



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00768

(22) Data de depozit: 09/12/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

(71) Solicitant:

- MGM STAR CONSTRUCT S.R.L.,  
STR.PÂNCOTA NR.7, BL.13, SC.1, AP.19,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:

- SOBETKII ARCADIE, STR. CREMENITA  
NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;

- VISAN MIHAI, STR.PÂNCOTA, NR.7,  
BL.13, AP.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;
- CAPATINA VALENTINA,  
STR.CREMENITA, NR.82, AP.7, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- IORDACHE IULIAN, BD.THEODOR  
PALLADY, NR.2, BL.M2A, SC.C, ET.7,  
AP.103, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- BANCIU CRISTINA ANTONELA, STR.  
BALTAGULUI NR.7E, ET. 1, AP. 3,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- VITELARU CĂTĂLIN, STR.CIREȘULUI,  
NR.40, SAT FUNDENI, DOBROEȘTI, IF,  
RO;
- PARAU ANCA CONSTANTINA,  
STR. ISACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,  
AP. 9, TULCEA, TL, RO;
- PANA IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A,  
ET.2, AP.6, MĂGURELE, IF, RO

(54) **TEHNOLOGIE PENTRU CONTROLUL COALESCENȚEI  
STRATURILOR TRANSPARENTE CONDUCTOARE  
DE ARGINT CU ADIȚIE DE CUPRU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă pentru controlul coalescenței straturilor transparente conductoare de argint cu adiție de cupru. Metoda, conform invenției, cuprinde realizarea de straturi conductoare și transparente prin procese combinate de depunere în vid prin pulverizare magnetron și pulverizare magnetron de mare putere, obținându-se straturi continue, transparente și conductoare pe suporturi de sticlă cu dimensiuni de până la 100 x 100 mm<sup>2</sup> cu grosimi de 1-4

mm, prin depunerea unui strat subțire de Cu, urmată imediat de depunerea unui strat de Ag, având o grosime totală ce asigură continuitatea stratului compus din cele două elemente, o transparentă în domeniul vizibil de circa 80% și o rezistivitate de 20 Ω/pătrat.

Revendicări: 3  
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, 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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 20 2 768</u> Data depozit <u>09.12.2021</u>	DESCRIERE
---	-----------

**Invenția se refera** la obținerea unui multistrat transparent și conductor, pe baza de Ag, având în componența sa nanostructuri de cupru plasate la interfața cu substratul de sticlă, având o transparență în domeniul vizibil de peste 80% și o conductivitate de 20-100  $\Omega/\square$ .

Obținerea unor straturi transparente și conductoare este de mare interes pentru o clasă largă de aplicații din domeniul opticii, optoelectronicii, microelectronicii, comunicațiilor, conversiei de energie, protecției anti-statice și de bandă largă la interferențe electromagnetice.

Straturile transparente conductive, inclusiv straturile subțiri din oxizi metalici (*TCO – transparent conducting oxide*) [1] și straturi subțiri cu modele metalice [2], [3], [4], [5] (de exemplu, sub formă de plase de metal și nanofire metalice) au atras o atenție din ce în ce mai mare ca materiale promițătoare în zona ecranării transparente la EMI datorită conductivității electrice excelente și a transparenței optice. În literatura de specialitate se menționează că printre cele mai bune structuri din plasă metalică transparentă sunt structurile sub formă de plasă metalică cu ochiuri în formă de inel (atenuare 17 dB la o transmitanță optică de 95%) și sub formă de plasă de metal cu ochiuri aleatoare (atenuare 26,0 dB la o transmitanță optică de 91%) [6], [7]. Cu toate acestea, procedeele de fabricație ale acestor structuri implică fotolitografia sau alte metode de configurare a structurii pe suprafață precum și etape suplimentare cum ar fi îndepărtarea fotorezistului, operații care cresc costul și complexitatea. Într-o altă lucrare se menționează o structură de tip sandwich polietersulfonă/nanofire de argint (AgNWs)/polietilenă tereftalată (PET) (atenuare 15 dB la o transmitanță optică de 85%) structură ce a prezentat o bună stabilitate chimică [8]. Într-o altă lucrare este relatată o structură sub formă de rețea percolată de nanofir de argint (AgNWs) pe substrat din polidimetilsiloxan, structură dezvoltată pe baza unei metode ce include filtrarea în vid și transferul structurii, structură care arată performanțe de ecranare destul de bune (atenuare 20 dB la o transmitanță optică de 93,8%) [9]. Cu toate acestea, producția pe scară largă rămâne în continuare o provocare având în vedere procesele de fabricare sofisticate.

