



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104761154 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201510094494. 9

(22) 申请日 2015. 03. 03

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路  
28 号

(72) 发明人 李强 云峰 李虞锋 弓志娜  
郭茂峰

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 陆万寿

(51) Int. Cl.

C03C 17/245(2006. 01)

C04B 41/50(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

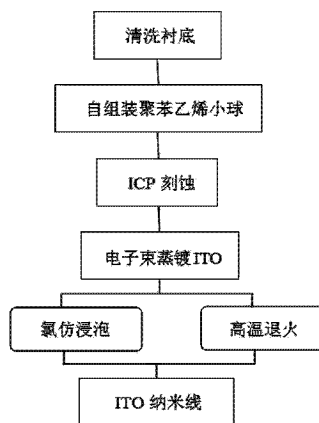
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法

(57) 摘要

本发明公开一种利用有机大分子材料作为催化剂直接制备 ITO 纳米线的方法,该方法首先采用自组装的方法在衬底上沉积单层聚苯乙烯小球,随后利用电子束蒸镀的方式将聚苯乙烯小球作为催化剂进行 ITO 纳米线的制备,然后利用氯仿清洗或退火方式将聚苯乙烯去除,从而得到大面积分布均匀的针状 ITO 纳米线。本发明利用有机大分子材料作为催化剂进行 ITO 纳米线的制备方法,具有所需材料廉价(低成本)、低温(280~320℃)、操作步骤简单,易于制备等特点,制备完成的 ITO 纳米线长度可达到微米量级,末端呈现针状,热稳定好,有良好的导电性能和透光性能,在场发射显示、纳米传感器、LED 发光器件和太阳能电池方面具有较强的应用价值。



1. 一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,包括以下步骤:

在衬底上制备聚苯乙烯小球阵列,用氧气进行 ICP 刻蚀对聚苯乙烯小球进行修饰;

对涂覆有聚苯乙烯小球的衬底进行 ITO 蒸镀;

将蒸镀 ITO 完成的衬底浸采用氯仿浸泡或高温退火的方式去除残留的聚苯乙烯,得到 ITO 纳米线。

2. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,在衬底上制备的聚苯乙烯小球阵列为单层聚苯乙烯小球阵列。

3. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,聚苯乙烯小球的直径为 500nm。

4. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,进行 ITO 蒸镀时,衬底温度保持在 280 ~ 320 摄氏度,将衬底附着有聚苯乙烯小球的一面正对靶材,按 0.08 ~ 0.1nm/s 的沉积速率,沉积 15 ~ 20 分钟后,停止蒸镀,冷却后取出衬底。

5. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,ITO 蒸镀时,聚苯乙烯小球处于熔融状态。

6. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,ITO 蒸镀时,采用 In:Sn = 90:10 的靶材;蒸发腔内真空压强小于  $5 \times 10^{-4}$  Pa。

7. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,所述衬底为石英玻璃片或 GaN 外延片。

8. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,高温退火工艺为:利用快速退火炉在 570 ~ 600 摄氏度下退火 10 ~ 15 分钟,去除聚苯乙烯小球。

9. 根据权利要求 8 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,高温退火时从室温升温至退火温度的升温速率为  $100^{\circ}\text{C} / \text{s}$ ,退火后的降温速度为  $80^{\circ}\text{C} / \text{s}$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,其特征在于,ITO 纳米线末端呈现针尖状。

## 一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明属于光电子器件材料技术领域,特别涉及制备 ITO(氧化铟锡)纳米线的方法。

### 【背景技术】

[0002] ITO 材料具有良好的化学稳定性和热稳定性,对衬底具有良好的附着性和图形刻蚀特性,作为一种透明导电薄膜已成熟的应用于水平结构的 LED。在水平结构的 LED 中加镀 ITO 材料层,能使注入 LED 芯片的电流快速并且均匀的扩散,增加电子活跃性能,以达到提升 LED 光转换效率的目的。退火后的 ITO 材料具有良好的导电性能和抗氧化能力,可以作为场发射的冷阴极材料。同时 ITO 材料对特定物质(比如乙醇)具有非常高的气敏特性,也可以应用于传感器领域。基于 ITO 材料同时具有优良的室温导电性能、可见光的透过率以及特有的气敏特性,近年来得到了广泛的研究和应用。

