



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113142** (13) **U**  
(51) МПК  
**B05D 5/12** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

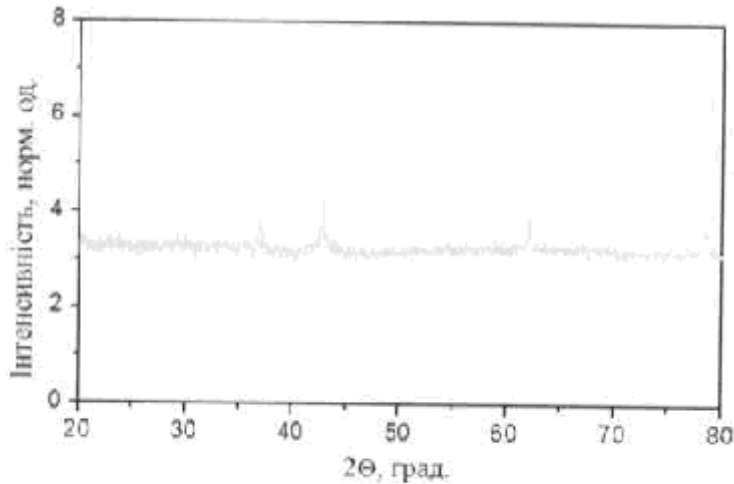
## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2016 08112</b>	(72) Винахідник(и): <b>Д'яченко Олексій Вікторович (UA), Опанасюк Анатолій Сергійович (UA), Курбатов Денис Ігорович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>22.07.2016</b>	(73) Власник(и): <b>СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.01.2017</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.01.2017, Бюл.№ 1</b>	

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ШАРІВ MgO МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ

### (57) Реферат:

Спосіб отримання шарів MgO методом спреї-піролізу включає виготовлення розчину прекурсору, розпилення його на поверхні нагрітої підкладки, піроліз розчину з утворенням покриття з оксиду металу на підкладці, причому як прекурсор використовується водний розчин хлориду магнію ( $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ), а розпилення відбувається імпульсно в герметизованій металевій камері з надлишковим тиском інертного газу.



Фіг. 1

UA 113142 U



Корисна модель належить до галузі електроніки, а саме прозорі електроніки, сенсорики та геліоенергетики, зокрема до способів виготовлення однофазних полікристалічних шарів, в тому числі плівок, оксиду магнію великої площі на різних підкладках (скло, кераміка, пластик, метал), які використовуються в оптоелектронних пристроях.

5 Відомо наукова робота [Ji Ming Bian and others, 'Preparation of High Quality MgO Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis', Applied Surface Science, 228 (2004), 297-301], в якій наведені результати досліджень плівок MgO, товщиною 200 нм, виготовлених з використанням водного розчину ацетату магнію  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , на кремнієвих (Si) підкладках з орієнтацією (100).  
10 Плівки були отримані з використанням методу ультразвукового спрею-піролізу при температурі 580, 630 та 680 °C. Розпилення прекурсорів проводилося у повітрі. Після осадження плівки відпалювали при температурі 700 °C у кисні протягом 10 хв., щоб зменшити кількість кристалічних дефектів і видалити залишкові органічні речовини.

Також відомі результати дослідження [A. M. E. Raj and others, "Spray Pyrolysis Deposition and Characterization of Highly (100) Oriented Magnesium Oxide Thin Films", Crystal Research and  
15 Technology, 42.9 (2007), 867-75], в яких виготовляли плівки MgO на кварцових підкладках. При цьому як прекурсор використовувався ацетат магнію  $[Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$  в розчині етанолу, хлороводень (HCl) та триетиленгліколь (TEG). За допомогою форсунки утворювались дрібні бризки водного розчину прекурсорів, які спрямовувались потоком повітря на підкладки, що були розташовані у трубчастій пічці, де підтримувалась температура 400-600 °C. Плівки синтезувались зі швидкістю розпилення 5 мл/хв. у повітрі. Їх товщина змінювалася в діапазоні від 300 до 600 нм. Шари, отримані при  $T_s < 500$  °C, містили суміш аморфної і кристалічної фаз, при більш високих температурах нанесення вони були полікристалічними. Коефіцієнт пропускання світла досягав 83 % для плівок, отриманих при температурі осадження 600 °C.

