

凝胶注模成型 ITO 靶材坯体的开裂抑制研究

张力文

(西安航空职业技术学院, 陕西 西安 710089)

摘要: 氧化铟锡 (ITO) 靶材是制备透明导电薄膜的关键材料, 其成型质量直接影响最终性能。传统成型方法在制备高密度、大尺寸坯体时易出现裂纹、密度不均等问题。凝胶注模成型技术因具有高固含量浆料原位固化、坯体强度高、结构均匀等优势, 适用于高性能 ITO 靶材的制备。然而, 甲基丙烯酰胺 (MAM) 体系在干燥过程中易发生开裂。为此, 本研究系统探讨了单体/交联剂配比、浆料固含量与凝胶化温度对坯体成型质量的影响。结果表明, 当单体质量分数 1%、单体/交联剂比例为 20、固体质量分数为 80%、凝胶化温度为 55~65 °C 时, 可获得结构均匀、无裂纹的 ITO 靶材坯体。本研究为高性能 ITO 靶材的凝胶注模成型提供了可靠的工艺优化方案。

关键词: 胶态成型; ITO 靶材坯体; 单体; 交联剂

中图分类号: TQ174.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-4026(2026)02-0108-05

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Investigation of cracking suppression in ITO target green bodies prepared by gel-casting

ZHANG Liwen

(Xi'an Aeronautical Polytechnic Institute, Xi'an 710089, China)

Abstract: Indium tin oxide (ITO) targets are crucial for depositing transparent conductive films, yet their fabrication often faces challenges such as cracking and density inhomogeneity, especially in large-sized green bodies. Gel-casting technology, with its advantages of in-situ solidification of high-solid-content slurries, high green body strength, and uniform structure, is suitable for the preparation of high-performance ITO targets. However, cracking during drying remains a critical issue in the methacrylamide (MAM) system. The effects of monomer/crosslinker ratio, slurry solid loading, and gelation temperature on the cracking behavior of ITO green bodies are systematically investigated. The results indicate that crack-free ITO green bodies with uniform microstructure can be achieved under the optimized conditions: monomer content of 1%, monomer/crosslinker ratio of 20, solid loading of 80%, and gelation temperature between 55 °C and 65 °C. This work provides a reliable gel-casting strategy for fabricating high-quality ITO targets.

Key words: gel-casting; ITO green body; monomer; cross-linker

凝胶注模成型技术最早出现于 20 世纪 90 年代,由美国橡树岭国家实验室的 M. A. Janney 与 O. O. Omatete 等^[1]开发。该技术将陶瓷粉末成型与高分子化学聚合相结合,通过原位固化获得高强、均匀且有机物可完全脱除的坯体,为高性能陶瓷的净近成型提供了重要途径^[2-4]。目前,该技术已广泛应用于多种结构陶瓷、功能陶瓷及多孔陶瓷的制备^[5-7]。氧化铟锡(ITO)靶材作为制备透明导电薄膜的关键原料,其致密度、成分均匀性与微观结构直接影响薄膜的光电性能和镀膜稳定性。当前 ITO 靶材主要采用冷压烧结或热压法制备,但在大尺寸靶材生产中仍面临密度分布不均、晶粒异常长大、烧结收缩不一致等问题,易导致靶材在烧结与后续使用过程中出现开裂、利用率下降等现象。因此,发展一种能够实现高均匀性、低缺陷成形且适用于大尺寸 ITO 靶材的成型工艺,具有重要的工程意义。

