



(51) МПК
B82B 3/00 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C03C 17/09 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B82B 3/00 (2006.01); *C23C 28/00* (2006.01); *C23C 14/14* (2006.01); *C23C 14/35* (2006.01); *C03C 17/09* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016150301, 20.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2016

Дата регистрации:
12.07.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.12.2016

(43) Дата публикации заявки: 21.06.2018 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 12.07.2018 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.
38, ИФ СО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Тамбасов Игорь Анатольевич (RU),
 Воронин Антон Сергеевич (RU),
 Абелян Сергей Рубенович (RU),
 Иванченко Федор Сергеевич (RU),
 Мягков Виктор Григорьевич (RU),
 Иваненко Александр Анатольевич (RU),
 Тамбасова Екатерина Витальевна (RU),
 Симунин Михаил Максимович (RU),
 Хартов Станислав Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 научное учреждение "Федеральный
 исследовательский центр "Красноярский
 научный центр Сибирского отделения
 Российской академии наук" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2564650 C1, 10.10.2015. SU
 740157 A3, 05.06.1980. SU 743574A3, 25.06.1980.
 RU 2460166 C1, 27.08.2012. RU 2459319 C1,
 20.08.2012. US 20100136224 A1, 03.06.2010. US
 6294892 B1, 25.09.2001.

(54) Способ создания прозрачных проводящих композитных нанопокровтий (варианты)

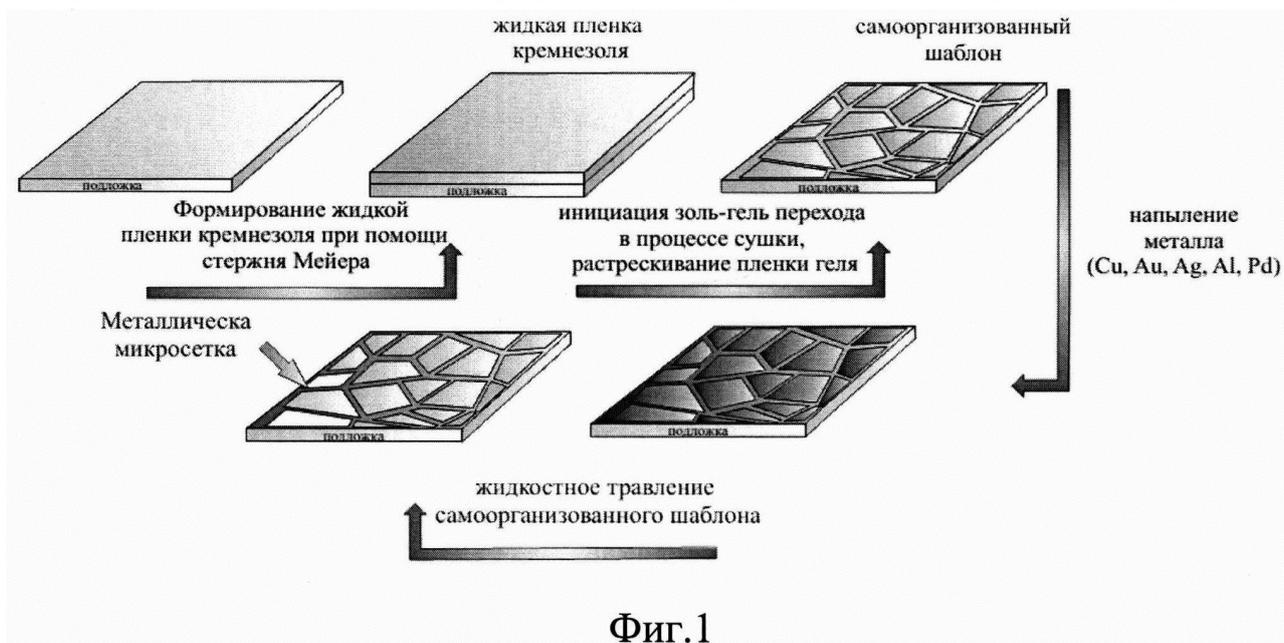
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу создания прозрачных проводящих композитных нанопокровтий (варианты). По первому варианту предварительно осуществляют химическое осаждение на нагретую подложку тонкой пленки углеродных нанотрубок. Осуществляют реактивное магнетронное распыление металлической мишени в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов с осаждением на подложку покрытия из оксида индия. При реактивном магнетронном распылении используют мишень из чистого индия, а в качестве упомянутой газовой смеси используют газовую смесь с содержанием инертного газа и 30%

