



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 14/16 (2022.08); C23C 14/24 (2022.08); C23C 14/56 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022117256, 27.06.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.06.2022Дата регистрации:  
10.04.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.06.2022

(45) Опубликовано: 10.04.2023 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3,  
Директору ИСЭ СО РАН Романченко И.В.

(72) Автор(ы):

Гаврилов Николай Васильевич (RU),  
Каменецких Александр Сергеевич (RU),  
Третников Пётр Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

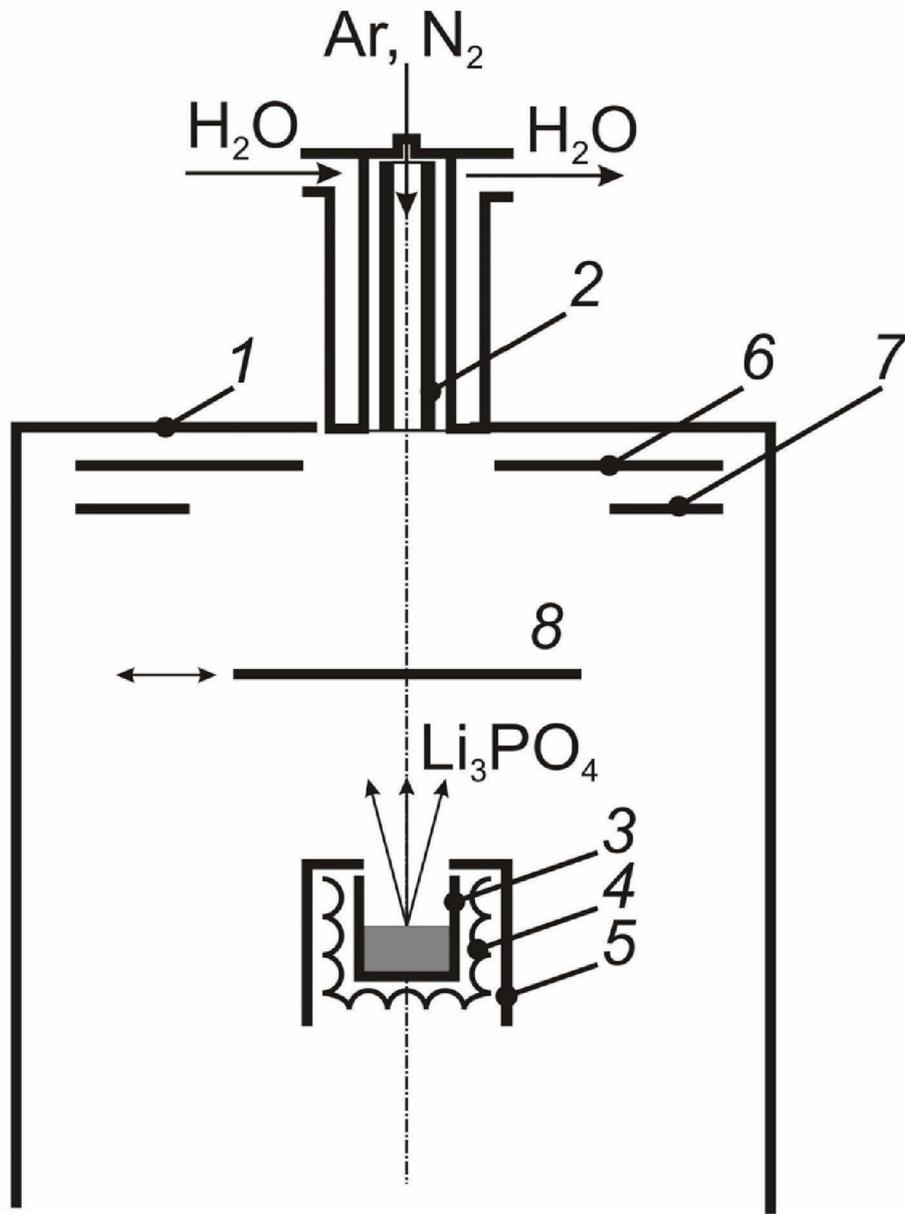
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт сильноточной  
электроники Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)  
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2765563 C1, 01.02.2022. RU  
2402630 C2, 27.10.2010. AU 3408502 A, 03.06.2002.  
US 9593405 B2, 14.03.2017. WO 2002042516 A2,  
30.05.2002. US 20150140231 A1, 21.05.2015.