凝胶注模成型因其坯体强度高、微观结构可控、适合复杂形状及大尺寸部件成型等特点,被认为有望用于高性能 ITO 靶材的制备。然而,传统丙烯酰胺(AM)体系因其单体神经毒性较强,限制了实际生产中的应用。尽管后续开发了甲基丙烯酰胺(MAM)等低毒体系,但在干燥与固化阶段坯体开裂问题依然突出,影响了该技术在 ITO 等精密陶瓷材料中的可靠应用。为此,本文针对 MAM 凝胶体系,系统研究单体与交联剂比例、浆料固含量及凝胶化温度等关键工艺参数对坯体抗开裂性能的影响,旨在优化凝胶注模工艺窗口,提升坯体完整性,为开发高质量、大尺寸 ITO 靶材提供可靠的成形基础。本研究不仅有助于深化对凝胶注模开裂行为的理解,也为低毒体系在功能陶瓷精密成型中的实际应用提供了实验依据。

1 实验材料与方法

实验以 ITO 气化粉为原料,采用 Quanta600 型扫描电子显微镜对干燥后的凝胶三维网络结构进行观察,加速电压 10 kV,束流 10 μ A,探测器为二次电子,工作距离 8 mm。凝胶注模成型的具体流程如下:先将蒸馏水、有机单体、交联剂与分散剂混合制成预混液,搅拌过程中滴加氨水以调节其 pH。随后,将预混液与 ITO 粉末共同球磨,获得高固相含量、低黏度的浆料。此后,向浆料中加入引发剂与催化剂,充分混合后注入玻璃模具,并转移至洁净烘箱内进行升温、干燥及固化成型。在本实验所构建的凝胶注模体系中,所采用添加剂包括:单体为低毒性的甲基丙烯酰胺(MAM),其用量为粉末质量的 1%至 4%;交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM),用量范围为粉末质量的 0.025%~1.33%,且单体与交联剂的质量比控制在 3~40。引发剂为过硫酸铵(APS),用量为粉末质量的 0.1%,使用前配制成质量浓度为 2 g/mL 的水溶液;催化剂则为 0.01%的四甲基乙二胺(TEMED)。预混液中使用聚丙烯酰胺(D3019)作为分散剂,添加量为 1.2%,同时将 pH 调节至 10。所配制的 ITO 浆料固相质量分数保持在 70%至 85%之间,注模后在 45~75 $^{\circ}$ C 温度下干燥 3 h,实现固化成型。本研究重点探讨了 MAM 体系中单体与交联剂配比、浆料固含量以及凝胶化温度对坯体抗开裂性能的影响。

2 实验结果及分析

2.1 单体与交联剂比例对坯体成型的影响

为了研究单体与交联剂比例与坯体成型情况的关系,首先在单体 MAM 质量分数为 1%~4%时,配制单体/交联剂比例范围为 3~40 的预混水溶液(其中水溶剂按照目标固含量的 80%质量分数配制),观察预混液中溶质的溶解情况,结果如图 1 所示。当单体质量分数确定时,预混液的清澈程度随单体/交联剂比例的增加而提高。其中,当单体质量分数分别为 1%、2%和 4%,单体/交联剂比例分别为 20~40、20~40 和 15~40 时,预混液完全呈现清澈透明状态,其余均为混浊的白色乳液状态。

将图 1 中各预混液与 ITO 粉末一起球磨配制固相质量分数为 80%的低黏度浆料(预混液中加入 1.2%的分散剂 D3019),将体系 pH 调至 10 后,引入 0.1%的引发剂 APS 及 0.01%的催化剂 TEMED,并混匀。随后,注入直径为 60 mm 的玻璃模具中,而后在 65 $^{\circ}$ C 下干燥 3 h,固化成型后的结果如表 1 所示。由表 1 并结合图 1 可见,当预混液的透明度刚好属于由半混浊向清澈状态过渡的第一个配方时,即单体质量分数分别为 1%、

