## (19) 国家知识产权局



# (12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118255577 A (43) 申请公布日 2024. 06. 28

(21)申请号 202410244966.3

H01L 31/072 (2012.01)

(22)申请日 2024.03.05

(71) 申请人 中山智隆新材料科技有限公司 地址 528400 广东省中山市板芙镇智能制 造装备产业园智润路2号(住所申报)

(72) 发明人 高洋 丁金铎 李强 葛春桥

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205

专利代理师 肖云

(51) Int.CI.

CO4B 35/01 (2006.01)

CO4B 35/622 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

**H10K** 71/00 (2023.01)

H10K 30/50 (2023.01)

权利要求书1页 说明书7页

#### (54) 发明名称

一种氧化铟铈靶材及其制备方法与应用

#### (57) 摘要

本发明公开了一种氧化铟铈靶材及其制备方法与应用,包括以下步骤:S1、将金属氧化物粉末材料制成浆料后造粒后得到球型颗粒,其中所述金属氧化物粉末的制备原料包括In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>,按摩尔百分比计,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为90-97%,CeO<sub>2</sub>为3%-10%;S2、将所述球型颗粒进行模压成型、等静压成型后得素坯靶材;S3、将所述素坯靶材分段烧结后降温即得。本发明提出一种氧化铟铈靶材的制备方法制备得到的氧化铟铈靶材优于同等条件下热压烧结的致密度,溅射后具有高迁移率、高透过率的特点可应用于光伏异质电池领域。

- 1.一种氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
- S1、将金属氧化物粉末材料制成浆料后造粒后得到球型颗粒,其中所述金属氧化物粉末的制备原料包括In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>,按摩尔百分比计,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为90-97%,CeO<sub>2</sub>为3%-10%;
  - S2、将所述球型颗粒进行模压成型、等静压成型后得素坯靶材;
  - S3、将所述素坯靶材分段烧结后降温即得。
- 2.根据权利要求1所述的氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,所述金属氧化物粉末材料还包括含X的氧化物,所述X包括镓和钛中的至少一种。
- 3.根据权利要求2所述的氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,按摩尔百分数计,所述金属氧化物粉末材料包括In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>90-97%、Ce0<sub>2</sub>3%-10%和含X的氧化物0%-7%。
- 4.根据权利要求1所述的氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,所述 $In_2O_3$ 和所述 $CeO_2$  在浆料中的固体颗粒的粒径为 $0.3\sim0.5$ μm。
- 5.根据权利要求3所述的氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,所述含X的氧化物在 浆料中的固体颗粒的粒径为0.12~0.22μm。
- 6.根据权利要求2所述的氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,所述分段烧结包括第一阶段烧结、第二阶段烧结和第三阶段烧结;优选地,所述第一阶段烧结的温度为650℃~800℃,保温时间1~3h;优选地,所述第二阶段烧结的烧结温度为900℃~950℃,保温时间3~5h;优选地,所述第三阶段烧结的步骤为:烧结温度为1450℃~1550℃,通入氧气,保温时间7~9h。
- 7.根据权利要求1所述的氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,所述球型颗粒的比表面积位为 $10\sim22\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 8.根据权利要求2所述的氧化铟铈靶材的制备方法,其特征在于,所述等静压为湿法冷等静压,所述冷等静压的压力为220~250MPa。
- 9.一种氧化铟铈靶材,其特征在于,所述氧化铟铈靶材由权利要求1~8任一项所述的制备方法制得。
  - 10.一种如权利要求9所述的氧化铟铈靶材在制备光伏异质结电池中的应用。

## 一种氧化铟铈靶材及其制备方法与应用

## 技术领域

[0001] 本发明涉及氧化物靶材技术领域,尤其是涉及一种氧化铟铈靶材及其制备方法与应用。

## 背景技术

[0002] 光伏电池中常用的ITO薄膜载流子浓度较高,但在太阳光谱的近红外区域的透光能较差,导致光电转化的损耗也在一定程度上限制了太阳能电池的效率的提升。基于ITO薄膜透过率无法满足实际需求,开发新型高迁移率、高透过率的靶材成为光伏领域研究热点。[0003] 现有研究中通过在ITO中掺杂低含量的氧化铈,实现了电子迁移率和红外波段透光能力的提升。然而较低的铈含量未完全发挥氧化铈对薄膜迁移率及光伏电池对红外吸收的提升能力,若加入更高含量CeO<sub>2</sub>将导致薄膜电阻率升高与迁移率的降低,无法应用于光伏电池领,同时现有研究还利用常压煅烧和真空中热压烧结相结合的方法提升了靶材烧结密度,但采用常压煅烧和真空热压烧结的方法,将工艺复杂化,难以实现规模化快速生产。因此,对于氧化铟铈(ICO)靶材进行特定掺杂以获的优异的薄膜性能,同时保持靶材较高致密度、高抗弯强度、低电阻率的研究还未有报道。

