

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00444**

(22) Data de depozit: **29/07/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2023** BOPI nr. 1/2023

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR (INCDFM),  
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,  
MĂGURELE, IF, RO;**  
• **APEL LASER S.R.L.,  
STR.VINTILĂ MIHĂILESCU NR.15, BL.60,  
SC.A, AP.12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO**

(72) Inventatori:  
• **ȘIMĂNDAN IOSIF-DANIEL,  
STR.SALCĂMILOR, NR.8M, CORNETU, IF,  
RO;**

• **BECHERESCU BARBU DAN NICOLAE,  
STR.NICHITA STĂNESCU, NR.31G,  
MOGOȘOAI, IF, RO;**  
• **GĂLCĂ AURELIAN-CĂTĂLIN,  
STR.FLORILOR NR.2-6, AP.P2,  
MĂGURELE, IF, RO;**  
• **MIHAI OANA CLAUDIA,  
STR.ETERNITĂȚII, NR.4, CIOCHINA, IL,  
RO;**  
• **UDREA MIRCEA VIRGIL,  
STR.VINTILĂ MIHĂILESCU, NR.15, BL.60,  
AP.12, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PINTILIE LUCIAN, STR.ALUNIȘ NR.10,  
MĂGURELE, IF, RO;**  
• **VELEA ALIN, STR.ȘOLDANULUI NR.23,  
BL.97, SC.2, AP.17, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **SISTEM ȘI METODĂ HIBRIDĂ PENTRU DEPURAREA  
DE STRATURI SUBȚIRI PRIN COMBINAREA PULVERIZĂRII  
CATODICE CU MAGNETRON ȘI A DEPURERII  
PRIN ABLAȚIE LASER**

### (57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem hibrid de depunere de straturi subțiri prin pulverizare catodică cu magnetron combinată cu depunere prin ablație laser care poate fi folosit pentru depunerea de materiale metalice, semiconductoare și izolatoare din ținte formate dintr-un singur element, ca de ex. Ge, Si, Cu, Te, Sn, etc., din ținte binare, ca de ex. GeTe, TiN, ZnS, SiO<sub>2</sub>, etc. sau din ținte ternare precum Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Sistemul conform invenției cuprinde o incintă (2) de depunere de straturi subțiri în vid înalt, un suport (25) rotitor pentru substraturile pe care se va depune material, dispus central în partea superioară a incintei (2) de depunere, a cărui temperatură poate fi controlată între temperatura camerei și 750°C, un substrat (26) rigid sau flexibil montat pe suportul (25) rotitor, un pulverizator (7) catodic cu magnetron dispus central în partea inferioară a incintei (2) de depunere, două pulverizatoare (8 și 9) catodice cu magnetron dispuse la un unghi de 45° față de substrat (26), în partea inferioară a incintei (2), un ansamblu (3) optic pentru ghidajul fasciculului laser, atașat incintei (2) de depunere, un generator (4) de pulsuri laser aflat în exteriorul incintei (2) de depunere, un orificiu de intrare, cu debit controlat, al unui gaz de lucru inert și o sursă de gaz inert conectată la incinta (2) de depunere, un alt orificiu de intrare, cu debit controlat, al unui gaz reactiv și o sursă de gaz reactiv conectată de incinta (2) de depunere, o țintă din material solid montată în pulveri-

zatorul (7) catodic cu magnetron dispus central în incinta (2) de depunere precum și două ținte din material solid montate în celelalte două pulverizatoare (8 și 9).

Revendicări: 2  
Figuri: 3

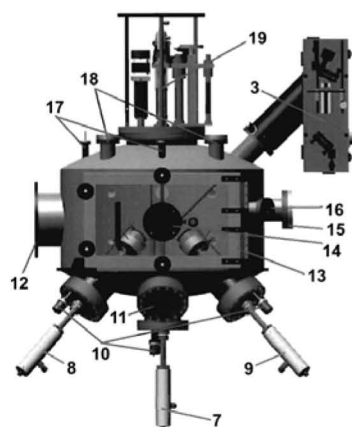


Fig. 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2021 0444
Data depozit 29-07-2021

39

## 12.2. DESCRIERE

### Sistem și metodă hibridă pentru depunerea de straturi subțiri prin combinarea pulverizării catodice cu magnetron și a depunerii prin ablație laser

Șimăndan Iosif-Daniel, Becherescu Barbu Dan Nicolae, Aurelian-Cătălin Gâlcă, Mihai Oana Claudia, Udrea Mircea Virgil, Pintilie Lucian, Velea Alin

#### Descriere invenție

Invenția se referă la un sistem și o metodă de depunere de straturi subțiri în vid înalt, mai exact la un sistem combinat între pulverizarea catodică cu magnetron și depunerea prin ablație laser.

