



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00464

(22) Data de depozit: 29/06/2016

(41) Data publicării cererii:  
29/12/2017 BOPI nr. 12/2017

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN  
CUZA" DIN IAȘI, BD. CAROL I, NR.11, IAȘI,  
IS, RO;  
• APEL LASER S.R.L.,  
STR. VĂNĂTORILOR NR. 25, MOGOȘOAIA,  
IF, RO;  
• UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA,  
STR.ALEXANDRU IOAN CUZA NR.13,  
CRAIOVA, DJ, RO

(72) Inventatori:  
• TIRON VASILE, STR. PODIȘULUI  
NR. 63E, IAȘI, IS, RO;

• VELICU IOANA-LAURA, STR. CETĂȚUIA  
NR. 2, BL. 763, SC. A, ET. 1, AP. 2, IAȘI, IS,  
RO;  
• MIHĂILĂ ILARION, STR. MIRON COSTIN  
NR. 75, SC. A, AP. 16, BACĂU, BC, RO;  
• POPA GHEORGHE,  
STR. DR. CODRESCU NR. 7A, BL. D3,  
SC. A, ET. III, AP. 15, IAȘI, IS, RO;  
• UDREA MIRCEA,  
STR. VINTILĂ MIHĂILESCU NR. 15, BL. 60,  
AP. 12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BECHERESCU BARBU DAN NICOLAE,  
ȘOS. BANATULUI NR. 2, BL. P1, SC. D,  
AP. 56, CHITILA, IF, RO;  
• OSIAC MARIANA,  
STR. IMPĂRATUL TRAIAN NR. 204,  
BL. K15, SC. 1, AP. 4, CRAIOVA, DJ, RO

(54) INSTALAȚIE ȘI PROCEDEU DE SINTEZĂ A STRATURILOR  
SUBȚIRI ÎN DESCĂRCAREA MAGNETRON PULSATĂ  
CU GRAD RIDICAT DE IONIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație și la un procedeu pentru optimizarea procesului de depunere de straturi subțiri, folosind pulverizarea cu un magnetron în regim pulsant și un câmp magnetic auxiliar. Instalația conform invenției cuprinde: o cameră de depunere (1) din oțel inoxidabil, de formă cilindrică, prevăzută cu ferestre pentru diagnoza optică și spectrală, și cu treceri electrice pentru diagnoza electrică a plasmei, racordată, prin intermediul unei trape (4) de izolație, la un sistem pentru producerea presiunilor joase, alcătuit dintr-o pompă (2) turbomoleculară și dintr-o pompă (3) mecanică uscată, un catod (5) de tip magnetron, cu o țintă (6) de forma unui disc confecționat din diferite metale sau compuși metalici, răcit indirect, și cu o structură standard de câmp magnetic balansat, un generator (9) de pulsuri de mare putere, cu preionizare, cu tensiune și frecvență variabile, care produce o descărcare electrică între țintă (6) și camera de depunere (1), și apariția unei plasme de argon confinată magnetic, datorită prezenței unui magnet (7) permanent, de formă toroidală, montat coaxial cu ținta (6), la o distanță variabilă de aceasta, atunci când presiunea gazului de lucru introdus în camera de depunere printr-un controler de gaz (8) este în jur de 1 Pa. Procedeu conform invenției constă în folosirea unei descărcări magnetron în impulsuri de mare putere, cu amplitudinea tensiunii de

circa 1 kV, durata pulsului cuprinsă între 3 și 50  $\mu$ s și frecvența de repetiție a pulsurilor cuprinsă între 100 Hz și 11 KHz, produsă în prezența argonului, la o presiune de circa 1 Pa și în prezența unui câmp magnetic static auxiliar, de inducție cuprinsă între 1 kG și 4,5 kG.

Revendicări: 2  
Figuri: 11

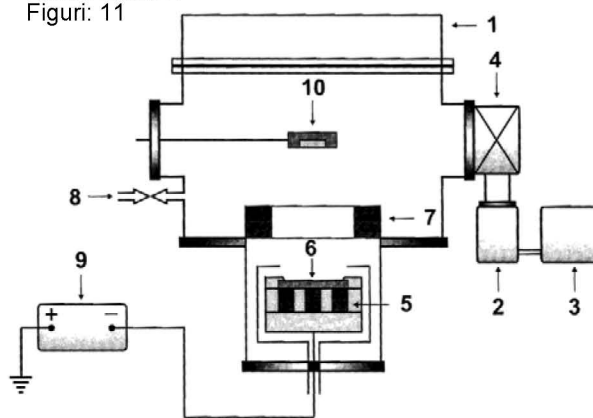


Fig. 1

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).

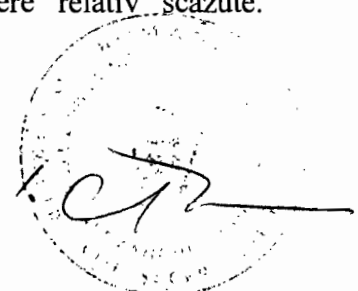


52

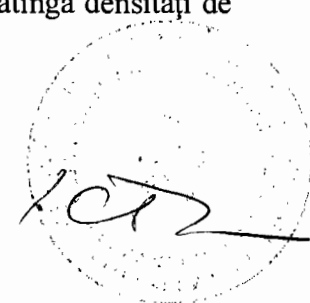
OFICIUL DE STAT PATENTĂ, MARCĂ ȘI MODEL  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. a 2016 00464  
Data depunții ..... 29-06-2016.

## INSTALAȚIE ȘI PROCEDEU DE SINTEZĂ A STRATURILOR SUBȚIRI ÎN DESCĂRCAREA MAGNETRON PULSATĂ CU GRAD RIDICAT DE IONIZARE

Prezenta invenție se referă la o instalație și un procedeu pentru optimizarea procesului de depunere de straturi subțiri folosind pulverizarea cu un magnetron în regim pulsant și un câmp magnetic auxiliar. Depunerea fizică din fază de vapori constituie în prezent o metodă folosită intens în multe procese industriale pentru depunerea de straturi subțiri cu diverse aplicații. Sunt cunoscute mai multe metode de depunere fizică de straturi subțiri în plasmă, cum ar fi: arcul catodic, arcul termoionic în vid, catodul cavitat, ablația laser și, nu în ultimul rând, pulverizarea magnetron. Sistemele de pulverizare magnetron au avantajul că permit un control ușor al procesului de depunere, automatizarea tehnologiilor, posibilitatea depunerii de filme compozite folosind ținte metalice și amestecuri de gaze reactive, aderență bună a filmului la substrat, uniformitate pe suprafețe foarte mari, costuri de operare și întreținere relativ scăzute.

A circular stamp with a signature over it. The stamp contains text that is mostly illegible but appears to include 'OFICIUL DE STAT PATENTĂ, MARCĂ ȘI MODEL' and 'ROMANIA'. The signature is a stylized cursive mark.

Caracteristic descărcărilor de tip magnetron este prezența unui câmp magnetic în imediata vecinătate a catodului care duce la confinarea electronilor într-un volum limitat din apropierea acestuia, ceea ce determină crearea unei plume dense și, implicit, creșterea ratei de pulverizare a materialului țintei. Cel mai cunoscut și folosit regim de operare a descărcării magnetron este cel în regim *dc* (direct current, curent continuu). Marele dezavantaj al procesului de pulverizare magnetron în regim *dc* constă în fluxul relativ mic de ioni ai materialului țintei (de regulă metalici) la nivelul substratului ce are ca efect obținerea de filme cu microstructură columnară și poroasă. Fluxul mic de ioni metalici la substrat se datorează, în principal, gradului mic de ionizare a materialului pulverizat din țintă (câteva procente), restul materialului pulverizat din țintă rămânând în stare atomică. Deoarece probabilitatea de ciocnire și ionizare a atomilor pulverizați este proporțională cu densitatea plumei, o creștere a densității plumei în fața țintei ar avea ca efect o creștere a fluxului de ioni. Creșterea densității plumei în fața țintei se poate obține prin creșterea puterii disipate pe descărcare și, inclusiv, pe țintă, sau prin folosirea unor sisteme suplimentare de ionizare. Creșterea puterii electrice disipate pe descărcare conduce la creșterea densității plumei și, implicit, a gradului de ionizare a materialului pulverizat, dar puterea maximă ce poate fi aplicată pe țintă este limitată de o serie de factori, cum ar fi supraîncălzirea și deteriorarea țintei, instabilități ale descărcării și apariția arcurilor electrice. Pentru creșterea performanțelor descărcării magnetron, se folosesc sisteme suplimentare de ionizare ce au ca scop creșterea gradului de ionizare a plumei în regiunea din fața catodului magnetron. Astfel, au fost propuse și utilizate sisteme prin care o descărcare suplimentară de microunde, de radiofrecvență, sau cu catod cavitat asigură o ionizare suplimentară a plumei din fața țintei de pulverizare. Fiecare dintre aceste metode are dezavantaje specifice care de asemenea limitează procesul de eficientizare a depunerilor de straturi subțiri prin metoda descărcării magnetron. O tehnică alternativă de creștere a gradului de ionizare a plumei și a materialului pulverizat în descărcarea magnetron a fost dezvoltată de Kuznetsov (V. Kouznetsov, K. Macak, J.M. Schneider, U. Helmersson and I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.* **122**, 1999, 290) folosind impulsuri electrice de înaltă putere aplicate direct pe catodul magnetron, tehnică cunoscută în literatură ca **High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)**. Specific sistemului de pulverizare magnetron în impulsuri de mare putere este aplicarea de pulsuri de înaltă tensiune (1- 2 kV) și durată foarte scurtă (1-50  $\mu$ s) pe catodul descărcării, cu frecvențe relativ scăzute (100 Hz - 5 kHz) și cu un factor mic de umplere de 0.1 -1 %, ceea ce face ca, pe durata pulsului, să se atingă densități de



