



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00923

(22) Data de depozit: 28/11/2016

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• PANA IULIAN, STR. GĂRII NR. 27,
SAT ARCEȘTI-COT, COMUNA PLEȘOIU,
OT, RO;

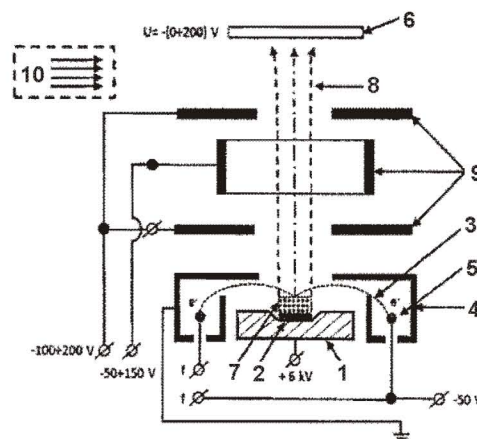
• BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• KISS ADRIAN EMIL, STR. ATOMIȘTILOR
NR. 20, BL. N1, SC. 1, AP. 5, MĂGURELE,
IF, RO;
• BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI
NR. 6, BL. 17, SC. 5, AP. 67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) DISPOZITIV PENTRU ASISTAREA CU IONI A CREȘTERII
STRATURILOR SUBȚIRI DEPUSE PRIN EVAPORARE
ÎN VID CU TUN DE ELECTRONI ELECTROSTATIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv pentru asistarea cu ioni a creșterii straturilor subțiri de elemente metalice, semiconductoare și oxizi, depuse prin evaporare în vid cu tun de electroni electrostatic, pentru care se utilizează ionii ce rezultă din procesul de ionizare a materialului evaporat în urma interacției cu fasciculul primar de electroni, utilizat la evaporare, sau/și ionii rezultați prin interacția fluxului de vapori cu un fascicul laser perpendicular pe direcția acestuia. Dispozitivul conform invenției are în componere un creuzet (1) în care un material (2) de evaporat este încălzit, prin bombardament electronic, de un fascicul primar extras dintr-un catod (5) de wolfram, și format prin deflexie electrostatică de un electrod (4) Wehnelt, în care, la impactul cu suprafața materialului (2) din creuzet (1), energia electronilor este transferată materialului sub formă de energie termică, obținându-se astfel o zonă (7) în care, pe suprafața expusă fasciculului primar de electroni, materialul este topit și încălzit astfel încât cantitatea de vapori să fie suficientă pentru depunerea unui strat subțire pe un substrat (6) suport.

Revendicări: 2
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DISPOZITIV PENTRU ASISTAREA CU IONI A CREȘTERII STRATURILOR SUBȚIRI DEPUSE PRIN EVAPORARE ÎN VID CU TUN DE ELECTRONI ELECTROSTATIC

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la un dispozitiv pentru asistarea cu ioni a creșterii straturilor subțiri de elemente metalice sau semiconductoare, inclusiv a oxizilor metalici, depuse prin evaporare în vid cu tun de electroni electrostatic, în care ionii sunt rezultați în urma interacției cu un fascicul laser poziționat perpendicular pe direcția fluxului de atomi/ioni evaporați, iar ionii rezultați din procesul de ionizare a materialului evaporat ca urmare a interacției cu fasciculul de electroni utilizat la evaporare sunt direcționați către stratul în creștere, prin intermediul unui ansamblu de electrozi. Straturile subțiri a căror creștere este asistată cu ioni sunt plasate pe substraturi metalice sau izolatoare, amplasate în centrul unei camere de depunere ce are în componență unul sau sau mai multe tunuri de electroni electrostatice și tot atâtea creuzete ca sursă de evaporare.

Sunt cunoscute dispozitive de depunere a unor straturi subțiri prin evaporare cu tun de electroni electrostatic, utilizând una sau mai multe surse de evaporare. Evaporarea cu tun de electroni este o metodă de depunere eficientă, versatilă și de mare productivitate pentru diferite straturi, în special metale sau oxizi, larg utilizată mai ales pentru aplicații optice sau optoelectronice, întrucât permite obținerea unor straturi complexe, în structuri mono și multistrat, cu proprietăți optice și/sau electrice superioare.

