



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00638**

(22) Data de depozit: **20/08/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2019** BOPI nr. **2/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS"  
DIN GALAȚI, STR.DOMNEASCĂ NR.47,  
GALAȚI, GL, RO**

(72) Inventatori:  
• **MUȘAT VIORICA DOMNICA, STR. OVIDIU  
NR.5, BL. M12, ET. 2, AP.29, MEZEPA II,  
GL, RO;**

• **HERBEI ELENA EMANUELA,  
STR. ROȘIORI NR. 4, BL. BR 16A, SC. 1,  
AP. 10, GALAȚI, GL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**ELENA EMANUELA VĂLCU (HERBEI),  
VIORICA MUȘAT, MICHAEL JANK,  
SUSANNE OERTEL, "SOL-GEL  
PREPARATION OF ZrO<sub>2</sub>-PMMA FOR THIN  
FILMS TRANSISTORS", REV. CHIM.,  
NR. 5, VOL. 65, BUCUREȘTI, 2014**

(54) **NANOMATERIAL HIBRID, FILM DIELECTRIC TRANSPARENT  
OBȚINUT DIN ACESTA ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE  
A FILMULUI DIELECTRIC TRANSPARENT**

Examinator: **ing. ANCA MARINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

# RO 130949 B1

1           Invenția se referă la un nanomaterial hibrid, la un film dielectric obținut din materialul  
hibrid, și la procedeul de obținere a acestui film. Filmul dielectric obținut are caracteristici  
3 funcționale adecvate utilizării ca porți dielectrice în tranzistoare, cu efect de câmp pe bază  
de filme subțiri. Un dielectric poartă este un film dielectric depus între poarta și substratul  
5 unui tranzistor cu efect de câmp, care trebuie să răspundă simultan mai multor constrângeri:  
interfața cu substratul să fie „electric curată”, să aibă o concentrație cât mai mică a  
7 electronilor în banda de conducție, capacitatea dielectrică să fie mare pentru a crește  
transconductanța FET, și grosimea filmului să fie suficient de mare pentru a evita  
9 străpungerea dielectricului și scurgerile de curent prin acesta. Odată cu scăderea dimensiunii  
dispozitivelor electronice, pentru creșterea vitezei de operare și scăderea tensiunii de  
11 funcționare, grosimea stratului dielectric în circuitele integrate a coborât continuu. În general,  
capacitatea dielectricului variază invers proporțional cu grosimea lui. O reducere accentuată  
13 a grosimii stratului dielectric implică și creșterea curenților de scurgere, și scăderea  
tensiunilor de străpungere a dielectricului, probleme care pot fi rezolvate prin utilizarea de  
15 materiale cu constantă dielectrică mare (*“high-k”*). Utilizarea materialelor *“high-k”* permite  
creșterea vitezei de operare și scăderea tensiunii de funcționare a tranzistorului fără a fi  
17 necesară scăderea accentuată a grosimii stratului dielectric.

Tranzistoarele pe bază de filme subțiri de înaltă performanță, utilizabile în electronica  
19 transparentă și/sau flexibilă, necesită porți dielectrice din materiale cu capacitate electrică  
ridicată, la grosimi mici, care să permită tranzistorului să opereze la tensiuni mici și fără  
21 histerezis, și să asigure în același timp o transparență ridicată în domeniul vizibil. Pentru  
integrarea în circuite complementare, materialul dielectric trebuie să fie, de asemenea,  
23 compatibil cu depunerea ulterioară de acoperiri polimerice, și să fie stabil la diverse  
tratamente chimice, care să permită realizarea ulterioară a canalului semiconductor de tip-*n*  
25 sau tip-*p*. De asemenea, dispozitivele electronice flexibile cer ca filmul dielectric să fie  
mecanic flexibil și, pentru sistemele care utilizează substraturi din materiale plastice, este  
27 foarte important ca filmul să poată fi depus din soluție la temperatură joasă, sub limita de  
stabilitate termică a substratului.

29           Dezvoltarea de materiale care să satisfacă simultan toate cerințele impuse unor porți  
dielectrice utilizabile în electronica transparentă și/sau flexibilă constituie o mare provocare.  
31 În acest scop, materialele hibride reprezintă varianta optimă, deoarece ele combină  
avantajele polimerilor organici, ca procesabilitate, flexibilitate, aderență și conformitate cu  
33 suprafața substratului, cu cele ale componentei anorganice, ca stabilitate termică și chimică,  
constantă dielectrică mare, rezistență mecanică. Atunci când fiecare dintre cele două  
35 componente (organică și anorganică) separat prezintă proprietăți dielectrice, prin optimizarea  
raportului lor și realizarea unei legături chimice directe între ele se poate modifica în mod  
37 controlat valoarea energiei benzii interzise și, în consecință, proprietățile dielectrice ale  
materialului.

