

氧化物靶材的制备及研究进展

付钰斌, 宁洪龙, 邹文昕, 吴振宇, 张康平, 郭晨潇, 刘丁荣, 侯明玥, 姚日晖*, 彭俊彪
(华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 高分子光电材料与器件研究所, 广东 广州 510641)

摘要: 氧化物靶材是一种关键性镀膜基材, 主要用于磁控溅射制备 TFT 薄膜, 并将其应用于晶体管等器件中透明电极、半导体沟道层, 同时也广泛应用于显示面板领域。为满足高性能器件对薄膜的要求, 氧化物靶材逐渐向高致密、大尺寸、异形化方向发展。以显示行业中氧化物靶材作为重点, 介绍了氧化物靶材制备流程, 主要从素坯成型、烧结工艺两个角度对氧化物靶材进行总结, 分析了烧结工艺对靶材参数与溅射薄膜电阻率、光学透射率及粗糙度等方面的影响, 最后阐述了国内外氧化物靶材市场的现状及发展趋势。

关键词: 氧化物; 溅射靶材; 成型; 烧结; 薄膜

中图分类号: TN304.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)03-0362-07

引文格式: 付钰斌, 宁洪龙, 邹文昕, 等. 氧化物靶材的制备及研究进展[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(3): 362-368.

FU Yubin, NING Honglong, ZOU Wenxin, et al. Research Progress of Preparation and Application of Oxide Targets [J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 362-368.

随着激光、离子束等技术发展, 研究人员发明了多种工艺制备氧化物薄膜材料, 而磁控溅射镀膜技术由于其在大面积镀膜以及性能参数易调控上的优势, 成为了工业及实验室镀膜的主流方式。通过该技术可以制备出高性能氧化物薄膜, 以达到液晶屏、触摸屏、太阳能电池等领域的应用要求。

在磁控溅射技术中, 氧化物薄膜是通过电子与等离子体轰击对应氧化物靶材进而在基片上沉积获得^[1], 因此薄膜各项性能与靶材质量息息相关。相比于通过金属靶材反应沉积成膜, 直接使用氧化物靶材能减少靶材中毒。氧化物靶材是陶瓷靶材的其中一种, 随着光电器件产业的发展成为了一种关键性基材, 但业界对其形状、组分等方面有严格的应用要求, 靶材制备难度较大。近年来我国靶材产业化取得了很大进展, 并涌出了多家具有较强市场竞争力的靶材厂商, 但在高端器件生产应用方面与日本、德国等国相比, 我国氧化物靶材产业仍然是一大

短板。

目前, 氧化物靶材制备以素坯成型、烧结两大工艺为主体。本文以显示行业氧化物靶材作为重点, 结合实验室研究与工业生产对靶材结构、性能需求, 对两大工艺分别进行分析, 并对目前氧化物靶材的市场现状与发展趋势进行了总结。

1 氧化物靶材种类与结构发展趋势

溅射靶材的种类繁多, 按照应用领域可分为半导体相关行业, 以及磁记录、光记录、显示靶材等。目前氧化物靶材主要集中在显示靶材领域, 是制备显示面板中透明电极、半导体层与绝缘层的主要基材。随着近年来中国新型显示产业的市场竞争力不断攀升, 作为全球最大 TFT-LCD 显示面板生产基地, 氧化物靶材也成为了国内的研究热点。对于显示面板领域, ITO、AZO 等靶材溅射得到的透明电

收稿日期: 2022-04-15

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2020B010183002); 国家自然科学基金项目(62174057, 62074059, 22090024); 广东省基础与应用基础研究重大项目(2019B030302007); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2020ZYGXZR060); 2021年广东省科技创新战略专项资金(“大专项+任务清单”)项目(210908174533730); 2021年广东大学生科技创新培育专项资金项目(“攀登计划”专项资金 pdjh2021b0036); 大学生创新创业训练计划项目(S202110561184); 季华实验室自主立项项目(X190221TF191)

作者简介: 付钰斌(1997-), 男, 河南郑州人, 硕士研究生, 主要从事光电器件与柔性电子方向的研究, Email: 202121023155@mail.scut.edu.cn.

通信作者: 姚日晖(1981-), 男, 湖南涟源人, 副教授, 主要从事光电材料与器件和新型显示技术方向的研究工作, Email: yaorihui@scut.edu.cn.

