

文章编号:1673-9981(2013)01-0006-05

透明导电低辐射薄膜的低成本制备技术*

赵倩^{1,2}, 徐雪青^{1,2}, 徐刚^{1,2}

1. 中科院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要:对透明导电低辐射薄膜低成本制备技术的国内外研究进展进行了综述, 重点介绍了目前采用喷雾热解法与溶胶-凝胶法制备ATO及AZO薄膜的技术现状与存在的问题, 并对其未来的发展前景进行了展望。

关键词:透明导电; 低辐射; 薄膜; 喷雾热解; 溶胶-凝胶

中图分类号: TB43

文献标识码: A

我国建筑能源消耗约占社会一次能源总消耗的1/3, 并且随着社会经济的发展、人民生活水平的提高, 建筑能耗比例将继续提高。在建筑的四大围护结构中(门窗、墙体、屋面及地面), 门窗的隔热保温性能最差, 减少门窗能耗, 是改善室内热环境和提高建筑节能水平的关键环节^[1]。其中, 采用低辐射镀膜玻璃是实现建筑节能的一条有效途径。

低辐射镀膜玻璃可分为两类^[2]: 高透过可见光(0.3~0.7 μm)、高反射近红外(0.7~3 μm)和中远红外(3~100 μm)的红外热反射镀膜玻璃, 也被称为阳光控制玻璃或Sun-E玻璃; 高透过可见光、高反射中远红外的低辐射镀膜玻璃。按照镀膜材料和膜层结构来划分, 目前的低辐射镀膜玻璃主要分为两大类: 一类是D/M/D三层膜结构的镀膜玻璃, 其中M为Ag, Cu, Au, Al或TiN, D为Bi₂O₃, In₂O₃, SnO₂, TiO₂, ZnO或ZnS, 通过对金属膜层和氧化物膜层厚度的选择匹配, 可分别实现红外热反射和低辐射隔热功能, 目前市面上所说的Low-E玻璃大多属于这类材料, 其缺点是膜层结构复杂、制备成本较高, 以及纳米金属层容易被氧化且化学稳定性较差, 需在镀膜后立即封装成中空玻璃使用; 另一类是

掺杂宽禁带半导体材料的镀膜玻璃, 通过掺入与基体晶体原子不同的杂质原子, 引入替位杂质或间隙杂质, 形成杂质能级, 使原晶体的自由载流子数量增加, 从而实现红外反射功能, 并具有透明导电性能。性能较好的掺杂半导体材料有SnO₂:F(FTO), SnO₂:Sb(ATO), In₂O₃:Sn(ITO)和ZnO:Al(AZO)等。此外, 为了解决凝露等问题, 双疏型透明导电薄膜(TCO)的研究开发也应运而生。TCO薄膜现主要应用于液晶显示器、透明电极及太阳能电池等中。同理, 也可用在防雾摄影机镜头、特殊用途眼镜和仪器视窗上。柔性衬底TCO薄膜的开发, 使它的潜在用途扩大到制造柔性发光器件、塑料液晶显示器、可折叠太阳能电池中, 以及作为保温材料用于塑料大棚、玻璃粘贴膜等中。

目前, 应用最为广泛的是ITO薄膜, ITO薄膜具有透光率高、导电性好、衬底附着性强及硬度较高等优点。基于磁控溅射技术的商业化生产, ITO薄膜已被广泛应用于平面显示器件中, 是不可或缺的平面透明电极材料。但是, ITO薄膜也存在许多缺点: ITO中的铟有剧毒, 在制备和应用过程中对人体有害, 并且In₂O₃价格昂贵, 成本较高; 该薄膜易

收稿日期: 2013-01-13

* 基金项目: 2011年度广东省专利实施计划项目(2012B091100476)

作者简介: 赵倩(1987-), 女, 江苏沛县人, 硕士研究生。

受到氢等离子体的还原作用,使功效降低. ATO 薄膜具有原料成本低、化学稳定性好、透明导电特性与 ITO 薄膜接近等优点,已被广泛应用. 而 AZO 薄膜具有原料丰富、透明导电性能好的特点,进而也成为近年来的研究热点.

