第 48 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 6
2020 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190542

不同 Sn 含量氧化铟锡靶材的制备及其第二相特征

杨　硕，师琳璞，谢　斌，赵延飞，周海涛

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所，河南 洛阳 471023)

摘　要：以气化 In_2O_3 和 SnO_2 粉为原料，在原料体系中按照 SnO_2 为 4%(质量分数)、6%、8%和 10%的比例分别与 In_2O_3 混料，使用模压辅助冷等静压(CIP)成型的方法制备出 ITO(氧化铟锡)靶材坯体，并在 1 550 ℃氧气氛条件下烧结，制得不同 Sn 含量的 ITO 靶材；将靶材试样粉碎、过筛后腐蚀，并提取腐蚀产物，对不同 Sn 含量靶材表面及腐蚀产物的显微组织、物相组成、密度和电阻率进行了观察和测试，并进行分析。结果表明：腐蚀产物为 ITO 靶材第二相 $In_4Sn_3O_{12}$；ITO 靶材的晶粒尺寸随 SnO_2 含量的增加而减小，晶界第二相总量逐渐提高并稳定在 3 μm 以下；靶材晶内小颗粒尺寸随 SnO_2 含量的增加而增大，并稳定在 100 nm 以下；靶材第二相均出现微量失氧，且失氧率均在 1.1%左右；靶材的实际密度和理论密度均随 SnO_2 含量的增加而提高，其中，实测密度由 7.110 g/cm^3 提高至 7.145 g/cm^3；靶材电阻率随 SnO_2 含量的增加而提高，由 1.3×10^{-4} Ω·cm 提高至约 1.9×10^{-4} Ω·cm。

关键词：氧化铟锡；靶材；腐蚀产物；第二相；第二相小颗粒
中图分类号：TF124　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0863–07
网络出版时间：2020–05–09



Preparation of ITO Targets with Different Sn Contents and Characteristics of Second Phase

YANG Shuo, *SHI Linpu*, *XIE Bin*, *ZHAO Yanfei*, *ZHOU Haitao*
(Luoyang Ship Material Research Institue, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract: An ITO green body was prepared *via* molding-assisted cold isostatic pressing with gasified In_2O_3 and SnO_2 powder ($n(In_2O_3)/n(SnO_2)$=9:1). The ITO targets with different Sn contents were sintered in oxygen atmosphere at 1 550 ℃. The target samples were ground and then corrosion products were extracted after sieving and being corroded. The microstructure, phase composition, density and resistivity of the target surface and corrosion products at different Sn contents were analyzed. The results show that the corrosion product is the second phase-$In_4Sn_3O_{12}$ of the ITO target. The grain size of the ITO target decreases with the increase of SnO_2 content, and the second phase of the grain boundary gradually increases and stabilizes at below 3 μm. The size of small particles in the ITO target increases with the increase of SnO_2 content and is stable below 100 nm. The second phase of the target has a trace amount of oxygen loss at the loss rate of 1.1%. The actual and theoretical densities of the target increase with the increase of SnO_2 content. The measured density increases from 7.110 to 7.145 g/cm^3 and the resistivity of the target increases from 1.3×10^{-4} to 1.9×10^{-4} Ω·cm with the increase of SnO_2 content.

Keywords: indium-tin oxide; target; corrosion product; the second phase; small particles in grain

ITO(氧化铟锡)靶材作为一种 *n* 型半导体材料，因其通过磁控溅射制造的陶瓷薄膜具有既透明又导电的独特优点，被广泛应用于太阳能电池、导电玻璃和等离子显示器等领域，是现代光电显示行业重要的功能材料[1–5]。现今，高端 ITO 靶材市场主要被日本、韩国、美国等企业垄断，其高端生产技术对我国实施技术封锁，国产靶材多年来基本局限于中低端产品。目前，虽然 ITO 靶材制造工艺相对较成熟，但国内对于靶材微观结构与性能之间关系研究较少，靶材黑化、结瘤的原因和机理尚存在争议[6–9]，尤其是对靶材在不同条件下的第二相特征有待深入剖析。在对 ITO 靶材

收稿日期：2019–07–29。　修订日期：2019–10–17。
基金项目：国家战略性新兴产业发展专项(发改办高技[2012]1029)。
第一作者：杨　硕(1982—)，男，硕士，高级工程师。

Received date: 2019–07–29.　**Revised date:** 2019–10–17.
First author: YANG Shuo (1982—), male, Master, Senior Engineer.
E-mail: longtouys@163.com

做表征分析时，若没有对其主晶相和第二相进行分离，其表征就是两相的平均结果，无法对第二相进行精确分析，可能影响对靶材性能与其微观结构特征间关系的判断，不利于 ITO 靶材产品质量的持续改善。

