



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 01081

(22) Data de depozit: 10/12/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2020 BOPI nr. 6/2020

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA  
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -  
INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• BĂDULESCU MARIUS,  
STR.ALEEA POIANA MARE, NR.4, BL.B7,  
SC.B, ET.4, AP.38, BUCUREȘTI, B, RO;

• ANGHEL ALEXANDRU,  
STR.ALEXANDRU PAPIU ILARIAN, NR.6,  
BL.42, SC.3, AP.74, BUCUREȘTI, B, RO;  
• SURDU BOB CARMEN CRISTINA,  
DRUMUL GHINDARI, NR.143A, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• NEGOI MARINEL,  
STR.DRUMUL DEALUL BABII, NR.14,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR FILME SUBȚIRI  
CU CONȚINUT DE NITRURĂ DE SILICIU PE SUBSTRATURI  
FLEXIBILE**

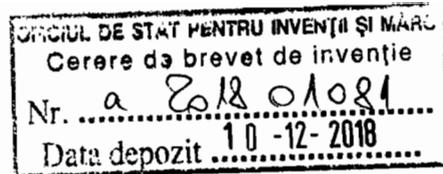
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere în condiții de vid înalt a unor filme subțiri cu conținut de nitrură de siliciu stoichiometrică și non-stoichiometrică amorfă pe substraturi flexibile și sensibile la temperatură cu utilizare în microelectronică și generarea de energie ca strat protector antireflex. Procedeu conform invenției constă în pregătirea prealabilă a incintei de vid și utilizarea sursei de plasmă Arc Termoionic în Vid pentru

Compuși, astfel încât să se obțină un vid înaintat de cel mult  $3 \times 10^{-6}$  mbar, urmată de injectarea de  $N_2$  în flux controlat, în intervalul 0,5...2,5 sccm, rezultând o plasmă de Si +  $N_2$  localizată, care nu intră în contact direct cu substratul.

Revendicări: 1  
Figuri: 4





Descriere brevet de invenție cu titlul:

**Procedeu de obtinere a unor filme subtiri cu continut de nitrura de siliciu pe substraturi flexibile**

Descrierea inventiei

Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a unor filme subtiri cu continut de nitrura de siliciu stoechiometrica si non-stoechiometrica amorfa (denumita in continuare nitrura de siliciu amorfa –  $\text{SiN}_x$ ) pe substraturi flexibile si sensibile la temperatura cu utilizare in diverse domenii, inclusiv in optoelectronica pentru realizarea de celule fotovoltaice ca strat protector antireflex si/sau ca strat dielectric in realizarea tranzistorilor. Inventia porneste de la o metoda si echipament ce fac obiectul unei inventii anterioare (Cerere Brevet nr. A/01164) si este caracterizat prin aceea ca se micsoreaza presiunea de lucru astfel incat sa fie posibila depunerea de straturi de nitrura de Si pe substrate flexibile. Acest fapt permite obtinerea de filme subtiri cu continut de nitrura de siliciu amorfa la temperaturi ale substratului mai mici de  $200^\circ\text{C}$ .

Datorita proprietatilor sale fizice, chimice si mecanice deosebite, nitrura de siliciu isi gaseste aplicatii intr-o gama larga de domenii dintre care optoelectronica joaca un rol deosebit. In industria semiconductorilor de exemplu, filmele subtiri de nitrura de siliciu se utilizeaza ca bariere de difuzie, strat dielectric in realizarea tranzistorilor, straturi de incapsulare, etc.[1] Acest fapt a condus la cresterea interesului in dezvoltarea metodelor de sinteza a acestora. In prezent, exista o multitudine de procedee de obtinere a filmelor subtiri de nitrura de siliciu ce au la baza cele doua mari categorii de metode de depunere: metode chimice (Chemical Vapor Deposition - CVD) si metode fizice (Physical Vapor Deposition – PVD). Dintre aceste doua mari categorii, cele mai utilizate metode pentru obtinerea de filme subtiri de nitrura de siliciu sunt, de fapt, versiuni asistate de plasma: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD [2] si Magnetron Sputtering – MS [3-5]. Principala problema in sintetizarea filmelor subtiri de nitrura de siliciu o constituie temperatura ridicata necesara obtinerii acestora, acest lucru nepremiind depunerea pe substraturi flexibile. De exemplu, obtinerea filmelor de nitrura de siliciu prin metoda clasica de disociere a diclorsilanului si amoniacului prin CVD necesita temperaturi de peste  $750^\circ\text{C}$ . Totodata, aparitia sarurilor de amoniu in urma reactiilor chimice din camera de depunere poate duce la scaderea calitatii filmelor obtinute prin CVD. Problema temperaturii ridicate din timpul procesarii poate fi inlaturata daca se foloseste pulverizarea magnetron (RF/DC), insa riscul asigurarii calitatii filmului ramane prin existenta posibilitatii aparitiei incluziunilor gazoase cauzate de utilizarea Ar ca gaz buffer.