透明导电低辐射薄膜的制备方法主要有磁控溅射法^[3]、化学气相沉积法^[4]、喷雾热解法^[5]及溶胶-凝胶法^[6]等. 磁控溅射镀膜工艺具有膜层均匀致密、容易控制膜厚、膜层附着力强等优点,但存在制备成本高昂及设备复杂等不足之处. 化学气相沉积技术也存在设备较为复杂及原料成本高的缺点,我国通过引进技术和自主研发,在浮法玻璃在线镀膜技术的研究与应用方面,已取得许多可喜的成果. 但是,目前的产量还不能满足需求. 为此,喷雾热解法和溶胶-凝胶法等低成本制备技术,受到人们广泛地关注. 本文将对溶胶-凝胶技术和喷雾热解技术的研究现状作简单介绍.

1 溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶法是利用金属醇盐或金属盐的水解缩合过程制备溶胶,然后通过提拉成膜或旋涂成膜工艺沉积薄膜. 金属醇盐水解缩合工艺的原料成本较高且毒性较大,但采用金属盐水解缩合工艺的成本相对较低. 金属盐水解缩合工艺的原料主要包括金属盐前驱体、催化剂、络合稳定剂和溶剂. 通常以醋酸盐、硝酸盐为原料,以乙醇、甲醇、乙二醇甲醚等为溶剂,以盐酸、醋酸等为酸性催化剂,以乙醇胺、乙酰丙酮等为溶胶稳定剂,在一定温度下反应得到稳定的溶胶,然后采用提拉涂膜法、旋转涂膜法成膜,最后通过热处理工艺将有机组分燃烧除去,从而得到具有一定晶体结构的氧化物薄膜.

溶胶的配制工艺及络合稳定剂的种类等,对薄膜晶体结构具有很大影响. Silva 等人^[7]以醋酸锌和硝酸铝为原料制备 AZO 薄膜,并讨论了络合稳定剂种类对 AZO 薄膜晶粒尺寸的影响,结果表明:在不加稳定剂、温度为 450 ℃ 的热处理条件下,薄膜的晶粒粒度达到 27 nm;对于加入乙酰丙酮的相同厚度的样品,晶粒尺寸达到 47 nm;而加入二乙醇胺,晶粒大小则为 23 nm. 徐雪青等人^[8]曾以 SnCl_2 和 SbCl_3 为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 ATO 薄膜并系统探讨了稳定剂种类对成膜均匀性、薄膜取向结构以及晶粒尺寸的影响.

薄膜热处理制度对薄膜的微结构及光电性能也具有重要的影响. 青岛化工学院崔作林研究组^[6]以醋酸锌和硝酸铝为原料,以乙二醇甲醚为溶剂,采用提拉法在玻璃衬底上沉积 AZO 薄膜,热处理过程包括前处理和退火处理两阶段. 研究结果表明:经 250 ℃ 预处理的薄膜方阻不均匀,但方阻下降了一个数量级,薄膜经 400 ℃ 预处理后薄膜方阻有最小值;当前处理温度为 400 ℃,真空退火温度为 550 ℃ 时,薄膜具有较好的导电性,电阻率为 $3.03 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,其在可见光区的透过率超过 80%.

