

ITO 膜在不同pH 溶液之循環電位掃瞄研究

王文昇、涂肇嘉、黃清安*

The Behavior of Cyclic Voltammetry Stripping (CVs) of Tin-Doped Indium Oxide in Different Solutions

W. S. Wang, G. C. Tu, and C. A. Huang*

摘 要

本研究主要探討一般視為n型半導體元件材料的 ITO 膜在採用 0.3M 鹽酸、氫氧化鈉 (6^{wt%})、氯化鈉 (6^{wt%}) 水溶液以及純水四種測試液中，進行循環伏安掃瞄後的結果，在使用此四種不同的測試液檢測時當往負電位掃瞄皆有還原電流產生並形成一完整的峰值 (peak)，試片測試完成後表面經場射 SEM 觀察以及 EDX 成分分析，其結果可發現許多含大量銻錫元素的相析出於 ITO 膜上，隨著測試溶液的不同此銻錫化合物的形狀也跟著改變；而原本為晶粒-次晶粒 (grain-subgrain) 形貌的 ITO 膜表面在經過此還原反應後，基底呈現出十分明顯的沿晶界甚而整個基底解離。本研究結果中可以證實當 ITO 膜處在濕性環境且偏置負電位時十分的不穩定容易產生銻錫元素組成之還原反應物。

關鍵詞：ITO 膜、循環伏安掃瞄。

ABSTRACT

The purpose of this study is to research the electrochemical behavior of CVs (Cyclic Voltammetry stripping) for n-type semiconductor ITO-film in four different solutions: 0.3M HCl, 6^{wt%} NaOH, 6^{wt%} NaCl and D.I. water. When the potential of ITO-film was negatively polarized in the four solutions, an obvious reduction-current peak took place. After CVs test, the surfaces of samples were observed using FESEM integrated with EDS for chemical composition analysis. The result shows that many particles composed of indium and tin presented on ITO-film. The morphology of the particle was affected by the solution used. Due to different interfacial energy between particle and solutions, the shape of the particle can be in spherical, elliptic, or even flat form. The grain boundaries of ITO were the preferred dissolved site when the reduction current occurred.

Keywords: ITO-film (tin-doped indium oxide), CVs (Cyclic Voltammetry stripping)

交通大學材料科學暨工程學系 腐蝕工程實驗室

Dept. Materials Science and Engineering, Chiao-Tung University, Hsinchu, Taiwan, Republic of China

* 長庚大學機械系 腐蝕工程實驗室

* Dept. Mechanical Engineering, Chang-Gung University, Taoyuan, Taiwan, Republic of China

一、導論

氧化銦錫薄膜 (Indium-tin oxide, 簡稱為ITO薄膜) 一般視為以氧化銦 (In_2O_3) 和氧化錫 (SnO_2) 所組成的氧化物薄膜, 同時還被稱做簡析載子傳輸型的半導體材料 (degenerate n-type semiconductor), 此種氧化物薄膜主要是依賴結構中的氧缺陷 (oxygen-deficient) 形成傳導電子來導電; 除了這些特徵外, ITO 薄膜尚有低阻抗 (約小於 10^{-2} ohm cm)、寬能隙 (約3到5 eV)、以及對可見光有高穿透性 ($> 90\%$ at 550 nm) 等等的特性, 正因為這些特性, 使得ITO薄膜目前廣泛的應用在一些光電產業 (electronic和optoelectronic) 的構成元件上, 例如液晶顯示器 (liquid crystal display, 簡稱LCD)【1】、小分子型有機電激發光二極體顯示器 (organic electroluminescent devices, 簡稱OLED)【2】、高分子型有機電激發光二極體顯示器 (polymer light-emitting diodes, 簡稱 PLED)【3】、場發射型顯示器 (field emission display, 簡稱 FED)、太陽能電池 (solar cell) 以及光催化 (photocatalysis) 相關光電子元件方面【4】; 在使用於光電元件時為了避免有金屬離子因為高電位及高電流的影響而擴散或是變質 (decomposed)【5】，通常會在ITO薄膜和玻璃基板中加入氧化鋅 (ZnO)、氧化矽 (SiO_2) 或氧化鈦 (TiO_2) 結合氧化矽的複合形式緩衝導電層 (buffer layer)【6】; 至於ITO薄膜的製備方式, 至今已經有多樣的方法被提出【7】。