[0003] 纳米线结构由于其高的表面-体积比以及优异的电、热特性已被广泛的应用于电子、光电子、化学/生物传感器、能量获取/转换等领域。自 1964 年,气-液-固(VLS)生长机制被 Wagner 和 Ellis 发现以来,出现了许多创新性的方法,比如化学气相沉积法、分子束外延等极大推动了纳米线的合成和应用。ITO 纳米线不仅具有纳米结构的特性还保持了 ITO 体材料的高的透过率和导电性的优点,能被有效应用于太阳能电池、显示器、等离子体和 LED 发光器件。对于制备 ITO 纳米线,目前常见的技术是基于 VLS 机理利用金属(金)作为催化剂进行制备[C. O' Dwyer, M. Szachowica G. Visimberga, et. al, Nature Nanotech., 4, 239(2009)],这种方法具有温度高(800~900℃)、成本高和制作工艺较复杂等因素制约,很难实现大规模生产并应用,且在制备好 ITO 纳米线后如何有效和彻底地去除金属颗粒也成为一难题。

[0004] 为了解决 ITO 纳米线制备中的相关难题,检索发现,不同 ITO 纳米线制备的方法已申请的中国专利有:申请号为 200610031534.6 和 200910024491.2。但通过分析可知,申请号为 200610031534.6 的专利申请仍然采用的是利用金属-金作为催化剂进行 ITO 纳米线的制备,并未从根本上解决催化剂成本高和难以去除的问题;而申请号为 200910024491.2 的专利申请采用的是一种电子束蒸镀的方式直接制备 ITO 纳米线,要求对设备的控制工艺较苛刻,且制备的 ITO 纳米线长度只能在纳米量级(~100nm),形貌控制质量较差。

### 【发明内容】

[0005] 本发明的目的在于提供一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,以解决上述现有技术存在的问题。本发明方法通过在基板上涂覆聚苯乙烯小球,使其作为催化剂,直接利用电子束蒸镀方式,实现制备针型 ITO 纳米线长度达到微米量级(~2 μm)的低成本及大面积制备。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,包括以下步骤:

- [0008] 在衬底上制备聚苯乙烯小球阵列,用氧气进行 ICP 刻蚀对聚苯乙烯小球进行修饰;
- [0009] 对涂覆有聚苯乙烯小球的衬底进行 ITO 蒸镀;
- [0010] 将蒸镀 ITO 完成的衬底浸采用氯仿浸泡或高温退火的方式去除残留的聚苯乙烯,得到 ITO 纳米线。
- [0011] 优选的,在衬底上制备单层聚苯乙烯小球阵列。
- [0012] 优选的,聚苯乙烯小球的直径为 500nm。
- [0013] 优选的,进行 ITO 蒸镀时,衬底温度保持在 280 ~ 320 摄氏度,将衬底附着有聚苯乙烯小球的一面正对靶材,按 0.08 ~ 0.1nm/s 的沉积速率,沉积 15 ~ 20 分钟后,停止蒸镀,冷却后取出衬底。
- [0014] 优选的,ITO 蒸镀时,聚苯乙烯小球处于熔融状态。
- [0015] 优选的,ITO 蒸镀时,采用 In:Sn = 90:10 的靶材;蒸发腔内真空压强小于  $5 \times 10^{-4}$ Pa。
- [0016] 优选的,所述衬底为石英玻璃片或 GaN 外延片。
- [0017] 优选的,高温退火工艺为:利用快速退火炉在 570 ~ 600 摄氏度下退火 10 ~ 15 分钟,去除聚苯乙烯小球。
- [0018] 优选的,高温退火时从室温升温至退火温度的升温速率为 100℃ /s,退火后的降温速度为 80℃ /s。
- [0019] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:
- [0020] 本发明中,当涂覆有聚苯乙烯小球的石英玻璃基片在温度 280 ~ 320℃ 范围内时,聚苯乙烯小球处于熔融状态。当 ITO 靶材分子蒸气(氧化锡、氧化铟混合气体分子)在衬底上沉积时,处于熔融态的聚苯乙烯小球对 ITO 分子具有较强的吸附和附着能力,高温 ITO 分子不断的在熔融态的聚苯乙烯小球内聚集,当达到过饱和时,便以结晶的方式向外析出,形成针状的 ITO 纳米线。
- [0021] 本发明中,采用有机大分子材料作催化,尺寸和密度都具有良好的可控性,可以根据需求进行选择。比较容易去除,且无残留。同时对 ITO 蒸镀速率和衬底温度能够调控,实验具有温度低、耗能少、ITO 纳米线尺寸可控、无杂质以及大面积制备等特点。
- [0022] 进一步实验证明,用有机大分子材料作催化制备的 ITO 纳米线,具有在直径一定的情况下,可实现长度的连续生长,达到微米量级。且本发明制备的 ITO 纳米线通过在 600℃ 下退火后能够比较完整的保持原有形貌,具有良好的导电性能和透光性能,此特性在 LED 发光器件和太阳能电池方面具有较强的应用价值。
- [0023] 本发明中,利用有机大分子材料作催化制备的 ITO 纳米线,随着长度的增加,ITO 纳米线末端直径逐渐变小直至变为针尖状,这种形貌的 ITO 纳米线具有显著的场发射性能,此特性在场发射显示方面有着较好的应用前景。
- [0024] 本发明提出的利用一种有机大分子材料做催化大面积制备 ITO 纳米线的方法,有效的降低了实验成本,操作简单,制备工艺简洁,能耗低且产量高,性能稳定性好,在纳米晶太阳能电池、纳米传感器以及 LED 光电发光器件方面将获得广泛的应用。