2 喷雾热解制备技术

2.1 制备工艺

喷雾热解技术具有成本低廉,便于大面积连续化成膜的特点,近二十年来受到普遍关注. 张聚宝等人^[9]以 SnCl_2 和 SbCl_3 为原料,采用喷雾热解技术制备了 ATO 薄膜,在掺杂摩尔比为 11 %、基片温度为 500 ℃ 条件下,薄膜的可见光透射率达到 80%,电阻率为 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 南韓的 Park 等人^[10]以醋酸锌和氯化铝为原料,以甲醇为溶剂,制备出氧化锌溶胶,并采用超声喷雾热解方法成膜,当掺杂摩尔分数为 3%、温度为 500 ℃ 及氩氢气体积分数为 5% 气氛下热处理,获得了电阻率为 $1.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 AZO 薄膜. 印度的 Pawar 等人^[11]以醋酸锌和硼酸为原料,采用化学喷雾热解法沉积了 $\text{ZnO}:\text{B}$ 透明导电薄膜,研究表明:最佳的掺杂摩尔分数为 1%,基片温度为 450 ℃ 时,薄膜电阻率达到 $2.54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 西班牙的 Marí 等人^[12]以氯化锌和氯化铝为原料,在 400 ℃ 下采用喷雾热解法在石英表面沉积 AZO 薄膜,当溶液浓度为 0.01 mol/L,喷雾速率为 30 mL/h、喷射时间 20 min 时,可得到 200 nm 厚的薄膜,在最佳的掺杂摩尔分数为 1% 的条件下,薄膜电阻率达到 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}$. 印度的 Joseph 等人^[5]以醋酸锌的水溶液为前驱物,在加热至 450 ℃ 的衬底上喷涂成膜,而且系统地探讨了前驱物浓度对薄膜晶粒尺寸的影响,研究结果表明:AZO 薄膜容易形成 (002) 晶面择优取向,随着前驱物浓度的增加,(002) 晶面的取向度增大且晶粒尺寸变大;在溶胶浓度 0.1~0.4 mol/L 范围内,随着浓度升高,电阻率降低;在溶胶浓度 0.4 mol/L,掺杂摩尔分数为 1.2 % 时,薄膜电阻率达到 2.45×10^{-2}

$\Omega \cdot \text{cm}$. 这些研究均表明,喷雾热解法可得到性能较好的透明导电薄膜,且基片温度、掺杂量等因素,对薄膜的晶体结构及光电性能有很大的影响. 徐雪青等人^[8]以 SnCl_2 和 SbCl_3 为原料,所制备的 ATO 薄膜电阻率达到 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 薄膜在 $2.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 波长范围内的红外热反射率达到 70% 左右. 图 1 和图 2 分别为 ATO 薄膜的红外反射曲线和 ATO 薄膜表面的 SEM 图. 从图 1 和图 2 可看出,薄膜均匀致密. 图 3 为 ATO 薄膜截面的 SEM 照片. 从图 3 可见,薄膜厚度为 635 nm,而且膜层均匀连续,与玻璃基体结合紧密. 此外,当最佳掺杂质量分数为 2.0 % 时,薄膜电阻率可达到 $1.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,薄膜的平均透过率达到 80 %.

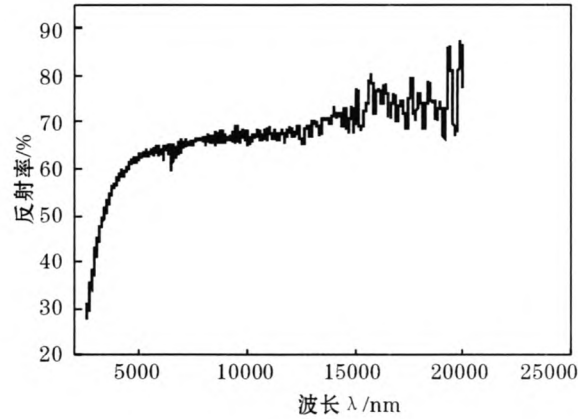


图 1 ATO 薄膜的红外反射谱曲线

Fig 1 Integral reflectance spectra of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films

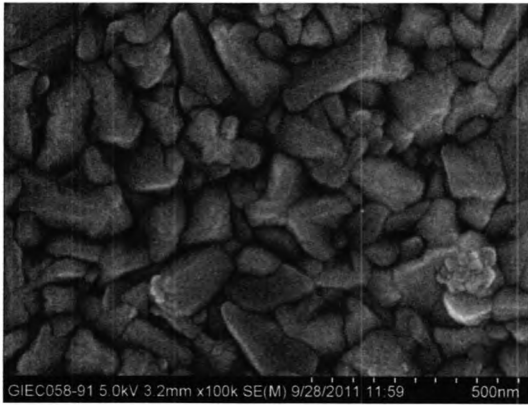


图 2 ATO 薄膜表面的 SEM 照片

Fig.2 The surface SEM images of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films