putere de ordinul a zeci și chiar sute de  $\text{kW/cm}^2$ , fără a pune în pericol deteriorarea sistemului prin efecte termice. Tehnica de pulverizare HiPIMS se deosebește de pulverizarea magnetron convențională (*dc*) prin gradul ridicat de ionizare a materialului pulverizat (de obicei  $> 50\%$ ), care deschide o perspectivă cu totul nouă în ingineria suprafețelor și materialelor. Gradul mare de ionizare a materialului pulverizat și fluxurile energetice de ioni metalici la substrat conduc la formarea de straturi subțiri cu grad ridicat de compactitate, cu aderență bună la substrat și rezistență la uzură, cu posibilitatea acoperirii uniforme a suprafețelor complexe. Mai mult, gradul ridicat de ionizare a speciilor pulverizate permite un control mai ușor și bun al creșterii filmului prin controlul energiei și direcției particulelor încărcate electric folosind câmpuri electrice și / sau magnetice (*US Patent 2013/8574410 B2*). Totuși, deși calitatea filmelor este net superioară celor obținute în pulverizarea magnetron în regim *dc*, se constată că ratele de depunere a materialului pe substrat, pentru aceeași putere medie disipată pe descărcare, sunt mai mici decât în cazul descărcării în regim *dc*. Acest fapt constituie principala problemă a procesului de pulverizare de tip HiPIMS (M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson and U. Helmersson, *Surf. Coat. Technol.* **205** 2010 591), (U. Helmersson, M. Lattemann, J. Alami, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, Proceedings of the 48th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, April 23–28, 2005, Denver, CO, USA, p. 458). Scăderea ratei de depunere în HiPIMS se datorează următoarelor efecte: (a) *efectul de reîntoarcerea a ionilor metalici la țintă* – materialul pulverizat are un grad ridicat de ionizare și probabilitatea ca ionii metalici să fie reîntorși de către potențialul puternic negativ al țintei este mare (D.J. Christie *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 2005 330); (b) *efectul randamentului de pulverizare* – dependența neliniară a randamentului de pulverizare de energia ionilor care bombardează ținta face ca creșterea tensiunii pe catod cu un anumit factor să nu fie însoțită de aceeași creștere a randamentului de pulverizare (J. Emmerlich, S. Mráz, R. Snyders, K. Jiang and J.M. Schneider, *Vacuum* **82** 2008 867); (c) *efectul modificării compoziției plasmei* – fenomenul de reîntoarcere a ionilor metalici este însoțit de o scădere a randamentului de pulverizare deoarece randamentul de pulverizare în cazul bombardamentului cu ioni metalici (auto-pulverizare) este mai mic decât în cazul bombardamentului cu ioni de argon (A. Anders, J. Andersson and A. Ehiasarian, *J. Appl. Phys.* **102** 2007 113303); (d) *efectul de transport al ionilor metalici* – în plasma descărcărilor de tip HiPIMS există, pe de o parte, un puternic gradient axial de potențial care împiedică transportul ionilor metalici cu energie mică către substrat (A. Mishra,



P.J. Kelly and J.W. Bradley, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 2010 045014) și, pe altă parte, există și un transport al ionilor în direcție radială ce contribuie la pierderea lor la pereții incintei în care este produsă descărcarea (D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning and U. Helmersson, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 2008 035021 și P. Poolcharuansin, B. Liebig, and J.W. Bradley, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 2012 015001); (e) *efectul de rarefiere a gazului* – în cazul operării HiPIMS cu pulsuri lungi ( $>50 \mu\text{s}$ ) are loc fenomenul de rarefiere a gazului (de regulă argon) în vecinătatea țintei, fenomen ce conduce la o descreștere a densității de ioni de gaz disponibili pentru procesul de pulverizare catodică magnetron (D. Horwat and A. Anders, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 2008 135210). Rata de depunere în HiPIMS poate fi îmbunătățită prin alegerea corespunzătoare a configurației de pulsuri (durata și frecvența de repetiție a pulsurilor, amplitudinea pulsului de tensiune sau curent etc.) sau prin modificarea configurației de câmp magnetic la catod sau în spațiul dintre catod și substrat. În general, folosirea de pulsuri scurte duce la creșterea ratei de depunere deoarece fenomenele de auto-pulverizare, de modificare a compoziției plasmei și de rarefiere a gazului sunt diminuate (S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, M. Ganciu and M. Hecq, *J. Appl. Phys.* **99** 2006 013307). Operarea descărcării HiPIMS cu impulsuri de foarte scurtă durată oferă posibilitatea controlării amplitudinii pulsului de curent și, în consecință, a gradului de ionizare a plasmei și a efectului de reîntoarcere a ionilor metalici la țintă (I.-L. Velicu, V. Tiron and G. Popa, *Surf. Coat. Technol.* **250** 2014 57). O altă metodă de îmbunătățire a ratei de depunere este operarea descărcării HiPIMS în modul multi-puls. Modul de operare multi-puls prezintă avantajul unui grad ridicat de ionizare a plasmei în volumul descărcării și al limitării efectului de reîntoarcere a ionilor metalici la țintă. Mai mult, prin alegerea convenabilă a duratei dintre pulsuri, gradul de ionizare a plasmei crește în întreg volumul descărcării conducând la creșterea conductivității electrice a plasmei, îmbunătățind astfel transportul ionilor metalici către substrat (O. Antonin, V. Tiron, C. Costin, G. Popa and T.M. Minea, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 2015 015202). Modificarea configurației de câmp magnetic la catod poate avea ca efect creșterea ratei de pulverizare prin modificarea efectului de capcană magnetică din fața catodului și îmbunătățirea transportului de ioni metalici către substrat. Configurația de câmp magnetic (forma liniilor de câmp magnetic și valoarea inducției câmpului magnetic) poate fi modificată prin: (a) folosirea de electromagneți în locul magneților permanenți ai catodului magnetron (S. Kadlec and J. Musil, *Vacuum* **47** 1996 307); (b) prin modificarea poziției magneților permanenți ai catodului magnetron (debalansarea catodului)



(J.W. Bradley, A. Mishra and P.J. Kelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 2015 215202); (c) prin aplicarea unui câmp magnetic extern folosind bobine (V. Tiron, I.-L. Velicu, F. Ghiorghiu and G. Popa, *Rom. Rep. Phys.* **67**(3) 2015 1004), și J. Bohlmark, M. Östbye, M. Lattemann, H. Ljungcrantz, T. Rosell and U. Helmersson, *Thin Solid Films* **515** 2006 1928) sau magneți permanenți; (d) prin modificarea distanței dintre țintă și magneții permanenți ai catodului cu ajutorul unor distanțiere din material paramagnetic (J. Capek, M. Hala, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 2013 205205). În general, s-a constatat ca prin modificarea efectului de capcană magnetică, rata de depunere normată la puterea medie disipată pe descărcare poate să crească semnificativ, dar nu depășește totuși valoarea măsurată în cadrul procesului de pulverizare magnetron în regim *dc* (*European Patent EP 2009/2013894 A1*). Astfel, modificarea efectului de capcană magnetică în sensul micșorării capacității de reținere (confinare sau trapare) a particulelor încărcate electric (denumit și efect de slăbire a capcanei magnetice) conduce la scăderea valorii maxime a intensității curentului pe durata pulsului și la diminuarea efectului de reîntoarcere a ionilor metalici la substrat. Pe de altă parte însă, scăderea valorii maxime a curentului pe puls conduce la diminuarea gradului de ionizare a plasmei și, implicit, la compromiterea calității straturilor subțiri depuse. Prin urmare, se dorește un procedeu HiPIMS capabil să producă straturi subțiri de bună calitate (dense și fără imperfecțiuni) și cu viteză de depunere comparabilă sau mai mare decât cea obținută în descărcarea magnetron convențională (*dc*).

Exemplul de realizare a invenției se referă la instalația și procedeul de sinteză a straturilor subțiri metalice, în vederea optimizării ratei de depunere și a proprietăților filmelor depuse. Instalația și procedeul de depunere a straturilor subțiri folosind pulverizarea magnetron în regim pulsant de mare putere sunt descrise în această invenție. Instalația și procedeul folosit asigură crearea unei configurații de câmp magnetic auxiliar în spațiul dintre catod și substrat ce conduce la creșterea gradului de ionizare a plasmei și la reducerea de pierderi de particule la pereți. Prin folosirea unui câmp magnetic auxiliar, ratele de depunere ale materialelor la substrat prezintă creșteri cuprinse între 40 și 140% față de cele obținute în descărcarea magnetron în impulsuri de mare putere convențională.

Prezenta invenție se referă la o instalație și un procedeu nou pentru sinteza straturilor subțiri folosind pulverizarea magnetron în regim pulsant, cu impulsuri de mare putere, în care



ionii metalici sunt ghidați de un câmp magnetic auxiliar către substrat și contribuie la formarea filmului. Ionii metalici care ajung la substrat provin din atomii pulverizați din țintă, care sunt ionizați atunci când traversează căderea catodică a descărcării magnetron și volumul de plasmă creat între catod și substrat. Câmpul magnetic auxiliar creat de un magnet permanent are ca efect creșterea gradului de reținere (confinare sau trapare) a particulelor încărcate cu sarcini electrice (adică o eficientizare a capcanei magnetice), creșterea gradului de ionizare a plasmei, creșterea ratei de depunere prin reducerea pierderilor de particule încărcate la pereți și îmbunătățirea proprietăților filmelor depuse. Gradul de confinare al ionilor metalici poate fi ajustat prin modificarea distanței relative dintre magnetul permanent și catodul magnetron, atât magnetul cât și catodul putând fi deplasați coaxial, în interiorul instalației, unul față de celălalt. Instalația și procedeul sunt adecvate pentru pulverizarea unei mari varietăți de materiale cum ar fi: metale pure, materiale compozite (oxizi, nitruri, carburi) și aliaje.

