

粉浆浇注制备大尺寸 ITO 靶材工艺

钟景明^{1,2,3}, 岳 坤², 孙本双^{1,3}, 王东新^{1,2}

- (1. 西北稀有金属材料研究院 宁夏特种材料重点实验室, 石嘴山 753000;
2. 国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心, 石嘴山 753000;
3. 中色(宁夏)东方集团有限公司, 石嘴山 753000)

摘 要: 研究分散剂、pH 值和固相含量对铟锡氧化物(ITO)浆料稳定性、流变性的影响, 以及粉浆浇注压力对坯体密度的影响。结果表明: 当聚丙烯酸(PAA)质量分数为 0.5%、聚乙二醇(PEG) 质量分数为 1.5%、pH 值为 9、ITO 固相含量为 70%(质量分数)时, 调制的浆料的流变性和稳定性最佳, 并在注浆压力为 1.5 MPa 的条件下制备出相对密度为 68%的高密度粉浆浇注坯体; 对该素坯进行常压烧结制备了相对密度高于 99.5%的 ITO 靶材。对靶材的组织与成分分析发现, 粉浆浇注 ITO 靶材的结构为氧化锡完全固溶于氧化铟的单一立方 In_2O_3 结构, 同时 In、Sn 和 O 元素分布均匀, 无元素富集现象, 晶粒尺寸均匀, 完全满足八代以上镀膜线的应用技术要求。

关键词: ITO 靶材; 粉浆浇注; 浆料性能; 微观组织

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Fabrication process of large size ITO target materials by slip casting

ZHONG Jing-ming^{1,2,3}, YUE Kun², SUN Ben-shuang^{1,3}, WANG Dong-xin^{1,2}

- (1. Ningxia Key Laboratory for Special Metal Materials,
Institute of North West Rare Metal Materials, Shizuishan 753000, China;
2. National Engineering Research Center of Tantalum and Niobium Materials, Shizuishan 753000, China;
3. CNMC Ningxia Orient Group Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: The effects of additives, pH value and solid content on the stability and rheology of indium tin oxide (ITO) slurry were studied, and the effect of slip casting pressure on the bulk density was investigated. The results show that the slurry with 70% ITO solid content (mass fraction) is very stable and easy to form the ITO green-body with a relative density of 68% under casting pressure of 1.5 MPa when the parameters of forming slurry are fixed at $w(\text{PAA})=0.5\%$ (PAA is polyacrylic acid), $w(\text{PEG})=1.5\%$ (PEG is polyethylene glycol) and $\text{pH}=9$. The ITO target materials with relative density higher than 99.5% are achieved using the green-body mentioned above by pressureless sintering. The structure of ITO target material is the cubic structure of indium oxide, and the grain size and the elements of In, Sn and O well distribute. The ITO target materials reach the quality for the application in G8 TFT-LCD production line.

Key words: ITO target material; slip casting; slurry property; microstructure

金属铟作为一种稀缺的金属材料, 主要伴生于锡矿中, 全球铟的地质含量仅为黄金的 1/5, 其在高速发展的太阳能电池材料、通讯、航天航空、电子、光电及国防建设等领域具有非常重要的战略地位。因此,

金属铟产业也被称为“信息时代的朝阳产业”。目前, 金属铟主要用于铟锡氧化物(Indium tin oxides, ITO)靶材的生产制造, 约占其年消耗量的 80%以上。但由于国内企业在金属铟产业深加工方面的技术力量相对

薄弱,因此,金属钼以低附加值的原生钼方式大量出口,致使我国成为全球金属钼初级原材料市场的主要供应国。在高新技术产业迅猛发展的今天,金属钼的重要性日益凸显,因此,大量出口低附加值的初级钼原料不符合国家和民族的根本利益^[1-2]。

