

# Study on Sintering Behavior of ITO Target

Bingning Liu<sup>1</sup>, Xu Zhao<sup>2</sup>, Benshuang Sun<sup>2\*</sup>, Shicheng Huang<sup>3</sup>, Jie Chen<sup>2</sup>, Guisheng Zhu<sup>4</sup>, Xueyi Zhao<sup>5</sup>, Guangxin Wang<sup>6\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Rare Metals Specialty Materials, Shizuishan Ningxia

<sup>2</sup>Henan Province Industrial Technology Research Institute of Resources and Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan

<sup>3</sup>Luoyang Crystal Union Photoelectric Materials Co., Ltd., Luoyang Henan

<sup>4</sup>School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi

<sup>5</sup>Beijing Jiuzhou Xinke Technology Co., Ltd., Beijing

<sup>6</sup>School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang Henan  
Email: 499516866@qq.com, \*b\_s\_sun@163.com, \*wgx58@126.com

Received: Jul. 16<sup>th</sup>, 2019; accepted: Jul. 29<sup>th</sup>, 2019; published: Aug. 5<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

High-density ITO target was prepared by oxygen-free atmosphere sintering technique. The sintering process of high-density ITO target was studied. The microstructure and secondary structure of ITO target under different sintering conditions were analyzed. The mechanism of sintering densification of high density ITO targets was discussed.

## Keywords

ITO Target, Normal Pressure Sintering, Densification, Microstructure, Second Phase Structure

# ITO靶材烧结行为研究

刘秉宁<sup>1</sup>, 赵旭<sup>2</sup>, 孙本双<sup>2\*</sup>, 黄誓成<sup>3</sup>, 陈杰<sup>2</sup>, 朱桂胜<sup>4</sup>, 赵学义<sup>5</sup>, 王广欣<sup>6\*</sup>

<sup>1</sup>稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏 石嘴山

<sup>2</sup>郑州大学, 河南省资源与材料工业技术研究院, 河南 郑州

<sup>3</sup>洛阳晶联光电材料有限责任公司, 河南 洛阳

<sup>4</sup>桂林电子科技大学, 材料科学与工程学院, 广西 桂林

<sup>5</sup>北京九州新科科技有限公司, 北京

<sup>6</sup>河南科技大学, 材料科学与工程学院, 河南 洛阳  
Email: 499516866@qq.com, \*b\_s\_sun@163.com, \*wgx58@126.com

收稿日期: 2019年7月16日; 录用日期: 2019年7月29日; 发布日期: 2019年8月5日

\*通讯作者。

## 摘要

本文采用氧气氛无压烧结技术制备了高密度ITO靶材,对高密度ITO靶材的烧结过程进行了研究,分析了不同烧结条件下ITO靶材的微观组织和二次相结构,探讨了高密度ITO靶材的烧结致密化机理。

## 关键词

ITO靶材, 无压烧结, 致密化, 微观组织, 二次相结构

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

作为磁控溅射的阴极材料,ITO靶材的密度和微观结构是衡量靶材的重要指标[1][2],高密度可以增强靶材的抗刻蚀能力和溅射的稳定进行,有助于提高靶材利用率和溅射薄膜的性能,而均匀的显微组织和相结构可以改善溅射薄膜各区域的均一性[3][4]。为了获得高致密、显微组织均匀的ITO靶材,研究者尝试采用热压烧结、热等静压烧结、微波烧结等致密化技术,已经制备出相对密度超过99.5%的烧结体,但这些技术无一例外的受设备尺寸、生产成本、产品性能等因素制约难以满足TFT-LCD用高性能溅射靶材的技术要求[5][6]。氧气氛烧结法与上述技术相比具有工艺简单、烧结气氛可控、成本较低、可制备大尺寸靶材等优势,因此而受到研究者的广泛关注[7]。

采用氧气氛无压烧结法制备ITO靶材,其致密化程度主要受原料性能、成型工艺及烧结条件等因素的影响。纳米粉体由于具有大的比表面积,可以显著降低烧结温度、提高烧结活性;成型坯体密度的提高可以减少烧结过程中的收缩变形;氧气氛无压烧结可以有效抑制高温下 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 的分解,有利于获得高致密度ITO烧结体。王玥等[8]以粒径30nm左右的ITO粉为原料,在400MPa下模压成型,在氧气氛下1550℃烧结5h得到相对密度在99%以上的烧结体。

研究表明:以ITO粉或 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 混合粉为原料,采用烧结法制备ITO靶材,当 $\text{SnO}_2$ 含量超过6.48wt%后高温下会有 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 第二相出现[9],但目前关于含10wt% $\text{SnO}_2$ 的ITO靶材微观组织的研究主要集中在晶粒尺寸及断口形貌的分析,而对烧结过程中第二相的特征及分布规律少有报道。因此,深入研究烧结法ITO靶材的微观组织及各物相的分布规律具有重要意义。

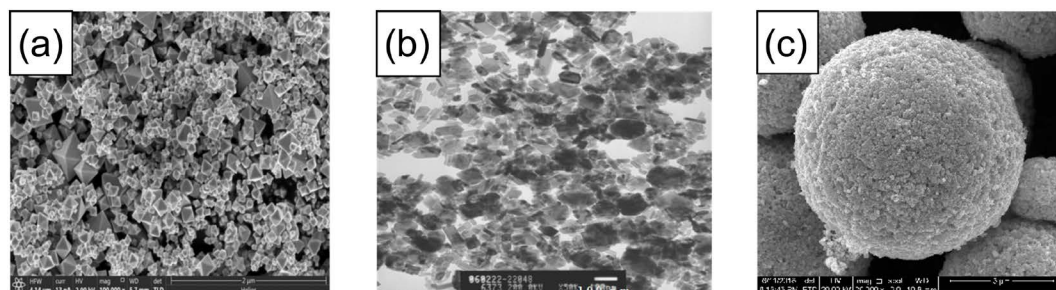
本研究采用氧气氛烧结技术制备ITO靶材,对ITO靶材的烧结行为进行了研究,分析了不同烧结条件下ITO靶材的微观组织,探讨了ITO纳米粉体的烧结致密化机制。

