

氧化铟锡靶与铟的润湿性研究

顾子平¹, 袁镇海², 付志强², 林松盛², 黄剑锋³, 郑健红²

- (1. 广州凯得控股有限公司, 广东 广州 510730;
2. 广州有色金属研究院材料表面工程技术研究开发中心, 广东 广州 510651;
3. 广州三盛电子实业有限公司, 广东 广州 510730)

摘 要: 为了解决氧化铟锡靶与铟的不润湿, 采用了一种特殊的方法, 在 ITO 靶与铟熔体界面处, 对铟熔体施加局部的高压处理, 增加了 ITO 界面的亚微观缺陷, 促进了 In 与 ITO 的渗透和交融, 实现了 ITO 靶与铟的润湿和铺展, 为 ITO 靶和 Cu 靶座的焊接奠定基础。

关键词: 氧化铟锡; 溅射; 铟; 润湿; 焊接

中图分类号: TG454 **文献标识码:** A

氧化铟锡(Indium-tin-oxide, ITO)薄膜具有导电及对可见光透明的双重特性, 被广泛应用于平面显示器作透明电极, 是液晶显示器的基本组件, 已大量应用于计算机、办公设备、家电等行业。当前, ITO 膜通常采用磁控溅射法制备, 靶材大部分采用氧化铟锡靶。近年, 我国用 ITO 靶生产 ITO 膜估计年产量超过 440 万 m², 经折算需消耗 ITO 靶材 18 t, 按 6 mm 厚板计约合 450 m²。ITO 靶必须焊在磁控溅射靶的铜靶座上才能使用, 现时大多采用铟或铟合金作焊料, 把 ITO 靶钎焊到铜靶座上。这属于陶瓷体与金属异种材料钎焊技术, 其关键难点之一就是铟或铟合金与 ITO 不润湿, 用传统的方法焊不上或焊不牢。对此焊接技术外商一直保密, 以往我国全部委托外商或其代理商焊靶, 每年需花费大量外汇。

ITO 靶与铟或铟合金不润湿是焊靶的最大障碍, 解决它们的润湿性是焊靶的关键。我们的研究成果已应用于工业化生产, 实现了 ITO 生产技术国产化。

1 ITO/In 界面的润湿性

铟与 ITO 以及各种金属界面张力数据难以获得, 我们采用简单的铺展试验, 即把相同数量的铟放在平滑的 ITO、镍、铬、铜洁净表面上, 加热到 160~180℃, 观察铟在各表面的铺展面积, 并待冷凝后考察其粘着牢固度, 可以判定: 铟与 ITO 的接触角大于 90°, 是不润湿的; 而铟与镍、铬、铜都可以润湿, 且粘附较牢。

收稿日期: 2001-08-03

作者简介: 顾子平(1966-), 男, 浙江奉化人, 工程师, 硕士。

图1表示In/ITO在不同条件下的润湿情况,钢均处于熔融状态.图1中I区表明钢在ITO表面不能自发润湿和铺展.Ⅱ区表示在ITO表面上熔融的钢,通过涂抹可以摊开,但它们并没有粘合.在已摊开部位,用工具轻轻刮拨“十”字,可看到In与ITO分离.这表明In的摊开是不稳定的,只要拨动,熔融的钢会趋向聚拢,即熔融钢的运动缩小固-液界面和气-液界面的倾向大于覆盖气-固界面的倾向.

