

以共沉法製成奈米級 ITO 粉體以製成透明導電薄膜

蔡明雄* 郭哲瑋 溫竣驛 林奕廷
南台科技大學 化學工程與材料工程系

摘要

本實驗將利用化學反應/共同沉澱法製備奈米級 ITO(氧化銦錫, $\text{In}_3\text{O}_2\cdot\text{Sn}$)粉末, 將氧化銦及氯化錫溶解於濃鹽酸中, 使其完全溶解後, 加入 $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ 使其產生沉澱物, 洗滌及乾燥後, 經還原煅燒後得奈米級 ITO 粉末。

探討改變 PVA:EVA 混膠之比例, 以固定粉末固含量 0.2g 摻入 0.75:0.25、0.5:0.5、0.25:0.75(g) 之混膠溶劑比例, 經 10g 氧化鉛球磨兩小時後製成塗料, 再以塗佈棒塗佈於 PET 基板, 進行電性、表面顆粒分散之量測, 因 PVA 及 EVA 兩種溶劑之黏度不同, 黏度小較易流動, 黏度大則易造成粉體凝聚, 觀察其電阻趨勢性及薄膜粉體顆粒分散情形, 故取其兩者溶劑之平衡比例 0.5:0.5, 可擷取其兩溶劑之優點, 由此可得最佳 PVA:EVA 比例之混膠。

接著探討改變粉末固含量之比例, 以 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0g 之粉末固含量摻入最佳比例之混膠, 重複上述研磨、塗佈步驟及量測後, 0.2g~0.6g 所得之電阻依粉體固含量上升而降低, 於 0.6g 粉末固含量時, 粉體量達到飽和, 使得粉體形成不緻密堆積且分佈均勻, 達到最低電阻 0.0076 MΩ, 而於 0.8、1.0g 粉末固含量時, 處於過飽合狀態, 粉體形成緻密堆積, 形成塊狀粉體, 分佈不均, 故電阻值急速升高至 3.4 MΩ。

由 UV-VIS 分析儀測量其穿透度、SEM 觀察基板上薄膜粉體分佈的情形、電阻測量器測量薄膜的電阻值可得知 0.6g ITO 粉末固含量於 PVA:EVA 混膠比例 0.5:0.5 時有最低電阻值。

關鍵字：氧化銦錫、導電薄膜、研磨、奈米粉體。

一. 前言

隨著科技技術的提升進步, 我們生活周遭的事物不斷的改變陳新。螢幕扮演者傳送訊息介面的角色, 但是以往我們的指令必須借助其他機件來傳送, 而觸控式介面的出現讓我們只要手指輕按螢幕上的指令方塊, 就能夠輕鬆的給予機械我們要的指示。蘋果公司推出的 iPhone 系列跟 iPad 都是以觸控式螢幕為主打的趨勢, 微軟公司也以 win7 的系統介面呈現出螢幕不只能看還能玩, 台灣大廠也紛紛推出智慧型手機就如宏達電的 HTC, 都是以簡單的使用者介面來拓展市場, 當然電子紙也開始相繼被研發出來。這也表示著更多的人想要購買這種簡單、新奇、方便的電子產品。

因而能夠透光又能夠導電的薄膜是現在產業發展的主流, 對於透光度我們希望在可見光範圍(380~760nm)內能夠達到 80%以上, 這樣螢幕的背光源不會大量被薄膜吸收, 本實驗是以研究 ITO 粉體搭配

PVA、EVA 塗布在 PET 基材上進行各項分析, 相較其他金屬氧化物, 性質優良的 ITO 較廣泛被應用在介面顯示器。由於 ITO 中的 In 是貴金屬, 因此價格頗高, 倘若能夠組織出有系統的回收, 便能增加其利用價值。

二. 實驗步驟

2.1. 奈米級粉體的製備

將氧化銦(In_3O_2)和氯化錫($\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)以濃鹽酸完全溶解後, 加入氨水(NH_4OH)至 pH 值為 8 使其共沉, 沉澱物經過濾、洗滌、乾燥後, 以 400°C 煅燒及 800°C 還原煅燒, 即可得到 ITO 奈米級粉體。所得粉體以穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)、X-ray 繞射分析儀(X-ray diffraction, XRD)進行分析之。