Pulverizarea catodică cu magnetron este o tehnică utilizată pentru a depune straturi subțiri dintr-un material țintă (catod) pe suprafața unui substrat (anod). La aplicarea unui câmp electric între electrozi, se produce ionizarea în cascadă a atomilor gazului de lucru. Procesul de depunere are loc prin bombardarea țintei din materialul care urmează să fie depus cu ionii accelerați ai gazului de lucru. Atomii țintei sunt expulzați preponderent normal la suprafața țintei în urma transferului de impuls de la ionii incidenți, având energii de ordinul zecilor de eV, ajung pe substrat unde se depun. În plus, utilizarea unui câmp magnetic perpendicular pe direcția câmpului electric ajută la confinarea plasmei în apropierea țintei, reduce împrăștierea electronilor și crește gradul de ionizare al gazului de lucru, conducând la creșterea eficienței de descărcare (raportul dintre numărul atomilor expulzați și numărul ionilor incidenți) și la menținerea plasmei la presiuni mai joase.

Metoda permite obținerea de structuri mono- și multi-strat și oferă posibilitatea curățării substratului cu fascicul de ioni. Tehnica poate fi ușor scalată pentru aplicații industriale, la un cost relativ scăzut al producției.

În tehnica de depunere cu ablație laser, fasciculul unui laser este direcționat și focalizat pe o țintă din materialul ce se dorește a fi transferat. Pulsurile laserului de mare putere topesc local, evaporă și ionizează materialul de pe suprafața țintei având loc astfel procesul de ablație al țintei, prin producerea unei plasme tranzitorii, care se extinde rapid de la suprafața țintei, pe o direcție perpendiculară pe țintă, indiferent de unghiul de contact al fasciculului laser. Materialul ablat este colectat pe un substrat plasat corespunzător, pe care condensează și crește stratul subțire. Controlul

direct al energiei cinetice a speciilor ablate este obținut prin variația puterii laserului și a parametrilor de focalizare permițând controlul microstructurii stratului. Avantajele depunerii cu ablație laser sunt un transfer stoichiometric al materialului de la țintă la substrat, nu necesită prezența unui gaz pentru a genera plasmă, și depunerea poate fi efectuată într-un interval larg de presiuni, oferind mai multă versatilitate.

Unul din principalele dezavantaje ale acestei metode este faptul că în cazul unor plasmă mai energetice atomii depuși pe substrat pot fi smulși de la suprafață apoi revin și se depun din nou pe substrat, determinând apariția defectelor pe suprafața substratului și a stratului care crește.

O abordare promițătoare pentru rezolvarea dezavantajelor celor două tehnici de depunere este combinarea pulverizării catodice cu magnetron și a depunerii cu ablație laser. În majoritatea implementărilor, sistemele hibride utilizează două ținte (una pentru pulverizare catodică și una pentru ablație laser) care pot fi folosite simultan sau secvențial. O implementare diferită este folosirea unei singure ținte atât pentru pulverizarea catodică cât și pentru ablația laser. În cadrul acestei ultime abordări hibride, laserul în pulsuri poate fi utilizat pentru inițierea și menținerea plasmă obținute prin pulverizare catodică la presiuni mai mici.

Invenția rezolvă sau reduce substanțial problemele critice ale fiecărei metode. Sistemul hibrid de depunere de straturi subțiri prin pulverizare catodică și ablație laser permite obținerea unor rate ridicate de depunere cu control precis al morfologiei filmului, stoichiometriei și uniformității pe suprafețe extinse.

Invenția va fi mai clar prezentată în figurile următoare însoțite de o descriere detaliată care prezintă componentele și rolul lor în cadrul sistemului hibrid 1 de depunere a straturilor subțiri.

