

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243809 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431802**

(22) Data zgłoszenia: **2019.11.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.05.17 BUP 10/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.16 WUP 42/2023**

(51) MKP:

**C03C 17/10 (2006.01)**

**C03C 17/25 (2006.01)**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL  
POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA  
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MARCIN ŚRODA, Kraków, PL  
PIOTR DULIAN, Kraków, PL  
WITOLD ŻUKOWSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Katarzyna Nosalska, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania transparentnych elektroprowadzących cienkich warstw  
na podłożu szklanym**

**PL 243809 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania transparentnych elektroprzewodzących cienkich warstw na podłożu szklanym metodą zol-żel o kontrolowanej grubości w zakresie od 20 nm do 500 nm, mające zastosowanie zwłaszcza jako warstwy przewodzące w układach optoelektronicznych.

Obecnie cienkie przezroczyste warstwy elektroprzewodzące tego typu są wytwarzane metodami fizycznego i chemicznego nanoszenia z fazy gazowej oraz metodą zol-żel wykorzystując technikę powlekania zanurzeniowego (dip-coating) lub wirowego (spin-coating).

Dotychczas stosowane są dwie metody otrzymywania cienkich warstw z wykorzystaniem metody zol-żel, przy czym pierwsza polega na nanoszeniu na podłoże roztworu, w którym znajdują się zdyspergowane cząstki odpowiednich tlenków w formie nanoziaren, a następnie ich przekształceniu w litą warstwę poprzez operację obróbki wysokotemperaturowej, zaś druga polega na tym, iż co najmniej jeden składnik (prekursor) rozpuszczony bądź zdyspergowany w mieszaninie ulega reakcji chemicznej, tworząc odpowiednią warstwę tlenkową. Prekursorem jest związek, który ulega rozkładowi termicznemu lub pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej energii i może być stosowany do tworzenia warstw zawierających tlenek metalu w ewentualnej obecności tlenu lub innych utleniaczy. Pierwsza metoda pomimo tego, iż jest technologicznie prostsza ma dwie zasadnicze wady w porównaniu z metodą, w której wykorzystuje się chemiczne prekursory odpowiednich kationów. Po pierwsze, dyspersja nanocząstek wykazuje niestabilność koloidalną przez co konieczne jest stosowanie dodatkowych środków dyspergujących, które niekorzystnie wpływają na właściwości elektryczne wytworzonych warstw. Po drugie, cząstki takie mają tendencję do aglomeracji na powierzchni podłoża podczas odparowywania rozpuszczalnika przez co, wytworzone warstwy wykazują dużą niejednorodność, co istotnie utrudnia mobilność nośników prądu i zwiększa oporność warstwy. Rosnące wymagania ze strony przemysłu elektronicznego co do jakości i właściwości wytwarzanych cienkich warstw elektroprzewodzących sprawiają, iż znacznie częściej wykorzystuje się drugą metodę, polegającą na wykorzystaniu substancji chemicznych będących prekursorami odpowiednich kationów bądź anionów.

Znanych jest wiele prekursorów stosowanych do wytwarzania warstw elektroprzewodzących na bazie tlenku indu i tak przykładowo wykorzystuje się sole indu, alkoholany indu, jak również związki indu zawierające zarówno grupy halogenowe jak i alkilowe typu  $\text{InX(OR)}_3$  gdzie X – halogen, R – grupa alkilowa. W celu wprowadzenia do sieci krystalicznej tlenku indu modyfikatora w postaci innego kationu wykorzystuje się analogiczne związki odpowiednich metali, które dodaje się do mieszaniny reakcyjnej. W przypadku wytwarzania układów wieloskładnikowych często konieczne jest stosowanie oprócz rozpuszczalników dodatkowych substancji chemicznych, które mają stabilizować układ poprzez między innymi kontrolę reaktywności poszczególnych substancji chemicznych obecnych w mieszaninie czy wpływanie na szybkość procesu hydrolizy itd. Substancję tego typu dodatkowo dodaje się do mieszaniny w celu nadania jej odpowiednich właściwości reologicznych, aby wytworzone warstwy cechowały się możliwie najlepszą jakością i właściwościami elektrycznymi.

