

高致密铟锡氧化物管状靶材的成型及性能

文 浪¹, 赵天豪¹, 徐华蕊¹, 龙神峰¹, 吴芳洲¹, 许积文¹, 朱归胜¹, 黄誓成²

(1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 电子信息材料与器件教育部工程研究中心, 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541000; 2. 广西晶联光电材料有限责任公司, 广西 柳州 545036)

摘 要: 高性能铟锡氧化物(ITO)靶材是平板显示、太阳能光伏电池的关键材料, 制备出高致密、组织均匀的 ITO 素坯是制备高性能 ITO 靶材的关键, 其中 ITO 靶材的成型尤为重要。本工作采用二元颗粒级配-喷雾造粒-冷等静压成型工艺, 研究了不同颗粒级配比例、成型压力、保压时间和成型工艺对粉体、素坯和靶材性能的影响。结果表明: 颗粒级配适当地提高了粉体密度, 喷雾造粒适当地提高了粉体球形度, 适当提高成型压力、延长保压时间能明显提升坯体密度。经复合式压制工艺在 200 MPa 保压 9 min 制备了相对密度为 62.52% 的素坯, 通过烧结得到相对密度为 99.85%、电阻率为 $1.333 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 ITO 管状靶材。

关键词: 铟锡氧化物; 中空管状靶材; 高致密度; 冷等静压成型

中图分类号: TQ17; TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2239-09

网络出版时间: 2025-05-29



铟锡氧化物(ITO)薄膜, 凭借其优异的导电性能和在可见光区域的高透过率特性^[1], 广泛应用于液晶显示器(LCD)、等离子显示器(PDP)、电致发光显示器(EL/OLED)及各种光电光伏设备^[2-5]。其中以特殊形状 ITO 管状靶材为基底沉积的 ITO 薄膜被大量应用于异质结(HJT)太阳能电池板、光电探测器、光敏元件以及各种光电转换和光伏发电设备中, 在光电光伏领域展现出了广泛的应用前景^[6-7]。目前高效的 HJT 太阳能电池具有巨大的发展前景, 这是因为 HJT 能够自动适应薄硅片, 且制备工艺流程简单。为了提高 HJT 太阳能电池的光电转换效率, 需在曲面或圆柱形的太阳能收集装置上沉积透明导电薄膜。而在这些非平面基底开展 ITO 导电薄膜的沉积需要以特殊形状的 ITO 管状靶材为沉积源, 作为电池的透明导电电极。这样既能有效收集光生载流子, 又能保证光线透过, 提高电池对不同角度光线的吸收能力, 确保充足的光线能够顺利抵达电池内部的光吸收层, 为光生载流子的产生创造条件, 提升整体发电效率^[8]。因此, 制备出高质量的 ITO 管状靶材是获得性能优异

的 ITO 薄膜的前提^[9-10]。ITO 管状靶材的成型和高度致密, 一直是该领域研究的热点和难点^[11]。

ITO 管状靶材的制备在成型方面相较于 ITO 平面靶材存在更多的难点和挑战。由于管状结构中中空壁薄, 且成型时的应力大, 易变形, 这就要求物料(如 ITO 粉末、粘结剂等)在成型时需要具有更高的强度以保持管状形状, 物料强度不足可能导致在后续处理过程中(如烧结)发生塌陷或破裂。在成型过程中, 物料分布不均匀或成型条件不当可能导致内部出现孔隙、裂纹、不同位置的密度均匀性相对较差等缺陷, 这些缺陷不仅会影响靶材的密度和均匀性, 还可能降低其溅射性能和缩短使用寿命。ITO 管状靶材需要严格控制内外径、壁厚等尺寸参数, 以确保靶材符合规格要求。由于管状结构的复杂性, 尺寸和形状精度的控制更为困难^[12-13]。

高性能的 ITO 靶材必须要高度致密、导电性强且元素分布均匀。其中密度是关键因素, 高密度(相对密度在 99.5% 以上)可使有效溅射表面积增大, 溅射速度提高, 并减少靶材表面的黑化趋势^[14-15]。

收稿日期: 2025-01-08。 修订日期: 2025-03-18。

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2065, 62354007); 广西科技基地与人才专项(AD23023013); 广西科技重大专项资助(AA21077018); 桂林市创新平台和人才计划(20220120-1)。

第一作者: 文 浪(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 朱归胜(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-08. Revised date: 2025-03-18.

First author: WEN Lang (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 15878397086@163.com

Correspondent author: ZHU Guisheng (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: Zhuguisheng@guet.edu.cn

ITO 靶材密度受到诸多因素影响,如原材料的性质、生坯的成型方法以及烧制时长等,冷等静压成型则是现在 ITO 靶材成型的主要方法之一^[16–18]。

张明杰等^[12]先使用模压将 ITO 粉体压制成型并脱脂后,将坯体再进行冷等静压,研究了 100~250 MPa 的冷等压力下,坯体的致密性和微观形貌。在 250 MPa 下,获得相对密度高达 62.7% 的 ITO 生坯,可见冷等静压显著提高了 ITO 素坯致密度,250 MPa 时其致密度高且致密化程度好。姚远等^[13]利用模压与冷等静压的方式制备素坯,先以 45 MPa 的模压压力将粉体压制成型后,继续进行 230 MPa 的冷等静压压制成型坯体,最终素坯相对密度为 54.0%。彭祥^[19]运用模压成型与冷等静压相融合的手段制备 ITO 素坯,在制备期间,当模压成型压力超 15 MPa,素坯便会出现边角脱落、产生网状裂纹等状况。这是由于压力过大时,坯体与模具间的摩擦力增大而引发的。杨硕等^[20]采用分步压力注浆法来制备大尺寸 ITO 靶材,探索了过程中浆料固含量以及注浆工艺对素坯成型和密度的影响。研究显示采用多孔注浆模具可有效规避素坯空心问题,且浆料固含量从 75% 提升至 86% 时,素坯相对密度从 60.1% 提高到 68.7%,烧结后靶材相对密度达 99.87%,证明了高密度的 ITO 素坯是决定高密度 ITO 靶材制备的前提。但是注浆成型生产效率低,生产周期长且工序复杂。