O incintă de depunere 2 este conectată prin flanșa 12 la un sistem de pompare de vid înalt, capabilă să evacueze gazul din incintă până la o presiune de  $7 * 10^{-7}$  torr. Sistemul de pompare poate fi compus dintr-o pompă de vid preliminar Agilent Model IDP 10 cuplată cu o pompă turbomoleculară Agilent Model Turbo-V 551 Navigator.

Un suport rotativ de substraturi 25 este amplasat central în partea superioară a incintei 2 și este acționat de motorul 32. Suportul rotativ 25 este prevăzut cu un sistem de glisare pe verticală 31 pentru modificarea distanței dintre substrat și țintă, un încălzitor 33 și un sistem de răcire 35 pentru controlul temperaturii substratului 26 de la temperatura camerei până la 750 °C. Incinta 2 este prevăzută cu orificii de introducere a gazelor 17. Acestea pot fi folosite pentru introducerea de gaze de lucru, inerte cum este argonul sau reactive cum sunt azotul, hidrogenul, hidrogenul

sulfurat sau oxigenul. Fluxul de gaz este controlat cu ajutorul unui debitmetru, care poate fi un Mass Flow Controller Alicat Scientific model MCV-50 SCCM-D.

Un pulverizator catodic cu magnetron central **7** este amplasat în partea inferioară a incintei de depunere **2** coliniar cu suportul rotativ de substraturi **25**, care poate fi Gencoa Ltd. 3G Circular Magnetron. O sursă de radio frecvență sau o sursă în curent continuu poate fi folosită pentru alimentarea pulverizatorului catodic cu magnetron poziționat central **7** în care se află o țintă **21** de 5 cm în diametru, țintă din care se dorește a se pulveriza un material sub forma unui strat subțire pe un substrat solid **26**, așezat în suportul rotativ **25**. Sursa de radiofrecvență poate fi T&C Power Conversion Inc., Model AG 0313, iar sursa în curent continuu poate fi Aja DCXS-4. Pe lângă pulverizatorul central, alte două pulverizatoare catodice cu magnetron **8** și **9**, sunt montate în partea de jos a incintei **2**, la un unghi de 45° față de substrat. Atât suportul pentru substraturi **25** cât și pulverizatoarele catodice cu magnetron **7**, **8** și **9** sunt prevăzute cu obturatoare, care permit protejarea substratului în timpul procesului de curățare cu fascicul de ioni a suprafețelor țintelor, dar și pentru protecția țintelor atunci când nu sunt folosite.

Ținta poate fi compusă din materiale metalice, semiconductoare sau izolatoare și poate fi țintă monoelement precum Ge, Si, Cu, Te, Sn, țintă binară precum GeTe, TiN, ZnS, SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub> sau țintă ternară precum Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Prin alimentarea pulverizatorului catodic cu magnetron cu radiofrecvență sau curent continuu, materialul din țintă este pulverizat și ajunge pe substrat.

Un generator de pulsuri laser **4**, care poate fi un Coherent COMPLEX 205F excimer laser KrF, 248 nm, este poziționat în exteriorul incintei de depunere **2**. Pulsurile laser sunt direcționate spre incinta **2** cu ajutorul unui ansamblu optic **3**, alcătuit din două oglinzi optice **28** micro-reglabile pe trei axe și o lentilă de focalizare **29**. Traseul optic străbătut de pulsurile laser intră în incinta de depunere **2** prin fereastra de acces **27**, fiind direcționat prin ansamblul optic **3**, pe suprafața țintei **21** plasată în pulverizatorul catodic cu magnetron **7**.

Pulsurile laser ableză material din ținta **21**, pe direcția verticală, către substratul **26** aflat la o distanță reglabilă cuprinsă între 8 și 15 cm față de ținta **21**. Substratul pe care sunt depuse straturile subțiri poate fi rigid cum sunt sticla, siliciul, safirul, carbura de siliciu, etc. sau poate fi flexibil cum sunt foliile de plastic rezistente la temperaturi înalte. Motorul **32**, plasat în exteriorul incintei, care este conectat la suportul de substraturi **25** prin angrenajul cu zimți **30**, este pornit în timpul depunerii pentru a obține o depunere omogenă pe substratul **26**. În cazul folosirii unui gaz reactiv, atât în cazul pulverizării catodice cât și în cazul ablației laser, materialul pulverizat/ablat reacționează chimic cu gazul din incintă și se formează noi compuși care condensează pe substrat. Sistemul de depunere conține și o microbalanță cu cristal de cuarț conectată prin flanșa **16** pentru

măsurarea și calibrarea ratei de depunere. Toate componentele sistemului hibrid de depunere pot fi conectate și controlate de calculator.