當 ITO 薄膜這種應用在光電化學電池 (photoelectrochemical cells) 上時, 通常會有以緩慢質傳動力學形式的氧化物產生, 例如在加入1M 濃度 LiClO_4 的 HCl 電解液進行測試時, 隨著電解液的 pH 值改變, 會產生不同形式的反應產物: 在低 pH 值時產生次氯酸 (hypochlorous acid, HClO) 以及氯化銦 (indium chloride, InCl_3); 但在高pH值時產生的則是氫氧化銦 (indium hydroxochloride)【8】，這些產生反應物的行為取決於氧化及還原電位以及溶液和薄膜的化學作用, 而當氧化現象發生時會成

為薄膜電荷傳輸的阻礙: 為了瞭解薄膜特性對於表面電荷傳輸的影響, 在文獻【9】乃以旋轉圓盤電極 (rotating disk electrode) 形式配合高溫分解式噴塗鍍法 (spray pyrolysis) 製作的ITO膜層, 在含氧化還原離子 $\text{Ce}^{3+/4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 或 I^{3-}/I^- 為主的測試液中進行交換電流密度測試的實驗; 其中甚至有文獻提出ITO薄膜在被施加負電位時, 會有如: $\text{ITO} + x(\text{M}^+ + e^-) \rightarrow \text{MxITO}$ 的還原反應發生並產生氧化物薄膜, 此一還原反應物會阻礙ITO薄膜的電子傳輸, 但文獻中僅止於反應式的推論, 並未利用顯微結構觀察加以證實; ITO薄膜在測試溶液中的氧化還原反應可藉由循環伏安掃描 (cyclic voltammetry) 實驗來做一討論【10】，本研究其主要目的即研究ITO薄膜在不同pH值之測試液中進行伏安掃描測試, 並利用顯微結構觀察做一全面的探討與分析, 並比較實驗結果與參考文獻內容的相似或相異處。

二、實驗

本研究所採用的材料為 Ritek 公司提供之三層型 (ITO / SiO_2 / Glass) ITO 玻璃基板, ITO 膜層厚度為 1500 nm、 SiO_2 層厚度為 200 nm、玻璃基板厚度則為 0.7 mm; 在進行電化學測試時將經丙酮及酒精清洗過之 ITO 基板置於陽極並將暴露面積保持為 1cm^2 , 並利用銅箔來做電極接線之接觸用, 陰極採用白金網而參考電極則為飽和的 Ag / AgCl , 實驗測試電池採用平板電池 EG&G Model K0235, 組裝方式則如圖 1 所示。

ITO 膜的伏安掃描測試採用 EG&G Model 273A 動電位儀, 數據則外接電腦輸出並經由軟體 EG&G Model 352 紀錄, 掃描速率範圍為 80 mV/s; 測試用電解液則分別採用 0.3M 鹽酸、氫氧化鈉 (6wt%)、氯化鈉 (6wt%) 水溶液以及純水四種, 環境溫度維持在室溫 (溶液溫度約 $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$), 測試結果則藉由軟體繪成電流對應電位 (I vs. E) 圖形再進行討論。

為了比較 ITO 膜在經過電化學測試前後的顯微結構變化，本研究同時採用場發射型掃描式電子顯微鏡（簡稱 FE-SEM，Hitachi 公司產品，型號 Model S-4700）來觀察電化學測試對 ITO 膜造成的影響，因為顯微結構觀察的結果同時配合電化學測試後的圖形更能針對 ITO 膜的電化學特性作一完整的分析；首先將電化學測試後的試片經酒精清洗後烘乾，再鍍上約 10 數 之白金薄層以保持試片的導電性，而掃描式電子顯微鏡的操作電壓則維持在 15 kV，上機主要觀察的部分是試片表面經電化學測試後所還原或氧化造成的顯微結構改變，除了利用掃描式電子顯微鏡顯微結構觀察外，本研究尚利用 X射線能譜分析儀（簡稱 EDX，序號為 8318-46390 ME，EDAX 公司產品）來探討此氧化或還原物的組成成分。

