

溶胶-凝胶法制备的用于模式控制型液晶透镜的AZO高电阻薄膜

王伟郅, 于涛, 巩伟兴, 肖奇, 温志玉, 张嘉伦, 黄志宇

引用本文:

王伟郅, 于涛, 巩伟兴, 等. 溶胶-凝胶法制备的用于模式控制型液晶透镜的AZO高电阻薄膜[J]. *液晶与显示*, 2020, 35(10): 1006–1011.

WANG Wei-zhi, YU Tao, GONG Wei-xing, et al. Properties of AZO film prepared by Sol-Gel in liquid crystal lens with modal control[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(10): 1006–1011.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203510.1006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

方块电阻阶梯分布的模式控制液晶透镜的仿真

Simulation of modal control liquid crystal lens with step sheet resistance distribution

液晶与显示. 2020, 35(9): 908–913 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203509.0908>

快速响应模式电极pi-cell液晶透镜的研究

Fast response modal electrode pi-cell liquid crystal lens

液晶与显示. 2019, 34(8): 739–747 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193408.0739>

热处理对磁控溅射法制备p-ITO(40 nm)薄膜特性的影响

Effect of annealing treatment on the performances of 40 nm thick p-ITO films prepared by DC magnetron sputtering

液晶与显示. 2019, 34(4): 386–394 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193404.0386>

激光化学气相沉积法在TFT-LCD电路缺陷维修中的应用

Application of laser chemical vapor deposition in repairing TFT-LCD circuit defects

液晶与显示. 2019, 34(8): 755–763 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193408.0755>

二向色性偶氮染料掺杂胆甾相液晶光阀的电光性能研究

Electro-optical properties of light shutter based on azo-dichroic dye-doped cholesteric liquid crystals

液晶与显示. 2015(6): 909–914 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20153006.0909>

文章编号:1007-2780(2020)10-1006-06

溶胶-凝胶法制备的用于模式控制型液晶透镜的 AZO 高电阻薄膜

王伟郅, 于涛*, 巩伟兴, 肖奇, 温志玉, 张嘉伦, 黄志宇

(大连海事大学理学院, 辽宁大连 116026)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了掺杂摩尔分数为 5%~20% 的 Al 掺杂 ZnO(AZO)高电阻薄膜,采用正方形电阻法表征了薄膜的方块电阻,采用扫描电子显微镜(SEM)对薄膜形貌进行了表征,采用 Nano Measurer 1.2 软件测量了薄膜晶粒的平均粒径,采用分光光度计表征了薄膜的光谱透过率。当 Al 掺杂摩尔分数为 5%~20% 时,方块电阻在 2~405 MΩ/□ 之间逐渐增大,晶粒尺寸在 24.35~17.53 nm 之间逐渐减小,可见光透过率可达 80% 左右。制备了不同 Al 掺杂摩尔分数的 AZO 高电阻层的模式控制型液晶透镜并研究了其光学干涉特性,掺杂摩尔分数在 10%~15% 之间,AZO 薄膜可满足液晶透镜对薄膜透明度和方块电阻的要求。

关键词:溶胶-凝胶法;AZO 薄膜;方块电阻;液晶透镜;模式控制

中图分类号:O43;O753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/YJYXS20203510.1006

Properties of AZO film prepared by Sol-Gel in liquid crystal lens with modal control

WANG Wei-zhi, YU Tao*, GONG Wei-xing, XIAO Qi,

WEN Zhi-yu, ZHANG Jia-lun, HUANG Zhi-yu

(School of Science, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Al-doped ZnO (AZO) high-resistance films with the doping mole fraction between 5%~20% are prepared by Sol-Gel method. The sheet resistance of the films are characterized by the square resistance method. The morphology of the films are characterized by scanning electron microscopy (SEM). Nano Measurer 1.2 software is used to measure the mean particle radius of the film grains, and the spectral transmittance of the film was characterized by a spectrophotometer. When the doping mole fraction of Al is between 5%~20%, the sheet resistance gradually increases between 2~405 MΩ/□, the grain size gradually decreases between 24.35~17.53 nm, and the visible light transmittance can reach about 80%. The liquid crystal lenses with modal control of AZO high-resistance layers with different Al doping mole fraction are prepared and their optical interference characteristics are

收稿日期:2020-01-17;修订日期:2020-03-16.