国外于 20 世纪 70 年代开始 ITO 靶材的研发工作,目前生产厂家主要有日矿材料、日本三井矿业、三星康宁和东曹 4 家公司,均采用粉浆浇注成型方法。日本在粉浆浇注成型技术和设备制造上具有领先优势,靶材产品尺寸已达到八代线的镀膜要求,可用于高端显示器件,全球市场占有率在 80% 以上^[3-4]。而国内中色(宁夏)东方集团公司、柳州华锡集团有限责任公司、株冶集团及广西晶联公司等相继展开 ITO 靶材产业化工作,基本采用等静压或模压+等静压复合成型工艺。由于设备及大尺寸靶材的成型方式要求较高,国内高端显示器生产厂家所需靶材基本依靠进口。因此,目前大部分厂家仍处于研发阶段或仅有少量产品进入市场的状态。

模压成型自身的局限性较大,尤其在大尺寸靶材成型过程中存在如成品率低、密度不均匀、容易引入杂质^[5]、对模具和压机要求较高、稳定性差、无法成型大尺寸靶材及复杂形状靶材等问题;此外,成型设备投资极大,尤其是大尺寸靶材成型所需的大型压机、大型等静压设备及大尺寸模具非常昂贵^[6-7]。粉浆浇注成型技术具有可连续化作业、生产成本低和成型所需设备简单等优势,同时可以克服 CIP 成型的大部分缺点,主要体现在产品的均匀性、稳定性、高密度以及可成型大尺寸和复杂形状靶材上。同时,较好的均匀性和大尺寸是 ITO 靶材的发展方向,在这方面粉浆浇注成型技术具有非常明显的优势^[8-10]。

1 实验

1.1 实验原材料

ITO 粉末纯度为 99.99%,比表面积(BET)为 10.8 m²/g;聚乙二醇(PEG)平均相对分子质量为 30000;聚丙烯酸(PAA)为分析纯,平均相对分子质量为 4000;盐酸、氨水和乙酸为化学纯;氯化钠和氢氧化钠均为分析纯;实验用水为实验室自制去离子水。

浆料的制备:将去离子水、分散剂(其含量为粉体的质量分数)和 ITO 粉末放入聚氨酯材质的球磨罐中,在球磨机上制备不同固相含量的浆料。研磨球为 $\phi 5$ mm 的氧化锆球,球料比 1.5:1(质量比),球磨罐转速为 80 r/min,研磨时间为 50 h。

1.2 材料的表征方法

Zeta 电位的测量采用 HK59-T103 Plus 型电位仪;料浆的表观黏度使用上海尼润智能科技有限公司生产的 DV-79+PRO 型数字旋转黏度计测量,测量温度为 25 °C,剪切速率分别为 9.5、18.2、30、46.7 和 90 s⁻¹;利用 EDAX 能谱对 ITO 靶材进行点、线和面元素组分分析。

2 注浆成型工艺及靶材微观组织

2.1 分散剂对浆料分散性能的影响

为研究分散剂对浆料分散性能的影响,向浆料中添加 0.5% 的分散剂 PAA 后,发现 ITO 的等电位点由未加前的 9.5(见图 1 中 a 点)变为 5.3(见图 1 中 b 点)。ITO 浆料等电位点向低 pH 值方向发生了较大的移动,可归因于聚丙烯酸为阴离子型聚合物,在水溶液中易电离出 RCOO⁻ 离子,带负电荷的羧酸基团在电荷吸附、氢键、范德华力以及共价键等共同作用下,使粉体颗粒表面所带负电荷增加,Zeta 电位在负方向上变得更大^[11]。而同时添加 PEG 和 PAA 与单独添加 PAA 相比,ITO 的 Zeta 电位并没有明显变化。这是由于 PEG 为非离子型聚合物,主要通过氢键吸附,对粉体颗粒表面所带电荷影响不大。从分散液中的荷电情况来看,加入聚电解质后,ITO 浆料的 Zeta 电位在碱性范围较大,最大值为 50 mV,而在酸性范围,电位较小,最大值仅为 9 mV。当 pH 值在 8~10.5 范围内时,浆料有较高的 Zeta 电位,其绝对值大于 45 mV。加入分散剂的 ITO 浆料具备了良好的稳定分散条件。浆料