为了获得均匀的微结构、高致密度以及高溅射效率的 ITO 靶材,本工作选择二元颗粒级配–喷雾造粒–冷等静压成型的工艺流程,制备出了高堆积密度且类球形的 ITO 粉体,制得了结构均匀且高致密的 ITO 管状素坯,并常压烧结得到了 ITO 管状靶材。本工作也研究了不同颗粒级配含量、保压时间、成型压力、成型工艺对 ITO 靶材的相结构、显微组织、致密度和电阻率等的影响,制备出了相对密度为 62.52% 的

素坯,烧结后得到了相对密度为 99.85%、电阻率为 $1.333 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的微结构均匀的 ITO 管状靶材。

1 实验

1.1 原材料

由 In_2O_3 和 SnO_2 粉末(纯度均为 99.99%,湖南汝阳瑞金电子科技有限公司)按质量比 9:1 球磨配制 D_{50} (样品累计粒度分布百分数达到 50% 所对应的粒径)分别为 50 nm 和 323 nm 的氧化铟锡粉体为原料,按照不同的级配比例混合。

1.2 制备方法

混合后的原料在球磨罐中加入无水乙醇(分析纯,西陇科学股份有限公司)分散粉末,并且浆料中氧化锆球与粉末质量比为 3:1,将浆料混合后通过行星式球磨机在 350 r/min 下研磨 8 h。得到的浆料在进口温度为 190 °C、浆料固含量为 60%(质量分数)、粘结剂含量为 1.5%、进料速度为 100 mL/h 的参数下进行喷雾造粒。将造粒后的粉末装入内径为 6 mm、长度为 39 mm 的冷等静压模具,充分震动振实后装袋密封抽真空处理,进行冷等静压成型。压制曲线及成型参数设置如表 1 所示。复合式压制曲线的保压总时长与单点式压制曲线相同。得到的中空管状素坯通过管式炉在流速为 5 L/min 的氧气气氛、烧结温度为 1550 °C、保温时间为 8 h 的条件下烧结,制得 ITO 管状靶材,具体流程图如图 1 所示。

表 1 压制曲线及参数设置

Way of pressure	Pressure/MPa	Time/min
Single point	50	5
	100	7
	150	9
	200	11
	250	13
Composite phase I	50	2
Composite phase II	200	9

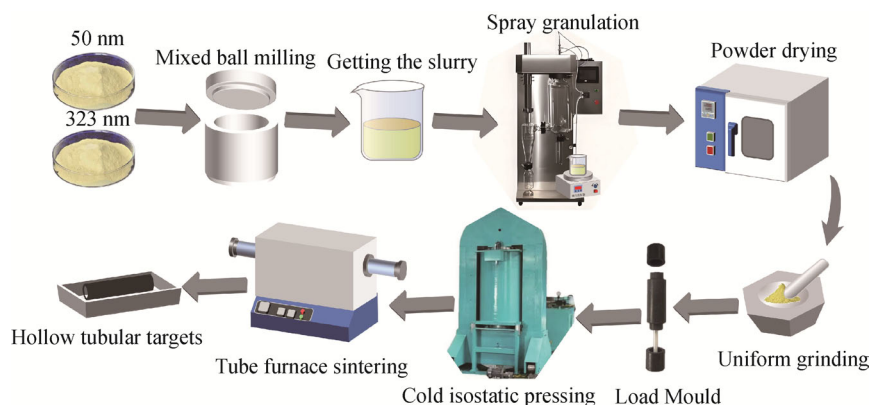


图 1 实验流程图

Fig. 1 Flowchart of the experiment

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)研究相结构。采用扫描电子显微镜(SEM, Tecnai-450, FEI)观察微观结构和元素分布, 工作电压为 8 kV。采用欧美克 LS-609 型激光粒度分析仪测试粉体的粒度分布。采用 WLD-02 型霍尔流速计(漏斗法)测试粉体的松装密度。采用阿基米德法测试 ITO 靶材的密度, 并与理论密度进行比较, 计算出 ITO 靶材的相对密度。通过四点探针仪(MCP-T700, Mitsubishi chemical)测量电阻率。

2 结果与讨论

截至目前, 多数研究聚焦于单一粒径 ITO 粉体制备靶材, 但对于二元颗粒级配的 ITO 粉体的研究却不多。采用了一种二元颗粒级配系统, 如图 2 所示。实现致密结构的关键在于合理的粒径比例, 该

策略利用粒径分别为 50 nm 和 323 nm 的 ITO 颗粒(所涉及的粉体粒径均为 D_{50}), 其中细颗粒能够填补大颗粒间的空隙。结果基于理想球形颗粒假设, 实际非球形颗粒的级配效应可能因形状、表面粗糙度等因素发生偏差。

2.1 颗粒堆积对粉体的影响

图 3a 为粒径分别为 50 nm、323 nm、50 nm & 323 nm(添加质量分数为 6%时)的颗粒堆积密度对比, 可以看出采用的二元颗粒级配显著提升了粉体的堆积密度。图 3b 展示了在 D_{50} 为 323 nm 颗粒中添加不同比例的 50 nm 颗粒的堆积密度变化。当 50 nm 颗粒添加比例为 0%(质量分数)时混合粉体的堆积密度为 0.896 g/cm^3 , 提高到 6%时混合粉体的堆积密度提高到 1.073 g/cm^3 , 再继续提高添加比例后混合粉体堆积密度变化不明显, 这是因为添加比例已经大于最紧密堆积理论模型的比例。

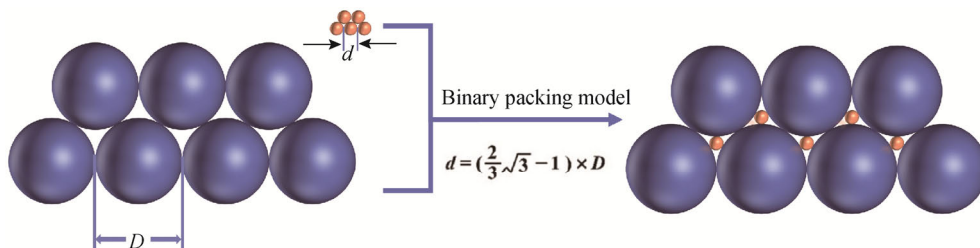


图 2 最紧密堆积理论模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the theoretical model of the tightest stacking