## 2. 实验

粉末处理: $\text{In}_2\text{O}_3$ (4N5)粉末、 $\text{SnO}_2$ (4N)粉末,按照 $\text{In}_2\text{O}_3$ : $\text{SnO}_2$ 为90:10(wt%)两种组成比例进行称量配料,加入定量去离子水(电阻率 $>10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )和分散剂,配成水性料浆,以氧化铝球为研磨球,在高能球磨机中进行化学分散和机械研磨2~4hr,控制混合粉体的比表面积 $8\sim10\text{m}^2/\text{g}$ ,随后进行喷雾造粒预处理。氧化铟和氧化锡单体粉以及预处理后的ITO粉体形貌见图1。

ITO分散料浆雾化造粒,得到具有良好流动性的ITO粉末,装入钢制模具,以60~80MPa模压成型,

再经 280 MPa 冷等静压进行二次压制, 得到  $\Phi 105 \times 10.5$  mm、相对密度 60%~65% ITO 素坯(理论密度:  $7.155 \text{ g/cm}^3$ )。坯体经脱水脱脂, 在不同温度和气氛条件下, 研究烧结工艺对靶材烧结行为的影响。



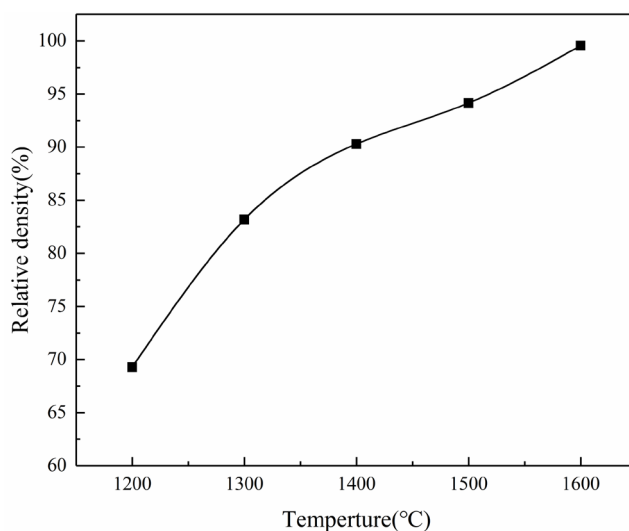
**Figure 1.** Morphology of monomer powder and ITO powder (a)  $\text{In}_2\text{O}_3$  powder; (b)  $\text{SnO}_2$  powder; (c) ITO powder  
**图 1.** 单体粉和 ITO 粉体形貌(a)  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末; (b)  $\text{SnO}_2$  粉末; (c) ITO 粉末

ITO 粉末的形貌、腐蚀之后的靶材晶粒和断口形貌通过美国 FEI 公司生产的 Quanta250FEG 型扫描电子显微镜(SEM)来观察。ITO 粉末及 ITO 靶材的相结构使用 Lab XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD)来表征。靶材的实际密度通过阿基米德原理测量, 相对密度通过实际密度和理论密度( $7.155 \text{ g/cm}^3$ )之比确定。在对靶材样品研磨和抛光后, 分别在  $1200^\circ\text{C}$  空气中热蚀 1 h 及在 HCL 和  $\text{HNO}_3$  混合酸溶液中腐蚀 8 min。对于每个靶材样品, 通过统计法得到平均晶粒尺寸。通过能谱仪(EDS)测量靶材中各点的元素含量。通过 EPMA-1720 Series 型电子探针测试靶材的元素分布情况。

### 3. 结果与讨论

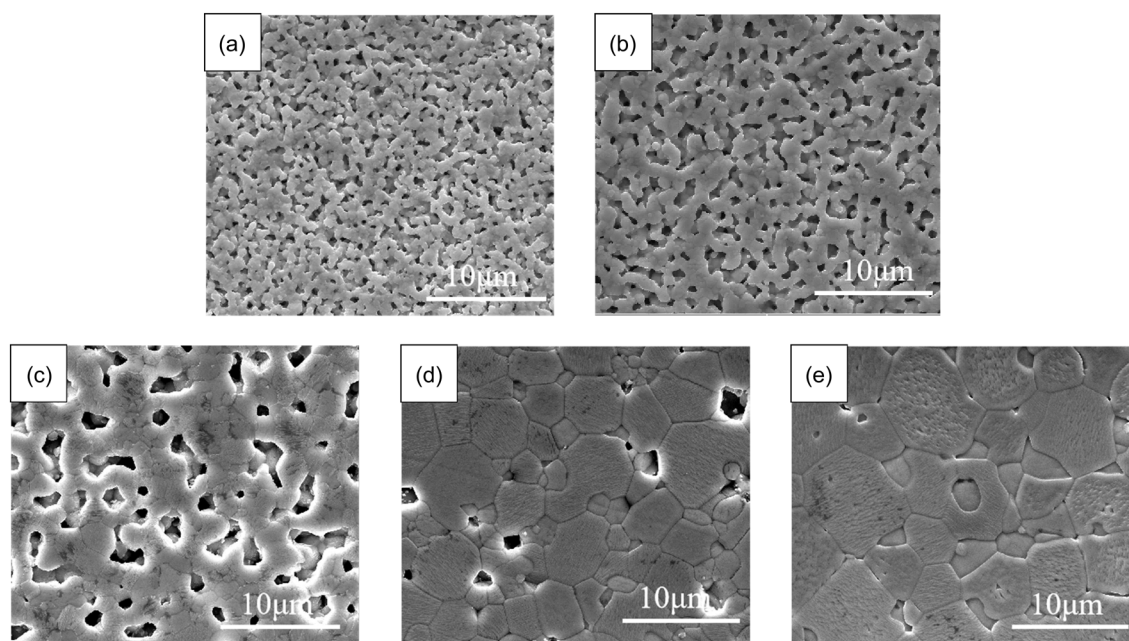
#### 3.1. ITO 靶材坯体的烧结致密化过程

图 2 为 ITO 生坯在其它烧结条件相同时, 不同烧结温度下烧结所得 ITO 靶材的相对密度。从图中可以看出 ITO 生坯有两个明显的致密化阶段, 第一阶段是  $1200^\circ\text{C}$ ~ $1300^\circ\text{C}$  的快速致密化过程, 此阶段靶材的相对密度从 69.28% 增加到 83.19%, 第二阶段是  $1300^\circ\text{C}$ ~ $1600^\circ\text{C}$  的缓慢致密化过程, 此阶段靶材的相对密度从 83.19% 增加到 99.05% 左右, 增长幅度较第一个阶段大幅下降。