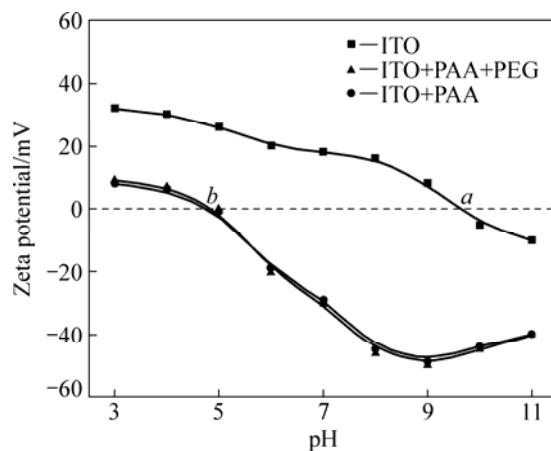


图 1 不同 pH 值条件下不同分散剂对 ITO 浆料 Zeta 电位的影响

Fig. 1 Effects of different dispersants on Zeta potentials of ITO slurry at different pH values

pH 值的变化不仅影响粉体的表面电位, 还对聚电解质的解离度和吸附构象有影响。在静电和空间位阻效应的共同作用下, 聚合物链伸展, 在粉体表面形成环式或尾式吸附, 吸附层较厚, 在较大范围内提供静电位阻作用, 使浆料的分散性能最好^[12-13]。

2.2 pH 值对浆料流变性的影响

在浆料分散体系确定后, 研究 pH 值对 70% ITO 浆料流变特性的影响, 其结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, ITO 浆料流变特性随 pH 值变化而变化。当 pH 值大于 10.5 或小于 8.5 时, 浆料开始较明显偏离牛顿流体, 黏度大幅提高, 剪切稀化现象明显; 而当 pH 值在 8.8~10 之间时, 浆料接近牛顿流体, 其表观黏度随剪切速度变化不明显。

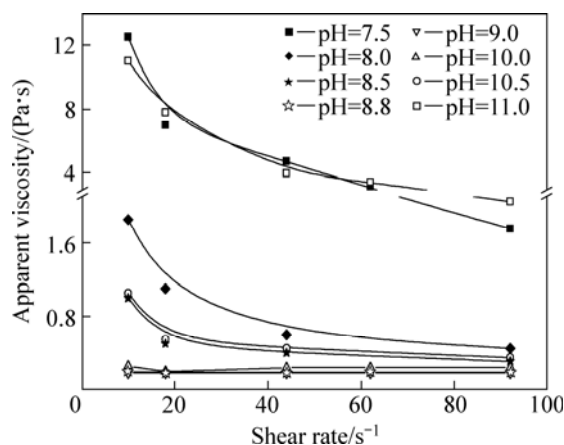


图 2 pH 值对 70% 浆料流变特性的影响

Fig. 2 Effect of pH value on rheological properties of 70% slurry

pH 值对加入 PAA 浆料的影响主要归因于两个方面: 1) pH 值影响 PAA 的分子构型和电离程度; 2) pH 值影响颗粒的表面净电荷, 从而影响其 Zeta 电位。当 pH 高于 9.0 时, PAA 的离解度接近 1, 带有较多的负电荷; pH 值在 8.0~10.5 之间时, 浆料黏度较低, 稳定性较好, 这时聚电解质基本完全电离, 颗粒表面吸附着带负电荷的聚电解质, 致使颗粒 Zeta 电位升高, 颗粒间的静电排斥力增大, 因而浆料具有良好的稳定性和较低的黏度; 当 pH 值低于 8 时, PAA 的电离度低, 同量聚电解质所带的负电荷数量少, 颗粒的 Zeta 电位较低, 颗粒间静电斥力较小。当 pH 值增大到 10.5 后, 浆料中离子浓度较高, 较高的离子浓度压缩了颗粒表面的双电层厚度, 使其 Zeta 电位降低; 同时, 高分子链的桥连作用也增大了浆料的絮凝倾向, 因此, 浆料黏度增大, 稳定性降低; 在 pH 值为 8.8~10 时, 颗粒