кислорода. По второму варианту предварительно на подложку наносят наномикросетку методом растрескивающихся полимерных шаблонов с использованием жидкого кремнезоля и напылением металла с электронной проводимостью. Осуществляют реактивное магнетронное распыление металлической мишени в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов, с осаждением на подложку покрытия из оксида индия. При реактивном магнетронном распылении используют мишень из чистого индия и газовую смесь с содержанием в ней 21% кислорода. Техническим результатом является снижение поверхностного сопротивления

прозрачных проводящих покрытий с электронной проводимостью, а также получение прозрачного

проводящего покрытия с дырочной проводимостью. 2 н.п. ф-лы, 1 ил., 2 пр.



RU 2661166 C2

RU 2661166 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C03C 17/09 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B82B 3/00 (2006.01); *C23C 28/00* (2006.01); *C23C 14/14* (2006.01); *C23C 14/35* (2006.01); *C03C 17/09* (2006.01)

(21)(22) Application: **2016150301, 20.12.2016**(24) Effective date for property rights:
20.12.2016Registration date:
12.07.2018

Priority:

(22) Date of filing: **20.12.2016**(43) Application published: **21.06.2018** Bull. № 18(45) Date of publication: **12.07.2018** Bull. № 20

Mail address:

**660036, g. Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50, str.
38, IF SO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Tambasov Igor Anatolevich (RU),
Voronin Anton Sergeevich (RU),
Abelyan Sergej Rubenovich (RU),
Ivanchenko Fedor Sergeevich (RU),
Myagkov Viktor Grigorevich (RU),
Ivanenko Aleksandr Anatolevich (RU),
Tambasova Ekaterina Vitalevna (RU),
Simunin Mikhail Maksimovich (RU),
Khartov Stanislav Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii
nauk" (RU)**

(54) **METHOD FOR CREATING TRANSPARENT CONDUCTIVE COMPOSITE NANO-COATINGS (OPTIONS)**

(57) Abstract:

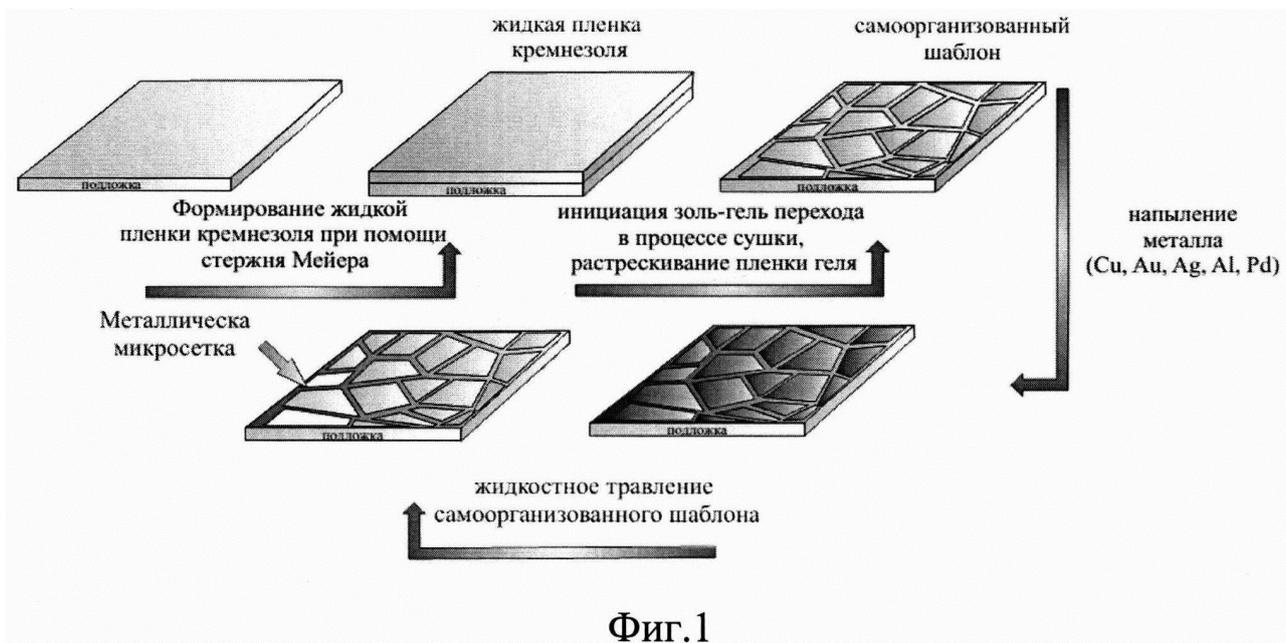
FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method for creating transparent conductive composite nano-coatings (variants). In the first variant, chemical deposition of a thin film of carbon nanotubes is preliminarily carried out on a heated substrate. Reactive magnetron sputtering of the metal target is carried out in an atmosphere of a gaseous mixture of inert and reactive gases, with an indium oxide coating deposited on the substrate. In reactive magnetron sputtering, a pure indium target is used, and a gas mixture with an inert gas content and 30 % oxygen is used as said gas mixture. According to the second variant, the nano-micronet is first applied to the substrate by the method