Fata de aceste metode de sintetizare a filmelor subtiri in general, sursa de plasma Arc Termoionic in Vid pentru Compusi (C-TVA) pe care se bazeaza si inventia anterioara (Nr. A 01164) s-a impus atat prin unicitatea combinatiei de particule precursorare generate constituite din

atomi neutri și ioni energici ai materialului tinta, cât și prin lipsa gazului buffer. Incidenta simultană a vaporilor și ionilor energetici cu viteze de zeci și chiar sute de eV, în condiții de vid înaintat ( $< 5 \times 10^{-5}$  mbar), creează structuri compacte cu rugozitate foarte mică și fără incluziuni/adsorbție de gaz. Până în prezent, Arcul Termoionic în Vid a fost utilizat fie pentru depunerea de straturi subțiri metalice din precursori solizi [6-7], fie pentru depunerea de straturi subțiri din precursori gazoși precum metanul și/sau etilena pentru sintetizarea filmelor subțiri de tip Diamond Like Carbon - DLC[8].

Procedeul care face obiectul prezentei revendicări extinde aria de aplicabilitate a invenției din cererea de brevet nr. A 01164 ce descrie sinteza filmelor subțiri de nitruri și alți compusi chimici. Problema pe care o rezolvă invenția defăcută este sinteza de straturi de nitrură de siliciu în condiții de vid înaintat ( $< 9 \times 10^{-5}$  mbar), fără utilizarea gazelor buffer. Mai mult decât atât, principalul avantaj al procedurii revendicate constă în faptul că păstrează configurația clasică a electrozilor sistemului Arc Termoionic în Vid nemodificând caracteristica esențială a acestuia: plasma este localizată în încălta (nu inunda încălta), fapt ce permite **depunerea de filme subțiri cu conținut de nitrură de siliciu amorfă ( $\text{SiN}_x$ ) la temperaturi joase ( $< 200$  °C).**

Configurația sistemului experimental utilizat în procedeul de obținere a filmelor subțiri de nitrură de siliciu amorfă revendicat, prezentată schematic în **figura 1**, este constituită din: catod (1) fabricat din fir de Wolfram de diametru  $\varnothing = 0.8$  mm folosit ca sursă de electroni, anod (2) sub formă de covată de grafit umplută cu pelete de Si și un sistem de livrare a gazului (3) constituit dintr-o teavă de Cu conectată printr-un port special la o butelie de  $\text{N}_2$  (4). Controlul livrării de gaz se face cu ajutorul unui debitmetru de mare precizie (5). Tot acest ansamblu este amplasat într-o încălta de vid din inox (6) conectată prin porturi speciale la un sistem de vid (7). Peretii încăltei de vid sunt dubli și conectați la o sursă de încălzire/răcire cu apă (8).

Procedeul revendicat de depunere a filmelor subțiri de nitrură de siliciu amorfă folosind sistemul experimental descris mai sus este etapizat în următorii pași, cu referire la **figura 1**:

i) introducerea în încălta de vid (6) și poziționarea substratului (9) curățat în prealabil în port-substratul (10) situat deasupra sistemului de electrozi

ii) vidarea încăltei (6) până la o presiune de  $3 \times 10^{-6}$  mbar

iii) Degazarea încăltei (6) și a sistemului de electrozi (1,2). Se realizează prin încălzirea peretilor încăltei cu ajutorul sursei de încălzire (8) și încălzirea anodului (2) cu electronii emiși de catodul (1) conectat la sursa de alimentare (11). Acest pas se realizează până presiunea din încălta de vid se stabilizează la valoarea de  $3 \times 10^{-6}$  mbar. În acest moment, se opresc atât încălzirea peretilor încăltei cât și a sistemului de electrozi și se pornesc răcirea cu apă a peretilor încăltei.