2.2. 粉體鍍於基板與分析

以膠水(PVA)和白膠(EVA)作為溶劑, 將不同比例 ITO 粉體摻入混膠溶劑, 再以鉛珠進行研磨, 所得塗料以塗佈棒的方式塗佈於一般常用的投影紙(PET)基

板上，乾燥後，以三用電阻測量器或高電阻測量器分析基板上電阻，再以紫外線可見光光譜儀(UV-visible Spectrophotometer，UV-VIS)測量其穿透度和掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope，SEM)觀察表面粉體分佈之情形。

三. 結果與討論

3.1. TEM 分析結構

圖 3-1 為煅燒後片狀粉體之 TEM 分析，粉體形狀為四角形、六角形的片狀，由於四角或六角粉體形狀在顆粒間的接觸面較大，有助於降低粉體介面電阻，增加粉體間的導電性，此片狀粉體適用於透明導電塗料的應用。

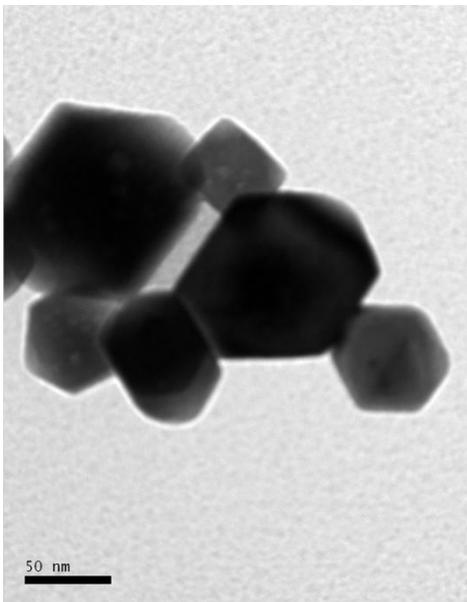


圖 3-1 煅燒後片狀粉體之 TEM 分析

3.2. X-ray 繞射分析

圖 3-3 為煅燒後片狀粉體之 XRD 分析，根據前人文獻所記載如圖 3-2，此分析圖無其他雜相，故此粉體為純相 ITO 粉體。

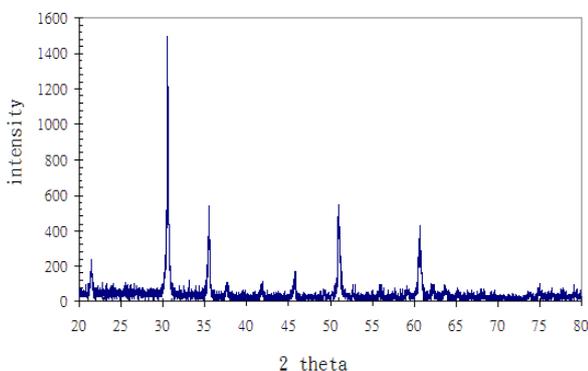


圖 3-2 前人文獻之純相 ITO 粉體之 XRD 分析圖^[10]

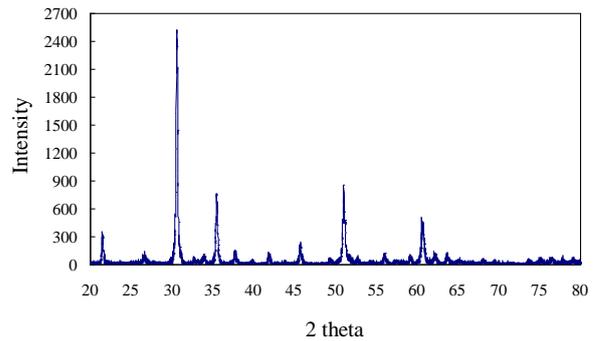


圖 4-3 煅燒後片狀粉體之 XRD 分析

3.3. 改變混膠比例之 ITO 導電薄膜性質探討

表 3-1 為改變 PVA:EVA 混膠比例之 0.2gITO 薄膜片電阻數據，由高阻器量測的數據顯示，當 PVA:EVA 比例為 0.75:0.25 時，其電阻約為 0.74 MΩ，而當 PVA:EVA 比例為 0.5:0.5 時，其電阻約為 1.16 MΩ，PVA:EVA 比例為 0.25:0.75 時，其電阻值約為 2.92MΩ，由此可知 PVA 含量越高，電阻值越低。圖 3-4 為改變 PVA:EVA 混膠比例之片電阻曲線圖。

