

分散剂对 ITO 前驱物浆料稳定性的影响

张楠, 刘家祥, 吴 娟

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以金属铟和结晶四氯化锡为原料, 通过加入各种添加剂制备了稳定的 ITO 前驱物浆料。利用沉降实验、Zeta 电位、透射电镜研究了分散剂对浆料稳定性的影响。通过考察不同 pH 值条件下, 分散剂的种类及用量对 ITO 浆料稳定性的作用, 探究其分散机理。结果表明, 在 ITO 前驱物浆料中加入离子型分散剂乙醇胺, 通过乙酸调节 pH 值, 可使颗粒间具有较高静电效应, 在此基础上加入高分子表面活性剂 (PEG、PVP), 使得颗粒间又具有空间位阻效应。从而防止了颗粒间的团聚, 可得到高度分散的浆料。前驱物浆料颗粒粒度主要分布在 10~20 nm 之间。结果表明, 最优的分散剂用量为: PEG 10% (质量分数, 下同), PVP 10% 和乙醇胺 2.5%。

关键词: ITO 前驱物浆料; 分散剂; 稳定性; Zeta 电位; pH 值

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1033-05

ITO(Indium Tin Oxide)薄膜作为一种 N 型半导体材料以其良好的电导、透光性能成为电子行业中的热点材料^[1-3]。工业上主要是采用磁控溅射法制备 ITO 薄膜。这种方法需要昂贵的设备, 且靶材利用率低、成本较高^[4,5]。而溶胶-凝胶法因具有设备简单, 工艺易于控制, 可大面积成膜等优点, 越来越受到研究人员的青睐^[6,7]。溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜主要是通过浸渍提拉法或旋涂法将前驱物浆料涂覆在基底材料上, 再经过热处理制得产品。通过溶胶-凝胶法制备性能优异的 ITO 薄膜的前提条件是 ITO 前驱物浆料具有很好的稳定性。

在浆料制备技术中, 制备高稳定、高分散的悬浮液是溶胶-凝胶法的关键, 这一目标主要是通过控制颗粒在介质中的胶体特性, 悬浮液的 pH 值以及分散剂种类等因素来实现, 而分散剂的选取和用量也是一个很重要的因素^[8-10]。对于 ITO 前驱物浆料, 有人研究了纳米前驱物颗粒在水相中的分散流变性^[11]和 pH 值对水性浆料稳定性的影响^[12], 但关于分散剂对 ITO 无水乙醇相浆料的稳定性方面的研究则鲜有报道。本实验利用溶胶-凝胶法制备 ITO 无水乙醇相前驱物浆料, 从 Zeta 电位、pH 值、分散剂用量以及浆料颗粒形貌等方面研究了分散剂 PEG、PVP、乙醇胺和乙酸对制备高分散、高稳定 ITO 前驱物浆料的影响。

1 实 验

金属铟 (纯度 > 99.99%), 分析纯硝酸、结晶四氯化锡 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氨水、无水乙醇、乙醇胺、聚乙二醇 (PEG, 分子量 1000), 乙酸和聚乙烯吡咯烷酮 k30 (PVP, 分子量 30000)。

首先将一定量的金属铟溶解在浓硝酸中得到 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 然后按所需的掺杂比例加入一定量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 并在搅拌的条件下滴加沉淀剂氨水直至 pH 值至 8~9 之间, 得到铟锡氢氧化物沉淀。之后用去离子水洗涤沉淀物以去除杂质离子, 再用无水乙醇洗涤去除残余水, 最后加入乙醇溶剂和一定量的添加剂搅拌一定时间后便得到稳定的 ITO 前驱物浆料。具体实验流程如图 1 所示。

采用英国马尔文公司 ZETASTZER3000H 型激光粒度仪测定浆料中颗粒的 Zeta 电位; 用日本日立公司 H-800 型透射电子显微镜对浆料中颗粒分散性进行分析; 通过沉降实验测量浆料沉降 120 h 后的固体颗粒沉降质量分数。

2 结果与讨论

2.1 单一分散剂 PEG、PVP 分别对前驱物浆料的影响
分散剂对颗粒在悬浮介质中的稳定分散作用主要通过 3 种机制^[13], 即静电稳定机制 (Electrostatic

收稿日期: 2008-07-01

基金项目: 国家“863”基金资助项目(2004AA303542)