iv) Aprinderea plamei (12) cu precursori solizi (Si) și gazoși ( $\text{N}_2$ ). Se realizează prin alimentarea catodului (1) folosind sursa (11) până la un curent de 45 A și aplicarea unei tensiuni DC de 600 V

pe anodul (2) conectat la sursa de inalta tensiune (13) printr-un circuit electric ce contine si o rezistenta de balast (14). Aplicarea tensiunii pe anod are rolul de a accelera electronii emisi de catod determinand astfel topirea si evaporarea Si din covata de grafit si aprinderea unei plasme localizate de Si deasupra acestuia. In acest moment, precursorul gazos  $N_2$  stocat in butelie (4) este introdus in mod controlat prin sistemul de livrare al gazului (3) cu ajutorul debitmetrului (5). Introducerea gazului in plasma de Si duce la cresterea presiunii in camera de reactie si, pentru ca plasma sa ramana localizata deasupra anodului, trebuie avut in vedere ca valoarea presiunii sa ramana sub limita de  $9 \times 10^{-5}$  mbar, limita corespunzatoare unui debit de  $N_2$  de 3 sccm. In **figura 2** este evidentiata modificarea caracteristicii curent-tensiune a plasmei de Si prin introducerea  $N_2$ , modificare caracterizata printr-o crestere a curentului de descarcare (I) si o scadere a tensiunii de descarcare (U).

v) Depunerea filmelor de nitrura de siliciu amorfa. Se poate realiza in orice moment ulterior pasului iv) prin indepartarea obturatorului (15) si expunerea substratului plasmei generate.

### Exemplu:

Urmand pasii descrisi anterior, au fost depuse filme subtiri pe substraturi de quartz, Siliciu si PET utilizand un curent de filament (catod) de 45 A, o tensiune de descarcare (U) de 200 V si un curent de descarcare (I) de 2,8 A si un debit de 1,5 sccm al  $N_2$  introdus in plasma de Si. Probele au fost amplasate deasupra sistemului de electrozi la o distanta de 30 cm. Evolutia temperaturii substraturilor in timpul depunerii a fost monitorizata cu un termocuplu atasat de port-substrat in apropierea acestora. Dupa cum se poate observa in **figura 3**, temperatura maxima a substratului, de 200 °C, a fost atinsa dupa timp de 1 ora de depunere. Analiza masuratorilor XPS efectuate a demonstrat prezenta celor doua elemente Si si  $N_2$ , dar si prezenta oxigenului ca impuritate. Totodata, analiza peak-ului caracteristic Si prezentat in **figura 4**, a dovedit prezenta legaturilor  $Si_3N_4$  in proportie de 85,7 % , dar si a legaturilor Si metaloid (8%) si  $SiO_2$  (6,3%).

**Procedeu** de depunere a straturilor de nitrura de siliciu amorfa, conform inventiei, **consta in aceea ca** se introduce in mod controlat, in conditii de vid inalt, cu ajutorul debitmetrului (5), un flux de gaz  $N_2$  generandu-se astfel o plasma localizata compusa din ioni si neutri ai celor doua specii (Si si  $N_2$ ). Acest lucru s-a realizat prin degazarea in prealabil a incintei de vid printr-un procedeu care face obiectul prezentei inventii.