Istnieje wiele doniesień literaturowych i patentowych dotyczących wytwarzania cienkich warstw elektroprzewodzących na bazie tlenku indu metodą zol-żel z zastosowaniem środków chemicznych mających na celu stabilizowanie wytworzonego roztworu zolu, który zawiera kationy odpowiednich pierwiastków.

W publikacji Seon-Soon Kim, Se-Young Choi, Chan-Gyung Park, Hyeon-Woo Jin, pt. „Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts”, Thin Solid Films, 347 (1999), 155–160 został przedstawiony proces wytwarzania cienkich warstw tlenku indu domieszkowanego jonami cyny z wykorzystaniem związków soli odpowiednich metali jako prekursorów, a jako substancję stabilizującą wykorzystano trietanolaminę (TEA).

W artykule S.R. Ramanan pt. „Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts”, Thin Solid Films, 389, (2001), 207–212, ujawniono sposób otrzymywania metodą zanurzeniową cienkich warstw elektroprzewodzących z wykorzystaniem związków soli indu i cyny oraz acetyloacetanu jako stabilizatora, który pełnił rolę czynnika kompleksującego. Do wytworzenia zolu o odpowiedniej koncentracji jonów metali zastosowano mieszaninę rozpuszczalników – izopropanolu, 2-metoksyetanolu i glicerolu.

W opisie patentowym CN 1101352 C ujawniono sposób wytwarzania metodą zanurzeniową cienkich warstw elektroprzewodzących na bazie tlenków indu i cyny z roztworu zolu, zawierającego alkoholany indu oraz cyny oraz substancję stabilizującą w postaci glikolu, kwasu octowego lub związków z grupy ketonów.

Natomiast w opisie patentowym US 8859332 B2 przedstawiono sposób wytwarzania na różnych podłożach cienkich warstw zawierających tlenek indu poprzez nanoszenie roztworu zawierającego co najmniej jeden prekursor tlenku indu, rozpuszczalnik oraz ośrodek rozpraszający. Jako źródło indu wykorzystano związki indu zawierające zarówno grupy halogenowe, jak i alkilowe o wzorze  $\text{InX(OR)}_3$  gdzie X – halogen (F, Cl, Br, I), R – grupa alkilowa. Mieszanina substratów po naniesieniu na odpowiednie podłoże naświetlano promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali od 170 do 258 nm, a następnie prowadzono obróbkę wysokotemperaturową w celu otrzymania krystalicznego produktu.

Ponadto w polskim opisie patentowym PL 190167 B1 ujawniono sposób wytwarzania cienkich warstw elektroprzewodzących o dużym współczynniku przepuszczalności światła widzialnego, zwłaszcza na wyrobach szklanych. Polega on na tym, że czterochlorek cyny rozpuszczony w spiryтуsie etylowym miesza się z kwasami solnym i fluorowodorowym, rozpuszczonymi w wodzie destylowanej i otrzymaną mieszaninę nakłada się korzystnie poprzez natryskiwanie, na podłoże wyrobu podgrzane do temperatury powyżej 600°C. Następnie przeprowadza się wygrzewanie w temperaturze nie większej od temperatury deformacji podłoża wyrobu. Zawartość czterochloru cyny, kwasu solnego i kwasu fluorowodorowego w mieszaninie jest w proporcji jak 4:3:2 moli przy zawartości 20–30 moli spirytusu etylowego i 1–20 moli wody destylowanej.