(54) Способ вакуумно-плазменного осаждения тонкой пленки из оксинитрида фосфора лития

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу вакуумного ионно-плазменного получения тонкой аморфной пленки из фосфор-оксинитрида лития (LiPON) на поверхности стальных подложек с плавающим потенциалом. Зажигают разряд между самонакаливаемым полым катодом и кольцевым анодом, проводят очистку поверхности стальных подложек ионным распылением при увеличении тока разряда до 10 А. Нагрев тигля с размещённым в нем ортофосфатом лития (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и испарение ортофосфата лития (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) проводят с использованием вспомогательного разряда между размещённым в вакуумной камере прямонакальным термоэмиссионным катодом и тиглем. Плазму вспомогательного разряда

отделяют от потока пара ортофосфата лития (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) экраном. Затем в вакуумную камеру через самонакаливаемый полый катод подают азот, увеличивают ток разряда до 17,5 А между самонакаливаемым полым катодом и кольцевым анодом. Осаждают на поверхность стальных подложек тонкую аморфную пленку фосфор-оксинитрида лития (LiPON) с постоянной скоростью. В вакуумной камере самонакаливаемый полый катод, кольцевой анод и тигель устанавливают соосно. Держатель подложек со стальными подложками размещают между самонакаливаемым полым катодом и кольцевым анодом. Обеспечивается образование на поверхности стальных подложек аморфной пленки фосфор-оксинитрида лития (LiPON). 3 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C23C 14/16* (2006.01)  
*C23C 14/24* (2006.01)  
*C23C 14/56* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C23C 14/16 (2022.08); C23C 14/24 (2022.08); C23C 14/56 (2022.08)*

(21)(22) Application: **2022117256, 27.06.2022**

(24) Effective date for property rights:  
**27.06.2022**

Registration date:  
**10.04.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **27.06.2022**

(45) Date of publication: **10.04.2023** Bull. № 10

Mail address:

**634055, g. Tomsk, pr. Akademicheskij, 2/3,  
Direktoru ISE SO RAN Romanchenko I.V.**

(72) Inventor(s):

**Gavrilov Nikolaj Vasilevich (RU),  
Kamenetskikh Aleksandr Sergeevich (RU),  
Tretnikov Petr Vasilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut silnotochnoj  
elektroniki Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj  
akademii nauk (ISE SO RAN) (RU)**

(54) **METHOD FOR VACUUM-PLASMA DEPOSITION OF A THIN FILM OF LITHIUM PHOSPHORUS OXYNITRIDE**

(57) Abstract:

FIELD: vacuum ion-plasma production

SUBSTANCE: invention relates to a method for vacuum ion-plasma production of a thin amorphous film of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) on the surface of steel substrates with a floating potential. A discharge is ignited between a self-heating hollow cathode and an annular anode, the surface of steel substrates is cleaned by ion sputtering with an increase in the discharge current to 10 A. The crucible with lithium orthophosphate (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) placed in it is heated and lithium orthophosphate (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) is evaporated using an auxiliary discharge between the in a vacuum chamber with a directly heated thermionic cathode and a crucible. The auxiliary discharge plasma is separated from the stream of lithium orthophosphate (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