of cracking polymer templates using liquid silica and by spraying a metal with electronic conductivity. Reactive magnetron sputtering of the metal target is carried out in an atmosphere of a gaseous mixture of inert and reactive gases, with the deposition of an indium oxide coating on the substrate. Reactive magnetron sputtering uses a pure indium target and a gas mixture containing 21 % oxygen in it.

EFFECT: decrease in the surface resistance of transparent conductive coatings with electronic conductivity, as well as the production of a transparent conductive coating with hole-type conductivity.

2 cl, 1 dwg, 2 ex



Фиг.1

RU 2661166 C2

RU 2661166 C2

Изобретение относится к области технологических процессов, связанных с нанесением прозрачных нанопленочных покрытий с высокой дырочной или электронной проводимостью, в частности к магнетронному (реактивному) распылению и химическому осаждению, и может быть использовано для получения прозрачных проводящих композитных нанопокровов на поверхности различных подложек при невысокой температуре.

В настоящее время широко применяются полупроводниковые прозрачные оксидные тонкие пленки, такие как In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , Ga_2O_3 , TiO_2 , и более сложные двойные и тройные оксиды. Это связано с тем, что представленные материалы обладают одновременно прозрачностью (~90%) в видимом диапазоне и способностью проводить электрический ток. Представленные оксиды применяются при изготовлении тонких дисплеев, органических светоизлучающих диодов, солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов, газовых сенсоров, космических аппаратов и т.д. На сегодняшний день одним из самых промышленно востребованных проводящих оксидов является In_2O_3 легированный атомами Sn (ITO).

Известен способ получения проводящих прозрачных покрытий из оксида индия [Патент РФ №2112076, МПК С23С 14/20, опубл. 27.05.1998 г.], в котором используют реактивное магнетронное распыление металлической мишени в среде реактивного и инертного газов. В качестве реактивного газа используют кислород.

Основным недостатком этого способа является необходимость ионной стимуляции в процессе напыления, что требует дополнительного оборудования и требуется дополнительный контроль при распылении материала.

Существует способ изготовления прозрачных покрытий из оксида индия [RU 2241065, МПК С23С 14/08, опубл. 27.11.2004]. В этом способе также используется реактивное магнетронное распыление металлической мишени в среде реактивного газа. Общее рабочее давление в камере при распылении мишени $6-7 \cdot 10^{-3}$ мбар.

Недостатком представленного способа является использование составной мишени: индий 95%, олово 5%, в процессе реактивного магнетронного распыления. Это увеличивает технологический контроль со стороны изготовления мишени для магнетронного реактивного распыления. Кроме того, удельное сопротивление полученных покрытий относительно большое.

Еще одним аналогом представленного изобретения является изобретение [RU 2578664, МПК С09D 1/00, опубл. 27.03.2016], где в качестве прозрачного проводящего покрытия используются углеродные нанотрубки (УНТ) и/или нанопроволочные композитные материалы. В этом изобретении используются как одностенные, так и двухстенные углеродные нанотрубки.

Однако главным недостатком является относительно высокое удельное сопротивление >100 Ом/квдрат при относительно низком коэффициенте пропускания $<75\%$.

Наиболее близким аналогом является способ нанесения проводящего прозрачного покрытия, включающий реактивное магнетронное распыление металлической мишени в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газа и осаждение покрытия. В качестве реактивного газа используют кислород, воздух и углекислый газ, при этом в качестве металлической мишени используют сплав индия и олова [RU 2564650, МПК С23С 14/12, опубл. 10.10.2015].

