



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118955091 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202410880988.9

(22) 申请日 2024.07.02

(71) 申请人 先导薄膜材料(广东)有限公司

地址 511517 广东省清远市高新区百嘉工业园27-9号A区

(72) 发明人 张高祥 张立涵 王奇峰 李开杰
熊浩

(74) 专利代理机构 清远市诺誉知识产权代理事务
所(普通合伙) 44815

专利代理师 龚元元

(51) Int. Cl.

C04B 35/01 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种氧化铟钛钽铌靶材及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于太阳能靶材领域,公开了一种氧化铟钛钽铌靶材的制备方法,该方法先将金属氧化物、助剂、去离子水混合进行制浆球磨,过筛,得到粉体一;再将得到的粉体一烘干,破碎过筛,得到粉体二;而后将得到的粉体二进行模压,冷等静压成型,得到靶材前驱体;最后将得到的靶材前驱体置于烧结炉中,烧结,降至室温,得到氧化铟钛钽铌靶材,此外,还公开了一种氧化铟钛钽铌靶材,通过对氧化铟钽铌靶材掺杂离子半径相近的锡元素,并且采用两步法烧结工艺,实现了靶材的致密度以及电子迁移率的提升和改善。

1. 一种氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,包含如下步骤:

步骤1:将金属氧化物、助剂、去离子水混合进行制浆球磨,过筛,得到粉体一;

步骤2:将步骤1得到的粉体一烘干、破碎、过筛,得到粉体二;

步骤3:将步骤2得到的粉体二进行模压,冷等静压成型,得到靶材前驱体;

步骤4:将步骤3得到的靶材前驱体置于烧结炉中烧结、冷却,得到氧化铟钛钽铈靶材;

所述步骤1的金属氧化物为氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈;

所述步骤4中烧结工艺为:在有氧的条件下,以 $0.05 \sim 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$,保温 $3 \sim 6\text{h}$;再以 $0.5 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1350 \sim 1500^{\circ}\text{C}$,而后以 $1 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 $1200 \sim 1350^{\circ}\text{C}$,保温 $15 \sim 30\text{h}$ 。

2. 根据权利要求1所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤1中还包含掺杂剂且掺杂剂选自氧化锡、氧化镉、三氧化二锑之间的一种。

3. 根据权利要求1所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、掺杂剂的质量比为 $97.5 \sim 99.5:0.02 \sim 0.2:0.05 \sim 0.5:0.1 \sim 1:0.01 \sim 0.1$ 。

4. 根据权利要求1所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤1的助剂为分散剂和粘结剂,分散剂选自聚乙烯吡咯烷酮、聚羧酸系化合物、聚乙烯酸盐中的一种或多种;

粘结剂选自聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸盐、聚乙二醇中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,所述分散剂质量为金属氧化物与掺杂剂总质量的 $1\% \sim 3\%$;所述粘结剂质量为金属氧化物与掺杂剂总质量的 $1\% \sim 3\%$,所述去离子水质量为金属氧化物与掺杂剂总质量的 $30\% \sim 40\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤1中粉体一的D10粒径为 $0.05 \sim 0.1\mu\text{m}$ 、D50粒径为 $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$ 、D90粒径为 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤2中使用 $60 \sim 80$ 目的筛网进行过筛。

8. 根据权利要求1所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤3中模压压力为 $30 \sim 60\text{MPa}$;冷等静压压力为 $350 \sim 450\text{MPa}$ 。

9. 一种氧化铟钛钽铈靶材,其特征在于,由权利要求1-8中任一所述的氧化铟钛钽铈靶材的制备方法制得。

一种氧化铟钽铌钨靶材及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能靶材领域,尤其涉及一种氧化铟钽铌钨靶材及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 透明导电氧化物薄膜TCO薄膜,是一种在可见光380nm~780nm光谱范围透过率很高且电阻率较低的薄膜材料,因其具有金属般良好的导电性能、玻璃般的高透光性、红外区高反射率以及其他优良的半导体特性被广泛应用于显示器、太阳能电池、发光二极管、触摸屏、气体传感器,以及微电子、真空电子器件等领域。在太阳能电池领域,当光从顶部电池入射到中间连接层TCO的表面时会发生光的反射和透过:在叠层太阳电池中需要顶电池吸收紫外—可见光300~780nm而近红外光(780~1400nm)则被底电池吸收利用,因此要求中间TCO层具有以下特点:(1)光学透过性好:其可见光波段380nm~780nm范围内透过率大于80%;(2)导电性好:其电阻率一般低于 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;(3)宽带隙。

[0003] TCO薄膜种类较多,最常见的是基于氧化锌基 ZnO 、氧化锡基 SnO_2 、氧化铟基 In_2O_3 等的邻族阳离子或阴离子掺杂的薄膜,由于锡取代铟使得这种靶材提高杂质离子迁移率从而提高载流子迁移率降低靶材的电阻率,使得锡的掺杂一直是研究的热点。