三、結果與討論

如圖 2 所示為 ITO 膜在未經任何測試前的顯微結構，其呈現出典型的晶粒-次晶粒 (grain-subgrain) 組織，晶粒大小約為數十nm，而圖 3 則為 ITO 膜原材經 EDX 成分分析後的結果，由結果中可發現 ITO 膜實為由銦 (In)、錫 (Sn) 所組成的氧化物，矽 (Si) 則來自 ITO 膜下層之 SiO_2 ，鈣 (Ca)、鎂 (Mg) 則為玻璃層的内含元素。

利用酸性 0.3M HCl 溶液以 80mV/s 進行由 0V 到 -1.5V 的伏安掃描測試結果如圖 4 所示，由圖中可發現在電位 -1.25V 處有一還原電流峰值出現，此峰值為 37mA/cm²，測試後試片經 FE-SEM 觀察後結果如圖 5 所示，表面明顯產生許多還原反應物，形狀為多為圓球型或橢圓型且直徑最大不超過 300nm，而原本 ITO 膜的晶粒-次晶粒結構經測試後則呈現明顯的網狀解離，而解離後的 ITO 膜層；利用 EDX 來分析此反應物的組成成分乃大量的銦與少量錫元素所組成（見圖 6），而呈現解離狀的基底中銦錫元素則大量的減少。

由於原本的 ITO 膜為三層結構 (glass / SiO_2 / ITO)，在利用 EDX 分析成分時會受到影響因而無法得到正確的反應物組成成分，故本實驗接著以導電銀膠將試片上的反應物黏取下並鍍上導電白金薄層以 FE-SEM 觀察，圖 7 所示即觀察結果，此試片製備法僅黏取下圓球狀還原顆粒並無包含解離基底，而再接著以 EDX 分析的結果則如圖 8 所示，此圓球型顆粒僅為銦與錫兩元素組成，其中碳元素則來自膠質的基底（膠質成分為碳氫化合物），而在經過半定量分析後發現圓球中錫佔的重量百分比約為銦的 5.5%，相圖中在常溫時錫於銦中的溶解度大於 10wt%，由此可以確定此圓球型反應物應為錫固溶於銦內之單相固溶體。

圖 9 所示則是將電解液換做鹼性 6wt% NaOH 之伏安測試結果，在掃描電位為 -1.9V 處出現完整還原電流峰值，此峰值為 32mA/cm²，測試後試片經 FE-SEM 觀察結果如圖 10 所示，還原後產物呈不規則型，基底則同樣經解離而呈現區塊狀結構，此不規則型還原物經如圖 11 之 EDX 分析後可發現其如同在 HCl 溶液測試一樣為大量銦錫元素所組成的相。

除了酸性 HCl 以及鹼性 NaOH 溶液外，本研究同時亦採用偏中性的 6wt% NaCl 溶液來進行伏安測試，結果則如圖 12 所示，在掃描電位 -2.1V 處出現一完整還原峰值，此峰值電流為 24mA/cm²，測試後試片接著利用 FE-SEM 觀察以及 EDX 分析，由結果圖 13 中可觀察試片表面經測試後有分佈十分平均的長條狀還原生成物，而圖 14 所示之 EDX 分析可判定此反應物為富含銦錫元素的相。

圖 15 則是將電解測試液換做純水而不添加任何導電離子所做的伏安掃描結果，由掃描結果中可發現當溶液中不再含有任何導電離子時，其所產生的還原電流值便大量的減少（最大不超過 700 μ A/cm²），且還原產物便呈均勻分局部佈，大部分 ITO 膜持晶粒-次晶粒結構，測試後試片有還原產物的區域經 FE-SEM 觀察如圖 16 所示，由圖 16 (a) 中觀察到的區域可發現還原產物呈球型，而在圖 16

(b) 中的區域則發現有明顯質傳 (mass transfer) 的現象發生；從圖17中則可發現改變不同的溶液經伏安掃描所生的電流值以及電位值皆會隨之改變，但是多以還原反應為主。