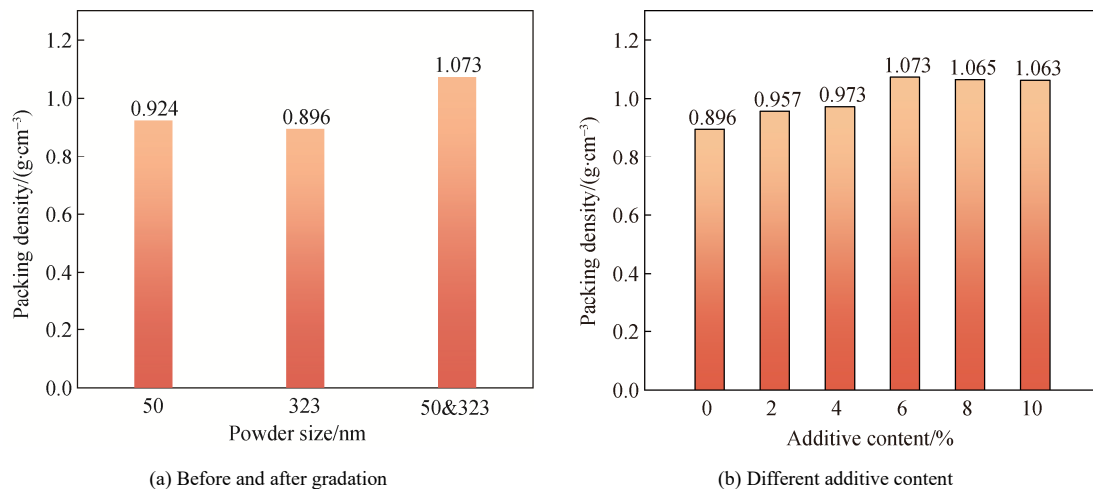


图 3 粉体松装密度对比

Fig. 3 Comparison of loose packed density of powders

2.2 喷雾造粒对粉体的影响

不仅颗粒的尺寸对粉末材料的性能起着关键作用, 形状也同样重要, 具有立方相的实心球形颗粒有助于提高 ITO 坯体和靶材的密度并降低电阻率^[21-22]。

图 4a~图 4b 分别为二元颗粒级配粉体喷雾造粒前后的 SEM 对比。图 4c 是喷雾造粒前后粉体堆积密度的对比。可以看出喷雾造粒后的粉体颗粒球形度更好且分散良好, 更有利于提高粉体的密度, 进而提高 ITO 坯

体和靶材的密度。

2.3 成型压力对素坯和靶材的影响

图 5a 为冷等静压成型压力(保压时间为 11 min)与素坯相对密度之间的影响关系。可以看出,随着冷等静压成型压力的增加,素坯的相对密度逐渐增大。但成型压力大于 200 MPa 后,素坯的相对密度略有降低,素坯的最高相对密度为 60.21%。在加压的第 1 阶段,松散的粉料在挤压作用下容易产生移动,使颗粒靠拢,坯体致密度急剧增加。第 2 阶段,压力继续增大,由于颗粒间的内摩擦力使颗粒的进一步靠拢受到影响,坯体致密度增加缓慢。第 3 阶段,当压力超过一定数值(极限变形应力)后,颗粒在高压下产生形变和破裂,孔隙被继续填充,从而使坯体的相对密度又随压力略有增大^[23–26]。当压力继续增大时,在 ITO 粉末颗粒之间以及素坯与模具之间存在因相对滑动产生的摩擦,使得素坯内部存在压力梯度,且随

成型压力增加,素坯内部压力梯度进一步增大,素坯内部可能发生滑动,反而导致相对密度可能降低^[27]。

电阻率在 ITO 靶材的应用中起着重要作用,靶材的致密化程度对其电阻率影响较大,因此对所有靶材的相对密度和电阻率进行了测试。图 5b 展现了冷等静压成型压力(保压时间为 11 min)与 ITO 管状靶材烧结体的相对密度和电阻率之间的影响关系。结果显示随着冷等静压成型压力的增加,靶材的相对密度逐渐增大,但成型压力大于 200 MPa 后对靶材的相对密度增大作用已不明显。这一现象与坯体相对密度随成型压力变化相一致,与坯体相对密度和靶材相对密度在一定范围内成正相关是吻合的。而靶材的致密化程度对其导电性有很大影响,ITO 靶材形成致密的微观结构,提高靶材的相对密度,能够有效的使其电阻率降低,这和所示的靶材相对密度与电阻率变化情况相符合。

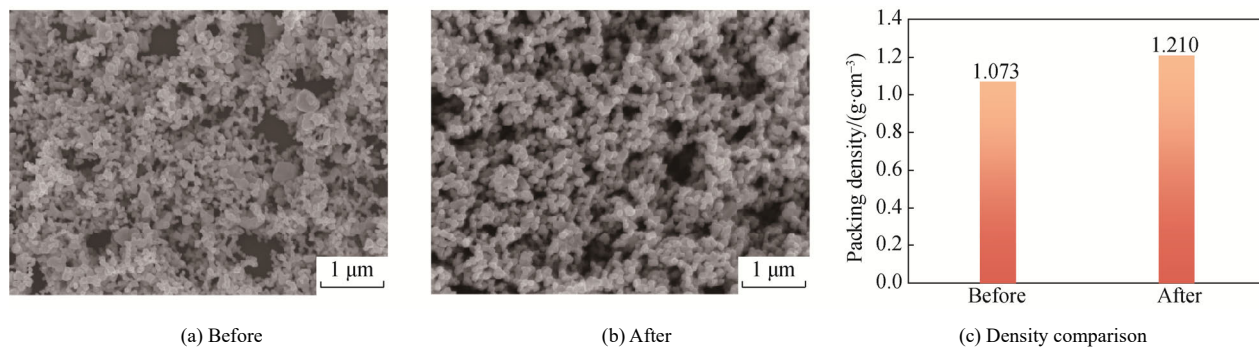


图 4 喷雾造粒前后 SEM 照片及堆积密度对比

Fig. 4 Comparison of SEM images and packing density before and after spray granulation