极被产业界广泛采用。利用 ZnO、IZO、IGZO 等靶材溅射得到的薄膜可用于 TFT 有源层,在 LCD、OLED 等应用中显示出良好的性能。此外,华南理工大学还开发出了基于镧系稀土的新型 Ln-IZO 靶材(图 1),突破了国外传统 IGZO 材料体系的专利限制,制备出的 TFT 器件可满足驱动 AMOLED 的要求。为了制备高性能氧化物薄膜,除溅射参数外,对于靶材自身也有需求,如高致密度、组织均匀、大尺寸及异形化。

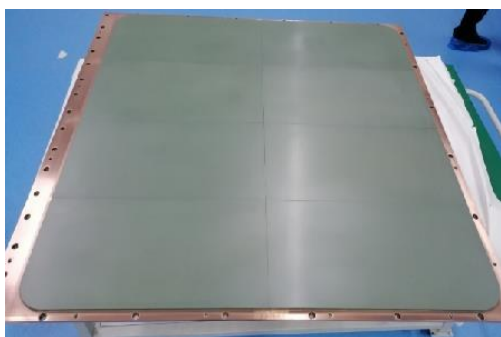


图 1 G4.5 代 Ln-IZO 靶材
Figure 1 G4.5 Ln-IZO target

2 氧化物靶材制备工艺

氧化物靶材的制备流程,通常包括粉体合成、素坯成型及烧结三部分(图 2)。制备前期需要通过机械球磨、化学共沉淀等方法,将原材料化为细密的氧化物粉体,然后利用成型工艺制备出靶材素坯,再将素坯进行烧结,最后得到靶材成品。

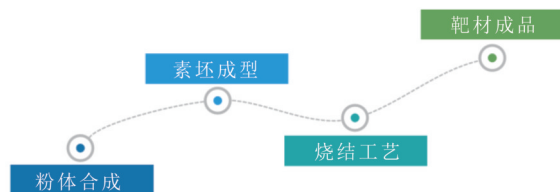


图 2 氧化物靶材制备流程
Figure 2 Preparation process of oxide target

2.1 素坯成型

素坯的结构密度是影响最终靶材致密程度的关键因素,而成型方式会在很大程度上决定了素坯的结构、气孔分布情况。最为便利的素坯成型方法为模压成型^[2],即先在模具中放入氧化物粉末,然后压制出相应形状的靶材素坯。然而,当使用的压力过大时坯体不易脱模,并且压制时由于各方向压力不

均,制得的素坯容易产生局部开裂脱落。在模压基础上使用冷等静压成型(CIP)方法可有效解决上述问题^[3],即将模压成型后的素坯放在弹性橡胶套内,随后置于以不可压缩流体填充的密闭容器中并对流体施加压力,这样则可将压力均匀的传递至素坯,坯体不会受到剪切应力及摩擦力的作用,故而制得不易开裂且更为致密的素坯。中南大学刘志宏等^[4]发现,在冷等静压工艺中模压大小会影响素坯密度(图 3),合适的模压能减少素坯颗粒间的空隙,当粉体在模压 24 MPa 下预成型后,再在 250 MPa 下冷等静压,可以制得相对密度 59.3% 的素坯,最终经烧结得到相对密度 99.1% 的 ITO 靶材。采用冷等静压法可以制备出高品质 AZO、ITO 及 IGZO 靶材的素坯^[5-7],经过冷等静压处理后的素坯更为致密均匀^[8-9],但对于大尺寸靶材时良品率较低,由于受到腔室尺寸的限制,设备投资昂贵。

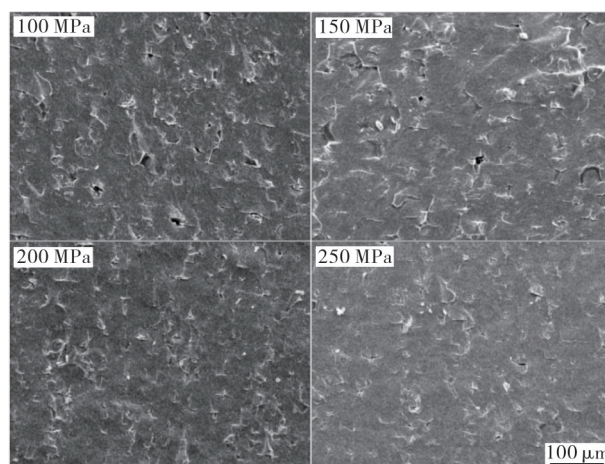


图 3 不同压力下冷等静压所得素坯断面的 SEM 图像^[4]
Figure 3 SEM images of fracture surfaces of green bodies by obtained by cold isostatic pressing under different pressures