以气化 In_2O_3 和 SnO_2 粉为原料，分别以 4%、6%、8%和 10%的比例加入 SnO_2 粉，并以模压辅助冷等静压成型法制备出 ITO 靶材坯体，经 1 550 ℃氧气氛条件下烧结，制得不同 Sn 含量的 ITO 靶材。对其密度、电阻率、微观结构、第二相的物相组成、氧含量等进行了测试和分析。

1 实验

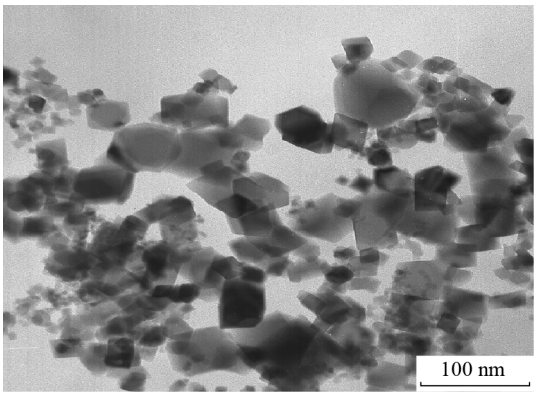
1.1 原材料

使用自制的电弧气化法 In_2O_3 和 SnO_2 粉末作为原料，该方法是将高纯金属铟锭(4N5 级)或锡锭(4N5 级)放入熔炉中，利用一套特殊的气化法生产设备，将金属气化，在空气中氧化、骤冷，再经沉降器、旋风收粉、布袋收粉等多级系统获得了 In_2O_3 和 SnO_2 爆破粉。2 种爆破粉 TEM 形貌如图 1 所示。由图 1 可见，In_2O_3 爆破粉呈现多面体形貌，粒度分布较宽，尺寸在 5~80 nm 范围(BET=21.59 m^2/g)，SnO_2 爆破粉为近球形，粒度较均匀，尺寸在 20~50 nm (BET=18.30 m^2/g)。

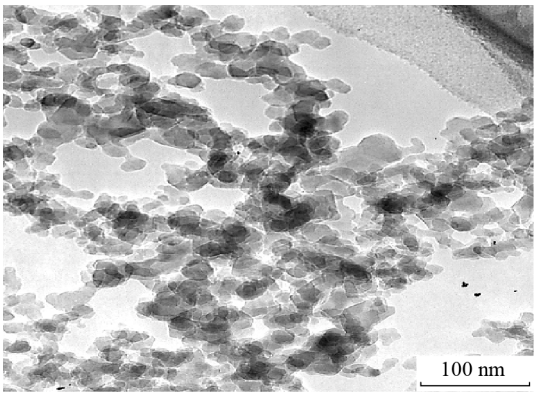
将 In_2O_3、SnO_2 爆破粉分别在 600 和 800 ℃条件下煅烧 3 h，得到纳米级 In_2O_3 和 SnO_2 原料粉末。原料粉的性能特征见表 1。由表 1 可见，煅烧后 2 种粉的纯度均为 4N5 级(所制备靶材纯度为 4N 级)；In_2O_3 爆破粉在 600 ℃处理后，细粉颗粒合并长大，粒度范围变窄(30~80 nm)，BET 降为 15.21 m^2/g；SnO_2 爆破粉在 800 ℃处理后，粉末粒度明显增加，BET 降至 9.80 m^2/g。

1.2 样品制备

实验配方见表 2。由表 2 可见，4 种配方均按照相同工艺，以去离子水为溶剂，加入 1.3%的聚羧酸类分散剂，混匀成为预混液，再将不同比例原料粉按目标固含量 60%混入并进行湿式球磨，所制备的浆料过筛后加入 2%的蜡系黏结剂，混匀后造粒；所得造粒粉依次经模压(16 MPa)和 CIP(285 MPa)成型，所得坯体经室温干燥 1 d 后，于 800 ℃脱脂 20 h，而后在 1 550 ℃氧气氛条件下烧结 20 h，得到不同 Sn 含量的 ITO 靶材。



(a) In_2O_3 powder



(b) SnO_2 powder

图 1 气化 In_2O_3 粉和 SnO_2 粉的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of gasified $In_2O_3$and SnO_2 powder

表 1 原料粉体的性能特征

Table 1 Performance characteristics of the green powder

Ingredient	Morphology	*w*/%	Size range/nm	BET/($m^2 \cdot g^{-1}$)
In_2O_3	Polyhedron	99.995	30~80	15.21
SnO_2	Near spherical	99.995	70~105	9.80

w—Mass fraction.

