



(21) 申请号 202411316961.3

(22) 申请日 2024.09.20

(71) 申请人 芜湖映日科技股份有限公司

地址 241000 安徽省芜湖市 (安徽) 自由贸易  
试验区芜湖片区衡山路南侧、凤鸣  
湖北路西侧1#厂房

(72) 发明人 曾墩凤 王志强 曾探 方月

(74) 专利代理机构 南京正联知识产权代理有限公司 32243

专利代理师 杨静

(51) Int. Cl.

C04B 35/01 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

太阳能电池用掺杂氧化物靶材及制备方法  
及薄膜制备方法

(57) 摘要

本发明涉及领域太阳能电池技术领域,提供了一种太阳能电池用掺杂氧化物靶材,通过使用宽带隙元素Ti、Zn、Al、Ga中的一到两种、高价金属元素Ta、Mn、Zr、W、Mo中的一到两种、以及稀土元素La、Nd、Sm、Ce、Pr、Y中的一到两种同时与高纯度氧化铟进行不同比例的复合掺杂,在获得高密度靶材的基础上,优化PVD薄膜制备工艺,获得太阳能电池窗口层用高迁移率、高载流子浓度的金属氧化物薄膜。通过将宽带隙元素、高价元素、以及稀土元素进行特定比例的复合掺杂,通过不同类型掺杂元素的综合作用,在提高薄膜迁移率的基础上同步提高了载流子浓度,还可以实现载流子浓度的提高的同时对透过率不造成负面影响。

1. 一种太阳能电池用掺杂氧化物靶材,其特征在于,所述靶材由下列质量百分比的原料制备而成:

氧化铟粉末:95.5-99.7wt%;宽带隙金属元素以氧化物粉末形式进行掺杂,掺杂比例为:0.1-2wt%,宽带隙金属元素为Ti、Zn、Al、Ga中的一到两种;高价金属元素以氧化物粉末形式进行掺杂,掺杂比例为:0.1-1.5wt%,高价元素为Ta、Mn、Zr、W、Mo中的一到两种;稀土元素以氧化物粉末形式进行掺杂,掺杂比例为:0.1-1wt%,稀土元素为La、Nd、Sm、Ce、Pr、Y中的一到两种。

2. 根据权利要求1所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材,其特征在于,所述氧化铟粉末质量百分比为:98-99.7wt%;宽带隙金属元素氧化物粉末掺杂比例为:0.1-1wt%;高价金属元素氧化物粉末掺杂比例为:0.1-1wt%;稀土元素氧化物粉末掺杂比例为:0.1-1wt%。

3. 根据权利要求1-2任一项所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一,使用砂磨机对拟掺杂的宽带隙金属元素氧化物粉末、高价金属元素氧化物粉末和稀土元素氧化物粉末进行砂磨,最终得到粒径分布 $D_{50} \leq 0.25-0.5 \mu\text{m}$ 的浆料一;

步骤二,向浆料一中逐步添加氧化铟粉末进行球磨,最终得到粒径分布 $D_{50} \leq 0.25-0.5 \mu\text{m}$ 的浆料二;

步骤三,将浆料二置于离心式喷雾造粒机中进行干燥机造粒,得到干燥且混合均匀的复合掺杂金属氧化物粉末,所制得的粉末粒径 $D_{50} \leq 25-50 \mu\text{m}$ ,松装密度 $\geq 1.4 \text{g/cm}^3$ ;

步骤四,将造粒之后的复合掺杂金属氧化物粉末装入相应模具中成型,获得素坯;

步骤五,将素坯放入到烧结炉中在氧气环境下进行高温烧结,使粉末颗粒之间形成紧密的结合,获得既具有高密度低结瘤高薄膜良率且高载流子浓度与载流子迁移率的复合掺杂氧化物靶材。

4. 根据权利要求3所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤一中掺杂粉末的比表面积为 $7-12 \text{m}^2/\text{g}$ ,砂磨机所使用锆珠直径为 $0.5-2 \text{mm}$ ,搅拌速度为 $700-1000 \text{转}/\text{min}$ ,搅拌时间为 $1-30 \text{h}$ ,搅拌介质为纯水,加水量:加粉量 $=1:1 \pm 0.5\%$ 。

5. 根据权利要求4所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤二球磨过程保持加水量:加粉量 $=1:1 \pm 0.5\%$ ,其中氧化铟的比表面积为 $5-10 \text{m}^2/\text{g}$ ,球磨机所使用锆珠直径为 $0.5-2 \text{mm}$ ,搅拌速度为 $700-1000 \text{转}/\text{min}$ ,搅拌时间为 $1-30 \text{h}$ 。

6. 根据权利要求5所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤三离心式喷雾造粒机进风温度为 $200-230^\circ\text{C}$ ,出风温度为 $80-110^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求6所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤四成型压力为 $280-350 \text{MPa}$ ,成型时间为 $40-60 \text{分钟}$ 。

8. 根据权利要求7所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的制备方法,其特征在于,所述步骤五烧结温度及保温时间为:

第一阶段-脱水:温度为室温- $300^\circ\text{C}$ ,升温速度为 $0.3-3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,保温时间为 $0.2-0.5 \text{h}$ ,无气体保护或者采用氮气保护;