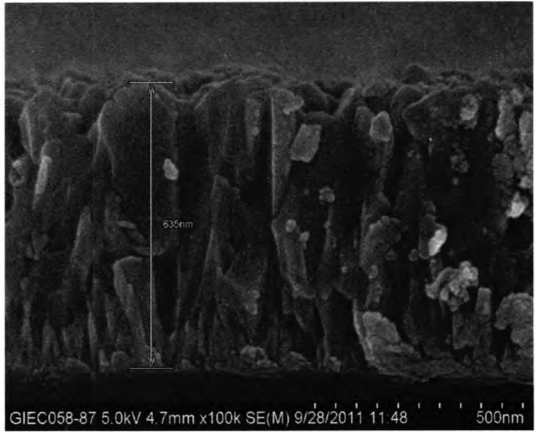


图 3 ATO 薄膜截面的 SEM 照片

Fig.3 The cross sections SEM images of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films

2.2 喷雾热解装置的研制

采用喷雾热解技术制备 ATO 或 AZO 薄膜的实验室制备工艺尽管已经比较成熟,但是离真正的产业化仍存在一定距离,特别是在大面积均匀制膜等方面仍存在较多的问题,解决这些问题的技术关键是喷雾热解系统的研制. 早在 20 世纪 80 年代,国外采用喷雾热解法已实现了在线低辐射镀膜玻璃的生产,但其技术一直处于保密和封锁状态,通常采用包括制备工艺和原料的方式出售全套技术,以高昂的价格向我国输出在线镀膜技术,使我国在线镀膜玻璃的成本居高不下.

一般来说,喷雾热解系统的雾化方式分为压缩空气雾化和超声雾化两种. 对于压缩空气雾化,雾滴尺寸与气体压力、液体压力和溶液粘度有关,一般通过提高气体压力、降低液体压力、减小喷嘴尺寸的方式,细化雾滴大小. 压缩空气雾化方式,通常需要很高的空气压力,在高压气流下喷嘴的形状及喷嘴调节螺丝容易松动,使流量和喷射距离等不稳定,造成所制备薄膜的性能均匀性和重复性差. 对于超声雾化,雾滴尺寸与超声频率、溶液粘度有关,一般通过提高超声频率或减小喷嘴尺寸的方式,细化雾滴大小. 超声雾化的载气流量远小于压缩空气雾化方式的,从而使超声喷雾气流对衬底温度的影响大大减小,使沉积工艺的控制相对容易.

目前,国外在线镀膜玻璃设备的研究报道比较少. 泰国的 S. Aukkaravittayapun 等人^[13]报道了他们研制的喷雾热解系统,其主要由喷嘴系统和排气系统组成(图 4).

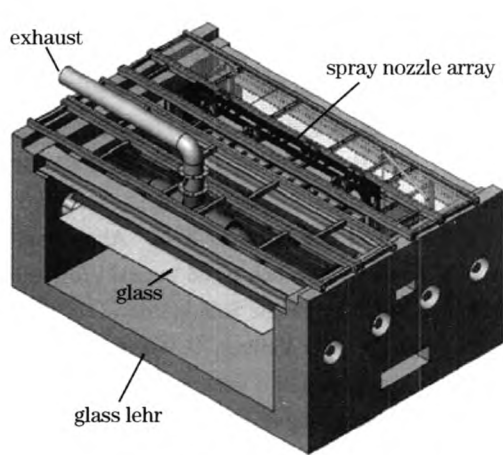


图 4 泰国学者研制的喷雾热解系统

Fig. 4 The spray pyrolysis system developed by Thai scholars

美国 Sono-tech 公司研制的 Widetrack 喷雾系统可实现浮法玻璃在线镀膜,其喷射宽度达 5~90 cm,超声频率在 25~48 kHz 之间,流量在 10~70 mL/min 或 20~100 mL/min 可调,薄膜均匀性在 10% 左右.此外,该公司研制的 Vortexing 超声喷嘴,利用漩涡气流产生直径范围在 7.62~20.32 cm 之间可调的圆锥形喷雾,超声频率在 25~120 kHz 之间.美国 Ultrasonic system 公司的 Prism 系列超声喷涂装置也有一定的特色,具有可调节孔径的超声喷嘴,并申请了发明专利(申请号 US 2004/009549).