**Figure 2.** Relative density of ITO targets at different sintering temperatures  
**图 2.** 不同烧结温度下 ITO 靶材的相对密度

图 3 是不同烧结温度下所得 ITO 靶材经过磨抛且热腐蚀后的表面微观形貌, 从图 3(a)可以看出烧结温度在 1200℃时, 靶材内已经明显出现由晶粒孔洞形成的网络状结构, 并且部分孔洞已出现闭合现象, 此时晶粒尺寸只有 0.6~0.8  $\mu\text{m}$ 。随着烧结温度的升高, 靶材中的孔洞开始闭合并且逐渐消失, 如图 3(d)所示烧结温度为 1500℃时靶材内部只有部分孤立的孔洞存在, 此时靶材内晶粒按尺寸大小可分为两类, 大晶粒平均尺寸约为 5  $\mu\text{m}$  左右, 小晶粒平均尺寸 1.5  $\mu\text{m}$  左右, 小晶粒一般位于多个大晶粒的交界处。如图 3(e)所示当烧结温度升高到 1600℃时, 在靶材表面已经基本没有孔洞出现, 且可以明显看出晶粒尺寸进一步长大, 晶粒表面完整无裂痕, 晶粒间角度约 120°, 这表明晶粒完全长大。ITO 粉末在烧结过程中在 1200℃以下时粉末颗粒之间已经开始接触形成烧结颈, 此阶段由于主要是粉末颗粒开始接触形成烧结颈, 对密度的提高不明显, 随着烧结温度上升, 颗粒之间形成连通的网格结构且烧结颈扩大, 烧结过程处于中期阶段, 该阶段起主要作用的传质机制是最易发生的表面扩散, 致密化程度大幅增加。当烧结温度高于 1400℃时烧结过程进入后期阶段, 该阶段的主要传质机制是晶界扩散和体积扩散, 其主要通过消除孤立孔隙来促进致密化, 此时, 烧结体缓慢收缩致密化速度变缓, 晶粒生长速率相对增加, 靶材中的孔洞数量减少且主要分布于三晶或多晶交界处。

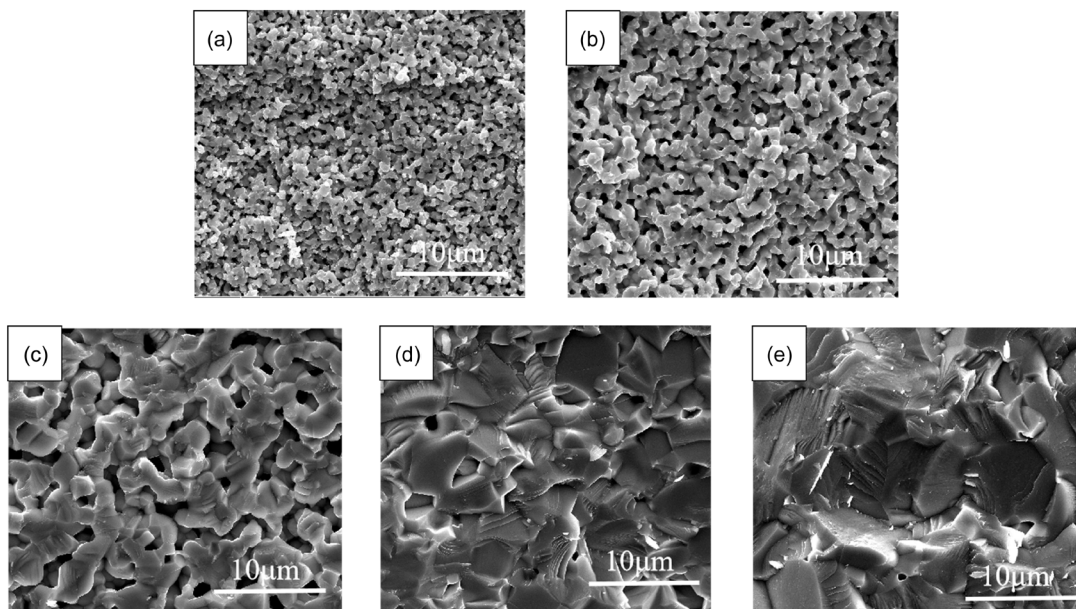


**Figure 3.** Surface topography of ITO target at different sintering temperatures (a) 1200℃; (b) 1300℃; (c) 1400℃; (d) 1500℃; (e) 1600℃

**图 3.** 不同烧结温度下 ITO 靶材的表面微观形貌(a) 1200℃; (b) 1300℃; (c) 1400℃; (d) 1500℃; (e) 1600℃

图 4 是不同烧结温度下 ITO 靶材断口的微观形貌。从图 4(a)、图 4(b)可以明显看出当烧结温度较低时, ITO 靶材内部存在大量连通和封闭的孔洞, 当温度升高到 1400℃时, 孔洞的数量急剧减少。随着烧结温度进一步升高到 1500℃时, 开孔全部消失, 只剩下少量的闭孔存在且孔径尺寸明显变小, 说明提高烧结温度可以促进靶材孔洞收缩。当温度升高到 1600℃时, 在靶材断面基本看不到孔洞且发生明显的穿晶断裂。当烧结过程进入后期时, 靶材中的连通孔隙逐渐形成独立的闭孔, 孔洞收缩并通过体积或者晶界扩散的方式排出。根据粉末烧结理论[10]可知, 在烧结后期, 孔洞是否能够排出取决于和晶界之间的相对运动速度, 当晶界运动速度较快时, 会发生孔洞和晶界脱钩现象, 此时, 孔洞将会一直留在烧结体的内部无法排出, 将对靶材的致密化产生较大的影响。