2%和4%,单体/交联剂比例分别为20、20和15时,所制备的坯体才是完好的,而其余配方的坯体均出现不同程度的开裂。出现上述状况的原因可能在于,当预混液为混浊或半混浊的乳状液时,说明含有单体和交联剂的溶液处于过饱和状态,未完全溶解的单体或交联剂在溶液中造成偏析,不利于得到均一稳定的预混液中,而预混液的良好均匀性是防止后续坯体成型开裂的必要条件;当预混液虽为完全清澈状态(预混液均匀稳定),但单体/交联剂比例偏高时,此时由于交联剂含量偏低,可能造成凝胶化网络强度的降低,坯体仍容易开裂。只有当预混液刚好变为清澈透明时,单体/交联剂的比例既能保证凝胶固化点的足够数量,又不至于出现偏析,故坯体未发生开裂。

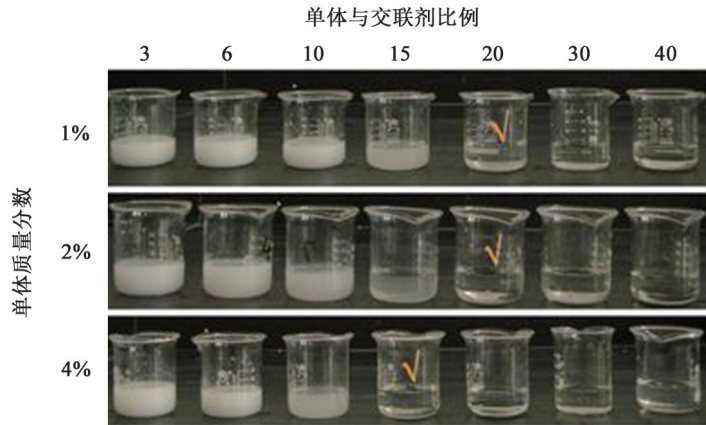


图1 优化预混液中单体与交联剂比例的实验结果

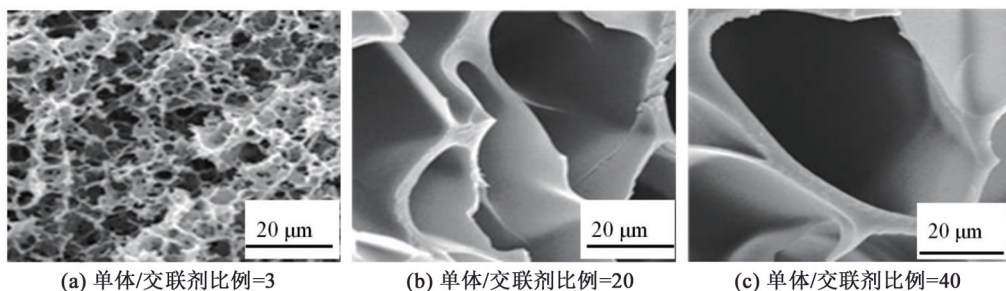
Fig.1 Experimental result of optimizing proportion of monomers and cross-linker in premixed liquid

表1 预混液法制备 ITO 坯体的凝胶化结果表征

Table 1 Characterization of gelation results for ITO green body prepared by premix method

单体质量分数/%	单体/交联剂比例						
	3	6	10	15	20	30	40
1	开裂	开裂	开裂	轻度开裂	聚合	开裂	开裂
2	开裂	开裂	开裂	轻度开裂	聚合	开裂	开裂
4	开裂	开裂	开裂	轻度开裂	聚合	开裂	开裂

为进一步验证上述推测,将单体为1%,单体/交联剂比例分别为3、20和40的预混液于65℃干燥后变为纯凝胶,利用扫描电子显微镜对其微观形貌进行观测,其相应结果如图1所示。当单体/交联剂比例为3时,凝胶化后的网络中表现出溶质局部富集的现象,网络结构不均匀(图1(a));当单体/交联剂比例40时,凝胶化后的网孔偏大,直径约达到60 μm,容易造成凝固集中点较少,凝胶化后的网络强度降低(图2(c));当单体/交联剂比例为20时,凝胶网络均匀,同时凝胶化后的网孔直径约为30 μm,凝固集中点数量较多,可保证成型坯体的强度(图2(b))。图2所显示出的结果与表1、图1中反映的现象一致。