39           Materialele hibride pot fi constituite din straturi alternative de compus organic și  
compus anorganic (structură hibridă multistrat), sau pot conține cele două componente  
41 (organică și anorganică) legate covalent între ele, și dispersate la scară nanometrică sau  
moleculară în cadrul aceluiași strat.

43           Se cunosc procedee de obținere a materialelor hibride de tip multistrat, prin  
depunerea succesivă a stratului organic și a stratului anorganic, folosind metode chimice (cu  
45 auto-asamblare) sau metode fizice. În cazul obținerii materialelor hibride monostrat, se  
folosesc în special metode chimice, din soluție. În continuare se va face referire doar la  
47 metodele de obținere a filmelor hibride pe bază de oxid de zirconiu și (poli)metilmetacrilat  
sau asemănător.

# RO 130949 B1

Se cunosc metode de obținere a materialelor pe bază de  $ZrO_2$ -PMMA cu diferite aplicații, care utilizează ca materii prime direct nanoparticule de oxid de zirconiu și polimerul polimetilmetacrilat (PMMA) cu diferite mase moleculare. Dintre acestea, metoda propusă de Wolf Dieter Muler ș.a., pentru aplicații în medicină (WO 2009/135697 A8), are dezavantajul că folosește temperaturi înalte de procesare, de până la  $500^\circ C$ , temperatură la care structura și proprietățile dielectrice ale polimerului pot fi modificate. Această metodă și altele [Yiqing Hu, Guangxin Gu, Shuxue Zhou', Limin Wu, *Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent*, Polymer 52 (7) (2011) 122-129; E. E. VALCU (HERBEI), V. MUSAT, M. JANK, S. OERTEL, *Sol-gel Preparation of ZrO<sub>2</sub> -PMMA for Thin Films Transistors*, REV. CHIM 65 (5) (2014) 574-577] care utilizează direct nanoparticulele oxidice ca și componentă anorganică dielectrică prezintă dezavantajul că, la dispersarea nanoparticulelor în matricea polimerică de PMMA, se pot produce defecte (aglomerări, porozitate) în anumite zone ale filmului subțire. Acesta este un inconvenient major în cazul utilizării filmului ca poartă dielectrică într-un tranzistor, deoarece conduce la apariția fenomenului de străpungere a filmului și, implicit, la distrugerea tranzistorului, precum și la valori nereproductibile ale parametrilor de funcționare a tranzistorului.

Marks Tobin J. ș.a. (WO 2011146744 A1) au brevetat o metodă de obținere a unei structuri hibride multistrat dielectrice, pentru aplicații în dispozitive electronice de tip tranzistori cu film subțire (TFTFT) și memorii nevolatile (DRAM), constând dintr-un strat conductor de oxid de staniu dopat cu indiu (ITO), și unul sau mai multe straturi duble depuse peste acestea. Fiecare strat dublu include un strat organic "π-polarizabil" și un strat anorganic de oxid de zirconiu, care interacționează chimic selectiv cu stratul organic, printr-un proces de auto-asamblare. Această metodă conduce la o structură hibridă multistrat, cu constantă dielectrică mai mică de 10, cu următoarele dezavantaje: procedura de obținere este complicată, fiind constituită din multe etape în care există probabilitatea de impurificare a straturilor din cauza multitudinii de reactivi și solvenți utilizați, risc ridicat de neuniformitate a straturilor hibride, din cauza unor defecte de "cuplare" la auto-asamblarea straturilor de  $ZrO_2$ , și temperatura de obținere care variază în intervalul  $100...400^\circ C$ .

Silvia Gross ș.a. au propus o metodă de obținere a unui film dielectric hibrid pentru tranzistori cu efect de câmp, utilizând ca materie primă clusterul de oxozirconiu metacrilat ( $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ ), fotoreticulat cu metilmetacrilat (MMA), cu dezavantajul că filmul obținut, având o constantă dielectrică de numai 1,93 (la  $25^\circ C$  și 1 kHz), nu este adecvat utilizării în electronica transparentă, care necesită filme transparente foarte subțiri [S. Gross, V Di Noto, U. Schubert, *Dielectric investigation of inorganic-organic hybrid film based on zirconium oxocluster-crosslinked PMMA*, Journal of Non-Crystalline Solids, Journal of Non-Crystalline Solids, 322 (1-3) (2003) 154-159]. Constante dielectrice mai mari (5,2...9) au fost obținute de Y. Wang ș.a. [Yuedan Wang, Yeonok Kim, Eunju Lee și Hongdoo Kim, *Fabrication of Organic Thin-Film Transistors Based on Cross-Linked Hybrid Dielectric Materials*, Yuedan Jpn. J. Appl. Phys. 51 (09MJ02)2012, doi:10.1143/JJAP.51.09MJ02], pentru filme dielectrice hibride, utilizate în tranzistor organic cu efect de câmp (OTFT), fabricate din alcoxizi de titan și/sau zirconiu, și metil metacrilat, și reticulate, de asemenea, prin polimerizare în UV, cu dezavantajul că densitățile de curent de scurgere ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>), deși mai mici decât în cazul prezentat de Silvia Gross, sunt mai mari decât pentru materialul propus în această invenție ( $10^{-7}$ - $10^{-11}$ ).

