薄膜密度高,而且薄膜的纯度较高,因为在溅射过程不存在污染问题;
- 3) 由于通过控制靶电流可有效控制溅射速率,所以溅射薄膜的膜厚可控性和多次溅射的膜厚再现性好,能够有效地镀制预定厚度的薄膜;
- 4) 薄膜与衬底的附着性好;
- 5) 工艺稳定性好,容易控制薄膜的厚度。

其主要缺点是所需设备非常复杂,需要高压或大功率直流电源,设备投资高;其次,该法的影响因素非常复杂,尤其是 ITO 靶材质量的影响,要获得高性能的 ITO 薄膜,必须首先制备出高质量的 ITO 靶材。

针对直流磁控溅射法的合成机理、不同基底上的成膜工艺以及工艺参数对薄膜性能的影响规律等,科学家们进行了广泛研究。S Honda^[15]等溅射 ITO 靶材得到了性能很好的 ITO 薄膜,研究了 ITO 膜的光电性质与膜含氧量的关系。Ishibashi^[16]报道了利用直流磁控溅射方法,在室温沉积的 ITO 透明导电膜的电阻率为 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, Uthanna^[17]等采用直流磁控溅射法制备 ITO 薄膜,其氧分压为 32MPa,基片温度为 200°C;赵屹^[18]等研究了用直流反应磁控溅射法在无机玻璃基片上制备 ITO 透明导电膜的工艺,考察了反应溅射氧浓度、溅射后退火气氛对电阻率和透光率的影响,并分析了 ITO 膜方块电阻与微波反射率和透射的关系。林钰^[19]等人研究了直流磁控溅射法镀膜过程中沉积温度和氧含量对 ITO 膜结构及性能的影响。

1.3 化学沉淀法 (CVD)

化学气相沉淀法指利用两相或多相反应气体在加热的基片表面上或接近该表面的位置上发生化学反应,并使化学产物同时沉积在基片表面上而形成薄膜^[14]。如果 CVD 法中的铟、锡来源均为有机金属化合物,则称为 MOCVD 法,该法可使反应温度大大降低。比如以 $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (乙酰丙酮铟) 和 $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (四甲基锡) 为原材料,在 300°C 下通过化学气相沉积热分解和原位氧化制取 ITO 薄膜,其反应为:



近 20 年来,CVD 法得到了广泛的重视,主要原因是它提供了一种在相对较低温度下,沉积大量的各种元素及化合物的方法。而且,用这种方法既能制备玻璃态物质,又能制备高度完整和高纯的晶态物质。此外,CVD 法还有一个超越其它成膜方法的优点,即用该方法较容易地制备范围广泛的准确控制化学成分及薄膜结构的材料。但由于化学气相沉积法必须先制备高蒸发速率的铟锡前驱体物质,因而其成本较高。

有关采用 CVD 法制备 ITO 薄膜的报道较多,比如 Byabova 和 Maniyam 等人^[20,21]分别采用 CVD 法在玻璃衬底上制备 ITO 透明导电膜。Akinwumi 和 Ekenjal^[22]等则采用 MOCVD 法制备出光透射率为 80%,电阻为 7.2×10^{-4} 的 ITO 薄膜。

1.4 喷雾热分解法

喷雾热解法(简称 SP)被认为是用于在玻璃基板镀各种功能薄膜的有效方法,其过程是将含金属离子的溶液经雾化喷向热玻璃基板,随着溶剂挥发,溶质在基板上进行热分解反应形成薄膜。SP法可以用于氧化物陶瓷粉末合成、纤维合成和薄膜制备。用该法制备的 ITO 薄膜的电导率高,对可见光的透过率为 90% 以上。

与其它方法相比较,SP法的优点在于:

- 1) 设备简单,反应易于控制;
- 2) 对真空、气氛等实验条件要求不高;
- 3) 原料的选择范围广,并且成分、组成便于调整;
- 4) 所镀膜层与基板结合牢固,性能良好;
- 5) 适用于大面积镀膜,尤其适合玻璃在线镀膜。