Sistemul 1 are 5 moduri de funcționare și anume: (i) pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență și curent continuu, simplă și reactivă; (ii) ablație laser simplă și reactivă; (iii) co-depunere prin pulverizare catodică cu magnetron; (iv) pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser cu două ținte și (v) pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser cu o singură țintă. Primele două moduri (i) și (ii) sunt cele clasice în care se folosește individual fie pulverizarea catodică cu magnetron, fie ablația laser, simplă sau reactivă. În metoda de depunere de straturi subțiri prin pulverizare catodică cu magnetron (i) va funcționa doar un pulverizator catodic cu magnetron 7, 8 sau 9, în timp ce în metoda de ablație laser va fi utilizat generatorul de pulsuri laser 4 și ansamblul optic 3. În modul de funcționare co-depunere (iii) fiecare dintre cele 3 pulverizatoare catodice cu magnetron 7, 8 și 9 pot fi alimentate atât în curent continuu cât și în radiofrecvență și pot fi folosite concomitent sau secvențial pentru co-depunerea de straturi subțiri complexe și heterostructuri funcționale. Ultimele două moduri (iv) și (v) sunt cele hibride, în care generatorul de pulsuri laser 4 poate fi folosit pentru a abla materialul dintr-o țintă distinctă, sau din aceeași țintă care este deja alimentată de o sursă de pulverizare. În modul de depunere hibrid cu două ținte (iv) se pot realiza co-depuneri sau depuneri secvențiale obținându-se astfel mono- și multi-straturi. În ultimul mod de depunere, (v) pulverizarea catodică cu magnetron și ablația laser se realizează din aceeași țintă 21. Atât pulverizatorul catodic cu magnetron 7 cât și generatorul de pulsuri laser 4 și ansamblul optic 3 vor fi utilizate concomitent. În acest mod de depunere, temperatura înaltă din plasma generată de pulsurile laser 23 influențează în mod benefic microstructura, morfologia și cristalinitatea filmelor depuse, independent de parametrii pulverizării catodice cu magnetron. De exemplu, particulele energetice ablate crează pe substrat puncte de nucleație pentru creșterea stratului prin pulverizarea catodică cu magnetron. Structura și orientarea planurilor cristaline sunt determinate de punctele de nucleație, iar rata de creștere este determinată de plasma densă a pulverizatorului catodic cu magnetron. Pulsurile laser sunt benefice și în inițierea și întreținerea plasmei pulverizatorului catodic cu magnetron, pentru ținte din materiale refractare compuse din elemente cu temperatură de topire ridicată (Si, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.), ajutând la ionizarea plasmei la nivelul dorit și permițând astfel un control optim asupra stoichiometriei filmelor obținute.

## 12.4. DESENE

### Descriere figuri

FIG. 1 ilustrează sistemul hibrid pentru depunerea de straturi subțiri prin combinarea pulverizării catodice cu magnetron și a depunerii prin ablație laser.

FIG. 2 ilustrează vederea din față a incintei de depunere și a componentelor sistemului hibrid.

FIG. 3 ilustrează vederea în secțiune a incintei de depunere.

### Legendă Figuri

1. Sistem hibrid pentru depunerea de straturi subțiri prin combinarea pulverizării catodice cu magnetron și a depunerii prin ablație laser;
2. Incintă pentru depunerea de straturi subțiri;
3. Ansamblu optic pentru direcționarea și focalizarea fasciculului laser;
4. Generator de pulsuri laser;
5. Suport pentru susținerea incintei de depunere;
6. Banc optic pentru generatorul de pulsuri laser;
7. Pulverizator catodic cu magnetron poziționat central;
8. Pulverizator catodic cu magnetron poziționat lateral stânga;
9. Pulverizator catodic cu magnetron poziționat lateral dreapta;
10. Manetă de acționare a obturatorului pentru pulverizator catodic cu magnetron;
11. Flanșă oarbă de diametru mare;
12. Conexiune către sistemul de pompare;
13. Ușa de acces în incinta de depunere;
14. Fereastră de vizionare în interiorul incintei;
15. Conexiune la sonda de citire nivel vid;
16. Conexiune la microbalanța cu cristal de cuarț pentru măsurarea și calibrarea ratei de depunere;
17. Orificiu de introducere a gazului inert/reactiv;
18. Flanșă oarbă de diametru mic;
19. Ansamblu suport de probe;