# RO 130949 B1

1 Yogo Toshinobu ș.a. propun fabricarea unui film poartă dielectrică, pentru un  
tranzistor organic pe bază de filme subțiri (OTFT), format prin depunere spin de soluție  
3 compusă din metal-acrilat sau metal-metacrilat, sau metal-acetil acetonat, și care în final  
conține oxid de zirconiu sau oxid de titan, sau soluție solidă de oxid de zirconiu/oxid de titan  
5 (**JP 2008147410 A**), cu dezavantajul că prepararea soluției durează 24 h, se utilizează  
compuși chimici toxici (hidrazină, acetil acetonă), atmosfera de lucru este în gaz inert (Ar),  
7 temperatura de tratament este de 200°, iar pentru evaporarea solventului se folosește un vid  
ridicat. În același timp, constanta dielectrică a filmelor obținute variază între 6 și 10.

9 Ito Yutaka propune realizarea prin metode chimice din soluție, inclusiv prin printare,  
a mai multor filme groase hibride, cu proprietăți izolatoare electric, formate dintr-un compus  
11 polimeric, un compus metalic (element metalic din grupele 4, 5) legat de compusul polimeric  
printr-un atom de oxigen și o altă moleculă organică legată la atomul metalic printr-un atom  
13 de oxigen sau de azot (**US 8309954**). Printre filmele propuse se numără și un film hibrid pe  
bază de zirconiu, care folosește ca precursor anorganic tetra-n-butilzirconat ((nBuO)<sub>4</sub>Zr), și  
15 polivinil fenol (PVP) ca și compus polimeric, iar metilmelamina ca moleculă organică de  
legătură, cu dezavantajul obținerii unui film cu o constantă dielectrică mică (4), utilizării unor  
17 solvenți toxici și/sau iritanți (metanol, benzen, tetrahidrofuran etc.) și efectuării tratamentului  
de stabilizare a filmului la temperaturi de până la 200...250°C.

19 Kurita Kimio Și Shimizu Shigeru prezentă o metodă de obținere a unui film hibrid  
format din oxid de zirconiu generat *in situ* din butoxid de zirconiu, într-o matrice de copolimer  
21 format din polimetil metacrilat și 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilan (PMMA/MPS)  
(**JP 2003147148 A**). Această metodă urmărește ca, beneficiind de transparența optică în  
23 vizibil excelentă a polimerului PMMA, să obțină un material hibrid care să fie utilizat pentru  
îmbunătățirea proprietăților mecanice și de protecție UV pentru lentile din material plastic,  
25 păstrând transparența optică specifică filmului de PMMA. Autorii, care raportează obținerea  
de filme groase (zeci de micrometri) pentru aplicații de protecție (UV și mecanică), nu și-au  
27 propus obținerea de filme subțiri cu proprietăți electrice, nefăcându-se nicio mențiune cu  
privire la proprietățile dielectrice sau aplicabilitatea filmului obținut în domeniul  
29 electric/electronic.

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea de a oferi o metodă de  
obținere la temperatură cât mai scăzută, în intervalul 100...200°C, a unui material hibrid sub  
formă de film subțire (50...300 nm) depus prin spin, cu constantă dielectrică mai mare de 10,  
33 de preferat mai mare de 15, cu o transparență optică în vizibil de minimum 80%, cu  
flexibilitate, aderență și rezistență chimică bune, compatibil cu utilizarea ca poartă dielectrică  
35 în TFT, pentru electronica transparentă și flexibilă.

37 Nanomaterialul hibrid care conține atomi de zirconium și monomer de metilmetacrilat,  
conform invenției, este constituit din sistemul etoxid de zirconiu - 3-metacril-oxipropil  
-trimetoxisilan - metilmetacrilat, cu un raport dintre conținutul de atomi de zirconium și  
39 monomer de metilmetacrilat de 1:1...4:1, iar raportul dintre conținutul de atomi de zirconium  
și 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilan de 1:1...4:1, în care atomii de zirconiu pot fi legați, prin  
41 intermediul unui atom de oxigen, de un alt atom de zirconium sau de un atom de siliciu,  
formând o structură hibridă majoritar amorfă, cu punți Zr-O-Si, în care sunt incluse  
43 nanocristale de ZrOx cu dimensiuni <10 nm.