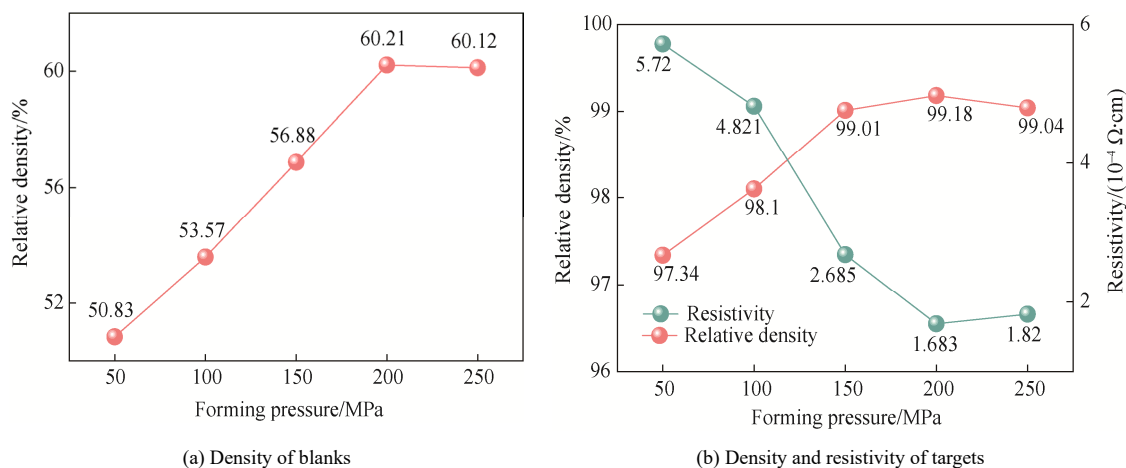


图 5 不同成型压力下素坯和靶材的性能

Fig. 5 Properties of blanks and tubular at different forming pressures

为了探究 ITO 靶材的致密化程度,采用 SEM 观察不同成型压力下 ITO 靶材的微观形貌。图 6 为不同成型压力(保压时间为 11 min)下的 ITO 管状靶材的

表面形貌及断面形貌。结果表明在冷等静压成型压力逐渐增大时,靶材晶粒逐渐清晰,晶界气孔逐渐消失,气孔尺寸逐渐减小,结合逐渐紧密。

2.4 保压时间对素坯和靶材的影响

图 7a 为冷等静压保压时间(成型压力为 200 MPa)与素坯相对密度之间的影响关系,可以看出随着保压时间从 5 min 逐渐增加到 11 min,坯体的相对密度呈现明显的提高。这是因为在较短的保压时间下,ITO 粉体颗粒发生位移填充内部孔隙不充分,导致坯体相对密度较低;通过增加保压时间让粉体颗粒充分发生位移填充内部孔隙,并且粉体颗粒发生变形,粉体间接触面积大大增加,出现粉体间力的相互作用,增强了素坯的致密度。但当保压时间

大于 11 min 后,坯体的相对密度变化不明显,主要原因在于坯体内部孔隙已得到充分填充到达极值,无法通过延长保压时间进一步提高坯体相对密度。图 7b 为冷等静压保压时间(成型压力为 200 MPa)与靶材烧结体的相对密度和电阻率之间的影响关系。结果表明随着保压时间逐渐延长,靶材的相对密度逐渐提高。在保压时间大于 11 min 时,延长保压时间对靶材相对密度影响效果不显著。这一现象与坯体相对密度随保压时间变化相一致,这与坯体相对密度和靶材相对密度在一定范围内成正相关是吻合的。

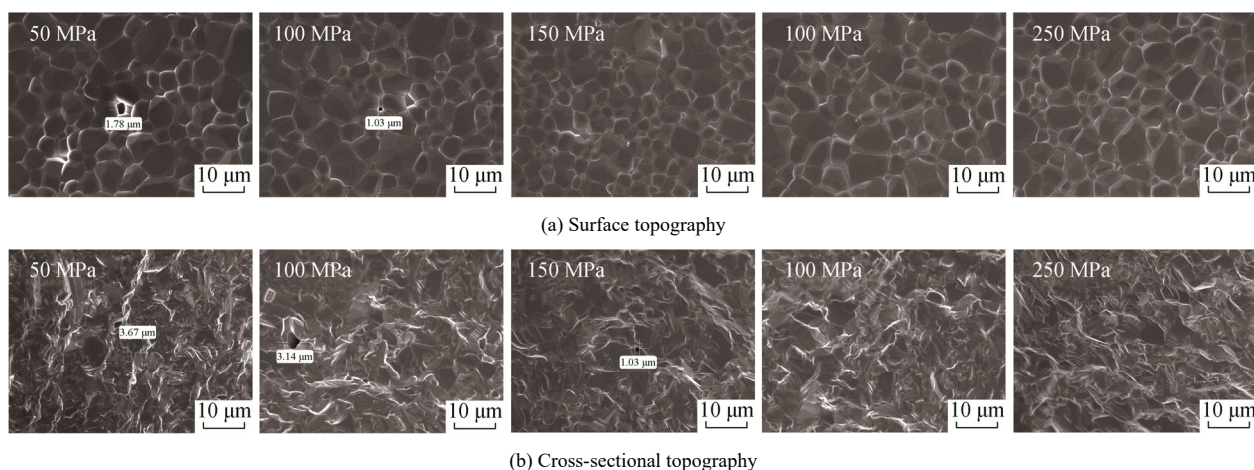


图 6 不同成型压力下靶材的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of target at different forming pressures