Istota sposobu wytwarzania transparentnych elektroprzewodzących cienkich warstw na podłożu szklanym metodą zol-żel, w którym na oczyszczonej powierzchni nanosi się roztwór zolu, zawierający sól indu, korzystnie azotan indu, rozpuszczoną w bezwodnym alkoholu etylowym oraz acetyloacetonie, przy czym mieszaninę poddaje się reakcji kompleksowania w temperaturze 25–85°C przez okres 1–72 godzin, a podłoże z naniesioną warstwą zolu poddaje się dwuetapowej obróbce termicznej, polega na tym, że do roztworu zawierającego acetyloacetonian indu(III) wprowadza się mieszaninę środka powierzchniowo czynnego w postaci eteru polimeru glikolu politylenowego i p-tert-oktylofenolu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ;  $n = 9-10$ ) w ilości 2–5% objętościowych oraz środka stabilizującego w postaci amidu kwasu mrówkowego ( $\text{HCONH}_2$ ) w ilości 10–20% objętościowych.

Proces obróbki termicznej w pierwszym etapie polega na nagraniu podłoża szklanego z naniesioną warstwą do temperatury 85–250°C przez okres 5–180 minut, a w drugim podłoże wygrzewa się w temperaturze 350–900°C przez okres 1–10 godzin.

Korzystne jest, aby stosunek molowy acetyloacetonu do jonów indu wynosił od 0,01 do 1,0.

Istota innego sposobu wytwarzania transparentnych elektroprzewodzących cienkich warstw na podłożu szklanym metodą zol-żel, w którym na oczyszczonej powierzchni nanosi się roztwór zolu, zawierający sól indu, korzystnie azotanu indu, rozpuszczoną w bezwodnym alkoholu etylowym oraz acetyloacetonie, przy czym mieszaninę poddaje się reakcji kompleksowania w temperaturze 25–85°C przez okres 1–72 godzin, a podłoże z naniesioną warstwą zolu poddaje się dwuetapowej obróbce termicznej, polega na tym, że najpierw do roztworu zawierającego acetyloacetonian indu(III) dodaje się mieszaninę zawierającą jony co najmniej jednego metalu wybranego z grupy zawierającej: Sn, Sb, Al, Zn, Zr otrzymaną poprzez zmieszanie soli wybranego metalu z bezwodnym alkoholem etylowym, a następnie wprowadza się mieszaninę środka powierzchniowo czynnego w postaci eteru polimeru glikolu politylenowego i p-tert-oktylofenolu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ;  $n = 9-10$ ) w ilości 2–5% objętościowych oraz środka stabilizującego w postaci amidu kwasu mrówkowego ( $\text{HCONH}_2$ ) w ilości 10–20% objętościowych.

Proces obróbki termicznej w pierwszym etapie polega na nagraniu podłoża szklanego z naniesioną warstwą do temperatury 85–250°C przez okres 5–180 minut, a w drugim podłoże wygrzewa się w temperaturze 350–900°C przez okres 1–10 godzin.

Korzystne jest, aby stosunek molowy acetyloacetonu do jonów indu wynosił od 0,01 do 1,0.

Korzystne jest, aby stosunek molowy dodawanego metalu do jonów indu wynosił od 2:1 do 1:2.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że dzięki zastosowaniu jako środka stabilizującego amidu kwasu mrówkowego oraz jako środka powierzchniowo czynnego eteru polimeru glikolu politylenowego i p-tert-oktylofenolu następuje zmniejszenie oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zwiększanie ruchliwości produktów reakcji zol-żel. Ponadto składniki te korzystnie wpływają na właściwości reologiczne roztworu użytego do wytwarzania cienkich warstw elektroprzewodzących, wpływając na proces wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami znajdującymi się w roztworze, a także pozytywnie wpływają na wydłużenie czasu stabilności chemicznej roztworu zolu. Dodatkowo powstała warstwa tlenkowa na podłożu szklanym jest jednorodna bez defektów, a wykorzystanie soli jako źródła kationów umożliwia istotne ograniczenie kosztów wytwarzania tych warstw.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie podłoża wykonanego z czystego szkła oraz podłoża szklane-