Spre deosebire de metodele de depunere fizică din fază de vapori (PVD) care au loc în plasmă (pulverizare magnetron, evaporare în vid cu arc catodic), depunerea PVD cu fascicul de electroni are loc în vid înaintat, la presiuni $< 5 \cdot 10^{-4}$ Pa, ceea ce face posibilă obținerea de straturi fără incluziuni de gaze, ca de exemplu argon în cazul depunerii prin pulverizare magnetron, sau fără micropicături, ca în cazul depunerii cu arc catodic. Dezavantajul metodei de depunere prin evaporare cu fascicul de electroni este acela că speciile evaporate sunt neutre, astfel că energia lor este limitată la energia termică cu care părăsesc prin evaporare creuzetul. Pentru îmbunătățirea calității straturilor, în termeni de compactitate și aderență, se folosesc metode de ionizare a materialelelor evaporate, metode de depunere care sunt cunoscute sub denumirea generică de depunere asistată.

Bombardamentul suprafețelor cu ioni de energie joasă ai materialului depus joacă un rol important în depunerea de straturi subțiri prin procedee de tip PVD, așa cum este și depunerea prin evaporare cu tun de electroni, întrucât facilitează formarea de straturi compacte, cu aderență sporită la substrat. Ionii energetici care bombardează substratul determină modificarea microstructurii stratului, de exemplu prin modificarea tensiunii intrinseci de întindere într-una de compresie, care determină creșterea aderenței filmului la substrat. Bombardamentul ionic determină și densificarea filmului, modifică dimensiunile cristalitelor și poate determina la limită cristalizarea filmelor aflate în stare amorfă în absența bombardamentului ionic, care aduce un aport energetic important stratului în creștere.

Se cunosc metode de depunere asistată care folosesc surse de ioni suplimentare care utilizează gaze nobile, de exemplu argon, ceea ce face ca presiunea la care are loc procesul de depunere să crească până la valori de ordinul 10^{-2} Pa, compatibile cu condițiile de funcționare a surselor de ioni, determinând astfel scăderea valorii drumului liber mijlociu al atomilor/ionilor și dispersarea fasciculului de material evaporat, scăderea ratei de depunere, precum și crearea de defecte în film prin înglobarea atomilor/ionilor proveniți din sursa de ioni în filmul depus.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în aducerea pe substrat a ionilor materialului evaporat, obținuți prin ionizarea fluxului de atomi neutri evaporați în urma interacției acestora cu un fascicul de lumină monocromatică provenită de la un laser în domeniul ultraviolet, precum și prin extracția și dirijarea către substrat de către un ansamblu de electrozi a ionilor creați în zona de evaporare a tunului electronic electrostatic prin interacția fasciculului tunului de electroni cu vaporii existenți în zona creuzetului.

Întrucât la presiunea de lucru caracteristică evaporării cu tun de electroni drumul liber mijlociu al atomilor evaporați și a ionilor rezultați prin foto-ionizare este mai mare decât distanța sursă evaporare - substrat, procesele de schimb de sarcină ion-atom neutru sunt neglijabile. Energia fotonilor din fasciculului laser trebuie să fie mai mare sau egală cu energia de ionizare a atomilor materialului. Energia electronilor care ionizează fasciculul de material evaporat trebuie să fie în domeniul 60 - 120 eV, atât pentru a fi superioară energiei de ionizare simplă a elementelor sau a moleculelor (de exemplu oxizi) care se afla în domeniul 7-15 eV, cât și pentru a se maximiza secțiunea eficace de ionizare.

Ionii creați prin foto-ionizare sau prin impact electronic și extrași de ansamblul de electrozi, sunt accelerați către filmul în creștere, prin polarizarea substratului la o tensiune

negativă, obținută prin polarizarea în curent continuu a substratului/stratului conductor sau în radiofrecvență, în cazul unui substrat/strat izolator. Valoarea negativă a tensiunii este determinată în fiecare caz prin optimizarea procesului de depunere, fiind în domeniul 50 - 200 V.

Dispozitivul pentru asistarea cu ioni a creșterii straturilor subțiri prezintă următoarele avantaje:

- creșterea gradului de ionizare al fascicului de material evaporat la suprafața stratului în creștere;
- creșterea densității curentului ionic care bombardează stratul în creștere;
- îmbunătățirea proprietăților straturilor depuse cuantificată prin creșterea aderenței la substrat și a densității stratului;
- construcție simplă, ușor de realizat și menținut în funcțiune.

Invenția este prezentată în continuare în legătură cu figura 1, care prezintă schema dispozitivului de depunere asistată, fiind figurate amplasarea tunului de electroni electrostatic, a creuzetului, a suportului de substrat, a electrozilor de extracție a fluxului de ioni generat la suprafața materialului topit și a fascicului laser utilizat pentru foto-ionizarea fluxului de material evaporat. Fasciculul laser este introdus în camera de depunere printr-un vizor transparent la lungimea de undă a radiației utilizate.