[0004] 综上,提供一种制备高致密度、高抗弯强度的氧化铟铈靶材的方法是当务之急。

## 发明内容

[0005] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种氧化铟铈靶材的制备方法实现了在不降低靶材密度及薄膜性能的前提下,通过常压烧结得到高致密度、高抗弯强度的氧化物掺杂的氧化铟铈靶材。

[0006] 根据本发明的第一方面实施例,提出了一种氧化铟铈靶材的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1、将金属氧化物粉末材料制成浆料后造粒后得到球型颗粒,其中所述金属氧化物粉末的制备原料包括In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>,按摩尔百分比计,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为90-97%,CeO<sub>2</sub>为3%-10%;

[0008] S2、将所述球型颗粒进行模压成型、等静压成型后得素坯靶材;

[0009] S3、将所述素坯靶材分段烧结后降温即得。

[0010] 根据本发明的第一方面的实施例至少具有以下有益效果:

[0011] 本发明通过 $In_2O_3$ 和 $CeO_2$ 不同原子配比实现了在不降低靶材密度及薄膜性能的前提下,通过分段烧结得到高致密度、高抗弯强度的氧化物掺杂的氧化铟铈靶材。 $CeO_2$ 作为基体主要组成,可降低薄膜晶内氧空位的密度及其对载流子输运的晶界散射,较低浓度的载流子也可减少近红外自由载流子的吸收。本发明摩尔百分比下的 $CeO_2$ 还可对靶材起到强化作用,可产生更多的第二相分布于 $In_2O_3$ 中,其中,第二相分布于 $In_2O_3$ 的晶界、晶内从而可起到细化晶粒从而提高力学性能。此外,产生的第二相粒子与晶界的交互作用也是氧化铟铈靶材力学性能增加的原因之一。

[0012] 本发明相对现有的ITO薄膜靶材,通过氧化铈掺杂氧化铟实现了薄膜近红外波段

的高透过率。此外,高含量的CeO<sub>2</sub>掺入产生更多析出相,对靶材力学性能的提升起到了积极作用。在保证靶材及薄膜性能不降低的前提下解决了常压烧结无法实现靶材致密烧结的难点。

[0013] 本发明所制备的靶材优于同等条件下热压烧结的致密度,溅射后IC0具有高迁移率、高透过率的特点可应用于光伏异质电池领域。

[0014] 根据本发明的一些实施例,所述金属氧化物粉末材料还包括X的氧化物,所述X包括家和钛中的至少一种。

[0015] 根据本发明的一些实施例,所述金属氧化物粉末材料按摩尔比包括 $In_2O_3$  90-97%、 $CeO_9$  3%-10%和X的氧化物摩尔比为0%-7%。

[0016]  $TiO_2$ 作为主要的助烧成分,其含量的变化主要对靶材密度产生影响。这主要是由于Ti的氧化物具有较高的燃烧活性,同时氧化钛的加入还会降低烧结温度。靶材烧结过程中由于 $TiO_2$ 较高的燃烧活性可提高烧结速度和温度,促进粉体的烧结。

[0017] 由于前期在制备粉末过程中,掺杂粉体球磨时间较长、粉体粒径较小, $Ti0_2$ 粉末可填充较大的 $In_20_3$ 与 $Ce0_2$ 粉末之间的孔隙,也增加了掺杂粉体与基体粉末的接触进为一步提高了靶材的致密度提供了可能。

[0018]  $Ga_2O_3$ 主要起到控制载流子浓度和薄膜迁移率的作用。 $Ga_2O_3$ 中的 $Ga_2$ 

[0019] 本发明在原有CeO<sub>2</sub>掺杂的基础上引入X的氧化物(X为镓、钛中的一种或两种)通过不同原子配比及粉体不同粒径、比表面积,同时选择适当的成型压力及烧结工艺,实现了在不降低靶材密度及薄膜性能的前提下,通过常压烧结得到高致密度、高抗弯强度的氧化物掺杂的氧化铟铈靶材。