基金项目:国家自然科学基金(No.11404048);中央高校基本科研业务费(No.3132016349)

Support by National Natural Science Foundation of China(No.11404048);Research Program of Fundamental Research Funds for the Central Universities(No.3132016349)

* 通信联系人, E-mail: yutao@dlmu.edu.cn

studied. AZO films with the doping mole fraction between 10% and 15% can meet the requirements of liquid crystal lenses for film transparency and square resistance.

Key words: Sol-Gel; AZO film; sheet resistance; liquid crystal lens; modal control

1 引言

液晶透镜可以通过施加控制电压来改变光焦度,在移动成像^[1]、内窥镜技术^[2]和裸眼 3D^[3]显示等领域有重要的应用意义。模式控制型液晶透镜^[4]在圆孔电极上涂敷一层高电阻薄膜,高电阻薄膜与液晶电容组成了电阻电容降压电路,圆孔内的电场强度呈现梯度分布,电场强度分布的连续性得到改善,降低了液晶透镜的像差,具有低驱动电压、低像差的优点,应用前景广阔。模式控制型液晶透镜的驱动电压信号的频率与高阻薄膜的方块电阻有关^[5-6],如果方块电阻较高,则驱动信号频率较低,反之则相反。通常液晶层可被视为电容性负载,驱动信号的频率越高则功耗越大,所以高电阻薄膜的方块电阻一般在 $10^7 \Omega/\square$ 数量级或更高,以降低驱动信号的频率和功率消耗。

ITO^[7]、AZO^[8]、 Nb_2O_5 ^[3]等透明导电氧化物(TCO)薄膜具有在可见光波段高透过率及高电导率等优点,常用于制备模式控制液晶透镜的高电阻层。目前这些高阻薄膜的制备方法主要采用溅射技术^[3,7-8],具有制备温度低、附着性好等优点,但需要复杂的溅射设备,从而导致制备成本较高。溶胶-凝胶法具有掺杂均匀,设备成本低,工艺简单,适合大面积制备等优点,如应用于制备液晶透镜的高阻层可降低液晶透镜的制造成本,有利于液晶透镜的推广应用。肖奇^[6]等采用溶胶凝胶法制备了应用于模式控制液晶透镜的 ZnO 高阻膜,溶胶凝胶法制备液晶透镜高方块电阻膜具有可行性。但本征 ZnO 薄膜的方块电阻受杂质的影响较大,而溶胶凝胶法制备过程中杂质控制较难,导致不同批次高阻薄膜的方块电阻变化较大,工艺重复性较低。AZO 薄膜在较低 Al 掺杂浓度时,可形成低方块电阻的透明导电薄膜,但当掺杂摩尔分数提高到 2% 以上时,随着 Al 掺杂浓度的提高,薄膜的方块电阻将会逐渐升高。利用这一效应,制备高浓度 Al 掺杂的高方块电阻 AZO 薄膜,作为模式控制液晶透镜的高电阻薄膜,能显著提高薄膜方块电阻的工艺重复性。如

果通过制备一系列的不同掺杂浓度的溶胶并进一步结合喷墨打印制备工艺,将能制备出方块电阻渐变的模式控制液晶透镜,能够为液晶透镜的像差控制增加新的控制因素,达到改进像差特性的效果。当液晶透镜与其他光学元件(如传统光学透镜)共同应用时,还可以通过特定规律的渐变电阻模式控制液晶透镜,增加液晶透镜在光学系统中像差校正中的校正能力,减少校正像差所需的光学元件数量,对提高光学系统的性能和降低成本有显著的作用。