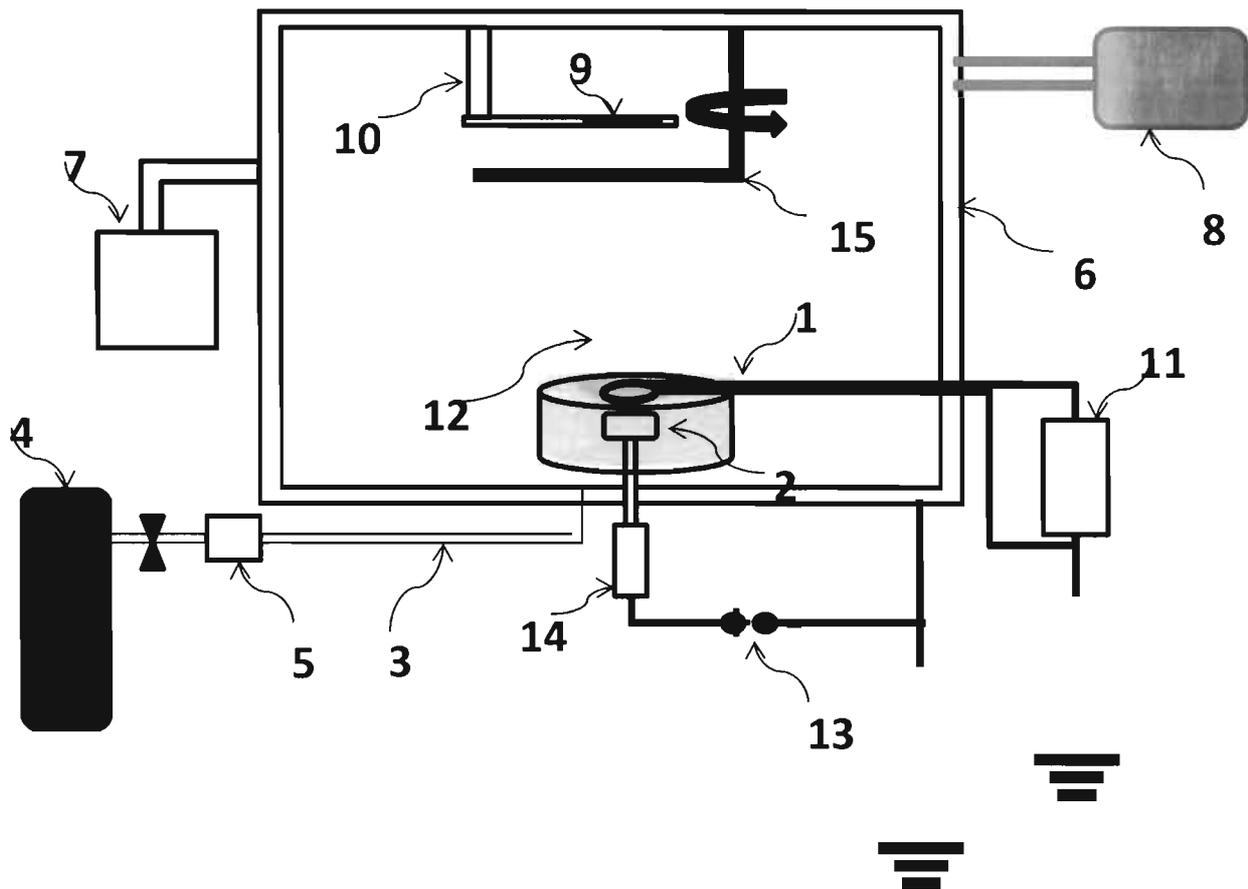
### Referinte:

- [1] Gang Xu, Ping Jin, Masato Tazawa, et al. Thin Solid Films. 425 (2003) 196.
- [2] C.S. McCormic, C.E. Weber, J.R. Abelson, et al. J. Vac. Sci. Technol. 15 (1997) 2770.
- [3] J.H. Kim, K.W. Chung, J. Appl. Phys. 83 (1998) 5831.
- [4] Weissmantel Chr. Thin Solid Films. 32 (1976) 11.
- [5] Mirsch S, Bauer J. Phys Stat Sol (a). 26 (1974) 579.
- [6] C. Surdu-Bob, C.P. Lungu, I. Mustata, L. Frunza, Re-Cr-Ni high temperature resistant coatings on Cu substrates prepared by thermoionic vacuum arc, Journal of Physics D: Appl. Phys. Vol. 41, No.13, 132001, 2008.

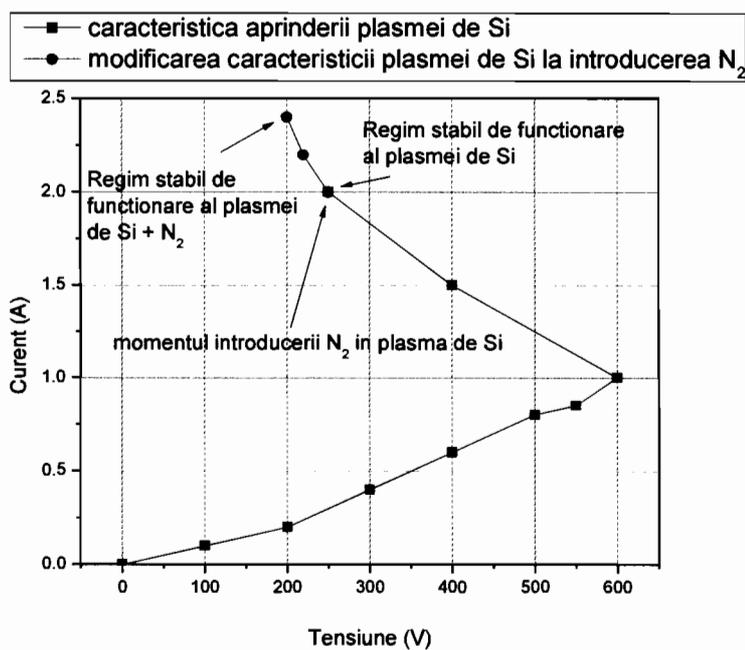
## Revendicari

1. Procedeu de obtinere de filme subtiri cu continut de nitrura de siliciu stoechiometrica si non-stoechiometrica amorfa ( $\text{SiN}_x$ ) pe substraturi flexibile si sensibile la temperatura caracterizat prin aceea ca utilizeaza sursa de plasma Arc Termionic in Vid la presiune joasa de cel mult  $3 \times 10^{-6}$  mbar.