45 Filmul dielectric transparent și flexibil, obținut din și/sau care conține nanomaterialul  
hibrid conform invenției, are o transparență optică în domeniul vizibil de 80%...90%, o  
constantă dielectrică de 12...18, o capacitate constantă în intervalul de minimum ± 2 V, cu  
47 valori de 10<sup>-9</sup>...10<sup>-10</sup> F, și curentul de scurgere variază între 10<sup>-12</sup> A, pentru o tensiune aplicată  
în intervalul ± (1-2)V, și 10<sup>-7</sup> A, pentru o tensiune aplicată de ± 6 V, la o grosime a filmului de  
49 60...70 nm.

# RO 130949 B1

Procedeul de obținere a filmului dielectric transparent, obținut pe bază de nanomaterial hibrid conform invenției, constă din prepararea unui sol prin dizolvarea etoxidului de zirconium în etanol abs., la o temperatură de 50°C, care apoi este funcționalizat cu 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilan, în prezența unui agent cu rol de hidroliză, peste care se adaugă metilmetacrilat în raport echimolecular cu agentul de funcționalizare, soluția astfel obținută fiind maturată 24 h, și depusă prin spin-coating la o viteză de 2000...3000 rpm, filmul astfel obținut fiind tratat termic la o temperatură de 100...200°C, timp de 30 min, opțional cu vid de 17...20 mbar, și tratat cu radiație UV de 254 nm, obținându-se un film cu o grosime de 50...300 nm și cu o constantă dielectrică de 12...18. Agentul cu rol de hidroliză este selectat dintre compuși hidroxilici sau carboxilici având un număr de maximum șase atomi de carbon.

Principalele avantaje ale invenției sunt:

- metoda de preparare a soluției este simplă, rapidă și nu utilizează solvenți toxici sau iritanți, cum se utilizează în alte metode;

- metoda de preparare a soluției este originală prin ordinea de adăugare a precursorilor, și prin utilizarea în sistemul Zr(OEt)<sub>4</sub>-MPS-MMA a unui agent cu rol dublu de hidroliză, și stabilizarea acestuia și tratamentul postdepunere au condus la un material hibrid foarte omogen din punct de vedere al structurii chimice și de faze (fig. 3);

- tunarea proprietăților dielectrice prin crearea de punți chimice hibride de tipul Zr-O-Si și Zr-O-C în urma unor reacții *in situ* simultane, cu păstrarea unei transparențe foarte ridicate și a flexibilității filmului, permite utilizarea lor în aplicații de electronică transparentă și flexibilă;

- realizarea unei compoziții chimice din care lipsesc elemente care ar contribui la apariția unor purtători de sarcină electrică (precum ionul Cl<sup>-</sup>, de exemplu), ceea ce scade valoarea curenților de scurgere;

- se obține un material hibrid cu adevărat "high k". Din cunoștințele noastre, materialul obținut prezintă cele mai ridicate valori ale constantei dielectrice pentru un material hibrid pe bază de Oxid Metalic - (P)MMA;

- realizarea unor filme foarte subțiri, caracterizate prin curent de scurgere care variază între 10<sup>-12</sup> A, pentru o tensiune aplicată în intervalul ±(1-2)V, și 10<sup>-7</sup> A, pentru o tensiune aplicată de ± 6 V la o grosime cuprinsă în intervalul 60...70 nm.

În continuare se exemplifică realizarea invenției în legătură și cu figurile ce reprezintă:

- fig. 1, structura chimică a materialului hibrid format din etoxid de zirconiu, 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilan și metilmetacrilat;

- fig. 2, reprezentarea schematică a etapelor de realizare a filmelor subțiri dielectrice;

- fig. 3, imaginea SEM în secțiune și imagine AFM cu compoziția de faze a filmului hibrid;

- fig. 4, curbe C-V măsurate la diferite frecvențe pentru un film hibrid cu trei tratamente postdepunere diferite, și curbe de transmitanță optică pentru două compoziții chimice diferite;

- fig. 5, tabel care prezintă elemente de noutate și avantaje vizavi de documentele din stadiul tehnicii prezentate în descriere.