[0004] 其中,中国专利申请202310691428.4公开了一种基于高温烧结法得到的氧化铟钽铌钨靶材及其制备方法,制备方法为:将氧化铟、氧化钽、氧化铌、氧化钨、分散剂、粘结剂、去离子水混合制浆球磨;球磨后的浆料干燥、煅烧得到粉末;将粉末经过液压成型、冷等静压处理,得到氧化铟钽铌钨前驱体;再将氧化铟钽铌钨前驱体进行高温烧结得到氧化铟钽铌钨靶材。

[0005] 该方案中利用了氧化铟、氧化钽、氧化铌、氧化钨进一步高温烧结得到氧化铟钽铌钨靶材,从而提升靶材的相对密度和迁移率。

[0006] 中国专利申请202410193760.2公开了一种高密度高迁移率氧化铟掺杂靶材及其制备方法,制备方法为:将氧化铟、氧化锡、稀土氧化物、粘结剂、分散剂和稳定剂混合研磨,依次进行喷雾造粒、模压、冷等静压制得素坯,然后将素坯进行高温烧结得到高密度高迁移率氧化铟掺杂靶材。

[0007] 该方案通过氧化锡掺杂,并且在烧结过程中于最高温1500~1600℃进行保温得到氧化铟掺杂锡靶材,从而提高靶材的密度与迁移率。

[0008] 由上述两个方案不难看出通过多种金属氧化物搭配进行烧结,或者掺杂氧化锡,在烧结最高温处进行保温来提升靶材的密度与迁移率。

[0009] 本方案需要解决的问题:如何提出一种改善靶材工艺从而提升靶材性能的方法。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种氧化铟钽铌钨靶材的制备方法,通过对氧化铟钽铌钨靶材掺杂离子半径相近的金属元素,并在烧结过程中利用两步烧结法,使得得到的氧化铟钽

钽铈靶材的密度与迁移率得到显著的提升。

[0011] 为实现上述目的,本申请公开了一种氧化铈钽铈靶材的制备方法,包含如下步骤:

[0012] 步骤1:将金属氧化物、助剂、去离子水混合进行制浆球磨,过筛,得到粉体一;

[0013] 步骤2:将步骤1得到的粉体一烘干、破碎、过筛,得到粉体二;

[0014] 步骤3:将步骤2得到的粉体二进行模压,冷等静压成型,得到靶材前驱体;

[0015] 步骤4:将步骤3得到的靶材前驱体置于烧结炉中,烧结,冷却,得到氧化铈钽铈靶材;

[0016] 步骤1的金属氧化物为氧化铈、氧化钽、氧化铈、氧化铈;

[0017] 步骤4中烧结工艺为:在有氧的条件下,以 $0.05 \sim 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$,保温 $3 \sim 6\text{h}$;再以 $0.5 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1350 \sim 1500^{\circ}\text{C}$,而后以 $1 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 $1200 \sim 1350^{\circ}\text{C}$,保温 $15 \sim 30\text{h}$ 。

[0018] 优选地,步骤1中还包含掺杂剂且掺杂剂选自氧化锡、氧化镉、三氧化二锑之间的一种或多种。

[0019] 优选地,氧化铈、氧化钽、氧化铈、氧化铈、掺杂剂的质量比为 $97.5 \sim 99.5:0.02 \sim 0.2:0.05 \sim 0.5:0.1 \sim 1:0.01 \sim 0.1$ 。

[0020] 优选地,步骤1的助剂为分散剂和粘结剂,分散剂选自聚乙烯吡咯烷酮、聚羧酸系化合物、聚乙烯酸盐中的一种或多种;粘结剂选自聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸盐、聚乙二醇中的一种或多种。

[0021] 优选地,分散剂质量为金属氧化物与掺杂剂总质量的 $1\% \sim 3\%$;粘结剂质量为金属氧化物与掺杂剂总质量的 $1\% \sim 3\%$,去离子水质量为金属氧化物与掺杂剂总质量的 $30\% \sim 40\%$ 。

[0022] 优选地,步骤1中粉体一的D10粒径为 $0.05 \sim 0.1\mu\text{m}$ 、D50粒径为 $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$ 、D90粒径为 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 。