go z naniesioną warstwą tlenku indy  $\text{In}_2\text{O}_3$ , przy czym 1× oznacza jednokrotne naniesienie warstwy, 3× – trzykrotne naniesienie warstwy, a 6× – sześciokrotne naniesienie warstwy, fig. 2 – zależność przewodnictwa elektrycznego od grubości uzyskanej warstwy tlenku indy ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), fig. 3 – dyfraktogramy rentgenowskie podłoża wykonanego z czystego szkła oraz podłoża szklanego z naniesioną warstwą tlenku indy ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) z domieszką jonów cyny, przy czym 1× oznacza jednokrotne naniesienie warstwy, 3× – trzykrotne naniesienie warstwy, a 6× – sześciokrotne naniesienie warstwy, a fig. 4 – zależność przewodnictwa elektrycznego od grubości uzyskanej warstwy tlenku indy ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) z domieszką jonów cyny.

Przykład 1. Płytki szklane o składzie chemicznym podanym w tabeli 1 i wymiarach 25 mm × 50 mm i grubości 1 mm poddano procesowi oczyszczenia poprzez umieszczenie ich na 15 minut w płuczce ultradźwiękowej stosując mieszaninę acetonu z wodą destylowaną, po czym przemyto je alkoholem.

Tabela 1

Tlenek	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{BaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
Udział masowy [% masowe]	10,9	4,3	6,8	3,4	0,4	73,6

Następnie przygotowano roztwór zolu rozpuszczając 4,21 g uwodnionego azotanu indy(III) w bezwodnym alkoholu etylowym uzyskując stężenie jonów indy wynoszące 0,25 M. Do mieszaniny dodano acetyloaceton (2,4-pentanodion) w stosunku molowym do jonów indy wynoszącym 1:1 i roztwór podgrzano do temperatury 60°C, którą podtrzymywano przez okres 48 godzin, podczas którego nastąpiła reakcja jonów indy z acetyloacetonem i wytworzenie związków kompleksowych indy – acetyloacetonianów indy(III) ( $\text{In}(\text{OCCH}_3\text{CHOCCCH}_3)_3$ ). Następnie do roztworu dodano 1 cm<sup>3</sup>, co stanowi 2% objętościowe środka powierzchniowo czynnego w postaci eteru polimeru glikolu polietylenowego i p-tert-oktylofenolu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ; n = 9–10) o nazwie handlowej Triton X-100 oraz 5 cm<sup>3</sup>, co stanowi 10% objętościowych, środka stabilizującego w postaci amidu kwasu mrówkowego ( $\text{HCONH}_2$ ). Tak przygotowany roztwór zolu nanoszono na powierzchnię płytki szklanej metodą zanurzeniową, przy czym płytkę zanurzano w roztworze zolu zawierającym związek będący prekursorem indy, a następnie wyciągano z roztworu ze stałą prędkością 1 mm/s. Z kolei płytkę szklaną z naniesioną warstwą poddano dwuetapowej obróbce termicznej w atmosferze powietrza. Pierwszy etap miał na celu odparowanie rozpuszczalnika przez 10 minut w temperaturze 150°C, zaś w drugim etapie płytki wygrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 500°C w celu wytworzenia warstwy tlenkowej. Nakładanie warstw roztworu oraz dwuetapowego wygrzewania powtarzano jednokrotnie (1×), trzykrotnie (3×) i sześciokrotnie (6×), wytwarzając w ten sposób warstwy tlenku indy o różnych grubościach (Fig. 1 i 2). Grubość naniesionych na podłoża szklane warstw tlenku indy wyznaczono przy pomocy elipsometru oraz mikroskopii skaningowej, a uzyskane wyniki pomiarów grubości oraz analizy fazowej XRD wytworzonych warstw zestawiono w tabeli 2 oraz przedstawiono na fig. 1.