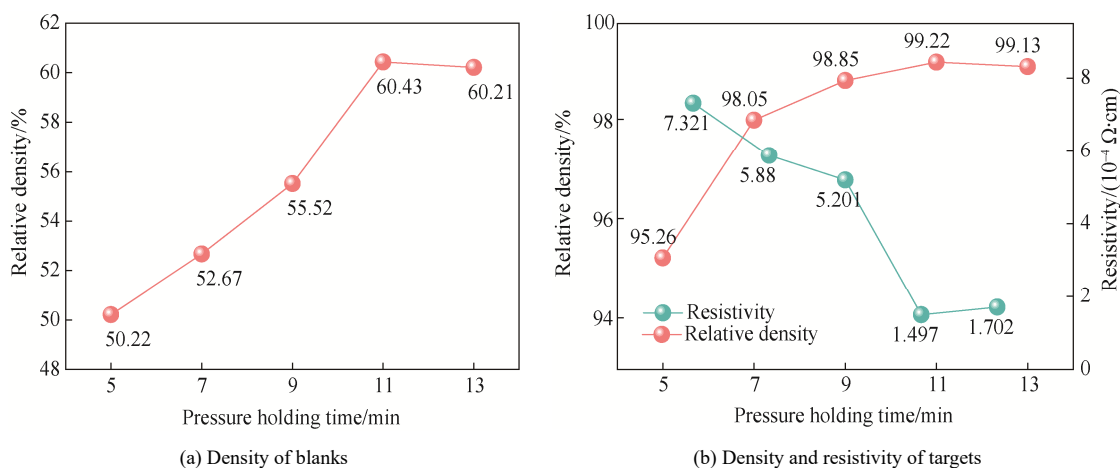


图 7 不同保压时间下的素坯和靶材的性能

Fig. 7 Properties of blanks and targets at different pressure holding times

为了研究不同保压时间对 ITO 管状靶材的致密化程度的影响,运用 SEM 来观察处于不同保压时间下的 ITO 靶材的微观形貌。图 8 为不同冷等静压保压时间(成型压力为 200 MPa)下的 ITO 管状靶材的表面形貌及断面形貌。随着冷等静压保压时间的延长,靶材的断面微观结构发生了明显的变化。在初

始阶段,较短的保压时间导致靶材内部的颗粒结构相对松散,颗粒间的连接较弱,能够观察到有少量气孔,孔隙相对较大。保压时间延长后,晶体间的结合力逐渐加强,颗粒更加紧密堆积,形成更加致密的微观结构,此时靶材晶界更加清晰,气孔逐渐消失,气孔尺寸逐渐减小,结合更加紧密。

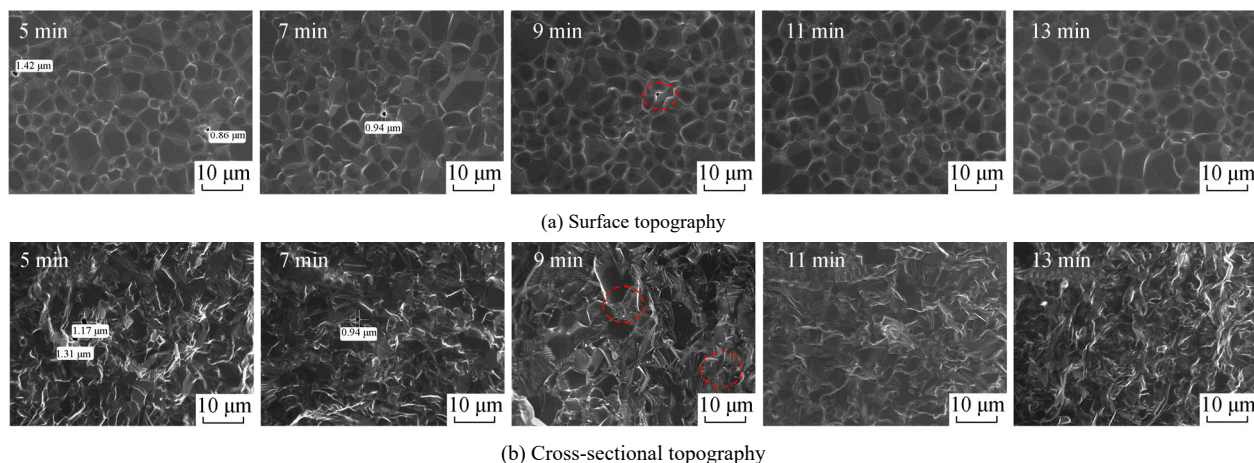


图 8 不同保压时间下靶材的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of target with different pressure holding time

2.5 成型工艺对素坯和靶材的影响靶材的影响

上述研究的冷等静压不同成型压力和保压时间均为单点式压制曲线，在加压过程中，ITO 粉体逐步发生颗粒的重排、弹性变形、塑性变形的变化，与此同时坯体形成中会出现粉体颗粒挤压堆积排出其间的空气。考虑到本工作中需对冷等静压成型模具作密封抽真空处理，单点式压制曲线工艺无法将空气排出，故而采用复合式压制曲线工艺对这一缺陷进行弥补，进一步提高 ITO 管状靶材的密度。复合式压制曲线采用第 1 阶段低压力(50 MPa)短时间(2 min)，压制完成后拆开模具充分释放粉体颗粒挤压堆积所排出的空气，再进行二次密封抽真空处理。第 2 阶段采用单点式压制曲线中的最佳成型压力(200 MPa)和最佳保压时间(9 min)，其间保证复合式压制曲线保压总时间与单点式压制曲线一致(单点式压制曲线最佳保压时间 11 min 拆分为复合式压制曲线第 1 阶段 2 min 和第 2 阶段 9 min)。

图 9a 为复合式压制曲线与单点式(最佳参数 200 MPa、11 min)压制曲线的素坯相对密度对比，2 种压制工艺得到的素坯相对密度分别为 62.52%、60.43%，结果显示复合式压制曲线能够有效地提高素坯的相对密度。在压制过程中，复合式压制工艺能够释放出坯体初成型时内部粉体颗粒挤压堆积排出的空气，有效地避免坯体内部因空气受到压缩产生反作用力，以达到高度致密。图 9b~图 9c 分别呈现的内容是复合式压制曲线与单点式(最佳参数 200 MPa、11 min)压制曲线的 ITO 管状靶材相对密度与电阻率对比，2 种压制工艺得到的靶材相对密度分别为 99.85%、99.22%，对应的电阻率分别为 1.333×10^{-4} 、 $1.497 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。可以看出较单点式压制工艺而言，复合式压制工艺的靶材致密度随着素坯相对密度的提高而提高，靶材相对密度进一步提高了约 0.6% 进而达到了 99.85% 的高度致密。

