



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01093

(22) Data de depozit: 11/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2019 BOPI nr. 7/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:  
• ZOIȚA NICOLAE CĂTĂLIN,  
STR.FIZICIENILOR NR.22, BL.O2, AP.13,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR  
NR.20, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO

*Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor, depuse conform art. 35,  
alin. (20), din HG nr. 547/2008.*

(54) PROCEDU DE SINTEZĂ A FILMELOR SUBȚIRI  
MONOCRISTALINE DE CARBURĂ DE TITAN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri epitaxiale de carbură de titan  $TiC_x$  cu  $x \leq 1$ , crescute pe substraturi monocristaline de  $MgO(001)$ . Procedeu conform invenției constă în pulverizarea simultană a unei ținte de Ti prin metoda pulverizării în regim magnetron în curent continuu, și a unei ținte de C prin metoda pulverizării în regim magnetron în impuls de mare putere, asistată de o descărcare în curent

continuu cu rol de preionizare, obținându-se, la temperaturi de creștere mai mari de  $500^\circ C$ , filme de  $TiC_x$  cu rezistivitate mică, comparabilă cu cea a monocristalelor macroscopice de  $TiC_x$ .

Revendicări inițiale: 1  
Revendicări amendate: 1



## PROCEDEU DE SINTEZĂ A FILMELOR SUBȚIRI MONOCRISTALINE DE CARBURĂ DE TITAN

### DESCRIERE

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri monocristaline de carbură de titan ( $TiC_x$ ,  $x \leq 1$ ) crescute pe substraturi monocristaline de  $MgO(001)$  folosind o metodă de pulverizare simultană a țintelor de Ti și C într-o plasmă ce conține atomi și ioni de argon.

Straturile  $TiC_x$  crescute hetero-epitaxial sunt vizate pentru diverse aplicații precum contacte rezistive pentru dispozitive electronice pe bază pe SiC [1], substrat pentru creșterea indusă a fazei cubice a SiC [2] sau suport pentru creșterea fazelor MAX bazate pe Ti [3].

Până în prezent filmele subțiri monocristaline de TiC au fost crescute prin tehnici de depunere chimică și fizică din faza de vapori (CVD, PVD), care necesită în general temperaturi de creștere ridicate. De exemplu, temperaturi de până la 1300-1400 °C sunt necesare pentru creșterea CVD a filmelor epitaxiale de TiC. Reducerea temperaturii de creștere a TiC s-a realizat folosind C60 ca sursă de carbon evaporat simultan cu evaporarea sau pulverizarea titanului [4], utilizând pulverizarea în regim magnetron DC simultană a țintelor de Ti și C [5.] și prin pulverizare magnetron DC reactivă [6, 7]. În cazul pulverizării DC a țintelor de C, calitatea filmelor este afectată de activarea deficitară a atomilor de C în plasma de proces, datorita energiei de ionizare mari a carbonului. De asemenea, la temperaturi de creștere scăzute calitatea rețelei cristaline precum și conductivitatea electrică a filmelor sunt cu mult diminuate [7].

**Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție** constă în dezvoltarea unui procedeu de creștere hetero-epitaxială a filmelor de  $TiC_x$  în vederea creșterii calității cristaline a filmelor TiC depuse la temperaturi joase concomitent cu scăderea rezistivității electrice a filmelor.

**Procedeu** de creștere hetero-epitaxială a filmelor de  $TiC_x$ , **conform invenției**, constă în utilizarea unei metode de pulverizare simultană a doua ținte de titan și carbon/grafit independente, ținta de Ti fiind pulverizată prin metoda pulverizării în regim magnetron în curent continuu, iar ținta de carbon prin metoda pulverizării în regim magnetron în impuls de mare putere (HiPIMS) asistată de o descărcare în curent continuu cu rol de preionizare.

HiPIMS este o metodă nouă de depunere a filmelor subțiri bazată pe tehnica convențională de pulverizare catodică în regim magnetron, în care impulsuri de înaltă putere, de ordinul  $1.0 - 3.0 \text{ kW/cm}^2/\text{puls}$  cu o durată de  $10-500 \mu\text{s}$  și frecvență de  $1\text{Hz} - 2 \text{ kHz}$  sunt aplicate catodului (ținta de pulverizare) generand plasmă dense cu un grad de ionizare de peste  $70\%$  [8]. Metoda HiPIMS este folosită cu precădere pentru tratamentul ionic al suprafețelor și/sau pentru asistarea procesului de depunere, în vederea creșterii aderenței și densității filmelor. Până în prezent metoda HiPIMS nu a mai fost folosită în procesele de sinteză a filmelor epitaxiale ale carburilor metalelor tranziționale.

Procedeul de sinteză a filmelor hetero-epitaxiale de TiC, **conform invenției, prezintă următoarele avantaje:**

- Favorizează creșteri ale filmelor subțiri de calitate cristalină superioară chiar și la temperaturi de depunere scăzute datorită faptului că HiPIMS este o metodă de depunere în condiții de neechilibru termodinamic accentuat;
- Pulverizarea țintei de C în regim HiPIMS furnizează suprafeței de creștere a filmului specii de C cu un grad de ionizare mai mare decât în cazul pulverizării în regim magnetron DC;
- Utilizarea descărcării DC de preionizare conduce la stabilizarea descărcării HiPIMS și deci a procesului de depunere;
- Pulverizarea de tip magnetron corespunde condițiilor de depunere simultană, fiind posibilă obținerea filmelor cu concentrațiile elementale dorite;

În continuare, este prezentat un exemplu concret de realizare a invenției.