## 【附图说明】

[0025] 图 1 为本发明方法制备 ITO 纳米线的工序示意图。

[0026] 图 2 为聚苯乙烯小球的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0027] 图 3 为蒸镀 ITO 完成后,未去除聚苯乙烯催化剂的 ITO 纳米线场发射扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0028] 图 4 为用氯仿去除掉聚苯乙烯催化剂后的 ITO 纳米线场发射扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0029] 图 5 为用退火方式去除掉聚苯乙烯催化剂后的 ITO 纳米线场发射扫描电子显微镜 (SEM) 图。

### 【具体实施方式】

[0030] 实施例 1

[0031] 请参阅图 1 所示,本发明一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,包括以下步骤:将一个直径 2 英寸的 GaN 外延片分别放入丙酮、乙醇 (99.7%) 溶剂里室温下超声清洗 10 分钟,然后用去离子水冲洗后氮气吹干。在清洗干净的 GaN 外延片上自组装沉积直径为 500nm 的单层聚苯乙烯小球,沉积面积覆盖整个基片,使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面,得到如图 2 所示的结果。之后用氧气进行 ICP 刻蚀 200 秒后,再进行 SEM 的观察,得到如图 2 中插图所示的结果,可以看出聚苯乙烯小球表面进行了修饰,且小球之间的间距增大。

[0032] 将附着有聚苯乙烯小球的 GaN 外延片放入电子束蒸镀设备的样品架上,有聚苯乙烯小球的一面正对 ITO 靶材。装入 ITO 靶材 (In:Sn = 90:10) 后,关闭蒸发腔腔门,进行抽真空,使腔体内真空压强小于  $5 \times 10^{-4}$  Pa,对靶材和样品架进行加热,温度在 300℃,使聚苯乙烯小球出现熔融的状态。调节电子束斑,使靶材蒸发后在 GaN 外延片上沉积。之后调节电子束束流,使沉积速率在 0.08 ~ 0.1nm/s 范围内,进行蒸镀沉积 15 分钟后,停止蒸发,冷却后取出 GaN 外延片,通过场发射扫描电子显微镜观察,可以得到如图 3 所示的结果,插图为一颗聚苯乙烯小球上生长 ITO 纳米线的结果图。从图中可以看出 ITO 纳米线相互交织,直径在 15nm 左右,长度最长可达 ~ 2 μm,ITO 纳米线末端呈现针尖状。