近年来,将粉体制成浆料后再成型的方法受到业界青睐^[10-12],该工艺称为注浆成型。先将氧化物粉体与溶剂混合,再加入分散剂得到具有良好流动性的浆料,将浆料在一定压力下注入到具有强吸水性的模具中,在其吸水作用下干燥固化得到靶材素坯。该工艺目前被日本日矿、日本东曹、韩国三星康宁等公司采用,使用该工艺生产的高密度 ITO 靶材在国际市场占有率达到一半以上^[13]。在注浆成型基础上还发展出了凝胶注模^[14-19]成型技术,并广泛应用于高致密陶瓷的制备(图 4^[20])。该工艺同样通过将粉体制成良好流动性的浆料,随后在其中加入有机单体,固化后成型。此过程中有机单体发生聚合反应,使得浆料中的颗粒被固定并形成具有三

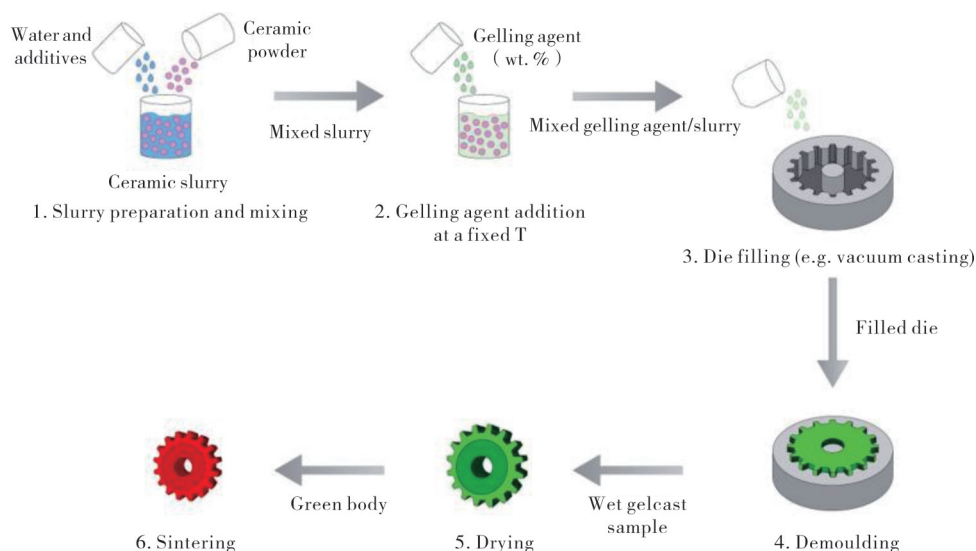


图4 制造致密陶瓷的凝胶浇铸工艺的示意图^[20]

Figure 4 Schematic representation of the gelcasting process towards the fabrication of dense ceramics

维结构的物质,脱模后干燥并除去凝胶制备出均匀致密素坯。杨硕等^[21]研究了凝胶注模成型工艺中浆料固相含量的适宜范围发现,素坯密度随固相含量提升而增大(图5—6),但是含量过高会导致浆料流动性变差,难以进行浇注。在注浆成型和凝胶注模工艺中需要使用低黏度、无杂质且稳定的浆料,加上分散剂、粘结剂等添加剂进行辅助,实际生产过程后期还需脱脂工艺以减少添加剂等杂质残留,这两种工艺操作较为简单、成本低,并且能够满足大尺寸及异形氧化物靶材的制备,适用范围广。

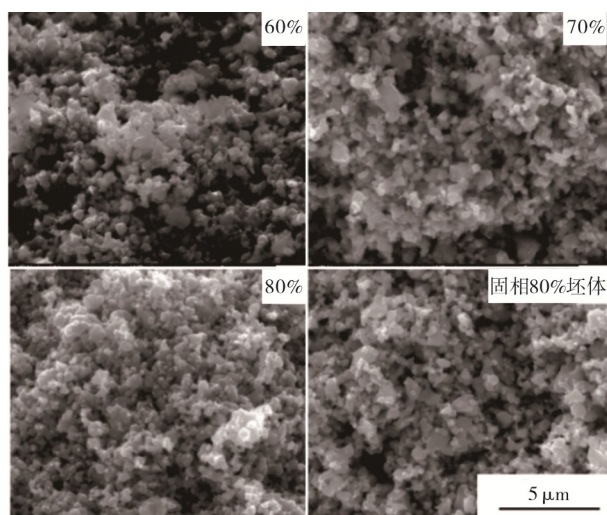


图5 不同固相含量ITO素坯断口的显微结构^[21]

Figure 5 Fractographs of green bodies prepared from suspensions with increasing solid loading