第二阶段-烧结脱脂:温度为室温 $300-600^\circ\text{C}$ ,升温速度为 $0.3-3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,保温时间为 $0.2-0.5 \text{h}$ ,无气体保护或者采用氮气保护;

第三阶段-烧结:温度为室温 $600-800 \sim 1300^\circ\text{C}$ ,升温速度为 $4-8^\circ\text{C}/\text{min}$ ,保温时间为 $1-$

2h,采用氧气保护;

第四阶段-烧结:温度为室温800~1300-1400~1600°C,升温速度为0.3-3°C/min,保温时间为4-40h,采用氧气保护;

第五阶段-降温:温度为室温1400~1600-室温°C,升温速度为5-40°C/min,保温时间为4-40h,无气体保护或者采用氮气保护。

9.根据权利要求1-2任一项所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的薄膜制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步,真空镀膜机使用本底真空度为 $2 \times 10^{-4}$ Pa~ $9 \times 10^{-4}$ Pa;

第二步:在进行镀膜前将先进行预镀,预镀膜参数如下:功率密度为1-3W/cm<sup>2</sup>,衬底温度为室温-250°C,控压为0.25-1Pa,氩氧比为1000:1~100:5,氢气浓度为0.1~2%,预镀膜时间为5~30min;

第三步:预镀膜完成后打开样品挡板进行镀膜,参数如下:功率密度为1-3W/cm<sup>2</sup>,衬底温度室温为-250°C,控压为0.25-1Pa,氩氧比为1000:1~100:5,氢气浓度为0.1~2%;

第四步:镀膜后对薄膜进行退火:退火温度为150-300°C;,退火时间为5-60min。

10.根据权利要求9所述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的薄膜制备方法,其特征在于,所述第一步本底真空度为 $2.5 \times 10^{-4}$ Pa~ $5 \times 10^{-4}$ Pa;

所述第二步预镀膜时间为10-15min;

所述第三步功率密度为1.2-2W/cm<sup>2</sup>,衬底温度为50-200°C,控压为0.6-0.9Pa;氩氧比为100:1~100:3,氢气浓度为0.3-1%;

所述第四步:退火温度为160-210°C,退火时间为5-20min。

## 太阳能电池用掺杂氧化物靶材及制备方法及薄膜制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及领域太阳能电池技术领域,尤其涉及一种太阳能电池用掺杂氧化物靶材及制备方法及薄膜制备方法。

### 背景技术

[0002] 在全球对清洁能源的迫切需求和可持续发展的强烈呼声下,太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的能源,其开发和利用的重要性日益凸显。太阳能电池作为将太阳能转化为电能的关键器件,其性能的提升和成本的降低一直是科研和产业界关注的焦点。

[0003] 在太阳能电池的发展历程中,材料的选择和优化始终是核心问题之一。传统的太阳能电池材料在载流子传输方面存在一定的局限性,导致能量转换效率难以大幅提高。而高迁移率靶材具有出色的载流子传输特性,能够有效地减少电荷在传输过程中的损失,提高电池的短路电流和填充因子,从而显著提升太阳能电池的光电转换效率。

[0004] 当前已有多项研究对此展开探索,并也获得了一些效果,其中:现有技术专利CN117486584A-一种陶瓷靶材及其制备方法和应用-采用氧化铟作为主氧化物,掺杂浓度为98~99.5%,以氧化铈、氧化钪、氧化钽、氧化钽、氧化钽和氧化镓作为掺杂氧化物,掺杂氧化物为0.5~2%,最终获得靶材相对密度最高99.2%,薄膜最高载流子迁移率84.55cm<sup>2</sup>/V·s的效果。然而,该专利首先使用了被管控的稀缺资源氧化钪,不利于行业稳定健康的发展,以其该专利还使用的另一氧化物-氧化钽则为可能会造成呼吸道刺激、咳嗽、呼吸困难的有毒性的氧化物,该两种原料的使用均会对产品的量产带来局限性,其次该专利仅表达了对薄膜载流子迁移率的关注,忽略了载流子浓度这一关键指标。众所周知,无论是在显示行业,还是在太阳能电池行业,单膜数据仅能表达出部分应用信息,界面效应也需要被重点关注。而载流子浓度将会在界面效应中起到重要影响-决定串阻大小。过低的载流子浓度,将会导致器件串阻过高,从而及时单模的载流子迁移率高,也无法实现提高器件整体效率的效果。

[0005] 无独有偶,CN118026646A-一种高密度高迁移率氧化铟掺杂靶材及其制备方法,该专利提出使用对应的组分(氧化铟90-98份,氧化锡5-8份,稀土氧化物(氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钇)1-3份,粘结剂0.5-1.5份,分散剂0.5-0.8份,稳定剂0.3-0.5份)实现了较高的致密度和迁移率-相对密度99.57%,靶材迁移率-39.50cm<sup>2</sup>/V·s。在该专利中,首先其仅考虑了有限的稀土元素的掺杂,未考虑宽带隙元素(Zn、Al等)、高价元素(Zr、W等)、以及其他镧系元素等对迁移率的影响,其次由于从靶材到薄膜,其涉及到物理形态、晶体结构、晶粒尺寸、表面状态等多方面的影响,仅表达靶材的迁移率数据并无法对其应用做出很好的指导。