(a) 单体/交联剂比例=3

(b) 单体/交联剂比例=20

(c) 单体/交联剂比例=40

图2 单体质量分数为1%,不同单体/交联剂比例的纯凝胶 SEM图

Fig.2 SEM image of pure gelatin of different M/C value with 1% monomers

根据表 1 中的结果,当单体质量分数分别为 1%、2% 和 4%,同时单体/交联剂比例分别为 20、20 和 15 时,凝胶化后的坯体均保持完整,但作为 ITO 靶材坯体,其对产品纯度有较高的要求,通常希望外加助剂的含量尽可能少,故将单体质量分数 1%、单体/交联剂比例为 20 的试样作为优化后的配方,并在研究其他影响因素时,将其作为固定不变的参数。

2.2 浆料固含量对坯体成型的影响

在固定单体质量分数 1%、单体/交联剂比例 20、分散剂 1.2%、引发剂与催化剂分别为 0.1% 与 0.01%,并于 65 °C 下干燥 3 h 的条件下,制备了不同固含量(质量分数 75%~85%)的坯体,其成型结果列于表 2。由表 2 可知,当固定单体质量分数低于 80% 时,浆料中颗粒堆积密度不足,导致坯体强度偏低;同时,较高的含水量在干燥过程中因水分剧烈蒸发易引发内部应力,从而使坯体易于开裂。反之,当固定单体质量分数高于 80% 时,坯体密度与强度均显著提高,抗开裂能力增强,此规律与常规陶瓷湿法成型一致。然而,当固定单体质量分数达到 85% 时,浆料黏度升高至 510 mPa·s,流动性恶化,易在坯体内形成难以排出的封闭气孔,这些缺陷在烧结后难以消除。因此,本研究最终确定 80% 为最优固定单体质量分数。

表 2 不同固定单体质量分数浆料所制备 ITO 坯体凝胶化的结果

Table 2 Result of preparing ITO green body with slurry of different solid content

固定单体质量分数/%	浆料黏度/(mPa·s)	成型情况
70	51	开裂
75	67	开裂
80	125	聚合
85	510	聚合

2.3 凝胶化温度对坯体成型质量的影响

在保持上述单体含量、单体与交联剂比例、固定单体质量分数等优化后参数不变的基础上,改变干燥(凝胶化)温度,干燥时间均为 3 h,固化后坯体情况如表 3 所示。

表 3 不同干燥温度下的 ITO 坯体成型质量分析

Table 3 Analysis of the molding quality of ITO green bodies at various drying temperatures

干燥温度/°C	干燥时间/h	成型情况
45	3	开裂
55	3	聚合
65	3	聚合
75	3	开裂

由表 3 可见,当干燥温度在 55~65 °C 范围内时,坯体可保持完好。当温度低于 55 °C,坯体易在干燥时发生开裂,原因可能是温度偏低时,坯体凝胶化的时间延长,而由于浆料固定单体质量分数较高,浆料的悬浮稳定性维持在较短时间,长时间干燥过程中,浆料中部分颗粒发生沉降,造成浆料中部分单体和交联剂上浮并富集于坯体上表面,导致凝胶网络结构均匀性降低,使得坯体凝胶化过程中发生应力不均而开裂,图 3 为在 45 °C 干燥开裂的坯体上表面的 SEM 形貌,可明显看出浮于坯体上表面的部分针状有机物,可能为富集产物(图 3(b))。当干燥温度高于 65 °C 时,坯体在干燥时仍发生开裂,可能是由于温度偏高时,凝胶化速度过快,易导致坯体内部应力不均而开裂。