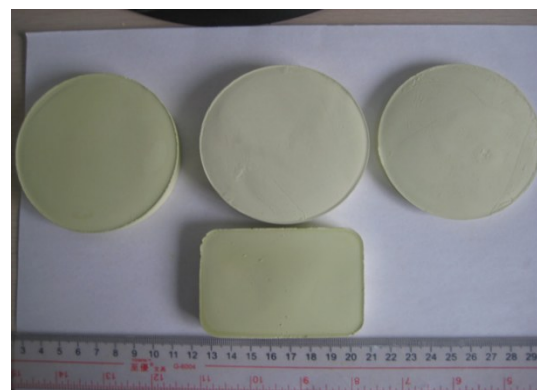


图6 固相含量80%凝胶注模成型后ITO素坯^[21]

Figure 6 ITO green bodies prepared by gelcasting of 80% solid loading

2.2 烧结工艺

素坯成型后需进行烧结,其中热压法(Hot Pressed Sintering)是最为传统的氧化物靶材烧结工艺。热压法是利用热能和机械能的共同作用,将氧化物粉末或素坯烧结致密化^[2]。与素坯成型中的模压法类似,热压法是单轴向加压加热的方式使坯体处于热塑性状态,施加高压时靶材烧结温度的下降加快了坯体致密化。然而,热压法效率低且对模具具有较高要求,导致整体成本高、靶材晶粒不均、良品率低。

利用热等静压法^[22-23](Hot Isostatic Pressing)可以有效提高靶材晶粒均匀度及致密度。热等静压法与前面介绍的冷等静压法相似,素坯在烧结时受到

各方向的压力均匀,此过程中晶粒的生长方向均相同,制得致密均匀及异形的氧化物靶材。使用热等静压工艺制造的氧化物靶材质量被业界广泛认可,如德国莱博德公司的靶材是市面上质量最好的靶材之一^[24]。中南大学张树高^[25]将粉体先在200 MPa下冷等静压,然后在1000℃、保压压力128 MPa、保温时间3 h条件下进行热等静压烧结,制得的ITO靶材密度达到99.5%。华中科技大学的陈曙光^[26]等以热等静压方式成功制备了密度大于99.8%的圆柱形ITO靶材。虽然热等静压法可提高靶材的致密度,但是不足之处在于生产制备氧化物靶材的成本较高。

相较于热等静压法,由于常压烧结工艺生产成本低而更适合工业化生产。常压烧结法^[27-29]是在一定气氛(如氮气、氧气和空气)和温度下对素坯烧结的方法。与前面两种烧结工艺不同,常压烧结不需要额外加压,一般是通过调节气氛和温度来满足不同靶材的烧结需求。值得一提的是,素坯性质是影响常压烧结靶材致密化和提高靶材的晶粒质量及致密度的重要因素。使用模压等简单成型方法制备出的靶材素坯,其坯体通常不够均匀致密,在使用常压烧结后容易出现开裂、密度较低的情况。由于受到素坯成型等工艺的限制,常压烧结法在早期无法满足氧化物靶材的制备要求,而随着靶材素坯成型工艺的发展,如冷等静压、凝胶注模等成型技术的广泛应用,常压烧结法成为了当下工业生产高质量氧化物靶材的主流烧结工艺。孙文燕等^[30]采用凝胶注模成型技术制备ZnO陶瓷坯体,并在较低温度下常压烧结后获得相对密度达98.6%的ZnO靶材,同时发现适度提高烧结温度可有效增加靶材相对密度(图7)。目前,日本日矿、东曹等公司在常压烧结

方面拥有明显的优势,日矿公司采用冷等静压法制得素坯,使用常压烧结法来生产ITO靶材,结果显示靶材致密且良品率高;东曹公司使用注浆成型制备素坯,通过常压烧结能制备出2200 mm×2500 mm的大尺寸靶材,且其相对密度高于99.5%。程念等^[31]研究了常压烧结ITO靶材时升温速率对靶材密度及微观组织的影响发现,在1550℃氧气气氛下进行烧结时,在低温阶段(0—500℃)升温速率为3℃·min⁻¹,高温阶段(500—1550℃)升温速率为8℃·min⁻¹的条件下,可以得到相对密度为99.58%的靶材,其孔洞少且宏观上无裂纹。Chen等^[32]先将In₂O₃、Ga₂O₃和ZnO粉末研磨后进行冷等静压成素坯,随后在氧气气氛下常压烧结制得了相对密度99.13%的IGZO靶材,且元素分布与微观结构均匀(图8)。