在文獻【11】中提到 ITO 膜在偏置電位的影響下，原本存於膜內的氧元素會以氣體的形式釋出 (CO、CO₂ 或是 O₂)，而金屬元素 (銻以及錫) 則會變成純金屬析出；而在文獻【12】中則提到 ITO 膜在置於 HCl 中並偏置負電位時，ITO 膜會形成如 HxITO 型式的還原物，若溶液中有其餘的陽離子則有如 MxITO 型式的還原物產生；由本研究結果中可以發現 ITO 膜在 HCl 溶液中利用負電位掃描時，會有銻錫固溶相產生並不若文獻所指的形成 HxITO 化合物，在此還原反應不斷發生下，基底最後則會呈現龜裂狀的解離；而隨著溶液的改變雖然還原反應皆會發生，但還原電流值以及電位值皆會隨之改變，甚至在純水中時便不產生完整的還原峰值，而還原反應的產物形貌同樣的也會因為溶液的改變而造成反應物的形狀不同，此則因為銻錫相與溶液的表面能不同所造成。

四、結論

由本研究結果中可以發現當 ITO 膜處在濕性環境並偏置負電位時，會有大量的銻錫元素還原反應發生，且形成銻錫之固溶相，還原的電流大小以及反應產生物形狀則與電解測試液有關，而隨著此還原反應的發生甚至會使得 ITO 膜解離。

五、致謝

本研究感謝 RITEK 銻寶科技供應實驗所需試片，並提供實驗所需掃描式電子顯微鏡及 X 射線能譜分析之相關儀器，同時感謝儀器管理人員指導詳細之操作方式。

參考文獻

1. J.-H. Lan, J. Kanicki, A. Catalano, J. Keane, W. Den Boer and T. Gu, *Journal of Electronic Materials*, Vol.25, No.12, (1996) pp.1806-1817.
2. H.Kim, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Applied Physics Letters*, Vol.74, No.23, 7 June (1999).
3. V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, M. R. Gokhale, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys.Lett.* Vol.70, No.22 (1997) pp. 2954 - 2956.
4. P. W. M. Blom and M. J. M. de Jong, *Philips J. Res.* 51 (1998) pp.479-494.
5. J. He, M. Lu, X. Zhou, J. R. Cao, K. L. Wang, L. S. Liao, Z. B. Deng, X. M. Ding, X. Y. Hou, and S. T. Lee, *Thin Solid Films* 363 (2000) pp.240-243.
6. K. H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee, and H. J. Kim, *Thin Solid Films* 341 (1999) pp.152-155.
7. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102 (1983) pp.1-46.
8. Klyoshi, Sugiyama, H. Ishij, and Y. Ouchi, K. Seki, J. *Applied Physics*, Vol.87 No.1 (2000) pp.295-298.
9. F. Nuesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Q. T. Le, and Y. Gao, *Appl. Physics Lett.* Vol.74, No.6 (1999) pp.880-882.
10. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, J. Amblard, and M. Mostafavi, *J. Electroanal. Chem.* Vol.269 (1989) pp.375-387.
11. C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.70, No.11 (1997) pp.1348-1350.
12. P. M. S. Monk, and C. M. Man, *J. materials science: materials in electronics* 10 (1999) pp.101-107, 1999

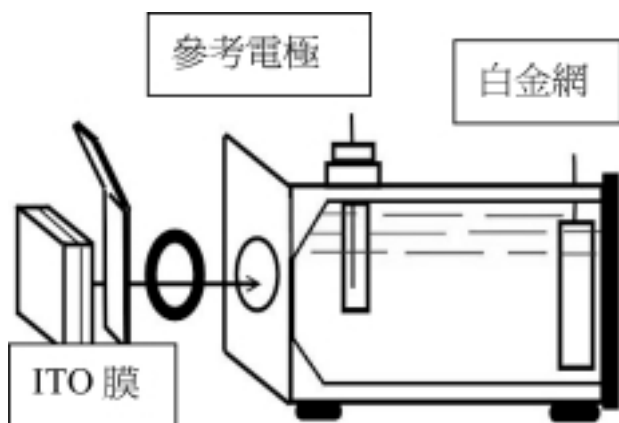


圖1. 平板測試電池示意圖
Fig.1 The schematic construction of the flat cell used in this study.

