

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246169 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441144**

(22) Data zgłoszenia: **2022.05.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.13 BUP 46/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.09 WUP 50/2024**

(51) MKP:

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
MIKROELEKTRONIKI I FOTONIKI, Warszawa, PL
Energiatudományi Kutatóközpont,
Budapeszt, HU**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**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

PL 246169 B1

Opis wynalazku

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 ICO (*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 podłoża podczas lub po procesie rozpylania, zazwyczaj w temperaturze przekraczającej 100°C. Dla przykładu, w publikacji: *K.H. Patel, S.K. Rawa i, 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. Bortoloto, 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 Al₂O₃, korzystnie przy udziale wagowym Al₂O₃ 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 przeźroczystą 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 $1,8 \cdot 10^{-3}$ Ω 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 $10^{-5} \cdot 10^{-9}$ mbar, i wprowadza się do komory argon pod ciśnieniem od $0,3\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ 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 Al₂O₃, korzystnie przy udziale wagowym Al₂O₃ 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.

Rysunki

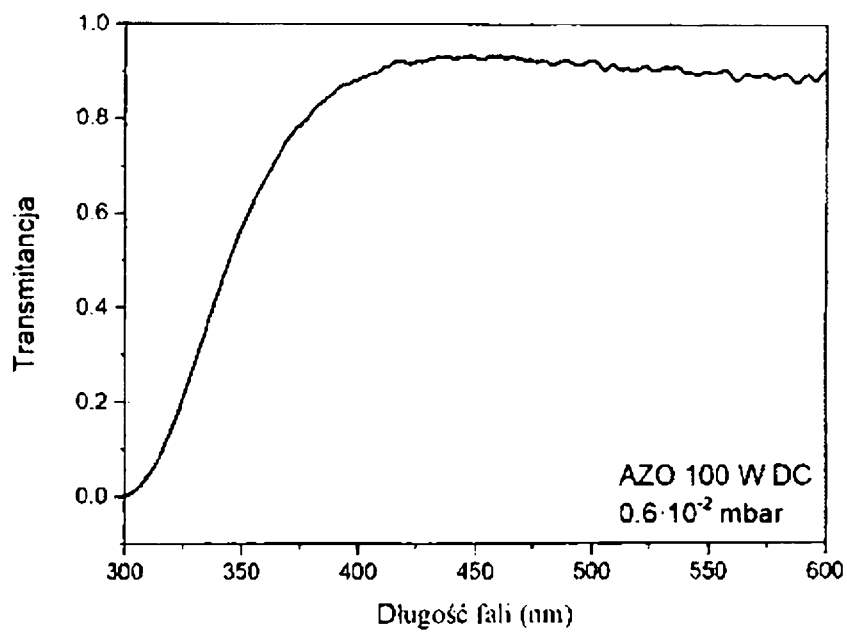


Fig.1

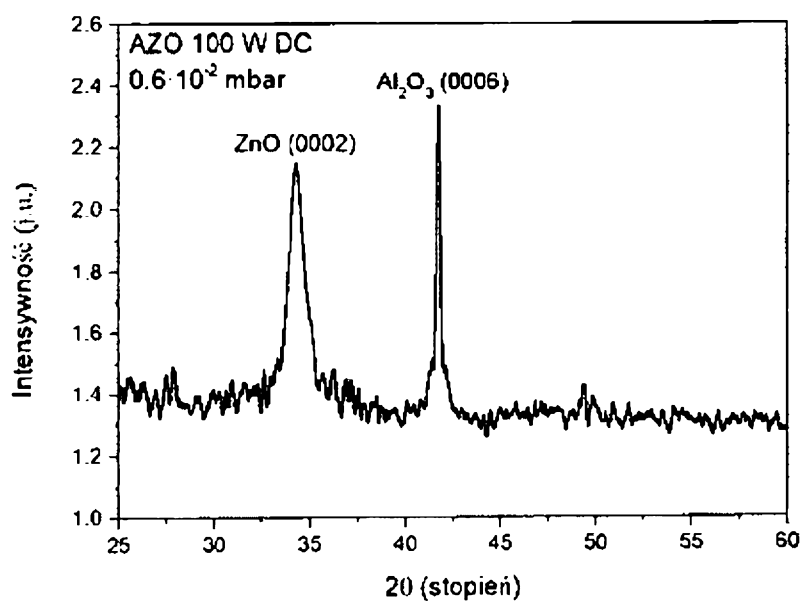


Fig.2