



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00181**

(22) Data de depozit: **24/03/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2022** BOPI nr. **12/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2018 BOPI nr. **10/2018**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI"**,
ALEEA GR.GHICA VODĂ NR.41 A, IAȘI, IS, RO;
• **APEL LASER S.R.L.**,
STR.VINTILĂ MIHĂILESCU NR.15, BL.60,
SC.A, AP.12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• **URSU CRISTIAN**, STR. ANASTASIE PANU
NR. 34, BL. 2A, AP. 21, IAȘI, IS, RO;
• **CHIRICUȚĂ BOGDAN**, STR. OȚELARILOR
NR. 29, BL. K, SC. 1, ET. 4, AP. 19, GALAȚI,
GL, RO;
• **ȚÎMPU ILIE DANIEL**, STR. ETERNITATE
NR.4, BL.C6, SC.B, ET.2, AP. 5, IAȘI,
JUDEȚUL IAȘI, IS, RO;
• **MARIN LUMINIȚA**,
STR. SARMISEGETUZA NR. 13, BL. J1,
SC. A, ET. 1, AP. 7, IAȘI, IS, RO;
• **COMAN BOGDAN TUDOR**,
STR. BRĂDUȚULUI NR. 10, SAT TOMEȘTI,
COMUNA TOMEȘTI, IS, RO;

• **OLARU ADRIANA MIHAELA**,
STR. POMPIERI NR. 2, BL. 653, IAȘI, IS,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
W. PRELLIER, A. FOUCHET, B. MERCEY, CH. SIMON, B. RAVEAU, "LASER ABLATION OF Co:ZnO FILMS DEPOSITED FROM Zn AND Co METAL TARGETS ON(0001) A1203 SUBSTRATES", APPL. PHYS. LETT., VOL. 82, P. 3490, 2003; MD. **ALAUDDIN, J. K. SONG, S. M. PARK**, "EFFECTS OF ALUMINUMDOPING AND SUBSTRATE TEMPERATURE ON ZINC OXIDE THIN FILMS GROWN BY PULSED LASER DEPOSITION", APPL. PHYS. A., VOL. 101, P. 707, 2010; M. **JIMENEZ DE CASTRO, R. SERNA, J. A. CHAOS, C. N. AFONSO, E. R. HODGSON**, "INFLUENCE OF DEFECTS ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF PULSED-LASER DEPOSITED Er-DOPED AMORPHOUS Al₂O₃ FILMS", NUCI. INSTRUM. METHODS, VOL. 166-167, PP. 793-797, 2000

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A ELECTROZILOR FLEXIBILI ȘI TRANSPARENTI**



RO 132874 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor electrozi flexibili și transparenți
cu aplicații în electronică și optoelectronică.

3 Datorită conductivității naturale de tip n și transparenței în domeniul vizibil, oxidul de
zinc (ZnO) prezintă interes în utilizarea sa ca electrod transparent necesar în aplicații precum
5 celule solare, diode electroluminiscente semiconductoare (LED) sau organice (OLED),
display-uri și tranzistori transparenți (TFT).

7 De asemenea, ZnO este un material piezoelectric cu un coeficient de cuplare
electromecanic favorabil pentru a fi utilizat în dispozitive acustice transparente. Atunci când
9 este dopat cu Mn, Fe, Co sau Ni, temperatura Curie devine mai mare de 300 K, ceea ce îl
face un bun candidat pentru spintronică.

11 În scopul utilizării ca electrod transparent, ZnO este cel mai adesea dopat cu Al
(AZO), creșterea considerabilă a conductivității electrice realizându-se atunci când se asi-
13 gură o concentrație de purtători de sarcină adecvată și o mobilitate Hall cât mai mare.
Proprietățile electrice au cunoscut o îmbunătățire continuă, cu valori ale rezistivității de
15 ordinul a $10^{-4} \Omega \text{ cm}$, din ce în ce mai frecvente. Cu toate acestea, ca electrod transparent
încă este folosit în industrie oxidul de staniu (SnO_2) dopat cu In (ITO). În scopul îmbunătățirii
17 competitivității AZO se depun eforturi considerabile, motivate de disponibilitatea tuturor com-
ponentelor atomice, comparativ cu ITO. Implementarea în industrie a acestui material încă
19 întârzie din cauza a două mari probleme: a) obținerea de straturi subțiri de ZnO
semiconductoare de tip p și b) obținerea de straturi subțiri conductoare și transparente de
21 ZnO dopat cu impurități donoare printr-un procedeu care să permită depunerea acestora la
temperaturi joase, pe materiale senzitive termic.