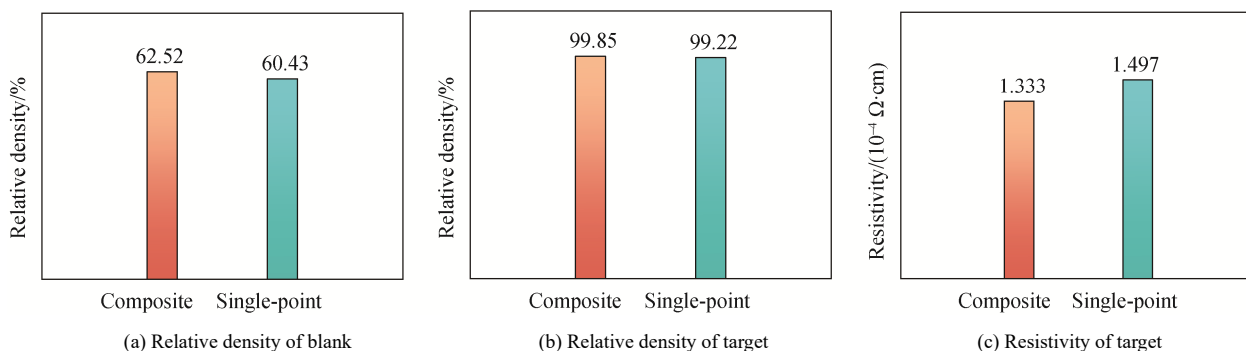


图 9 复合式与单点式素坯和靶材性能对比

Fig. 9 Composite vs. single-point blank and target properties

图 10 为复合式压制曲线与单点式(最佳参数 200 MPa、11 min)压制曲线的 ITO 管状靶材的表面

形貌及断面形貌对比。两者的微观形貌都呈现出靶材中的颗粒逐渐长大形成晶界，晶界不断扩大排出

颗粒间的气孔, 靶材变得致密, 晶界明显, 观察不到孔隙。其中图 10b 左图为靶材的横截面形貌具有完整的立方相晶型, 呈现出致密的微观结构和穿晶断裂, 穿晶断裂有助于提高弯曲强度^[28]。

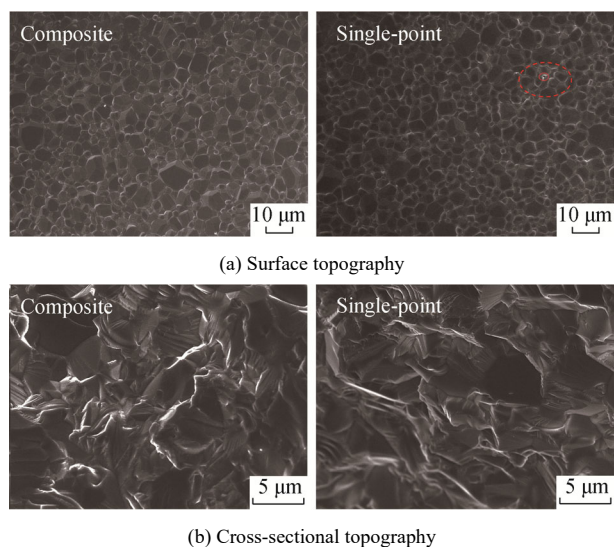


图 10 复合式与单点式靶材 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of composite vs. single-point target

图 11 为复合式压制曲线与单点式(最佳参数 200 MPa、11 min)压制曲线的 ITO 管状靶材的 XRD 谱, 得到的 ITO 管状靶材中均出现立方铁锰矿 In_2O_3 相的衍射峰, 说明在 1550 °C 这一烧结温度条件下, 能够有力地推动烧结过程中原子的固溶。该温度能够促使原子在烧结过程中更加充分地进行固溶反应, 1550 °C 的高温为原子固溶提供了充足的能量, 使得原子能够克服能垒, 更加活跃地参与到固溶过程当中, 促进烧结过程的顺利进行^[29]。而且复合式压制工艺制备的靶材的 In_2O_3 的衍射峰峰显著增强, 说明靶材的结晶性更好, 这与靶材的相对密度更高相一致。

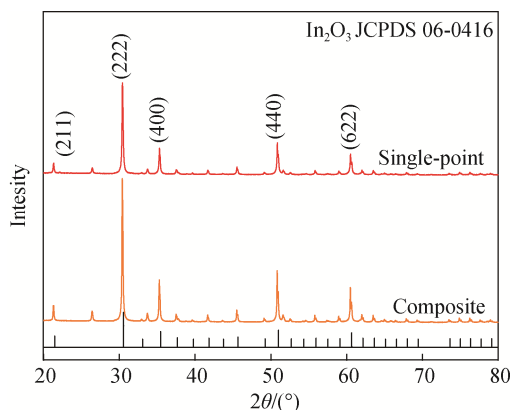


图 11 不同成型工艺下 ITO 管状靶材的 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of ITO tubular target under different molding processes

ITO 靶材中均匀的元素分布对于磁控溅射过程中抑制中毒现象至关重要。正因如此, 制备的 ITO 靶材应当具有均匀的化学成分^[30]。图 12 为复合式压制曲线 ITO 管状靶材(2 min 50 MPa+9 min 200 MPa 制得的靶材)中 In、Sn 和 O 的元素分布。可以看出元素均匀分布, 这有利于在溅射过程中沉积 ITO 薄膜并抑制结瘤形成。

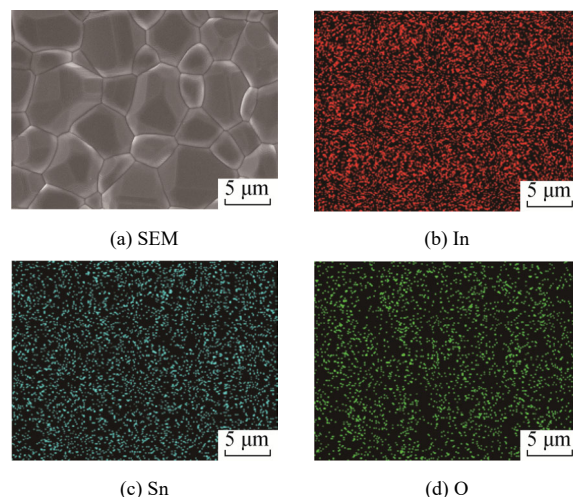


图 12 靶材 SEM 照片及元素分布图像照片

Fig. 12 Target SEM images and element distribution images

3 结论

以颗粒级配-喷雾造粒-冷等静压成型工艺制备了高度致密的 ITO 管状靶材, 这种方法以最紧密堆积模型进行颗粒级配、喷雾造粒适当的提高粉体堆积密度、精细调节冷等静压成型参数及优化工艺制备高致密且微结构均匀的 ITO 管状素坯, 有效提高了 ITO 管状靶材的密度。在采用复合式压制曲线, 成型压力为 200 MPa、保压时间为 9 min 条件下制得了相对密度为 62.52% 的 ITO 中空管状素坯, 经 1550 °C 氧气氛围下烧结 8 h 得到相对密度为 99.85%、电阻率为 $1.333 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 ITO 管状靶材, 靶材均显示出立方铁锰矿相结构, 靶材微观结构致密、穿晶断裂。