作者简介: 张楠, 男, 1982 年生, 硕士研究生, 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 通讯作者: 刘家祥, 教授, 电话: 010-64446432, E-mail: ljxpost@263.net

Stablization)、空间位阻稳定机制 (Steric Stablization) 和静电位阻稳定机制 (Electrosteric Stablization)。

图 2 是在无添加剂, 单分散剂条件, 不同 pH 值下氢氧化铟锡的 Zeta 电位曲线。从图中可以看出, 无添加剂的氢氧化铟锡悬浮液等电点 (IEP) 在 pH 值为 5.79 处。在此 pH 值条件下颗粒间的吸引力大于双电层之间的排斥力, 颗粒趋于团聚而沉降。pH 值在等电点以下胶粒带负电荷, 在等电点以上胶粒带正电荷。pH 值在 4.7 和 7. 8 时 Zeta 电位在负向和正向上各有 1 个最大值。当 Zeta 电位最大时, 胶体粒子表面静电排斥力最大, 体系处于稳定状态。在加入分散剂 PEG、PVP 后, 氢氧化铟锡的等电点、Zeta 电位的正负最大

值处的 pH 值范围并未有较大的改变, 其与原来不加入分散剂的曲线接近。这是由于 PEG 和 PVP 均为非离子型表面活性剂, 这一类型分散剂的特点是不易受体系电解质和 pH 值变化的影响^[14-16]; 但是从图 2 中可以看出相应的 Zeta 电位绝对值明显下降, 即曲线明显变矮了。这是由 PEG、PVP 的空间位阻稳定效应引起的。因为非离子型分散剂吸附在颗粒表面形成一层高分子保护膜, 在空间上起到了阻隔胶粒相互碰撞, 防止团聚的作用, 但这会减少颗粒表面的带电量, 使 Zeta 电位减小, 从而削弱了静电稳定作用。

图 3 给出了在 pH 为 7.5, 即 Zeta 电位最大时, 浆料中加入不同分散剂沉降 120 h 后, 分散剂用量与颗粒沉降量的关系曲线。从图 3 可知, 随着分散剂 PEG 加入量的增加, 固体颗粒沉降量先减小后增加。PEG 用量在 2.5% 时, 沉降量最小。当不加入 PEG 时, 粒子之间没有空间位阻作用, 而且浆料的 Zeta 电位绝对值小于 30 mV, 即粒子间的双电层较薄, 只靠静电稳定作用不能使浆料稳定存在, 故整个体系处于不稳定状态。加入 PEG 量小于 2.5% 时, 粉体颗粒粘附在 PEG 高分子链节上, 一个分散剂链节上吸附较多粉体颗粒, 从而引起重力沉降, 起不到分散作用。当 PEG 加入量为 2.5% 时, 浆料中的颗粒吸附一层 PEG 表面活性剂, 高分子的一端紧密地吸附于颗粒表面, 另一端尽可能伸向溶液中, 以减少颗粒之间的吸附力, 从而使颗粒的空间位阻作用最佳。当分散剂加入量超过这一最佳值时, 由于其分子本身不带电, 而且容易靠拢, 伸向溶液中的 PEG 高分子长链相互缠结或桥连, 从而使颗粒聚结成簇团引起絮凝。当分散剂为 PVP 时, 随着加入量的增加, 固体颗粒沉降量逐渐增加。由于 PVP 也是非离子型表面活性剂, 而且分子量 30 000 远远大于加入的 PEG 分子量 1000。故随着 PVP 加入量增加, 也会使得伸向溶液中的 PVP 高分子长链发生缠结, 从