[0006] 因此,需要一种高密度的靶材以获得高迁移率、高载流子浓度的金属氧化物薄膜。

### 发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明的目的在于提出一种太阳能电池用掺杂氧化物靶材及制备方法

及薄膜制备方法,以解决背景技术中出现的问题。

[0008] 基于上述目的,本发明提供了一种太阳能电池用掺杂氧化物靶材,所述靶材由下列质量百分比的原料制备而成:

[0009] 氧化铟粉末:95.5-99.7wt%;宽带隙金属元素以氧化物粉末形式进行掺杂,掺杂比例为:0.1-2wt%,宽带隙金属元素为Ti、Zn、Al、Ga中的一到两种;高价金属元素以氧化物粉末形式进行掺杂,掺杂比例为:0.1-1.5wt%,高价元素为Ta、Mn、Zr、W、Mo中的一到两种;稀土元素以氧化物粉末形式进行掺杂,掺杂比例为:0.1-1wt%,稀土元素为La、Nd、Sm、Ce、Pr、Y中的一到两种。

[0010] 优选地,所述氧化铟粉末质量百分比为:98-99.7wt%;宽带隙金属元素氧化物粉末掺杂比例为:0.1-1wt%;高价金属元素氧化物粉末掺杂比例为:0.1-1wt%;稀土元素氧化物粉末掺杂比例为:0.1-1wt%。

[0011] 本发明还提供一种述太阳能电池用掺杂氧化物靶材的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤一,使用砂磨机对拟掺杂的宽带隙金属元素氧化物粉末、高价金属元素氧化物粉末和稀土元素氧化物粉末进行砂磨,最终得到粒径分布 $D_{50} \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料一;

[0013] 步骤二,向浆料一中逐步添加氧化铟粉末进行球磨,,最终得到粒径分布 $D_{50} \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料二;

[0014] 步骤三,将浆料二置于离心式喷雾造粒机中进行干燥机造粒,得到干燥且混合均匀的复合掺杂金属氧化物粉末,所制得的粉末粒径 $D_{50} \leq 25-50\mu\text{m}$ ,松装密度 $\geq 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0015] 步骤四,将造粒之后的复合掺杂金属氧化物粉末装入相应模具中成型,获得素坯;

[0016] 步骤五,将素坯放入到烧结炉中在氧气环境下进行高温烧结,使粉末颗粒之间形成紧密的结合,获得既具有高密度低结瘤高薄膜良率且高载流子浓度与载流子迁移率的复合掺杂氧化物靶材。

[0017] 优选地,所述步骤一中掺杂粉末的比表面积为 $7-12\text{m}^2/\text{g}$ ,砂磨机所使用锆珠直径为0.5-2mm,搅拌速度为700-1000转/min,搅拌时间为1-30h,搅拌介质为纯水,加水量:加粉量 $=1:1 \pm 0.5\%$ ,

[0018] 优选地,所述步骤二球磨过程保持加水量:加粉量 $=1:1 \pm 0.5\%$ ,其中氧化铟的比表面积为 $5-10\text{m}^2/\text{g}$ ,球磨机所使用锆珠直径为0.5-2mm,搅拌速度为700-1000转/min,搅拌时间为1-30h。

[0019] 优选地,所述步骤三离心式喷雾造粒机进风温度为200-230℃,出风温度为80-110℃,

[0020] 优选地,所述步骤四成型压力为280-350MPa,成型时间为40-60分钟。

[0021] 优选地,所述步骤五烧结温度及保温时间为:

[0022] 第一阶段-脱水:温度为室温-300℃,升温速度为0.3-3℃/min,保温时间为0.2-0.5h,无气体保护或者采用氮气保护;

[0023] 第二阶段-烧结脱脂:温度为室温300-600℃,升温速度为0.3-3℃/min,保温时间为0.2-0.5h,无气体保护或者采用氮气保护;

[0024] 第三阶段-烧结:温度为室温600-800~1300℃,升温速度为4-8℃/min,保温时间为1-2h,采用氧气保护;

[0025] 第四阶段-烧结:温度为室温800~1300-1400~1600℃,升温速度为0.3-3℃/min,

保温时间为4-40h,采用氧气保护;

[0026] 第五阶段-降温:温度为室温1400~1600-室温℃,升温速度为5-40℃/min,保温时间为4-40h,无气体保护或者采用氮气保护。

[0027] 本发明还提供一种太阳能电池用掺杂氧化物靶材的薄膜制备方法,包括以下步骤:

[0028] 第一步,真空镀膜机使用本底真空度为 $2 \times 10^{-4} \text{Pa} \sim 9 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ;

[0029] 第二步:在进行镀膜前将先进行预镀,预镀膜参数如下:功率密度为 $1-3 \text{W}/\text{cm}^2$ ,衬底温度为室温-250℃,控压为0.25-1Pa,氩氧比为1000:1~100:5,氢气浓度为0.1~2%,预镀膜时间为5~30min;

[0030] 第三步:预镀膜完成后打开样品挡板进行镀膜,参数如下:功率密度为 $1-3 \text{W}/\text{cm}^2$ ,衬底温度室温为-250℃,控压为0.25-1Pa,氩氧比为1000:1~100:5,氢气浓度为0.1~2%;