参考文献:

- [1] JANARTHANAN B, THIRUNAVUKKARASU C, MARUTHAMUTHU S, et al. Basic deposition methods of thin films[J]. J Mol Struct, 2021, 1241: 130606.
- [2] DATTOLI E N, LU W. ITO nanowires and nanoparticles for transparent films[J]. MRS Bull, 2011, 36(10): 782-788.
- [3] MA Z Z, LI Z R, LIU K, et al. Indium-tin-oxide for high-performance electro-optic modulation[J]. Nanophotonics, 4(1): 198-213.
- [4] 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.
- [5] CRUZ L R, LEGNANI C, MATOSO I G, et al. Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films[J]. Mater Res Bull, 2004, 39(7–8): 993–1003.
- [6] HUANG M, ABERLE A G, MUELLER T. Effects of indium tin oxide on the performance of heterojunction silicon wafer solar cells[J]. Jpn J Appl Phys, 2017, 56(8S2): 08MB17.
- [7] JIANG H Y, YANG X L, WEN Z X, et al. Considerably improved photovoltaic performances of ITO/Si heterojunction solar cells by incorporating hydrogen into near-interface region[J]. IEEE J Photovolt, 2022, 12(5): 1102–1108.
- [8] 韩少文, 孙喜莲, 林本才, 等. 基于平面硅的晶硅异质结太阳能电池表面减反膜的优化[J]. 光学学报, 2021, 41(9): 0931001. HAN Shaowen, SUN Xilian, LIN Bencai, et al. Acta Opt Sin, 2021, 41(9): 0931001.
- [9] DU G L, BAI Y H, HUANG J, et al. Surface passivation of ITO on heterojunction solar cells with enhanced cell performance and module reliability[J]. ECS J Solid State Sci Technol, 2021, 10(3): 035008.
- [10] VALENCIA H Y, MORENO L C, ARDILA A M. Structural, electrical and optical analysis of ITO thin films prepared by Sol–gel[J]. Microelectron J, 2008, 39(11): 1356–1357.
- [11] CHEN X H, FAN Q H, CHEN H Y, et al. Symmetrical magnetron sputtering method for improving target utilization[J]. 1994, 65(8): 2693–2695.
- [12] 张明杰, 陈敬超, 彭平, 等. 不同冷等静压压力对ITO靶材性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(5): 117–119. ZHANG Mingjie, CHEN Jingchao, PENG Ping, et al. New Chem Mater, 2015, 43(5): 117–119.
- [13] 姚远, 郭朋. 成型工艺对ITO素胚及靶材的影响[J]. 河南化工, 2021, 38(1): 25–27. YAO Yuan, GUO Peng. Henan Chem Ind, 2021, 38(1): 25–27.
- [14] ZHANG W, ZHU G S, ZHI L, et al. Structural, electrical and optical properties of indium tin oxide thin films prepared by RF sputtering using different density ceramic targets[J]. Vacuum, 2012, 86(8): 1045–1047.
- [15] FANG Z J, TAN Z D, JIANG F, et al. Preparation of extraordinary high-density indium-tin oxide target on the basis of pressure-less sintering method[J]. Ceram Int, 2024, 50(1): 2271–2281.
- [16] ZHU G S, YANG Z P, ZHI L, et al. Preparation and sintering behavior of the tin-doped indium oxide nanopowders[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(9): 2511–2514.
- [17] ZHAI X Y, CHEN Y J, MA Y Q, et al. A new strategy of binary-size particles model for fabricating fine grain, high density and low resistivity ITO target[J]. Ceram Int, 2020, 46(9): 13660–13668.
- [18] Sunde L O T, Einarsrud M, Grande T. Solid state sintering of nano-crystalline indium tin oxide[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(3): 565–574.
- [19] 彭祥. ITO 靶材制备及烧结机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017. PENG Xiang. Study on preparation and sintering mechanism of ITO target [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [20] 杨硕, 王伟宁, 张大帅, 等. 压力注浆成型ITO靶材坯体的夹层现象及影响因素研究[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(4): 91–99. YANG Shuo, WANG Weining, ZHANG Dashuai, et al. Dev Appl Mater, 2018, 33(4): 91–99.
- [21] XIA Y N, XIONG Y J, LIM B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics?[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(1): 60–103.
- [22] ZHAO X, DU Y T, ZHANG C J, et al. Enhanced visible photocatalytic activity of TiO₂ hollow boxes modified by methionine for RhB degradation and NO oxidation[J]. Chin J Catal, 2018, 39(4): 736–746.
- [23] SHEREMET V I, AKIMOV G Y, ANDREEV I V, et al. Cold isostatic pressing effect on the WC-15 wt.% Co hard alloy strength[J]. Strength Mater, 2024, 56(3): 551–558.
- [24] PRILIPKO S Y, VOLKOVA G K, LOLADZE L V, et al. Sintering of amorphous Al(OH)₃ using cold isostatic pressing[J]. Glass Ceram, 2024, 80(11): 521–523.
- [25] RAHIMI MEHR F, KAMRANI S, FLECK C, et al. Optimal performance of Mg-SiC nanocomposite: Unraveling the influence of reinforcement particle size on compaction and densification in materials processed via mechanical milling and cold iso-static pressing[J]. Appl Sci, 2023, 13(15): 8909.
- [26] OVALLE-ENCINIA O, LIN J Y S. Synthesis and characteristics of porous ceramic tubes: A comparison of centrifugal casting and cold isostatic pressing methods[J]. J Mater Sci, 2023, 58(25): 10261–10273.
- [27] KOK C, JAHMUNAH V, OH S L, et al. Automated prediction of sepsis using temporal convolutional network[J]. Comput Biol Med, 2020, 127: 103957.
- [28] HUANG J W, YUAN T C, MEI F S, et al. Effects of cerium oxide doping on the microstructure and properties of ITO targets and the photoelectric properties of the films[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2019, 30(16): 15469–15481.
- [29] XU J, YANG L, WANG H, et al. Sintering behavior and refining grains of high density tin doped indium oxide targets with low tin oxide content[J]. J Mater Sci Mater Electro, 2016, 27(4): 3298–3304.
- [30] OMATA T, KITA M, OKADA H, et al. Characterization of indium–tin oxide sputtering targets showing various densities of nodule formation[J]. Thin Solid Films, 2006, 503(1/2): 22–28.