Părțile componente ale dispozitivului sunt prezentate în figura 1:

- 1 – creuzet;
- 2 – material de evaporat topit cu fascicul electronic;
- 3 – fascicul electronic primar;
- 4 – electrod Wehnelt;
- 5 – catod de wolfram (fir);
- 6 – suport substrat;
- 7 – zona cu densitate mare de vapori – neutri și atomi ionizați de fasciculul electronic primar și de electronii secundari emiși de pe suprafața materialului topit, situat în creuzet;
- 8 – flux de vapori și ioni accelerați în mod controlat;
- 9 – ansamblu de electrozi de accelerare pentru ioni cu rol de lentilă electrostatică;
- 10 – fascicul laser.

Materialul de evaporat (2) este încălzit prin bombardament electronic de fasciculul primar de electroni extras din catodul (filament de wolfram) – (5) și format prin deflexie electrostatică de

electrodul Wehnelt (4). La impactul cu suprafața materialului din creuzetul (1), energia electronilor este transferată materialului sub formă de energie termică, obținându-se astfel o zonă în care pe suprafața expusă fasciculului primar de electroni materialul este topit și încălzit astfel încât cantitatea de vapori să fie suficientă pentru procesul de depunere a stratului subțire. Datorită mărimii relativ mici a ariei fasciculului de electroni primari, zona de topitură a materialului de evaporat este relativ restrânsă, astfel încât crește densitatea de vapori din fața acesteia (7), rezultând o presiune locală superioară celei din incinta de depunere.

Interacția fasciculului primar de electroni cu vaporii materialului de depus determină excitarea și ionizarea atomilor acestuia. De asemenea, fasciculul primar de electroni determină procese de emisie de electroni secundari din suprafața materialului de evaporat, care au suficientă energie cinetică pentru a provoca noi procese de excitare și ionizare a atomilor materialului evaporat. Deoarece creuzetul este polarizat electric la o tensiune de 6 kV, atomii ionizați creați în fața zonei topite sunt respinși electrostatic către camera de depunere, ajungând în zona unde sunt amplasați electrozii de accelerare (9). În cazul unui tun electrostatic obișnuit, ionii astfel formați se dispersează spre pereții incintei de depunere aflați la potențial electric nul, astfel încât o fracție foarte mică ajunge la stratul în creștere. Configurația tunului de electroni electrostatic, conform invenției, este modificată pentru a nu permite ionilor să fie atrași către catodul (5), spre deosebire de tunul electrostatic obișnuit. Conform invenției, ionii sunt preluați de ansamblul de electrozi (9) și direcționați (8) cu o energie controlabilă spre substratul (6) pe care condensează sub formă de strat subțire. Se obține astfel un efect de asistare echivalent cu asistarea cu sursă de ioni cu gaz (argon), fără a mări presiunea în incinta de depunere, fără includerea de argon în stratul în creștere și fără diminuarea ratei de depunere. Spre deosebire de cazul depunerii asistate cu ioni de argon proveniți de la o sursă de ioni, efectul de asistare cu ioni a creșterii stratului este amplificat pe suprafața stratului, conform invenției, datorită transferului rezonant de energie cinetică între atomii materialului evaporat depuși deja și cei sosiți sub formă de ioni, întrucât masa acestora este identică.

Pentru asigurarea unei ionizări suplimentare a fluxului de vapori aflat în drum spre substratul (6), se utilizează, conform invenției, un fascicul de radiație laser (10) corespunzător ca energie a fotonilor, care să conducă la excitarea sau ionizarea atomilor din fluxul de material evaporat. Polarizarea electrică negativă (-50V – -200 V) a substratului determină atragerea suplimentară a ionilor spre acesta, cu energie cinetică controlată.

Conform invenției, cele două configurații de asistare cu ioni a creșterii straturilor subțiri pot fi utilizate separat sau împreună și concomitent. În ambele configurații, depunerea cu evaporare cu tun de electroni electrostatic își păstrează avantajele menționate dar se evită lucrul la presiuni cu circa trei ordine de mărime mai mari, ca cele necesare în cazul utilizării unor surse de ioni ai gazelor nobile pentru asistarea depunerii.