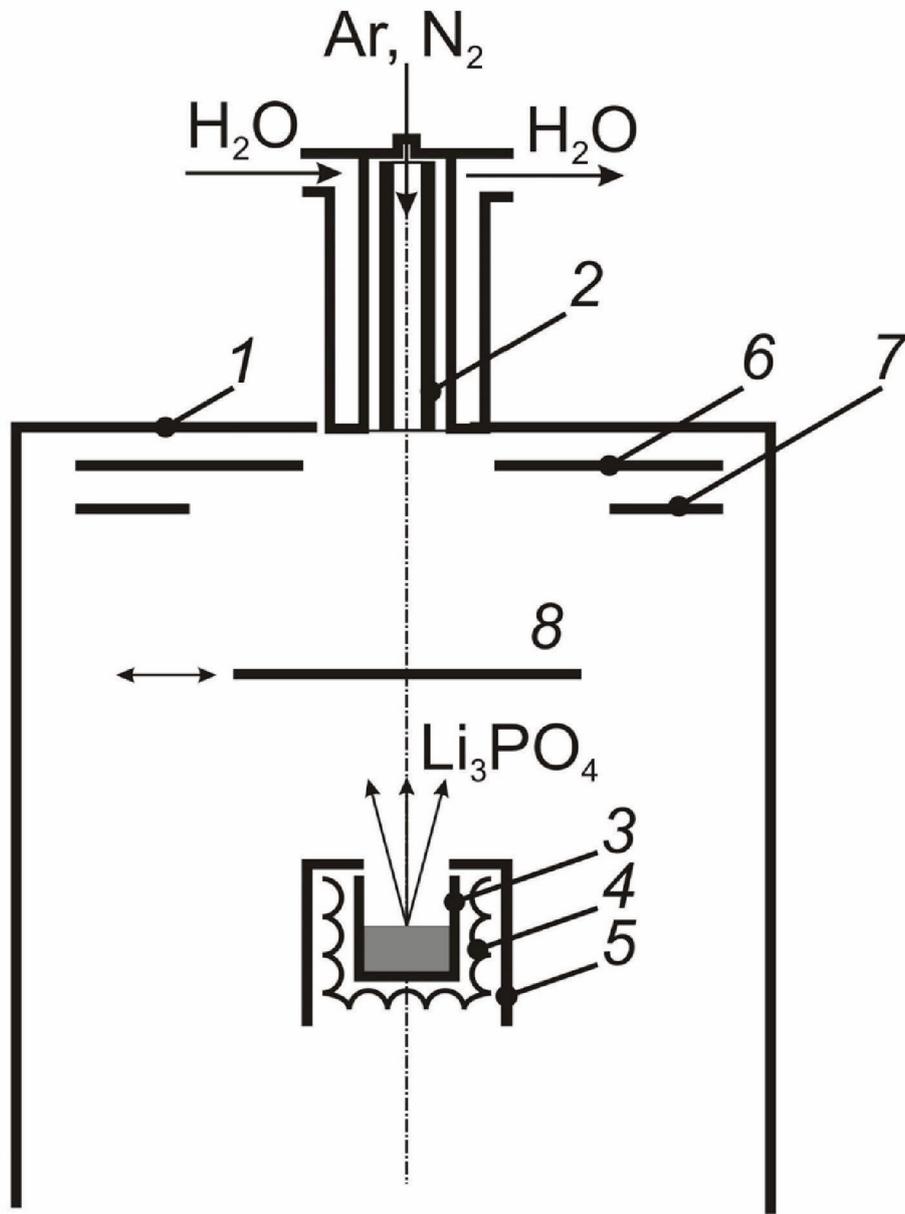
vapor by a screen. Then, nitrogen is supplied to the vacuum chamber through the self-heating hollow cathode, the discharge current is increased to 17.5 A between the self-heating hollow cathode and the annular anode. A thin amorphous film of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) is deposited on the surface of steel substrates at a constant rate. In the vacuum chamber, the self-heating hollow cathode, the annular anode and the crucible are installed coaxially. The substrate holder with steel substrates is placed between the self-heating hollow cathode and the annular anode.