23 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea a electrozilor
transparenți și conductori de ZnO dopat cu Al pe suport flexibil de polietilentereftalat (PET)
25 la o temperatură de încălzire a substratului de numai 100°C .

Conductivitatea acestor materiale este în strânsă dependență cu cristalinitatea, care
27 la rândul ei necesită mobilități mari ale particulelor ce duc la creșterea filmelor. O mobilitate
mai mare a particulelor ce ajung pe substrat înseamnă o probabilitate mai mare de aranjare
29 a acestora într-un sistem mai stabil caracterizat de o stare energetică minimă. Mobilitatea
particulelor incidente pe substrat poate fi influențată fie de temperatura de încălzire a
31 acestui în timpul depunerii, fie de energia cinetică a particulelor incidente. Însă, pentru
aplicații de ultimă generație, așa cum sunt display-urile și diodele electroluminiscente orga-
33 nice flexibile, o rezistivitate electrică tipică, de ordinul $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, este dificil de obținut la
temperaturi joase de încălzire a substratului ($< 150^\circ\text{C}$). Pentru a depăși acest inconvenient,
35 în numeroase studii au fost preferate metodele fizice de depunere (cum sunt depunerea prin
pulverizare magnetron, depunerea prin pulverizare în radio-frecvență sau depunerea prin
37 ablație laser), pentru care energia suplimentară necesară creșterii filmului este dată de către
energiile cinetice ale speciilor din plasmă, fără a fi necesară o încălzire considerabilă a
39 substratului. Dintre metodele propuse pentru fabricarea de straturi subțiri de AZO, tehnica
de depunere prin ablație laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) este una dintre cele mai
41 promițătoare pentru obținerea de electrozi flexibili de AZO de calitate înaltă. Principalele
avantaje ale acesteia rezidă într-o temperatură de cristalizare mai joasă necesară obținerii
43 unei structuri cu un grad mare deordonare și flexibilitatea pe care o oferă în alegerea para-
metrilor experimentali optimi. Cu toate acestea, un transfer de impuls excesiv al particulelor
45 energetice ce rezultă din procesul de ablație laser poate să ducă la deteriorarea rețelei
cristaline și implicit la scăderea performanțelor electrice ale filmului obținut (prin scăderea
47 mobilității Hall a purtătorilor de sarcină). Așadar, este important să se controleze distribuția
energetică a particulelor plasmei pentru a nu afecta structura filmului sau a substratului.

În literatura de specialitate, indiferent de tipul substratului utilizat, obținerea prin PLD a electrozilor transparenti de AZO se realizează în general prin ablația laser a unei ținte ceramice constituite dintr-un amestec de pulberi de ZnO și de Al₂O₃, sinterizat la temperaturi înalte. Materialul țintă se realizează cu costuri relativ importante și poate fi utilizat pentru obținerea unor filme de AZO cu o singură valoare a concentrației de dopant. Principalul dezavantaj al utilizării țintei ceramice este însă distribuția neomogenă a dopantului în film, ce rezultă din ablația preferențială a celor doi constituenți ai țintei.

O metodă alternativă în obținerea filmelor de AZO o constituie utilizarea tehnicii de ablație laser secvențială (SPLD), prezentată în referința [Md. Alauddin, J.K. Song, S.M. Park, Effects of aluminum doping and substrate temperature on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition, Appl. Phys. A 101 (2010) 707], unde sincronizarea a doi laseri a permis ablația laser în mod alternativ a două ținte metalice de Zn, respectiv Al, în atmosferă de oxigen, obținându-se astfel straturi subțiri de AZO la temperaturi de încălzire a substratului de siliciu de 200°C și 300°C. Însă, această referință nu tratează proprietățile optice și/sau electrice ale filmelor AZO obținute, ci se limitează la evidențierea structurii de tip wurtzit cu orientare preferențială după axa c și a posibilității acordării concentrației de dopant în funcție de fluența laser utilizată pentru ablația țintei de Al. Acest procedeu de ablație laser secvențială a mai fost utilizat pentru depunerea de straturi subțiri de ZnO dopate cu Co în vederea obținerii de materiale semiconductoare magnetice [W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, Ch. Simon, B. Raveau, Laser ablation of Co:ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al₂O₃ substrates, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3490], sau pentru obținerea de filme de Al₂O₃ amorf dopate cu Er [M. Jiménez de Castro, R. Serna, J.A. Chaos, C.N. Afonso, E.R. Hodgson, Influence of defects on the photoluminescence of pulsed-laser deposited Er-doped amorphous Al₂O₃ films, Nucl. Instrum. Methods 166–167 (2000) 793].

