

文章编号:1673-9981(2018)01-0028-04

烧结温度对 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 靶材性能的影响^{*}

彭能¹, 唐仁衡¹, 高远¹, 张四奇¹, 肖世文²

1. 广东省稀有金属研究所, 广东省稀土开发及应用重点实验室, 广东 广州 510650;
2. 广州市尤特新材料有限公司, 广东 广州 510880

摘要:采用真空烧结法制备 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 靶材, 研究了烧结温度对靶材的相结构、脱氧率、密度以及电阻率的影响。控制靶材的真空烧结温度, 可以制备出综合性能优良的 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 靶材。实验结果表明: 在真空烧结温度为 1200 °C 时, 靶材的非化学计量比为 $\text{Nb}_2\text{O}_{4.59}$, 其各项性能指标最佳: 靶材的电阻率 2.32 mΩ·cm、密度 4.85 g/cm³、脱氧量 2.47%。

关键词:透明导电薄膜; 靶材; 烧结温度; 电阻率

中图分类号: TM283

文献标识码: A

随着社会经济的飞速发展, 人们对于各类新兴产品如平板电脑、智能手机、太阳能电池、节能玻璃等的需求越来越大, 而透明导电薄膜(TCO)作为这些产品的一个主要零部件, 其需求也愈发增加。ITO透明导电薄膜具有透明性好(透光率大于90%)、电阻率较低(10⁻⁴数量级)、良好的机械强度和化学稳定性、高的红外反射率、易蚀刻、技术较成熟等优点^[1-3]。但因铟资源稀缺、价格昂贵, 寻找其替代产品成为当前研究的一大热点。

$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 作为一种新型的 TCO 薄膜材料, 具有较好的透光率(透光率大于85%)、优良的导电性和化学稳定性以及原料来源相对钢较为丰富、对环境污染少等特点^[4]。采用 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 比采用 Nb_2O_5 作为靶材镀 Nb_2O_5 薄膜具有更大的优势。(1)沉积速率高: 用 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 作靶材能将沉积速率提高近一个数量级, 所得薄膜的折射率几乎相同。Ohsaki H 等^[5-6] 提出有效沉积速率随着靶材表面金属性的增强而提高。 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 比 Nb_2O_5 具有更强的金属性, 可达到较高的溅射速率, 同时又克服了用 Nb 靶材时不稳定的问题。例如 Tachibana Y^[7] 用 Ar 预轰击 TiO_2 靶材, 使其表面失去部分氧, 呈现 TiO_{2-x} 状态, 溅射时

可达到较高的溅射速率。(2)对基体损坏少: Ohsaki H 等^[5-6] 在分析 Nb 和 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 的溅射机制时指出, 前者 Nb_2O_5 薄膜中的氧来源于 O⁻ 离子, 动能高, 冲击力易对基体造成损坏; 而后者 Nb_2O_5 薄膜中的氧主要来源于电中性的含氧物质, 动能低, 冲击力弱, 几乎不对基体造成损坏。从保护基体的角度出发, 用 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 作靶材更适宜。(3)操作过程简便: 用 Nb 和 Nb_2O_5 作靶材溅射速率低, 虽然通过控制靶材表面状态和测定等离子体浓度等方法可以提高溅射速率, 但是这些技术需要特殊的仪器, 如特殊的电极、电源或反馈系统。而以 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 为靶材, 不需要这些特殊的方法即可达到较高的溅射速率。从操作流程来讲, 以 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 为靶材更简便实用。Nadel S J 等^[8] 提出, 为了解决反应溅射所需的复杂过程控制技术, 可采用导电的“非化学计量”氧化物, 从而达到高溅射速率。

目前, 我国以 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 为靶材镀膜来达到高沉积速率的可行性仅在实验室得到证实, 工业中还未实现大规模的使用, 主要原因之一是目前制备工艺存在: $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 靶材电阻率较高、x 值不易控制、批次之

收稿日期: 2017-10-23

* 基金项目: 广州市科技创新委员会产学研协同创新重大专项(201604016099)

作者简介: 彭能(1980-), 男, 湖南娄底人, 高级工程师, 硕士。

间稳定性太差等问题,目前制备 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 靶材的主要方法有烧结法和等离子喷射沉积两种工艺.本实验采用烧结法制备 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 靶材,主要研究烧结温度对 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 性能的影响,以获得最佳的生产工艺.