Descărcarea magnetron în pulsuri este asigurată de un generator special de pulsuri (*US Patent No. 2011/7927466 B2*) care permite aplicarea unei tensiuni de preionizare înainte de inițierea pulsului, obținându-se în felul acesta pulsuri de curent de foarte mare intensitate (zeci de amperi) în intervale de timp scurte (câteva microsecunde). Camera de depunere a filmelor subțiri constă într-o incintă de lucru din oțel inoxidabil ce este depresurizată până la o presiune limită inferioară de  $10^{-5}$  Pa folosind un sistem de vid alcătuit dintr-o pompă mecanică uscată și o pompa turbomoleculară, sistem ce asigură puritatea straturilor subțiri depuse. Descărcarea magnetron folosește un catod de tip magnetron plan-circular, cu răcire indirectă, cu o structură standard de câmp magnetic balansat. Ținta magnetron este confecționată din materialul sursă al filmelor depuse (carbon, aluminiu, titan, mangan, nichel, cupru, molibden, tantal și wolfram) în descărcarea magnetron și se prezintă sub forma unui disc cu valori ale diametrului de 50 mm și ale grosimii de 3 mm. Câmpul magnetic auxiliar este asigurat de către un magnet permanent cu forma toroidală (diametrul exterior – 100 mm, diametrul interior – 60 mm, înălțimea – 30 mm) plasat co-axial deasupra catodului magnetron. Parametrii definiți ai descărcării magnetron pulsate sunt: presiunea gazului de lucru, debitul masic al argonului, amplitudinea pulsului de tensiune aplicat pe catod, frecvența de repetiție a pulsului de tensiune și durata pulsului de tensiune. Monitorizarea ratei de depunere a materialelor pulverizate se face cu ajutorul unei microbalanțe cu quartz plasată pe axul catodului, la o distanță de 100 mm de suprafața țintei. Valorile curenților ionici de saturație au fost măsurate cu ajutorul unei sonde electrostatice Langmuir, cu formă de disc, cu diametrul de 10 mm, polarizată cu -100 V față de masă.

Structura cristalină a straturilor subțiri a fost investigată prin măsurători de difracție cu



raze X (XRD). Duritatea ( $H$ ) și aderența la substraturile de depunere (siliciu) a straturilor subțiri au fost studiate prin intermediul testelor de nanoindentare și nanoscratch, utilizând un sistem *Nanoindentation Tester* (NHT<sup>2</sup>) – CSM Instruments (1 mN – 500 mN) echipat cu un *Micro-Scratch Tester* (MST) – CSM Instruments. Indentorul utilizat a fost unul de tip Berkovich (sub forma unei piramide cu trei fețe) cu vârf de diamant și rază de curbură de 100 nm. Datele obținute în urma testelor de nanoindentare au fost prelucrate utilizând modelul Oliver-Pharr. Instalația și procedeul pentru sinteza straturilor subțiri în descărcare magnetron pulsată, asistată de câmp magnetic auxiliar, **conform invenției, prezintă următoarele avantaje:**

- ✓ posibilitatea creșterii ratei de depunere și depășirii chiar a ratei de depunere obținută prin pulverizare magnetron în regim *dc*, la aceeași valoare a puterii medii disipată pe descărcare, pentru majoritatea materialelor metalice, fără a diminua gradul de ionizare al materialului pulverizat;
- ✓ reducerea pierderilor de particule la pereții incintei prin ghidarea fluxului de ioni metalici către substrat;
- ✓ operarea descărcării magnetron pulsate la presiuni mai joase decât cele obișnuite pentru descărcarea magnetron standard prin creșterea eficienței de trapare a electronilor;
- ✓ creșterea gradului de utilizare al țintei;
- ✓ rată mare de depunere prin aplicarea pulsurilor de foarte mare intensitate (curenți de zeci de amperi și tensiuni de 1 kV) pe durate de timp foarte scurte (câteva microsecunde);
- ✓ îmbunătățirea calității stratului depus (grad ridicat de cristalinitate, duritate și grad de compactitate mare, aderență bună la substrat, valori reduse ale rugozității suprafețelor) datorită unui grad ridicat de ionizare a plasmei și obținerea unui flux de atomi sursă cu energii cinetice mari;
- ✓ costul redus al soluției adoptate de prezenta invenție datorită utilizării unui magnet permanent pentru producerea câmpului magnetic auxiliar.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 și 11 care reprezintă:

**Fig 1.** Schema instalației pentru sinteza straturilor subțiri în descărcarea magnetron pulsată asistată de câmp magnetic extern;

**Fig. 2.** Valorile componentelor axiale și radiale ale inducției câmpului magnetic măsurate la nivelul țintei funcție de distanța dintre magnetul auxiliar și catodul magnetron.





**Fig. 3.** Valorile ratelor de depunere a diferitelor materiale pulverizate în descărcarea magnetron în curent continuu (dcMS), descărcarea magnetron în impulsuri de mare putere (HiPIMS) convențională și HiPIMS asistată de câmp magnetic (mf-HiPIMS).

**Fig. 4.** Variațiile temporale ale tensiunii și intensității curentului electric prin descărcarea magnetron pulsată pe durata unui puls, în prezența și în absența câmpului magnetic auxiliar;

**Fig. 5.** Variațiile temporale ale curentului ionic de saturație măsurat în descărcarea magnetron pulsată în prezența și în absența câmpului magnetic auxiliar;

**Fig. 6.** Dependența de durata pulsului a valorii medii a curentului ionic de saturație măsurat în descărcarea magnetron pulsată în prezența și în absența câmpului magnetic auxiliar;

**Fig. 7.** Dependența de durata pulsului a ratei de depunere a cuprului, pulverizat în descărcarea magnetron alimentată în regim *dc* și pulsat, cu și fără câmp magnetic extern;

**Fig. 8.** Dependența de distanța dintre țintă și magnetul auxiliar a ratei de depunere a cuprului, pulverizat în descărcarea magnetron alimentată în regim pulsat, cu și fără câmp magnetic extern;

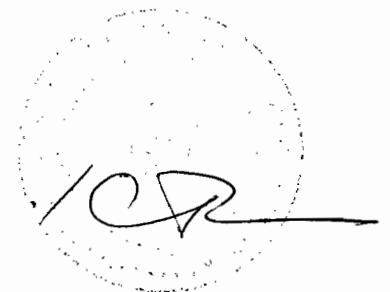
**Fig. 9.** Profilele de eroziune ale țintelor de cupru pulverizate în descărcarea HiPIMS convențională și HiPIMS asistată de câmp magnetic extern.

**Fig. 10.** Difractograme XRD ale straturilor subțiri de cupru depuse prin pulverizare magnetron în regim *dc*, HiPIMS convențională și HiPIMS asistată de câmp magnetic extern.

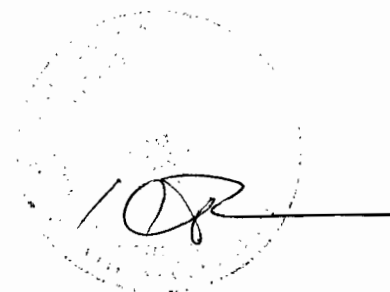
**Fig. 11.** Distribuția energetică a ionilor de Cu obținuți prin pulverizare magnetron în regim *dc*, HiPIMS convențională și HiPIMS asistată de câmp magnetic extern.

Instalația **conform invenției** (Fig.1) este compusă dintr-o cameră de depunere **1** sub forma unei incinte cilindrice cu diametrul de 40 cm și lungimea de 40 cm, din oțel inoxidabil, prevăzută cu ferestre pentru diagnoza optică și spectrală a plamei și treceri electrice pentru diagnoza electrică. Incinta poate fi depresurizată până la o presiune limită inferioară de  $10^{-5}$  Pa folosind un sistem pentru producerea presiunilor joase (sistem de vidare sau de depresurizare) alcătuit dintr-o pompă turbomoleculară **2** și o pompă mecanică uscată **3**. Sistemul de vidare este conectat la camera de depunere **1** prin intermediul unei trape de izolație **4** (Fig. 1) care permite și reglarea vitezei de pompare. În incintă este montat un catod de tip magnetron **5**, de formă plan-circulară, cu răcire indirectă și cu o structură standard de câmp magnetic balansat. Ținta **6** se prezintă sub forma unui disc cu diametrul de 50 mm și grosimea de 3 mm, disc confecționat din diferite metale (carbon, aluminiu, titan, mangan, nichel, cupru, molibden, tantal și wolfram) de mare puritate. Ca și gaz de lucru, este folosit argonul (puritate 99.999 %), la presiunea optimă de