[0031] 第四步:镀膜后对薄膜进行退火:退火温度为150-300℃;,退火时间为5-60min。

[0032] 优选地,所述第一步本底真空度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ;

[0033] 所述第二步预镀膜时间为10-15min;

[0034] 所述第三步功率密度为 $1.2-2 \text{W}/\text{cm}^2$ ,衬底温度为50-200℃,控压为0.6-0.9Pa;氩氧比为100:1~100:3,氢气浓度为0.3-1%;

[0035] 所述第四步:退火温度为160-210℃,退火时间为5-20min。

[0036] 本发明的有益效果:本发明通过使用宽带隙元素Ti、Zn、Al、Ga中的一到两种、高价金属元素Ta、Mn、Zr、W、Mo中的一到两种、以及稀土元素La、Nd、Sm、Ce、Pr、Y中的一到两种同时与高纯度氧化铟进行不同比例的复合掺杂,在获得高密度靶材的基础上,优化PVD薄膜制备工艺,获得太阳能电池窗口层用高迁移率、高载流子浓度的金属氧化物薄膜。

[0037] 本发明所选宽带隙金属元素具备优异的电学性能,且光学性能突出,有益于提高窗口层薄膜的透过率,从而进一步提高电池组件的效率。

[0038] 本发明所选高价金属元素中的高价指的是比氧化铟中的铟的价态更高,意义在于在掺杂过程中当高价元素对氧化铟晶格中的铟原子进行替代时,因其价电子多余铟原子,则会释放出更多的电子进入导带,这将增加材料整体的载流子浓度,与此同时,高价元素的掺杂还可能改变半导体的能带结构,例如使价带和导带的位置、宽度发生变化等,这些变化会影响载流子的激发和跃迁,从而对载流子迁移率也会造成影响。

[0039] 本发明所选稀土元素一方面因其特殊的可变价效应可在多元素复合掺杂中起到调节的作用,另一方面还可以引入额外的电子或空穴作为载流子,改善材料的晶体结构,降低电阻,提高导电性能。

[0040] 本发明通过将宽带隙元素、高价元素、以及稀土元素进行特定比例的复合掺杂,通过不同类型掺杂元素的综合作用,在提高薄膜迁移率的基础上同步提高了载流子浓度,且由于宽带隙金属元素的引入,还可以实现载流子浓度的提高的同时对透过率不造成负面影响。

## 具体实施方式

[0041] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,对本发明进一步详细说明。

[0042] 需要说明的是,除非另外定义,本发明使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本发明中使用的“第一”、“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性,而只是用来区分不同的组成部分。“包括”或者“包含”等类似的词语意指出现该词前面的元件或者物件涵盖出现在该词后面列举的元件或者物件及其等同,而不排除其他元件或者物件。“连接”或者“相连”等类似的词语并非限定于物理的或者机械的连接,而是可以包括电性的连接,不管是直接的还是间接的。“上”、“下”、“左”、“右”等仅用于表示相对位置关系,当被描述对象的绝对位置改变后,则该相对位置关系也可能相应地改变。

[0043] 各实施例的粉末配比如下表

[0044] 表1,实施例1-5具体配方

实施例 编号	氧化铟 比例/%	宽带隙 元素名 称	宽带隙 元素掺 杂比例 /%	高价元 素名称	高价元 素掺杂 比例/%	稀土元 素名称	稀土元 素掺杂 比例/%
实施例 1	99.7	Zn	0.1	Zr	0.1	Ce	0.1
实施例 2	98.7	Al	0.3	Mo	0.7	Sm	0.3
实施例 3	98.1	Ga	0.4	W	0.4	Pr	0.6
				Zr	0.5		
实施例 4	96.4	Ti	1	Mn	1	Y	0.4
		Al	0.5	Mo	0.2	Pr	0.5
实施例 5	95.5	Ga	0.3	Ta	0.7	La	0.5
		Zn	1.7	W	0.8	Nd	0.5

[0046] 实施例1-5的靶材及薄膜的制备方法如下

[0047] 实施例1

[0048] 靶材的制备方法如下:

[0049] 步骤一:使用砂磨机对拟掺杂的粉末进行砂磨,其中拟掺杂粉末的比表为 $7\text{m}^2/\text{g}$ ,砂磨机所使用锆珠直径为 $0.5\text{mm}$ ,搅拌速度为 $700\text{转}/\text{min}$ ,搅拌时间为 $1\text{h}$ ,搅拌介质为纯水,加水量:加粉量 $=1:1(\pm 0.5\%)$ ,最终得到具有一定粒径分布 $D_{50}\leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料一;

[0050] 步骤二:向浆料一中逐步添加氧化铟粉末进行球磨,并保持加水量:加粉量 $=1:1(\pm 0.5\%)$ ,其中氧化铟的比表为 $5\text{m}^2/\text{g}$ ,球磨机所使用锆珠直径为 $0.5\text{mm}$ ,搅拌速度为 $700\text{转}/\text{min}$ ,搅拌时间为 $1\text{h}$ ,最终得到具有一定粒径分布 $D_{50}\leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料二;