[0023] 优选地,步骤2中使用 $60 \sim 80$ 目的筛网进行过筛。

[0024] 优选地,步骤3中模压压力为 $30 \sim 60\text{MPa}$;冷等静压压力为 $350 \sim 450\text{MPa}$ 。

[0025] 此外,还包含一种氧化铈钽铈靶材,通过一种氧化铈钽铈靶材的制备方法制得。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] 本发明提供了一种氧化铈钽铈靶材的制备方法,通过对氧化铈钽铈靶材掺杂离子半径相近的金属元素,导致氧化铈的晶格结构收缩,起到烧结助剂的作用,从而极大地增加氧化铈钽铈掺杂锡靶材的致密性和导电性;并在烧结过程中利用两步烧结法,在最高温处使靶材在临界密度下消除大孔隙,之后在低于最高温 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 处保温,残余小尺寸不稳定的孔隙会在T2阶段保温时伴随靶材的致密化而被逐渐排出,降低晶粒生长的速率,使坯体内气孔缓慢排除,从而达到较高的致密度。

具体实施方式

[0028] 在本发明的描述中,需要说明的是,实施例未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得

的常规产品。

[0029] 实施例1

[0030] 步骤1:将氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化锡按质量比为98.8:0.1:0.45:0.6:0.05与聚乙烯酸盐、聚乙烯醇、去离子水混合进行制浆球磨,过筛,得到粉体一 $D_{10}=0.075\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.3\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=0.75\mu\text{m}$;

[0031] 步骤2:将步骤1得到的粉体一于100℃烘干,破碎,80目筛网过筛,得到粉体二;

[0032] 步骤3:将步骤2得到的粉体二在45MPa进行模压,400MPa进行冷等静压成型,得到靶材前驱体;

[0033] 步骤4:将步骤3得到的靶材前驱体置于烧结炉中,在有氧的条件下,以0.3℃/min升温至600℃,保温4.5h;再以0.7℃/min升温至1400℃,而后以2℃/min降温至1300℃,保温23h,降至室温,得到氧化铟钛钽铈靶材;

[0034] 实施例2

[0035] 与实施例1基本相同,区别在于,步骤1中氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化锡的质量比为97.5:0.1:0.45:0.6:0.1。

[0036] 实施例3

[0037] 与实施例1基本相同,区别在于,步骤1中氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化锡的质量比为99.5:0.1:0.45:0.6:0.01。

[0038] 实施例4

[0039] 与实施例1基本相同,区别在于,步骤1中氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化镉的质量比为98.8:0.1:0.45:0.6:0.05。

[0040] 实施例5

[0041] 与实施例1基本相同,区别在于,步骤1中氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、三氧化二锑的质量比为98.8:0.1:0.45:0.6:0.05。

[0042] 实施例6

[0043] 与实施例1基本相同,区别在于:

[0044] 步骤4:将步骤3得到的靶材前驱体置于烧结炉中,在有氧的条件下,以0.05℃/min升温至400℃,保温3h;再以0.5℃/min升温至1350℃,而后以1℃/min降温至1200℃,保温15h,降至室温,得到氧化铟钛钽铈靶材;

[0045] 实施例7

[0046] 与实施例1基本相同,区别在于:

[0047] 步骤4:将步骤3得到的靶材前驱体置于烧结炉中,在有氧的条件下,以0.5℃/min升温至900℃,保温6h;再以1℃/min升温至1500℃,而后以3℃/min降温至1350℃,保温30h,降至室温,得到氧化铟钛钽铈靶材;

[0048] 实施例8

[0049] 与实施例1基本相同,区别在于,步骤1中粉体一 $D_{10}=0.05\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=0.5\mu\text{m}$ 。

[0050] 实施例9

[0051] 与实施例1基本相同,区别在于,步骤1中粉体一 $D_{10}=0.1\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=1\mu\text{m}$ 。

[0052] 对比例1

[0053] 与实施例1基本相同,区别在于,步骤1中氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈的质量比为97.5:0.1:0.45:0.6。

[0054] 对比例2

[0055] 与实施例1基本相同,区别在于:

[0056] 步骤4:将步骤3得到的靶材前驱体置于烧结炉中,在有氧的条件下,以0.3℃/min升温至600℃,保温4.5h;再以0.7℃/min升温至1400℃,保温23h,降至室温,得到氧化铟钛钽铈靶材。

[0057] 对比例3

[0058] 与实施例1基本相同,区别在于:

[0059] 步骤4:将步骤3得到的靶材前驱体置于烧结炉中,在有氧的条件下,以0.3℃/min升温至600℃,保温4.5h;再以0.7℃/min升温1300℃,保温23h,降至室温,得到氧化铟钛钽铈靶材。

[0060] 对比例4

[0061] 与实施例1基本相同,区别在于:

[0062] 步骤1:将氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化锡按质量比为98.8:0.1:0.45:0.6:0.05与聚乙烯酸盐、聚乙烯醇、去离子水混合进行制浆球磨,过筛,得到粉体一。

[0063] 性能测试

[0064] 密度检测:通过阿基米德排水法测靶材的密度;

[0065] 迁移率:采用霍尔效应法进行测试;

[0066] 性能检测结果如下表1:

[0067] 表1

组别	相对密度%	电阻率 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
实施例1	99.5	327.902	105
实施例2	99.3	373.47	104
实施例3	99.4	376.124	102
实施例4	97.7	676.709	92
实施例5	98.1	688.982	91
实施例6	99.2	382.022	99
实施例7	99.2	384.634	101
实施例8	98.6	581.056	95
实施例9	98.2	635.854	93
对比例1	97.6	854.264	74
对比例2	95.8	1065.475	79
对比例3	97.6	754.254	82
对比例4	96.5	952.465	89

[0069] 结果分析

[0070] 1.通过实施例1与对比例1可见,当使用氧化锡进行掺杂时,所制得的氧化铟钛钽铈靶材的相对密度由97.6%升至99.5%,迁移率由74 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 升至105 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,电阻率则

由854.264 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 降至327.902 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,很大程度上提高了氧化铟钛钽铈靶材的性能。并且由表2可知:

[0071] 表2

[0072]	组别	相对密度%	电阻率 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	迁移率 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
	实施例1	99.5	327.902	105
	实施例2	99.3	373.47	104
	实施例3	99.4	376.124	102
	对比例1	97.6	854.264	74

[0073] 在实施例1中,氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化锡的质量比为98.8:0.1:0.45:0.6:0.05;

[0074] 在实施例2中,氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化锡的质量比为97.5:0.1:0.45:0.6:0.1;

[0075] 在实施例3中,氧化铟、氧化钛、氧化钽、氧化铈、氧化锡的质量比为99.5:0.1:0.45:0.6:0.01;

[0076] 由上述可知,当氧化铟与氧化锡的质量比为97.5~99.5:0.01~0.1时,对于氧化铟钛钽铈靶材的性能都有很大程度的提升。

[0077] 2.通过实施例1与实施例4-5可见,在实施例4、实施例5中分别用氧化镉与三氧化二锑对氧化锡进行替代,由表3可知:

[0078] 表3

	组别	相对密度%	电阻率 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	迁移率 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
[0079]	实施例 1	99.5	327.902	105
	实施例 4	97.7	676.709	92
[0080]	实施例 5	98.1	688.982	91

[0081] 在使用与氧化铟的相邻元素锡元素、镉元素、锑元素的金属氧化物进行掺杂中,氧化锡的掺杂对氧化铟钛钽铈靶材的性能提升效果更好。

[0082] 3.通过实施例1与对比例2-3可见,在实施例1中,步骤4的烧结工艺为:在有氧的条件下,以0.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至600 $^{\circ}\text{C}$,保温4.5h;再以0.7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至1400 $^{\circ}\text{C}$,而后以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至1300 $^{\circ}\text{C}$,保温23h,降至室温;

[0083] 在对比例2中,步骤4的烧结工艺为:在有氧的条件下,以0.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至600 $^{\circ}\text{C}$,保温4.5h;再以0.7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至1400 $^{\circ}\text{C}$,保温23h,降至室温;

[0084] 在对比例3中,步骤4的烧结工艺为:在有氧的条件下,以0.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至600 $^{\circ}\text{C}$,保温4.5h;再以0.7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温1300 $^{\circ}\text{C}$,保温23h,降至室温;

[0085] 上述工艺所制得的氧化铟钛钽铈靶材的性能如表4所示:

[0086] 表4

[0087]	组别	相对密度%	电阻率 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
	实施例1	99.5	327.902	105
	对比例2	95.8	1065.475	79
	对比例3	97.6	754.254	82

[0088] 可见,对比例2及对比例3所制得的氧化铟钛钽铈靶材性能都比实施例1所制得的氧化铟钛钽铈靶材性能低了很多。

[0089] 4.通过实施例1、实施例8-9与对比例4可见,在实施例1中,步骤1中粉体一粒径为 $D_{10}=0.075\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.3\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=0.75\mu\text{m}$;

[0090] 实施例8中,步骤1中粉体一的粒径为 $D_{10}=0.05\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=0.5\mu\text{m}$;

[0091] 实施例9中,步骤1中粉体一的粒径为 $D_{10}=0.1\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=1\mu\text{m}$;

[0092] 对比例4中,步骤1则未进行筛选,粉体一中有粒径大于 $1\mu\text{m}$ 或小于 $0.05\mu\text{m}$ 的颗粒。

上述工艺所制得的氧化铟钛钽铈靶材性能由表5所示:

[0093] 表5

[0094]	组别	相对密度%	电阻率 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
	实施例1	99.5	327.902	105
	实施例8	98.6	581.056	95
	实施例9	98.2	635.854	93
	对比例4	96.5	952.465	89

[0095] 可见,当粉体一的粒径范围控制在 D_{10} 粒径为 $0.05 \sim 0.1\mu\text{m}$ 、 D_{50} 粒径为 $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$ 、 D_{90} 粒径为 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 内时,对氧化铟钛钽铈靶材的性能提升更好。

[0096] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他任何未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。