本文用溶胶-凝胶法^[9-10]制备了高浓度 Al 掺杂的 AZO 薄膜^[11-12],通过提高 Al 的掺杂浓度,使 ZnO 的晶格发生畸变,影响薄膜结晶^[13],提高了相同涂膜次数薄膜的方块电阻。研究了不同浓度 Al 掺杂对薄膜表面形貌及粒径尺寸的影响,以及掺杂浓度与电阻的变化规律,表征了薄膜的成分及光谱透过特性。并在圆孔电极上涂敷了不同 Al 掺杂浓度的 AZO 薄膜,制备了模式控制型液晶透镜,研究了液晶透镜的光学性能。得到了适合液晶透镜应用的掺杂浓度范围。

2 实验

2.1 溶胶的制备

采用乙酸锌作为锌源($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 99%), 乙二醇甲醚为溶剂, 单乙醇胺(MEA, 分析纯, 99%)为络合剂, 九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 99%)为掺杂剂, 采用传统的溶胶-凝胶工艺制备 AZO 溶胶。将定量的乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中, 在 60 °C 温度下水浴加热 10 min。然后称取与锌离子摩尔比为 1 : 1 的单乙醇胺加入, 再分别掺入摩尔分数为 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, 15%, 17.5%, 20% 的九水合硝酸铝, 继续搅拌 2 h 后静置陈化 24 h 得到总物质的浓度为 0.75 mol/L 的溶胶。

2.2 基底的清洗与膜层的制备

基底的清洗与处理对膜层的制备具有重要的影响, 实验以尺寸为 2 cm × 2.5 cm, 厚度为 1.1 mm 的 ITO 玻璃作为基底, 按以下的步骤进行预

处理。

分别用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 20 min。将经过处理的玻璃基板放到氨水：过氧化氢：去离子水比例为 1：1：5 的混合溶液中，60℃ 恒温加热 40 min。取出后用去离子水冲洗干净，在恒温烘箱中 100℃ 烘干。最后用 500 W 高压汞灯光照 0.5 h，去除表面有机残留物。

AZO 薄膜的制备采用旋涂法，使用 KW-4A 型台式匀胶机进行旋涂，先设置好旋转参数，低速 500 r/min，时间为 10 s；高速 3 000 r/min，时间为 30 s，后将基板放于旋转台上，待吸盘吸附固定以后，将静置后的胶体缓慢滴加到基板上，旋涂后放入 200℃ 的恒温烘箱中预固化 20 min，重复以上操作涂膜 4 次。放入马弗炉中对样品在 550℃ 温度下热处理 2 h 后自然冷却。

2.3 模式控制型液晶透镜制备

模式控制型液晶透镜主要是由涂敷高阻层薄膜的圆孔电极基板、对电极基板和两基板中间的液晶层构成。完整透镜结构如图 1 所示。

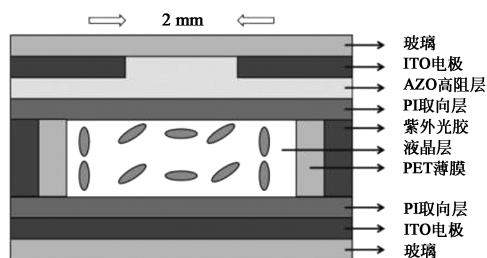


图 1 模式控制型液晶透镜结构图

Fig.1 Schematic diagram of mode controlled liquid crystal lens structure

首先在导电玻璃上制备带有直径 2 mm 圆孔的 ITO 电极，然后在电极上涂敷 AZO 高阻层，对电极采用大于圆孔尺寸 3 倍的 ITO 电极。将圆孔电极与对电极玻璃清洗之后旋转涂敷 PI 取向层，放到恒温烘箱 80℃ 预固化 30 min，后升温至 250℃ 固化 1 h 形成取向层。用摩擦机将上、下两基板进行反平行摩擦，以获得液晶的平行取向。在摩擦后的两基板周围均匀涂敷上一层紫外光胶，再平铺一层 25 μm 厚的 PET 聚合物薄膜，作为液晶层的间隔子。对盒固定后用 500 W 高压汞灯曝光 5 min 后，利用毛细作用将 E7 液晶分子注入到液晶盒中，封口清洗后获得盒厚为 25 μm 的平行取向的模式控制型液晶透镜。