20. Obturator pentru pulverizatorul catodic cu magnetron;
21. Țintă din materialul care urmează să fie depus;
22. Plasmă pulverizată/ablată;
23. Drumul optic al fasciculului laser;
24. Obturator pentru substrat;
25. Suport rotitor pentru substrat;
26. Substrat solid;
27. Fereastră de acces a fasciculului laser;
28. Oglindă micro-reglabilă pentru direcționarea fasciculului laser;
29. Lentilă de focalizare a fasciculului laser;
30. Angrenaj de rotire a suportului pentru substraturi;
31. Sistem de culisare pe verticală a suportului de probe;
32. Motor pentru rotirea suportului de probe;
33. Sistem de încălzire a substratului;
34. Manetă de acționare a obturatorului pentru substrat;
35. Sistem de răcire a substratului;

### 12.3. REVENDICARI

1. Sistem hibrid de depunere de straturi subțiri prin pulverizare catodică cu magnetron și depunere prin ablație laser, **caracterizat prin aceea că** este compus din:

- o incintă de depunere straturi subțiri în vid înalt;
- un suport rotitor pentru substraturile pe care se va depune materialul pulverizat/ablat, dispus central în partea superioară a incintei de depunere, a cărui temperatură poate fi controlată între temperatura camerei și 750 °C;
- un substrat rigid sau flexibil (din sticla, siliciu, safiru, carbura de siliciu, plastic) montat pe suportul rotitor;
- un pulverizator catodic cu magnetron dispus central în partea inferioară a incintei de depunere;
- alte două pulverizatoare catodice cu magnetron dispuse la un unghi de 45° față de substrat în partea inferioară a incintei;
- un ansamblu optic pentru ghidajul fasciculului laser atașat incintei de depunere compus din două oglinzi optice micro-reglabile pe trei axe și o lentilă de focalizare;
- un generator de pulsuri laser aflat în exteriorul incintei de depunere;
- un orificiu de intrare, cu un debit controlat, al gazului de lucru inert care poate fi argon, și o sursă de gaz inert conectată la incinta de depunere;
- un orificiu de intrare, cu un debit controlat, al gazului reactiv care poate fi azot, hidrogen, hidrogen sulfurat sau oxigen și o sursă de gaz reactiv conectată la incinta de depunere;
- o țintă dintr-un material solid care poate fi monoelementală (Ge, Si, Cu, Te, Sn, etc.), binară (GeTe, TiN, ZnS, SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub>, etc.) sau ternară (Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, etc.) montată în pulverizatorul catodic cu magnetron dispus central în partea inferioară a incintei de depunere;
- alte două ținte dintr-un material solid care pot fi monoelementale (Ge, Si, Cu, Te, Sn, etc.), binare (GeTe, TiN, ZnS, SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub>, etc.) sau ternare (Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, etc.) montate în pulverizatoarele catodice cu magnetron dispuse la un unghi de 45° față de substrat în partea inferioară a incintei;

2. Sistemul descris în revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** funcționează în următoarele moduri:

- pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență și curent continuu, simplă și reactivă;
- ablație laser, simplă și reactivă;
- co-depunere prin pulverizare catodică cu magnetron;
- pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser cu două ținte;



- pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser cu o singură țintă.

**Descriere figuri**

FIG. 1 ilustrează sistemul hibrid pentru depunerea de straturi subțiri prin combinarea pulverizării catodice cu magnetron și a depunerii prin ablație laser.

FIG. 2 ilustrează vederea din față a incintei de depunere și a componentelor sistemului hibrid.