**DISPOZITIV PENTRU ASISTAREA CU IONI A CRESTERII STRATURILOR SUBTIRI
DEPUSE PRIN EVAPORARE IN VID CU TUN DE ELECTRONI ELECTROSTATIC**

FISA BIBLIOGRAFICA

1. An Overview: Electron Beam-Physical Vapor Deposition Technology- Present and Future Applications, J. Singh, F. Quli, D.E. Wolfe, J. T. Schriempf, J. Singh, <http://infohouse.p2ric.org/ref/02/01162.pdf>
2. Surface engineering methods, P.K. Chu, X. Tian, L. Li, in Handbook of metallurgical process design, Ed.: G.E. Totten, K. Funatani, L. Xie, Marcel Dekker Inc., New York - Basel 2004, ISBN: 0-8247-4106-4.
3. US patent 2862128 A, 1956, Electron guns
4. US patent 4777908, 1988, System and method for vacuum deposition of thin films
5. High rate electron beam deposition, S. Schiller, G. Jaesch, M. Neumann, Thin Solid Films 110 (1983) 149-164.
6. Reactive vapor deposition of metal oxide coatings, D.D. Haas, J.F. Groves, H.N.G. Wadley, Surface and Coatings technology 146-147 (2001) 85-93.
7. The electronic spectra of titanium dioxide, H. Bevan, S.V. Dawes, R.A. Ford, Spectrochimica Acta, 13 91958) 43-49.
8. Ionization Energies (eV) for Atoms and Ions:
<https://dept.astro.lsa.umich.edu/~cowley/ionen.htm>
9. J. H. Gross, Chapter 2: Principles of ionization and dissociation, in Mass Spectrometry, 2011, DOI: 10.1007/978-3-642-10711-5_2, On line ISBN 978-3-642-10711-5
10. Gas-Phase Reaction Studies of Dipositive Hafnium and Hafnium Oxide Ions: Generation of the Peroxide HfO_2^{2+} , C. Lourenço, M. del Carmen Michelini, J. Marçalo, J. K. Gibson, M. Conceição Oliveira, J. Phys. Chem. A, 2012, 116 (51), pp 12399–12405, DOI: 10.1021/jp3088385, Publication Date (Web): November 28, 2012

**DISPOZITIV PENTRU ASISTAREA CU IONI A CREȘTERII STRATURILOR SUBȚIRI
DEPUSE PRIN EVAPORARE ÎN VID CU TUN DE ELECTRONI ELECTROSTATIC**

REVENDICĂRI

1. Configurație cu dispozitiv pentru asistarea cu ioni a creșterii straturilor subțiri de metale, semiconductori și oxizi, depuse prin evaporare în vid cu tun de electroni electrostatic în care ionii care rezultă din procesul de ionizare a materialului evaporat în urma interacției cu fasciculul de electroni utilizat la evaporare sunt colectați de un ansamblu de electrozi (9) și accelerați în mod controlat spre substratul (6) pe care crește stratul subțire format prin condensarea fluxului de vapori (8) proveniți din creuzetul (1) unui tun electronic electrostatic adaptat (1, 2, 3, 4, 5), obținându-se asistarea cu ioni a creșterii stratului depus.
2. Configurație pentru ionizarea suplimentară a fluxului de vapori proveniți din creuzetul (1) cu un fascicul laser (10) poziționat perpendicular pe direcția de deplasare a vaporilor (8). Fasciculul laser trebuie să prezinte o energie a fotonilor corespunzătoare unei excitații/ ionizării eficiente a atomilor din fluxul de vapori. Substratul (6) trebuie polarizat electric la potențial negativ (ajustabil în domeniu -50V – -200 V).



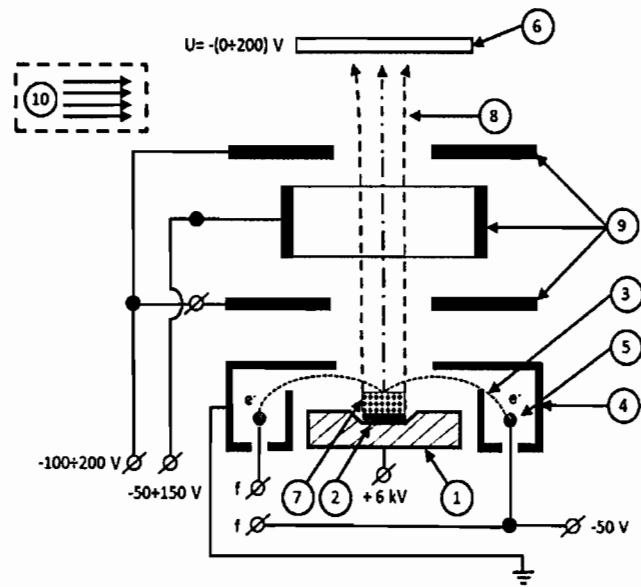


Fig.1

Handwritten signature