表 2 实验配方和编号

Table 2 Experimental formula and number *w*/%

Sample No.	SnO_2	In_2O_3
A	4	96
B	6	94
C	8	92
D	10	90

为观察不同 Sn 含量靶材的表面微观形貌，对 4 种配方靶材取样，进行金相制样。首先将靶材表面分别用 60 目(筛孔尺寸为 250 μm)和 100 目(筛孔尺寸为 150 μm)的金相砂纸打磨并倒角，再用精抛机抛光为镜面；用酒精清洗后，放入已均匀溶解浓度 100 g/L 的草酸水溶液中，在 60 ℃水溶条件下腐

蚀 3 h，再用去离子水冲洗、吹干。

为了观察和分析不同 Sn 含量靶材的第二相特征，对靶材第二相进行分离和提取。首先用金属锤在金属容器内将待测试样敲至粉碎，再将靶材粉末过 200 目(筛孔尺寸为 75 μm)筛，并收集细粉(75 μm 以下)，从得到的 4 种靶材细粉中均取 15 g 试样，用 200 mL 王水将试样腐蚀 60 h (因用王水可以将敲碎靶材时引入的金属杂质完全溶解、洗涤并去除，故杂质对检测的影响可忽略)，而后将王水腐蚀后的残余粉末洗涤 5~6 次，将王水溶液去除，最后经 120 ℃充分干燥后得到各靶材试样对应的腐蚀产物。

1.3　样品表征

使用 Quanta600 型扫描电子显微镜和 CM200 型透射电子显微镜观察 ITO 靶材表面和靶材第二相的微观形貌。使用 Genesis XM2 X-射线能谱仪(EDS)检测腐蚀后粉末的成分。使用 TGA/DSC1 同步热分析仪(瑞士 METTLER 公司；加热温度：35~900 ℃，升温速率：3 ℃/min，空气环境)分析腐蚀产物的热质量损失情况。使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪检测腐蚀产物的物相结构。通过 DX-300 型密度仪用 Archimedes 排水法测量靶材试样的密度。用 DT304-WSP 型四探针电阻率测定仪测试靶材试样的电阻率。

2　结果与讨论

2.1 不同 Sn 含量靶材的微观特征对比

2.1.1　不同 Sn 含量靶材表面腐蚀后的显微形貌

图 2 为样品 A~样品 D 制样并腐蚀后的 SEM 照片。由图 2 可以发现，经相同条件烧结后，靶材晶粒尺寸随 SnO_2 含量的增加而逐渐减小[10]：当 SnO_2 含量分别为 4%、6%、8%和 10%时，靶材晶粒尺寸范围分别为 15~30、7~15、5~12 和 4~7 μm，且靶材晶粒尺度的均匀性随 SnO_2 含量的增加而提高，异常大晶粒的数量有减少趋势。同时，靶材晶界第二相总量在 SnO_2 含量为 4%时极少且平均尺寸很小(1 μm 以下)，氧化锡掺杂到氧化铟中，固溶度一般为 6%左右，故理论上不应出现第二相；而 SnO_2 含量 4%时靶材晶界处微量第二相的出现可能与 In、Sn 的局部微观成分均匀性偏差有关。当 SnO_2 含量为 6%时，晶界第二相总量迅速增加，且平均尺寸增加至 2~3 μm，而后随 SnO_2 含量继续提高，尺寸范围基本不变，保持在 3 μm 以下，原因在于：随着 SnO_2 含量的进一步增加，使得晶界处第二相(富 Sn 相)在相同温度烧结后析出量增加，随着所析出较