FIG. 3 ilustrează vederea în secțiune a incintei de depune

Figuri

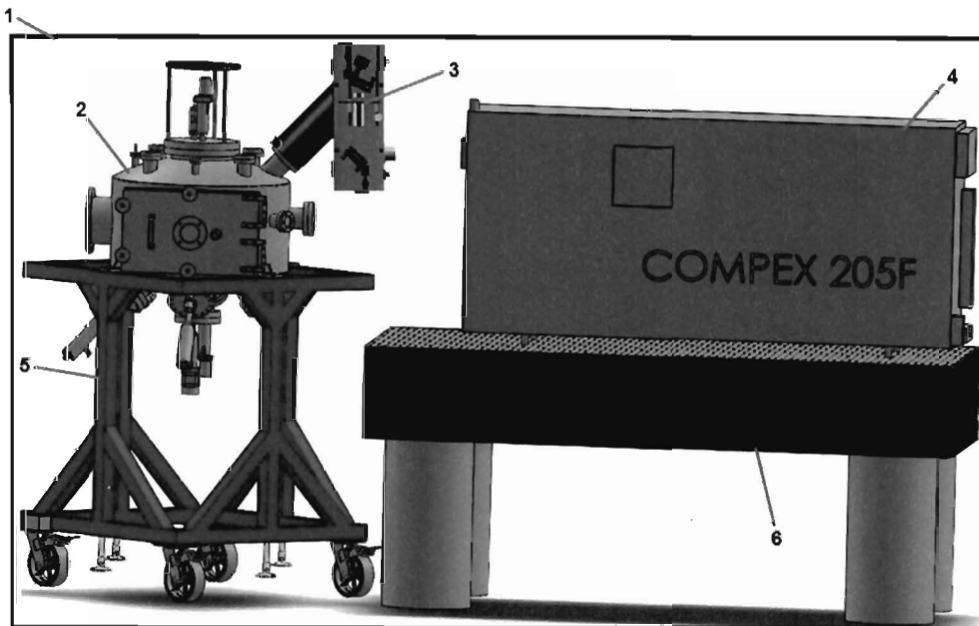


FIG. 1

*Mel*