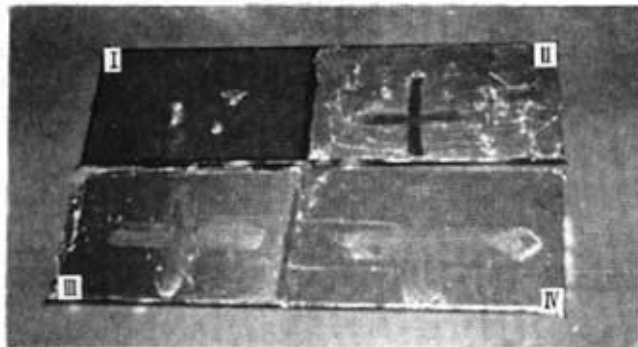


图1 In/ITO 润湿试验

I—In 不自发润湿;Ⅱ—人工涂抹,In 可以摊开,但不粘合;Ⅲ—经特殊金属化处理,In 已润湿;Ⅳ—经充分金属化处理,In/ITO 充分润湿和粘合

Fig. 1 In/ITO wettability test

I—In was not wet down spontaneously;Ⅱ—In was applied artificially, can be spread out, but not be conglutinated;Ⅲ—After special metallized treating, In was wetted;Ⅳ—After fully—metallized treating, In-ITO was wetted and conglutinated

2 提高 ITO/In 界面润湿性的方法与原理

对于熔融钢与固态 ITO 表面系统,在一定的温度和压力下,可用比表面吉布斯自由能函数变量表征,如式(1)和式(2):

$$-\Delta G_i = \sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}, \quad (1)$$

或

$$-\Delta G_s = \sigma_{s-g} - \sigma_{s-l} - \sigma_{l-g}, \quad (2)$$

式中: σ_{s-g} 表示固-气界面张力; σ_{s-l} 表示固-液界面张力; σ_{l-g} 表示液-气界面张力.

式(1)中 $-\Delta G_i$ 小于0,表示不润湿;式(2)中 $-\Delta G_s$ 小于0,表示不铺展.从式(1)看, σ_{s-l} 大于 σ_{s-g} 表示不润湿.如果采用某种方法,让界面张力 σ_{s-l} 减少到一定程度,使式(3)或式(4)成立,即

$$-\Delta G_i = \sigma_{s-g} - \sigma_{s-l} > 0, \quad (3)$$

或

$$-\Delta G_s = \sigma_{s-g} - \sigma_{s-l} - \sigma_{l-g} > 0. \quad (4)$$

可实现润湿或铺展.

我们研究的重点,就是寻求一种方法,能让 In/ITO 的界面张力 σ_{s-l} 降低,且降低到使式

(3)或式(4)成立. 我们认为,在常温常压条件下,改变 In/ITO 的润湿性,亦即改变它们分子间的范德瓦作用力是难以办到的. 若提高焊接温度,将会引起较大的热应力,是不可取的. 压强条件倒允许改变,如果在界面创造一种高压作用效应,让 In 与 ITO 分子紧密贴近,也许能增加它们分子间的作用力,使 σ_{s-l} 下降. 另外,ITO 是陶瓷体,在界面处存在许多微细的孔隙,这也是值得利用的现象. 如果我们通过合适的工艺,在 ITO 界面上人为地制造更多的这类亚微观缺陷,让钢在较高压力作用下,渗入到这些不规则的孔隙中,创造亚微观的“融合”条件,也许能让界面张力 σ_{s-l} 再下降. 根据这些思路,我们设计了一种特殊的工艺,在正常钎焊温度下给贴近 ITO 靶界面处的钢合金熔体施加局部的高压,结果 ITO 靶与钢合金得到较理想的润湿效果. 我们把这种让钢润湿在 ITO 界面上的特殊工艺处理,称之为“金属化处理”.

3 试验结果

3.1 润湿性

图 1 II 区表示采用特殊金属化处理过程中,In 与 ITO 有相当程度的润湿,刮拨“十”字处,可见 In 已不容易与 ITO 分离. 进一步金属化处理,如 IV 区,In 与 ITO 已充分润湿并粘附,刮拨已不能使之分离. 该特殊工艺也解决了 In 与 SiO_2 的润湿.

3.2 焊接界面金相分析

图 2 是未特殊金属化处理的 In/ITO 界面照片,是经过镶样后小心磨制获得的相界面形貌. 从图 2 可以看出,钢和基体界面处出现分离相界,这说明并没有润湿,这正是“焊”不牢的原因所在. 图 3 是经特殊金属化处理后的 In/ITO 界面照片. 在图 3 中没有发现 In 与 ITO 分离的现象,相反,可以看到并不清晰的、发毛的、局部有起伏的相界面.