[0051] 步骤三:将浆料二置于离心式喷雾造粒机中进行干燥造粒,设置其进风温度为 $200^\circ\text{C}$ ,出风温度为 $80^\circ\text{C}$ ,得到干燥且混合均匀的复合掺杂金属氧化物粉末,该工序需控制所制得的粉末粒径 $D_{50}\leq 25-50\mu\text{m}$ ,松装密度 $\geq 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0052] 步骤四:将造粒之后的复合掺杂金属氧化物粉末装入相应模具中成型,成型压力为 $280\text{MPa}$ ,成型时间为 $40\text{-分钟}$ ,获得相应尺寸的素坯;

[0053] 步骤五:将素坯放入到烧结炉中在一定压力的氧气环境下进行高温烧结,使粉末

颗粒之间形成紧密的结合,获得既具有高密度低结瘤高薄膜良率且高载流子浓度与载流子迁移率的复合掺杂氧化物靶材。烧结温度及保温时间如下:

第一阶段-脱水				第二阶段-烧结脱脂				第三阶段-烧结			
温度区间 °C	升温速度 °C/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 °C	升温速度 °C/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 °C	升温速度 °C/min	保温时间 h	气体保护
室温-300	0.3	0.2	无	300	0.3	0.2	无	600-800	4	1	氧气
第四阶段-烧结				第五阶段-降温			/				
温度区间 °C	升温速度 °C/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 °C	降温速度 °C/min	气体保护					
800-1400	0.3	4	氧气	1400-室温	5	无					

[0055] 薄膜的制备方法如下:

[0056] 第一步:为保证薄膜的性能,使用本底真空度为 $2 \times 10^{-4}$ Pa;

[0057] 第二步:为进一步提高薄膜的性能,在正式进行镀膜前将先进行预镀,预镀膜参数如下:功率密度 $1\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度室温;控压:0.25Pa;氩氧比:1000:1;氢气浓度:0.1%;预镀膜时间:5min

[0058] 第三步:预镀膜完成后打开样品挡板进行正式镀膜,参数如下:功率密度 $1\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度室温;控压:0.25Pa;氩氧比:1000:1;氢气浓度:0.1%;

[0059] 第四步:镀膜后对薄膜进行退火,退火工艺如下:退火温度:210;退火时间:5min。

[0060] 实施例2

[0061] 步骤一:使用砂磨机对拟掺杂的粉末进行砂磨,其中拟掺杂粉末的比表为 $8\text{m}^2/\text{g}$ ,砂磨机所使用锆珠直径为0.7mm,搅拌速度为800转/min,搅拌时间为4h,搅拌介质为纯水,加水量:加粉量=1:1( $\pm 0.5\%$ ),最终得到具有一定粒径分布 $D_{50} \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料一;

[0062] 步骤二:向浆料一中逐步添加氧化钨粉末进行球磨,并保持加水量:加粉量=1:1( $\pm 0.5\%$ ),其中氧化钨的比表为 $6\text{m}^2/\text{g}$ ,球磨机所使用锆珠直径为0.7mm,搅拌速度为800转/min,搅拌时间为4h,最终得到具有一定粒径分布 $D_{50} \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料二;



[0063] 步骤三:将浆料二置于离心式喷雾造粒机中进行干燥机造粒,设置其进风温度为215℃,出风温度为90℃,得到干燥且混合均匀的复合掺杂金属氧化物粉末,该工序需控制所制得的粉末粒径 $D_{50} \leq 25-50\mu\text{m}$ ,松装密度 $\geq 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0064] 步骤四:将造粒之后的复合掺杂金属氧化物粉末装入相应模具中成型,成型压力为300MPa,成型时间为50分钟,获得相应尺寸的素坯;

[0065] 步骤五:将素坯放入到烧结炉中在一定压力的氧气环境下进行高温烧结,使粉末颗粒之间形成紧密的结合,获得既具有高密度低结瘤高薄膜良率且高载流子浓度与载流子迁移率的复合掺杂氧化物靶材。烧结温度及保温时间如下:

第一阶段-脱水				第二阶段-烧结脱脂				第三阶段-烧结			
温度区间 ℃	升温速度 ℃/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 ℃	升温速度 ℃/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 ℃	升温速度 ℃/min	保温时间 h	气体保护
室温-300	0.6	0.3	氮气	300-600	0.8	0.3	氮气	600-900	5	1	氧气
第四阶段-烧结				第五阶段-降温			/				
温度区间 ℃	升温速度 ℃/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 ℃	降温速度 ℃/min	气体保护					
900-1500	0.8	15	氧气	1500-室温	12	无					

[0067] 薄膜的制备方法如下:

[0068] 第一步:为保证薄膜的性能,使用本底真空度为 $2.5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ;

[0069] 第二步:为进一步提高薄膜的性能,在正式进行镀膜前将先进行预镀,预镀膜参数如下:功率密度 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度室温-250℃;控压:0.4Pa;氩氧比:1000:3;氢气浓度:0.3%;预镀膜时间:10min。

[0070] 第三步:预镀膜完成后打开样品挡板进行正式镀膜,参数如下:功率密度 $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度100℃;控压:0.61Pa;氩氧比:1000:5;氢气浓度:0.3%;