的 Zeta 电位、聚电解质的电离度和聚合物在颗粒表面的空间构型等因素达到最佳配合^[13-14], 此时, 浆料黏度最佳, 稳定性最好。

2.3 固相含量对浆料流变性的影响

固相含量对 ITO 浆料的流变特性的影响如图 3 所示。由图 3 可见, 固相含量较低, 如 50% 或 60% 时, 浆料呈现牛顿流体特性, 其表观黏度基本上保持一定值而不随剪切速度发生改变, 流变曲线较为平直。当固相含量高于 70% 时, 流变曲线已明显偏离牛顿流体, 其黏度随剪切速度的增加而显著降低, 即发生流变学中的剪切变稀的现象。当固相含量从 60% 增加至 70% 时, 在剪切速率为 30 s^{-1} 的条件下, 其表观黏度从 $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增加到 $1.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。根据 DLVO 理论, 在固相含量较低时, 颗粒间的距离较大, 具有较大的排斥势能, 双电层排斥势比范德华吸引势强; 当固相含量高于 70% 时, 颗粒间的距离较小, 浆料逐渐转变为非

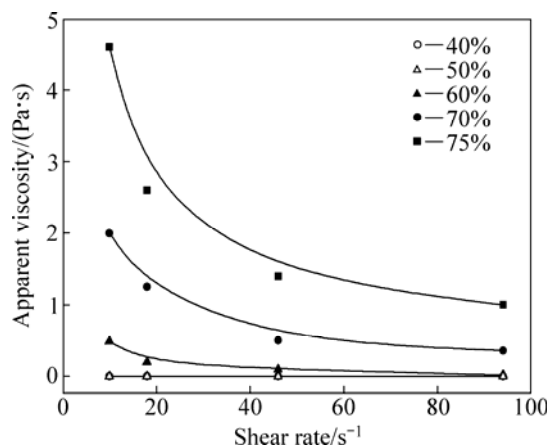


图 3 不同固相含量浆料的流变曲线

Fig. 3 Flow curves of slurries with different solid contents

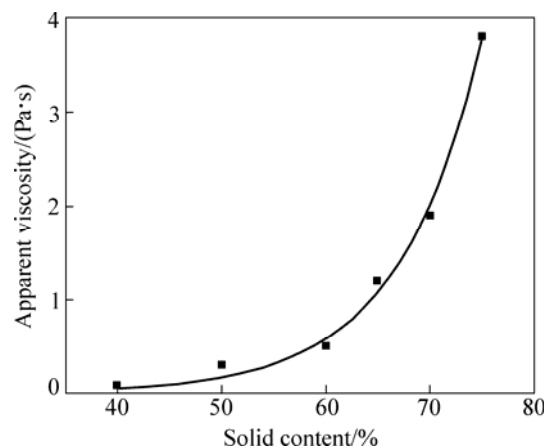


图 4 固相含量对浆料黏度的影响

Fig. 4 Effect of solid content on slurry viscosity

牛顿流体,其黏度显著增加,表明范德华吸引势在颗粒间距离较小时占主导地位,浆料呈现出剪切稀化的行为。从图 4 中可以看出,浆料的黏度随固相含量的增加而增大。浆料的黏度与固相含量变化关系呈指数增加。浆料固相含量越高,浆料颗粒间的距离越小,颗粒间范德华力的作用几率越大,从而阻碍浆料的层间运动,浆料的黏度增大、稳定性变差^[14-16]。

2.4 粉浆浇注成型压力对坯体密度的影响

ITO 粉浆浇注是借助浆料泵的压力,将已调制好具有一定性能的 ITO 浆料压注到闭合的多孔模具模腔内,经固化定型后获得 ITO 素坯的工艺过程。ITO 粉浆浇注过程要求浆料、压注和成型三者良好的结合。浆料是实现和保证成型素坯质量的前提,而为了满足成型的要求,压注过程必须保证有充分的压力和一定的注浆速度,而且 ITO 靶材的烧结致密度与 ITO 素坯的致密度有很大的关联性^[10,17]。图 5 所示为注浆压力与 ITO 素坯密度的关系。