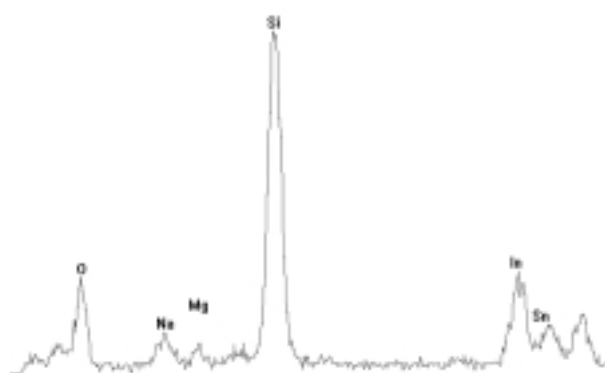


圖3. ITO 膜未經測試前之 EDS 分析
Fig.3 The EDS-analysis of as-received ITO-film.

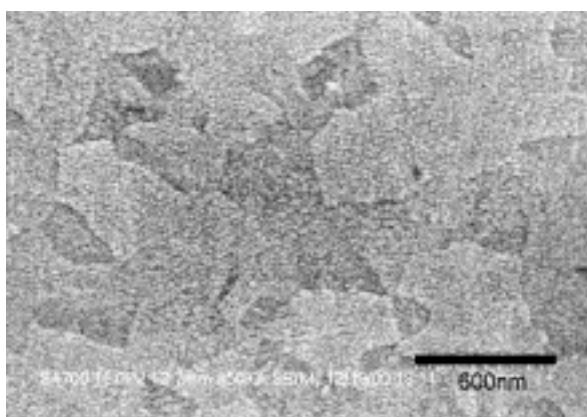


圖2. ITO 膜未經測試前之 FE-SEM 放大顯微結構觀察
Fig.2 The FESEM-micrograph of as-received ITO-film.

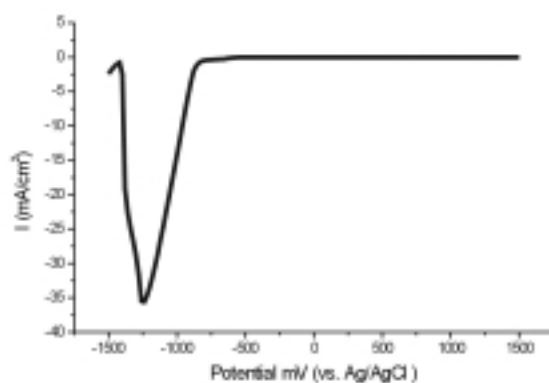
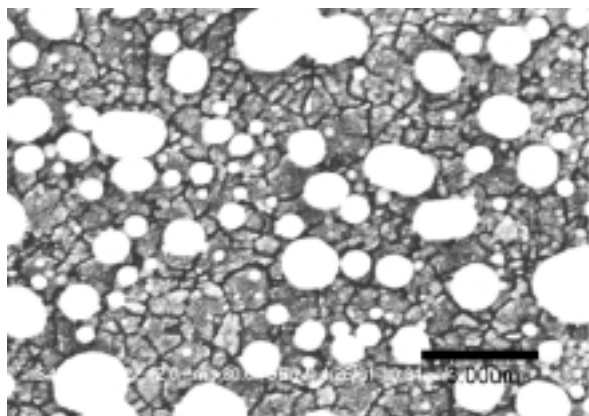
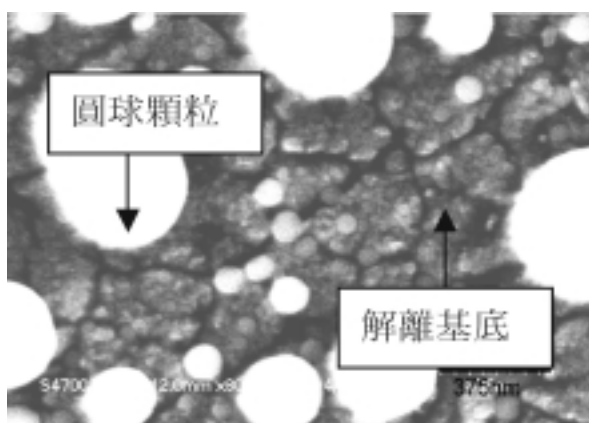


圖4. 於 0.3M HCl 溶液中以 80mV/s 進行由 0V 到-1.5V 的伏安掃描測試
Fig.4 The CVs test for ITO-film in 0.3M HCl. (scanning range: 0V ~ -1.5V; scanning rate: 80mV/s).



(a)



(b)

圖5. 經如圖四測試後試片經 FESEM 觀察
Fig.5 The FESEM-observation for ITO-film after CVs test in Fig. 4.