[0071] 第四步:镀膜后对薄膜进行退火,退火工艺如下:退火温度:210℃;退火时间:10min。

## [0072] 实施例3

[0073] 步骤一:使用砂磨机对拟掺杂的粉末进行砂磨,其中拟掺杂粉末的比表为 $7-12\text{m}^2/\text{g}$ ,砂磨机所使用锆珠直径为 $1.5\text{mm}$ ,搅拌速度为 $850\text{转}/\text{min}$ ,搅拌时间为 $15\text{h}$ ,搅拌介质为纯水,加水量:加粉量 $=1:1(\pm 0.5\%)$ ,最终得到具有一定粒径分布 $D50 \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料一;

[0074] 步骤二:向浆料一中逐步添加氧化铟粉末进行球磨,并保持加水量:加粉量 $=1:1(\pm 0.5\%)$ ,其中氧化铟的比表为 $7\text{m}^2/\text{g}$ ,球磨机所使用锆珠直径为 $0.8\text{mm}$ ,搅拌速度为 $700-1000\text{转}/\text{min}$ ,搅拌时间为 $21\text{h}$ ,最终得到具有一定粒径分布 $D50 \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料二;

[0075] 步骤三:将浆料二置于离心式喷雾造粒机中进行干燥机造粒,设置其进风温度为 $220^\circ\text{C}$ ,出风温度为 $101^\circ\text{C}$ ,得到干燥且混合均匀的复合掺杂金属氧化物粉末,该工序需控制所制得的粉末粒径 $D50 \leq 25-50\mu\text{m}$ ,松装密度 $\geq 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0076] 步骤四:将造粒之后的复合掺杂金属氧化物粉末装入相应模具中成型,成型压力为 $301\text{MPa}$ ,成型时间为 $45\text{分钟}$ ,获得相应尺寸的素坯;

[0077] 步骤五:将素坯放入到烧结炉中在一定压力的氧气环境下进行高温烧结,使粉末颗粒之间形成紧密的结合,获得既具有高密度低结瘤高薄膜良率且高载流子浓度与载流子迁移率的复合掺杂氧化物靶材。烧结温度及保温时间如下:

[0078]	第一阶段-脱水				第二阶段-烧结脱脂				第三阶段-烧结			
	温度区间 $^\circ\text{C}$	升温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	保温时间 $\text{h}$	气体保护	温度区间 $^\circ\text{C}$	升温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	保温时间 $\text{h}$	气体保护	温度区间 $^\circ\text{C}$	升温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	保温时间 $\text{h}$	气体保护

	n										
室温 -300	1.2	0.3	氮气	300- 600	2.4	0.3	氮气	600 -1200	5	1	氧气
第四阶段-烧结				第五阶段-降温			/				
温度 区间 ℃	升 温 速 度 ℃ /mi n	保 温 时 间 h	气 体 保 护	温度 区间 ℃	降 温 速 度 ℃ /min	气 体 保 护					
1200 -155 0	1.2	23	氧气	1550 -室 温	20	无					

[0079] 薄膜的制备方法如下:

[0080] 第一步:为保证薄膜的性能,使用本底真空度为 $5 \times 10^{-4}$ Pa;

[0081] 第二步:为进一步提高薄膜的性能,在正式进行镀膜前将先进行预镀,预镀膜参数如下:功率密度 $2\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度 $130^\circ\text{C}$ ;控压:0.8Pa;氩氧比:100:2;氢气浓度:0.5%;预镀膜时间:20min.

[0082] 第三步:预镀膜完成后打开样品挡板进行正式镀膜,参数如下:功率密度 $2\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度 $130^\circ\text{C}$ ;控压:0.9Pa;氩氧比:100:2;氢气浓度:1%;

[0083] 第四步:镀膜后对薄膜进行退火,退火工艺如下:退火温度: $210^\circ\text{C}$ ;退火时间:30min.

[0084] 实施例4

[0085] 步骤一:使用砂磨机对拟掺杂的粉末进行砂磨,其中拟掺杂粉末的比表为 $7\text{--}12\text{m}^2/\text{g}$ ,砂磨机所使用锆珠直径为1.5mm,搅拌速度为900转/min,搅拌时间为22h,搅拌介质为纯水,加水量:加粉量=1:1( $\pm 0.5\%$ ),最终得到具有一定粒径分布 $D_{50} \leq 0.25\text{--}0.5\mu\text{m}$ 的浆料一;

[0086] 步骤二:向浆料一中逐步添加氧化钨粉末进行球磨,并保持加水量:加粉量=1:1( $\pm 0.5\%$ ),其中氧化钨的比表为 $9\text{m}^2/\text{g}$ ,球磨机所使用锆珠直径为1.5mm,搅拌速度为900转/min,搅拌时间为25h,最终得到具有一定粒径分布 $D_{50} \leq 0.25\text{--}0.5\mu\text{m}$ 的浆料二;

[0087] 步骤三:将浆料二置于离心式喷雾造粒机中进行干燥机造粒,设置其进风温度为 $220^\circ\text{C}$ ,出风温度为 $105^\circ\text{C}$ ,得到干燥且混合均匀的复合掺杂金属氧化物粉末,该工序需控制所制得的粉末粒径 $D_{50} \leq 25\text{--}50\mu\text{m}$ ,松装密度 $\geq 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0088] 步骤四:将造粒之后的复合掺杂金属氧化物粉末装入相应模具中成型,成型压力为320MPa,成型时间为55分钟,获得相应尺寸的素坯;