operare a descărcării magnetron (1 Pa), introdus în incintă cu ajutorul unui controler de debit masic **8**. Descărcarea magnetron este operată în regim pulsant cu ajutorul unui generator de pulsuri cu preionizare **9** (*US Patent No. 2011/7927466 B2*). Parametrii definiți de operator ai descărcării magnetron pulsate sunt: presiunea gazului de lucru, debitul masic al argonului, amplitudinea pulsului de tensiune aplicat pe catod, frecvența de repetiție a pulsului de tensiune și durata pulsului de tensiune. Câmpul magnetic auxiliar este asigurat de către un magnet permanent **7** cu formă toroidală (diametrul exterior – 100 mm, diametrul interior – 60 mm, înălțimea – 30 mm) plasat co-axial deasupra catodului magnetron. Monitorizarea ratei de depunere a materialelor pulverizate se face cu ajutorul unei microbanțe cu quartz **10** plasată pe axul catodului, la o distanță de 100 mm de suprafața țintei. Fluxul de ioni la nivelul substartului este măsurat cu ajutorul unei electrod suplimentar (sondă electrică Langmuir) plasat în locul microbalanței. Procedul pentru sinteza straturilor subțiri prin depunere în descărcarea magnetron pulsantă, conform invenției, folosește un câmp magnetic auxiliar, generat de un magnet permanent plasat co-axial deasupra catodului magnetron, cu scopul de a crește viteza de depunere a materialului din care este confecționată ținta și de a îmbunătăți proprietățile straturilor subțiri depuse. În Fig.2 sunt prezentate modul de variație a valorilor componentelor axiale și radiale ale inducției câmpului magnetic măsurate la nivelul țintei funcție de distanța dintre magnetul auxiliar și catodul magnetron pentru noua structură de câmp magnetic. Pentru aceasta, descărcarea magnetron pulsantă este operată cu ținta **6** confecționată din diferite materiale (carbon, aluminiu, titan, mangan, nichel, cupru, molibden, tantal și wolfram) în atmosferă de Ar la presiunea de 1 Pa. Parametrii descărcării magnetron pulsate sunt: amplitudinea pulsului de tensiune aplicat pe catod în jur de -950 V, durata pulsului de tensiune de circa 3  $\mu$ s și pentru a menține puterea medie pe descărcare constantă la 100 W, frecvența de repetiție a pulsurilor de tensiune a fost variată între 3 și 11 kHz, în funcție de natura materialului țintei. Distanța dintre catod și baza inferioară a magnetului auxiliar a fost de 40 mm iar dintre microbalanță și catod a fost de 100 mm. În figura 3 sunt prezentate valorile ratelor de depunere ale materialelor enumerate mai sus pentru trei moduri de operare a descărcării magnetron: pulverizare catodică de tip magnetron în curent continuu (dcMS), pulverizare catodică de tip magnetron în impulsuri de mare putere (HiPIMS) și HiPIMS asistată de câmp magnetic auxiliar (mf-HiPIMS). Se observă o creștere substanțială a ratelor de depunere în cazul operării descărcării magnetron în regim HiPIMS asistat de câmpul magnetic auxiliar față de cazul HiPIMS convențional, pentru



toate materialele folosite ca țintă, cu valoriale creșterii cuprinse între 40% și 140%. Mai mult, pentru aceeași putere medie disipată pe descărcare (100 W), pentru carbon, aluminiu și titan, ratele de depunere în cazul descărcării HiPIMS asistată de câmpul magnetic auxiliar (mf-HiPIMS) sunt aproximativ egale cu ratele obținute în cazul pulverizării magnetron în curent continuu (dcMS), iar pentru mangan, nichel și cupru ratele de depunere în mf-HiPIMS sunt mult mai mari decât în dcMS. În continuare este prezentată influența câmpului magnetic auxiliar asupra parametrilor electrici ai descărcării magnetron operate în regim HiPIMS folosind ținta de cupru, asupra ratei de depunere, asupra gradului de utilizare al țintei și asupra proprietăților mecanice, morfologice și structurale ale filmelor subțiri. Astfel, în figura 4 sunt prezintă variațiile tipice ale tensiunii și intensității curentului electric prin descarcarea magnetron (cu țintă de cupru) pe durata unui puls, în absența și în prezența câmpului magnetic auxiliar. Pe durata pulsului de tensiune, intensitatea curentului electric suferă variații mari atingând valoarea maximă de 20 A în doar 5  $\mu$ s. Câmpul magnetic auxiliar asigură o trapare mai eficientă a electronilor din descărcare ce are ca efect creșterea intensității curentului electric prindescărcare. Curentul ionic de saturație (Figura 5), măsurat la distanța de 100 mm de suprafața țintei cu ajutorul unei sonde Langmuir polarizată la - 100 V față de împământare, suferă de asemenea modificări în prezența câmpului magnetic auxiliar. Valoarea maximului curentului ionic de sondă crește de aproximativ 3 ori în cazul prezenței câmpului magnetic auxiliar. Creșterea curentului ionic de saturație se datorează atât proceselor de ionizare de volum ale atomilor gazului de lucru și ale atomilor metalici pulverizați cât și ghidării ionilor de către liniile de câmp magnetic generate de sistemul magnetron – magnet permanent auxiliar către axa de simetrie a acestuia. Dependența de durata pulsului a valorii medii a intensității curentului ionic de saturație (figura 6) măsurată în descărcarea magnetron pulsată în absența câmpului magnetic auxiliar (HiPIMS convențional) arată o variație monoton descrescătoare cu creșterea duratei pulsului de tensiune aplicat pe catod. În prezenta câmpului magnetic auxiliar, valoarea medie a curentului ionic de saturație descrește rapid în intervalul de durate ale pulsului 3 - 7.5  $\mu$ s, după care crește monoton cu creșterea duratei pulsului în intervalul 7.5 - 50  $\mu$ s (figura 6). După cum se poate observa, valoarea medie a curentului ionic de saturație masurat în cazul descărcării magnetron pulsate, asistată de câmpul magnetic auxiliar (mf-HiPIMS), este cu aproximativ 70% mai mare față de cea măsurată în HiPIMS convențional pentru durate ale pulsurilor de 3  $\mu$ s și de peste 100% pentru durate ale pulsurilor de 50  $\mu$ s.



În figura 7 este ilustrată dependența de durată pulsului a ratei de depunere a cuprului, pulverizat în descărcarea magnetron alimentată în regim *dc* și pulsant, cu și fără câmp magnetic auxiliar. Pentru aceeași putere medie disipată pe descărcare (100 W), în prezența câmpului magnetic auxiliar rata de depunere este mult mai mare decât cea măsurată în absența câmpului, iar pentru durate foarte scurte ale pulsului de tensiune (3 - 4  $\mu$ s) rata de depunere este mai mare și față de cea măsurată în dcMS. Viteza de depunere descrește rapid în intervalul de durate ale pulsului 3 - 15  $\mu$ s (raportul ratelor descrește de la 100% la 40%), după care crește monoton cu creșterea duratei pulsului în intervalul 15 - 50  $\mu$ s (raportul ratelor crește de la 40% la 80%).

În figura 8 este reprezentată dependența de distanța dintre țintă și magnetul auxiliar a ratei de depunere a cuprului, pulverizat în descărcarea magnetron alimentată în regim pulsant, cu și fără câmp magnetic extern. În figura 9 sunt prezentate profilele de eroziune ale țintelor de cupru pulverizate în descărcarea HiPIMS convențională și HiPIMS asistată de câmp magnetic extern. Gradul de utilizare al țintei de Cu pulverizate în absența câmpului magnetic auxiliar este de aproximativ 18%, pe când cel al țintei pulverizate în prezența câmpului magnetic auxiliat este de aproximativ 35%.

Informații despre structura cristalină a filmelor Cu depuse cu ajutorul celor trei tehnici sunt obținute cu un difractometru de raze X (Shimadzu D6000). Poziția și intensitatea maximelor de difracție indică prezența unei anumite faze, respectiv ponderea fazei respective, iar semilărgimea maximului oferă informații despre dimensiunile microcristalitelor (figura 10). Din analiza filmelor rezultă că faza Cu (111) predomină în toate cele trei cazuri, iar cu trecerea de la dcMS la HiPIMS convențional și apoi la HiPIMS asistat de câmp magnetic intensitatea maximului de difracție crește iar semilărgimea scade. Acest lucru înseamnă că, gradul de cristalinitate al straturilor subțiri este mai mare în HiPIMS asistat de câmp magnetic auxiliar față de HiPIMS convențional și față de dcMS, iar dimensiunea cristalitelor pentru filmele depuse în HiPIMS asistat de câmp magnetic este de 35,6 nm, pentru cele depuse în HiPIMS convențional este de 24,7 nm, iar pentru cele depuse în dcMS este de 11,3 nm.

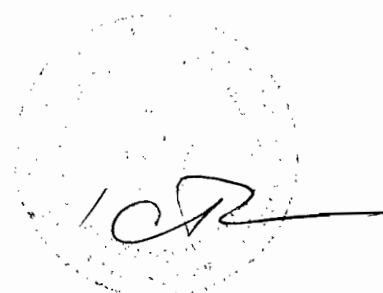
Structura cristalină a straturilor subțiri de Cu obținute prin pulverizare magnetron în regim *dc*, HiPIMS convențională și HiPIMS asistată de câmp magnetic extern este corelată cu distribuția energetică a ionilor de Cu (Fig.11). Distribuțiile energetice ale ionilor obținuți în HiPIMS sunt mult mai largi comparativ cu cele a ionilor obținuți în *dc* (30 eV), cu maxime de energie în jur de



75 eV, respectiv, 100 eV. Informații despre valorile rugozității suprafețelor filmelor depuse au fost obținute cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM), iar cele despre densitatea filmelor cu ajutorul microscopiei cu baleiaj electronic (SEM) și Spectroscopiei Rutherford Backscattering (RBS).