Realizarea unui material hibrid dielectric implică realizarea unei legături chimice directe între componenta anorganică și cea organică. "Compatibilizarea" chimică a componentelor organică și anorganică implică utilizarea unor agenți chimici cu caracter acid sau bazic, care, dacă rămân în interiorul filmului, pot duce la scurgeri de curent. Problema particulară de rezolvat a fost găsirea acelor reactivi și a raportului optim dintre ei, care să genereze *in situ* un material hibrid cu structura omogenă la scară moleculară (fără separări

# RO 130949 B1

1 de faze) (fig. 3), și în special găsirea agentului chimic "curat", care să permită obținerea și  
2 stabilizarea unei soluții alcoolice limpezi pentru depunerea filmelor, astfel încât, după  
3 tratamentul post depunere termic și UV, filmul dielectric să nu conțină "impurități"  
4 conductoare.

5 Soluția tehnică propusă în această invenție, pentru realizarea unui film dielectric  
6 "high k" transparent și flexibil, este generarea *in situ* simultan a compușilor dielectrici hibridi,  
7 prin conectarea cu un agent bifuncțional adecvat a unor clusteri anorganici de  $ZrO_2$  cu  
8 fragmente organosilanică de MPS și monomeri de MMA (fig. 1). Această structură este  
9 ideală pentru modelarea energiei benzii interzise, și optimizarea proprietăților filmului  
10 dielectric "high k". Mai mult, prezenta invenție se referă la metoda de obținere a acestui  
11 material sub formă de film dielectric multifuncțional (fig. 2), caracterizat prin constantă  
12 dielectrică ce este cuprinsă în intervalul 12...18, și prin compactitate, aderență perfectă la  
13 substraturi de siliciu,  $SiO_2$ , polimeri organici sau metale, stabilitate chimică la acizi, baze și  
14 solvenți (alcooli inferiori, tetrahidrofuran), și transparență optică în domeniul vizibil cuprinsă  
15 în intervalul 80...90%, în funcție de grosimea filmului și raportul component  
16 anorganic/component organic.

17 Dintre procedeele de obținere din soluție, metoda sol-gel prezintă cel mai mare  
18 potențial de adaptabilitate pentru obținerea de materiale hibride la temperaturi scăzute, fiind  
19 o tehnică foarte versatilă în îmbinarea la scară moleculară în structuri omogene a unor  
20 compuși chimici din clase diferite. Prin alegerea adecvată a reactanților utilizați, temperatura  
21 de obținere poate scădea sub  $200^\circ C$ , făcând această metodă compatibilă cu fabricare de  
22 dispozitive electronice transparente și flexibile. În prezent se studiază intens obținerea din  
23 soluție la temperaturi sub  $200^\circ C$  a diferitelor tipuri de filme funcționale (dielectrice,  
24 semiconductoare, conductoare), în vederea fabricării circuitelor electronice integral din  
25 soluție, fiind vizată în special metoda printării.

26 Procedeele de obținere propus în această invenție constă în mai multe etape (fig. 2),  
27 și anume, prepararea solului (I), depunerea solului pe substrat, sub forma unui film de gel  
28 (II), și tratamentul postdepunere a filmului de gel (III), obținându-se în final un film hibrid  
29 stabilizat, cu proprietăți dielectrice. Pentru prepararea solului, 1,25 g etoxid de zirconiu se  
30 dizolvă sub refluxare la temperatura de  $50^\circ C$  în 25 ml etanol absolut. După dizolvare  
31 completă, se adaugă un volum de 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilan (MPS), care este egal  
32 sau mai mare de 150  $\mu l$ , dar nu depășește 600  $\mu l$ , și se continuă agitarea cu refluxare.  
33 Soluția conține, de asemenea, un compus chimic cu rol dublu de hidroliză și stabilizare, care  
34 conține un număr de atomi de carbon egal sau mai mare de doi, dar mai mic de 6. După  
35 obținerea unui sol transparent și cu o viscozitate scăzută se adaugă o cantitate de  
36 metilmetacrilat în raport echimolar cu MPS, și se continuă agitarea până la limpezirea  
37 completă a soluției. Soluția astfel obținută este lăsată să se răcească la temperatura  
38 camerei, după care poate fi folosită pentru depunerea de filme subțiri, prin metoda spin-  
39 coating la viteze de 2000..3000 rpm. Solul poate fi lăsat la maturare 24 h înainte de  
40 depunerea filmelor. Depunerea se realizează după ce soluția a fost filtrată prin microfiltre cu  
41 diametru de 450 nm, pentru eliminarea unor eventuale impurități. După depunere, filmul este  
42 tratat termic la o temperatură de  $100...200^\circ C$ , dar nu mai mică de  $120^\circ C$ , și care nu atinge  
43  $200^\circ C$ . Tratatul termic se poate realiza cu sau fără vid preliminar ( $17...20$  mbar), pentru  
44 o durată de maximum 30 min. După răcire, filmul este supus unui tratament final cu radiație  
45 UV (254 nm). Filmul cu un singur strat astfel obținut are o grosime de aproximativ 60 nm.  
46 Pentru creșterea grosimii filmului, se pot depune mai multe straturi succesive, stabilizate  
47 fiecare prin tratament termic, sau se poate concentra solul.