[0090] 步骤五:将素坯放入到烧结炉中在一定压力的氧气环境下进行高温烧结,使粉末颗粒之间形成紧密的结合,获得既具有高密度低结瘤高薄膜良率且高载流子浓度与载流子迁移率的复合掺杂氧化物靶材。烧结温度及保温时间如下:

[0091]	第一阶段-脱水				第二阶段-烧结脱脂				第三阶段-烧结			
	温度区间 ℃	升温速度 ℃/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 ℃	升温速度 ℃/min	保温时间 h	气体保护	温度区间 ℃	升温速度 ℃/min	保温时间 h	气体保护
	室温-300	2.5	0.4	氮气	300-600	2.5	0.3	氮气	600-1250	7	2	氧气
[0092]	第四阶段-烧结				第五阶段-降温			/				
	温度区间 ℃	升温速度	保温时	气体保	温度区间 ℃	降温速度 ℃	气体保					
	1250-1550	0.5	36	氧气	1550-室温	32	氮气					

[0093] 薄膜的制备方法如下:

[0094] 第一步:为保证薄膜的性能,使用本底真空度为 $5 \times 10^{-4}$ Pa;

[0095] 第二步:为进一步提高薄膜的性能,在正式进行镀膜前将先进行预镀,预镀膜参数如下:功率密度 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度 $200^\circ\text{C}$ ;控压:0.9Pa;氩氧比:100:3;氢气浓度:1%;预镀膜时间:15min

[0096] 第三步:预镀膜完成后打开样品挡板进行正式镀膜,参数如下:功率密度 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度 $200^\circ\text{C}$ ;控压:0.9Pa;氩氧比:100:3;氢气浓度:1%;;

[0097] 第四步:镀膜后对薄膜进行退火,退火工艺如下:退火温度: $210^\circ\text{C}$ ;退火时间:20min。

[0098] 实施例5

[0099] 步骤一:使用砂磨机对拟掺杂的粉末进行砂磨,其中拟掺杂粉末的比表为 $12\text{m}^2/\text{g}$ ,砂磨机所使用锆珠直径为2mm,搅拌速度为1000转/min,搅拌时间为30h,搅拌介质为纯水,加水量:加粉量=1:1( $\pm 0.5\%$ ),最终得到具有一定粒径分布 $D_{50} \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料一;

[0100] 步骤二:向浆料一中逐步添加氧化铟粉末进行球磨,并保持加水量:加粉量=1:1 ( $\pm 0.5\%$ ),其中氧化铟的比表为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ,球磨机所使用锆珠直径为 $2\text{mm}$ ,搅拌速度为 $1000\text{转}/\text{min}$ ,搅拌时间为 $30\text{h}$ ,最终得到具有一定粒径分布 $D50 \leq 0.25-0.5\mu\text{m}$ 的浆料二;

[0101] 步骤三:将浆料二置于离心式喷雾造粒机中进行干燥机造粒,设置其进风温度为 $230^\circ\text{C}$ ,出风温度为 $110^\circ\text{C}$ ,得到干燥且混合均匀的复合掺杂金属氧化物粉末,该工序需控制所制得的粉末粒径 $D50 \leq 25-50\mu\text{m}$ ,松装密度 $\geq 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0102] 步骤四:将造粒之后的复合掺杂金属氧化物粉末装入相应模具中成型,成型压力为 $350\text{MPa}$ ,成型时间为 $60\text{分钟}$ ,获得相应尺寸的素坯;

[0103] 步骤五:将素坯放入到烧结炉中在一定压力的氧气环境下进行高温烧结,使粉末颗粒之间形成紧密的结合,获得既具有高密度低结瘤高薄膜良率且高载流子浓度与载流子迁移率的复合掺杂氧化物靶材。烧结温度及保温时间如下:

第一阶段-脱水				第二阶段-烧结脱脂				第三阶段-烧结			
温度区间 $^\circ\text{C}$	升温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	保温时间 $\text{h}$	气体保护	温度区间 $^\circ\text{C}$	升温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	保温时间 $\text{h}$	气体保护	温度区间 $^\circ\text{C}$	升温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	保温时间 $\text{h}$	气体保护
室温-300	3	0.5	氮气	300-600	3	0.5	氮气	600-1300	8	2	氧气
第四阶段-烧结				第五阶段-降温			/				
温度区间 $^\circ\text{C}$	升温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	保温时间 $\text{h}$	气体保护	温度区间 $^\circ\text{C}$	降温速度 $^\circ\text{C}/\text{min}$	气体保护					
1300-1600	3	40	氧气	1600-室温	40	氮气					

[0105] 薄膜的制备方法如下:

[0106] 第一步:为保证薄膜的性能,使用本底真空度为 $9 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ;

[0107] 第二步:为进一步提高薄膜的性能,在正式进行镀膜前将先进行预镀,预镀膜参数如下:功率密度 $3\text{W}/\text{cm}^2$ ;衬底温度室温- $250^\circ\text{C}$ ;控压: $1\text{Pa}$ ;氩氧比:100:5;氢气浓度:2%;预镀膜时间:30min