Tabelul 1 prezintă valorile durtății ( $H$ ), ale dimensiunilor cristalitelor ( $D$ ), ale rugozității medii ( $R$ ) a suprafețelor și ale raportului dintre densitatea filmelor și cea a materialului masiv, împreună cu deviațiile standard ale acestor valori pentru straturile subțiri de Cu (800 nm grosime) și W (400 nm grosime), depuse prin patru tehnici diferite: pulverizare catodică de tip magnetron în curent continuu (dcMS), pulverizare catodică de tip magnetron în impulsuri de mare putere (HiPIMS), HiPIMS asistată de câmp magnetic auxiliar (mf-HiPIMS) și multi-puls HiPIMS asistată de câmp magnetic auxiliar (mmf-HiPIMS). După cum se poate observa, durtatea straturilor subțiri de Cu depuse cu ajutorul tehnicii mmf-HiPIMS este cu aproximativ 48% mai mare față de cea a straturilor depuse utilizând m-HiPIMS, cu aproximativ 109% mai mare față de cea a straturilor depuse utilizând HiPIMS și cu aproximativ 170% mai mare față de cea a straturilor depuse prin dcMS. În cel de aldoilea caz, cel al straturilor subțiri de W, aceste creșteri sunt mai mici. La trecerea de la dcMS la mmf-HiPIMS, durtatea acestor straturi crește cu aproximativ 39%. Rezultatele testelor de nanoscratch au pus în evidență încă o dată unul dintre avantajele tehnicii mmf-HiPIMS prin aceea că atât straturile subțiri de Cu, cât și cele de W prezintă aderență mai bună la substratul de depunere comparativ cu cele depuse cu ajutorul celorlalte trei tehnici. De exemplu, în cazul straturilor subțiri de W, delaminarea completă a straturilor subțiri depuse utilizând tehnica mmf-HiPIMS s-a produs pentru o forță medie aplicată pe indenter de aproximativ 2,5 ori mai mare comparativ cu cazul celor depuse prin dcMS.

	Cu / Si				W / Si			
	dcMS	HiPIMS	HiPIMS cu câmp	m-HiPIMS cu câmp	dcMS	HiPIMS	HiPIMS cu câmp	m-HiPIMS cu câmp
$H$ (GPa)	$1,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,4$	$23,2 \pm 1,2$	$24,6 \pm 1,3$	$26,9 \pm 1,8$	$32,2 \pm 1,8$
$R$ (nm)	$12,1 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,1$		$2,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	
$D$ (nm)	11,3	24,7	35,6					
$\rho_{film}/\rho_{bulk}$	0.85	1.05	1.15					



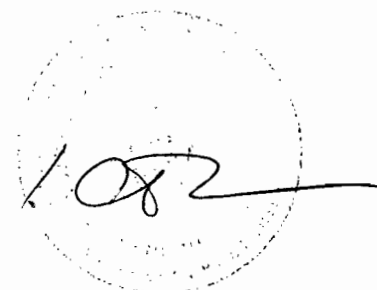
## INSTALAȚIE ȘI PROCEDEU DE SINTEZĂ A STRATURILOR SUBȚIRI ÎN DESCĂRCAREA MAGNETRON PULSATĂ CU GRAD RIDICAT DE IONIZARE

### Revendicări

- 1. Instalație** pentru obținerea unei game largi de materiale sub formă de straturi subțiri într-o descărcare magnetron pulsată cu grad ridicat de ionizare **caracterizată prin aceea că** este compusă dintr-o cameră de depunere (1) din oțel inoxidabil, de formă cilindrică cu diametrul de 40 cm și lungimea de 40 cm, prevăzută cu ferestre pentru diagnoza optică și spectrală și treceri electrice pentru diagnoza electrică a plasmei, racordată prin intermediul unei trape de izolație (4) la o pompă turbomoleculară (2) și o pompă mecanică uscată (3), în care este montat un catod de tip magnetron (5), cu țintă (6) de forma unui disc confecționat din diferite metale sau compuși metalici, cu diametrul de 50 mm și grosime de 2-5 mm, răcit indirect și cu o structură standard de câmp magnetic balansat, conectată la un generator de pulsuri de mare putere, cu preionizare (9), tensiune și frecvență variabile, care produce o descărcare electrică între țintă și camera de depunere conectată la masă și apariția unei plasme de argon confinată magnetic de prezența unui magnet permanent (7) de formă toroidală (diametrul exterior – 100 mm, diametrul interior – 60 mm, înălțimea – 30 mm), montat coaxial cu ținta, la o distanță variabilă de aceasta, atunci când presiunea gazului de lucru, introdus în camera de depunere printr-un controler de gaz (8), este în jur de 1 Pa.
- 2. Procedeu** de depunere a straturilor subțiri metalice sau a unor compuși metalici în instalația revendicată la punctul 1, caracterizat prin folosirea unei descărcări magnetron în impulsuri de mare putere, cu amplitudinea tensiunii de circa 1 kV, durata pulsului între 3  $\mu$ s și 50  $\mu$ s și frecvența de repetiție a pulsurilor între 100 Hz și 11 KHz, produsă în argon la o presiune de circa 1 Pa și în prezența unui câmp magnetic static auxiliar de inducție cuprinsă între 1 kG și 4.5 kG, care prin efectul de trapare a sarcinilor electrice, acționând în principal asupra electronilor plasmei generate între țintă și substrat determină o triplare a gradului de ionizare a plasmei la nivelul substratului, o dublare a ratelor de pulverizare și a ariei suprafeței de pe care are loc pulverizarea materialului țintei, respectiv o dublare a ratei de depunere a filmelor pe substrat depășind, în anumite condiții, rata de depunere obținută prin pulverizare magnetron în regim *dc*, la aceeași valoare a puterii medii



disipată pe descărcare, creșterea domeniului energetic a ionilor materialului pulverizat, care, în cazul ionilor de cupru, poate depăși de patru ori limita energiei maxime obținute în regim *dc*, ceea ce are drept consecințe următoarele avantaje ale utilizării câmpului magnetic adițional în HiPIMS comparativ cu *dc*: o creștere cu 35% a gradului de compactare a materialului depus, o descreștere cu 700% a rugozității suprafețelor straturilor depuse, o creștere cu 170% a durității și o creștere cu peste 300% a gradului de aderență a straturilor subțiri de cupru.