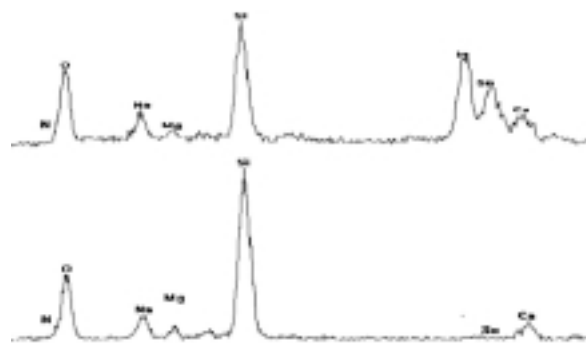


圖6. 將圖五利用 EDX 分析 (上) 圓球顆粒 (下) 解離基底

Fig.6 The EDS-analysis of Fig. 5: (above) spherical particle; (below) dissolved substrate.

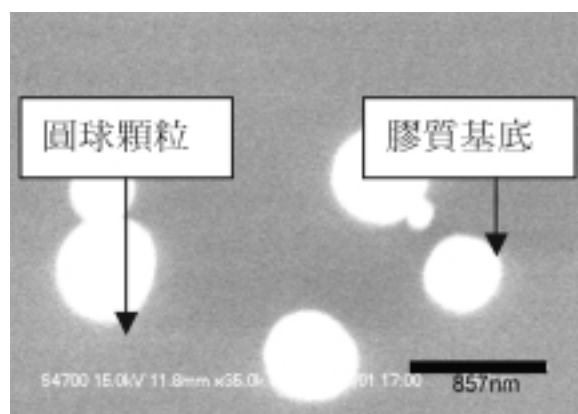
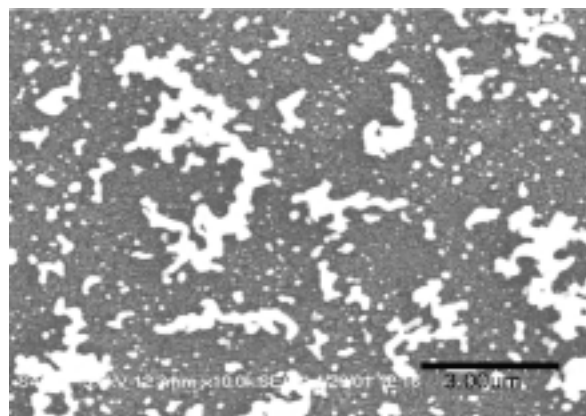
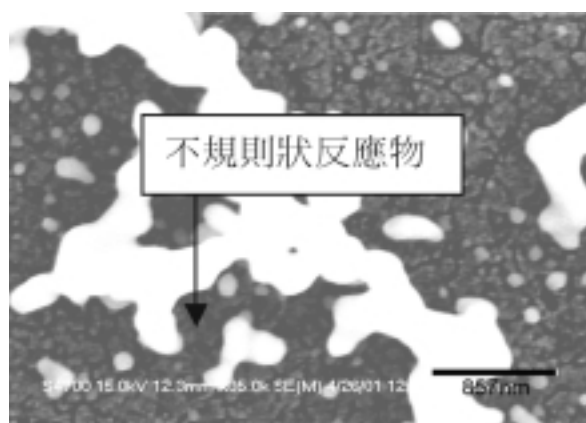


圖7. 利用銀膠將如圖四所示測試後之試片表面反應物黏取下顯微觀察結果

Fig.7 The FESEM-micrograph of the reduction particles extracted by silver tape shown in Fig. 4.



(a)



(b)

圖8. 將如圖七所示顯微結構部分進行 EDX 分析 (上) 球狀顆粒 (下) 膠質基底

Fig.8 The EDS-analysis of ITO-film shown in Fig. 7: (above) spherical particle; (below) tape substrate.