在我国由于实验研究的需要,浙江大学、西安理工大学、东南大学和长春应化所等单位,均研制出了小型的喷雾热解制膜装置,分别采用压缩空气雾化或超声雾化的方式.市场上有空气雾化喷嘴出售,但未见超声雾化喷嘴出售,也未见用于在线低辐射玻璃镀膜的专用设备出售,相关的研究报道也非常少.浙江大学蓝星新材料技术有限公司,就浮法玻璃在线镀膜装置的进气、排气机构申请了国家发明专利.广州市新栋力超声电子设备有限公司与中国科学院声学研究所合作,开发出声哨/旋风式液流超声喷嘴,可望用于低成本、连续化生产.近期中国科学院广州能源研究所自行研制了喷雾热解装置(图 5),整套装置由三维运动机构、加热平台、超声喷嘴、排气机构、尾气处理系统等组成^[14],其中喷嘴采用的是美国 Sono-tech 公司生产的超声喷嘴(图 6),超声频率在 20~120 kHz 之间,可镀制 300 cm×300 cm 的大面积薄膜.

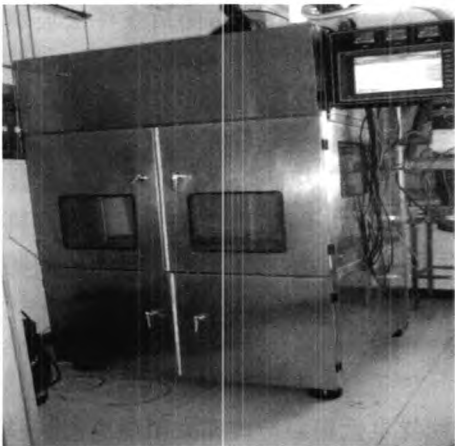


图 5 中国科学院广州能源研究所喷雾热解装置外观图

Fig. 5 The appearance figure of the spray pyrolysis device of GIEC

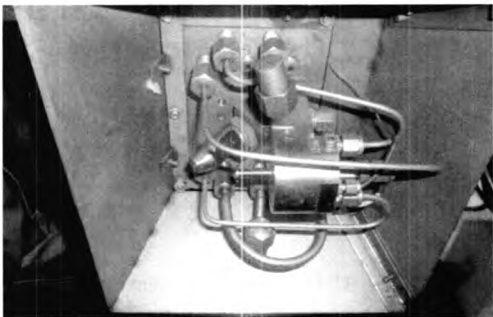


图 6 中国科学院广州能源研究所超声喷嘴细节图

Fig. 6 The detailed view of ultrasonic nozzle

2.3 透明导电低辐射薄膜的产业化现状

目前,国际上实现产业化生产的透明导电低辐射氧化物薄膜,主要是采用在线化学气相沉积技术生产的 AZO 或 ATO 薄膜.国际上主要生产厂家包括日本旭硝子株式会社、日本板硝子株式会社以及 AFG 公司.1998 年,我国原国家经贸委将低辐射玻璃的在线工业化生产确定为国家技术创新项目,秦皇岛耀华玻璃股份有限公司依托国家级企业技术中心——耀华技术中心,建立了 Low-E 项目实验室,并于 2004 年实现了浮法在线低辐射玻璃的生产,研制开发出特殊的助剂,增加了沉积速率,攻克了 Low-E 玻璃雾度缺陷的难题,以及采用独特的废气处理系统,解决了镀膜工艺中难以处理的废水、废物的排放问题,在线生产出 10 mm×12 mm 的 Low-E 玻璃.

