

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 441144 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441144**(22) Data zgłoszenia: **2022.05.10**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.13 BUP 46/2023**

(51) MKP:

C23C 14/35 (2006.01)**C23C 14/08** (2006.01)**C23C 14/06** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ -
INSTYTUT MIKROELEKTRONIKI
I FOTONIKI, Warszawa, PL
Energiatudományi Kutatóközpont,
Budapest, HU**

(72) Twórca(-y):

**ALEKSANDRA WÓJCICKA, Żórawina, PL
MICHAŁ BORYSIEWICZ, Warszawa, PL
ZSOLT FOGARASSY, Budapeszt, HU**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Jung, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób osadzania przeźroczystych, niskorezystywnych, cienkich warstw przewodzących

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób osadzania przeźroczystych, niskorezystywnych, cienkich warstw przewodzących tlenku cynku domieszkowanego glinem ZnO:Al (AZO) za pomocą magnetronowego rozpylania katodowego. W sposobie tym, najpierw oczyszczone podłoże, korzystnie krzemowe Si, kwarcowe, szklane, szafirowe lub polimerowe umieszcza się w komorze urządzenia do rozpylania magnetronowego w odległości 10 – 50 mm od źródła rozpylania. Następnie komorę odpompowuje się do uzyskania próżni rzędu 10^{-5} – 10^{-9} mbar, i wprowadza się do komory argon pod ciśnieniem od 0,3 – $5 \cdot 10^{-2}$ mbar i prowadzi się czas od 10 sekund do 1 godziny proces osadzania ze źródła w postaci tarczy ZnO:Al, składającej się z mieszaniny materiałów: ZnO i Al_2O_3 , korzystnie przy udziale wagowym Al_2O_3 wynoszącym od 1 – 5% wag. i zasilanej mocą od 50 do 500 W, w stałoprądowym (DC) bądź impulsowym (pDC) trybie rozpylania w zakresie 1 – 15 kHz.

Sposób osadzania przeźroczystych, niskorezystywnych, cienkich warstw przewodzących

Przedmiotem wynalazku jest sposób osadzania przeźroczystych, niskorezystywnych, cienkich warstw przewodzących tlenku cynku domieszkowanego glinem ZnO:Al (AZO) metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej jakim jest magnetronowe rozpylanie katodowe.

Warstwy AZO są materiałami przewodzącymi z szeroką gamą zastosowań w dziedzinie optoelektroniki, począwszy od paneli słonecznych, przez wyświetlacze dotykowe, diody laserowe, diody LED, tranzystory cienkowarstwowe, a nawet elastyczne sensory i wiele innych.

Cienkie warstwy AZO, klasyfikowane jako przeźroczyste tlenki przewodzące TCO (*ang. Transparent Conducting Oxides*), wyróżnia szeroka przerwa energetyczna, niska rezystywność oraz wysoka transmisja optyczna w zakresie widzialnym. Ponadto, AZO jest najbardziej obiecującym materiałem, który ma szansę zastąpić powszechnie stosowany w przemyśle technologicznym tlenek przewodzący ITO (*ang. Indium Tin Oxide*), posiadający w swoim składzie tzw. surowiec krytyczny – ind, rzadki metal, drogi ze względu na koszty jego wydobycia. Istnieje wiele metod otrzymywania warstw ZnO:Al, między innymi: chemiczne osadzanie z fazy gazowej, impulsowe osadzanie laserowe, metoda zol-żel, pyroliza, a także fizyczne osadzanie z fazy gazowej, w tym magnetronowe rozpylanie katodowe w trybie zmiennoprądowym (RF) lub stałoprądowym (DC). Ostatnia z technik pozwala na uzyskanie warstw o najlepszej jakościowo strukturze krystalicznej, dzięki możliwości optymalizacji warunków procesu. Jednocześnie jest ona najbardziej korzystna z uwagi na powtarzalność przy produkcji na linii technologicznej. Jest również wykorzystywana w przemyśle mikroelektronicznym, gwarantując wysoką czystość i jednorodność wytwarzanego materiału.

W wielu ośrodkach badawczych prowadzone są prace nad optymalizacją

procesu wytwarzania takich warstw. W publikowanych raportach analizowane są poszczególne parametry procesu, ale nie obserwuje się analizy związanej z odtworzeniem środowiska nanoszenia warstw w innych systemach naparowujących. Dodatkowo, w celu poprawy jednej z najważniejszych własności warstw AZO – rezystywności, stosuje się wygrzewanie podłoży podczas lub po procesie rozpylania, zazwyczaj w temperaturze przekraczającej 100°C. Dla przykładu, w publikacji: K.H. Patel, S.K. Rawal, *Influence of power and temperature on properties of sputtered AZO films, Thin Solid Films*, 620 (2016), 182–187 opisano wpływ zmiany podawanej mocy podczas magnetronowego rozpylania katodowego w trybie RF, na podłoże utrzymywane w temperaturze 300°C.