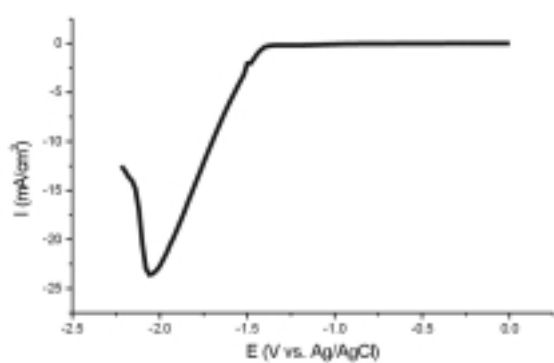
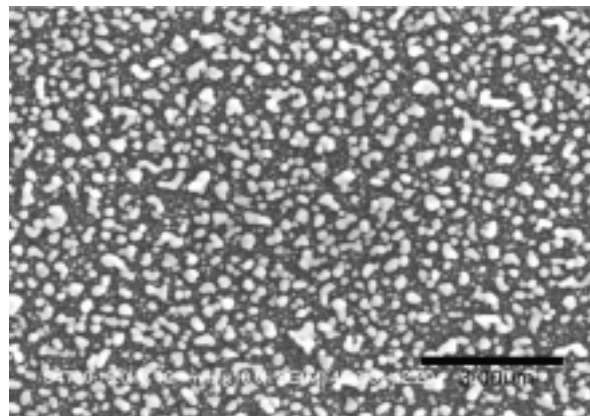
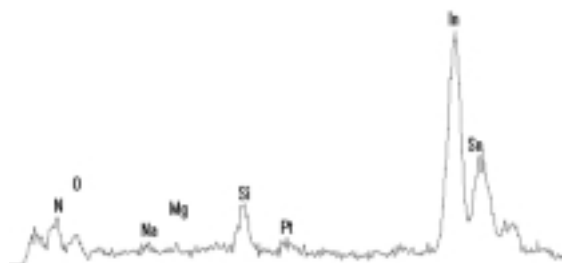


圖9. 利用 6 wt%NaOH 溶液對 ITO 膜進行速率 80mV/s 由 0V至 -2.25V 之掃描

Fig.9 The CVs test of ITO-film in 6 wt % NaOH (scanning range: 0V~-2.25V; scanning rate: 80mV/s).

圖10. 經如圖九測試後試片經 FESEM 觀察

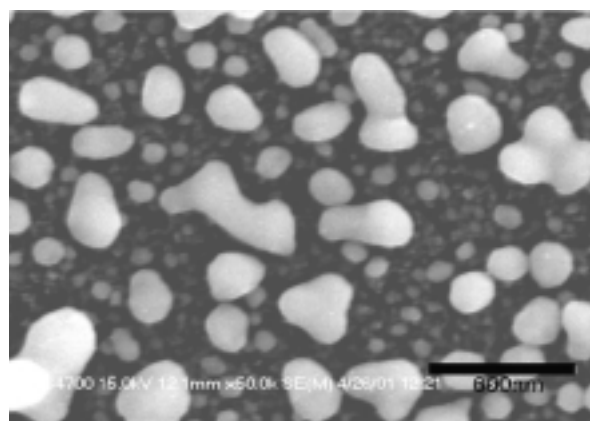
Fig.10 The FESEM-micrograph of the ITO-film after CVs test in Fig. 9.



(a)

圖 11. 如圖十 (b) 所示 ITO 經電化學測試後表面明顯不規則狀之 EDX 分析

Fig.11 The EDS-analysis of irregular product on ITO-film surface after electrochemical test shown in Fig. 10(b).



(b)

圖 13. 經如圖十二測試後試片經 FE-SEM 觀察

Fig.13 The FESEM-micrograph of the ITO-film after CVs test in Fig. 12.

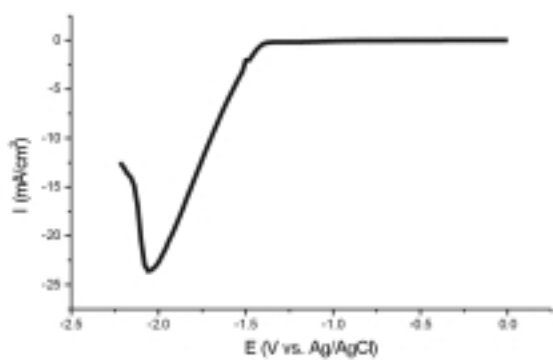


圖 12. 利用 6^{wt}% NaCl 溶液對 ITO 膜進行速率 80mV/s 由 0V 至 -2.25V 之掃描

Fig.12 The CVs test of ITO-film in 6^{wt}% NaOH (scanning range: 0V~-2.25V; scanning rate: 80mV/s).