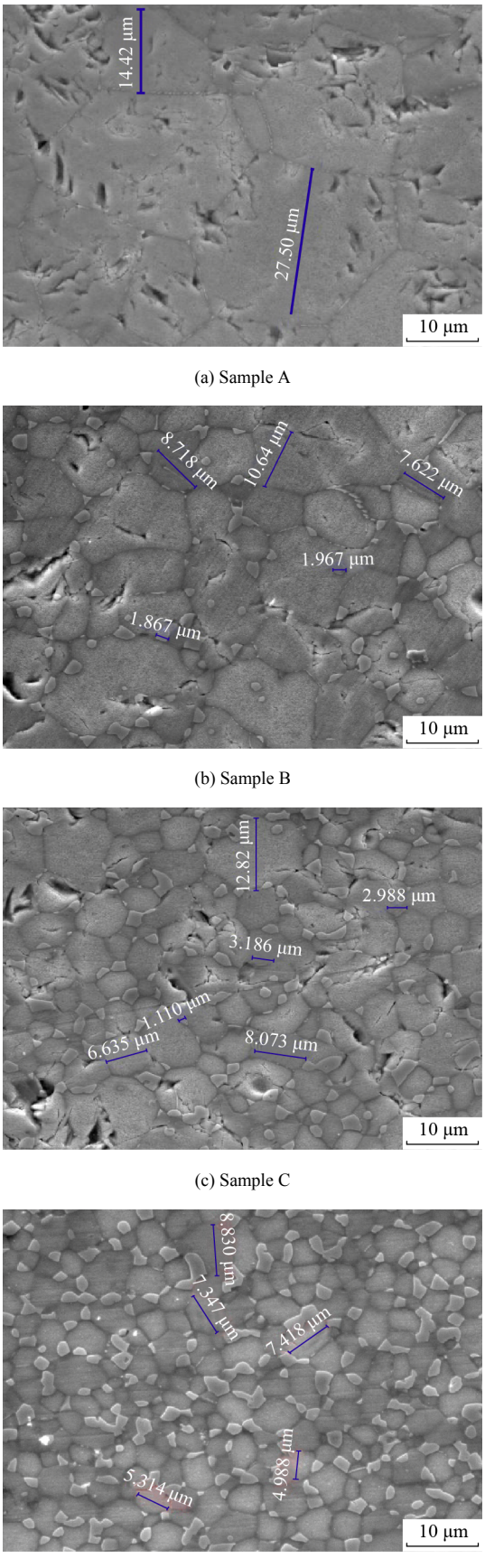


图 2　ITO 靶材样品的 SEM 照片

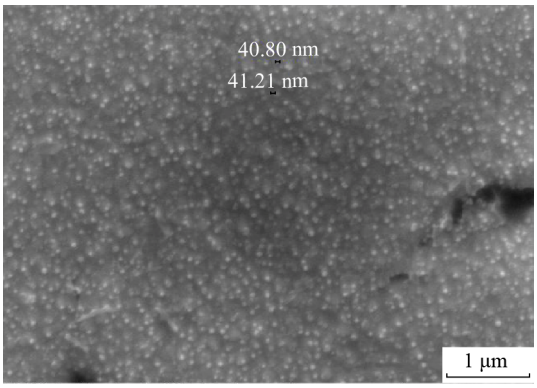
Fig. 2　SEM images of ITO target samples

小尺寸第二相的合并长大(烧结过程中，晶界第二相沿晶界迁移同时填充孔隙)，使得晶界第二相的总量进一步增加且尺寸分布更加均匀。上述情况可能说明，ITO 靶材晶界第二相的增加存在 2 方面作用：一方面是晶界第二相在一定程度上阻止靶材晶粒长大，而晶粒偏大会造成靶材强度的降低[11]；另一方面晶界第二相使晶粒尺寸分布更均匀，减少了异常大晶粒的出现。

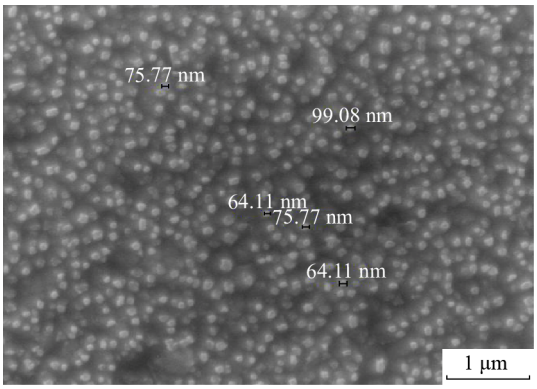
2.1.2 不同 Sn 含量靶材晶内第二相小颗粒的显微形貌 图 3 为 SnO_2 含量 4%~10%的靶材主晶相(固熔相)内部中间区域第二相小颗粒 SEM 照片。由图 3 可以发现，当 SnO_2 含量为 4%时，晶粒内部中间区域小颗粒尺寸很小，约为 40 nm 左右；当 SnO_2 增加到 6%时，小颗粒尺寸增加了约 1 倍，达到 70~100 nm；SnO_2 含量继续增加，小颗粒数量和尺寸变化不显著，在 100 nm 以下。结果表明：当 SnO_2 超过一定量时，主晶相中的第二相小颗粒可能达到相对饱和状态，对比图 2b~图 2d 中晶界处第二相的尺寸和数量，第二相(富 Sn 相)更多地出现在晶界处。样品 D (图 3d)为一个同时包含第二相、晶界和主相内第二相小颗粒的区域，沿图 3d 中箭头方向，小颗粒尺寸从晶粒中部至边缘晶界处逐渐减小，这可能由于第二相小颗粒的成核是直接由母相中产生，属于均匀相成核，而晶界处是外来成核位置，该位置靶材第二相的成核属于非均匀相成核，此时非均匀相成核概率远高于均匀相成核，而主晶相中均匀成核位置越靠近晶界，受非均匀成核因素的影响越大，故该位置小颗粒更小，而距离越远所受影响越小，小颗粒越大。在第二相生长过程中，晶界与临近晶界的内部对未固溶而析出的 Sn 形成了争夺，晶界处附近，多余的 Sn 更倾向于向晶界处富集，第二相小颗粒的尺寸由中心向晶界方向形成梯度递减的模式。