圖 3-5 藉由 SEM 拍攝三片不同混膠比例的基板之表面情形，可觀察出在 PVA 含量較高的基板上，由於 PVA 流動黏度較低，粉末於圖佈過程中會較均勻分佈，電所量測之電阻較低，同時也因為 PVA 含水成分較多，導致附著性呈現較差的情況。在 EVA 含量較高的基板上，由於 EVA 流動黏度較高，導致粉末容易因高黏度而產生凝聚，造成分佈不均勻的現象，同時也因為 EVA 黏度高，所以附著於基板的情形會較 PVA 含量高時來得佳。而取兩者 PVA:EVA 比例的中間值 0.5:0.5 之混膠，則擁有前面兩者的優異性，得到較適當的黏度與附著性，而其分佈情形及所量測之電阻皆介於兩者之間，呈現良好的導電性質。

表 3-1 改變混膠比例之 0.2gITO 薄膜電阻

0.2g ITO 粉末			
PVA:EVA(g)	0.75:0.25	0.5:0.5	0.25:0.75
電阻(MΩ)	0.74 MΩ	1.16 MΩ	2.92 MΩ

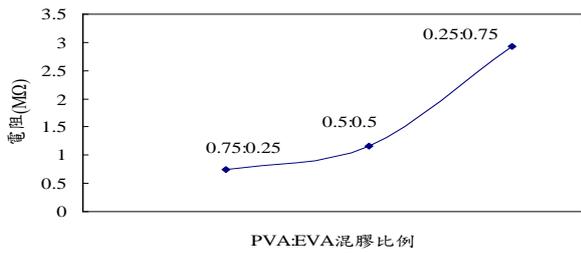


圖 3-4 改變混膠比例之電阻曲線圖

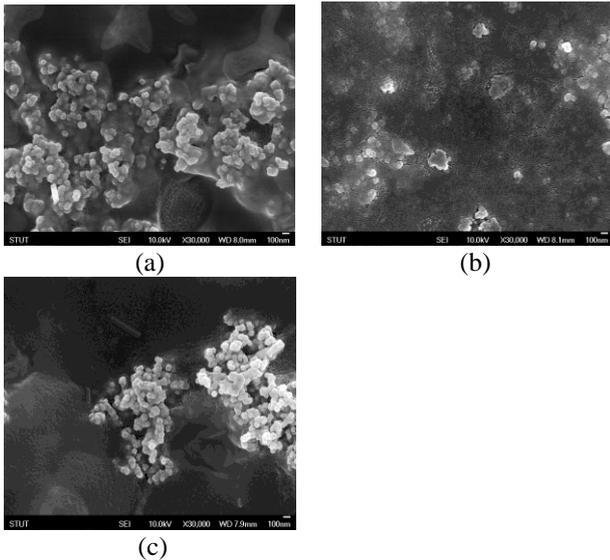


圖 3-5 改變混膠比例(a)0.75:0.25(b)0.5:0.5(c)0.25:0.75 之 0.2g ITO 混膠鍍於基板之 SEM 圖

3.4. ITO 導電薄膜之電阻及表面形態

表 3-2 為所得透明塗料所塗佈的薄膜之片電阻數據。由高電阻測量器量測的數據顯示，ITO 粉末固含量由 0.2g 增加至 1.0g 之電阻值，粉末固含量在 0.6g 時，產生最低電阻值 0.0076 MΩ，但粉末固含量增加至 0.8g 時，所得電阻值卻逐漸上升至 0.404 MΩ，且粉末固含量在 1.0g 時，所得電阻值更上升至 3.4 MΩ，圖 3-6 為改變粉末固含量之 ITO 混膠鍍於基板的電阻曲線關係圖。為什麼粉末固含量越高，相對電阻值不會與其成正比的線性關係？

圖 3-7 為藉由 SEM 拍攝五片基板之表面情形，粉末固含量 0.2g 的基板上，由於粉末固含量太低，粉末分佈較不均勻，導致電阻值略高。粉末固含量 0.4g 的基板上，由於粉末固含量的增加，以至於粉末分佈的情形較 0.2g 均勻，導致電阻值會降低些許。粉末固含量 0.6g 的基板上，由於末體固含量的增加至飽合階段且粉末開始產生凝聚效應，而產生不緻密的凝聚粉體，造成粉體接觸面積增加，導致其電阻大量降低。

但在粉末固含量 0.8g 的基板上，粉末固含量過飽和，造成少部分粉末的緊密堆積，而粉末固含量 1.0g 的基板上，粉末固含量達到超飽和狀態，造成大部分粉末的緊密堆積，形成緊密的粉體團，由於堆疊太過緊密，以至於導電性下降，亦會造成分佈不均的情形，所以電阻值才會產生回升的現象。