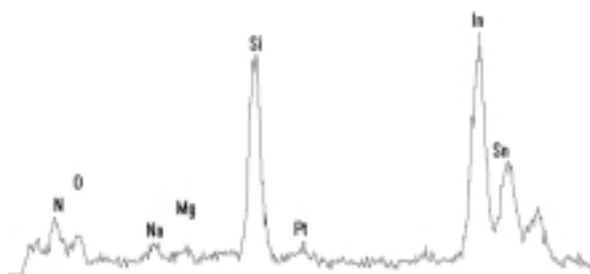
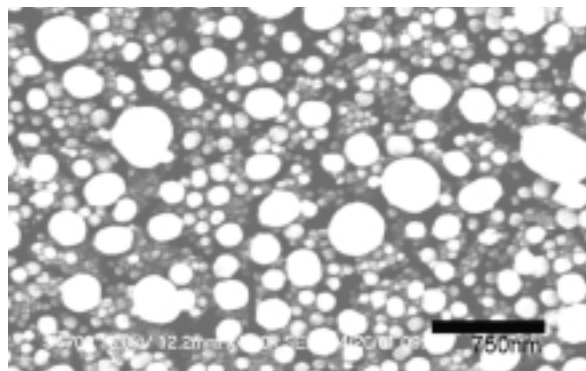
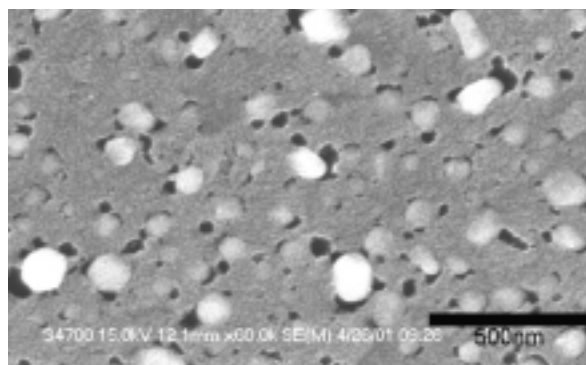


圖 14. 試片表面反應物之成分分析
Fig.14 The EDS-analysis of reaction product on ITO-film surface.



(a)



(b)

圖16. 經如圖十五測試後試片經 FE-SEM 觀察
Fig.16 The FESEM-micrograph of ITO-film after CVs test in Fig. 15.

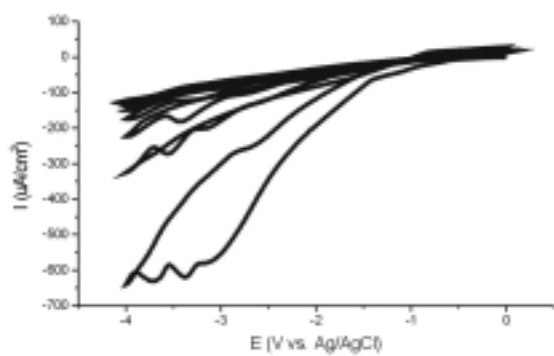


圖 15. 利用純水對 ITO 膜進行速率 80mV/s 由 0V至 -4V 之循環伏安測試
Fig.15 The CVs test of ITO-film in D.I. water (scanning range: 0V~-4V; scanning rate: 80mV/s).

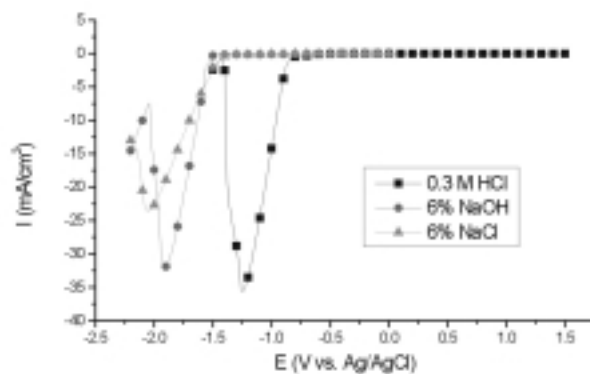


圖17. 比較不同電解液進行伏安測試之結果
Fig.17 The CVs test of ITO-film in different solutions.