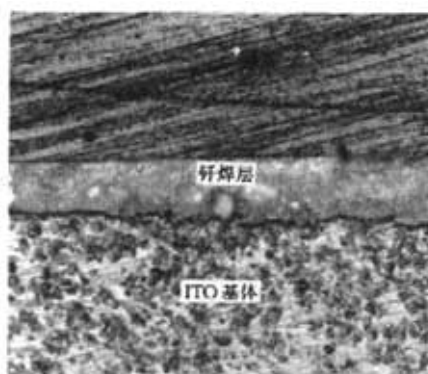


图 2 未特殊金属化处理的 In/ITO 界面,200×

Fig. 2 Interface without special metallized treating, 200×

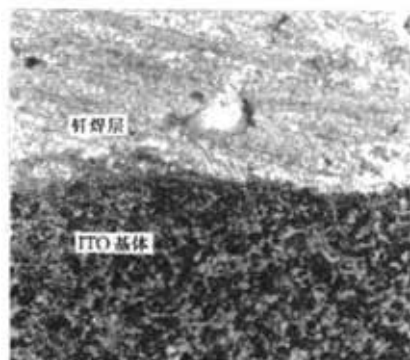


图 3 特殊金属化处理的 In/ITO 界面,200×

Fig. 3 Interface with special metallized treating, 200×

4 讨 论

采用特殊的金属化处理工艺后,增加了 ITO 界面亚微观缺陷,促使钢液渗透到 ITO 表面

的孔隙或空穴,增加接触面积和相互交融;同时,局部的高压作用可使铟金属原子无限接近ITO分子,也许还通过扩散作用,使金属铟进入ITO结构,从而增大吸附力.实践表明,采用特殊的金属化处理后实现了界面张力 $\sigma_{\text{In-ITO}}$ 减少到 $-\Delta G$,大于0,使ITO与铟合金从原来的不润湿变成润湿.

从焊接界面金相照片图3看到,经特殊的金属化处理后,ITO界面增加了凹坑和孔隙,有利于In向ITO渗透和In与ITO相互交融,完成了一种物理冶金过程,证实了我们原来的设想.

ITO靶与铟合金经过特殊的金属化工艺处理后,焊料铟合金与ITO靶能充分润湿并铺展,有相当强的粘附强度,为下一步ITO靶与铜靶座钎焊奠定了可靠的基础.在这项研究的基础上,我们已经实现了工业用大面积ITO靶乃至 SiO_2 靶与铜靶座的焊接,并已应用于工业化生产.

5 结 论

(1)设计了一种在熔体内局部产生高速高压效应的特殊工艺方法,成功地解决了ITO靶与铟合金可靠的润湿和铺展.

(2)经过特殊的金属化工艺处理,在ITO-铟合金界面上,凹坑和孔隙增加,In和ITO相互渗透交融,实现了物理冶金结合.

Study on the wettability between ITO target and indium

GU Zi-ping¹, YUAN Zhen-hai², FU Zhi-qiang², LIN Song-sheng², HUAN Jian-feng³, ZHENG Jian hong¹

(1. Guangzhou Get Holding Corporation Ltd., Guangzhou 510730, China; 2. Research & Development Center for Materials & Surface Engineering Technique under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 3. Guangzhou Sansheng Electronic Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510730, China)

Abstract: In order to overcome the un-wettability between ITO target and In, a special process method is introduced. At the interface of ITO target and In melt, exerting localized high pressure on In melt can increase the submicroscopic defects of ITO surface, causing In to penetrate into ITO and binding of them. The resultant wetting and spreading between ITO target and In lay a foundation for the brazing between ITO target and Cu base.

Key words: ITO; sputtering; Indium; wetting; welding