2.2 不同 Sn 含量靶材腐蚀产物外观、成份和结构分析

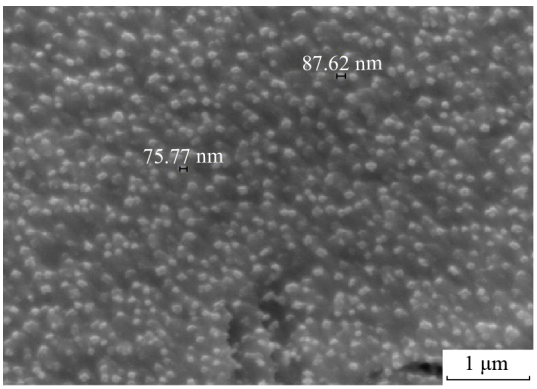
2.2.1 腐蚀产物的显微形貌、TEM 和 EDS 分析 图 4 为 4 种靶材粉碎过筛后的粉末经王水腐蚀后产物的 SEM 照片。由图 4 可以发现：当 SnO_2 含量为 4%时，在试样腐蚀后多数呈现为尺寸 2 μm 以下的狭长、片状晶形貌，其尺寸与形貌与图 2a 中相应靶材晶界第二相基本一致；当 SnO_2 含量分别为 6%、8%和 10%时，试样腐蚀产物均为近似块状、等轴晶体，且尺寸均为 2~3 μm，晶粒尺寸较为接近，其中样品 B 等轴晶平均尺寸略小，出现部分接近 2 μm 的



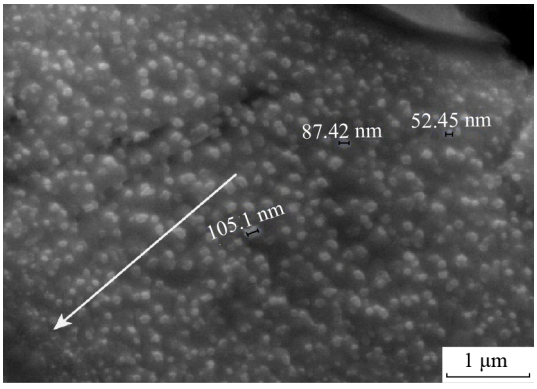
(a) Sample A



(b) Sample B



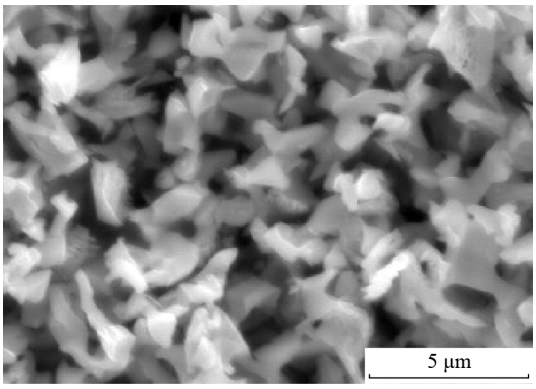
(c) Sample C



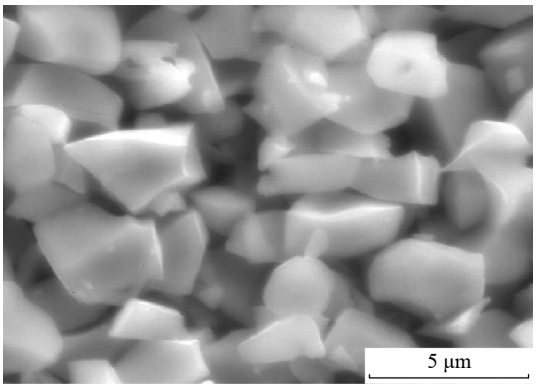
(d) Sample D

图 3 ITO 靶材样品晶内 SEM 照片

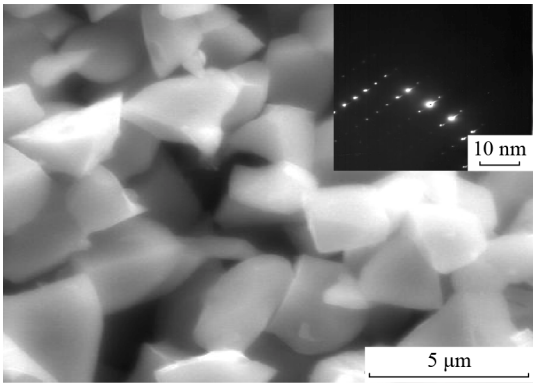
Fig. 3 SEM images of ITO target intra-granular samples



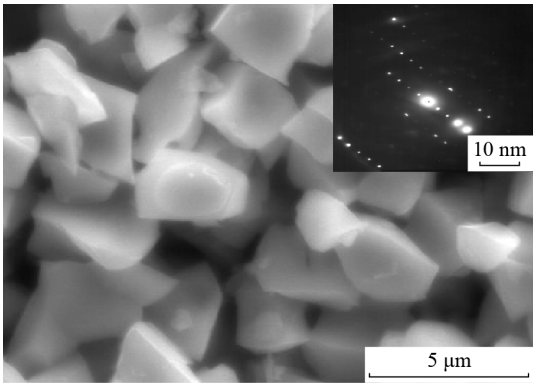
(a) Sample A



(b) Sample B



(c) Sample C



(d) Sample D

图 4　ITO 靶材试样粉末腐蚀产物的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images and electron diffraction pattern of corrosion product of ITO target's powder samples