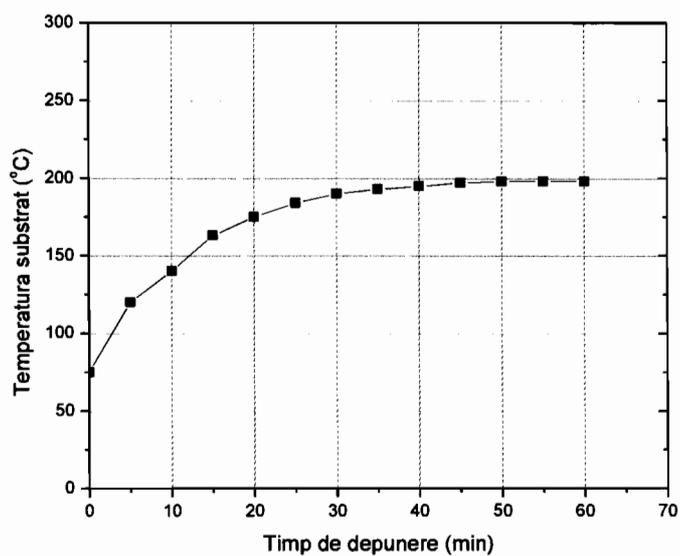
[7] Badulescu, M; Gruia, I; Surdu-Bob, C, et al., Retarding field ion energy analysis of an anodic arc carbon plasma, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, Vol. 3, No. 12, 1269-1272, 2009.  
[8] brevet OSIM Nr. 123002/30.06.2010



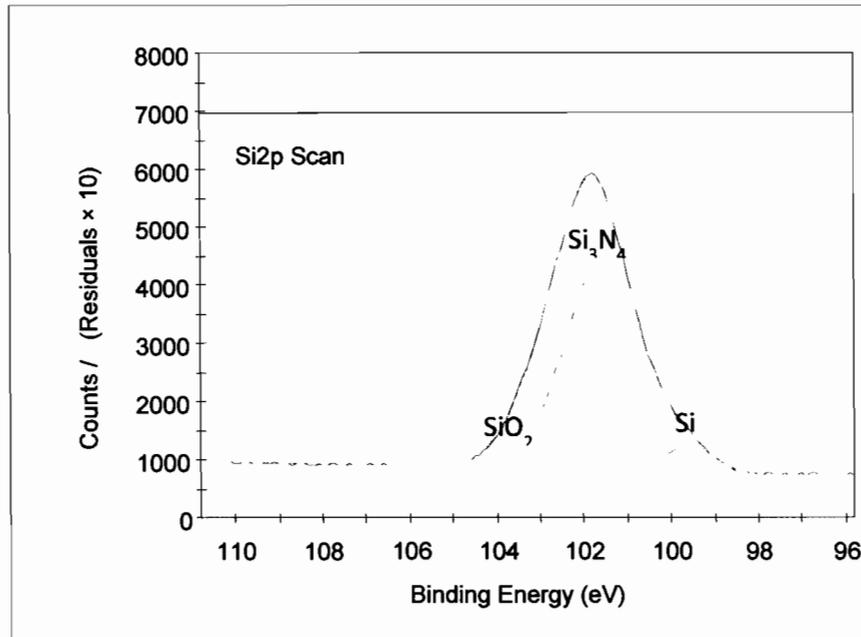
**Figura 1.** Reprezentare schematica a configuratiei sistemului experimental utilizat in procedeeul de obtinere a filmelor subtiri de nitrura de siliciu amorfa revendicat



**Figura 2.** Modificarea caracteristicii volt-amperice a plasmei de Si prin introducerea N<sub>2</sub>



**Figura 3.** Evoluția temperaturii substratului în timpul depunerii



**Figura 4.** Domeniul caracteristic Si din spectrul XPS ce confirma existenta legaturilor  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in filmele subtiri obtinute prin procedeul revendicat