[0108] 第三步:预镀膜完成后打开样品挡板进行正式镀膜,参数如下:功率密度 $3\text{W}/\text{cm}^2$ ;

衬底温度250℃;控压:1Pa;氩氧比:100:5;氢气浓度:2%;

[0109] 第四步:镀膜后对薄膜进行退火,退火工艺如下:退火温度:210℃;退火时间:60min。

[0110] 采用两个对比例进行对比分析,分别为对比例1和2:

[0111] 对比例1

[0112] 氧化铟与氧化锡比例为90:10的常规氧化铟锡靶材;

[0113] 对比例2

[0114] 氧化铟与氧化锡比例为99:1的高迁移率氧化铟锡靶材。

[0115] 测试手段:

[0116] 为了进一步对比各实施例之间的性能差异,本发明除了对各靶材的本征性能进行了表征外,还使用磁控溅射方法对各靶材进行了镀膜验证,本发明使用四探针电阻率测试仪对靶材电阻率进行测试;使用排水法进行靶材的密度测试;使用四探针方阻仪进行薄膜的方阻测试;使用表面轮廓仪进行薄膜的厚度测试;使用紫外分光光度计进行薄膜的透过率测试;使用霍尔效应仪进行薄膜的载流子浓度与载流子迁移率测试。

[0117] 靶材本征性能测试结果对比如下:

[0118]	名称	相对密度 %	晶粒尺寸 $\mu\text{m}$	纯度 %	翘曲度 mm
	实施例1	99.46	4.9	99.99	0.23
	实施例2	99.51	5.5	99.99	0.46
	实施例3	99.53	6.3	99.99	0.51
	实施例4	99.62	3.9	99.99	0.33
	实施例5	99.31	4.3	99.99	0.87
	对比例1	99.51	5.2	99.99	1.3
	对比例2	99.51	7.1	99.99	0.9

[0119] 从靶材本征性能测试结果可以看出使用本发明涉及方法进行制备的靶材性能与对比例项目,具有相当的相对密度、更小的晶粒尺寸,以及更为平整的曲翘情况。

[0120] 薄膜(1000Å)透过与电阻率等性能测试结果对比如下:

	名称	退火	透过率	方阻 $\Omega/\square$	电阻率 $\times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子 浓度 $\times$ $10^{20}/\text{cm}^3$	载流子迁移 率 $\text{cm}^2/\text{Vs}$
			(550nm) %				
[0121]	实施例 1	退火前 $\Omega/\square$	86.34	61.71	6.07	1.5	75.52
		210°C退火 $\Omega/\square$	88.18	47.07	4.63	1.3	77.39
	实施例 2	退火前 $\Omega/\square$	86.52	60.89	5.99	1.9	69.43
		210°C退火 $\Omega/\square$	87.08	43.82	4.31	1.9	79.26
[0122]	实施例 3	退火前 $\Omega/\square$	87.31	60.59	5.96	2.5	73.46
		210°C退火 $\Omega/\square$	87.98	42.29	4.16	2.9	79.55
	实施例 4	退火前 $\Omega/\square$	86.27	65.37	6.43	3.7	86.63
		210°C退火 $\Omega/\square$	87.85	53.58	5.27	3.6	85.33
	实施例 5	退火前 $\Omega/\square$	83.99	74.72	7.35	4.7	69.62
		210°C退火 $\Omega/\square$	84.31	71.37	7.02	4.5	71.08
	对比例 1	退火前 $\Omega/\square$	86.32	62.2	6.61	3.13	32.11
		210°C退火 $\Omega/\square$	91.00	22.06	2.17	2.97	37.56
	对比例 2	退火前 $\Omega/\square$	86.59	86.92	8.55	2.03	56.33
		210°C退火 $\Omega/\square$	88.64	87.92	6.94	1.94	72.31

[0123] 对比上表中的数据,经过210°C的退火,薄膜性能均出现了不同程度的提升,这将对本发明涉及的产品在实际的应用带来可行性。与此同时,可见随这掺杂元素含量的增加,薄膜的载流子浓度呈现出上升的趋势,薄膜的透过呈现出下降的趋势,这是由于掺杂元素的引入,薄膜晶体结构中的杂质载流子增加,造成了一定程度上的散射效应,从而薄膜的透过下降。其中载流子迁移率数据从理论上与氧化铟的含量息息相关,氧化铟的含量越高,迁移率越高。但本发明涉及实施例2、3、4实现了氧化铟的含量虽然低于传统99:1的对比例2,但其迁移率却表现出了十分明显的优势,这则是由于掺杂元素之间的作用,在引入了

更多的载流子的基础上,仍提高了载流子迁移率。

[0124] 所属领域的普通技术人员应当理解:以上任何实施例的讨论仅为示例性的,并非旨在暗示本发明的范围被限于这些例子;在本发明的思路下,以上实施例或者不同实施例中的技术特征之间也可以进行组合,步骤可以以任意顺序实现,并存在如上所述的本发明的不同方面的许多其他变化,为了简明它们没有在细节中提供。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何省略、修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。