Procedeul de obținere a electrozilor flexibili și transparenti, conform invenției, din ZnO dopat cu Al constă în utilizarea tehnicii de ablație laser secvențială (sequential PLD, SPLD) a două ținte metalice de Zn, respectiv Al, în atmosferă de oxigen-argon, la o temperatură de încălzire a unui substrat de polietilentereftalat (PET) de până la 100°C.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- posibilitatea acordării fine, *in situ*, a concentrației de dopant și, prin urmare o mai mare flexibilitate în fabricarea unui material cu o concentrație de dopant prestabilită;
- distribuția omogenă a dopantului de la suprafața probei până la substrat și, implicit, scăderea costurilor de producție ce derivă din versatilitatea metodei și din înlocuirea țintelor ceramice ce sunt mai greu de fabricat;

- obținerea unor dispozitive electronice și optoelectronice flexibile.

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a procedurii de obținere de electrozi flexibili și transparenti, în legătură cu fig. 1 și 2, care reprezintă:

- fig. 1a, electrod flexibil și transparent de ZnO dopat cu Al depus prin SPLD pe suport de polietilentereftalat;
- fig. 1b, determinarea grosimii și morfologiei probei AZO_100°C prin SEM-FIB;
- fig. 2, spectrele de transmisie determinate prin spectroscopie UV-Vis.

Procedeul de obținere a electrozilor flexibili și transparenti, conform invenției, constă în aplicarea unui proces de ablație laser secvențială (SPLD) a două ținte metalice, una de Zn pentru creșterea rețelei de ZnO și una de Al pentru introducerea elementului donor; un fascicul laser excimer este trimis sub incidența de 45° pe suprafața uneia dintre ținte și, cu ajutorul unui sistem automatizat, sunt permutate pozițiile celor două ținte astfel încât pentru un număr de pulsuri prestabilit fasciculul laser este incident pe ținta de Zn, iar pentru un alt

RO 132874 B1

1 număr de pulsuri va fi focalizat pe cea de Al. Ablația laser a celor două ținte metalice are loc
în mod alternativ într-o cameră de reacție în care este introdus gazul de lucru. Ca urmare a
3 interacțiunii fasciculului laser cu cele două ținte metalice sunt create două plasmă tranzitorii
care expandează independent într-un amestec de oxigen-argon și condensează pe
5 substratul de polimer ce este poziționat într-un plan paralel cu planul în care sunt situate cele
două ținte. Presiunile parțiale pentru cele două gaze utilizate în amestec, la presiunea totală
7 de 4,6 Pa, sunt de 1,6 Pa și 3 Pa pentru oxigen și, respectiv, argon. Pentru a evita
contaminarea filmelor, camera de reacție a fost evacuată înainte de depunere până la o
9 presiune de 1×10^{-4} Pa și a fost efectuată o preablație a țintelor de Zn și Al pentru 1000 de
pulsuri. De asemenea, substratul a fost curățat în prealabil prin spălare cu etanol și apă
11 distilată timp de 10 min în baie cu ultrasunete și, în final, uscat sub jet de azot. Parametrii de
lucru sunt prezentați în tabelul 1. Numărul pulsurilor laser utilizați în secvența de ablație
13 trebuie să fie suficient de mic astfel încât pe substrat să se poată realiza interdifuzia
particulelor ce derivă alternativ din cele două plasmă, evitând realizarea unei structuri de tip
15 multistrat. În același timp, un număr de pulsuri prea mic poate fi inefficient, determinând o
creștere a timpului de depunere a probei. Stabilirea secvenței de ablație a fost realizată
17 empiric, realizându-se mai multe probe pentru care s-a păstrat constant raportul între pulsuri,
probe care au fost evaluate din punct de vedere al performanțelor electrice și optice. De
19 asemenea, a fost testată omogenitatea distribuției elementelor constitutive ale filmului prin
efectuarea unor profile de adâncime prin spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS).
21 După stabilirea secvenței de ablație s-a variat raportul între numărul pulsurilor laser utilizate
în ablația fiecărei ținte, obținându-se pe suportul polimeric filme de ZnO dopat cu Al cu
23 diferite valori a concentrației de dopant. Realizarea măsurătorilor electrice și optice a permis
apoi determinarea unui optim al secvenței de ablație de 30 pulsuri de Zn și 5 pulsuri de Al,
25 repetate în mod alternativ de 381 de ori pentru atingerea unei grosimi de 365 nm a
electrodului depus. Valoarea corespunzătoare a concentrației de dopant, determinată prin
27 XPS, este de 2,2% în concentrație atomică. Odată stabilită secvența de ablație au fost
realizate depuneri de electrozi de ZnO dopat cu Al pentru diferite compoziții ale mixturii de
29 oxigen-argon. Cantitatea de argon injectată în timpul depunerii determină o scădere
preferențială a ratelor de depunere. Rata de depunere a speciilor rezultate din plasma de Al
31 scade în raport cu cea datorată ablației laser a țintei de Zn, datorită transferului de impuls
mai eficient ce are loc la interacțiunea particulelor primei plasmă cu atomii de argon. Atomii
33 de Al mai puțin energetici cauzează doparea de tip interstițial astfel că, deflecția acestora
înafara ariei de depunere va rezulta într-o creștere a ponderii atomilor de Al care reușesc să
35 substituie ionii de Zn din rețea. Așadar, injecția de argon determină o intensificare a calității
cristaline a rețelei de ZnO și prin urmare o creștere a mobilității purtătorilor de sarcină, care
37 la rândul ei se va reflecta într-o creștere a conductivității electrice a electrozilor.