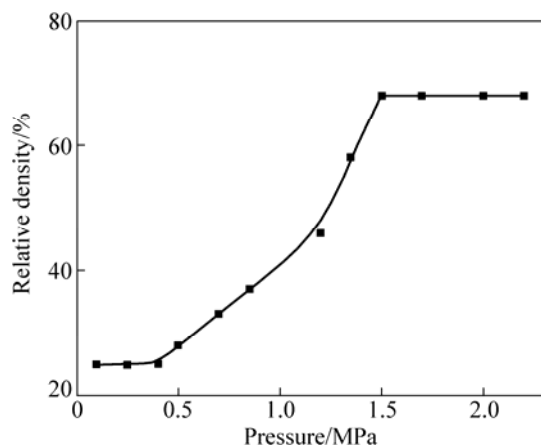


图 5 成型压力对坯体密度的影响

Fig. 5 Effect of forming pressure on green-body density

从图 5 中可以看出,注浆压力在一定范围内对坯体密度会产生较大影响。当注浆压力低于 0.4 MPa 时,坯体密度基本上为一定值,说明注浆压力的影响较小;然而,注浆压力在 0.5~1.5 MPa 范围时,坯体密度随注浆压力的增加而显著上升;当注浆压力超过 1.5 MPa 时,坯体的相对密度基本上保持在 68% 左右,不再随注浆压力的增大而增加。坯体密度越高,粉末颗粒堆积度越大,粉末颗粒间的距离越小,坯体的烧结活性越大,坯体烧结后的宏观缺陷就越少,相对密度增加。采用相对密度为 68% 左右的素坯,在 1580 °C 常压条件下制备出相对密度超过 99.5% 的大尺寸 ITO 靶材。

2.5 粉浆浇注成型靶材的组织结构表征

对粉浆浇注 ITO 靶材进行物相分析(见图 6)发现:靶材 XRD 谱的衍射峰与立方 In_2O_3 结构标准 PDF 卡片(卡片号: 06-0416)衍射峰完全一致,靶材呈单一的立方 In_2O_3 结构,样品中没有出现其他衍射峰。这说明在粉浆浇注样品烧结过程中, SnO_2 完全固溶到了 In_2O_3 的晶格中,即粉浆浇注烧结样品为单相 ITO,最强衍射峰的半高宽值小,表明靶材结晶度良好^[11]。

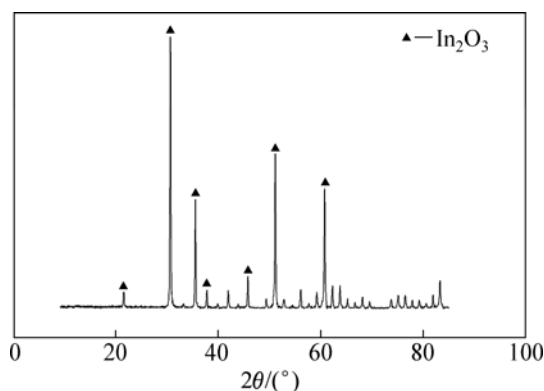


图 6 粉浆浇注 ITO 靶材的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of ITO target material by slip casting

图 7 所示为粉浆浇注 ITO 靶材的 SEM 像。从图 7 中可以看出,粉浆浇注 ITO 靶材晶粒大小在 4~7 μm 范围内,晶粒形状和尺寸均匀,大晶粒少,烧结体的致密度较高,符合高端显示器用靶材的组织结构要求。