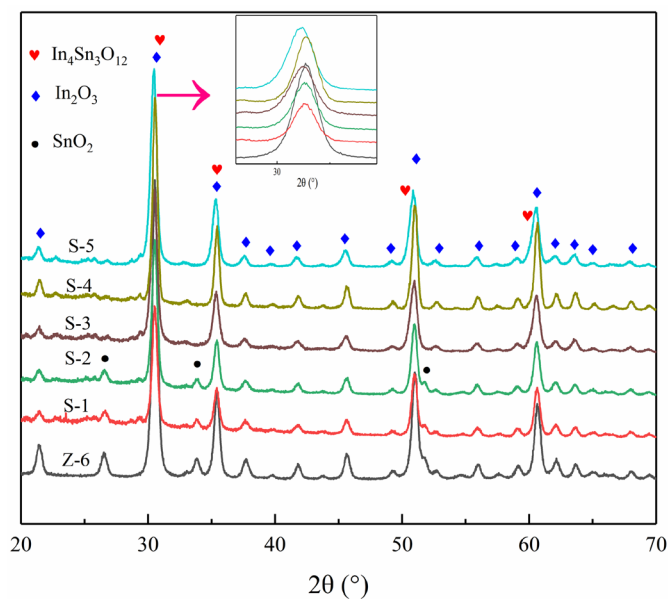


**Figure 4.** Fracture microscopic morphology of ITO target at different sintering temperatures (a) 1200°C; (b) 1300°C; (c) 1400°C; (d) 1500°C; (e) 1600°C

**图 4.** 不同烧结温度下 ITO 靶材的断面微观形貌(a) 1200°C; (b) 1300°C; (c) 1400°C; (d) 1500°C; (e) 1600°C

### 3.2. ITO 靶材相组成的研究

图 5 为不同烧结温度下 ITO 靶材的 X 射线衍射图。从图可以看出当烧结温度为 1200°C 和 1300°C 时，ITO 靶材中还存在明显的  $\text{SnO}_2$  衍射峰，说明此时  $\text{SnO}_2$  还没有与  $\text{In}_2\text{O}_3$  发生固溶反应；当烧结温度达到 1400°C 后，ITO 靶材中除了立方  $\text{In}_2\text{O}_3$  相，还发现了二次相的衍射峰。



**Figure 5.** XRD patterns of ITO targets at different sintering temperatures Z-6: ITO Powder; S-1: 1200°C; S-2: 1300°C; S-3: 1400°C; S-4: 1500°C; S-5: 1600°C

**图 5.** 不同烧结温度下 ITO 靶材的 XRD 图 Z-6: ITO 粉末; S-1: 1200°C; S-2: 1300°C; S-3: 1400°C; S-4: 1500°C; S-5: 1600°C

且所有温度下靶材的  $\text{In}_2\text{O}_3$  相的衍射峰相较于标准的  $\text{In}_2\text{O}_3$  衍射峰向小角度发生偏移现象, 温度越高, 向小角度方向的偏移越明显, 发生该现象的原因是因为  $\text{Sn}^{4+}$  以置换原子的方式进入  $\text{In}_2\text{O}_3$  的晶格形成  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  固溶体, 固溶体会导致 ITO 发生晶格畸变导致衍射峰相较于标准 PDF 卡片发生偏移, 当烧结温度越高时,  $\text{SnO}_2$  与  $\text{In}_2\text{O}_3$  的固溶程度越高, 衍射峰向小角度的偏移量就会越大。此外, 因为立方  $\text{In}_2\text{O}_3$  相的三强峰在向小角度偏移后与  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  的三强峰角度极为接近, 都是萤石衍生结构, 所以  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相的特征衍射峰在图中无法与  $\text{In}_2\text{O}_3$  衍射峰进行明显区分。此外, 从图可以看出烧结温度越高时 ITO 靶材的衍射峰变得更窄且尖锐, 这表明温度越高时, ITO 靶材的结晶性越好。

为进一步证实二次相的出现, 如图 6 所示对  $1600^\circ\text{C}$  下烧结的 ITO 靶材抛光后进行酸腐蚀出其晶粒, 选择任意的粗晶粒和细晶粒进行线扫描。从图 6 中可以清楚看到在细晶粒区出现明显的 In 元素的降低和 Sn 元素的明显升高现象, 这表明粗晶和细晶是两种不同的相。

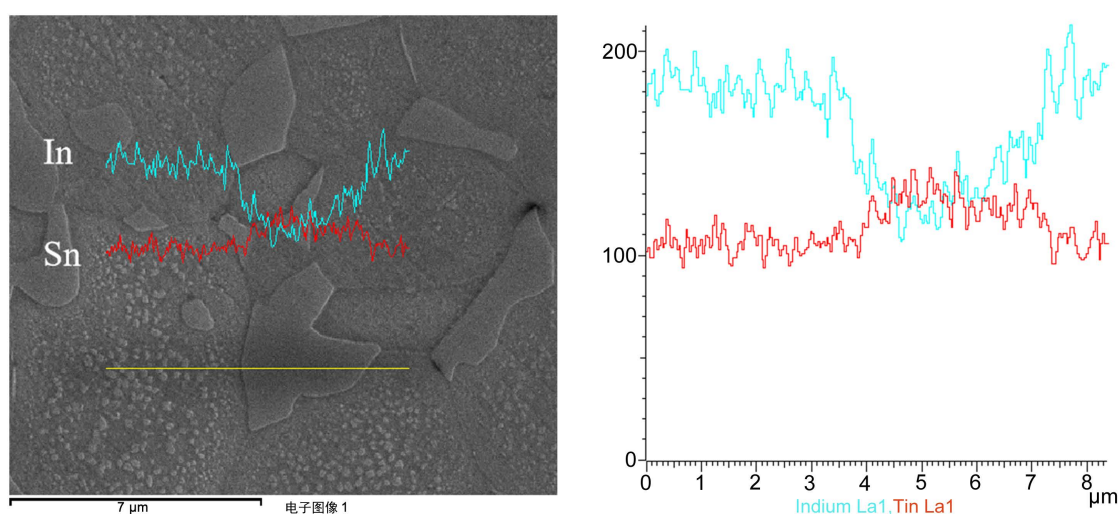


Figure 6. Line scan of ITO target at sintering temperature of  $1600^\circ\text{C}$