1 实验部分

1.1 试料

Nb_2O_5 (从化钽铌厂,4N);成型剂聚乙二醇(市售,分析纯)

1.2 试验方法

将 100 g Nb_2O_5 和 10 g 聚乙二醇混合,然后加入 370 g 去离子水,高速搅拌 30 min,所得悬浮液置于行星式球磨机内,球磨 24 h,球料比为 5:1,转速为 600 r/min.将得到的浆料置于真空干燥箱内,在 80 °C 干燥 24 h,然后研磨 1 h.称取以上产品 3 g 注入模具内,在 5 t 压力机上压制成型,制成直径 15 mm 圆形胚体,然后分别在 900,1050,1100,1200,1300 °C 真空烧结炉中保温 3 h,随炉冷却至室温,即得到所需的靶材.

2 试验结果与分析

2.1 烧结温度对靶材脱氧量的影响

将烧结后的靶材胚体放在非真空的马弗炉中,在一定温度下保温 2 h,使其又重新氧化成 Nb_2O_5 ,计算胚体氧化前后的质量变化,由此可得出靶材胚体在各烧结温度下的失重率(脱氧率),试验结果如图 1 所示.

由图 1 可看出,当烧结温度为 900 °C 时,靶材胚体的失重率为 0.随着烧结温度升高,靶材胚体的失重率呈上升趋势.当烧结温度为 1200 °C 时,靶材失重率为 2.47%,此时 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 中的 x 通过计算为 0.41,靶材的化学式为 $\text{Nb}_2\text{O}_{4.59}$;当烧结温度为 1300 °C 时,靶材失重率为 4.59%,此时 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 中的 x 值为 0.76,靶材的化学式为 $\text{Nb}_2\text{O}_{4.24}$.这是因为在高温高真空的条件下 Nb—O 键断裂,使 Nb_2O_5 中的氧原子从胚体中逸出,随着温度的继续升高, Nb—O 键断裂速度加剧,使 Nb_2O_5 逐步向 NbO_2 转变.

由此说明,随着温度升高,靶材的化学式从 Nb_2O_5 向 NbO_2 转变,呈现出一种非化学计量比 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 的分子结构.

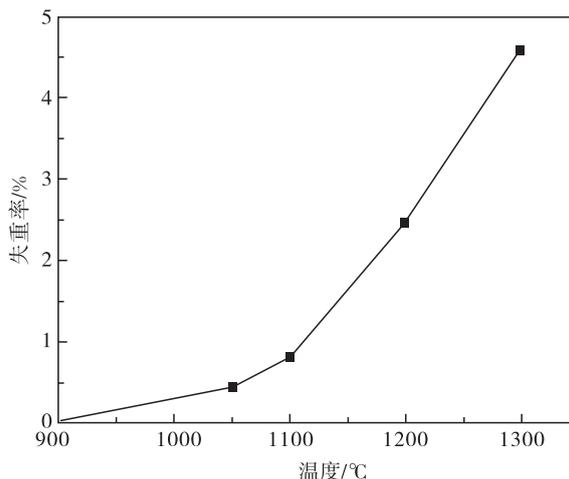


图 1 靶材失重率与烧结温度的变化曲线

Fig. 1 The weight loss vs sintering temperature

2.2 烧结温度对靶材电阻率的影响

烧结温度对靶材电阻率的影响如图 2 所示.由图 2 可看出,随烧结温度升高,靶材的电阻率急剧下降.当烧结温度为 900 °C 时,靶材的电阻率为 29.4 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$.当烧结温度为 1200 °C 时,靶材的电阻率达到最低值 2.32 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$.当温度继续升高时,靶材的电阻率出现小幅度上升.其原因可能是:随温度升高,增加了原子的扩散动力,固溶更加完全,固溶的 Nb_2O_5 内离子的极性比较强.因电荷不能自由移动,使其不能导电,而随着氧原子不断逸出,在晶格中产生氧空位,氧空位带正电荷,束缚着以低价态形式存在的金属上的电子,使 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 具有“ n 型半导体的性质”,具有一定的导电性.当烧结温度超过

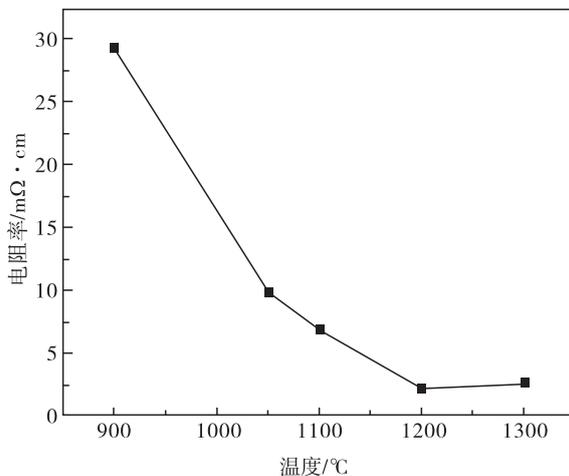


图 2 靶材电阻率与烧结温度的变化曲线

Fig. 2 The resistivity vs sintering temperature

1200 °C后继续升高温度, x 值将继续增大, $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 逐步向 NbO_2 转变, 氧空位的数量逐步减少, 因此导电性也随着下降。