EFFECT: formation of an amorphous film of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) on the surface of steel substrates is provided.

1 cl, 3 dwg

RU 2 793 941 C1

RU 2 793 941 C1



Фиг. 1

Изобретение относится к области нанесения тонких пленок в вакууме и может быть использовано при разработке элементов микроэлектроники и источников энергии на основе твердотельных литий-ионных проводников. Тонкие пленки оксинитрида фосфора лития (LiPON) обладают ионной проводимостью при комнатной температуре ( $\sim 10^{-6}$  (Ом\*см)<sup>-1</sup>) и электрохимической стабильностью при напряжениях вплоть до 5 В [X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison Jr, F.X. Hart, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 524-532]. Достижение высокой ионной проводимости требует создания условий, обеспечивающих формирование плотной микроструктуры [Y.G. Kim, H.N.G. Wadley. Journal of Power Sources 196 (2011) 1371-1377] и оптимальное соотношение концентрации элементов в покрытии [B. Fleutot et al. / Solid State Ionics 186 (2011) 29-36]. Технической задачей изобретения является создание высокоскоростного (0,5 мкм/ч и более) способа нанесения тонких пленок твердого электролита из оксинитрида фосфора лития (LiPON), имеющих высокую ( $\sim 10^{-6}$  (Ом\*см)<sup>-1</sup>) ионную проводимость.

Известен способ осаждения тонких пленок LiPON высокочастотным магнетронным распылением Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> мишени [J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson. Journal of Power Sources, 43-44 (1993) 103-110]. Пленки толщиной  $\sim 1$  мкм наносили со скоростью  $\sim 100$  нм/ч при давлении азота 20 мТорр. Ионная проводимость пленок, полученных указанным способом, достигала  $2,2 \cdot 10^{-6}$  (Ом\*см)<sup>-1</sup>. Недостатком способа является низкая скорость осаждения пленки, обусловленная свойствами распыляемой мишени: низкая эффективность ионного распыления материала мишени, неспособность керамической мишени выдерживать термические напряжения при увеличении мощности магнетронного разряда.

Известно применение метода электронно-лучевого испарения Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в N<sub>2</sub>-He-Ar плазме для получения пленок LiPON со скоростью вплоть до 128 нм/мин [Y.G. Kim, H.N.G. Wadley. Journal of Power Sources 187 (2009) 591-598]. Генерацию плазмы высокой плотности обеспечивал разряд с полым катодом, ток которого составлял 60 А. Для переноса потока частиц, испаренных электронным пучком мощностью 10 кВт, дополнительно создавался сверхзвуковой газовый поток в направлении подложек. Ионная проводимость тонких пленок LiPON, осажденных методом [Y.G. Kim, H.N.G. Wadley. Journal of Power Sources 187 (2009) 591-598], не превышала  $5 \cdot 10^{-7}$  (Ом\*см)<sup>-1</sup>. Улучшение микроструктуры пленки достигалось увеличением напряжения смещения образцов вплоть до - 50 В и сопровождалось существенным снижением скорости роста пленки и ее ионной проводимости. Метод не получил распространения из-за сложной технической реализации и недостаточной ионной проводимости осаждаемых пленок.

Прототипом изобретения является способ вакуумного ионно-плазменного осаждения тонкой пленки твердого электролита [Гаврилов Н.В., Каменецких А.С. Третников П.В. Способ вакуумного ионно-плазменного осаждения тонкой пленки твердого электролита. Патент № 2765563], в котором осаждение пленки осуществляют реактивным анодным испарением Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в разряде низкого давления, который зажигают между самонакаливаемым катодом и двумя электродами, имеющими анодный потенциал: анодом-тиглем и анодом-ионизатором. Регулировкой тока в цепи самонакаливаемого катод - анод-тигель осуществляют нагрев и испарение Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с заданной скоростью. Для испарения непроводящего материала и стабилизации скорости процесса используют косвенный нагрев. Анод-тигель закрывают крышкой с малым отверстием диаметром 6 мм, а поток электронов из плазмы разряда замыкают на внешнюю боковую поверхность анода-тигля. Регулировкой тока в цепи самоканаливаемого катода и анода-