У роботі [O Stryckmans, T Segato and P H Duvigneaud, 'Formation of MgO Films by Ultrasonic  
25 Spray Pyrolysis from  $\beta$ -Diketonate', Thin Solid Films, 283. 1-2 (1996), 17-25], для нанесення плівок MgO на підкладках з оксиду алюмінію використано гідратований ацетил ацетонат магнію  $Mg(CH_3COCHCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$  розчинений у ізопропанолі. Установка для розпилення прекурсорів містила посудину з прекурсором і ультразвуковий генератор для приведення в дію п'єзоелектричного перетворювача (частота між 720 і 860 кГц), розташованого під поверхнею рідини. Температура осадження плівок складала 300-550 °C. Для зменшення ризику вибуху як газ-носії використовувалася азот, а саме розпилення відбувалося у повітрі. Для видалення залишків органічної речовини після отримання зразки відпалювалися при температурі 1000 °C.

У наведених способах нанесення тонких шарів (плівок) оксиду магнію проводять при  
35 достатньо високих температурах у повітрі, яке містить активний газ кисень, в результаті чого відбувається окислення прекурсорів та самих шарів (плівок). Це веде до неконтрольованого відхилення їх складу від стехіометричного та як результат, зниження їх функціональних властивостей. Крім цього у відомих методах при отриманні MgO використовуються дорогі та небезпечні прекурсорів, що містять ацетат магнію  $(Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$  або гідратований ацетилацетонат магнію  $(Mg(CH_3COCHCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O)$ , розчинений у ізопропанолі. До  
40 додаткових затрат у можливих способах призводить і необхідність післяростового відпалу зразків для отримання вільних від залишкових домішок однофазних шарів (плівок).

Найбільш близьким за технічним рішенням до способу, що заявляється, є спосіб нанесення покриття з оксиду металу на різноманітні підкладки методом спрею піролізу (патент US  
45 2008/0193638 A1, публ. 14.08.2008 р.), взятий як найближчий аналог, який включає приготування розчину сполуки металу, розпилення його на поверхні нагрітої підкладки, піроліз розчину з утворенням покриття з оксиду металу на підкладці.

Недоліком цього способу, як і попередніх, є те, що нанесення тонких шарів проводиться у  
50 повітрі, в результаті чого відбувається окислення прекурсорів та самих плівок, а процес нанесення відбувається при рівномірній швидкості потоку рідини, що знижує температуру підкладки та не дозволяє одержувати покриття з високими оптичними та електричними властивостями.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу отримання шарів (плівок) MgO, у якому за рахунок контролю газового середовища, де проходить процес розпилення прекурсорів, знижується можливість окислення як прекурсорів, так і самої плівки.

55 Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання шарів MgO методом спрею-піролізу, який включає приготування розчину сполуки металу, розпилення його на поверхню нагрітої підкладки, піроліз розчину з утворенням покриття з оксиду металу на підкладці, згідно з корисною моделлю, як прекурсор при приготуванні розчину сполуки металу використовується водний розчин хлориду магнію  $(MgCl_2 \cdot 4H_2O)$ , а розпилення відбувається імпульсно у  
60 герметизованій металевій камері з надлишковим тиском інертного газу.

Запропонований спосіб у сукупності з усіма суттєвими ознаками, де процес нанесення шарів MgO на підкладку проходить імпульсно, що зменшує відхилення від заданої температури підкладки, в умовах контролю за газовим середовищем, що протидіє окисленню прекурсору та шарів MgO, надає більш високі якісні характеристики отриманим шарам.

5 Отримання шарів MgO методом спреї-піролізу, згідно зі способом, що пропонується, полягає в наступному.