腐蚀产物，这三者的腐蚀产物尺寸、形貌与图 2b~图 2d 中相应靶材晶界第二相基本一致。各腐蚀产物尺寸、形貌与晶界处第二相相吻合，说明产物可能是靶材第二相，为验证假设，对样品 D 腐蚀产物的微区成分进行检测，结果如图 5 所示。按照实际测得的 In、Sn 原子摩尔分数计算，In/Sn 的比值为 1.327 8，其与 ITO 靶材的第二相 $In_4Sn_3O_{12}$ 中 In/Sn 原子数比值 1.333 3 非常接近，说明几种腐蚀产物可能为靶材第二相 $In_4Sn_3O_{12}$。为进一步验证第二相成分，取图 4c~图 4d 试样用 TEM 进行分析，其微区的衍射斑点如图 4c~图 4d 中内嵌图所示，二者的晶面数据与标准物相库对比，均与 $In_4Sn_3O_{12}$ 相吻合，证明在微观层面，腐蚀产物应为第二相 $In_4Sn_3O_{12}$。

由图 2 可见，在弱酸条件下，靶材主相和第二相的腐蚀速率即存在差异，晶界处第二相均凸出，说明靶材主相更易于被腐蚀且腐蚀速率更快；而王水腐蚀后产物的尺寸仍基本与晶界第二相一致，说明靶材第二相难于被腐蚀。为加快靶材主相的腐蚀速率以便提高提取第二相的效率和效果，需要将靶材至少粉碎至 100 μm 以下；同时为确保所提取第二相的纯度，需要用王水至少腐蚀 48 h 以上。

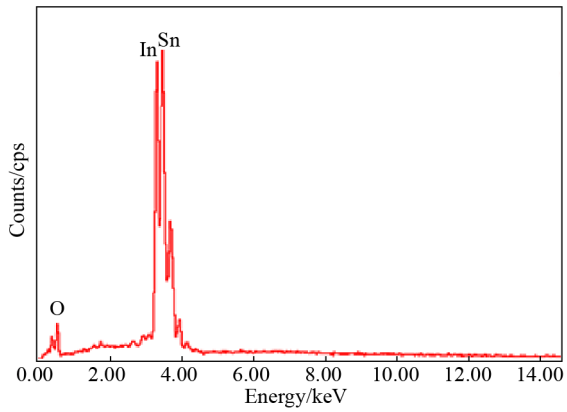


图 5　样品 D 经 10%SnO_2 腐蚀产物的 EDS 谱

Fig. 5　EDS spectrum of corrosion products of sample D-10% SnO_2

2.2.2　腐蚀产物的物相分析　　图 6 为样品 D (10% SnO_2)靶材粉末腐蚀产物的 XRD 谱。由图 6 可以发现，其衍射峰与标准卡片中 $In_4Sn_3O_{12}$ 相吻合率大于 99.9%，没有其它杂相存在(对应的晶格常数为 *a*:9.460；*b*:9.460；*c*:8.858)，为萤石型结构，可判定为 $In_4Sn_3O_{12}$ 相。文献[12]报道，$In_4Sn_3O_{12}$、In_2SnO_5 的主要衍射峰有重叠，但研究发现，烧结温度达到 1 600 ℃左右时，$In_4Sn_3O_{12}$ 相才会转化为 In_2SnO_5，而本次烧结温度为 1 550 ℃，所以腐蚀产物中应不

含有 In_2SnO_5。靶材各试样的腐蚀产物应全部为第二相 $In_4Sn_3O_{12}$。

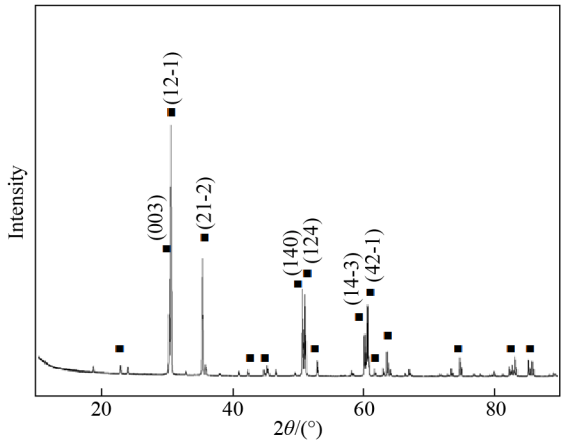


图 6 样品 D 腐蚀产物的 XRD 谱
Fig. 6 XRD pattern of sample D

2.2.3 腐蚀产物(第二相)余量、增氧量及实际氧含量推算 样品 A~样品 D 粉末腐蚀前后的质量变化情况见表 3。由表 3 可见，各试样粉末经 60 h 的长时间腐蚀后，主晶相均被王水溶解，剩余第二相的质量随 SnO_2 比例的提高而增加，且当 SnO_2 含量为 6%~10%时，剩余第二相的质量比例与 SnO_2 的加入比例相接近且略高，而当 SnO_2 含量为 4%时，由于氧化锡掺杂至氧化铟中的最大固溶度为 6%左右，故此时剩余第二相比例极少，仅为 0.49%。