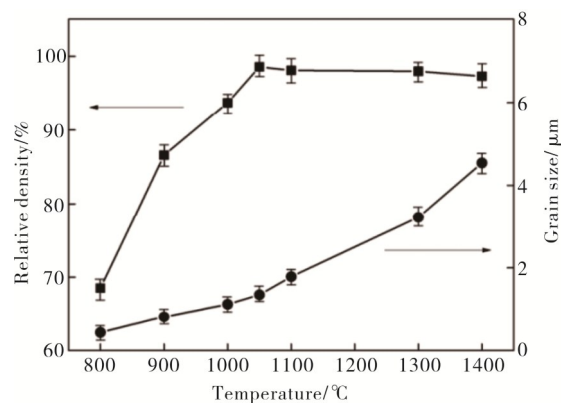


图7 ZnO靶材在常压下不同烧结温度的相对密度和晶粒粒径^[30]

Figure 7 Relative density and grain size of ZnO targets at different sintering temperatures

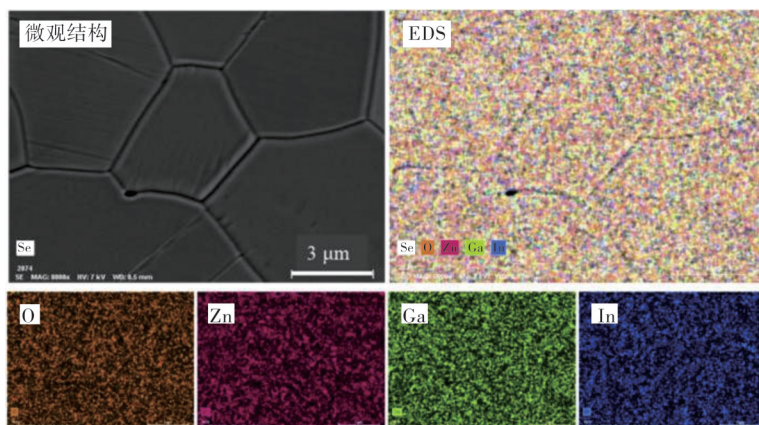


图8 常压烧结法制备IGZO靶材的显微结构和EDS图像^[42]

Figure 8 Microstructure and EDS mapping analysis of IGZO target prepared by conventional sintering

与传统常压烧结相比,先快速加热,然后在较低温度下保温一定时间的两步烧结(TSS)制备的氧化物靶材晶粒尺寸更小、电阻率更低、密度更高。Liu等^[33]使用注浆成型制得IGZO靶材素坯,然后将其快速升温至1450℃,再降至1350℃并保温12h,最后得到相对密度99.5%、平均晶粒尺寸5.81μm、电阻率 $2.31 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的高质量IGZO靶材,其溅射薄膜在可见光范围内具有88%透射率,以及0.6—0.7nm的低均方根(RMS)粗糙度和约 $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的低电阻率。文献^[34-38]报道的非晶IGZO-111和IGZO-112溅射薄膜的电阻率范围分别为 $5 \times 10^{-3}—1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $4 \times 10^{-3}—1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,具体取决于溅射参数。但常压烧结要求粉体具有高烧结活性,并需要加入各种烧结助剂^[39-41]。

烧结工艺的差异会在很大程度上影响靶材的密度、晶粒尺寸、化学组成、电阻率等各项参数^[43],进而影响溅射薄膜的性能。氧化物靶材如ITO在高温下可能会分解为低价氧化物(In_2O 或者 SnO)等物质,此过程会有氧气释放形成气孔阻止靶材的致密化。华南理工大学兰林锋^[44]等使用热压法制备IZO靶材时发现,烧结温度为850℃时靶材呈致密化状态,而当温度升至900℃后 In_2O_3 的挥发破坏了靶材烧结致密化。Wu等^[43]研究了摩尔分数($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$)为1:1:1和1:1:2的IGZO靶材发现,当烧结温度从1400℃提高到1500℃时,两种靶材的孔隙率都有增加,主因是高温下 In_2O_3 与 ZnO 的挥发,而延长烧结时间也会破坏靶材晶体结构,降低致密度并使电阻率上升。