2.4 表征方法

采用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜表征薄膜微观形貌。采用正方形电阻法表征了薄膜的方块电阻，涂膜前将 2 cm×2.5 cm 的矩形 ITO 玻璃中间方形部分刻蚀掉，留出 2 cm×2 cm 的无导电层区域，涂敷高阻层后，用两侧 ITO 区域做汇流电极，使用 KEITHLEY 2000 台式万用表测量方块电阻。超出 KEITHLEY 2000 测量范围(100 MΩ)的样品，采用运算放大器 CA3140 和 100 MΩ 反馈电阻自制的纳安级微电流放大器测量施加 6 V 直流电压下样品的电流，在由欧姆定律计算获得样品的方块电阻。采用 SHIMADZU UV-3600 分光光度计对样品的透过率进行了表征。

液晶透镜干涉特性测试装置如图 2 所示，波长为 520 nm 的平行光，经过起偏器(与液晶透镜摩擦方向成 45°)、液晶透镜、检偏器(与起偏器正交)后形成的干涉图像由 500 万像素的 CMOS 图像传感器采集获得。

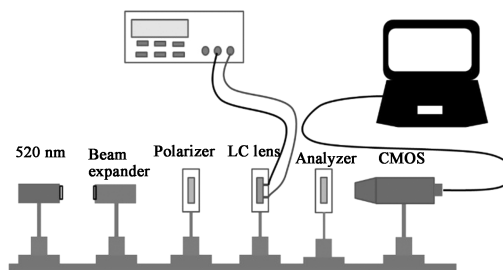


图 2 液晶透镜干涉特性测试装置

Fig.2 Device for testing interference characteristics of liquid crystal lens

3 结果与讨论

3.1 结构特性及表面形貌

在玻璃基板上制备了 7 种不同摩尔分数(5%，7.5%，10%，12.5%，15%，17.5%，20%)的 AZO 高电阻薄膜，薄膜样品如图 3 所示。图 4 所示为 7 种样品的扫描电镜图。从图中可以看出，薄膜表面均匀平整，无明显断层缺陷，随着 Al 掺杂摩尔分数的增加，薄膜粒径变小，用软件 Nano Measurer 1.2 计算得出 5%~20% Al 掺杂的薄膜粒径约为 24.35~17.53 nm，不同 Al 掺杂的薄膜粒径如表 1 所示。这一结果与文献[14]报导结果基本一致。

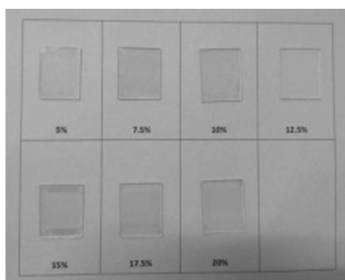


图 3 7 种不同 Al 摩尔分数的 AZO 高阻膜样品
Fig.3 Diagram of AZO films with 7 different mole fractions of Al

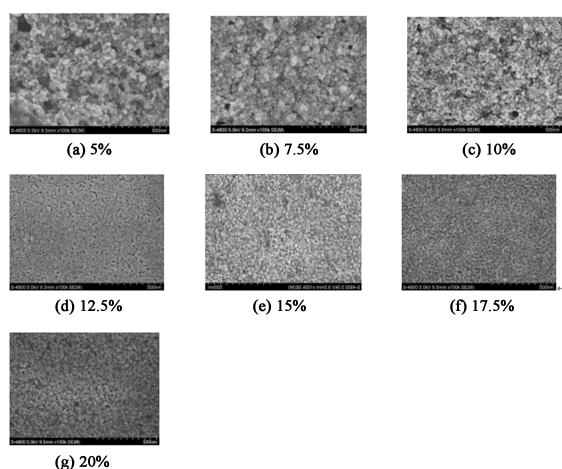


图 4 7 种不同 Al 摩尔分数的 AZO 高阻膜样品扫描电镜图。(a) 5%; (b) 7.5%; (c) 10%; (d) 12.5%; (e) 15%; (f) 17.5%; (g) 20%。