[0020] 根据本发明的一些优选地实施例,步骤S1中金属氧化物粉末材料制成浆料后造粒的步骤为:将 $In_2O_3$ 的粉末材料和 $CeO_2$ 的粉末材料分别加入去离子水进行球磨得到浆料后将 $In_2O_3$ 的浆料与 $CeO_2$ 的浆料混合进行第二次球磨,然后加入粘结剂、分散剂进行第三次球磨。

[0021] 根据本发明的一些优选地实施例,步骤S1中金属氧化物粉末材料制成浆料后造粒的步骤为:将 $In_2O_3$ 的粉末材料和 $CeO_2$ 的粉末材料分别加入去离子水进行球磨得到浆料后将 $In_2O_3$ 的浆料与 $CeO_2$ 的浆料混合进行第二次球磨,然后加入含X的氧化物浆料、粘结剂、分散剂进行第三次球磨。

[0022] 根据本发明的一些实施例,所述金属氧化物粉末材料的纯度不低于99.99%。

[0023] 根据本发明的一些实施例,所述In,0,粉末球磨时间为8~12h。

[0024] 根据本发明的一些实施例,所述CeO。粉末球磨时间为8~12h。

[0025] 根据本发明的一些实施例,所述含X的氧化物的球磨时间为15~20h。

[0026] 根据本发明的一些实施例,所述第二次球磨时间为2~3h。

[0027] 根据本发明的一些实施例,所述第三次球磨时间为5~8h。

[0028] 根据本发明的一些实施例,所述造粒的方法包括喷雾造粒。

[0029] 根据本发明的一些实施例,所述球型颗粒的比表面积位为10~22m²/g。

[0030] 根据本发明的一些实施例,所述 $In_20_3$ 和所述 $Ce0_2$ 在浆料中的固体颗粒的粒径为 $0.3\sim0.5$ µm。

[0031] 根据本发明的一些实施例,所述X的氧化物浆料中粒径为0.12~0.22µm。

[0032] 上述比表面积下增加了颗粒与周围环境的接触面积,从而提高反应速率。在烧结过程中,上述的比表面积还可以促进颗粒的熔结和晶粒长大。

[0033] 根据本发明的一些实施例,所述模压成型的模具包括旋转靶模具。

[0034] 根据本发明的一些实施例,所述烧结为常压气氛烧结,最高温度为1550℃,总时间92~120h。

[0035] 根据本发明的一些实施例,所述分段烧结包括第一阶段烧结、第二阶段烧结和第三阶段烧结。

[0036] 根据本发明的一些实施例,所述第一阶段烧结的温度为650℃~800℃,保温时间1~3h。

[0037] 根据本发明的一些实施例,所述第二阶段烧结的烧结温度为900°C~950°C,保温时间3~5h。

[0038] 根据本发明的一些实施例,所述第三阶段烧结的步骤为:烧结温度为1450℃~1550℃,通入氧气,保温时间7~9h。

[0039] 根据本发明的一些优选地实施例,所述第三阶段烧结的步骤为:烧结温度为1500~1550°C,氧气通入速度为35~40L/min,压强为2.5~3.5 $kg/cm^2$ 。

[0040] 根据本发明的一些实施例,所述等静压为湿法冷等静压,所述冷等静压的压力为220~250MPa。

[0041] 根据本发明的一些实施例,步骤S3中,所述降温后还包括机械加工、表面打磨获得靶材成品。

[0042] 根据本发明的第二方面实施例提出了一种氧化铟铈靶材,所述氧化铟铈靶材由所述的制备方法制得。

[0043] 根据本发明的第三方面实施例提出了的氧化铟铈靶材在制备钙钛矿太阳能电池中的应用。

### 具体实施方式

[0044] 为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。本领域技术人员应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0045] 实施例中所用的试验方法如无特殊说明,均为常规方法;所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例制备得到了一种氧化铟铈靶材,具体步骤为:

[0048] A1.将 $In_2O_3$ 粉末和 $CeO_2$ 粉末分别加入去离子水进行球磨,制备不同混合浆料,其中  $In_2O_3$ 与 $CeO_2$ 浆料中固体颗粒粒径为0.3μm;

[0049] A2. 将 $In_2O_3$ 与 $CeO_2$ 浆料混合进行第二次球磨,然后加入粘结剂聚乙二醇和分散剂 丙烯酸共聚物氨盐进行第三次球磨;

[0050] A3.将球磨后的浆料进行喷雾造粒得到比表面积位为 $10m^2/g \sim 22m^2/g$ 的球型颗粒;

[0051] A4.将上述所得的球型颗粒在压力0.1Mpa~0.8Mpa的压力下进行模压成型,并对

其进行压力为220Mpa的冷等静压,得到毛坯靶材;