Tabela 2

Próbka	1x	3x	6x
Grubość [nm]	34	79	125

Przykład 2. Płytki szklane o wymiarach 25 mm × 50 mm i grubości 1 mm o składzie chemicznym ujawnionym w tabeli 1 poddano procesowi oczyszczenia przedstawionym w przykładzie 1. Następnie przygotowano roztwór zolu rozpuszczając 8,42 g uwodnionego azotanu indy(III) w bezwodnym alkoholu etylowym uzyskując stężenie jonów indy wynoszące 0,5 M. Do mieszaniny dodano acetyloaceton (2,4-pentanodion) w stosunku molowym do jonów indy wynoszącym 1:1 i roztwór podgrzano do temperatury 60°C, którą podtrzymywano przez okres 48 godzin, podczas którego nastąpiła reakcja jonów indy z acetyloacetonem i wytworzenie związków kompleksowych indy – acetyloacetonianów indy(III) ( $\text{In}(\text{OCCH}_3\text{CHOCCCH}_3)_3$ ). Następnie do roztworu dodano mieszaninę zawierającą jony cyny(IV) otrzymaną poprzez zmieszanie 0,35 g chlorku cyny  $\text{SnCl}_4$  z bezwodnym alkoholem etylowym uzyskując roztwór o stosunku molowym jonów indy do cyny równym 1:0,06. Z kolei do roztworu dodano 1 cm<sup>3</sup> co stanowi 2% objętościowe środka powierzchniowo czynnego w postaci eteru polimeru glikolu polietylenowego i p-tert-oktylofenolu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ; n = 9–10) o nazwie handlowej Triton X-100 oraz 5 cm<sup>3</sup>, co stanowi 10% objętościowych, środka stabilizującego w postaci amidu kwasu

mrówkowego ( $\text{HCONH}_2$ ). Tak przygotowany roztwór zolu наносono na powierzchnię płytki szklanej metodą zanurzeniową, przy czym płytkę zanurzano w roztworze zolu zawierającym związek będący prekursorem indu, a następnie wyciągano z roztworu ze stałą prędkością 1 mm/s. Następnie płytkę szklaną z naniesioną warstwą poddano dwuetapowej obróbce termicznej w atmosferze powietrza. Pierwszy etap miał na celu odparowanie rozpuszczalnika i był prowadzony przez 10 minut w temperaturze  $150^\circ\text{C}$ , zaś drugi etap polegał na wygrzewaniu próbki przez 1 godzinę w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Nakładanie warstw roztworu oraz dwuetapowego wygrzewania powtarzano jednokrotnie (1x), trzykrotnie (3x) i sześciokrotnie (6x), wytwarzając w ten sposób warstwy tlenku indu domieszkowanego jonami cyny(IV) o różnych grubościach (Fig. 3 i 4). Grubość naniesionych na podłoże szklane warstw tlenku indu modyfikowanych jonami cyny wyznaczono przy pomocy elipsometru oraz mikroskopii skaningowej, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Próbka	1x	3x	6x
Grubość [nm]	58	137	259