Fig.4 SEM images of seven AZO high-resistance film samples with different mole fractions of Al. (a) 5%; (b) 7.5%; (c) 10%; (d) 12.5%; (e) 15%; (f) 17.5%; (g) 20% .

表 1 不同 Al 摩尔分数掺杂的薄膜晶粒的平均粒径

Tab.1 Mean particle radius of different Al mole fraction doped films

Al 摩尔分数/%	平均粒径/nm
5	24.35
7.5	22.35
10	19.06
12.5	18.76
15	18.16
17.5	17.89
20	17.53

3.2 AZO 薄膜光电特性

方块电阻与 Al 掺杂摩尔分数的关系如图 5 所示。从图中可以看出,随着 Al 掺杂摩尔分数的升高,方块电阻逐渐变大,在 Al 掺杂摩尔分数为 5%~20% 时,方块电阻的变化范围在 2~405 $M\Omega/\square$ 之间。

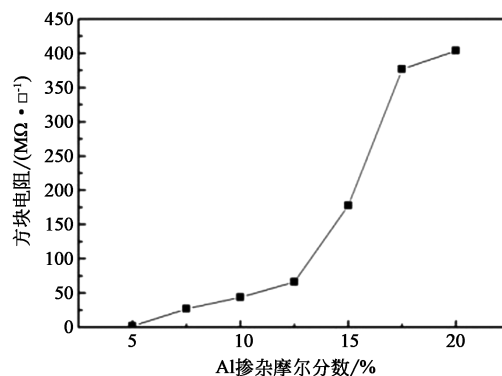


图 5 方块电阻与 Al 掺杂摩尔分数的关系

Fig.5 Relationship between sheet resistance and different Al-doped mole fraction

图 6 显示了不同 Al 浓度值下显示的透射光谱,从图中可以看出掺杂浓度对透射率的影响不大,可见光范围内均在 80% 以上,透射率良好,可以达到模式控制型液晶透镜的制作要求。

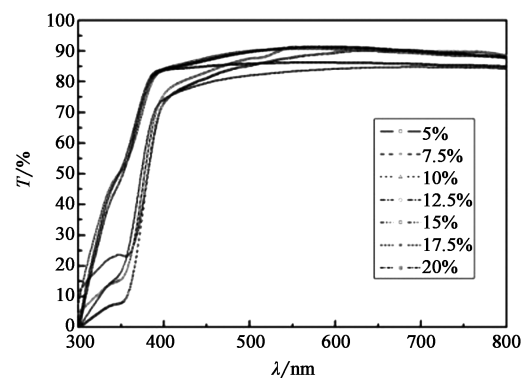


图 6 透射率与 Al 掺杂摩尔分数的关系

Fig.6 Relationship between transmittance and different Al-doped mole fraction

3.3 液晶透镜光学性能分析

由于过高的驱动频率会带来功耗的显著增加,参考无源驱动 LCD 的行驱动频率,驱动信号取频率在 2~30 kHz,驱动电压幅值为 20 V 的交流方波,测试结果如图 7 所示。当固定驱动频率为 30 kHz 时,5% 和 7.5% Al 掺杂的液晶透镜的