由于烧结时需要通入氧气或者空气维持一定的氧压,以阻止氧化物靶材的进一步分解^[45]。优化烧结条件能有效提高靶材密度并降低晶粒尺寸,使用高密度的氧化物靶材通常可以制备出较低电阻率的薄膜^[46],此外薄膜的薄层电阻、透射率和均匀性也受到晶粒尺寸的显著影响。Xu等^[47]研究了烧结工艺对ITO靶材的晶粒尺寸的影响发现,快速加热和较短的保温时间能得到直径小于10μm的小晶粒尺寸的靶材,其在溅射时膜厚波动小,可以提高薄膜可见光透射率的均匀性、降低平均薄层电阻并提高薄层电阻均匀性。 SnO_2 均匀分布的ITO靶材,可以抑制溅射过程中的电弧现象和结瘤的产生^[48],同时ITO薄膜中的锡含量对电导率调节非常重要^[49-50]。在Xu^[51]的一项研究中发现,ITO靶材中 SnO_2 含量的降低会导致靶材电阻率上升,而弯曲强度和密度下降。Minami^[52]和Huang^[53]等研究了AZO靶材的电性能对溅射薄膜性能的影响,结果表明具有较低电阻率的AZO靶材可制备更低电阻率

且电阻率空间分布更均匀的薄膜。目前,报道^[54-59]的常压烧结法制备的AZO靶材的相对密度为98.6%—99.8%、晶粒尺寸为2.7—5.0μm和电阻率范围 $8.9 \times 10^{-4}—0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。Chen等^[60]研究了烧结温度对Ti掺杂 ZnO (TZO)陶瓷靶材及其薄膜的影响发现,在1300℃烧结的靶材溅射的薄膜相对光滑,并且具有较高的透光率(88.9%)和较低的电阻率($8.47 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)。通过使用 TiO_{2-x} 靶材可直流溅射制备TNO薄膜,其电阻率约为 $1.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,在可见光范围的透射率达到70%^[61]。

3 结语

氧化物陶瓷靶材是当下溅射靶材行业中的研究热点,是制备高性能氧化物功能薄膜的关键基材。随着磁控溅射镀膜技术的发展,氧化物靶材逐渐向大尺寸、异形化、高致密方向发展。素坯成型及烧结的工艺是靶材制备工序中的关键环节,二者的工艺在很大程度上决定了靶材的品质及生产成本。近年来,半导体器件产业在我国国民经济的比重不断提升,其中显示面板产业的迅速发展不断牵动着上游装备制造与光电材料技术突破。然而掌握先进氧化物靶材制备工艺的国家大多实行技术封锁,国内各厂商生产的靶材质量将在很长一段时期内都无法满足高端显示面板产业的需求,我国氧化物靶材依赖进口^[62]。而ITO、AZO、 ZnO 、IGZO等氧化物靶材作为生产高性能导电薄膜的关键原料,其产业化对于我国摆脱国外上游配套原料垄断具有重要意义。鼓励支持我国本土靶材生产企业研发氧化物陶瓷靶材,必将会给半导体器件产业带来新的发展机遇。

参考文献:

- [1] 陈海峰,薛莹洁.国内外磁控溅射靶材的研究进展[J].表面技术,2016,45(10):56-63.
- [2] 童义平,赖秀红,黄秀娟.AZO超高致密度化工艺研究[J].中国陶瓷工业,2013,20(2):8-10.
- [3] 鲁燕萍.陶瓷冷等静压成型技术[J].真空电子技术,2011(4):31-34.
- [4] 刘志宏,谌伟,李玉虎,等.成型压力对冷等静压-烧结法制备ITO靶材中孔隙缺陷的影响[J].中国有色金属学报,2015,25(9):2435-2444.
- [5] 张明杰,陈敬超,彭平,等.不同冷等静压压力对ITO靶材性能影响的研究[J].化工新型材料,2015,43(5):117-119.
- [6] 单静静.氧化镓粉体及其高致密靶材的制备研究[D].武汉:华中科技大学,2018.
- [7] 刘斌,马瑞新,邵伟,高贵华.氧化锌铝溅射靶材及其薄膜的制备[M].北京:中国学术期刊电子出版社,2005:424-427.
- [8] 大桥建夫,熊原吉一.钢锡氧化物溅射靶:CN1365398