Molding and Performance of Highly Dense Indium Tin Oxide Tubular Targets

WEN Lang¹, ZHAO Tianhao¹, XU Huarui¹, LONG Shenfeng¹, WU Fangzhou¹, XU Jiwen¹, ZHU Guisheng¹, HUANG Shicheng²

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Engineering Research Center of Electronic Information Materials and Devices, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Guangxi Jinglian Photoelectric Material Co., Ltd, Liuzhou 545036, Guangxi, China)

Extended Abstract

Introduction Indium tin oxide (ITO) film is an excellent transparent conductive material widely used in liquid crystal displays (LCDs), electroluminescent displays (EL/OLEDs) and various photovoltaic devices. In particular, heterojunction (HJT) solar cells have shown a broader development potential. In order to improve the photovoltaic conversion efficiency of heterojunction solar cells, transparent conductive films need to be deposited on curved or cylindrical solar collectors. The deposition of ITO conductive films on

these non-planar substrates requires specially shaped ITO tubular targets as the deposition source. Therefore, the preparation of high-quality ITO tubular targets is a prerequisite for obtaining ITO films with excellent properties on curved or cylindrical substrates, and the shaping and high densification of ITO tubular targets have been a hot and difficult issue in this field. In this work, based on the theoretical model of binary particle grading and the composite spray granulation-cold isostatic pressing moulding process route, the effects of different grading ratios, moulding pressures, times and processes on the properties of powders, billets and targets were investigated.

Methods In_2O_3 and SnO_2 powders (purity 99.99%, Hunan Ruyang Ruijin Electronic Technology Co., Ltd.) were ball-milled at a mass ratio of 9:1 to formulate indium tin oxide powders with D_{50} (the particle size corresponding to the cumulative particle size distribution percentage of the samples reaching 50%) of 50 nm and 323 nm, respectively, and were mixed in accordance with different grade ratios. After mixing, anhydrous ethanol (analytically pure, Xilong Science Co., Ltd.) was added to disperse the powder in a ball milling tank, and the mass ratio of zirconia balls to powder in the slurry was 3:1, and the slurry was mixed and then milled in a planetary ball mill at 350 r/min for 8 h. The slurry was obtained at an inlet temperature of 190 °C, with a slurry solids content of 60% (mass fraction) and 1.5% binder content, Spray granulation was carried out at a feed rate of 100 mL/h. The granulated powder was loaded into a cold isostatic pressing mould with an inner diameter of 6 mm and a length of 39 mm, and then fully vibrated and consolidated before bagging and sealing for vacuum treatment and cold isostatic pressing. The total holding time of the composite pressing curve was the same as that of the single-point pressing curve. The hollow tubular blanks were sintered in a tube furnace at a flow rate of 5 L/min in an oxygen atmosphere, at sintering temperature of 1550 °C and holding time of 8 h to produce ITO tubular targets.

X-ray diffractometer (XRD, D8 Advance, Bruker) was used to study the phase structure. Scanning electron microscope (SEM, Tecnai-450, FEI) was used to observe the microstructure and elemental distribution with an operating voltage of 8 kV. The particle size distribution of the powders was tested using a laser particle size analyser model LS-609 from Omec. The loose packing density of the powders was tested using a WLD-02 Hall flow meter (funnel method). The density of ITO target was tested by Archimedes method and compared with the theoretical density to calculate the relative density of ITO target. The resistivity was measured by a four-point probe meter (MCP-T700, Mitsubishi chemical).

Results and discussion Based on the tightest stacking theory model, the stacking density of ITO powder is significantly improved by binary particle grading, because a reasonable grading ratio can achieve the fine particles to fill the gaps between the larger particles, which effectively improves the loose loading density of ITO powder.

The study of ITO tubular target prepared by cold isostatic pressing technology shows that the densification process of billet and target by forming pressure presents three-stage characteristics: Stage 1, the loose powder is rapidly rearranged under extrusion, with narrowing particle gaps and increasing bulk density, resulting in a lower resistivity; Stage 2, the resistance of internal friction between the particles increases, and the rate of densification tends to slow down; Stage 3, when the pressure exceeds the critical value (the limit), the particle plastic deformation or fragmentation occurs. deformation stress), the particles undergo plastic deformation or fragmentation, and the pores are further filled, but too high a pressure will form a pressure gradient due to the friction between the billet and the mould, which may, on the contrary, trigger internal slip leading to a decrease in density. The effect of holding time showed that within 5–11 min, extending the holding time significantly increased the relative density, which was attributed to the full displacement of the powder to fill the pores and the deformation of the particles, which increased the contact area and the interaction force; after more than 11 min, the pore filling tended to be saturated, and the density growth was stagnant. The composite pressing process effectively discharges the residual gas inside the billet through staged pressure release, eliminating the gas compression reaction force and achieving better densification results. The study reveals the key mechanism of cold isostatic pressure parameters on the microstructure regulation of ITO targets.

Conclusions In this work, the effects of different grading ratios, moulding pressures, times and processes on the properties of powders, blanks and targets were investigated using a binary particle grading-spray granulation-cold isostatic pressing process. The results showed that particle grading improved the density of the powder, spray granulation improved the sphericity of the powder, and increasing the moulding pressure and prolonging the holding time improved the density of the billet. The billet with a relative density of 62.52% was prepared by the composite pressing process at a holding pressure of 200 MPa for 9 min, and the ITO tubular target with a relative density of 99.85% and a resistivity of $1.333 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ was obtained by sintering.

Keywords indium tin oxide; hollow tubular target; high density; cold isostatic pressing