干涉环较少,透镜效果不明显。其原因是由于高阻薄膜的方块电阻偏低,圆孔内部压降小,液晶材料的折射率梯度偏小,这一浓度范围不适合制作

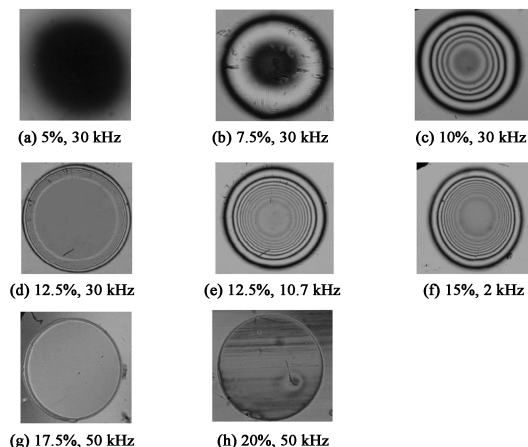


图 7 不同摩尔分数 Al 掺杂的模式控制型液晶透镜的干涉现象。(a) 5% Al 掺杂, 频率为 30 kHz; (b) 7.5% Al 掺杂, 频率为 30 kHz; (c) 10% Al 掺杂, 频率为 30 kHz; (d) 12.5% Al 掺杂, 频率为 30 kHz; (e) 12.5% Al 掺杂, 频率为 10.7 kHz; (f) 15% Al 掺杂, 频率为 2 kHz; (g) 17.5% Al 掺杂, 频率为 50 Hz; (h) 20% Al 掺杂, 频率为 50 Hz。

Fig.7 Interference phenomenon of liquid crystal lens with modal control doped with different mole fraction Al-doped. (a) 5% Al-doped, the frequency is 30 kHz; (b) 7.5% Al-doped, the frequency is 30 kHz; (c) 10% Al-doped, the frequency is 30 kHz; (d) 12.5% Al-doped, the frequency is 30 kHz; (e) 12.5% Al-doped, the frequency is 10.7 kHz; (f) 15% Al-doped the frequency is 2 kHz; (g) 17.5% Al-doped the frequency is 50 Hz; (h) 20% Al-doped the frequency is 50 Hz.

模式控制液晶透镜的高电阻层。10% Al 掺杂的液晶透镜干涉环均匀,且数量较多,可以产生明显的透镜效果。12.5% Al 掺杂的液晶透镜,干涉环向圆孔边缘扩散,同样频率下高浓度 Al 掺杂制备的液晶透镜已经无透镜效果,原因是薄膜电阻过大,导致圆孔中心处电场过小,难以使中心处液晶分子发生偏转;经过调频之后 12.5% Al 掺杂至 15% Al 掺杂的液晶透镜透镜,干涉环数量较多,透镜效果明显。说明 12.5%~15% Al 掺杂的 AZO 薄膜电阻,在经过增加频率后,可以产生大小合适的电场,使液晶分子发生偏转,产生透镜效果。适合制作模式控制型液晶透镜。而 17.5%~20% Al 掺杂的 AZO 薄膜因为电阻过大,圆孔内电场很快降低到液晶阈值电压以下,干涉环主要集中在圆孔边缘,中心大部分液晶分子几乎不发生偏转,无透镜效果。10%~15% Al 掺杂的液晶透镜干涉环均是规整的圆环,表明高电阻薄膜的均匀性良好。研究表明 10%~15% Al 掺杂的 AZO 薄膜适合制备模式控制型液晶透镜的高电阻层。

4 结 论

本文通过溶胶-凝胶法制备了模式控制型液晶透镜的 AZO 高阻层,并制成了液晶透镜。Al 掺杂摩尔分数为 5%~20% 时,薄膜表面均匀平整,透明度良好。随着 Al 的掺杂摩尔分数的增加,薄膜方块电阻逐渐增加,薄膜晶粒尺寸逐渐降低。Al 掺杂在 10%~15% 的范围时,AZO 薄膜电阻均匀,采用这一区间掺杂浓度的薄膜制备的液晶透镜,干涉环规整,电阻分布均匀,驱动频率在 2~30 kHz 区间,这一掺杂浓度区间的薄膜适合制备模式控制液晶透镜的高电阻层。

参 考 文 献:

- [1] SATO S. Applications of liquid crystals to variable-focusing lenses [J]. *Optical Review*, 1999, 6(6): 471-485.
- [2] CHEN H S, LIN Y H. An endoscopic system adopting a liquid crystal lens with an electrically tunable depth-of-field [J]. *Optics Express*, 2013, 21(15): 18079-18088.
- [3] CHENG Y C, JEN T H, TING C H, et al. High-resistance liquid-crystal lens array for rotatable 2D/3D autostereoscopic display [J]. *Optics Express*, 2014, 22(3): 2714-2724.
- [4] NAUMOV A F, LOKTEV M Y, GURALNIK I R, et al. Liquid-crystal adaptive lenses with modal control [J]. *Optics Letters*, 1998, 23(13): 992-994.
- [5] 李东平, 匡文剑, 李青. 模式液晶透镜的制备与光学成像特性研究[J]. 光电子技术, 2014, 34(4): 221-225.

- LI D P, KUANG W J, LI Q. Preparation and study of optical imaging properties of modal liquid crystal lens [J]. *Optoelectronic Technology*, 2014, 34(4): 221-225. (in Chinese)
- [6] 肖奇,于涛,章波,等.快速响应模式电极 pi-cell 液晶透镜的研究[J].液晶与显示,2019,34(8):739-747.
XIAO Q, YU T, ZHANG B, *et al.* Fast response modal electrode pi-cell liquid crystal lens [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2019, 34(8): 739-747. (in Chinese)
- [7] HSU C J, AGRAHARI K, SELVARAJ P, *et al.* Application of ultra-thin indium-tin-oxide film in liquid crystal lens [J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 119: 105603.
- [8] 林坚普,林朝福,翁徐阳,等.低压驱动高阻值层液晶透镜[J].光子学报,2019,48(5):0523001.
LIN J P, LIN C F, WENG X Y, *et al.* High-resistance liquid crystal lens with low driving voltage [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(5): 0523001. (in Chinese)
- [9] 陈广美,汪志坤,吴立霞,等.丙烯酸酯改性水性聚氨酯/纳米二氧化硅复合材料的制备和性能 [J]. 应用化学, 2019, 36(5): 532-538.
CHEN G M, WANG Z K, WU L X, *et al.* Preparation and properties of polyurethane modified by acrylate/nano-SiO₂ composites [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(5): 532-538. (in Chinese)
- [10] 万露,付争兵.锂离子电池负极材料碳氮包覆钛酸锂的制备及表征 [J]. 应用化学, 2018, 35(1): 116-122.
WAN L, FU Z B. Preparation and characterization of nitrogen-doped carbon-coated lithium titanate anode for lithium-ion batteries [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(1): 116-122.
- [11] CAGLAR Y, CAGLAR M, ILICAN S. Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO: Al films [J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(3): 963-968. (in Chinese)
- [12] ZNAIDI L, TOUAM T, VREL D, *et al.* AZO thin films by sol-gel process for integrated optics [J]. *Coatings*, 2013, 3(3): 126-139.
- [13] 王培利,邓宏,韦敏,等.Al 浓度对 AZO 紫外探测器性能的影响[J].光电器件,2008,29(5):666-668,676.
WANG P L, DENG H, WEI M, *et al.* Effects of Al concentration on the properties of AZO UV detector [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2008, 29(5): 666-668, 676. (in Chinese)
- [14] 张锋.Sol-Gel 法制备 ZnO:Al 透明导电膜及其光电性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
ZHANG F. Preparation of ZnO: Al films by Sol-Gel process and research on their microstructure electrical and optical properties [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009. (in Chinese)

作者简介:



王伟郅(1995—),男,辽宁鞍山人,硕士,2020 年于大连海事大学获得硕士学位,主要从事光学与显示技术方面的研究。E-mail:1114720516@qq.com



于涛(1971—),男,黑龙江七台河人,博士,教授,2004 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光学与显示技术方面的研究。E-mail:yutao@dlmu.edu.cn