- [P]. 2002-08-21.
- [9] 卢信冲, 谢志铭, 陈逸杰, 等. 溅镀靶材的制造方法: CN101045986[P]. 2007-10-03.
- [10] 钟景明, 岳坤, 孙本双, 等. 粉浆浇注制备大尺寸ITO靶材工艺[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2333-2338.
- [11] 周贤界, 惠浩. 高性能氧化物陶瓷靶材的压力注浆成型工艺及应用[J]. 电工材料, 2015(3): 34-38.
- [12] 孙宜华. AZO透明导电氧化物靶材及其薄膜制备的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [13] 王松, 谢明, 王塞北, 等. 高密度氧化铟锡(ITO)靶材制备工艺的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(S1): 207-210.
- [14] 邵庄, 余柄峰. 凝胶注模法制备多孔氧化铝陶瓷的研究[J]. 中国陶瓷, 2007(10): 50-52.
- [15] 周东祥, 欧阳俊, 郑志平, 等. 微波陶瓷凝胶注模成型工艺研究[J]. 压电与声光, 2005(6): 685-687.
- [16] JIA C, LIU W, GUO Z. Application of the gel casting process in iron powder metallurgy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2006, 13(1): 29-33.
- [17] GUO D, CAI K, LI L, et al. Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(7): 1131-1137.
- [18] 杨硕, 张秀勤, 王政红, 等. 一种凝胶注模成型技术制备ITO靶材的方法: CN102432282B[P]. 2013-06-19.
- [19] 王科. 氧化铟锡陶瓷的凝胶注模成型工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [20] MONTANARO L, COPPOLA B, PALMERO P, et al. A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics [J]. Ceramics International, 2019, 45(7): 9653-9673.
- [21] 杨硕, 刘冠鹏, 张秀勤, 等. 凝胶注模技术制备高密度ITO靶材的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(S2): 312-315.
- [22] 马福康. 等静压技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [23] WEIGERT M, KONIETZKA U, GEHMAN B. Target for cathode sputtering and method of its production: US 480531[P]. 1996-1-2.
- [24] 董雪振, 吴任平. 铝掺杂氧化锌(AZO)废弃靶材回收再利用的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(2): 105-109.
- [25] 张树高, 扈百直, 吴义成, 等. 铟锡氧化物陶瓷靶材热等静压致密化研究[J]. 功能材料, 2000(4): 383-387.
- [26] 陈曙光. 铟锡氧化物(ITO)粉体及高性能ITO靶材的制备与研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [27] GEHMAN B L, JONSSON S, RUDOLPH T, et al. Influence of manufacturing process of indium tin oxide sputtering targets on sputtering behavior [J]. Thin Solid Films, 1992, 220(1): 333-336.
- [28] KIM B, LEE J, KIM J, et al. Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: particle size effect [J]. Materials Letters, 2002, 52(1): 114-119.
- [29] KIM S, SEO K, LEE J, et al. Preparation and sintering of nanocrystalline ITO powders with different SnO₂ content[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(1): 73-80.
- [30] 孙文燕, 王日初, 王小锋, 等. 常压烧结法制备ZnO陶瓷靶材[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1625-1633.
- [31] 程念, 刘家祥. 升温速率对烧结ITO靶材密度和组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(4): 857-860.
- [32] CHEN J, ZHONG J, LUO W, et al. Study on powder preparation of IGZO target and its effect on sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 800: 468-477.
- [33] LIU Y, SUN B, SHU Y, et al. Preparation of superior IGZO ceramics by two-step sintering for application in IGZO thin film fabrication [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 5331-5342.
- [34] JUNG C H, KANG H I, YOON D H. The electrical, optical, and structural properties of amorphous indium gallium zinc oxide films and channel thin-film transistors [J]. Solid-State Electronics, 2013, 79: 125-129.
- [35] LEE Y, DAI Z, LIN C, et al. Relationships between the crystalline phase of an IGZO target and electrical properties of a-IGZO channel film [J]. Ceramics International, 2012, 38: S595-S599.
- [36] GADRE M J, ALFORD T L. Highest transmittance and high-mobility amorphous indium gallium zinc oxide films on flexible substrate by room-temperature deposition and post-deposition anneals [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(5): 51901.
- [37] AOI T, OKA N, SATO Y, et al. DC sputter deposition of amorphous indium-gallium-zinc-oxide (a-IGZO) films with H₂O introduction [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(11): 3004-3007.
- [38] DU AHN B, SHIN H S, KIM G H, et al. A novel amorphous InGaZnO thin film transistor structure without source/drain layer deposition [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(3S2): 3B-19B.
- [39] SHIN Y, KANG S, LEE S, et al. Near infra-red transparent Mo-doped In₂O₃ by hetero targets sputtering for phosphorescent organic light emitting diodes [J]. Organic Electronics, 2013, 14(3): 926-933.
- [40] 冉绍兵, 樊刚, 张家涛. Nd掺杂对ITO粉体性能的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2007(5): 476-480.
- [41] MURAOKA M, SUZUKI M, SAWADA Y, et al. Sintering of tin-doped indium oxide (Indium-Tin-Oxide, ITO) with Bi₂O₃ additive [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(23): 5621-5624.
- [42] CHEN J, ZHONG J, LUO W, et al. Study on powder preparation of IGZO target and its effect on sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 800: 468-477.
- [43] WU M, CHANG S, CHAUNG W, et al. Preparation and sintering of indium-gallium-zinc oxide ceramics with different zinc oxide contents [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(14): 3893-3902.
- [44] 宋二龙, 兰林锋, 林振国, 等. 热压烧结靶材制备氧化铟锌薄膜晶体管 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(10): 2092-2098.
- [45] KIM B, LEE J, KIM J, et al. Densification of nanocrystalline ITO powders in fast firing: Effect of specimen mass and sintering atmosphere [J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(2): 395-404.