表 3-2 改變粉末固含量之 ITO 薄膜電阻數據

PVA : EVA = 0.5 : 0.5 (g)	
ITO 粉體固含量(g)	電阻(MΩ)
0.2g	1.16 MΩ
0.4g	0.56 MΩ
0.6g	0.0076 MΩ
0.8g	0.404 MΩ
1.0g	3.4 MΩ

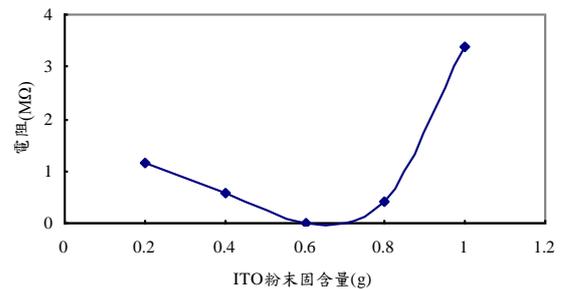
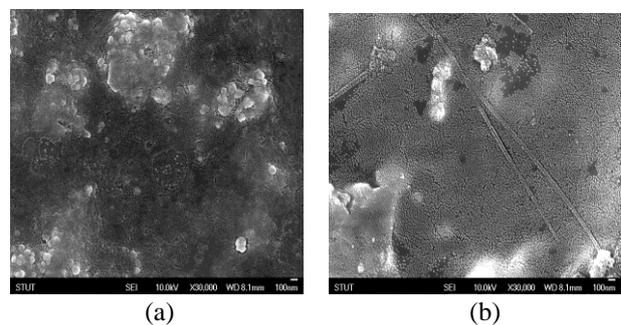


圖 3-6 改變粉末固含量之 ITO 薄膜片電阻曲線關係圖



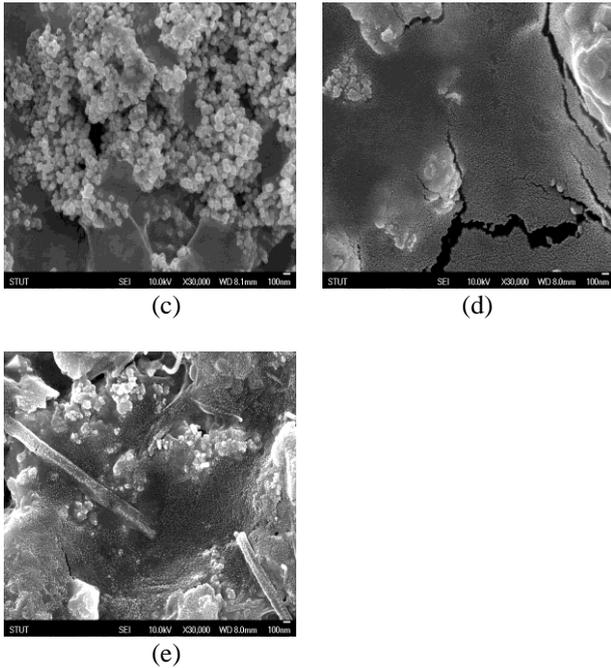


圖 3-7 (a)0.2g(b)0.4g(c)0.6g(d)0.8g(e)1.0g 之 ITO 混膠
鍍於基板之 SEM 圖

3.5. ITO 導電薄膜之穿透度

圖 3-8 為改變粉末固含量鍍於 PET 基板上導電薄膜的紫外光/可見光的量測，在可見光 750nm 為穿透率基礎，粉末固含量 0.2 及 0.4g 其穿透率幾乎達到 100%，伴隨固含量的增加，其透光率因薄膜中粉體與粉體互相遮蔽且薄膜於可見光區皆有吸收現象，故透光率逐漸下降。