Parametri experimentali utilizați pentru depunerea electrozilor flexibili și transparenți prin ablație laser secvențială (SPLD)

Tabelul 1

43 Laser CompexPro 205 F	KrF (lungime de undă 248 nm, durata pulsului 25 ns); rata de repetiție a pulsurilor 5 Hz.
Fluență laser	$F = 3,5 \text{ J/cm}^2$
45 Materiale țintă	Disc Zn (puritate 99,99+%, Goodfellow) de grosime 0,25 mm; disc Al (puritate 99,99+%, Goodfellow) de grosime 0,25 mm.

Tabelul 1 (continuare)

Material substrat	Folie de polietilentereftalat, PET orientat biaxial, de grosime 0,125 mm (Goodfellow)
Secvență ablație	30 _{Zn} /5 _{Al} (30 pulsuri laser pentru ablația țintei de Zn și 5 pulsuri pentru ablația țintei de Al)
Număr secvențe	381
Gaz de lucru	Mixtură de oxigen-argon: P _{O₂} [Pa] = 1,6 Pa (presiunea parțială de oxigen); P _{Ar} [Pa] = 3,0 Pa (presiunea parțială de argon); P _T [Pa] = 4,6 (presiunea totală).
Distanță țintă - substrat	40 mm
Temperatură substrat	100°C și 22°C

Depunerea electrozilor de ZnO dopat cu Al s-a realizat pentru două valori ale temperaturii de încălzire a suportului flexibil, și anume, 100°C și 22°C, conform parametrilor de lucru prezentați în tabelul 1. Din analizele prin difracție de raze X (XRD), ambele probe prezintă o structură de tip wurtzit, cu axa c orientată perpendicular pe substrat și care dă o creștere columnară a cristalitelor de ZnO și o morfologie granulară tipică, așa cum este prezentat în fig. 1. În cazul depunerii realizate pe substrat încălzit, transmitanța medie determinată pentru domeniul vizibil este de 90,8% (fig. 2) iar rezistivitatea electrică este de $4,3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (tabelul 2).

Parametri electrici determinați prin măsurători Hall

Tabelul 2

Probe	AZO_100°C	AZO_22°C
Rezistivitate [$\Omega \text{ cm}$]	$4,3 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$
Mobilitate Hall [cm^2/Vs]	18,9	16,3
Concentrație purtători [cm^{-3}]	$7,7 \times 10^{20}$	$6,2 \times 10^{20}$

Condensarea particulelor pe substrat, aflat la temperatura camerei, conduce la obținerea unui electrod de AZO cu o transmitanță ușor mai mică, de 89,6% și, respectiv, o rezistivitate mai mare, de $6,2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Din creșterea concentrației de purtători evidențiată pentru proba depusă pe substrat încălzit (tabelul 2), rezultă o intensificare a procesului de substituție a ionilor de Zn din rețea de către dopant. Aceasta poate să contribuie la o diminuare a defectelor de tip aluminiu interstițial și, prin urmare, la o creștere a mobilității purtătorilor de sarcină. Această supoziție este susținută și de valorile apropiate ale dimensiunilor cristalitelor ce au fost determinate prin XRD, de 23 nm pentru AZO_100°C și, respectiv, 27 nm pentru AZO_22°C, care demonstrează că această creștere a mobilității Hall nu se datorează unei intensificări a gradului de ordonare în film.