10 Готують прекурсор, шляхом розчинення хімічної речовини ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) у дистильованій воді. Підкладку діаметром до 100 мм (скло, кремній, кераміка та ін.) очищають одним з відомих способів (промивка в деіонізованій воді, спирті, використання ультразвуку). Установку спреї-піролізу розміщують у герметизованій металевій камері. Перед початком нанесення шарів MgO в камеру подається інертний газ (азот або аргон), після чого в ній створюється невеликий надлишковий тиск, що протидіє некерованому натіканню кисню з атмосфери. Підкладки нагрівають до температури до 500 °С. Прекурсор подається до форсунки, де за допомогою тиску інертного газу розпилюється на поверхню нагрітої підкладки. Для більш точної підтримки

15 заданої температури підкладки, процес напilenня відбувається імпульсно.

Приклад конкретного виконання способу.

Готують 0,20 моль/л прекурсор з розчину шестиводневого хлориду магнію.

20 Для виготовлення тонких шарів MgO як прекурсор використовують розчин хлориду магнію ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) в дистильованій воді з концентрацією 0,2 М. Скляну підкладку очищують в ультразвуковій ванні протягом 300 сек. Після розміщення підкладки в камеру, в неї подають інертний газ - аргон. Осадження шарів відбувається при температурі підкладки 400 °С. Процес пульверизації триває протягом 30 циклів при разовому розпиленні протягом 1 сек. на поверхню підкладки. Для транспорту диспергованих частинок використовують тиск інертного газу 0,25 МПа, при цьому швидкість розпилення становить 2 мл/хв.

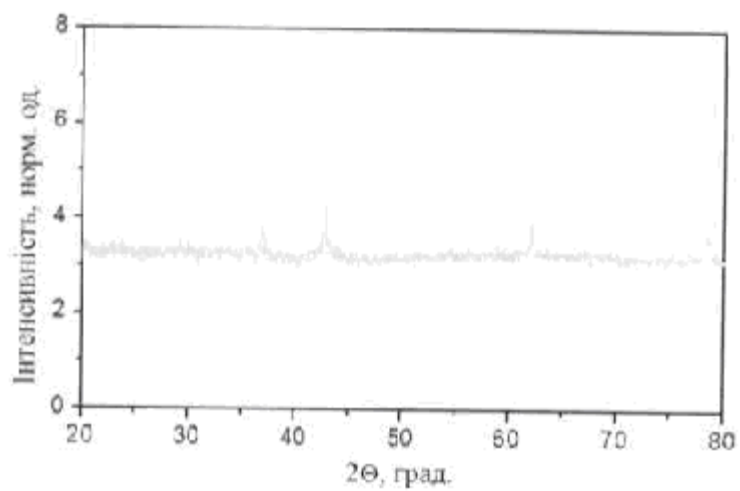
25 Після нанесення шарів MgO отримані такі результати: шари, нанесені в указаному інтервалі температур, були однофазними кубічної модифікації навіть без використання післяростового відпалу (фіг. 1). Отримані шари товщиною 100 нм мають оптичне пропускання до 90 % (фіг. 2).

30 При проведенні інших досліджень шарів, осаджених при аналогічних умовах, але при різних температурах підкладки отримані дифрактограми (фіг. 3) та спектри пропускання (фіг. 4) шарів(плівки) MgO, отриманих при різних температурах підкладки, °С: 370 (1), 380 (2), 390 (3), 400 (4), 410 (5), та 420 (6).

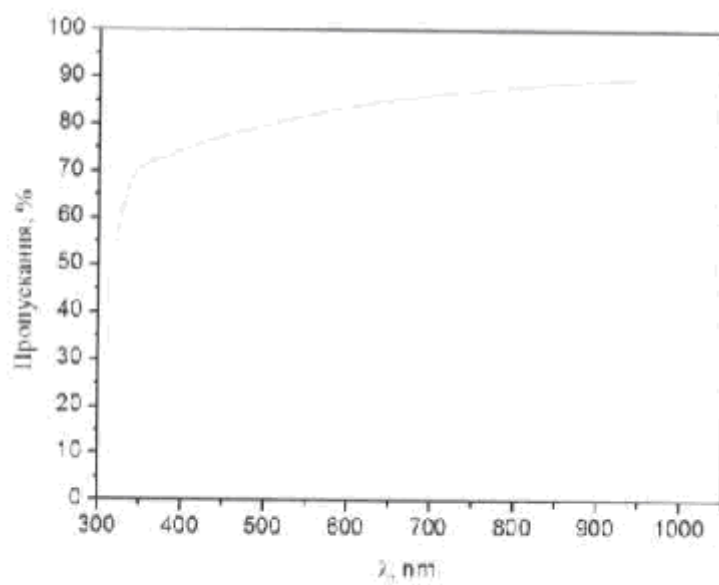
35 Розроблений спосіб дозволяє виготовляти однофазні шари MgO з хорошими оптичними властивостями з використанням технології спреї-піролізу в безкисневому середовищі (або з контрольованим вмістом кисню) з використанням хлориду магнію як прекурсору, навіть без проведення післяростового відпалу.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