**Dezavantajele** metodelor menționate mai sus includ costurile ridicate, dificultatea controlului reproductibilității structurilor și compoziției suprafețelor, imposibilitatea de a asigura un număr suficient de mare de substraturi cu proprietăți reproductibile de la un lot la altul pentru a extinde procedeul la scară industrială.

Argintul este cel mai utilizat material pentru această aplicație datorită conductivității electrice mari și a celei mai scăzute atenuări optice dintre toate metalele [10], [11], [12], [13], [14]. Pentru a îmbunătăți transparența optică este necesară obținerea de filme ultrasubțiri din Ag. Cu toate acestea, o peliculă mai subțire din Ag, cu rezistență de suprafață mai mare ( $R_s$ ) va reduce direct eficacitatea ecranării la EMI. Relația dintre eficacitatea ecranării și  $R_s$  este estimată cu ajutorul teoriei liniilor de

transmisie,  $SE = 20 \lg(1 + \eta_0 / 2R_s)$  unde  $\eta_0 = 377 \Omega$  este impedența vidului. Pe de altă parte, este foarte dificil să se obțină un film din Ag continuu și neted la o grosime subțire, datorită modului său de creștere tipic Volmer-Weber, în care se formează insule 3D în timpul creșterii filmului. Acest lucru duce la rezistențe de suprafață mari  $R_s$  și pierderi suplimentare prin absorbție care limitează în continuare performanțele de ecranare la EMI.

**Obiectivul invenției îl reprezintă** obținerea de straturi ultrasubțiri continue din Ag (maximum 10 nm) dopat cu cupru (Cu), pentru a obține o ecranare eficientă a undelor electromagnetice, facilitând în același timp transmisia optică în domeniul vizibil pentru a rezolva problema compromisului dintre transparența optică și ecranarea la EMI a materialelor de ecranare tradiționale. Datorită introducerii dopanților de Cu pentru a suprima modul de creștere 3D al Ag, straturile ultrasubțiri din Ag-dopat cu Cu vor menține o conductivitate electrică ridicată fiind în același timp extrem de netede (rugozitatea scăzută va asigura atât o capacitate ridicată de transparență, cât și o capacitate ridicată de ecranare electromagnetică).

**Problema pe care o rezolva** invenția este reducerea limitei de coalescență a stratului de Ag depus pe suport dielectric transparent, astfel încât să păstreze o transparență ridicată și să asigure o conductivitate mare, la o grosime echivalentă inferioară, în condiții tehnologice ce permit obținerea de straturi uniforme la scala industrială pe câteva zeci de eșantioane cu dimensiuni de până la 100 x 100 mm<sup>2</sup> fiecare.

**Procedeele de preparare** Materialul multistrat, conform invenției, este obținut combinând două metode de depunere din faza fizică de vapori, respectiv pulverizarea magnetron în curent continuu pentru elementul Ag, respectiv pulverizare magnetron de mare putere pentru elementul Cu. Configurația instalației de vid este prezentată în Figura 1 și este compusă din incinta de vid, sistem de pompare cu pompa mecanică și pompa turbomoleculară, sistem de control și măsură de vid, dozatoare de gaze tehnologice MFC, sursa DC sputtering, sursa HiPIMS/BIAS sputtering, sursa RF de curățare piese în plasmă, sursa încălzire piese. Incinta de vid conține 3 catoduri sputtering cu diametrul 150mm, obturator catoduri, blende de uniformizare pentru fiecare catod, platou rotativ pentru plasarea pieselor. Etapele tehnologice pentru obținerea materialului multistrat sunt:

- pregătire suporturi din sticlă;
- încărcare suporturi de sticlă în incinta de vid și vidare;
- curățare suporturi sticlă în plasmă de azot;
- încălzire suporturi sticlă;
- dozare Ar pentru obținerea unei presiuni de lucru în intervalul  $4 \times 10^{-3} \div 2 \times 10^{-2}$  mbar;

- verificare inchidere catozi Cu si Ag cu obturator, cuplare sursa DC sputtering pentru Ag si HiPIMS sputtering pentru Cu, stabilizare parametri depunere si curatire preliminara tinte de Cu si Ag prin depunere pe obturator;
- cuplare rotatie piese, deschidere obturator si executie depunere;
- inchidere obturator, decuplare surse sputtering si oprire dozare Ar;
- racire, devidare si scoatere suportii sticla;
- control, verificare parametri.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] J. Eite and A. G. Spencer, "Indium Tin Oxide for transparent EMC shielding and Antistatic applications," *Proc. EMC-UK*, 2004.
- [2] W. Wang, B. Bai, Q. Zhou, K. Ni, and H. Lin, "Petal-shaped metallic mesh with high electromagnetic shielding efficiency and smoothed uniform diffraction," *Opt. Mater. Express*, vol. 8, no. 11, pp. 3485–3493, 2018.
- [3] J. Van De Groep, P. Spinelli, and A. Polman, "Transparent conducting silver nanowire networks," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3138–3144, 2012.
- [4] D.-H. Kim, Y. Kim, and J.-W. Kim, "Transparent and flexible film for shielding electromagnetic interference," *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 703–707, 2016.
- [5] J. Ma, M. Zhan, and K. Wang, "Ultralightweight silver nanowires hybrid polyimide composite foams for high-performance electromagnetic interference shielding," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 563–576, 2014.
- [6] H. Wang, Z. Lu, and J. Tan, "Generation of uniform diffraction pattern and high EMI shielding performance by metallic mesh composed of ring and rotated sub-ring arrays," *Opt. Express*, vol. 24, no. 20, pp. 22989–23000, 2016.
- [7] Y. Han *et al.*, "Crackle template based metallic mesh with highly homogeneous light transmission for high-performance transparent EMI shielding," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 25601, 2016.
- [8] M. Hu *et al.*, "Flexible transparent PES/silver nanowires/PET sandwich-structured film for high-efficiency electromagnetic interference shielding," *Langmuir*, vol. 28, no. 18, pp. 7101–7106, 2012.
- [9] J. Jung *et al.*, "Highly stretchable and transparent electromagnetic interference shielding film based on silver nanowire percolation network for wearable electronics applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 51, pp. 44609–44616, 2017.
- [10] D. S. Ghosh, L. Martinez, S. Giurgola, P. Vergani, and V. Pruneri, "Widely transparent electrodes based on ultrathin metals," *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 3, pp. 325–327, 2009.
- [11] D. S. Ghosh *et al.*, "Highly flexible transparent electrodes containing ultrathin silver for efficient polymer solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 47, pp. 7309–7316, 2015.
- [12] W. Wang *et al.*, "Transparent ultrathin oxygen-doped silver electrodes for flexible organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1551–1561, 2014.
- [13] R. A. Maniyara, V. K. Mkhitarian, T. L. Chen, D. S. Ghosh, and V. Pruneri, "An antireflection transparent conductor with ultralow optical loss ( $< 2\%$ ) and electrical resistance ( $< 6 \text{ } \Omega \text{ } \text{sq}^{-1}$ )," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 13771, 2016.
- [14] A. W. Funkenbusch, C. I. Bright, and R. J. Fleming, "Durable transparent EMI shielding film." Google Patents, 2004.