[0052] A5.将毛坯靶材进行烧结,第一段烧结温度为700°C,保温时间1h,第二段烧结温度为900°C,保温时间3h,第三段烧结温度为1500°C,氧气通入速度为35L/min,压强为2.5kg/ $cm^2$ 。

[0053] A6.将所述靶材半成品进行机械加工和表面打磨获得靶材成品,本实施例中的具体组分如表1所示。

[0054] 实施例2

[0055] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例1的差异在于各组分掺杂比例如表1 所示,其余条件相同。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例制备得到了一种氧化铟铈靶材,具体步骤为:

[0058] A1.将 $In_2O_3$ 粉末、 $CeO_2$ 粉末和X的氧化物粉末分别加入去离子水进行球磨,制备3种不同混合浆料,其中 $In_2O_3$ 与 $CeO_2$ 浆料中固体颗粒粒径为 $0.3\mu m$ ,X的氧化物浆料中粒径为 $0.12\mu m$ ;

[0059] A2. 将 $In_2O_3$ 与 $CeO_2$ 浆料混合进行第二次球磨,然后加入X的氧化物浆料、粘结剂聚乙二醇和分散剂丙烯酸共聚物氨盐进行第三次球磨:

[0060] A3.将球磨后的浆料进行喷雾造粒得到比表面积位为10m²/g~22m²/g的球型颗粒;

[0061] A4.将上述所得的球型颗粒在压力0.1Mpa~0.8Mpa的压力下进行模压成型,并对其进行压力为220Mpa的冷等静压,得到毛坯靶材;

[0062] A5.将毛坯靶材进行烧结,第一段烧结温度为700℃,保温时间1h,第二段烧结温度为900℃,保温时间3~5h,第三段烧结温度为1500℃,氧气通入速度为35~40L/min,压强为 $2.5\sim3.5$ kg/cm²。

[0063] A6.将所述靶材半成品进行机械加工和表面打磨获得靶材成品,本实施例中的具体组分如表1所示。

[0064] 实施例4

[0065] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例3的差异在于各组分掺杂比例如表1所示,其余条件相同。

[0066] 实施例5

[0067] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例3的差异在于各组分掺杂比例如表1 所示,其余条件相同。

[0068] 实施例6

[0069] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例3的差异在于各组分掺杂比例如表1 所示,其余条件相同。

[0070] 实施例7

[0071] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例3的差异在于各组分掺杂比例如表1 所示,其余条件相同。

[0072] 实施例8

[0073] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例3的差异在于各组分掺杂比例如表1 所示,其余条件相同。

[0074] 实施例9

[0075] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例3的差异在于各组分掺杂比例如表1 所示,其余条件相同。

[0076] 实施例10

[0077] 本实施例制备了一种氧化铟铈靶材,与实施例3的差异在于各组分掺杂比例如表1 所示,其余条件相同。

[0078] 对比例1

[0079] 本对比例制备得到了一种氧化铟铈靶材,本对比例和实施例1的区别在于各组分掺杂比例不同,如表1所示,其余条件相同。

[0080] 对比例2

[0081] 本对比例制备得到了一种氧化铟铈靶材,本对比例和实施例1的区别在于各组分掺杂比例不同,如表1所示,其余条件相同。

[0082] 对比例3

[0083] 本对比例制备得到了一种氧化铟铈靶材,本对比例和实施例1的区别在于  $In_2O_385\%$ 和 $CeO_215\%$ ,其余条件相同。

[0084] 对比例4

[0085] 本对比例制备得到了一种氧化铟铈靶材,本对比例和实施例1的区别在于In<sub>2</sub>O<sub>2</sub>98%和CeO<sub>2</sub>2%,其余条件相同。

[0086] 测试例1

[0087] 为验证本发明采用氧化物掺杂方法制备ICO靶材的效果,分别对具体实施例与对比例的靶材密度、电阻率以及镀膜后TCO薄膜迁移率与透光率进行测试。

[0088] 其中,密度测试采用阿基米德排水法,相对密度为排水法所测靶材实际密度与理论密度比值(理论密度按7.16g/cm³计算);采用四点探针法测试靶材电阻率;溅射镀膜测试在清洗后的玻璃基板上进行,镀膜功率150W,气体环境为H2/02的混合气体,沉积薄膜厚度80mm;溅射完成后分别使用霍尔效应测试仪与紫外分光光度计测量薄膜的迁移率与透光率。抗弯强度测试采用电子万能材料试验机进行。