[0033] 将生长有 ITO 纳米线的 GaN 外延片浸入氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 溶液中超声 30 分钟,用于彻底去除聚苯乙烯催化剂。然后用去离子水冲洗,在空气中自然晾干后,通过场发射扫描电子显微镜观察,可以得到如图 4 所示的结果。可以看出聚苯乙烯已经全部去除,ITO 纳米线形态并未发生改变,并且分布比较均匀。

[0034] 实施例 2

[0035] 依照实施案例 1 中步骤完成 GaN 外延片的 ITO 蒸镀,随后将其放入退火炉 (快速合金炉、型号:RTP-3,升温速度 100℃/s,降温速度 80℃/s) 中设置退火温度为 600℃,调节氮气流量为 25ml/min,进行退火 10 分钟,待冷却后取出衬底,进行场发射扫描电子显微镜观察,可以得到如图 5 所示结果。可以看出 ITO 纳米线经高温退火后形貌依旧保持原样,且具备良好的导电性能和透光性能。

[0036] 实施例 3

[0037] 请参阅图 1 所示,本发明一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,包括以下步骤:将一个直径 2 英寸的 GaN 外延片分别放入丙酮、乙醇 (99.7%) 溶剂里室温

下超声清洗 10 分钟,然后用去离子水冲洗后氮气吹干。在清洗干净的 GaN 外延片上自组装沉积直径为 500nm 的单层聚苯乙烯小球,沉积面积覆盖整个基片。之后用氧气进行 ICP 刻蚀 200 秒对聚苯乙烯小球表面进行修饰,且使小球之间的间距增大。

[0038] 将附着有聚苯乙烯小球的 GaN 外延片放入电子束蒸镀设备的样品架上,有聚苯乙烯小球的一面正对 ITO 靶材。装入 ITO 靶材 (In:Sn = 90:10) 后,关闭蒸发腔腔门,进行抽真空,使腔体内真空压强小于  $5 \times 10^{-4}$  Pa,对靶材和样品架进行加热,温度在 280℃,使聚苯乙烯小球出现熔融的状态。调节电子束斑,使靶材蒸发后在 GaN 外延片上沉积。之后调节电子束束流,使沉积速率在 0.08 ~ 0.1nm/s 范围内,进行蒸镀沉积 20 分钟后,停止蒸发,冷却后取出 GaN 外延片。

[0039] 将生长有 ITO 纳米线的 GaN 外延片浸入氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 溶液中超声 30 分钟,用于彻底去除聚苯乙烯催化剂。

[0040] 实施例 4

[0041] 依照实施案例 3 中步骤完成 GaN 外延片的 ITO 蒸镀,随后将其放入退火炉 (快速合金炉、型号 :RTP-3,升温速度 100℃ /s,降温速度 80℃ /s) 中设置退火温度为 570℃,调节氮气流量为 25ml/min,进行退火 10 分钟,待冷却后取出衬底,得到 ITO 纳米线。

[0042] 实施例 5

[0043] 请参阅图 1 所示,本发明一种利用有机大分子材料作催化制备 ITO 纳米线的方法,包括以下步骤:将一个直径 2 英寸的 GaN 外延片分别放入丙酮、乙醇 (99.7%) 溶剂里室温下超声清洗 10 分钟,然后用去离子水冲洗后氮气吹干。在清洗干净的 GaN 外延片上自组装沉积直径为 500nm 的单层聚苯乙烯小球,沉积面积覆盖整个基片。之后用氧气进行 ICP 刻蚀 200 秒对聚苯乙烯小球表面进行修饰,且使小球之间的间距增大。

[0044] 将附着有聚苯乙烯小球的 GaN 外延片放入电子束蒸镀设备的样品架上,有聚苯乙烯小球的一面正对 ITO 靶材。装入 ITO 靶材 (In:Sn = 90:10) 后,关闭蒸发腔腔门,进行抽真空,使腔体内真空压强小于  $5 \times 10^{-4}$  Pa,对靶材和样品架进行加热,温度在 320℃,使聚苯乙烯小球出现熔融的状态。调节电子束斑,使靶材蒸发后在 GaN 外延片上沉积。之后调节电子束束流,使沉积速率在 0.08 ~ 0.1nm/s 范围内,进行蒸镀沉积 18 分钟后,停止蒸发,冷却后取出 GaN 外延片。