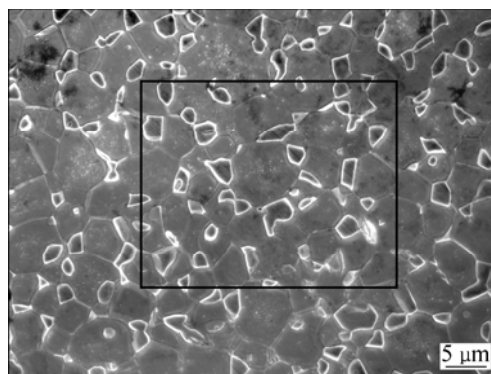


图 7 粉浆浇注 ITO 靶材的 SEM 像

Fig. 7 SEM image of ITO target material by slip casting

通过对图 7 中方框所示区域 In、Sn 和 O 元素分布进行面扫描分析(见图 8),可以看出粉浆浇注 ITO 靶材样品的 In、Sn 和 O 元素分布均匀,未出现在同一区域内有 In 高 Sn 低,或 In 低 Sn 高的现象,符合粉浆浇注制取 ITO 靶材组织均匀的特点。

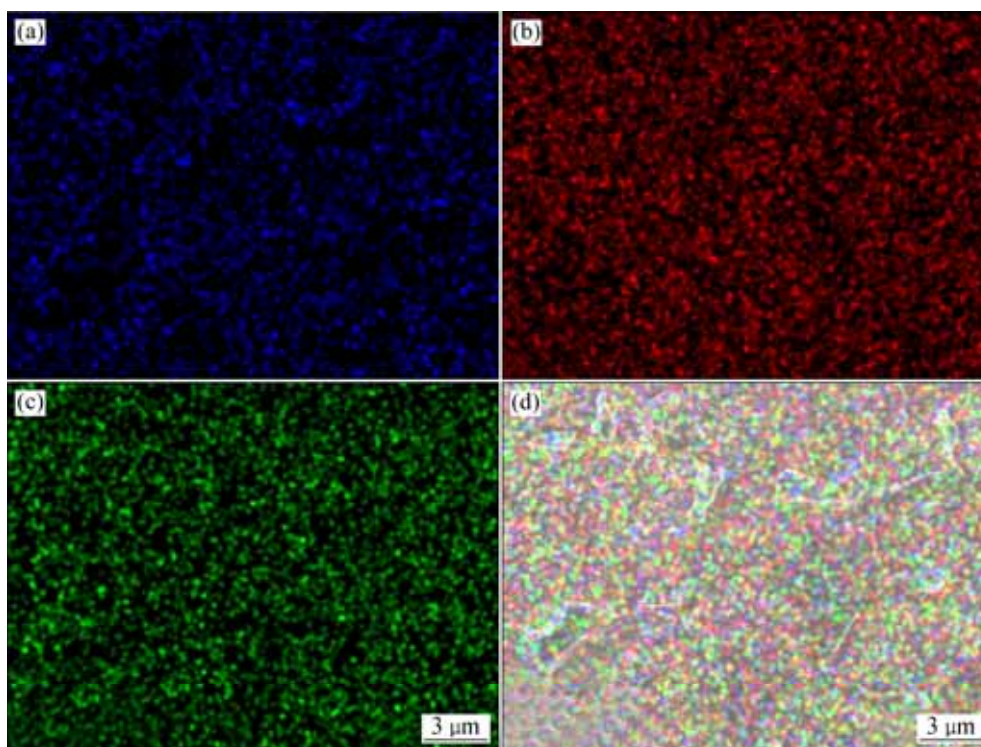


图 8 粉浆浇注 ITO 靶材中 In、Sn 和 O 元素分布分析结果

Fig. 8 Distribution analysis results of In, Sn and O in ITO target material by slip casting: (a) O; (b) In; (c) Sn; (d) In, Sn and O

3 结论

1) 研究不同工艺参数对浆料性能和坯体密度的影响。在 ITO 浆料中加入 0.5% PAA 后, 调节 pH 值为 9, 在固相含量为 70% 的条件下, ITO 浆料表现为牛顿流体, 具有较高的 Zeta 电位, 稳定性最好; 在浇注压力为 1.5 MPa 时, 将浆料注入多孔模具中, 可获得相对密度为 68% 的 ITO 坯体; 对所得 ITO 坯体进行常压烧结, 可制备出相对密度高于 99.5% 的大尺寸 ITO 靶材, 表明该工艺在制备大尺寸、高密度 ITO 靶材方面切实可行。