蓝星新材料技术有限公司与浙江大学、山东蓝星玻璃集团公司,共同承担的国家 863 计划项目,低辐射镀膜玻璃技术进入产业化生产.该技术在浮法玻璃生产线的锡槽内利用喷雾热解技术,首先镀以

SiO₂为主体的阻挡层膜层,随后在浮法玻璃生产线锡槽或退火窑内以金属有机物为原料,在玻璃表面沉积掺杂的氧化锡膜层(SnO₂:F低辐射层),通过精确控制两膜层的光学膜系匹配,制造出辐射率低、可见光反射比低、表面色饱和度低及节能效率高的低辐射镀膜玻璃。不过,由于是采用金属有机物为原料,仍存在成本高、尾气处理系统复杂等问题。

3 展望

透明导电低辐射薄膜在太阳能电池、气敏器件、节能建筑窗玻璃、液晶数码显示器和航空航天等领域中得到了广泛地应用,产业化正在加速发展并日趋成熟,虽然磁控溅射技术以及化学气相沉积技术能够实现产业化,但是它们存在制备成本高、设备复杂等不足之处。喷雾热解法和溶胶-凝胶法等制备技术随着制备工艺以及设备的改进及创新,可望实现大规模应用。

参考文献:

- [1] 涂逢祥. 节能窗技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2003.
- [2] GRANQVIST C G. Materials science for solar energy conversion systems[M]. Oxford: Pergamon Press, 1991: 106-168.
- [3] 辛荣生,林钰,贾晓林. 工艺对磁控溅射 ZAO 薄膜光电特性的影响[J]. 电子元件与材料,2006,9(9): 49-51.
- [4] MYONG S Y, BAIK S J, LEE C H, et al. Extremely transparent and conductive ZnO:Al thin film prepared by photo-assisted metal organic chemical vapor deposition using AlCl₃ · 6H₂O as new doping material[J]. J Appl Phys, 1997(36): 68-72.
- [5] BENNY J, MANOJ P K, VAIDYAN V K. Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition[J]. Ceramics International, 2005, 32(5): 487-493.
- [6] 吕敏峰,崔作林,张志焜. Sol-gel 法制备 ZnO:Al 透明导电薄膜[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 224-227.
- [7] SILVA R F, ELISABETE D Z M. Aluminium doped zinc oxide formation process and optical properties [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 247: 248-253.
- [8] XU Xueqing, WANG Yinling, XU Gang, et al. Influences of organic ligands on the microstructure and properties of sol-gel antimony-doped tin oxide thin films[J]. Nano-science and Nanotechnology, 2010(10): 7231-7235.
- [9] 张聚宝,侯春,翁文剑,等. 喷雾热解法制备 SnO₂:Sb 透明导电薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2003(11): 1064-1068.
- [10] LEE J H, BYUNG O P. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment[J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 106: 242-245.
- [11] PAWAR B N, JADKAR S R, TAKWALE M G. Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films[J]. Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66: 1779-1782.
- [12] MANOUNI A E, MANJÓN F J, MOLLAR M, et al. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis[J]. Superlattices and Microstructures, 2006, 39: 185-192.
- [13] AUKKARAVITTAYAPUN S, WONGTIDA N, KASECWATIN T, et al. Large scale F-doped SnO₂ coating on glass by spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 117-120.
- [14] 徐刚,徐雪青,黄华凇,等. 一体化超声喷雾热解大面积宽温区镀膜装置:中国,ZL200910214490.4[P]. 2011-09-14.

The low-cost manufacturing technology of the transparent conductive low-emissivity films

ZHAO Qian^{1,2}, XU Xueqing^{1,2}, XU Gang^{1,2}

1. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The research progress of the low-cost manufacturing technology of the transparent conductive low-emissivity films at home and abroad is summarized. This paper mainly introduces the present situation and the existing problems of the current preparation technology of ATO, ZAO films technologies by spray pyrolysis method and sol-gel method, and discusses future prospect.

Key words: transparent conductive; low-emissivity; films; spray pyrolysis method; sol-gel method