[0045] 将生长有 ITO 纳米线的 GaN 外延片浸入氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 溶液中超声 30 分钟,用于彻底去除聚苯乙烯催化剂。

[0046] 实施例 6

[0047] 依照实施案例 5 中步骤完成 GaN 外延片的 ITO 蒸镀,随后将其放入退火炉 (快速合金炉、型号 :RTP-3,升温速度 100℃ /s,降温速度 80℃ /s) 中设置退火温度为 580℃,调节氮气流量为 25ml/min,进行退火 12 分钟,待冷却后取出衬底,得到 ITO 纳米线。

[0048] 根据以上实施例可知,本发明利用一种有机大分子材料作为催化剂,制备出了均匀针状的大面积 ITO 纳米线,具备低温 (300℃ 左右)、成本低、操作步骤简便等特点。

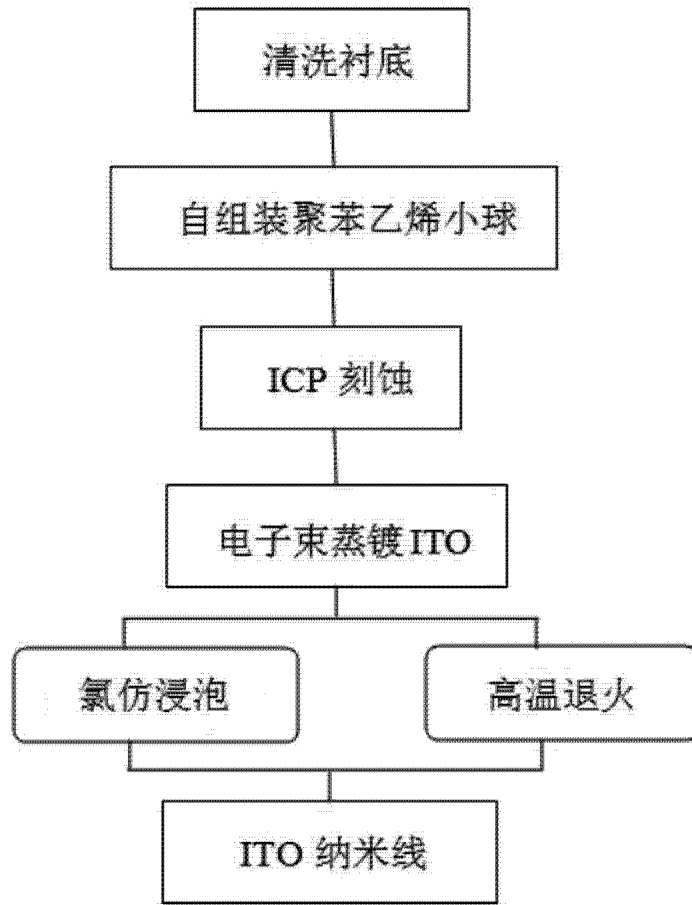