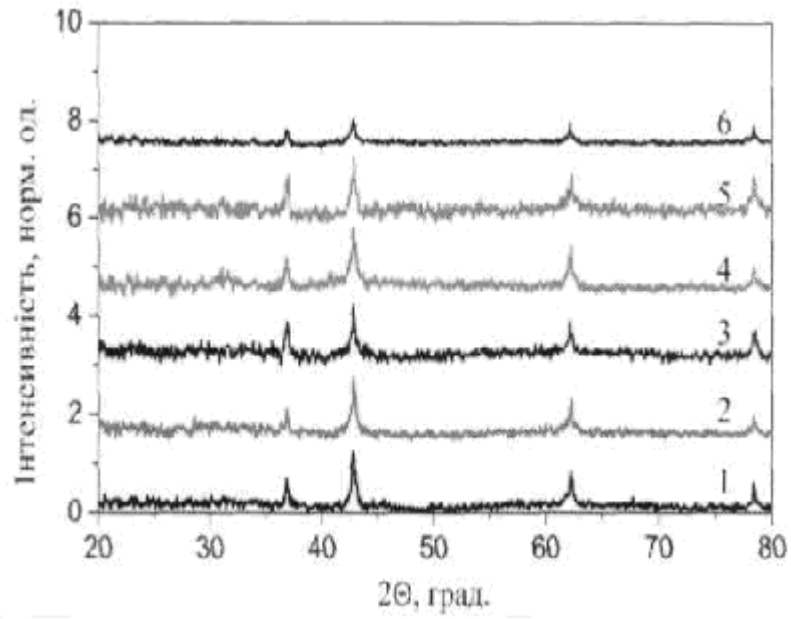
40 Спосіб отримання шарів MgO методом спреї-піролізу, який включає виготовлення розчину прекурсору, розпилення його на поверхні нагрітої підкладки, піроліз розчину з утворенням покриття з оксиду металу на підкладці, який **відрізняється** тим, що як прекурсор використовують водний розчин хлориду магнію ( $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ), а розпилення відбувається імпульсно в герметизованій металевій камері з надлишковим тиском інертного газу.



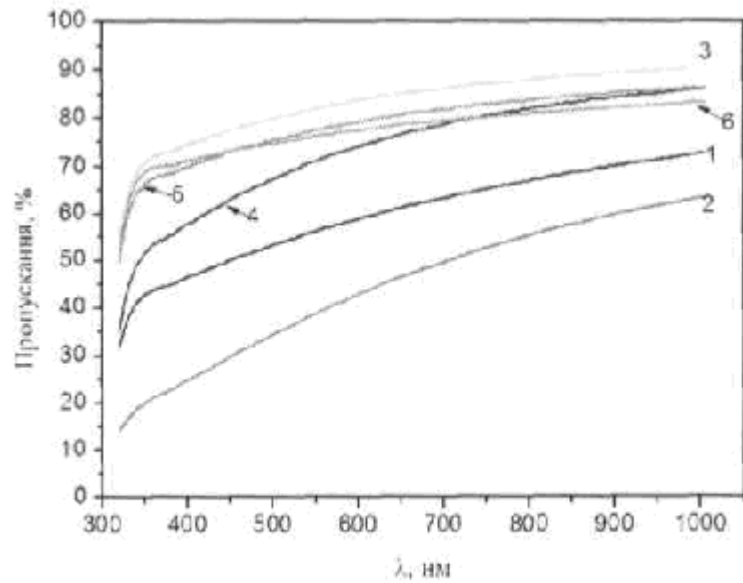
Фіг. 1



Фіг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601