Основными недостатками способа являются: относительно высокое поверхностное сопротивление, невозможность получить прозрачное проводящее покрытие с дырочной

проводимостью.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является снижение поверхностного сопротивления прозрачных проводящих покрытий с электронной проводимостью, а также получение прозрачного проводящего покрытия с дырочной

5

проводимостью. Технический результат по первому варианту достигается тем, что в низкотемпературном способе создания прозрачных проводящих композитных нанопокровтий с высокой дырочной проводимостью, включающий подготовку подложки, реактивное магнетронное распыление металлической мишени в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов, с осаждением на подложку покрытия из оксида индия, новым является то, что используют предварительное химическое осаждение тонкой пленки из углеродных нанотрубок на подложку, а в качестве металлической мишени используют мишень из чистого индия, которая распыляется при повышенном содержании кислорода.

10

15

Технический результат по второму варианту достигается также и тем, что в низкотемпературном способе создания прозрачных проводящих композитных нанопокровтий с высокой электронной проводимостью, включающий подготовку подложки, реактивное магнетронное распыление металлической мишени в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов, с осаждением на подложку покрытия из оксида индия, новым является то, что предварительно наносят наномикросетку на подложку, а в качестве металлической мишени используют мишень из чистого индия, которая распыляется при пониженном содержании кислорода.

20

25

Заявляемая группа изобретений соответствует требованию единства изобретения, поскольку группа однообъектных изобретений образует единый изобретательский замысел, причем заявка относится к объектам изобретения одного вида, одинакового назначения, обеспечивающим получение одного и того же технического результата.

30

Сопоставительный анализ с прототипом позволил выявить совокупность существенных по отношению к техническому результату отличительных признаков для каждого из заявляемых объектов группы, изложенных в формулах. Следовательно, каждый из объектов группы изобретений соответствует критерию «новизна». Признаки, отличающие заявляемые технические решения от прототипа, не выявлены в других технических решениях при изучении данных и смежных областей техники и, следовательно, обеспечивают заявляемым решениям соответствие критерию «изобретательский уровень».

35

40

На фиг. 1 представлена схема получения тонких НМС пленок.

Для достижения технического результата предложены варианты способа изготовления прозрачных проводящих композитных нанопокровтий с высокой дырочной или электронной проводимостью на различных подложках, в том числе и на органических подложках. Предложенный способ (варианты) включает химическое осаждение и вакуумное магнетронное (реактивное) напыление.

45

В качестве материала подложки используют покровное стекло, кремний, Al_2O_3 , кварц и любые другие подложки, включая органические подложки.

1. Для изготовления прозрачных проводящих композитных нанопленок с высокой дырочной проводимостью используют одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) в виде тонких пленок как нижний слой и тонкие In_2O_3 пленки как верхний слой.

50

Для изготовления тонких ОУНТ пленок как нижний слой используют спрей-метод или иной химический метод осаждения при нагретой подложке. В качестве распыляемого вещества используют коллоидную дисперсию ОУНТ.

Для изготовления тонких In_2O_3 пленок как верхний слой используют реактивное магнетронное распыление металлической мишени на импульсном постоянном токе в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов. Для этого способа изготовления композитных нанопокровов используют повышенное процентное содержание реактивного газа.

В качестве инертного и реактивного газа используют особо чистые кислород и аргон соответственно. В качестве мишени используют химически чистый индий. 2. Для изготовления прозрачных проводящих композитных нанопленок с высокой электронной проводимостью используют металлические нано- и микросетки (НМС) в виде тонких пленок как нижний слой и тонкие In_2O_3 пленки как верхний слой.

Для изготовления тонких НМС пленок как нижний слой используют метод растрескивающихся полимерных шаблонов с последующим напылением чистого металла.

В качестве полимера используют жидкий кремнезоль. Для напыления металла на растресканный полимерный шаблон используют вакуумное термическое осаждение или магнетронное распыление на постоянном токе. В качестве напыленного металла обычно используют серебро, медь, золото и другие металлы с высокой электронной проводимостью.

Для изготовления тонких In_2O_3 пленок как верхний слой используют реактивное магнетронное распыление металлической мишени на импульсном постоянном токе в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов. Для этого способа изготовления нанопокровов используют пониженное процентное содержание реактивного газа.

В качестве инертного и реактивного газа используют особо чистые кислород и аргон. В качестве мишени используют химически чистый индий.