图 1

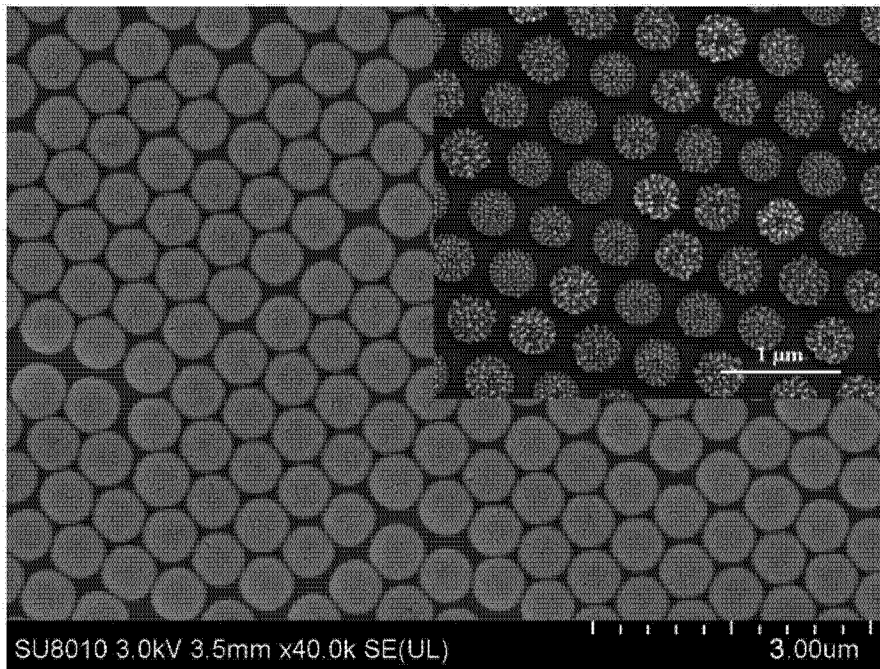


图 2

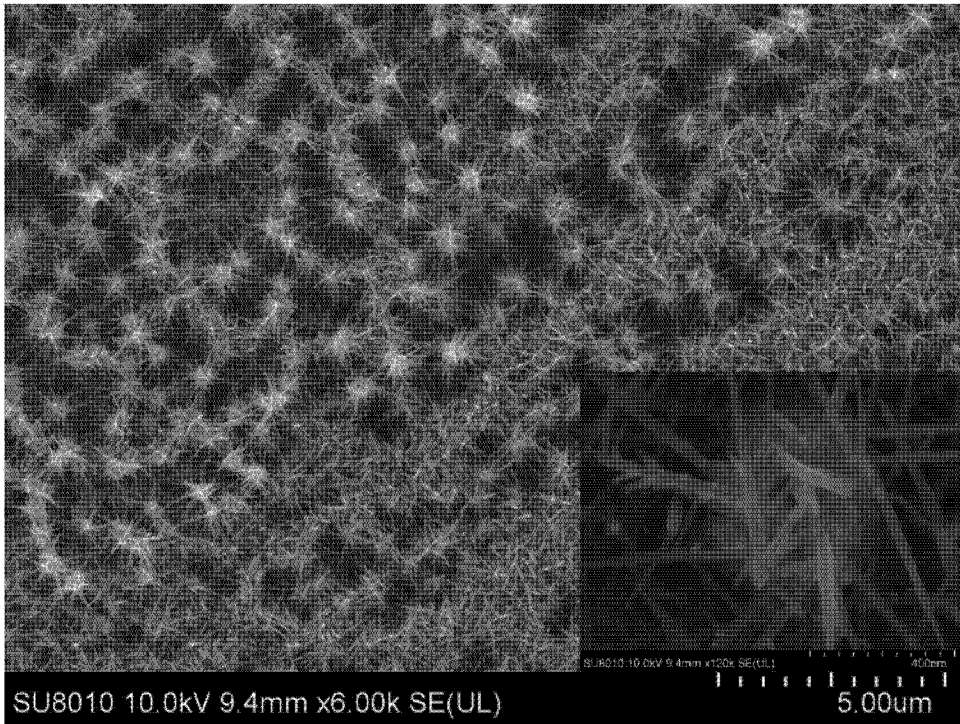


图 3

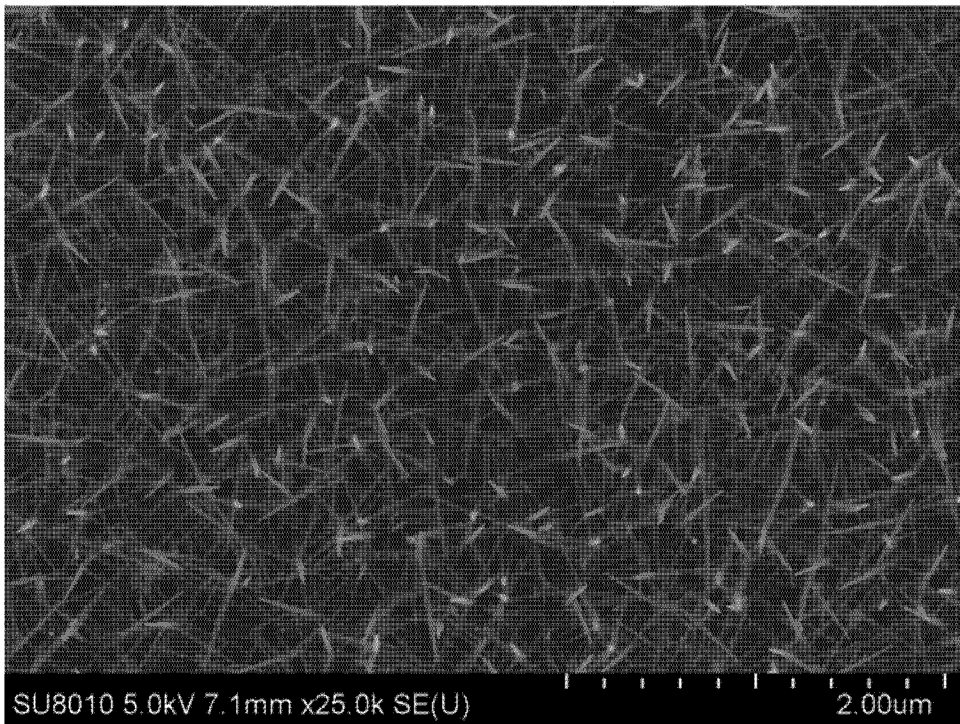


图 4



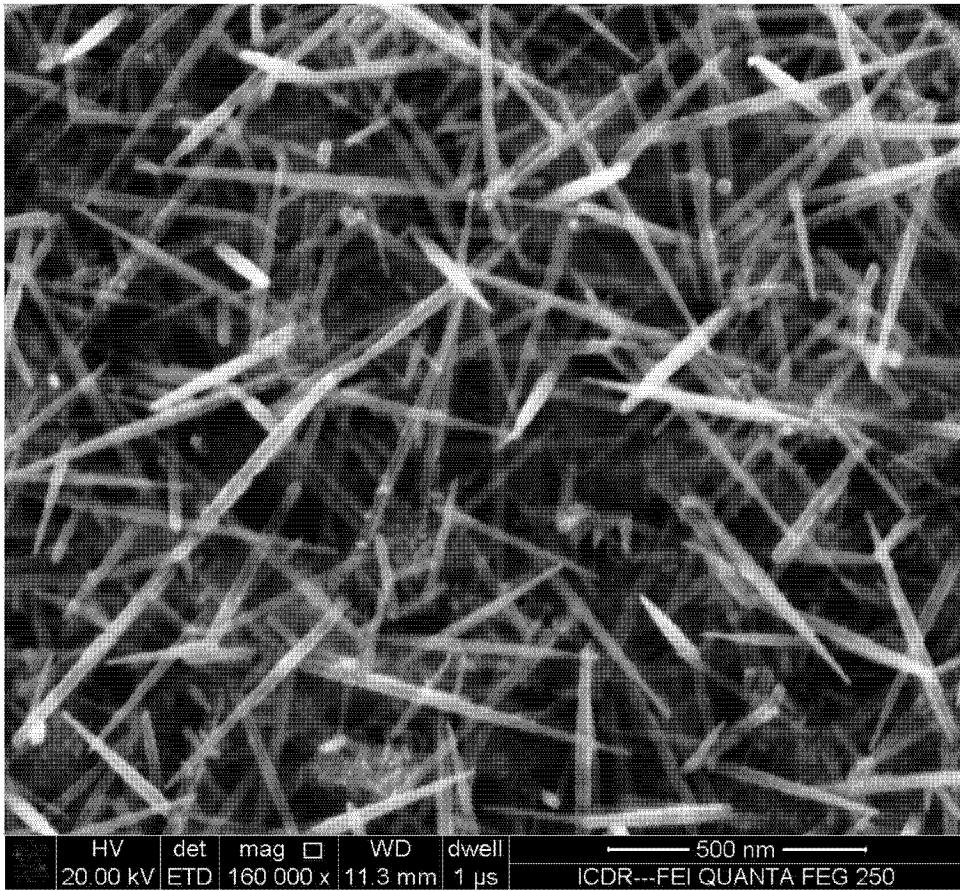


图 5