其不足之处是制得的 ITO 薄膜质量精度不高,性能不稳定,这是由于盐类喷雾热分解过程很复杂。Vignie^[23]等根据基体表面的反应类型将喷雾热分解过程分为四个步骤,分别为溶液配制、雾化、蒸发干燥、热分解;其次是由于喷雾热分解过程的影响参数很多,其中最重要的是基板温度、喷雾气流速度、溶液浓度、液滴尺寸、喷嘴-基体距离^[24]。

目前,还没有有关喷雾热分解法制备 ITO 薄膜实现工业化生产的报道,仍处于实验室研究阶段。Vasil^[25]等用喷雾热分解法制取了 ITO 薄膜,并研究了 ITO 薄膜的光电性质与锡掺杂浓度、基体温度、喷嘴-基体距离的关系,以及薄膜形成的反应动力学。Benamar^[26]等采用 SP法在 350~500℃ 的玻璃基体上制备出了电阻率为 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透射率 85%~90% 的 ITO 薄膜。

1.5 真空蒸发法

真空蒸发法是指在真空中,加热蒸发容器中待形成薄膜的原材料,使其原子或分子从表面气化逸出,形成蒸气流入至衬底表面凝结形成固态薄膜的方法。按照蒸发源加热部件的不同,蒸发镀膜法可分为电阻蒸发,电子束蒸发,高频感应蒸发,电弧蒸发法,激光蒸发法等。

真空蒸发法具有如下优点:

- 1) 所用设备简单、操作容易;
- 2) 成膜纯度高、质量好;
- 3) 可以比较准确地控制膜的厚度;
- 4) 膜的生长机制比较单纯,成膜速度较好,效率高。

但真空蒸发法也有其缺点:不易获得具有良好结晶结构的薄膜,薄膜与衬底的附着力较小,工艺重复性不够好,且由于铟的饱和蒸气压远远大于锡的饱和蒸气压,二者的蒸发速率有显著差异,这必然造成在沉淀过程中 ITO 膜的组分偏离源的配比,从而影响膜的性质。解决此问题的方法是采用多源同步蒸发,有很多文献专门针对这一问题进行了讨论,如 Jan^[27]等采用多源同步蒸发的办法有效地削弱了由于材料蒸发速率的差异而引起的源的成分的偏离。Yao 和 Wilkinson^[28]等采用双源同步蒸发的办法,分别控制铟锡的蒸发速率,获得不同掺杂比例的 ITO 薄膜。

2 ITO 薄膜的发展趋势

2.1 大力开发溶胶-凝胶工艺

由前述可知,制备 ITO 薄膜的方法很多,但目前具有商业价值的技术主要是磁控溅射法、溶胶-凝胶法和喷雾热分解法 3 种,其中又以磁控溅射法研究的最为成熟^[29],但该工艺存在一大困难,要获得高性能的 ITO 薄膜,必须首先制备出高质量的 ITO 靶材。目前国内多条 ITO 薄膜生产线的 ITO 靶材都是从国外进口,并且国外对 ITO 靶材的制备技术严格保密。我国 ITO 靶材的制备工艺还比较欠缺,只能制备普通靶材,这在很大程度上影响了磁控溅射镀膜的推广应用,并且使得 ITO 薄膜的制造成本提高,这限制了 ITO 膜有建筑玻璃、汽车玻璃、太阳能玻璃和冰柜玻璃等市场的进一步开拓^[30]。喷雾热分解法制得的 ITO 质量精度并不高,而溶胶-凝胶法制得的 ITO 薄膜质量高,均匀性好,易操作,且设备投资小,成本低,非常适于大规模生产^[31],因此笔者认为大力开发溶胶-凝胶工艺将成为 ITO 薄膜制备技术发展的重要趋势之一。

2.2 深入研究薄膜的合成机理与性能

尽管 20 年来,人们对 ITO 的结构及各种性能的机理进行了积极的探索,但是由于 ITO 薄膜复杂的原胞结构(每个原胞含 80 个原子)和复杂的掺杂机制(氧缺位和 Sn^{4+} 对 In^{3+} 的替换),导致了对薄膜基本性质(导电机制、能带结构等)的认识还存在着很大的差异。随着薄膜晶体管和液晶显示等高新技术的不断发展,对 ITO 性能及结构的认识也在不断地深入。通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和平面图像高分辨率电镜(HREM),对 ITO 薄膜的微结构取得了一些新认识,但尚未完全掌握。随着复合膜技术的发展,采用 x 射线电子能谱(XPS)和变角 X 射线光电子能谱(ADXPS)对其各种合成机理的研究还在不断地深入之中。