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania transparentnych elektroprzewodzących cienkich warstw na podłożu szklanym metodą zol-żel, w którym na oczyszczonej powierzchni nanosi się roztwór zolu, zawierający sól indu, korzystnie azotan indu, rozpuszczoną w bezwodnym alkoholu etylowym oraz acetyloaceton, przy czym mieszaninę poddaje się reakcji kompleksowania w temperaturze  $25\text{--}85^\circ\text{C}$  przez okres 1–72 godzin, a podłoże z naniesioną warstwą zolu poddaje się dwuetapowej obróbce termicznej, **znamienny tym**, że do roztworu zawierającego acetyloacetonian indu(III) wprowadza się mieszaninę środka powierzchniowo czynnego w postaci eteru polimeru glikolu polietylenowego i p-tert-oktylofenolu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ;  $n = 9\text{--}10$ ) w ilości 2–5% objętościowych oraz środka stabilizującego w postaci amidu kwasu mrówkowego ( $\text{HCONH}_2$ ) w ilości 10–20% objętościowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces obróbki termicznej w pierwszym etapie polega na nagraniu podłoża szklanego z naniesioną warstwą zolu do temperatury  $85\text{--}250^\circ\text{C}$  przez okres 5–180 minut, a w drugim etapie podłoże wygrzewa się w temperaturze  $350\text{--}900^\circ\text{C}$  przez okres 1–10 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy acetyloacetonu do jonów indu wynosi od 0,01 do 1,0.
4. Sposób wytwarzania transparentnych elektroprzewodzących cienkich warstw na podłożu szklanym metodą zol-żel, w którym na oczyszczonej powierzchni nanosi się roztwór zolu, zawierający sól indu, korzystnie azotanu indu, rozpuszczoną w bezwodnym alkoholu etylowym oraz acetyloaceton, przy czym mieszaninę poddaje się reakcji kompleksowania w temperaturze  $25\text{--}85^\circ\text{C}$  przez okres 1–72 godzin, a podłoże z naniesioną warstwą zolu poddaje się dwuetapowej obróbce termicznej, **znamienny tym**, że najpierw do roztworu zawierającego acetyloacetonian indu(III) dodaje się mieszaninę zawierającą jony co najmniej jednego metalu wybranego z grupy zawierającej: Sn, Sb, Al, Zn, Zr otrzymaną poprzez zmieszanie soli wybranego metalu z bezwodnym alkoholem etylowym, a następnie wprowadza się mieszaninę środka powierzchniowo czynnego w postaci eteru polimeru glikolu polietylenowego i p-tert-oktylofenolu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ;  $n = 9\text{--}10$ ) w ilości 2–5% objętościowych oraz środka stabilizującego w postaci amidu kwasu mrówkowego ( $\text{HCONH}_2$ ) w ilości 10–20% objętościowych.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że proces obróbki termicznej w pierwszym etapie polega na nagraniu podłoża szklanego z naniesioną warstwą do temperatury  $85\text{--}250^\circ\text{C}$  przez okres 5–180 minut, a w drugim etapie podłoże wygrzewa się w temperaturze  $350\text{--}900^\circ\text{C}$  przez okres 1–10 godzin.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosunek molowy acetyloacetonu do jonów indu wynosi od 0,01 do 1,0.
7. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, stosunek molowy dodawanego metalu do jonów indu wynosi od 2:1 do 1:2.