- [46] UTSUMI K, MATSUNAGA O, TAKAHATA T. Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target[J]. Thin Solid Films, 1998, 334(1): 30-34.
- [47] XU J, YANG Z, ZHANG X, et al. Grain size control in ITO targets and its effect on electrical and optical properties of deposited ITO films [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(2): 710-716.
- [48] OMATA T, KITA M, OKADA H, et al. Characterization of indium - tin oxide sputtering targets showing various densities of nodule formation [J]. Thin Solid Films, 2006, 503(1): 22-28.
- [49] UNTILA G G, KOST T N, CHEBOTAREVA A B, et al. Effect of the tin content on the composition and optical and electrical properties of ITO films deposited onto silicon and glass by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Semiconductors, 2012, 46(7): 962-968.
- [50] BISWAS P K, DE A, ORTNER K, et al. Study of sol-gel-derived high tin content indium tin oxide (ITO) films on silica-coated soda lime silica glass [J]. Materials Letters, 2004, 58(10): 1540-1545.
- [51] XU J, YANG L, WANG H, et al. Sintering behavior and refining grains of high density tin doped indium oxide targets with low tin oxide content [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(4): 3298-3304.
- [52] MINAMI T, ODA J, NOMOTO J, et al. Effect of target properties on transparent conducting impurity-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2010, 519(1): 385-390.
- [53] HUANG H S, TUNG H C, CHIU C H, et al. Highly conductive alumina-added ZnO ceramic target prepared by reduction sintering and its effects on the properties of deposited thin films by direct current magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(21): 6071-6075.
- [54] HUANG H S, TUNG H C, CHIU C H, et al. Highly conductive alumina-added ZnO ceramic target prepared by reduction sintering and its effects on the properties of deposited thin films by direct current magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(21): 6071-6075.
- [55] WEI T, ZHANG Y, YANG Y, et al. Effects of ZnAl_2O_4 segregation in high temperature sintered Al-doped ZnO sputtering target on optical and electrical properties of deposited thin films [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 221: 201-206.
- [56] ZHANG J, ZHANG W, ZHAO E, et al. Study of high-density AZO ceramic target [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2011, 14(3): 189-192.
- [57] WU M, LIU D, SU Y. The densification, microstructure, and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide sputtering target for transparent conductive oxide film [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12): 3265-3275.
- [58] LIU C P, JENG G R. Properties of aluminum doped zinc oxide materials and sputtering thin films [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1): 343-349.
- [59] LIU J, ZHANG W, SONG D, et al. Comparative study of the sintering process and thin film sputtering of AZO, GZO and AGZO ceramics targets [J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 12905-12915.
- [60] CHEN Z, LI F, CHEN X, et al. Influence of sintering temperatures of ceramic targets on microstructures and photoelectric properties of titanium-doped ZnO nano-films [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(6): 4654-4660.
- [61] SATO Y, AKIZUKI H, KAMIYAMA T, et al. Transparent conductive Nb-doped TiO_2 films deposited by direct-current magnetron sputtering using a TiO_{2-x} target [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(17): 5758-5762.
- [62] 杨扬, 王振华, 谢梦. 国内氧化铜锡靶材厂商的机遇与挑战 [J]. 新材料产业, 2020(2): 54-57.

Research Progress of Preparation and Application of Oxide Targets

FU Yubin, NING Honglong, ZOU Wenxin, WU Zhenyu, ZHANG Kangping, GUO Chenxiao, LIU Dingrong, HOU Mingyue, YAO Rihui*, PENG Junbiao

(Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Oxide targets, as key coating materials, are mainly used to prepare transparent electrode and semiconductor channel layer of TFT thin film transistor by magnetron sputtering and widely applied in the field of display panel. Targets with high density, large size and abnormality are needed for excellent film. Focusing on oxide targets in the display field, this paper introduces their forming and sintering process, and analyses the influence of sintering process on targets parameters and resistivity, optical transmittance, roughness of film. Finally, the research status and progress of oxide targets are summarized and prospected.

Keywords: oxide; sputtering target; forming; sintering; thin film

(学术编辑:李艳辉)