# RO 130949 B1

Diferența majoră dintre invențiile anterioare, din stadiul tehnicii, și invenția propusă de noi este determinată de ordinea adăugării/amestecării precursorilor și altor reactivi. Astfel, în una dintre metodele din stadiul tehnicii se promovează mai întâi reacția de polimerizare între dublele legături C=C din monomerii MMA și MPS, realizând o matrice de copolimer în care, ulterior, prin reacția de hidroliză și condensare a moleculelor de alcoxid (butoxid) de zirconiu, se formează nanoparticulele de  $ZrO_2$  care se leagă de matricea de copolimer. Ca urmare, în acest caz se realizează un material hibrid de tip nanocompozit, format din matrice de copolimer PMMA-MPS, generată în prima etapă, și din nanoparticule ale fazei anorganice de  $ZrO_2$ , realizate ulterior.

Materialul hibrid propus în această invenție este caracterizat din punct de vedere chimic prin aceea că este format dintr-o succesiune ordonată de fragmente anorganice (Zr-O-Zr) legate de fragmente organosilanice de MPS și monomer organic de metilmetacrilat, realizată prin autorecunoaștere (autoasamblare) pe bază de reacții simultane de condensare (între grupările OH ale etoxidului de zirconiu hidrolizat și ale MPS hidrolizat), și reacții de polimerizare între dublele legături ale monomerilor MPS și MMA (fig. 1). Din acest punct de vedere, materialul propus de noi face parte din clasa II de materiale hibride care prezintă legături chimice puternice între componenți (legături covalente, legături coordinative).

# RO 130949 B1

## Revendicări

1

3 1. Nanomaterial hibrid, care conține atomi de zirconium și monomer de  
5 metilmetacrilat, **caracterizat prin aceea că** este constituit din sistemul etoxid de zirconiu -  
7 3-etacril-oxipropil-trimetoxisilan-metilmetacrilat, cu un raport dintre conținutul de atomi de  
9 zirconium și monomer de metilmetacrilat de 1:1...4:1, iar raportul dintre conținutul de atomi  
de zirconium și 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilan de 1:1...4:1, în care atomii de zirconiu pot  
fi legați, prin intermediul unui atom de oxigen, de un alt atom de zirconium sau de un atom  
de siliciu, formând o structură hibridă majoritar amorfă, cu punți Zr-O-Si în care sunt incluse  
nanocristale de ZrOx cu dimensiuni <10 nm.

11 2. Film dielectric transparent și flexibil, obținut din și/sau care conține nanomaterialul  
13 hibrid definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are o transparentă optică în  
15 domeniul vizibil de 80...90%, o constantă dielectrică de 12...18, o capacitate constantă în  
intervalul de minimum  $\pm 2$  V cu valori de  $10^{-9}$ ... $10^{-10}$  F, și curentul de scurgere variază între  
17  $10^{-12}$  A pentru o tensiune aplicată în intervalul  $\pm (1-2)$ V, și  $10^{-7}$  A pentru o tensiune aplicată  
de  $\pm 6$  V, la o grosime a filmului de 60...70 nm.

19 3. Procedeu de obținere a filmului dielectric transparent, definit în revendicarea 2, pe  
21 bază de nanomaterial hibrid, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se prepară  
un sol prin dizolvarea etoxidului de zirconium în etanol abs., la o temperatură de 50°C, care  
23 apoi este funcționalizat cu 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilan, în prezența unui agent cu rol  
de hidroliză, peste care se adaugă metilmetacrilat în raport echimolecular cu agentul de  
25 funcționalizare, soluția astfel obținută fiind maturată 24 h, și depusă prin spin-coating la o  
viteză de 2000...3000 rpm, filmul astfel obținut fiind tratat termic la o temperatură de  
100...200°C, timp de 30 min, opțional cu vid de 17...20 mbar, și tratat cu radiație UV de  
254 nm, obținându-se un film cu o grosime de 50...300 nm și cu o constantă dielectrică de  
12...18.

27 4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** agentul cu rol de  
29 hidroliză este selectat dintre compuși hidroxicili sau carboxilici având un număr de maximum  
șase atomi de carbon.