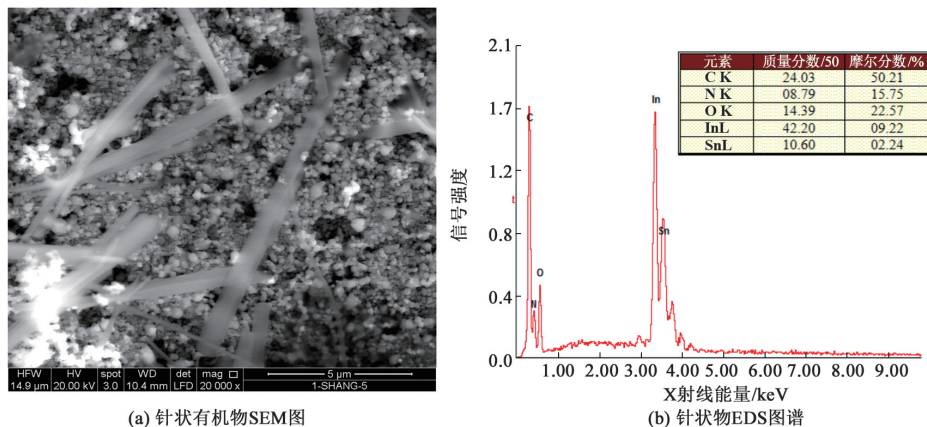


图3 坯体上表面析出的部分针状有机物 SEM图和EDS图谱

Fig.3 SEM image and EDS patterns of acicular organic matter on the surface of green body

3 结论

(1)单体与交联剂的比例是影响坯体成型质量的关键因素。当单体质量分数1%、单体与交联剂的比例为20时,预混液清澈透明,形成的凝胶网络结构均匀且网孔尺寸适中(约30 μm),能够制备出完整无开裂的ITO坯体。比例过低会导致溶质偏析、结构不均;比例过高则会使凝胶网孔过大(约60 μm)、强度不足,均会导致坯体开裂。

(2)浆料固定单体质量分数存在一个最优值以保证坯体致密性与成型性。研究确定80%为最佳固定单体质量分数。在此条件下,浆料黏度适中(125 mPa·s),坯体具有足够的密度和强度以抵抗干燥应力而不开裂。固定单体质量分数过低(<80%)会导致坯体强度不足且干燥时水分剧烈蒸发易引发开裂;固定单体质量分数过高(85%)则会使浆料黏度过大(510 mPa·s),流动性变差,容易引入难以排除的气孔缺陷。

(3)凝胶化(干燥)温度需控制在适宜范围内以确保坯体均匀固化。最佳的凝胶化温度范围为55~65℃。温度过低(如45℃)会延长凝胶化时间,导致浆料中颗粒沉降和有机添加剂上浮富集,破坏凝胶网络均匀性而引起开裂;温度过高(如75℃)则会使凝胶化速度过快,导致坯体内部应力集中而开裂。

参考文献:

- [1]张会,赵钰明,任伟刚,等.凝胶注模成型法制备多孔陶瓷的研究进展[J].山东化工,2022,51(2):89.DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2022.02.024.
- [2]唐培新,吕周晋,车立达,等.氧化锌铝陶瓷靶材制备工艺研究[J].粉末冶金工业,2023,33(4):22.DOI:10.13228/j.boyuan.issn1006-6543.20220173.
- [3]孙怡,刘常华,周国红,等.凝胶注模成型和机械发泡工艺制备多孔硅酸锆陶瓷的显微结构和抗压性能[J].机械工程材料,2015,39(2):94.
- [4]余娟丽,王红洁,张健,等.凝胶注模成型制备微多孔氮化硅陶瓷[J].稀有金属材料与工程,2009,38(增刊2):340.DOI:10.3321/j.issn:1002-185X.2009.z2.092.
- [5]张明杰,陈敬超,彭平,等. ITO陶瓷靶材的制备方法及研究现状[J].稀有金属材料与工程,2015,44(12):35.
- [6]高远,彭能,金明亚,等.靶材用氧化铌粉体的制备及表征[J].粉末冶金工业,2019,29(2):16.DOI:10.13228/j.boyuan.issn1006-6543.20170131.
- [7]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.