ионизатора обеспечивают генерацию в объеме азотной плазмы с плотностью, обеспечивающей формирование аморфной пленки LiPON с заданной скоростью, величина которой лежала в диапазоне 0,2-0,3 мкм/ч. Для стабилизации структуры и свойств пленки LiPON после осаждения проводят дополнительный отжиг при температуре 250°C в течение 2 часов в вакууме. Ионная проводимость пленок не превышала  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ . Недостаток способа [Гаврилов Н.В., Каменецких А.С. Третников П.В. Способ вакуумного ионно-плазменного осаждения тонкой пленки твердого электролита. Патент № 2765563] заключается в интенсивном воздействии потока электронов на пары, приводящем к диссоциации молекул  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Вследствие диссоциации  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  становится возможным образование на подложках вторичных соединений, отличающихся от LiPON и формирующих шарообразные включения, ухудшающие микроструктуру покрытий.

В отличие от прототипа [Гаврилов Н.В., Каменецких А.С. Третников П.В. Способ вакуумного ионно-плазменного осаждения тонкой пленки твердого электролита. Патент № 2765563] в предложенном способе нагрев тигля осуществляют во вспомогательном разряде, поддерживаемым между прямонакальным термоэмиссионным катодом. С целью снижения степени диссоциации молекул пара, оказывающей существенное влияние на свойства пленок LiPON [N. Gavrilov, A. Kamenetskikh, P. Tretnikov, A. Nikonov, L. Sinelnikov, D. Butakov, V. Nikolkin, A. Chukin. Membranes 2022, 12, 40], плазма вспомогательного разряда отделена от паров экраном. Равномерное распределение плотности потока испаренных частиц и частиц из азотной плазмы на поверхности подложек достигается использованием симметричной конфигурации электродов, в которой самонакаливаемый катод, изготовленный в форме трубки, держатель подложек, кольцевой анод и тигель располагаются на одной оси, причем держатель подложек установлен в области между самонакаливаемым катодом и анодом, а тигель на расстоянии 15-20 см от анода. Ионная проводимость пленок LiPON, осаждаемых таким способом со скоростью 0,5 мкм/ч, достигает  $2 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ .

Предложенный способ был реализован на установке, схема которой показана на Фиг. 1. Установка включала вакуумную камеру 1, на верхней крышке которой был установлен катодный узел, состоящий из водоохлаждаемого корпуса и самонакаливаемого полого катода 2 из нитрида титана в виде трубки с внутренним диаметром 7 мм. Внутри вакуумной камеры 1 размещался неохлаждаемый графитовый тигель 3 с диаметром полости 8 мм. С внешней стороны тигля 3 размещался прямонакальный термоэмиссионный катод 4, изготовленный из вольфрамовой проволоки. Тигель 3 и прямонакальный термоэмиссионный катод 4 размещали внутри экрана 5 таким образом, чтобы открытым оставалось только выходное отверстие тигля. На расстоянии 2 см от выходного отверстия самонакаливаемого полого катода 2 устанавливали держатель образцов 6, изготовленный в форме диска диаметром 20 см с центральным отверстием 6 см. На расстоянии 2 см от держателя образцов 6 был установлен кольцевой анод 7 с центральным отверстием 15 см. Азот напускали в реакционный объем через самонакаливаемый полый катод 2 со скоростью 150 см<sup>3</sup>/мин. В тигель 3 загружали порошок  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Нагрев тигля 3 до температуры, при которой достигается требуемая скорость испарения, контролируется по амплитуде линии атома лития в спектре излучения плазмы, осуществляли увеличением тока эмиссии прямонакального термоэмиссионного катода 4. Между тиглем 3 и держателем образцов 6 устанавливали заслонку 8, препятствующую осаждению паров на образцы на стадии выхода тигля на рабочий режим. Концентрацию азотной плазмы регулировали

изменением тока в цепи самонакаливаемого полого катода 2 и анода 7.