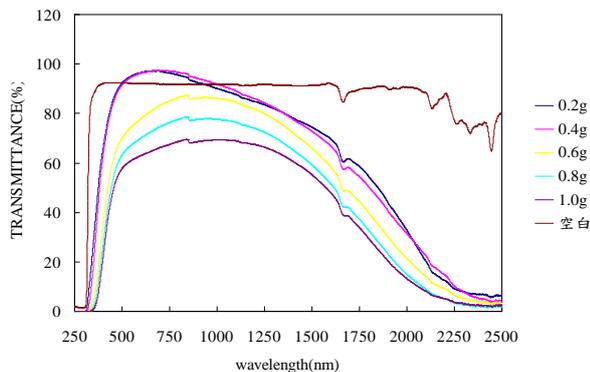


圖 4-8 改變粉末固含量之 ITO 混膠鍍於 PET 基板的
UV-VIS 圖

四. 結論

1. 藉由固定粉末固含量且改變 PVA:EVA 混膠之比例之電阻及 SEM 表面觀察得知，黏度較低的溶劑，其流動性較佳，導致薄膜中粉體分佈較均勻所量測之電阻較低，導電性質也較好。
2. 導電薄膜中粉體固含量越高，並不代表電阻值會成線性逐漸下降，固含量增加於一定值，將產生凝聚現象，造成塊狀粉體，使得分佈不均，導電性下降。
3. 粉體粒子狀態介於穩定及不穩定間時，即剛開始產

生凝聚效應時，粉體會產生不緻密堆積，使得接觸面積變大，分散均勻，此時可得最低電阻值。

4. 導電薄膜之透光率，隨著粉體固含量增加而造成粉體間相互遮蔽堆疊，導致透光率隨固含量增加而降低。
5. 導電薄膜於可見光區，有明顯的吸收現象，故於可見光照射下，透光率會降低。

五. 致謝

感謝天詩學長和廣遠學長以及實驗室 G309 的所有成員的協助與指導，更感謝蔡明雄教授的諄諄教誨，得以完成這次的專題研究。

六. 參考資料

- [1] R.K. Gupta, K. Ghosh, S.R. Mishra and P.K. Kahol, "Opto-electrical properties of Ti-dope In_2O_3 thin films grown by pulsed laser deposition", Applied Surface Science, 253 (2007) pp.9422-9425.
- [2] C. Warm Singh, Y. Yoshida, D. W. Readey, C. W. Teplin, J.D. Perkins, P. A. Parilla, L.M. Gedvilas, B. M. Keyes, and D. S. Ginley, "High-mobility transparent conducting MO-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition", Journal of Applied Physics, 95 (2004) pp.1665-1669
- [3] M. F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins and D. S. Ginley, "High-mobility molybdenum doped indium oxide", Thin Solid Films 496 (2006) pp.70-74
- [4] M. Yang, X.-L. Yang, H.-X. Chen, J. Shen, Y.-M. Jiang, "A new transparent conductive thin film In_2O_3 : Mo", Thin Solid Films, 413 (2002) pp.181-185
- [5] S. M. Rozati and T. Ganj, "Preparation of In_2O_3 : F thin films grown by spray pyrolysis technique", Renewable Energy, 29 (2004) pp.1665-1669
- [6] Zhaoyuan Ning, Shanhua Cheng, Feng Huang, Yanbin Bian and Xiaohun Luo, "Study on fluorine-doped indium oxide films deposited by reactive evaporating in CF_4/O_2 gases", Materials Science and Engineering B,90 (2002) pp.196-200
- [7] 楊明輝, "透明導電膜", 藝軒圖書出版社, 第一版, (2006) p.1~71.
- [8] 楊明輝, 「透明導電薄膜材料的研發近況」, 工業材料, 193(2003), pp.136-143.
- [9] 古俊能, 「ITO 在有機發光二極體之應用」, 工業材

料雜誌 188(2002)pp.133-136.

[10] M.Quaas, C.Eggs, H.Wulff, 「Structural studies of ITO thin films with the Rietveld method」, Thin Solid Films, 332(1998)pp.277-281.

[11] I.Elfallal, R.D.Rilkington, A.E.Hill. 「formation of a statistical thermodynamic model for the electron concentration in heavily doped metal oxide semiconductors applied to the tin-doped indium oxide system」, Thin Solid Films, 223(1993)pp.303-310.

[12] S.-W.Chen, Koo, 「ITO-Ag alloy-ITO film with stable and high conductivity depending on the control of atomically flat interface」, Materials Letters 61(2007)pp.4097-4099.

[13] 陳仁英, 「奈米級粉體之研磨及其分散技術之探討」, pp.1-2.

[14] 陳俊宏, 葉育申, 「ITO 粉體合成及其在透明導電塗料的應用」, 南台科技大學化學工程專題研究報告, 民國 96 年 6 月.

[15] 楊志豪, 「雙靶射頻磁控濺鍍系統製備氧化銻錫薄膜摻雜錫, 鈦及鉻之性質研究」, 國立成功大學材料科學及工程學系博士論文, 民國 97 年 1 月.