[0089] 本测试例将实施例和对比例中得到的ICO靶材进行性能测试,结果如表1所示。

[0090] 表1实施例/对比例参数一览表

编号	基体组成		氧化物摩		靶材		TCO 薄膜		
	(mol%)		尔比(%)		#G47				
	In	Ce	Ga	Ti	抗弯	相对	电阻率	迁移率	透光率
					强度	密度	(mΩ.c	(cm2/	(@400-12
					(MPa)	(%)	m)	V.S)	00nm)(%)
实施例 1	90.0	10.0	/	/	98.2	89.9	0.903	81.4	73.4
实施例 2	97.0	3.0	/	/	86.3	90.0	0.714	82.3	72.3
实施例 3	91.0	8.5	0.5	/	123.5	92.7	0.573	79.4	81.3
实施例 4	91.0	8.5	/	0.5	121.6	95.1	0.563	87.5	79.9
实施例 5	92.5	7.5	0.5	0.5	109.4	95.9	0.598	84.8	81.2
实施例 6	91.5	6.5	0.5	1.5	100.1	92.9	0.601	85.4	80.3
实施例 7	91.0	8.5	0.2	0.3	124.3	99.0	0.498	88.3	80.7
实施例 8	95.0	4.5	0.2	0.3	99.5	99.5	0.516	89.7	82.7
实施例 9	91.2	6.0	0.2	1.2	105.4	97.3	0.568	84.2	81.0
实施例 10	92.2	5.0	0.2	1.2	103.3	97.3	0.513	83.2	82.0
对比例1	90.0%In+10.0%Sn				135.4	98.8	0.556	45.5	78.2
7-11-17-10 07-00/7 12-00/G 120 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0									
对比例 2	97.0%In+3.0%Sn				122.3	99.2	0.532	51.2	73.2
对比例 3	85%In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15%CeO <sub>2</sub>				89.4	92.0	0.859	82.1	75.5
对比例 4	98%In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%CeO <sub>2</sub>				85.7	91.3	0.755	79.6	71.8

[0092]

[0091]

[0093] 对比例1、2分别为锡含量为10%、3%的ITO靶材成分及性能;对比例3、4分别为铈含量为15%、2%的靶材成分及性能;实施例1、2为铈含量分别为10%和3%靶材成分及性能;实施例3、4为掺杂单一氧化物靶材的成分及性能,其中掺杂氧化物含量为0.5%;实施例5-10多元掺杂后靶材的成分及性能,氧化物掺杂比例均为0-1.5%。

[0094] 从表1可以看出:

[0095]  $CeO_2$ 作为基体主要组成,可降低薄膜晶内氧空位的密度及其对载流子输运的晶界散射,较低浓度的载流子也可减少近红外自由载流子的吸收,这是导致近红外波段高透过的原因。 $CeO_2$ 还可对靶材起到强化作用。这主要由于较高含量的 $CeO_2$ ,可产生更多的第二相分布于 $In_2O_3$ 中,第二相分布于晶界、晶内可起到细化晶粒从而提高力学性能。此外,第二相粒子与晶界的交互作用也是力学性能增加的原因之一。

[0096]  $TiO_2$ 作为主要的助烧成分,其含量的变化主要对靶材密度产生影响。这主要是由于Ti的氧化物具有较高的燃烧活性,同时氧化钛的加入还会降低烧结温度。靶材烧结过程中由于 $TiO_2$ 较高的燃烧活性可提高烧结速度和温度,促进粉体的烧结。

[0097] 由于前期在制备粉末过程中,掺杂粉体球磨时间较长、粉体粒径较小,TiO,粉末可

填充较大的 $In_2O_3$ 与 $CeO_2$ 粉末之间的孔隙,也增加了掺杂粉体与基体粉末的接触进为一步提高了靶材的致密度提供了可能。

[0098]  $Ga_2O_3$ 主要起到控制载流子浓度和薄膜迁移率的作用。 $Ga_2O_3$ 中的 $Ga_2$ 

[0099] 对比例1、2为锡含量为10%、3%的ITO靶材成分及性能,靶材相对密度较高,但薄膜的迁移率及透光率严重不足。实施例1、2为未进行氧化物掺杂时的ICO靶材成分及性能,制备的靶材相对密度较低,但薄膜透过率及迁移率均由于对比例1、2。从掺杂后的实施例3、4结果可看出,Ti的加对起到了一定助烧作用,加入后靶材密度得到了提升,此外Ga引入不仅使得靶材电阻率有所降低而且对密度提升也有一定的积极作用,但效果弱于Ti。

[0100] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。