Способ нанесения тонкой пленки LiPON осуществлялся следующим образом. Подложки из стали 12X18H10T, полированные и очищенные в ультразвуковой ванне, устанавливали на держатель 6. В тигель 3 загружали порошок  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (СТП ТУ КОМП

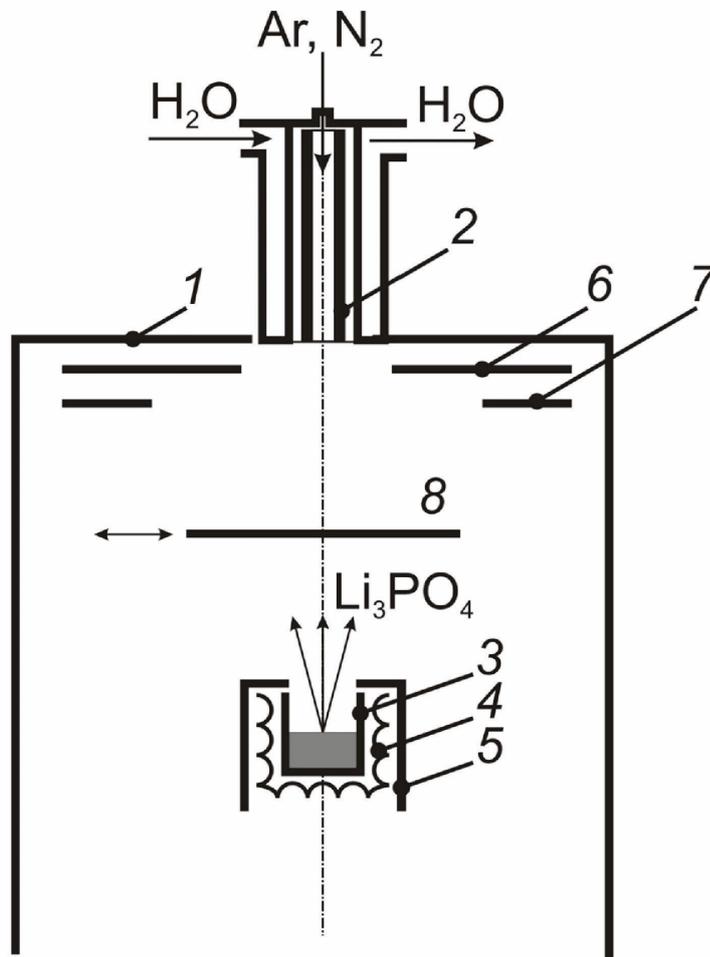
2-307-11) массой 0,5 гр. Вакуумную камеру 1 откачивали до давления  $10^{-3}$  Па. Устанавливали давление аргона 0,26 Па, прикладывали напряжение и зажигали основной разряд между самонакаливаемым полым катодом 2 и анодом 7. Увеличивали ток разряда до 10 А, задавали потенциал держатель образцов -500 В и проводили очистку поверхности образцов ионным распылением в течение 10 мин. Задавали мощность нагрева тигля 250 Вт, устанавливая ток эмиссии прямонакального термоэмиссионного катода 4 и напряжением горения вспомогательного разряда. Выход тигля на рабочий режим контролировали по величине интенсивности линии Li (670,8 нм) в спектре оптической эмиссии плазмы. После выхода тигля на рабочий режим отключали напряжение смещения образцов, устанавливали давление азота 1 Па и снижали давление аргона до 0, увеличивали тока основного разряда до 17,5 А, открывали заслонку 8, установленную между держателем образцов 6 и тиглем 3, и проводили нанесение LiPON покрытия со скоростью ~0,5 мкм/ч в течение 2 ч. После нанесения покрытия образцы остывали в вакууме в течение 30 мин, затем извлекались из вакуумной камеры.