W publikacji: H. Park, S. Qamar Hussain, S. Velumani, A.H. Tuan Le, S. Ahn, S. Kim, J. Yi, *Influence of working pressure on the structural, optical and electrical properties of sputter deposited AZO thin films, Mater. Sci. Semicond. Process.* 37 (2015), 29–36 opisany jest wpływ zmiany ciśnienia podczas rozpylania tą samą techniką na podłoże utrzymywane w temperaturze 200°C.

W publikacji: L.P.G. Oliveira, R. Ramos, W.H. Rabelo, E.C. Rangel, S.F. Durrant, J.R.R. Bortoleto, *Comparison of rf and pulsed magnetron sputtering for the deposition of AZO thin films on PET, Mater. Res.* 23 (2020) przedstawiono porównanie magnetronowego osadzania katodowego w trybie RF z osadzaniem impulsowym (pDC), przy odpowiednio dobranej do poszczególnych trybów stałej mocy i ciśnieniu. W przypadku trybu zmiennoprądowego (RF) wymagany jest dodatkowy system dopasowania impedancji, natomiast tryb impulsowy (pDC) wykorzystuje zasilacz o wysokiej częstotliwości.

Ze zgłoszenia patentu EP1184481 (A2) znany jest sposób otrzymywania warstw AZO metodą magnetronowego rozpylania katodowego w temperaturze pokojowej, ale w trybie zmiennoprądowym (RF) z

dodatkowym przepływem tlenu w komorze próżniowej, co stanowi istotną komplikację układu do osadzania i pociąga za sobą dodatkowe koszty związane z precyzyjną kontrolą przepływu jeszcze jednego gazu procesowego, oprócz typowo wymaganego argonu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu osadzania na niepodgrzewanym podłożu cienkich przeźroczystych, niskorezystywnych, warstw przewodzących ZnO:Al o wysokiej jakości, za pomocą techniki magnetronowego rozpylania katodowego.

Sposób osadzania według wynalazku polega na tym, że najpierw oczyszczone podłoże, korzystnie krzemowe Si, kwarcowe, szklane, szafirowe lub polimerowe umieszcza się w komorze urządzenia do rozpylania magnetronowego w odległości 10-50 mm od źródła rozpylania. Następnie komorę odpompowuje się do uzyskania próżni rzędu 10^{-5} – 10^{-9} mbar, wprowadza się do komory argon pod ciśnieniem od 0.3 – $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, i prowadzi się proces. Osadzanie prowadzi się przez czas od 10 sekund do 1 godziny ze źródła w postaci tarczy ZnO:Al, składającej się z mieszaniny materiałów: ZnO i Al_2O_3 , korzystnie przy udziale wagowym Al_2O_3 wynoszącym od 1-5 % wag. i zasilanej mocą od 50 do 500 W, w stałoprądowym (DC) bądź impulsowym (pDC) trybie rozpylania w zakresie 1-15 kHz.

Przedstawiony sposób wytwarzania przeźroczystych, niskorezystywnych, cienkich warstw jest znacznie tańszy od znanych sposobów, ponieważ prowadzony jest bez podgrzewania podłoża, jak i również nie wymaga dodatkowego wygrzewania poosadzeniowego. Dzięki odpowiedniemu doborowi parametrów procesu, otrzymane warstwy charakteryzują się taką samą rezystywnością jak warstwy osadzone w procesach prowadzonych na podgrzewane podłoże.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładzie osadzenia warstwy ZnO:Al. na podłożu szklanym i szafirowym.

W pierwszej kolejności oczyszczone podłoże kwarcowe i szafirowe, ale może to być także podłoże krzemowe, szklane lub polimerowe (np. PET, PC) umieszcza się w komorze urządzenia do rozpylania magnetronowego. Podłoża te umieszczono w odległości 30 mm od tarczy kompozytowej ZnO:Al. Następnie odpompowano komorę do uzyskania próżni 10^{-7} mbar i wprowadzono do komory argon pod ciśnieniem $0.6 \cdot 10^{-2}$ mbar. Takie ciśnienie argonu utrzymywane było w komorze procesowej podczas całego procesu osadzania warstwy. Osadzanie prowadzono z tarczy ZnO:Al o składzie ZnO/Al₂O₃ 98/2 %wag., zasilanej mocą 100 W, w stałoprądowym trybie rozpylania (DC), przez 1 min. 9 sek.

W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymano na podłożach przezroczystą warstwę ZnO:Al (AZO) o grubości 100 nm, charakteryzującą się wysoką transmisją optyczną, powyżej 85% w zakresie widzialnym i wysoką jakością struktury krystalicznej oraz niską rezystywnością rzędu $1.8 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$. Fig.1 rysunku przedstawia krzywą transmisji dla AZO, a na Fig.2. znajduje się dyfraktogram rentgenowski uzyskanej warstwy.



Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób osadzania przeźroczystych, niskorezystywnych, cienkich warstw przewodzących (AZO) za pomocą magnetronowego osadzania katodowego z tarczy kompozytowej ZnO:Al, **znamienny tym, że** najpierw oczyszczone podłoże, korzystnie krzemowe Si, kwarcowe, szklane, szafirowe lub polimerowe umieszcza się w komorze urządzenia do rozpylania magnetronowego w odległości 10-50 mm od źródła rozpylania, następnie komorę odpompowuje się do uzyskania próżni rzędu 10^{-5} – 10^{-9} mbar, i wprowadza się do komory argon pod ciśnieniem od 0.3 – $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, po czym prowadzi się przez czas od 10 sekund do 1 godziny osadzanie ze źródła w postaci tarczy ZnO:Al, składającej się z mieszaniny materiałów: ZnO i Al_2O_3 , korzystnie przy udziale wagowym Al_2O_3 wynoszącym od 1-5 %wag. i zasilanej mocą od 50 do 500 W, w stałoprądowym (DC) bądź impulsowym (pDC) trybie rozpylania w zakresie 1-15 kHz.

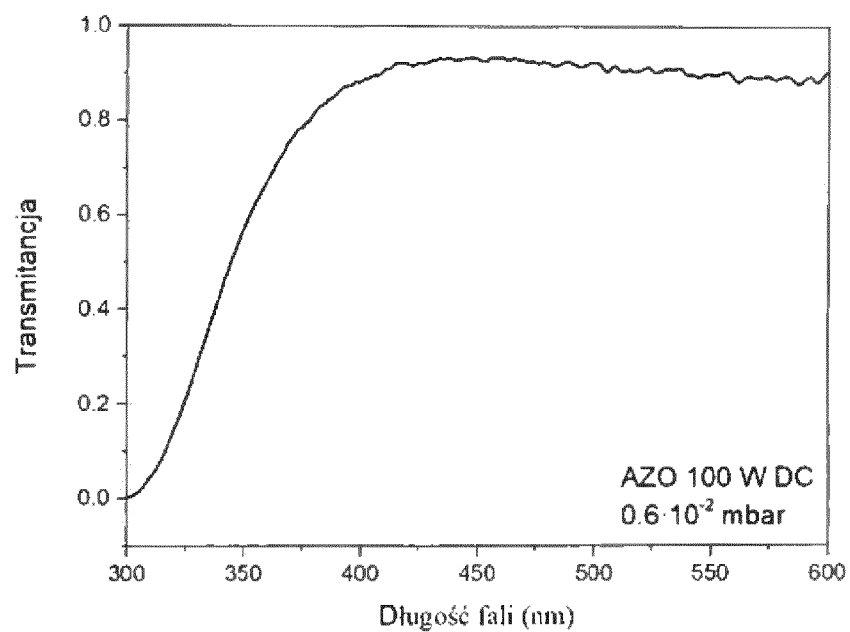


Fig.1

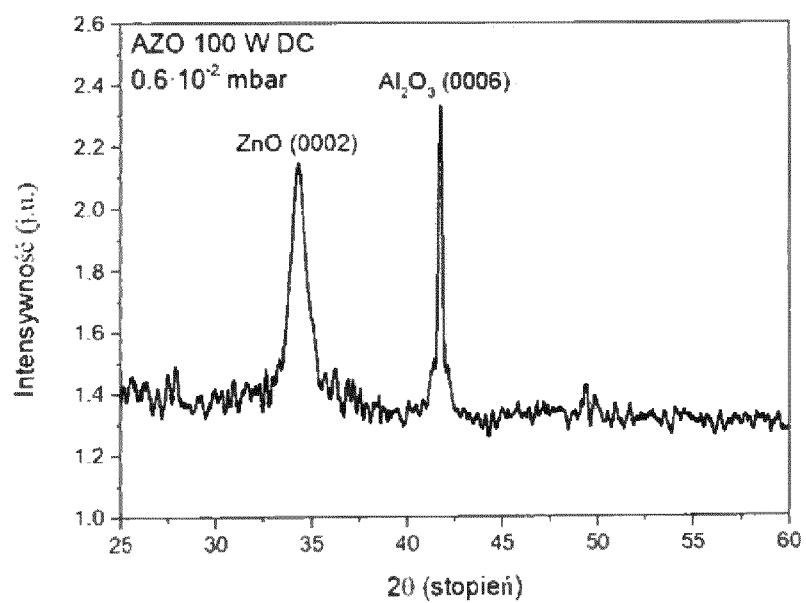


Fig.2



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.441144

Klasyfikacja zgłoszenia: C23C 14/35, C23C 14/08, C23C 14/06

Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C23C14

Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: bazy UPRP; Espacenet

Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	CN106555165 A (BENGBU DESIGN & RES INST FOR GLASS IND) 05-04-2017	1
A	CN103526169 A (INST ELECTRICAL ENG CAS) 22-01-2014	1
A	CN106119797 A (HENAN ANCAI HI-TECH CO LTD) 16-11-2016	1

☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,
 E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,
 L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,
 O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,
 P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,
 T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,
 X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,
 Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,
 & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał/-a:

Mikołaj Aptacy
Aplikant Ekspercki

Data:

24.05.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 10.05.2022 r.