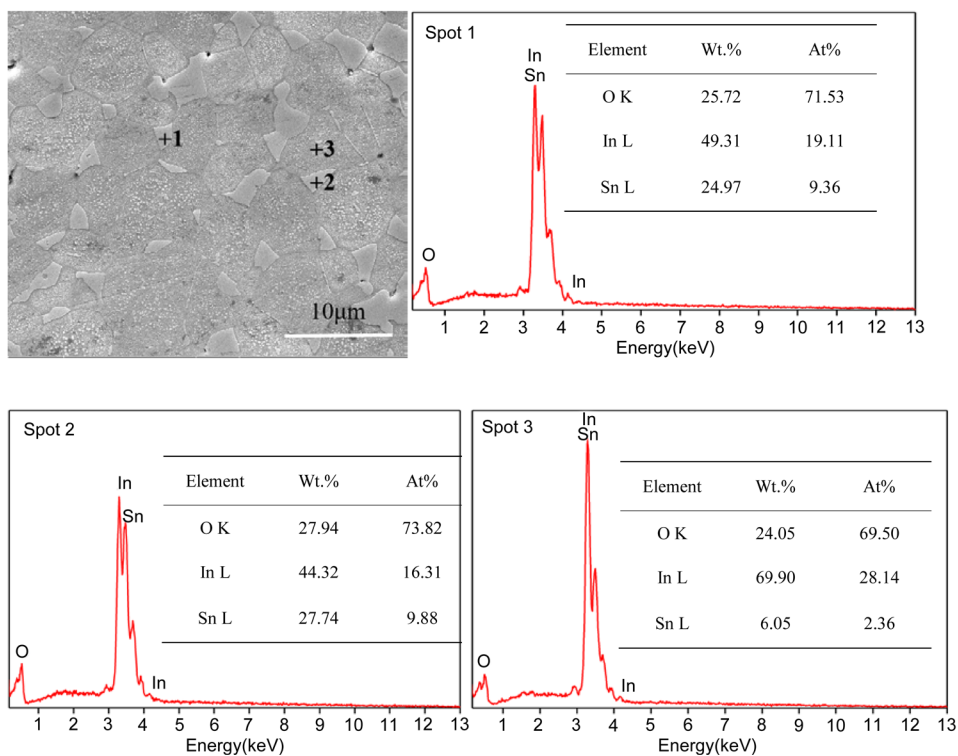
图 6. 烧结温度为  $1600^\circ\text{C}$  时 ITO 靶材的线扫描图

如图 7 所示, 对  $1600^\circ\text{C}$  下烧结靶材的不同区域进行 EDS 分析得到靶材内部晶粒的元素含量。点 1 和点 2 的位置位于小晶粒的中心, 点 3 的位置位于大晶粒的中心部分, 从分析结果可以看到在点 1 和点 2 出的 Sn 元素含量远远高于点 3, 而 In 含量则恰恰相反。结合上述 XRD、线扫描分析和 EDS 结果可以断定靶材中有二次相的存在, 大晶粒为  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  相, 三个或多个大晶粒交界处的高 Sn 含量的小晶粒为  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相。

此外根据 Heward W J [11] 等人的研究表明, 通过  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  的伪二元相图可以看出, 随着烧结温度的升高,  $\text{SnO}_2$  的固溶度随之增加, 在  $1600^\circ\text{C}$  时达到 12.2 mol%, 换算成质量分数仅为 7.01 wt%, 远远小于在 ITO 粉末中的 17mol% 的固溶度, ITO 靶材处在  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  的两相共存区, 所以含 10 wt%  $\text{SnO}_2$  的 ITO 粉末在经高温烧结过后必定会存在一定量的  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相。通过计算可知  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相的理论密度为  $7.30\text{ g/cm}^3$  大于 ITO 的理论密度  $7.155\text{ g/cm}^3$ , 所以, 当靶材内  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相含量增加时, 使得 ITO 靶材的致密度增加。

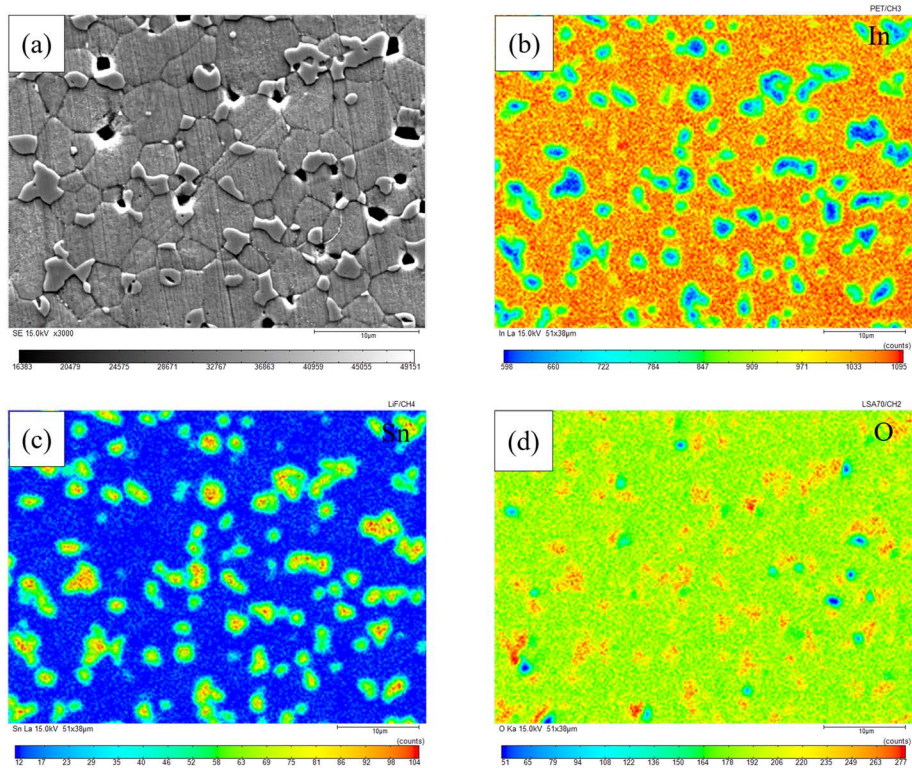
### 3.3. ITO 靶材元素分布

为了进一步了解 ITO 靶材中各组成相的分布情况, 对靶材研磨抛光后酸腐蚀后进行元素的 Mapping 分析。图 8 和图 9 分别是  $1500^\circ\text{C}$  和  $1600^\circ\text{C}$  下通过 EPMA 测得 In、Sn、O 三种元素的分布。