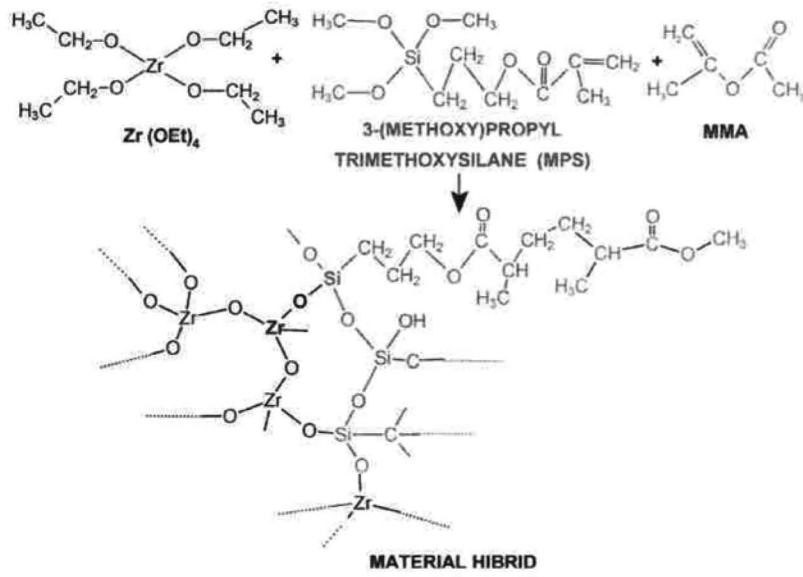


Fig. 1

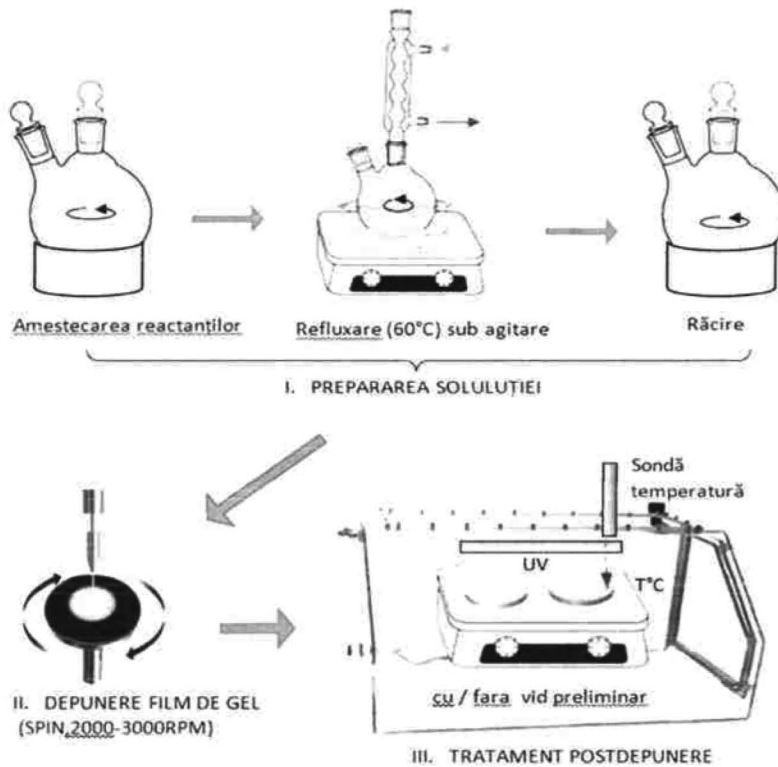


Fig. 2

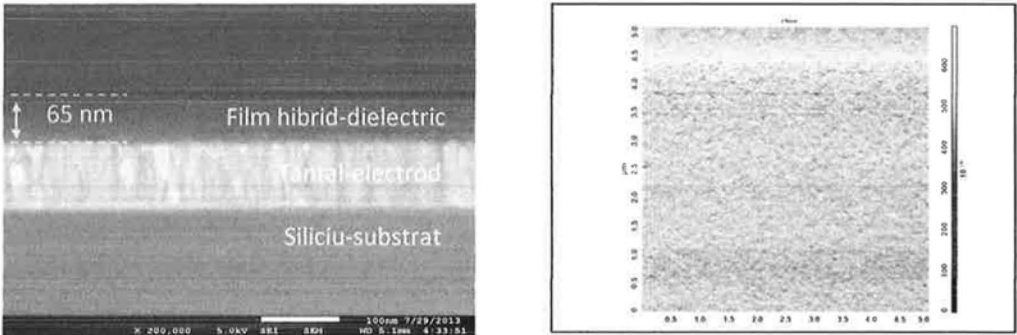


Fig. 3

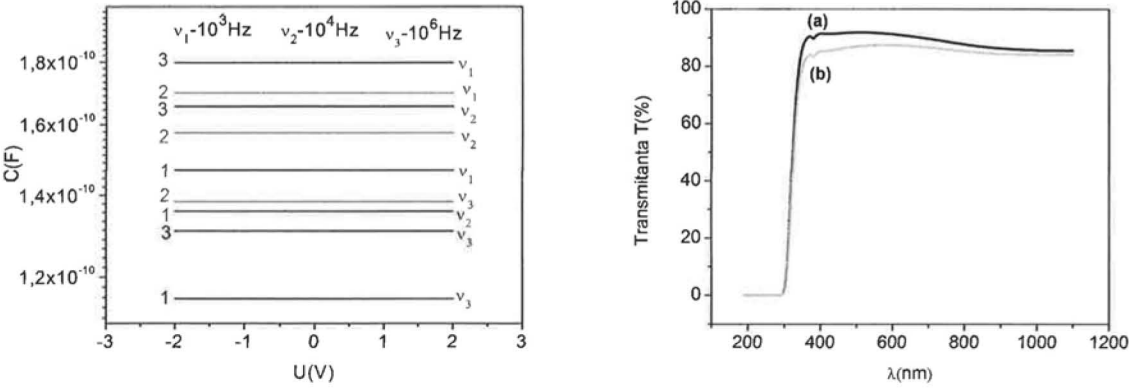


Fig. 4

Prezentarea comparativă a soluțiilor tehnice din actuala cerere de brevet și stadiul tehnicii (2014)

**Tabelul 1**

Document	Compoziție sol			Parametrii de sinteză/ polimerizare	Proprietăți electrice			Transparență optică în vis	Rugozitate suprafață
	Precursor fază anorganică	Precursor fază organică	Agent funcționaliz/Cross-linking		Solvent	Constanta dielectrică, k	Scurgeri curent		
Cerere Brevet a 2014 00638	Zr(OEt) <sub>4</sub>	MMA	MPS	Etano; absolut	12-18	10 <sup>-12</sup> A pt ± 2V și 10 <sup>-7</sup> A, pt ± 6 V.	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-10</sup> F	87-93%	2-3 nm
[E. E. Vălcu ș.a.]*	ZrO <sub>2</sub> NPs 50 nm	PMMA	MPS	THF (tetrahidrofuran)	4,6-6,4	10 <sup>-12</sup> A pt ± 15V	10 <sup>-12</sup> F	81-85%	6-9 nm
[WO2011146744 A1]*	ZrCl <sub>4</sub> , ZrOCl <sub>2</sub> , Zr(OR) <sub>4</sub>	Compuși organici polarizabili cu grupări fosfonice	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Diclorometan. - Metanol, - 2Metoxietanol	7	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup> A/cm <sup>2</sup>	400-750 nF/cm <sup>2</sup>	-	