## Rysunki

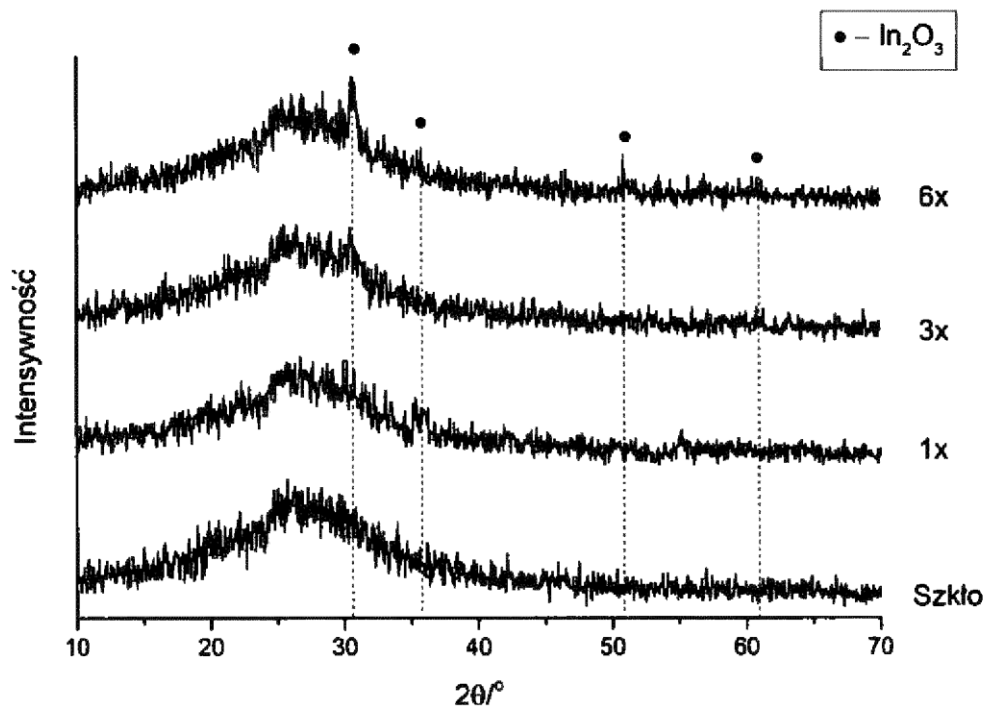


Fig. 1

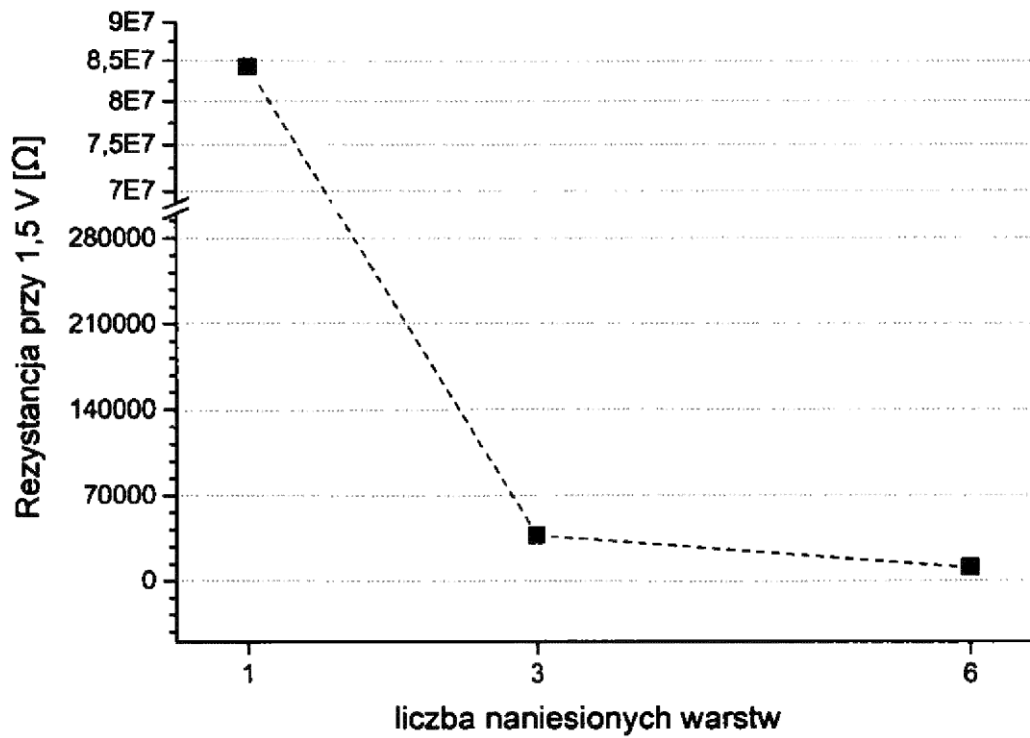