2.3 烧结温度对靶材致密度的影响

采用阿基米德排水法测试各烧结温度下靶材的密度. 烧结温度对靶材密度影响的试验结果如图 3 所示. 从图 3 可看出, 随温度升高, 靶材的密度提高. 在烧结温度 900 ~ 1100 °C 范围内, 靶材的密度提高幅度较大. 当烧结温度为 1200 °C 时, 靶材最致密, 此时密度为 4.85 g/cm³. 随着温度继续升高, 靶材的密度出现略微下降. 产生这一现象的主要原因是: 随着温度升高, 靶材内颗粒间的空隙逐步减少, 同时靶材的晶粒也逐步长大. 当烧结温度低于 1200 °C 时, 靶材内颗粒间的空隙减少占主要因素, 导致靶材密度提高. 当烧结温度高于 1200 °C 后, 靶材的颗粒空隙已经很少了, 此时靶材内晶粒的长大占主要因素, 使靶材出现一定的体积膨胀, 导致其致密度轻微下降。

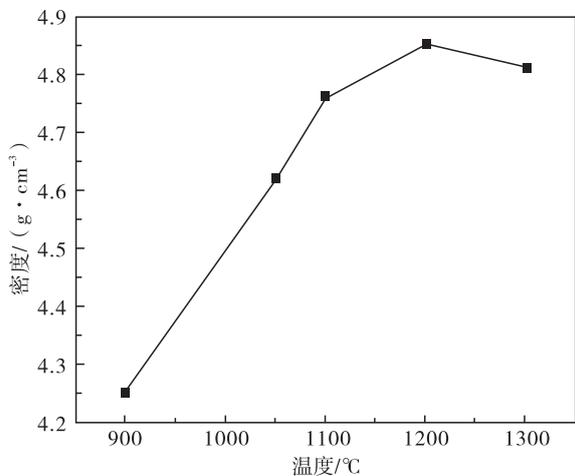


图 3 靶材密度与烧结温度的变化曲线

Fig. 3 The density vs sintering temperature

2.4 烧结温度对靶材相结构的影响

图 4 为靶材在烧结温度 900, 1200, 1300 °C 下的 XRD 图谱. 由图 4(a) 可看出, 在烧结温度为 900 °C 时, 靶材的相结构为纯的 Nb_2O_5 相; 当烧结温度为 1200 °C 时, 图 4(b) 显示靶材的相结构由 Nb_2O_5 相、 NbO_2 两相组成, 出现了 NbO_2 相. 当温度继续升高, NbO_2 相增加, Nb_2O_5 相减少. 当烧结温度为 1300 °C 时, 图 4(c) 显示靶材相结构中有 Nb_2O_5 相、 NbO_2 两相, 但 NbO_2 相明显比 1200 °C 时多, 这说明随着烧