2) 对粉浆浇注 ITO 靶材 XRD 谱分析表明: ITO 靶材为 SnO_2 完全固溶于 In_2O_3 的单一立方 In_2O_3 结构, 结晶度良好; 微观组织显示靶材晶粒尺寸均匀; 同时, In、Sn 和 O 元素分布均匀, 无元素富集现象。

3) 利用低成本路线的粉浆浇注工艺研制出相对密度高于 99.5% 的高密度 ITO 烧结靶材; 靶材微观组织、结构以及性能都满足高端市场的应用技术要求, 是符合靶材市场需求和技术发展方向的经济工艺路线。

REFERENCES

- [1] 郭伟. ITO 靶材的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
GUO Wei. Preparation and properties of ITO target research[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2009.
- [2] NAM J G, CHIO H, KIM S H. Synthesis and sintering properties of nanosized In_2O_3 -10wt% SnO_2 powders[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 2047–2050.
- [3] STEFAN S, CHRISTOS G A. Pressure slip casting of coarse grain oxide ceramics[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 417–422.
- [4] MEDVEDOVSKI E, SZEPESI C, LIPPENS P. Rotatable magnetrons employ cylindrical sputter targets[J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2010, 30: 93–96.
- [5] LIU C, LIU J, WANG Y. Preparation of indium tin oxide targets with a high density and single phase structure by normal pressure sintering process[J]. Rare Metals, 2011, 30(2): 126–130.
- [6] 冯绪胜. 胶体化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
FENG Xu-sheng. Colloid chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [7] TOHRU S, SUZUKI, TETSUO U, YOSHIO S. Effect of sintering additive on crystallographic orientation in AlN prepared by slip casting in a strong magnetic field[J]. Journal of

- the European Ceramic Society, 2009, 29(12): 2627–2633.
- [8] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平. 聚丙烯酸在纳米 TiO_2 表面吸附行为的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 742–746.
LIU Fu-sheng-cong, XIAO Han-ning, LI Yu-Ping. Polyacrylic acid adsorbed on the surface of TiO_2 behavior[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(4): 742–746.
- [9] KIM B C, LEE J H, KIM J J, TAKAYASU I. Rrapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: Particle size effect[J]. Materials Letters, 2002, 52: 114–119.
- [10] CEM O, OSMAN S. Fabrication of multilayer glassy ceramic filters by fine particle migration during slip casting[J]. Ceramics International, 2010, 36(2): 699–705.
- [11] 王瑞刚, 吴厚政, 陈玉如. 陶瓷浆料稳定分散进展[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(2): 66–70.
WANG Rui-gang, WU Hou-zheng, CHEN Yu-ru. Advances in ceramic slurry stable dispersion[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 17(2): 66–70.
- [12] 周 玉, 武高辉. 材料分析测试技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
ZHOU Yu, WU Gao-hui. Materials analysis and testing technology[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [13] GREGORY O, YOU T, CRISMAN E. Effect of aluminum doping on the high-temperature stability and piezoresistive response of indium tin oxide strain sensors[J]. Thin Solid Films, 2005, 476(2): 344–351.
- [14] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
GUO Shi-ju. Theories of powder sintering[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998.
- [15] 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.
- [16] CHOU C, GUO M, LIU K. Preparation of TiO_2 particles and their applications in the light scattering layer of a dye-sensitized solar cell[J]. Applied Energy, 2012, 92: 224–233.
- [17] DUDEK M, AMASSIAN A, ZABEIDA O, KLEMBERG-SAPIEHA J E, MARTINU L. ion bombardment-induced enhancement of the properties of indium tin oxide films prepared by plasma-assisted reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(16): 4576–4582.

(编辑 陈卫萍)