Fig. 2

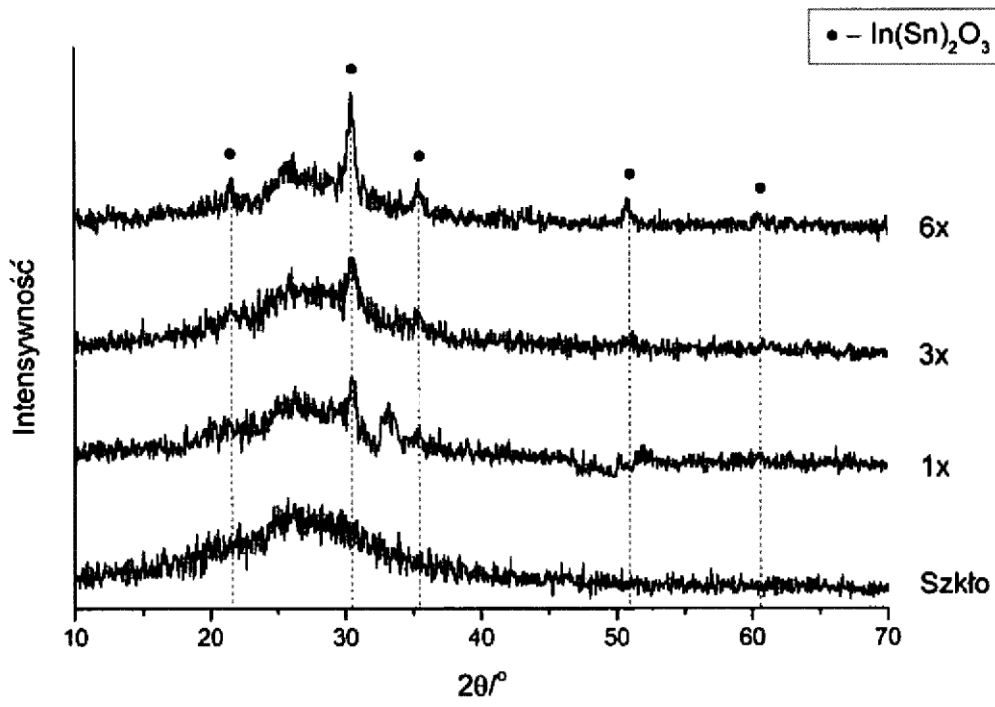


Fig. 3

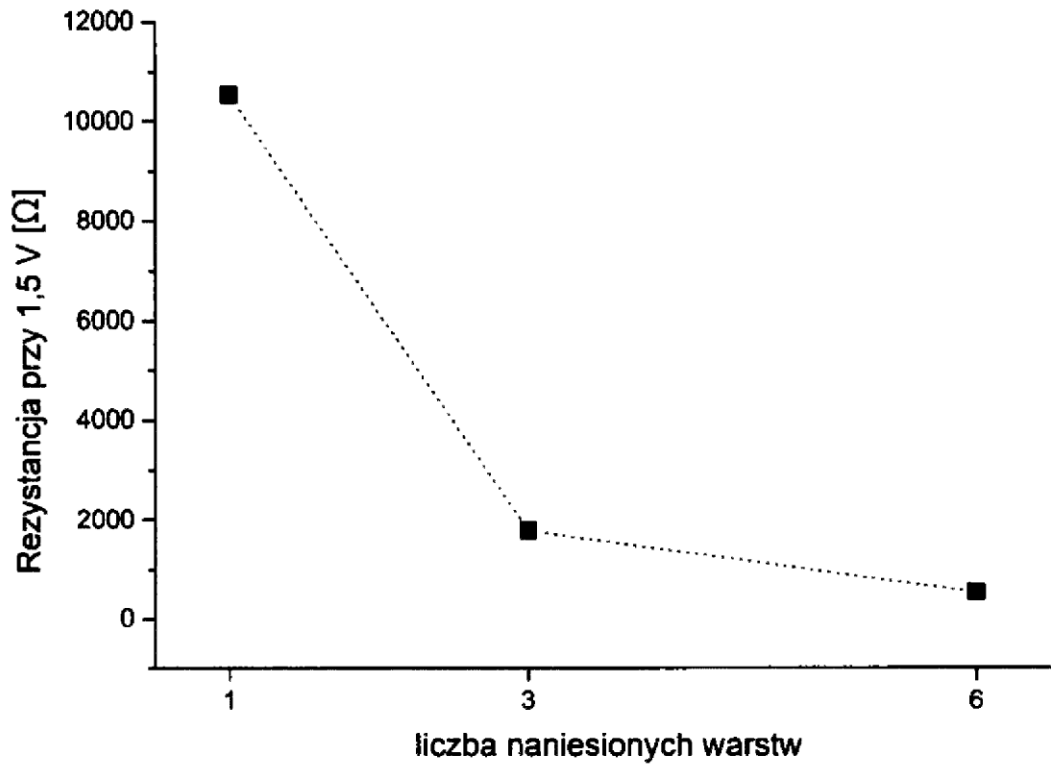


Fig. 4