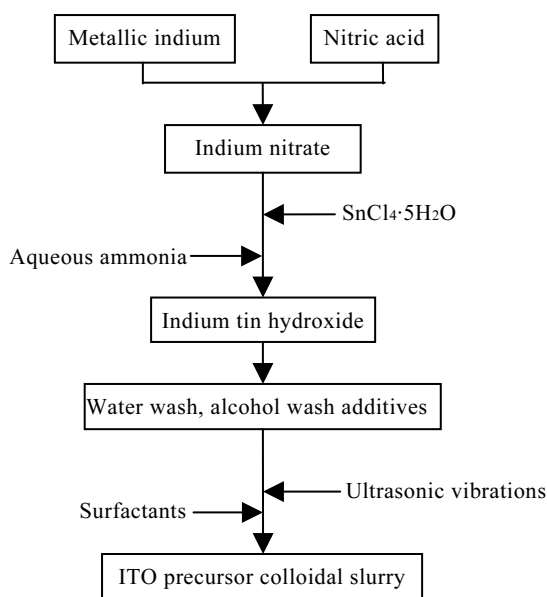


图 1 制备 ITO 先驱物浆料的实验流程图

Fig.1 Preparation procedure of ITO precursor colloidal slurry

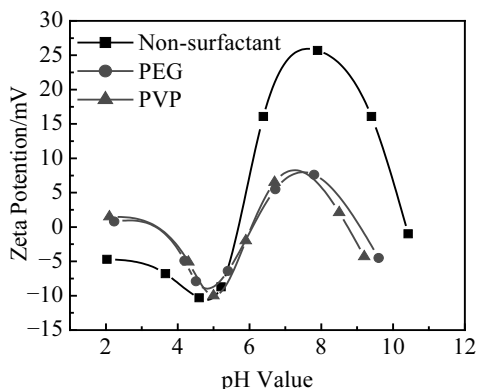


图 2 无添加剂, 单分散剂条件下 pH 值对铟锡氢氧化物 Zeta 电位的影响

Fig.2 The relation between the pH value and the Zeta potential value of indium tin hydroxide with no or one surfactant

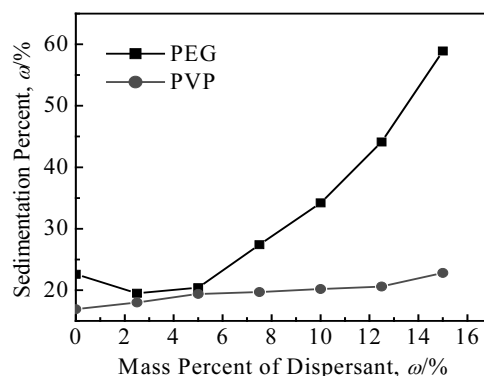


图 3 铟锡氢氧化物沉降质量分数与单分散剂用量的关系

Fig.3 The relation between the sedimentation mass percent of indium tin hydroxide and the dosage of one surfactant

而使颗粒聚结成簇团引起絮凝。从单一分散的沉降实验可以看出, 无论分散剂是 PEG, 还是 PVP 都不能使前驱物浆料稳定存在。

2.2 2 种分散剂 PEG 和 PVP 对前驱物浆料的影响

图 4 为加入分散剂为 PEG 和 PVP 时, 不同 pH 值下氢氧化铟锡的 Zeta 电位图。从图中可以看出曲线明显的被压制了。不同 pH 条件下的 Zeta 电位的绝对值变得很小 ($<5\text{ mV}$), 但是正、负最大 Zeta 电位的 pH 值与分别加入 PEG 和 PVP 时无较大改变。说明 PEG 和 PVP 在颗粒表面吸引形成的高分子保护膜大大减少了胶体粒子表面的带电量, 使 Zeta 电位降低。在此条件下, 前驱物浆料稳定存在主要依靠非离子型分散剂所产生的空间位阻效应。

控制 pH 为 7.5, 先固定 PEG 的加入量, 再通过调节 PVP 的加入量得到不同 PEG 和 PVP 含量的前驱物浆料。将前驱物陈化 120 h 后, 得到分散剂的加入量与颗粒沉降质量分数的关系曲线 (图 5)。从图 5 可以看出, 在某一个固定的 PEG 加入量情况下, 随着 PVP 量的增加, 颗粒沉降量总体上看呈一个上升的趋势。这是由于随着分散剂的增加, 将出现过饱和和吸附的情况, 过量的分散剂分子相互桥联成网络结构从而使浆料的稳定性变差。同时, 随着 PEG 量的增加, 颗粒沉降量呈一种无规则的变化 (如图 5 所示)。当 PEG 的加入量为 10% 时, 颗粒沉降量为最小 ($<15\%$)。可见依靠非离子型分散剂 PEG 和 PVP 的空间位阻协同效应并不能获得稳定的前驱物浆料。并且从图 3, 图 5 可以看出加入分散剂 PVP 对颗粒稳定并没有起到显著效果, 但 PVP 具有优异的络合、增稠、成膜和粘结作用, 能显著加强制备 ITO 薄膜的附着性能^[7]。