## REVENDICĂRI

1. Material de tip multistrat constituit dintr-un strat de Cu discontinuu, aflat sub limita de coalescenta, strat intermediar de amestec Cu si Ag in proporție variabila, strat de Ag, caracterizat prin aceea ca formează un strat continuu si uniform cu o grosime cuprinsa intre 10 si 15 nanometri, cu o transparenta ridicata de 80% , conductivitate ridicata 20-100  $\Omega/\square$ .
2. Procedeu de obținere a materialului multistrat, conform invenției, caracterizat prin aceea ca întreg procesul de depunere are loc la o singura trecere a substratului succesiv prin fata țintelor de cupru alimentate cu o sursa magnetron pulsata de mare putere respectiv argint alimentata cu sursa magnetron in curent continuu, astfel încât sa asigure depunerea unui strat nanostructurat de Cu pe substrat, urmat de un strat de interfață ce conține un amestec de Cu si Ag si un strat continuu de Ag cu o rugozitate mai mica de 0.5 nm.
3. Posibilitate stabilire rata de depunere constanta de Ag cu sursa DC sputtering si posibilitatea ajustarii precise a ratei de depunere de Cu cu sursa HiPIMS sputtering. Astfel asigurand un raport optim dintre ponderea Ag si Cu in stratul format.

## DESENE

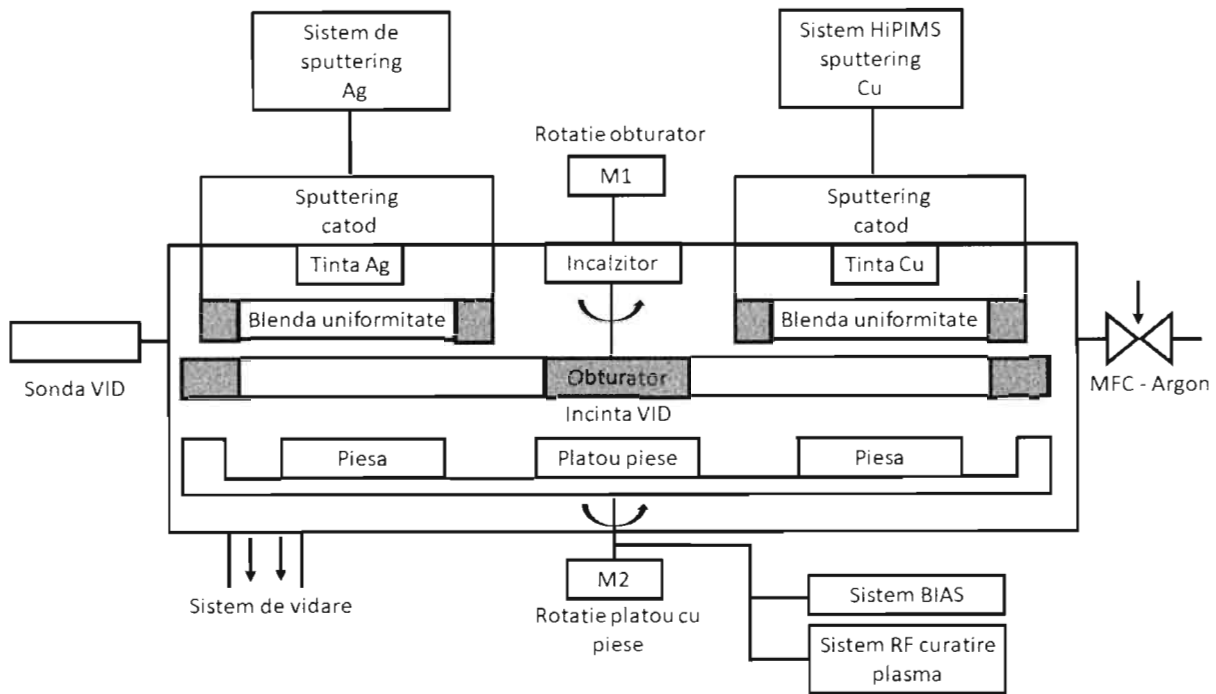


Figura 1. Configuratie incinta de vid.