Parametrii determinați prin caracterizarea electrozilor flexibili și transparenti obținuți prin procedeul prezentat sunt comparabili cu cele mai bune rezultate din literatură și demonstrează aplicabilitatea metodei pentru obținerea de electrozi transparenti pentru aplicații electronice și optoelectronice.

RO 132874 B1

1

Revendicări

3

1. Procedeu de obținere a unor electrozi flexibili și transparenți prin ablație laser secvențială, **caracterizat prin aceea că**, se depune un strat subțire de oxid de zinc dopat cu aluminiu AZO pe suport de polietilentereftalat, stratul de AZO fiind obținut prin ablație laser, în mod alternativ a două ținte metalice Zn și Al, în atmosferă de oxigen-argon cu încălzirea substratului la până la o temperatură de 100°C, obținându-se astfel electrozi flexibili și transparenți cu o transmitanță medie determinată pentru domeniul vizibil de 90,8% și o rezistivitate electrică de $4,3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

9

11

2. Procedeu de obținere a unor electrozi flexibili și transparenți, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mediul de creștere al filmului este format dintr-un amestec de oxigen-argon, având presiunea parțială de oxigen 1,6 Pa, presiunea parțială de argon 3 Pa, și presiunea totală 4,6 Pa.

13

15

3. Procedeu de obținere a unor electrozi flexibili și transparenți, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, secvența de ablație utilizată constă în ablația alternantă a celor două ținte cu 30 pulsuri laser pentru ablația țintei de Zn și 5 pulsuri pentru ablația țintei de Al.

17

19

4. Procedeu de obținere a unor electrozi flexibili și transparenți, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, ponderea ionilor de Zn substituiți din rețeaua de ZnO de către Al și, implicit, concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină, este controlată prin cantitatea de argon injectată în timpul depunerii.

21

23

5. Procedeu de obținere a unor electrozi flexibili și transparenți, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, controlul concentrației de dopant din film se realizează prin modificarea raportului pulsurilor laser utilizați în ablația secvențială a celor două ținte.

(51) Int.Cl.

C23C 16/513^(2006.01);

C23C 16/40^(2006.01)

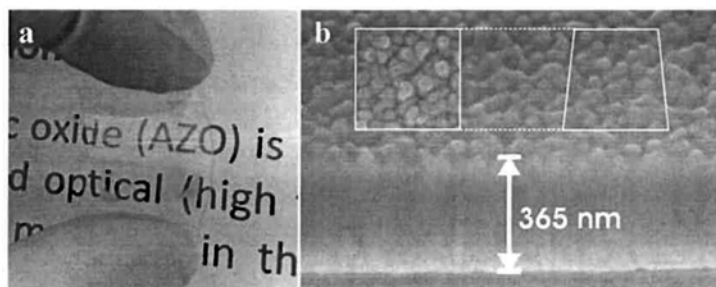


Fig. 1

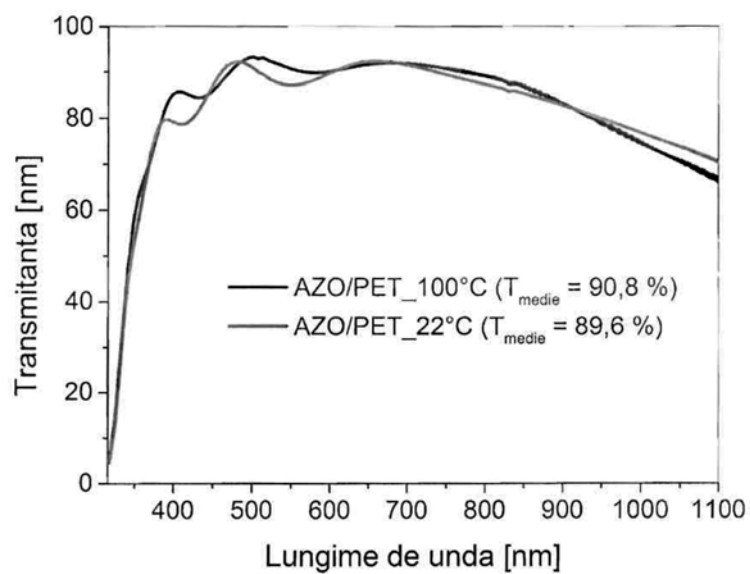


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 530/2022