另外随着对以玻璃为衬底的 ITO 薄膜的广泛深入研究,人们对低温以至室温下制备柔性衬底 ITO 薄膜逐步地重视起来。因为柔性衬底导电膜具有可挠曲、重量轻、不易碎、易于大面积生产和便于运输等优点。但是柔性衬底与 ITO 薄膜的结合机理还不很清楚,有待进一步研究。

2.3 拓宽 ITO 薄膜的应用领域

现在的应用范围只是利用了其良好性能的一部分,还有许多方面有待于进一步去开发。例如:将热镜膜和普通黑色衬底相结合,就能获得对太阳辐射吸收率高而本身发射率低的选择性吸收表面,因为它不需要低发射率的金属衬底,所以这是一种不同于普通的依靠膜层本身吸收太阳辐射和要求衬底具有低发射率的选择性吸收表面。此外在核物理领域采用 ITO 薄膜与通道板构成位置灵敏探测器具有较好的线性、探测效率及位置分辨率。由于 ITO 薄膜较容易制取,因而很适合作为阳极用在探测系统中,相对于常规碳膜阳极,它具有电阻均匀、线性及效率良好、成本低廉、便于自制等优点。此外,在 ITO 导电玻璃上制备自组装双层磷脂膜和经 C_{60} 修饰的双层磷脂膜,通过对天然光合成系统的基本组成——光活性中心、电子给体和电子受体的

模拟研究,可在双层磷脂膜和 LB膜上设计出人工光电转换体系。

2.4 开发先进的工艺技术

直流磁控溅射技术虽已广泛应用,但是美、日、德垄断了该法制备 ITO 薄膜的关键技术;其它方法如: PVD、CVD、MOCVD、PCVD、LCVD 及真空反应蒸发等技术均处于实验室阶段; ITO 薄膜产品已经在电子、航空等领域得到广泛的应用,其它领域的应用也在迅速推广,其产业化进程正在加速发展,并且趋于成熟;正在开发的高清晰电视,将为 ITO 市场提供很好的发展空间,生产工艺和产品的发展前景十分看好。因此,开发出先进的制备工艺技术是十分必要的。随着国内信息技术的发展,从 1998 年起,国产液晶显示器、点阵显示器都已跃居世界产量第一,但与其相配套的 ITO 透明导电膜技术还没有完全国产化。例如,高质量 ITO 陶瓷靶却完全依赖进口,国内尚处于研制阶段,还未形成批量生产。关键的镀膜工艺与先进国家还有很大的差距。所以我国科技部、北京、深圳等地纷纷将 ITO 靶材及薄膜作为“十五”优先发展的产业,现在许多关键技术已实现了国产化。近期 ITO 薄膜的产业化将是稀有金属铟深加工和新型电子功能材料的主要方向之一。近年来 AZO 膜的研究受到越来越广泛的重视,有许多文献报道,因其资源丰富、价格便宜、无毒、进一步研究的空间很大,可以成为 ITO 薄膜的替代,从而解决铟资源短缺的困扰。

[参 考 文 献]