Результаты рентгенофазового анализа (Фиг. 2) и импедансной спектроскопии (Фиг. 3) свидетельствуют о формировании аморфной пленки твердого электролита с ионной проводимостью  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  (Ом\*см)<sup>-1</sup>.

#### (57) Формула изобретения

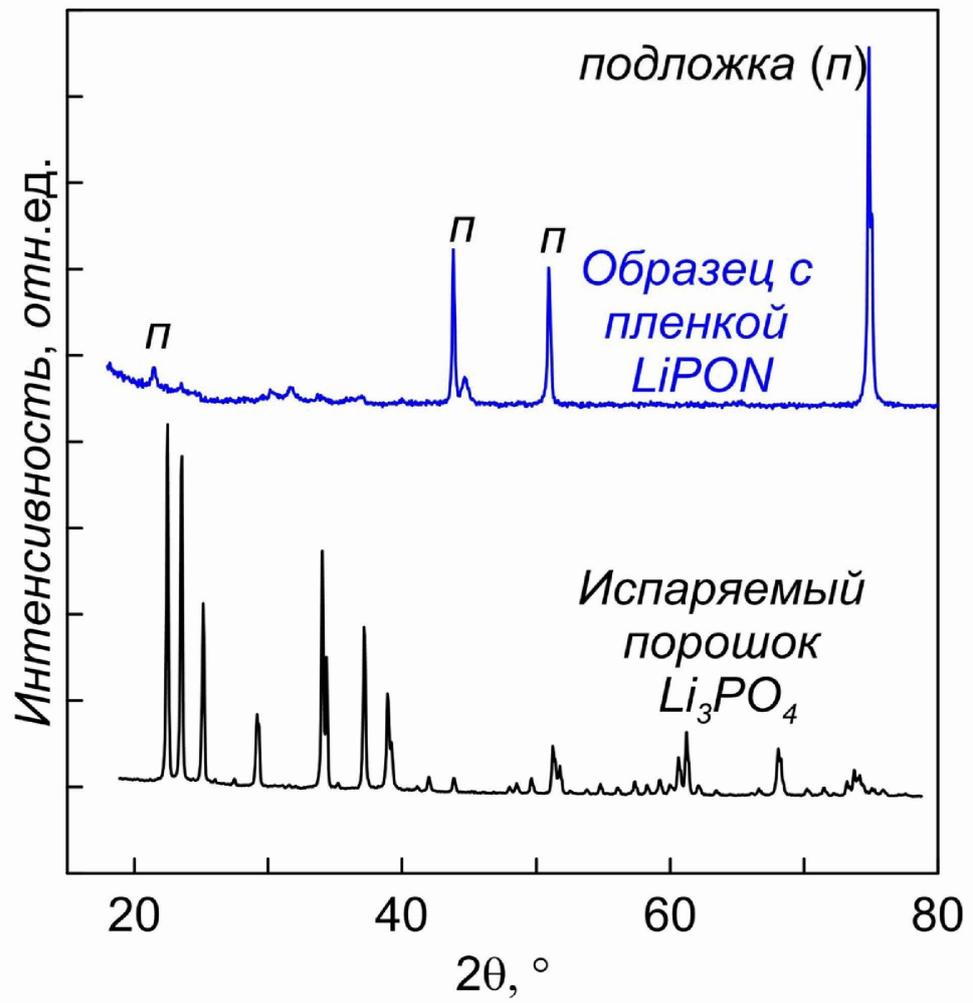
Способ вакуумного ионно-плазменного получения тонкой аморфной пленки из фосфор-оксинитрида лития (LiPON) на поверхности стальных подложек с плавающим потенциалом, включающий нагрев тигля с размещенным в нем ортофосфатом лития ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) и испарение ортофосфата лития ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), отличающийся тем, что сначала зажигают разряд между самонакаливаемым полым катодом и кольцевым анодом, проводят очистку поверхности стальных подложек ионным распылением при увеличении тока разряда до 10 А, нагрев тигля и испарение ортофосфата лития ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) проводят с использованием вспомогательного разряда между размещенным в вакуумной камере прямонакальным термоэмиссионным катодом и тиглем, причем плазму вспомогательного разряда отделяют от потока пара ортофосфата лития ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) экраном, затем в вакуумную камеру через самонакаливаемый полый катод подают азот, увеличивают ток разряда до 17,5 А между самонакаливаемым полым катодом и кольцевым анодом, осаждают на поверхность стальных подложек тонкую аморфную пленку фосфор-оксинитрида лития (LiPON) с постоянной скоростью, при этом в вакуумной камере самонакаливаемый полый катод, кольцевой анод и тигель устанавливают соосно, а держатель подложек со стальными подложками размещают между самонакаливаемым полым катодом и кольцевым анодом.