**Figure 7.** EDS analysis of ITO targets at sintering temperature of 1600°C

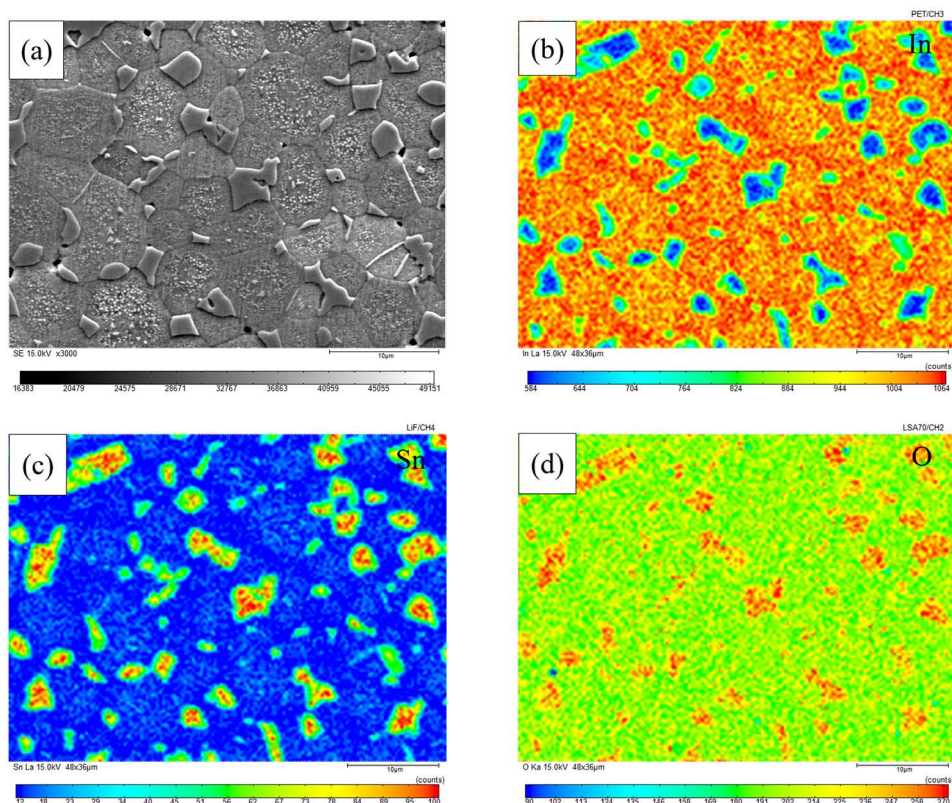
**图 7.** 烧结温度为 1600°C 时 ITO 靶材的 EDS 分析



**Figure 8.** Electron probe analysis of target at sintering temperature of 1500°C

**图 8.** 烧结温度 1500°C 时靶材的电子探针分析





**Figure 9.** Electron probe analysis of target at sintering temperature of 1600°C  
**图 9.** 烧结温度 1600°C 时靶材的电子探针分析

从图 8 和图 9 可以明显看出两种不同烧结温度下靶材由两种尺寸差别较大的晶粒所组成，由上节分析可知大晶粒为主相  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  相，小晶粒为  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相，经过计算可知当烧结温度为 1500°C 时， $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相的平均晶粒尺寸约 1.3  $\mu\text{m}$ ， $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  相的平均晶粒尺寸约 4.4  $\mu\text{m}$ ，当烧结温度为 1600°C 时， $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相的平均晶粒尺寸约 1.7  $\mu\text{m}$ ， $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  相的平均晶粒尺寸约 5.2  $\mu\text{m}$ ，并且大部分  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相的形貌从平直的三角形变为弯曲的多边形，说明烧结温度不仅影响晶粒尺寸，而且影响第二相粒子形貌，这与 Mei Fangsheng [12] [13] 等人的研究结果基本一致。Mapping 扫描结果显示靶材内部元素分布并不均匀，主相中的 In 元素的含量比二次相中的要高，且主相与二次相的晶粒交界处存在 In 元素的过渡层。在主相晶粒内部的 In 元素分布不均匀，出现一部分低 In 含量的小区域，越靠近晶界 In 元素的含量越高，这些主相晶粒内部的低 In 区是由于主相的过饱和固溶体析出所产生的富 Sn 相，其次，随着烧结温度的增加，粗晶粒中的富 Sn 颗粒明显增加如图 8(b)、图 9(b) 所示，这说明随着烧结温度的升高， $\text{SnO}_2$  在  $\text{In}_2\text{O}_3$  中的溶解度进一步增加，这与 XRD 衍射峰的结果相吻合。 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  相晶粒出现明显的 Sn 元素富集现象，且沿主相晶粒边缘处出现 Sn 元素的沿晶界的带状降低区如图 8(c)、图 9(c) 所示。

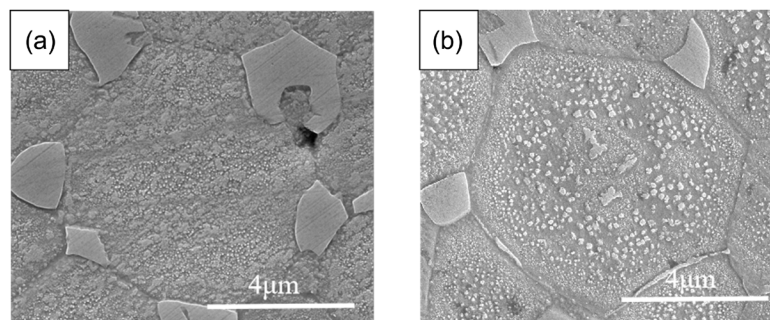
O 元素在小晶粒处出现明显的富集现象，这是和  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相中 O 元素所占的比例比主相  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  中高相吻合。这与侯俊峰 [14] 等人通过 TEM 微区分析的研究结果基本一致。

### 3.4. 富 Sn 析出相分布的规律及其形成机制

图 10 是不同烧结温度下  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  晶粒中富 Sn 析出相粒子的扫描照片，从图中可以明显看出  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  晶粒中间部分富 Sn 粒子尺寸较大且分布较为稀疏，离晶界距离越近时，富 Sn 粒子越密集且尺寸越小，在沿晶界处有明显的无析出带出现。随着烧结温度的升高，可以发现富 Sn 粒子的尺寸和相互之间的距离明