2.3 3 种分散剂 PEG、PVP 和乙醇胺对前驱物浆料的影响

图 6 是分散剂为 PEG、PVP 和乙醇胺时, 在不同的 pH 值条件下, 氢氧化铟锡的 Zeta 电位图。从图中可以看出分散剂乙醇胺的加入对氢氧化铟锡 Zeta 电位的影响有别于分散剂 PEG 和 PVP 的作用效果。加入乙醇胺之后曲线向碱性区移动。氢氧化铟锡的等电点 (IEP) 移至 pH 值为 9.3, Zeta 电位在 pH 值为 8.2 时达到负向最大值 -6.3 mV 。理论上, 加入离子型表面活性剂乙醇胺会导致颗粒表面的带电量上升使得 Zeta 电位差的绝对值增加, 但是由于同时加入非离子型表面活性剂, 其在颗粒表面的吸附性质弱化了离子型表面活性剂的静电效应。使得在已有分散剂 PEG、PVP 的情况下, 乙醇胺的加入对 Zeta 电位的绝对值影响不大, 但等电点向碱性区移动。

当 pH 为 7.5 时, 由分散剂 PEG 和 PVP 协同作用

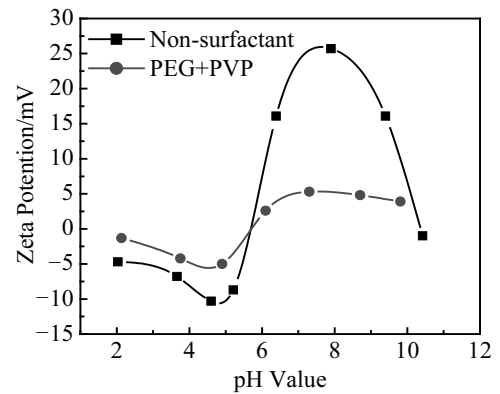


图 4 2 种分散剂条件下 pH 值对铟锡氢氧化物 Zeta 电位的影响

Fig.4 The relation between the pH value and the Zeta potential value of indium tin hydroxide with two surfactants

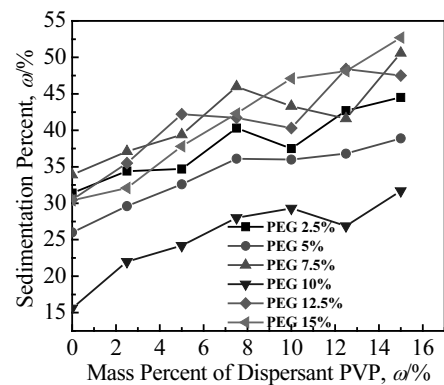


图 5 在不同 PEG 加入量情况下, 铟锡氢氧化物沉降质量分数与 PVP 用量的关系

Fig.5 The relation between the sedimentation mass percent of indium tin hydroxide and the dosage of PEG with different dosage of PVP

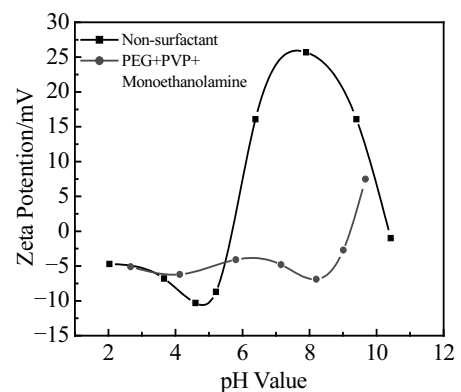


图 6 3 种分散剂条件下 pH 值对铟锡氢氧化物 Zeta 电位的影响

Fig.6 The relation between the pH value and the Zeta potential value of indium tin hydroxide with three surfactants

得出最佳 PEG 加入量为 10%, 为了得到附着性能优异的薄膜, 在实验中 PVP 加入量控制在 10%, 在此条件

下，通过加入不同量的乙醇胺得到了前驱物浆料。图 7 为前驱物浆料陈化 120 h 后分散剂加入量与颗粒沉降量之间的关系曲线。由图 7 看出，颗粒的沉降量随乙醇胺的不断加入呈先减小后增加的趋势。在乙醇胺加入量为 2.5% 时，颗粒沉降量达到最小，为 5%。可见阴离子型分散剂乙醇胺的加入明显提高了浆料的稳定性能。这是由于乙醇胺的加入增加了颗粒表面的电荷，增加了粒子间的静电排斥力即起着静电稳定作用，同时非离子型分散剂 PEG 和 PVP 吸附在颗粒表面，伸向溶液的高分子链起着空间位阻作用。通过两者共同产生的静电位阻效应提高了浆料的稳定性。