Примеры осуществления

Пример 1

Тонкие композитные ОУНТ/ In_2O_3 пленки с высокой дырочной проводимостью изготовили по следующей технологии:

Тонкие пленки из ОУНТ осаждали с помощью спрей-метода на стеклянные подложки. Принцип формирования пленок ОУНТ заключался в следующем: сжатый воздух от компрессора подавался к аэрографу под давлением 6 атм (0,6 МПа), распыляя коллоидную дисперсию ОУНТ на нагретую подложку. Рабочая температура подложки составляла 130°C . Нагрев подложки необходим для того, чтобы исключить миграцию капель и предотвратить их коалесценцию. Средний размер капель аэрозоля составлял 30-50 мкм. Расстояние от сопла аэрографа до подложки составляло 25 см. Метод позволял получать однородные покрытия на полимерных и стеклянных подложках площадью 25 см^2 и более (посредством сканирования).

Разместили полученные тонкие ОУНТ пленки на стеклянных подложках в вакуумную камеру со стороны распыляемой поверхности металлической мишени на подложку-держатель для последующего нанесения на них тонких In_2O_3 пленок с помощью реактивного магнетронного напыления. Использовали металлическую мишень из химически чистого индия (99,999%). Расстояние от поверхности мишени до подложек с тонкими ОУНТ пленками установили 15 см. Создали магнитное поле с величиной индукции на распыляемой поверхности металлической мишени в середине замкнутого магнитного зазора, равной 0,035 Тл, с помощью магнитной системы магнетронного типа с постоянными магнитами.

Использовали вакуумные безмасляные насосы для создания в рабочей камере давления не более $9 \cdot 10^{-6}$ Торр и стали напускать в нее с помощью системы прецизионной подачи газов смесь аргона и кислорода с отношением 70% и 30% соответственно.

Измерили показание вакуумметра, которое составило $3,7 \cdot 10^{-3}$ Торр.

На источники питания магнетрона, включенного по схеме со стабилизацией по мощности, установили подачу отрицательного импульсного напряжения на металлическую мишень величиной - 430 В относительно стенок рабочей камеры. Установили на источнике питания магнетрона частоту следования отрицательных импульсов напряжения значение 100 кГц и установили скважность импульсов 35%.

После возбуждения над поверхностью металлической мишени магнетронного разряда установилась стабилизированная мощность разряда плазмы величиной 100 Вт. Провели нанесение тонких пленок оксида индия на тонкие ОУНТ пленки в течение 20 минут, перемещая подложки с частотой качания 0,5 Гц.

В итоге получали прозрачные проводящие композитные ОУНТ/ In_2O_3 нанопленки с поверхностным сопротивлением не более 10 кОм/квадрат с дырочной проводимостью и интегральным коэффициентом пропускания не менее 90%.

Кроме того, если использовали чистые стеклянные подложки без тонких ОУНТ пленок, получали тонкие пленки оксида индия с удельным поверхностным сопротивлением >100 МОм/квадрат и интегральным коэффициентом пропускания не менее 92%.

Поверхностное сопротивление покрытия контролировали методом четырехточечного зонда. Интегральный коэффициент пропускания в видимой области спектра определяли на оптическом спектрофотометре. Тип проводимости определяли с помощью метода термоЭДС.

Пример 2

Тонкие композитные ОУНТ/ In_2O_3 пленки на органических подложках с высокой дырочной проводимостью изготовили по следующей технологии:

тонкие пленки из ОУНТ осаждали с помощью спрей-метода на органические подложки, включая полиамидные и полиэтилентерефталатные (ПЭТ) подложки. Дальнейшее изготовление композитных ОУНТ/ In_2O_3 пленок проходило идентично примеру 1 варианта 1.

ВАРИАНТ 2

Пример 1

Тонкие композитные НМС/ In_2O_3 пленки с высокой электронной проводимостью изготовили так:

формировали тонкие НМС пленки (согласно схеме на фиг. 1). Формирование состояло из 4 основных этапов. На первом этапе производили нанесение жидкой пленки кремнезоля методом стержня Мейера. На втором этапе производили сушку пленки на воздухе с целью испарения дисперсионной среды и инициации золь-гель перехода с дальнейшим растрескиванием пленки геля кремнезоля. Данный этап завершался процессом формирования шаблона. На третьем этапе производили напыление металлических пленок серебра методом магнетронного распыления серебряной мишени на постоянном токе на растресканные пленки полимерного шаблона. На четвертом этапе производили удаление кластеров шаблона посредством жидкостной отмывки.