1

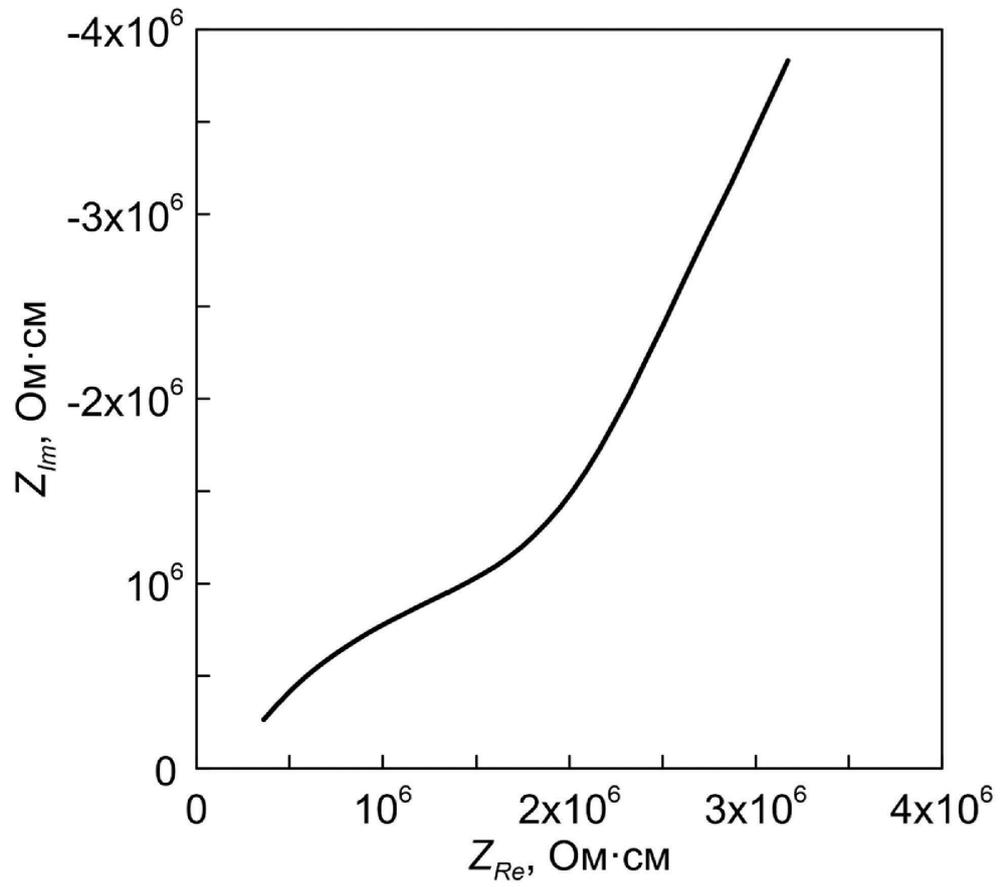


Фиг. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3