2.4 4 种分散剂 PEG、PVP、乙醇胺和乙酸对前驱物浆料的影响

图 8 是分散剂为 PEG、PVP、乙醇胺和乙酸时，在不同的 pH 值条件下氢氧化铟锡的 Zeta 电位图。从图中可以看出当 4 种分散剂加入以后，曲线几乎被压制成一条直线且 Zeta 电位都为负值。不同 pH 值下的 Zeta 电位相差不大，处于 -7.7~ -4.5 mV 之间，并没有出现等电点 (IEP)。随着 pH 值的增加，Zeta 电位缓慢增加。从图中可以看出加入多种添加剂以后的复配分散作用使最佳 pH 值向碱性区移动。

当分散剂为 PEG、PVP、乙醇胺和乙酸时，可以获得稳定的前驱物浆料。浆料呈淡黄色透明状，可以发生丁达尔现象。将浆料陈化 120 h 之后无沉淀物产生。说明浆料中加入这 4 种分散剂后能形成稳定的前驱物浆料。图 9 是浆料的透射电镜照片。从图中可以看出浆料的分散效果好，浆料中的颗粒粒径分布比较窄，粒径在 10~20 nm 之间，颗粒没有团聚。

这是由于浆料颗粒在无水乙醇介质中受离子型表

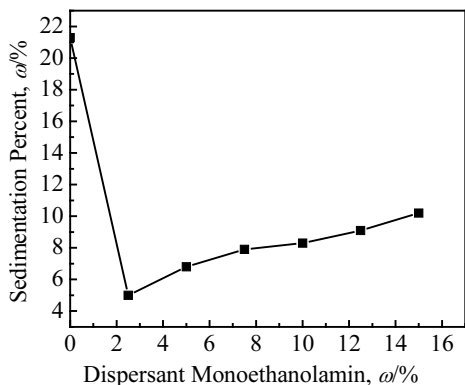


图 7 PVP 和 PEG 加入量为 10% 时，铟锡氢氧化物沉降质量分数与分散剂乙醇胺用量的关系

Fig.7 The relation between the sedimentation mass percent of indium tin hydroxide and the dosage of monoethanolamine, with PEG 10% and PVP 10%

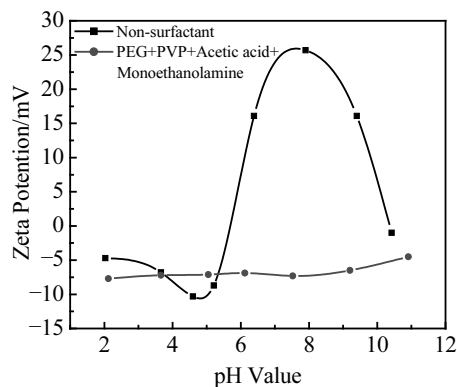


图 8 4 种分散剂条件下 pH 值对铟锡氢氧化物 Zeta 电位的影响

Fig.8 The relation between the pH value and the Zeta potential value of indium tin hydroxide with four surfactants

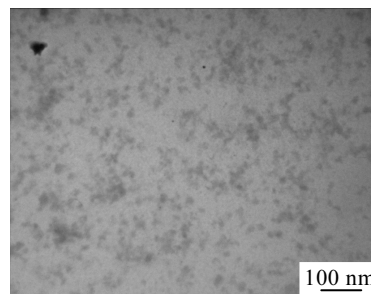


图 9 加入 4 种分散剂的 ITO 前驱物浆料的 TEM 照片

Fig.9 TEM photograph of the ITO precursor slurry adding four surfactants

面活性剂乙醇胺的影响而使表面荷一种电荷，通过加入乙酸调节悬浮液的 pH 值在 6~6.3 之间，使颗粒表面荷较多的电荷，使这时的颗粒具有较高的静电效应。再加入适量的非离子表面活性剂 PEG 和 PVP，使之包裹颗粒，产生空间位阻效应，这样就使颗粒表面既具有静电效应又具有空间位阻效应，阻止了颗粒间的团聚，从而使悬浮液处于高度分散的稳定状态。