- [1] 李世涛, 乔学亮, 陈建国. 透明导电薄膜的研究现状及应用[J]. 激光与光电子学进展, 2003 40(7): 54-56
- [2] 赵谢群. 透明导电氧化物薄膜研究现状与产业化进展[J]. 电子元件与材料, 2001 19(1): 40-41
- [3] 王敏, 蒙继龙. 透明导电氧化物薄膜的研究进展[J]. 表面技术, 2003 32(1): 5-7
- [4] 李玉增. ITO 薄膜产业化进程[J]. 世界有色金属, 1998 11: 11-13
- [5] 段学臣. ITO 薄膜——新材料中的奇葩[J]. 稀有金属快报, 1998 (11): 13-14
- [6] 丁子上, 翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展[J]. 硅酸盐学报, 1993 19 443-445
- [7] 丁星兆, 何怡贞. 溶胶-凝胶工艺在材料科学中的应用[J]. 材料科学与工程, 1994 7 1-3
- [8] 段学臣, 杨向萍. 新材料 ITO 薄膜的应用和发展[J]. 稀有金属与硬质合金, 1999 138 59-61
- [9] 朱冬生, 赵朝晖, 吴会军 等. 溶胶-凝胶法制备纳米薄膜的研究进展[J]. 材料导报, 2003 9(17): 54-57
- [10] 沈军, 王珏, 吴广明, 等. 化学法制光学薄膜及其应用[J]. 原子能科学技术, 2002 4(5): 305-307
- [11] Radhouane B H, Tahar T B, Yutaka O. Tin doped indium oxide thin films[J]. J Appl Phys 1998 83(5): 2631-2635
- [12] Yasutaka T, Shinya O. Dip coating of ITO films[J]. Journal of Non-crystalline Solids 1997 218 129-132
- [13] Alkm 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 377/378 455-459
- [14] 张树高, 黄伯云, 方勋华. ITO 薄膜的半导化机理、用途和制备方法[J]. 材料导报, 1997 11(4): 12-13
- [15] Shinich H, Michio W, Kenjiro O. The effects of oxygen content on electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering[J]. Thin Solid Films 1996 281/282 (1/2): 206-208
- [16] Ishibashi S, Higuchi Y, Ota Y. Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films II Effect of sputtering voltage on electrical property of films[J]. J Vac Sci Tech A 1990 8(3): 1403-1406
- [17] Uthama S. Physical investigations of DC magnetron sputtered indium tin oxide films[J]. Vacuum, 1996 47(1): 91-93
- [18] 岳锡华, 赵屹, 张维佳. ITO 透明导电膜的制备及性能[J]. 航空学报, 1996 17(1): 57-63
- [19] 林钰, 辛荣生, 贾晓林. ITO 透明半导体膜的研究[J]. 河南教育学院学报, 2003 12(1): 28-29
- [20] Byabova L A, Sahm V S, Swelinov L A. Thin Solid Films 1982 92 327-328
- [21] Manyana T, Tabata K. J Appl Phys Lett, 1990 29(2): 355-357
- [22] Akinwumi O O, Ekenja M A. Preparation and characterization of MOCVD thin films of indium tin oxide[J]. Optical Materials 1999 13 255-259
- [23] Vignie J G, Spitz J. Chemical Vapor Deposition at low temperatures[J]. J Electrochem Soc 1975 122(4): 585-587
- [24] 张聚宝, 翁文剑. 喷雾热分解法玻璃镀膜[J]. 玻璃与搪瓷, 2002 30(2): 46-50
- [25] Vasu V, Subrahmanyam A. Reaction kinetics of the formation of indium tin oxide films grown by spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films 1990 193/194(1): 696-697
- [26] Rhaleb E, Benamar H, Rami E. Spectroscopic ellipsometry studies of index profile of indium tin oxide films prepared by spray pyrolysis[J]. Applied Surface Science 2002 201(1-4): 138-145
- [27] Jand SW, Lee S C. Preparation and characterization of indium tin oxide deposited by direct thermal evaporation of metal indium and tin[J]. J Electrochem Soc 1987 134 2056-2060
- [28] Yao J L, Hao S, Wilkinson J S. Indium tin oxide films by sequential evaporation[J]. Thin Solid Films 1990 18 227-229
- [29] Bregnan J. Effects of oxygen partial pressure during deposition on the properties of ion beam sputtered indium tin oxide thin films[J]. J Appl Phys 1990 67(8): 3750-3752
- [30] Zahinul A. Properties of indium tin oxide films with indium tin modulation layers prepared by nano scale controlled reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films 1996 279(1/2): 131-134
- [31] 陈猛, 白雪冬, 闻立时. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)薄膜的光学特性研究[J]. 金属学报, 1999 9 934-938