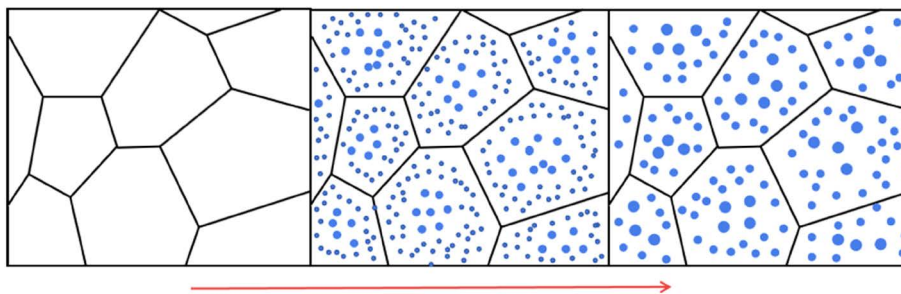


显增大，沿晶界的无析出带宽度增加。和图 8(b)、图 9(b)结合可知，沿晶界处的 In 元素含量最高，正好对应该无析出带。导致该现象出现的原因是，晶界附近的扩散通道一般由晶格畸变和一些其它的缺陷提供，靠近晶界处的氧化锡会向晶界处移动并形成稳定的  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相，且因为较短的迁移距离使该范围内氧化锡含量快速降低，形成该无析出带。烧结温度越高，扩散进行的速度越快，无析出带宽度越宽越明显。



**Figure 10.** Sn-rich phase precipitated particles in  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Sn grains at different sintering temperatures (a) 1500°C; (b) 1600°C  
**图 10.** 不同烧结温度下  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Sn 晶粒中富 Sn 相析出粒子(a) 1500°C; (b) 1600°C

富 Sn 析出相在  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Sn 晶粒中是以均匀形核的方式析出，和在晶界处形成的  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相晶体结构不相同，富 Sn 析出相的晶体结构是立方结构并且通过 XRD 并未检测到该相的出现，造成该现象的原因有两个：1) 富 Sn 析出相粒子的物相结构与 ITO 靶材的立方  $\text{In}_2\text{O}_3$  的结构极为接近；2) 该相含量极低通过 XRD 检测不出。从图 10 可以看出富 Sn 粒子在主相中是普遍存在且所占范围不少，这表明富 Sn 粒子是一种和 ITO 晶格结构相似度极高的一种析出相。当  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Sn 晶粒内的过饱和  $\text{SnO}_2$  相开始析出时会和周边的  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Sn 形成新相，此相与多晶交界处的二次相  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相比稳定性不同的原因是  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  相和主相一样都具有较高的界面能，相变的驱动力大于晶界处，所以新相是和主相  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Sn 具有相同的晶体结构和化学组份的中间相，该相的自由能高于二次相而小于主相是一种亚稳定相。富 Sn 析出粒子在主相中发生形核后的长大机制是 Ostwald 机制，其机理是由于毛细作用，小尺寸粒子周围的母相浓度会高于大尺寸粒子，两者间会产生一定的浓度梯度导致  $\text{SnO}_2$  向低浓度区扩散，为大颗粒继续长大提供成分，小颗粒不断溶解并在大颗粒表面析出。因为  $\text{SnO}_2$  过饱和浓度和其生长驱动力的不同，在主相晶粒中间位置析出的富 Sn 颗粒间距和尺寸较大，而近主相晶界处的析出颗粒间距和尺寸较小。该相的长大过程如图 11 所示。



**Figure 11.** Formation and growth mechanism of Sn-rich particles in the main phase  
**图 11.** 主相中富 Sn 颗粒的形成及长大机制

### 3.5. ITO 靶材烧结致密化机理

ITO 属极难完全致密化材料，微小孔隙率会导致后续玻璃镀膜的“中毒”现象。研究证明：ITO 靶材烧结遵循 Coble 固相烧结理论三个阶段：即烧结初期、烧结中期和烧结后期。如果致密的坯体是由

大量细分颗粒形态密堆积的形式存在, 考虑到细分粉体本征地具有发达的颗粒表面, 与同质量的未细分粉体密堆积系统相比前者具有过剩的表面能必然处于一个高能状态。固相烧结过程中系统过剩的表面能充当着本征热力学驱动力, 在该力的作用下颗粒系统烧结成为一个致密的晶体向低能状态过渡。因此烧结的主要驱动力是体系的表面能(表面积)降低, 与此同时系统界面能(界面面积)的增加是烧结致密化的阻力, 故总的致密化的推动力为[12]:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_i = \gamma_s dA_s + \lambda_i dA_i \quad (1)$$

这里,  $\Delta G$  是体系的总自由能、表面能和界面能的变化,  $\gamma_s$  和  $\gamma_i$  分别为表面张力和界面张力。As 和 Ai 分别为比表面积和比界面面积。对于上述模型, 结合致密化其物质迁移的驱动力有两种: 其一, 颈部弯曲表面引起本征 Laplace 应力; 其二, 由于颈部和它连接的两个颗粒在化学组成上存在质的差异, 在此基础上建立起化学位梯度。

在烧结初期假设坯体具有理想烧结的密堆积结构, 伴随烧结的进行, 温度的升高, 在有  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  直接接触共同参与烧结的区域首先形成了烧结颈。这是因为: ITO 靶材烧结为固相烧结, 其烧结过程中物质的传输机制以扩散为主。其瓶颈形成的推动力主要是两颗粒间瓶颈形成的化学势  $\Delta\mu$  [15]。

随着烧结的进行, 相邻的 ITO 颗粒间形成烧结颈。而此时, 在单相颗粒接触区还没有形成烧结颈。温度继续升高, 单相颗粒接触区的烧结颈开始形成生长。与  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  直接接触的“复相区”不同的是: “单相区”瓶颈形成的推动力不再是两相熔点差异引起的化学势, 而是颗粒粒径差异, 即烧结颗粒颈部弯曲表面引起本征 Laplace 应力。同一颗粒内部和“单相区”不同颗粒间的物质传输关系可由下式表示:

$$\Delta\mu_c = \gamma_s \Omega \left[ \left( \frac{1}{\gamma_{li}} + \frac{1}{\gamma_{lii}} \right) - \left( \frac{1}{\gamma_{2i}} + \frac{1}{\gamma_{2ii}} \right) \right] \quad (2)$$

进入烧结中期后, 颗粒开始黏结、颈部扩大、晶界面广泛形成, 但气孔由不规则形状逐渐变成由三个颗粒包围的圆柱形管道, 气孔相互连通形成网络, 而颗粒间的界面仍是相互孤立而不形成连续网络, 晶粒正常生长。大部分的致密化过程和部分的显微结构发展产生于这一阶段。考虑到烧结中期气孔相互连通而晶界是相互孤立的, 所以其物质传输机制不可能靠晶界扩散, 而是表面扩散、体积扩散。而表面扩散往往是各种扩散方式中最易发生的, 因此, 烧结中期物质的传输扩散机制很可能仍以表面扩散为主, 其有效扩散系数表示为:

$$D_{\text{eff}} = D_s \pi D \omega_s / \pi D^2 + D_v = D_s \omega_s / D + D_v \quad (3)$$