3 结 论

1) 氢氧化铟锡在乙醇相中，Zeta 电位在 pH 值为 7.5 时，始终有一最大值，即能够最大的发挥静电稳定作用。当分别或同时加入非离子型表面活性剂 PEG 和 PVP 时，使得 Zeta 电位曲线变矮，使胶体表面带电量减少，削弱静电效应，引入空间位阻效应。当分散剂为乙醇胺、PEG 和 PVP 时，Zeta 电位曲线向碱性区移动。当分散剂为乙醇胺、PEG、PVP 和乙酸时，不仅 Zeta 电位曲线向碱性区移动，而且随着 pH 值的增加，Zeta 电位缓慢增加。

2) ITO 前驱物浆料的稳定性受分散剂加入量的影

响。不同的分散剂加入情况,浆料稳定需要的量略有不同。当分散剂的加入量为PEG 10%、PVP 10%和乙醇胺 2.5%时,制备得到的ITO前驱物浆料的稳定性最优。

3) 氢氧化铟锡颗粒在乙醇介质中加入离子型表面活性剂乙醇胺后,通过加入乙酸调节悬浮液的pH值,使颗粒具有较高的静电效应,再加入适量的非离子表面活性剂PEG和PVP,使颗粒表面被高分子包裹,从而产生空间位阻效应,两者产生的静电位阻效应,控制胶粒粒径在10~20 nm范围内,阻止了颗粒间的团聚,从而使悬浮液处于高度分散的稳定状态。

参考文献 References

- [1] Yoon-Heung Tak *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2002, 411(1): 12
- [2] David Vaufrey *et al.* *Materials Science and Engineering, C* [J], 2002, 21(1~2): 265
- [3] Liu Bingtao(刘秉涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(10): 1093
- [4] You Y Z *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 107(2~3): 444
- [5] Zhang Weijia(张维佳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 449
- [6] Liu Jiexiang(刘家祥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(7): 1169
- [7] Zhihua Li, Dongyan Ren. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(3): 665
- [8] Liang Wenping(梁文平). *China Surfactant Detergent & Cosmetics*(日用化学工业)[J], 1999(1): 7
- [9] Zhu Xiebin(朱协彬), Duan Xuechen(段学臣). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2006, 34(2): 8
- [10] Wang Haibo(王海波) *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2004, 25(1): 140
- [11] Wenjea J Tseng, Frank Tzeng. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2006, 276(1~3): 34
- [12] Jiakuan Sun, Bhaskar V. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2004, 280(2): 387
- [13] Long Shihong(龙石红), Deng Bin(邓斌). *Journal of Western Chongqing University*(渝西学院学报)[J], 2003, 4(2): 12
- [14] Piao Shengjie(朴圣洁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1465
- [15] Zhu Xiebin(朱协彬) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(1): 161
- [16] Liu Meitang(刘梅堂) *et al.* *China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2001, 2(7): 1
- [17] Cui Yingde(崔英德) *et al.* *Guangdong Chemical Industry*(广东化工)[J], 1999(2): 77

Effect of Dispersants on Stability of ITO Precursor Slurry

Zhang Nan, Liu Jiexiang, Wu Da

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The stable precursor slurry of indium-tin-oxide (ITO) was prepared using metal In and crystalloid tin tetrachloride as raw materials by adding different additives. The effect of dispersants on the stability of ITO precursor slurry was studied by Zeta potential value, TEM and sediment. The influences of pH value and dispersant content on stability of the slurry were investigated. And the effects of the different dispersant and their dispersing mechanism on the stability of the slurry were also investigated. The results show that a higher electrostatic effect could be obtained by adjusting pH value of medium and adding ionic dispersant. Based on the above mentioned, non-ionic surfactants (PEG, PVP) were added, resulting in creating a steric hindered effect among particles, which prevented the agglomeration of the particles so as to obtain a high dispersed and steady slurry. The particle sizes of the slurry were about 10~20 nm. The following finding can be drawn from the experiment that the optimum contents of dispersants are PEG 10% and monoethanolamine 2.5% (mass fraction).

Key words: ITO precursor slurry; dispersant; stability; Zeta potential value; pH value

Biography: Zhang Nan, Candidate for Master, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China; Corresponding Author: Liu Jiexiang, Professor, Tel: 0086-10-64446432, E-mail: ljxpost@263.net