[JP2008147410 A]*	- Metilmefacrilat de Zr; - Oxiacetil acetonat de Ti	MMA (CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> )	- Hidrazina, - Amestec (Etanol-2Metoxietanol) și apă	- amestec (Etanol-2Metoxietanol) - Atm. Ar, - 200°C, - Vid înaintat	6-10	-	-		
[US 8309954]*	- ("BuO) <sub>4</sub> Zr; - ("BuO) <sub>4</sub> Ti	Polivinil fenol (PVP); Metilmelamina	Metilmelamina	- Metanol; - Benzen; - THF	4,5	Rezistivitate = 10 <sup>14</sup> Ωcm			Grosime film 50 nm - 2 μm
[JP2003147148 A]*	Zr(OBu) <sub>4</sub>	Monomeri derivați de la MMA	MPS	- THF; - Benzoyl peroxide	-	- Proprietăți electrice nu investig.; - Aplic pt lentile optice cu protecție UV și mecanică		"Transparență excelentă"	
[A5]	ZrCl <sub>4</sub> , ZrOCl <sub>2</sub> , Zr(OR) <sub>4</sub>	Compuși organici polarizabili cu grupări fosforice	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Diclor-metan; - Metanol; - 2Metoxietanol	7	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup> A/cm <sup>2</sup>	700 nF/cm <sup>2</sup>		
[Yuedan Wang ș.a.]*	Titanium ethoxide [Ti(OEt) <sub>4</sub> ], zirconium n-propoxide [Zr(OPr) <sub>4</sub> ]	MMA	agent hidroliza HCl, HNO <sub>3</sub>	- 1 butanol; - 2 propanol; - THF	5,2-9	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup> A/cm <sup>2</sup>	-		

Fig. 5

\* a se vedea Referințele bibliografice din Descrierea brevetului