# INSTALAȚIE ȘI PROCEDEU DE SINTEZĂ A STRATURILOR SUBȚIRI ÎN DESCĂRCAREA MAGNETRON PULSATĂ CU GRAD RIDICAT DE IONIZARE

Desene

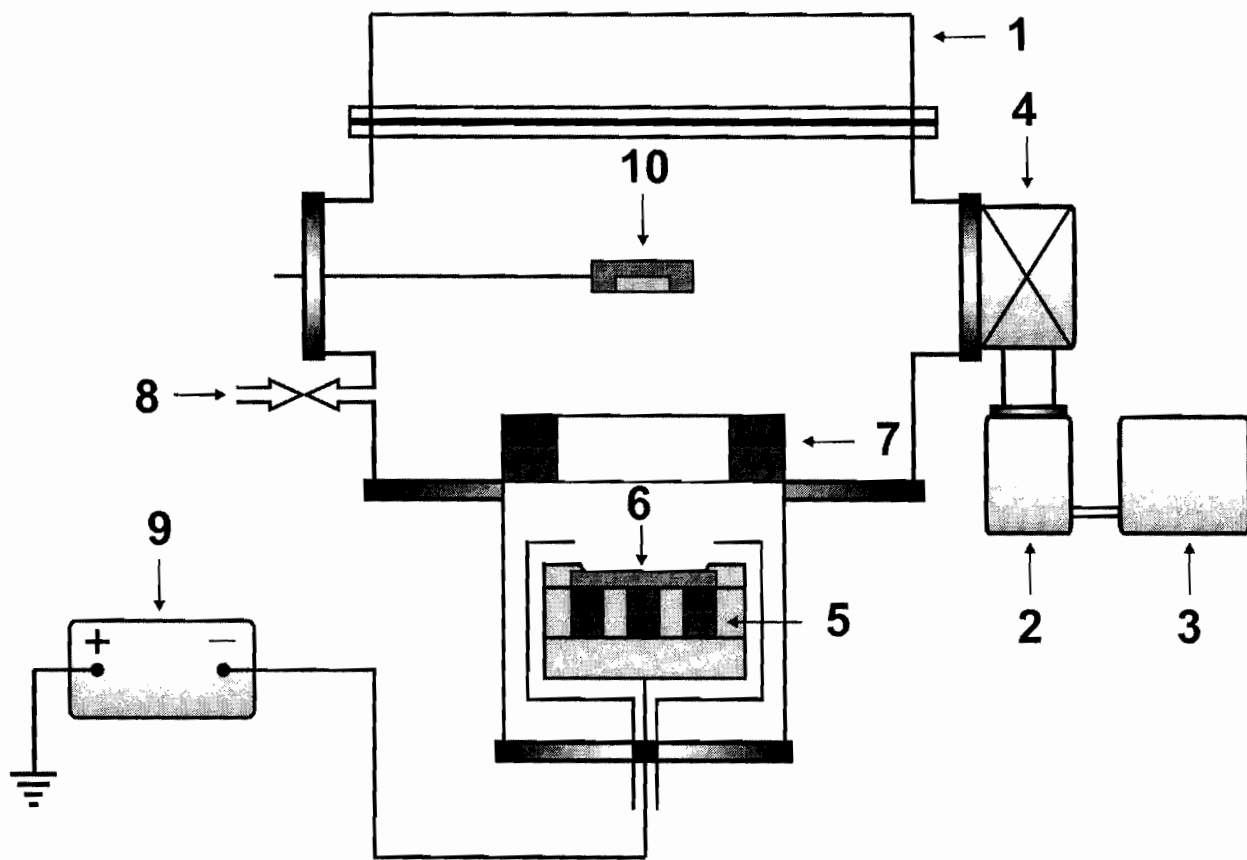


Fig 1



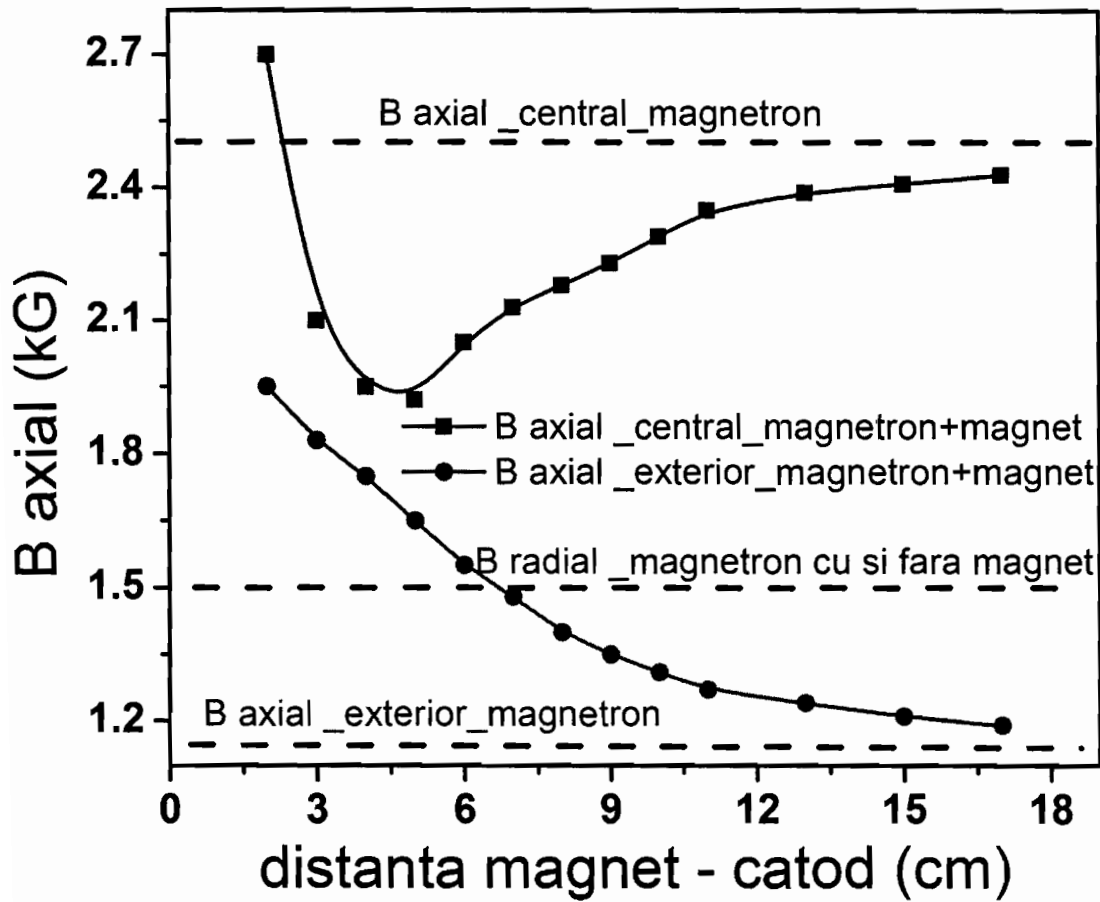


Fig. 2



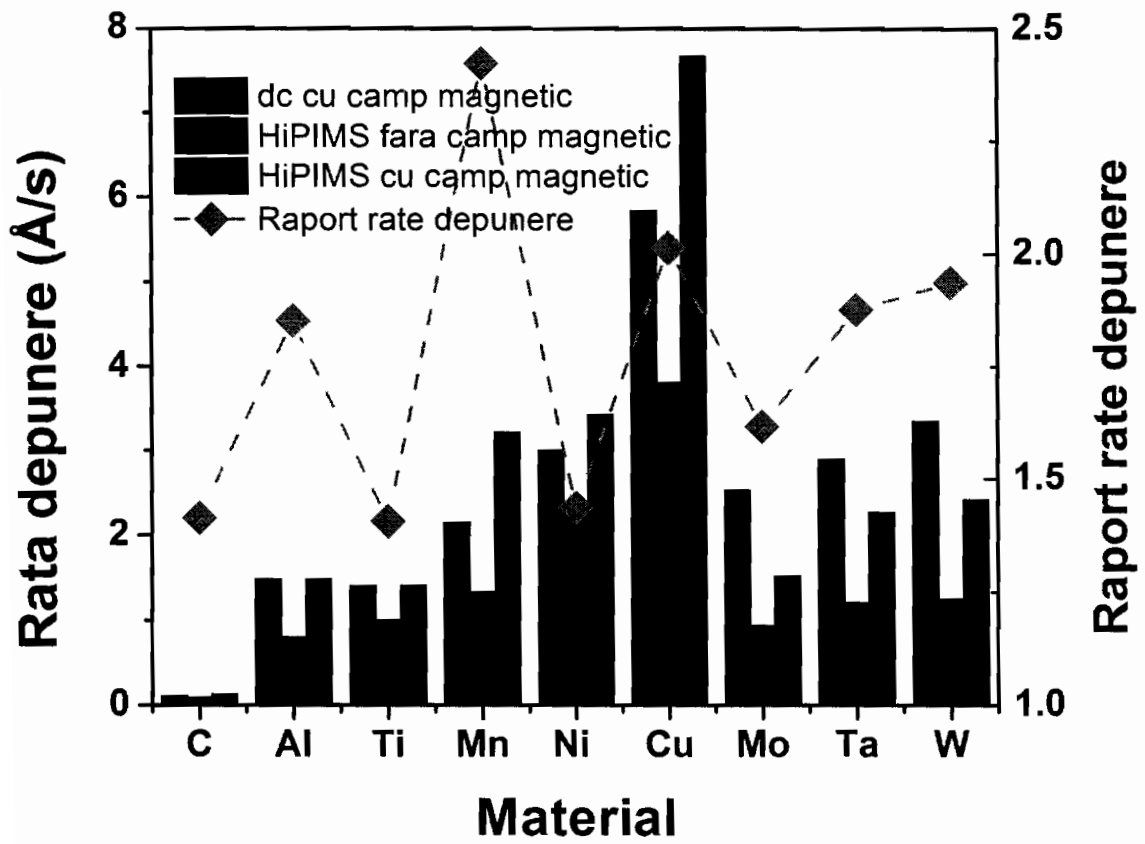


Fig. 3

31

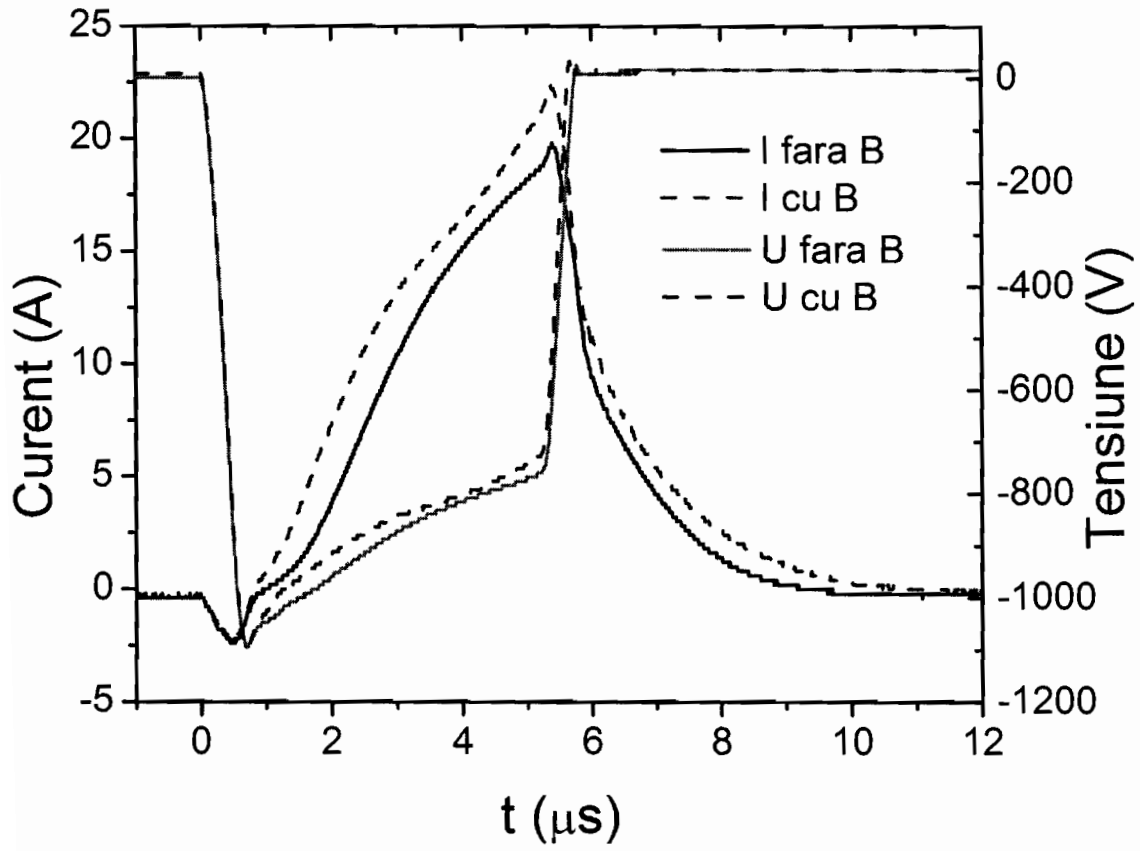


Fig. 4

A circular stamp containing a handwritten signature, located in the bottom right corner of the page.