Разместили полученные тонкие НМС пленки на стеклянных подложках в вакуумную камеру со стороны распыляемой поверхности металлической мишени на подложку-

держатель для последующего нанесения на них тонких In_2O_3 пленок с помощью реактивного магнетронного напыления. Использовали металлическую мишень из химически чистого индия (99,999%). Расстояние от поверхности мишени до подложек с тонкими НМС пленками установили 15 см. Создали магнитное поле с величиной индукции на распыляемой поверхности металлической мишени в середине замкнутого магнитного зазора, равной 0,035 Тл, с помощью магнитной системы магнетронного типа с постоянными магнитами.

Использовали вакуумные безмасляные насосы для создания в рабочей камере давление не более $9 \cdot 10^{-6}$ Торр и стали напускать в нее с помощью системы прецизионной подачи газов смесь аргона и кислорода с отношением 79% и 21% соответственно.

Измерили показание вакуумметра, которое составило $3,7 \cdot 10^{-3}$ Торр.

На источники питания магнетрона, включенного по схеме со стабилизацией по мощности, установили подачу отрицательного импульсного напряжения на металлическую мишень величиной - 430 В относительно стенок рабочей камеры. Установили на источнике питания магнетрона частоту следования отрицательных импульсов напряжения значение 100 кГц и установили скважность импульсов 35%.

После возбуждения над поверхностью металлической мишени магнетронного разряда установилась стабилизированная мощность разряда плазмы величиной 100 Вт. Провели нанесение тонких пленок оксида индия на тонкие НМС пленки в течение 20 минут, перемещая подложки с частотой качания 0,5 Гц.

В итоге получали прозрачные проводящие композитные НМС/ In_2O_3 нанопленки с поверхностным сопротивлением не более 3,5 Ом/квадрат с электронной проводимостью и интегральным коэффициентом пропускания не менее 85%.

Кроме того, если использовали чистые стеклянные подложки без тонких НМС пленок, получали тонкие пленки оксида индия с удельным поверхностным сопротивлением < 60 Ом/квадрат и интегральным коэффициентом пропускания не менее 85%.

Поверхностное сопротивление покрытия контролировали методом четырехточечного зонда. Интегральный коэффициент пропускания в видимой области спектра определяли на оптическом спектрофотометре. Тип проводимости определяли с помощью метода термоЭДС.

Пример 2

Тонкие композитные НМС/ In_2O_3 пленки на органических подложках с высокой электронной проводимостью изготовили по следующей технологии:

формировали тонкие НМС пленки на органические подложки согласно схеме на фиг. 1, включая полиамидные и ПЭТ подложки. Дальнейшее изготовление композитных НМС/ In_2O_3 пленок проходило идентично примеру 1 варианта 2.

Измерения показали, что использование предлагаемого способа позволяет получать прозрачные проводящие покрытия в виде композитных ОУНТ/ In_2O_3 нанопокровтий с высокой дырочной проводимостью, а также позволяет существенно снизить поверхностное сопротивление прозрачных проводящих покрытий за счет использования композитных НМС/ In_2O_3 нанопокровтий.

(57) Формула изобретения

1. Способ создания прозрачных проводящих композитных нанопокровтий, включающий подготовку подложки, реактивное магнетронное распыление

металлической мишени в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов с осаднением на подложку покрытия из оксида индия, отличающийся тем, что предварительно осуществляют химическое осаднение на нагретую подложку тонкой пленки углеродных нанотрубок, при этом при реактивном магнетронном распылении используют мишень из чистого индия, а в качестве упомянутой газовой смеси используют газовую смесь с содержанием инертного газа и 30% кислорода.

2. Способ создания прозрачных проводящих композитных нанопокровов, включающий подготовку подложки, реактивное магнетронное распыление металлической мишени в атмосфере газовой смеси инертного и реактивного газов с осаднением на подложку покрытия из оксида индия, отличающийся тем, что предварительно на подложку наносят наномикросетку методом растрескивающихся полимерных шаблонов с использованием жидкого кремнезема и напылением металла с электронной проводимостью, при этом при реактивном магнетронном распылении используют мишень из чистого индия и газовую смесь с содержанием в ней 21% кислорода.

20

25

30

35

40

45

Способ создания прозрачных проводящих
композитных нанопокровов (варианты)



Фиг. 1