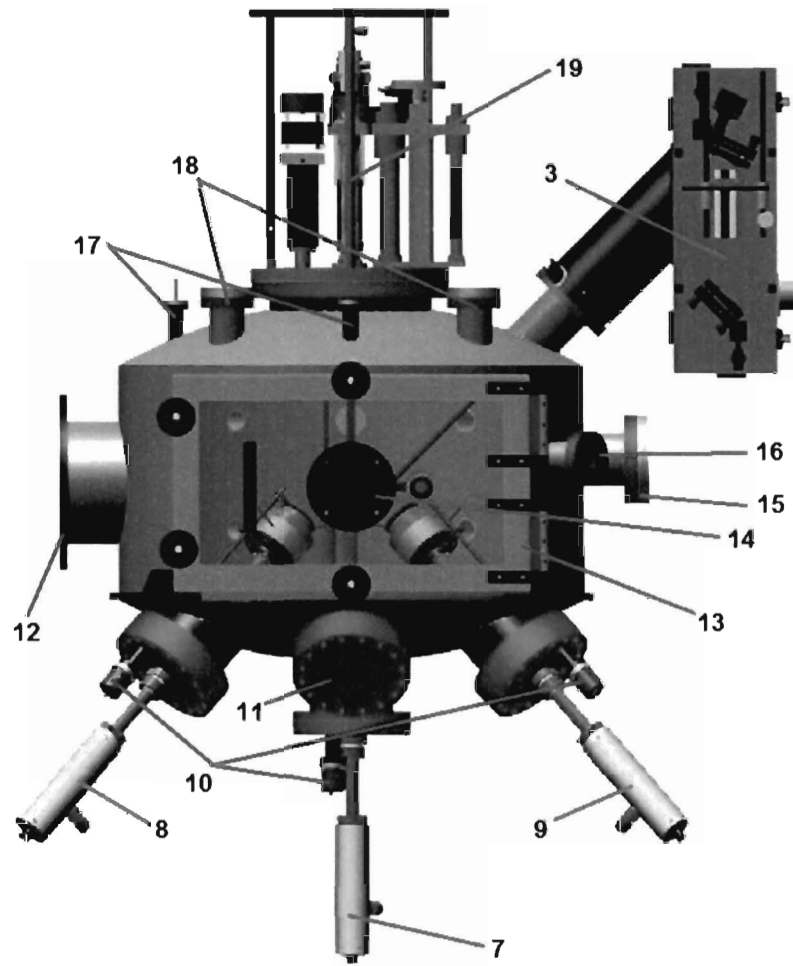


FIG. 2

29

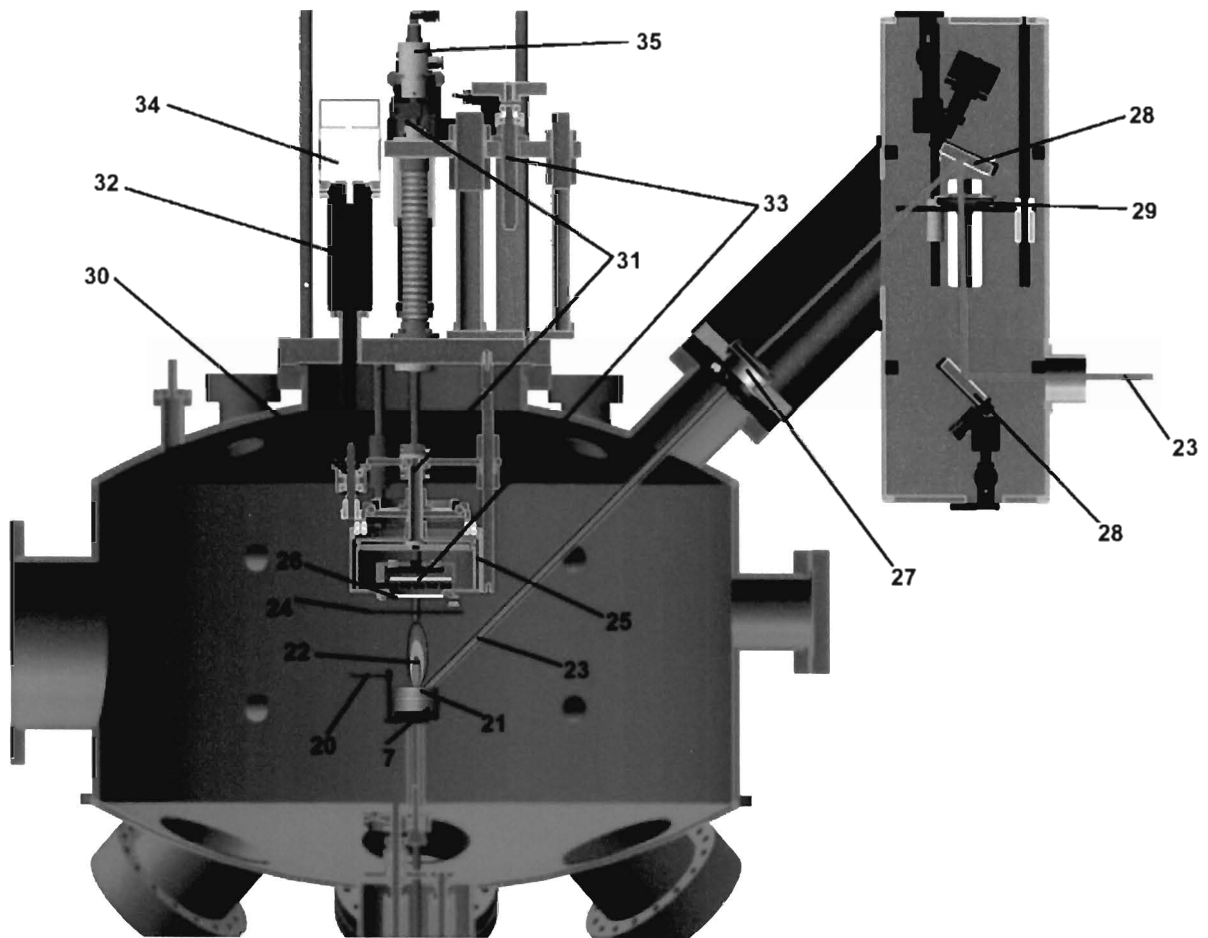


FIG. 3

Rezumat

*Handwritten signature*