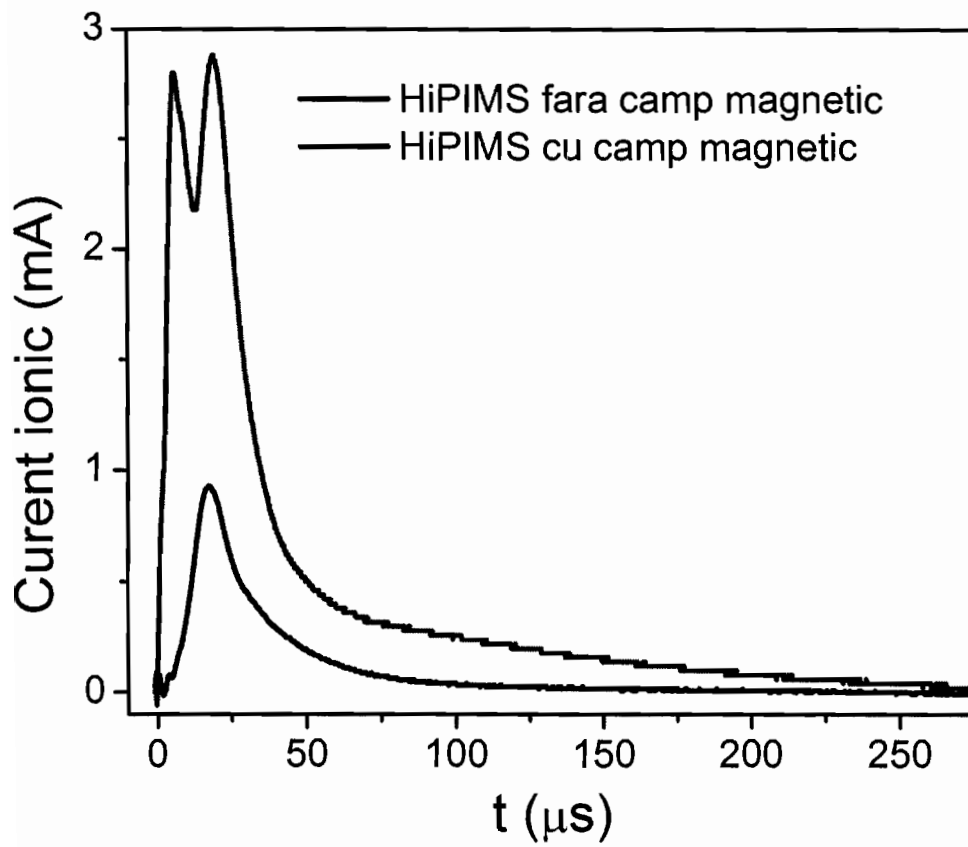


Fig. 5



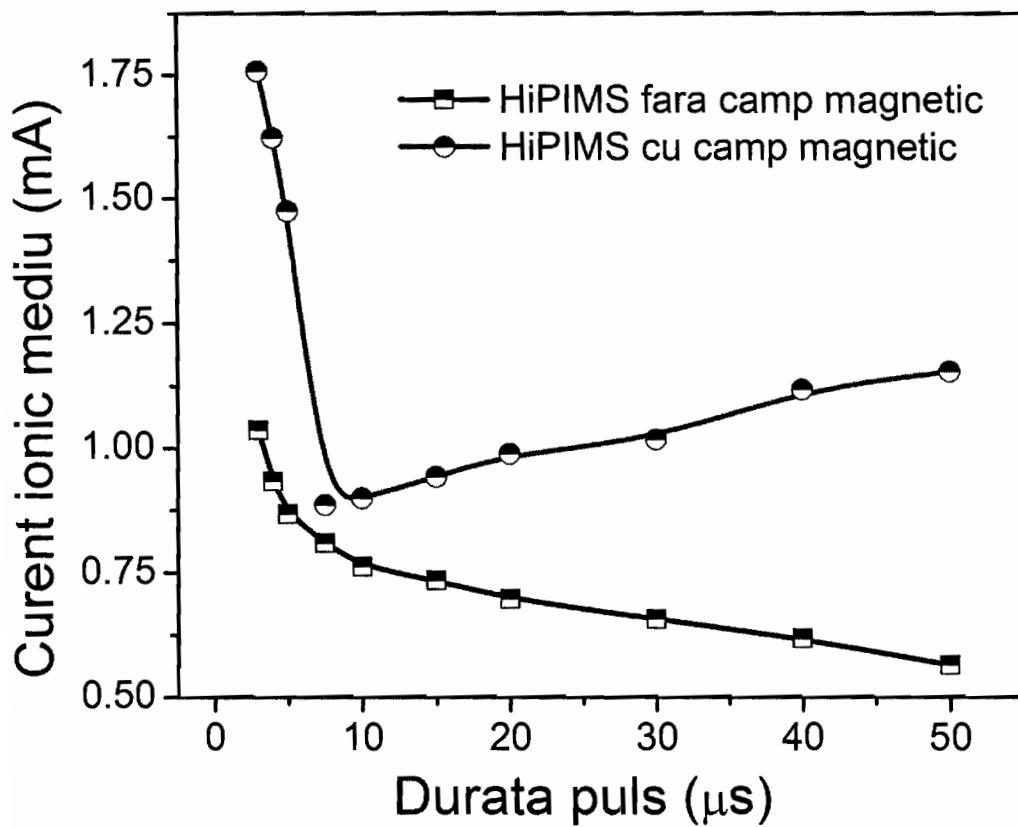


Fig. 6

1082

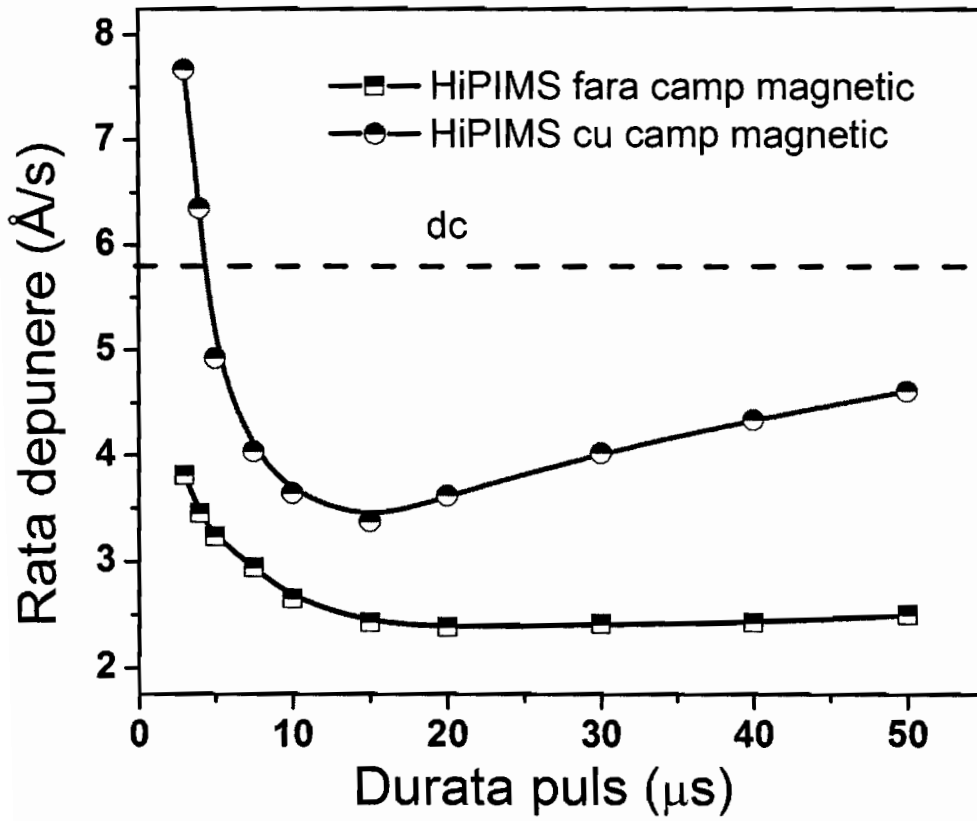


Fig. 7



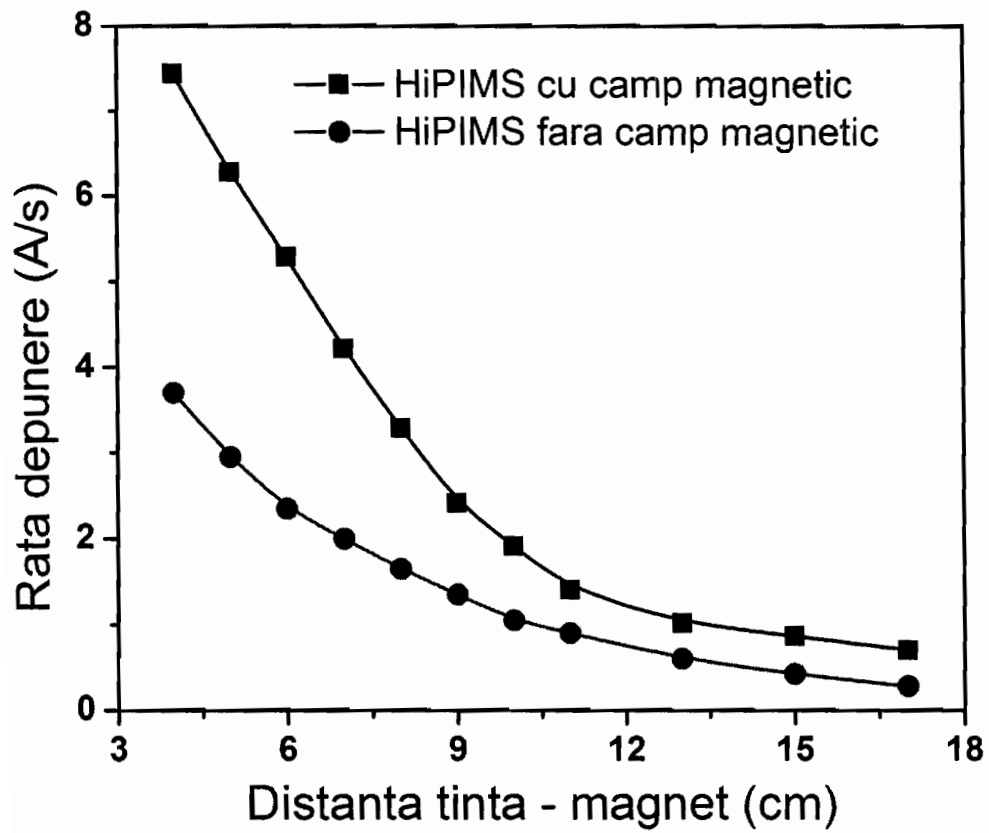