将各试样腐蚀后的第二相粉末均取 0.2 g，以 3 ℃/min 在空气中升温至 900 ℃，分析腐蚀后第二相的加热质量损失情况，结果见表 3。由表 3 可见，各试样的第二相粉末加热后均出现了质量微量增加，且质量增加比例均为 1.1%左右，由于是空气中加热，其质量微量增加原因为与空气中氧气反应的结果，不同 Sn 含量靶材第二相均出现了增氧情况，也即靶材第二相原本处于轻度失氧状态。增氧后的第二相 $In_4Sn_3O_{12}$ 可认为氧含量达到饱和，假设主相原本的失氧率与第二相失氧率基本相当，热处理后的增氧率也基本相当，又根据 Enoki 等[13]的研究结果，被完全腐蚀的主晶相(即固溶相)可用化学式 $(In_{0.9}Sn_{0.1})_2O_3$ 表示，经计算主相中氧占比为 17.24%，第二相 $In_4Sn_3O_{12}$ 氧占比为 19.06%，可计算出不同 Sn 含量靶材的主相和第二相中实际的氧含量情况(结果见表 3)，由于第二相中氧含量比例总是略多于主相，故随着 Sn 含量的增加，第二相比例增多，使得单位质量靶材总含氧量逐渐增加。

表 3 腐蚀产物余量、增氧量和实际氧含量
Table 3 Corrosion product remainder, increment of oxygen content and actual oxygen content

Sample No.	Corroded mass/g	Residue mass/g	*w*(residue)/ %	Oxygen content of main phase in theory /g	Oxygen content of second-phase in theory/g	Oxygen increment of second-phase/%
A	14.927 0	0.073 0	0.49	2.601 7	0.014 1	1.10
B	13.875 0	1.125 0	7.50	2.419 1	0.216 8	1.13
C	13.527 0	1.473 0	9.82	2.357 2	0.283 8	1.08
D	13.075 3	1.924 7	12.83	2.279 4	0.371 0	1.12

2.3 不同 Sn 含量靶材的密度

经测试，样品 A~样品 D 的实际密度依次分别为 7.110、7.115、7.142 和 7.145 g/cm^3。可见，靶材的实测密度随 Sn 含量的增加而提高，同时从图 2a~图 2d 的靶材表面 SEM 照片中可见，靶材几乎没有微观针孔，说明其致密度很高，从而可知 4 种不同比例靶材的相对密度都至少应在 99.5%以上，这样不同 Sn 含量的靶材的理论密度均应略高于相应的实测密度。随 SnO_2 含量增加，靶材实测密度逐渐增加，故其理论密度也随 SnO_2 含量增加而提高，同时 ITO 靶材第二相的理论密度为 7.31~7.33 g/cm^3，高于 10% SnO_2 含量的 ITO 靶材密度(7.15 g/cm^3)，故靶材理论密度随第二相比例的升高而增大，与之前推测的结论一致。

2.4 不同 Sn 含量靶材电阻率

样品 A～样品 D 的平均电阻率(取 5 个固定位置电阻率计算出的均值)依次分别为 1.30×10^{-4}、1.40×10^{-4}、1.48×10^{-4} 和 1.94×10^{-4} Ω·cm。靶材的电阻率随 Sn 含量的增加而提高。ITO 是一种 *n* 型半导体，主要依靠电子的迁移导电，其导电原理为：氧化锡固溶到氧化铟晶格后，锡离子取代原来铟离子的位置，多余的氧离子进入填隙位置。由导电机理可知，氧化锡的掺杂量直接影响靶材中载流子的浓度，从而影响靶材的电阻率，由于 SnO_2 减少使第二相比例减少，从而引起电阻率的降低，这主要是因为第二相电阻率很高[14]，超出靶材主相至少 1 个数量级。

靶材的氧含量也会显著影响载流子的浓度，从而影响靶材的导电性能[15]。在富氧环境下，In、Sn 以+3、+4 价为主，在低氧环境下，部分 In、Sn 会得到电子转化为+1、+2 价。在一定程度上降低靶材的氧含量，提高载流子的浓度，也是降低靶材电阻率的一个途径。