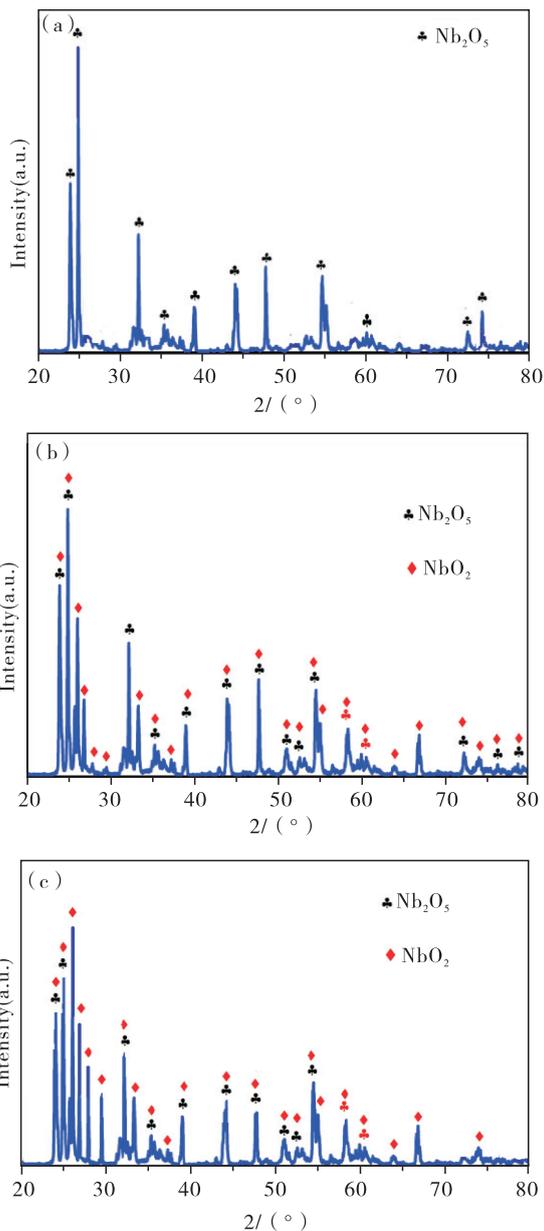


图 4 不同温度下烧结靶材的 XRD 图谱

(a) 900 °C; (b) 1200 °C; (c) 1300 °C

Fig. 4 The XRD spectrum of target vs sintering temperature

结温度升高, 靶材的相结构由 Nb_2O_5 向 NbO_2 转变. 随着温度升高, 靶材中的氧原子不断逸出, 晶格中产生的氧空位随之增加; 同时颗粒间的空隙不断变小, 靶材的电阻率下降, 密度不断提高. 这种趋势在烧结温度为 1200 °C 时达到峰值, 此时靶材的相结构由 Nb_2O_5 和 NbO_2 两相组成. 当烧结温度继续升高, 靶材相结构继续向 NbO_2 转变, 从而使靶材中的氧空位随之减少. 同时, 当烧结温度高于 1200 °C 后, 靶材

的颗粒间空隙已经很少了,此时靶材内晶粒的长大占主要因素,使靶材出现一定的体积膨胀.因此,当烧结温度高于 1200 °C 后继续升高温度,靶材的电阻率出现小幅度提高,密度出现轻微下降.

3 结 论

随烧结温度升高,靶材的失重率提高,电阻率先降后升,密度先升后降.随烧结温度继续升高,靶材的氧原子不断逸出,靶材的相结构由 Nb₂O₅ 逐步向 NbO₂ 转变.控制靶材的真空烧结温度,可以控制靶材的脱氧量,从而制备出综合性能优良的 Nb₂O_{5-x} 靶材.在真空烧结温度为 1200 °C 时,靶材的非化学计量比为 Nb₂O_{4.59},此时其性能指标最佳:电阻率 2.32 mΩ·cm、密度 4.85 g/cm³、失重率 2.47%.

参考文献:

[1] 李晓杰,张越举.爆炸压实烧结 ITO 陶瓷靶材的实验研究[J].稀有金属材料与工程,2005,34(3):417-420.

- [2] 扈百直. ITO 靶材热等静压致密化工艺与理论[D].长沙:中南大学,2000.
- [3] 席著有,许启明,赵鹏. ITO 薄膜特性及发展方向[J].西安建筑大学学报:自然科学版,2004,3(1):109-112.
- [4] ZHAO Xiequn. Advances in transparent conducting thin films [J]. Electronic Component and Materials, 2000 (1):40-41.
- [5] OHSAKI H, TACHIBANA Y, SHIMIZU J. High-deposition of SiO₂ by modulated DC reactive sputtering in the transition mode without a feed-back system[J]. Thin Solid Film, 1996, 281-282:213.
- [6] OHSAKI H. DC reactive sputtering of electro-conductive transparent tin suboxide using a Sn-O₂/Ar system[J]. Thin Solid Film, 1996, 281-282:223.
- [7] TACHIBANA Y, OHSAKI H, HAYASHI A. TiO_{2-x} sputter for high rate deposition of TiO₂ [J]. Vacuum, 2000, 59:836.
- [8] NADEL S J, GREENE P. Strategies for high rate reactive sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001, 39:174.

The influence of sintering temperature on properties of Nb₂O_{5-x} target material

PENG Neng¹, TANG Renheng¹, GAO Yuan¹, ZHANG Siqi¹, XIAO Shiwen²

1. Guangdong Research Institute of Rare-metal, Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China; 2. UV Tech Material Ltd., Guangzhou 510880, China

Abstract: Nb₂O_{5-x} targets were prepared by vacuum sintering process. The effects of sintering temperature on the phase structure, weight loss, density and electrical resistivity of the target were investigated. The excellent comprehensive properties Nb₂O_{5-x} targets can be prepared by control the sintering temperature. The results show that the non-stoichiometric is Nb₂O_{4.59} when the vacuum sintering temperature is 1200 °C, and the properties is the best. At this time, the electrical resistivity is 2.32 mΩ·cm, the target density is 4.85 g/cm³, and the weight loss is 2.47%.

Key words: transparent conductive film; targets; sintering temperature; resistivity