Fig. 8



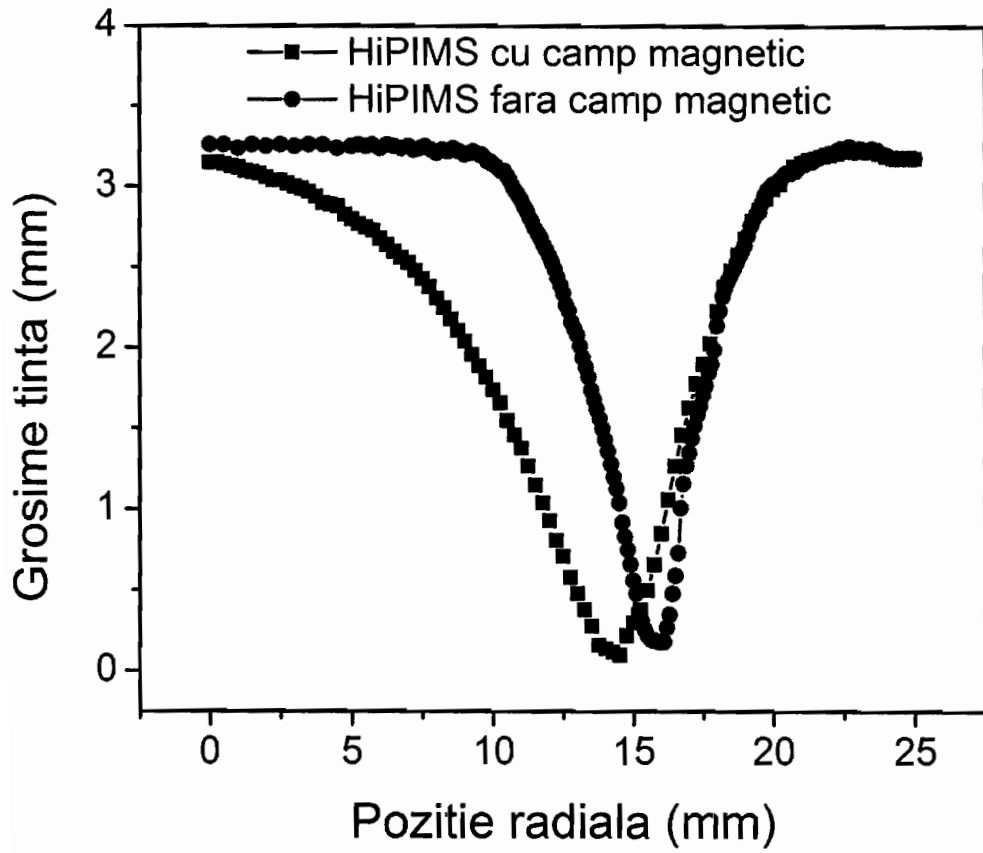


Fig. 9



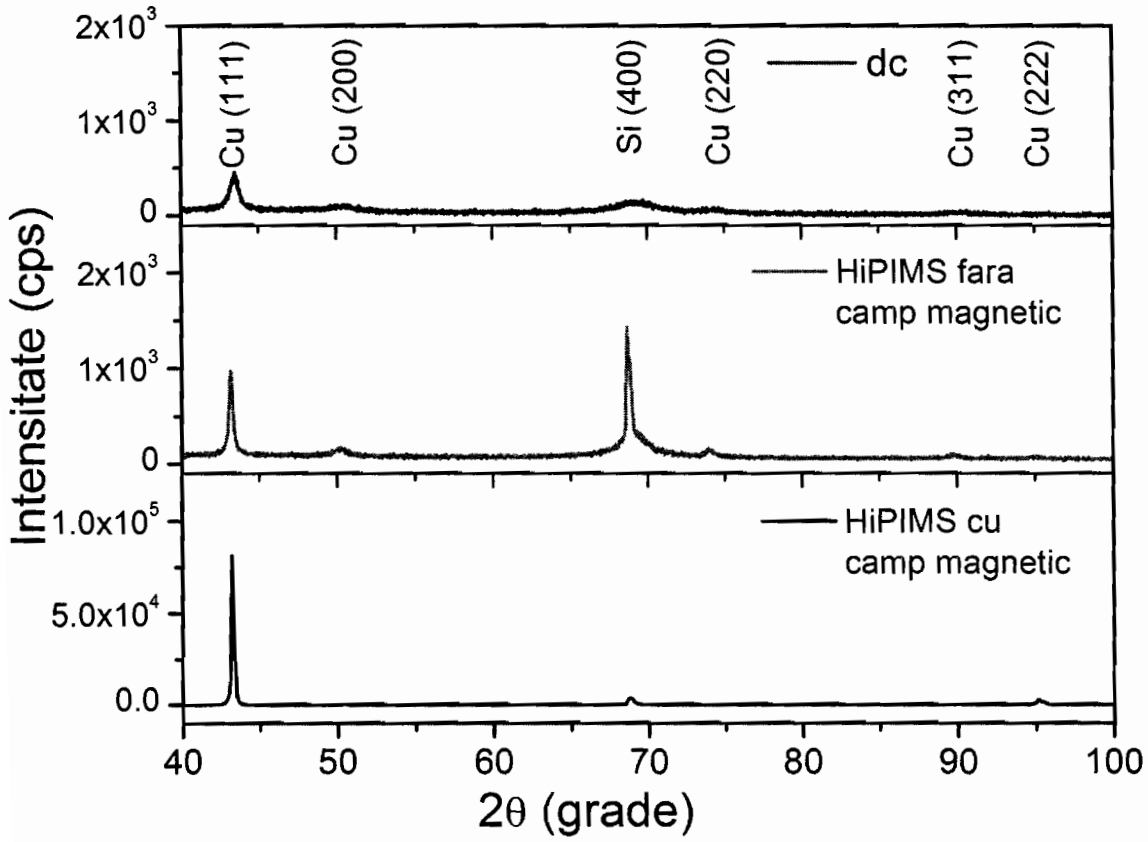


Fig. 10

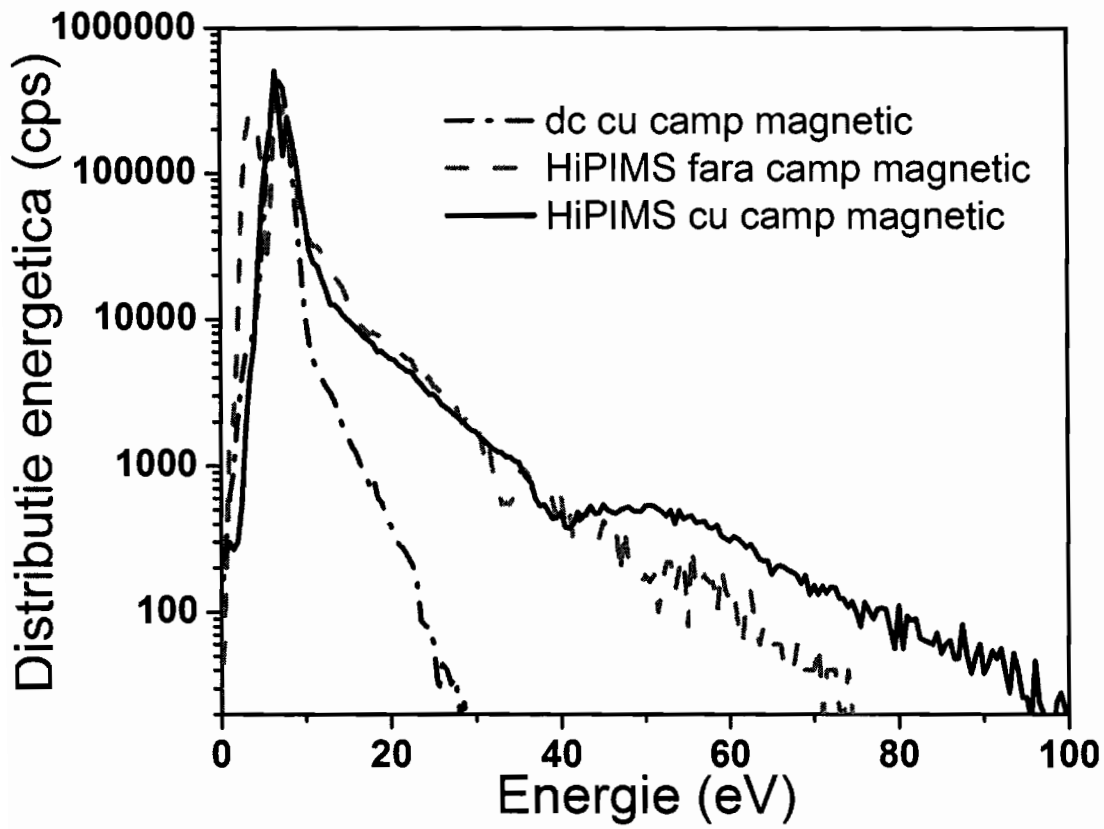


Fig. 11

108