靶材中 SnO_2 比例应控制在合适范围内，其含量一般为 10%左右[16]，当氧化锡组分含量为 10%左右

时，镀膜的电导率和透光率均达到最佳值。但 10%只是一个近似值，实际的最佳值可能会略微偏离，当氧化锡含量微量下调时，同时适当降低烧结时的氧分压，电阻率可能会进一步降低，这可能是进口靶材电阻率较国产更低的原因。

3　结论

1) 以气化 In_2O_3 和 SnO_2 粉为原料，并分别以 4%、6%、8%和 10%的不同比例添加 SnO_2 制样，并以模压辅助冷等静压成型法制备出 ITO 靶材坯体，经 1 550℃氧气氛烧结制得不同 Sn 含量的高致密度 ITO 靶材。

2) 所制得的不同 Sn 含量的靶材试样，经粉碎后过筛，再用王水长时间腐蚀，分离、提取出腐蚀产物，通过产物的余量、微观形貌观察、微区成分检测、物相结构检测发现，腐蚀产物为第二相 $In_4Sn_3O_{12}$，而主晶相被完全溶解。

3) 不同 Sn 含量的靶材，其晶粒尺寸随 SnO_2 含量的增加而减小，晶粒尺度均匀性提高，晶界第二相总量逐渐提高并稳定在 3 μm 以下；其晶内小颗粒尺寸随 SnO_2 含量的增加而增大，并稳定在 100 nm 以下。

4) 不同 Sn 含量的靶材，其第二相均出现微量失氧，且失氧率均在 1.1%左右。

5) 不同 Sn 含量的靶材，其实际密度和理论密度均随 SnO_2 含量的增加而提高，电阻率随 SnO_2 含量的增加而提高。

参考文献:

[1] MEI F S, YUAN T C, LI R D, et al. Micro-structure of ITO ceramics sintered at different temperatures and its effect on the properties of deposited ITO films[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(2): 521–533.

[2] STEFAN S, CHRISTOS G A. Pressure slip casting of coarse grain oxide ceramics[J]. Ceram Int, 2012, 38(1): 417–422.

[3] MEDVEDOVSKI E, SZEPESI C, LIPPENS P. Rotatable magnetrons employ cylindrical sputter targets[J]. Ceram Eng Sci Proc, 2010, 30: 93–96.

[4] KIM B C, LEE J H, KIM J J, et a1. Rrapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: Particle size effect[J]. Mater Lett, 2002, 52: 114–119.

[5] KIM I, HYUN C, RYONG C. Crystallization and electrical properties of ITO: Ce thin films for rat panel display applications[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(14): 4061–4064.

[6] 彭寿, 蒋继文, 李刚, 等. 直流磁控溅射工艺对 ITO 薄膜光电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(7): 987–994.
PENG S, JIANG J W, LI G, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(7): 987–994.

[7] NAKASHIMA K, KUMAHARA Y. Effect oftin oxide dispersion on nodule formation in ITO sputtering[J]. Vacuum, 2002(66): 221–226.

[8] CHO S H, KANG Y M, LEE J R, et a1. Effects of Ca doping on nodule formation of on ITO target during DC magnetron sputtering[J]. J Korean Phys Soc, 2009, 54(3): 1315–1319.

[9] TAKAHISA O, MASAO K, HIDEYA O, et a1. Characterization of indium-tin oxide sputtering targets showing various densities of nodule formation[J]. Thin Solid Films, 2006, 1(2): 22–28.

[10] KIM S M, SEO K H, LEE J H, et a1. Preparation and sintering of nanocrystalline ITO powders with different SnO_2 content[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(1): 73–80.

[11] TEMURA M, TAKEUCHI T. ITO sputtering target and its manufacturing method[P]. JP Patent, 107253855A. 2017–10–17.

[12] 侯俊峰, 周科朝, 李志友, 等. In_2O_3–10SnO_2 陶瓷中 In4Sn_3O_{12} 与富 Sn 析出相特征[J]. 中南大学学报, 2016, 47(5): 1494–1499.
HOU J F, ZHOU K C, LI Z Y, et al. J Univ Sci CSU (in Chinese), 2016, 47(5): 1494–1499.

[13] ENOKI H, ECHIGOYA J, SUTO H. The intermediate compound in the In_2O_3–SnO_2 system[J]. J Mater Sci Mater El, 1991, 26(15): 4110–4115.

[14] NADAUD N, LEQUEUX N, NANOT M. Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $In_4Sn_3O_{12}$[J]. J Solid State Chem, 1998, 135:140–148.

[15] OMATA T, KITA M, OKADA H, et a1. Characterization of indium-tin oxide sputtering targets showing various densities of nodule formation[J]. Thin Solid Films, 2006, 503: 22–28.

[16] NAM J G, CHOI H, KIM S H, et a1. Synthesis and sintering properties of nanosized In_2O_3–10%SnO_2 powders[J]. Scripta Mater. 2001, 44: 2047–2050.