在未进入烧结中期时,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  直接接触的复相区早已形成了正常的 ITO 晶粒, 由于表面扩散作用使其更容易和周围的相对较小的颗粒形成烧结颈。因此, 进入烧结中期后, 当其它区域的颗粒完成气孔排除时, 这两个区域的大晶粒则在大肆的“吞食”小颗粒。因为两者之间的粒径相差悬殊, 即化学位梯度较大, 故“吞食”速率较快, 其间的气孔来不及排出而滞留在大晶粒内部, 在烧结后气孔进一步圆化。

随着烧结过程中气孔变成孤立而界面开始形成连续网络, 烧结进入第三阶段即烧结后期。在这一阶段孤立的气孔常位于两晶粒的界面, 三晶粒间的界线或多晶粒的结合点处, 也可能被包裹在晶粒中, 烧结后期致密化速率明显减慢, 晶粒生长较迅速。烧结后期气孔变成孤立而晶界相互连通形成网络, 所以这时的气孔排除仅能通过晶界或体积扩散实现; 晶粒则通过晶界移动生长。

在烧结后期, 孔隙的消除与二次晶粒的长大均通过晶界扩散和体积扩散实现, 因此致化速率降低。1600℃时  $\text{In}_2\text{O}$  与  $\text{SnO}$  在氧气氛下的分压仅为 1.5 Pa 和 74.6 Pa [16], 所以蒸发与凝聚机制对烧结过程影响很小。此时晶界上原子排列疏松混乱, 是气孔(空位源)通向烧结体外的主要扩散通道, 同时也是溶质偏聚极易发生的区域。

这种分布情况下体系的吉布斯自由能为:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (4)$$

如果  $G < 0$ , 体系中溶质原子混乱的分布于晶粒内, 在过冷却或过饱和条件下, 溶质原子充当着“晶核”系统便会出现析晶现象, 系统通过形成新的界面使体系的自由能增加。

#### 4. 结论

1) 靶材的致密化程度随着烧结温度的升高而不断提高, 在 1600℃时相对密度达到 99.05%。晶粒尺寸随着温度的升高而变大, 断口的孔洞随着温度的升高而减少。

2) XRD 分析结果表明从 1400℃开始靶材中的 SnO<sub>2</sub> 相消失, 而二次相 In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 出现, 通过线扫描及 EPMA 进一步证实靶材中确实存在二次相 In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>。大小晶粒中元素分布并不均匀, 大晶粒内 In 元素浓度比小晶粒内的浓度高, 且在与小晶粒交界处存在一定厚度的 In 元素浓度过渡层。

3) 本文对 ITO 靶材的烧结机理进行简要阐述, 分析了靶材烧结过程三个阶段的扩散和传质等现象。

#### 参考文献

- [1] Omata, T., Kita, M., Okada, H., *et al.* (2006) Characterization of Indium-Tin Oxide Sputtering Targets Showing Various Densities of Nodule Formation. *Thin Solid Films*, **503**, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.09.200>
- [2] Nadaud, N., Nan, M. and Boch, P. (1994) Sintering and Electrical Properties of Titania- and Zirconia-Containing In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO) Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **77**, 843-846. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05376.x>
- [3] Sato, Y., Taketomo, M., Itom N., *et al.* (2008) Study on Early Stages of Film Growth for Sn Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Deposited at Various Substrate Temperatures. *Thin Solid Films*, **516**, 5868-5871. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.044>
- [4] Kim, B.C., Lee, J.H., Kim, J.J., *et al.* (2005) Densification of Nanocrystalline ITO Powders in Fast Firing: Effect of Specimen Mass and Sintering Atmosphere. *Materials Research Bulletin*, **40**, 395-404. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.006>
- [5] 岳坤. 高密度 ITO 靶材烧结方法及发展趋势[J]. 现代技术陶瓷, 2011(4): 20-23.
- [6] Xu, W., Liu, Y., Chen, B., *et al.* (2013) Nano-Inclusions: A Novel Approach to Tune the Thermal Conductivity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 17595-17600. <https://doi.org/10.1039/c3cp52942h>
- [7] Hou, J.-F., Zhou, K.-C., Li, Z.-Y., Gan, X.-P., Sun, B.-S. and Jiang, H. (2014) Magnetron Sputtering Behavior of Sn-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Target. *Journal of Advanced Microscopy Research*, **9**, 239-243. <https://doi.org/10.1166/jamr.2014.1216>
- [8] 王玥, 刘家祥, 刘宸. 成型工艺对烧结法制备 ITO 靶材的影响[J]. 有色金属, 2010, 62(4): 30-33.
- [9] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [10] Heward, W.J. and Swenson, D.J. (2007) Phase Equilibria in the Pseudo-Binary In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> System. *Journal of Materials Science*, **42**, 7135-7140. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1569-y>
- [11] Mei, F., Yuan, T., Li, R., *et al.* (2018) Effects of Particle Size and Dispersion Methods of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> Mixed Powders on the Sintering Properties of Indium Tin Oxide Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **15**, 89-100. <https://doi.org/10.1111/ijac.12790>
- [12] Mei, F., Qin, K., Yuan, T., *et al.* (2017) Effects of Oxygen Flow Velocity on the Sintering Properties of ITO Targets. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, **28**, 14711-14719. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7339-y>
- [13] 侯俊峰. ITO 靶材的胶态成形烧结及溅射性能的研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2015.
- [14] Kim, S.M., Lee, J.H. and Kim, J.J. (2007) Reaction-Sintering Behavior of Nanocrystalline Indium tin Oxide with Varying SnO<sub>2</sub> Content and Particle Size. *Scripta Materialia*, **56**, 293-296. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.10.006>
- [15] Leite, E.R., Cerri, J.A., Longo, E., *et al.* (2001) Sintering of Ultrafine Undoped SnO<sub>2</sub> Powder. *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 669-675. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00250-8)
- [16] 李晏平, 刘志宏, 李玉虎, 等. 烧结气氛和温度对 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 及其混合粉烧结行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 221-228.



### 知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；  
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)