Se utilizează o incintă tehnologică cu două dispozitive de pulverizare de tip magnetron, dispuse confocal, orientate spre suprafața port-substratului, la o distanță de  $15 \text{ cm}$  de acesta. Dispozitivele de pulverizare sunt de tip plan-circular. Țintele magnetron au formă de disc cu grosimea de  $6 \text{ mm}$  și diametrul de  $5.08 \text{ cm}$ , confecționate din Ti și respectiv C. Dispozitivul de pulverizare cu catod de Ti este conectat la o sursă de polarizare DC, iar cel cu catod de C la o sursă de polarizare DC (de preionizare) conectată în serie cu o sursă de putere pulsată (HiPIMS).

Incinta tehnologică este depresurizată până la o presiune a gazului de fond mai mică de  $1 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$ . Substratul MgO(001) este spălat și degresat în baie de ultrasunete cu solvenți organici, apoi este introdus în incinta tehnologică pe un port-substrat ce poate fi încălzit și polarizat. Substraturile se degazează timp de  $60 \text{ min.}$  la temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4

Parametrii de proces sunt: presiunea gazului de pulverizare (Ar): 0.67 Pa, temperatura de depunere: 600°C, tensiunea de polarizare RF a substratului: -100 V, intensitatea curentului descărcării magnetron DC cu catod de Ti: 250 mA, tensiunea descărcării de preionizare cu catod de C: -320 V, amplitudinea pulsului de tensiune: -500V, frecvența pulsului de tensiune: 90 Hz, durata pulsului de tensiune: 115 μs.

În aceste condiții s-au obținut filme epitaxiale de TiC<sub>0.94</sub> cu grosimea de 60.3 nm, rugozitatea suprafeței de 0.4 nm, lărgimea distribuției orientării planelor (002) de 0.13° (ceea ce demonstrează o calitate foarte bună a rețelei cristaline) și rezistivitate electrică de 154 μΩ·cm. Valoarea rezistivității filmelor se suprapune perfect peste valoarea de 155 μΩ·cm corespunzătoare rezistivității monocristalelor macroscopice de TiC<sub>0.95</sub> [9].

Determinarea compoziției elementare și chimice s-a făcut prin metoda spectroscopiei de emisie fotoelectronică a suprafeței filmelor iradiate cu raze X (XPS). Proprietățile structurale au fost studiate prin metode de difracție cu raze X (XRD), proprietățile electrice au fost investigate prin măsurători ale efectului Hall folosind metoda de măsură în patru puncte, iar cele morfologice prin metoda microscopiei cu forță atomică.

#### Bibliografie

- [1] S.-K. Lee, C.-M. Zetterling, M. Ostling, B.-M. Moon, Characterization of Titanium-Based Ohmic Contacts to 4H-Silicon Carbide for High-Power and High-Temperature Operation, J. Korean Phys. Soc. 40 (2002) 572-576
- [2] US brevet nr.5043773A, W. Precht, R. Koba, D. Kupp, D. Cummings, Wafer base for silicon carbide semiconductor devices
- [3] O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P.O.A. Persson, H. Hogberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering, J. of Cryst. Growth 291 (2006) 290–300
- [4] U. Jansson, H. Högberg, J.-P. Palmqvist, L. Norin, J.O. Malm, L. Hultman, J. Birch, Low temperature epitaxial growth of metal carbides using fullerenes, Surface and Coatings Technology, 142–144 (2001) 817–822




- [5] Q. Qi, W.Z. Zhang, L.Q. Shi, W.Y. Zhang, W. Zhang, B. Zhang, Preparation of single-crystal TiC (111) by radio frequency magnetron sputtering at low temperature, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6882–6887
- [6] N.C. Zoita, V. Braic, M. Danila, A.M. Vlaicu, C. Logofatu, C.E.A. Grigorescu, M. Braic, Influence of film thickness on the morphological and electrical properties of epitaxial TiC films deposited by reactive magnetron sputtering on MgO substrates, *J. Cryst. Growth*, **389** (2014) 92–98
- [7] M. Braic, N.C. Zoita, M. Danila, C.E.A. Grigorescu, C. Logofatu, Hetero-epitaxial growth of TiC films on MgO(001) at 100°C by DC reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 589 (2015) 590-596
- [8] S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Ganciu, M. Hecq, Transport of ionized metal atoms in high-power pulsed magnetron discharges assisted by inductively coupled plasma, *Appl. Phys. Lett.* 88, 021501 (2006)
- [9] S. Otani, T. Tanaka, Y. Ishizawa, Electrical resistivities in single crystals of  $TiC_x$  and  $VC_x$ , *J. Mat. Sci.* 21 (1986) 1011-1014



**PROCEDEU DE SINTEZĂ A FILMELOR SUBȚIRI MONOCRISTALINE DE  
CARBURĂ DE TITAN**

**REVENDICĂRI**

1. Procedeu de obținere a filmelor subțiri monocristaline de carbură de titan **caracterizat prin aceea că** utilizează o metodă de pulverizare simultană a unei ținte de Ti prin metoda pulverizării în regim magnetron în curent continuu și a unei ținte de carbon/grafit prin metoda pulverizării în regim magnetron în impuls de mare putere asistată de o descărcare în curent continuu cu rol de preionizare.



## PROCEDEU DE SINTEZĂ A FILMELOR SUBȚIRI MONOCRISTALINE DE CARBURĂ DE TITAN

### DESCRIERE

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri monocristaline de carbură de titan ( $TiC_x$ ,  $x \leq 1$ ) crescute pe substraturi monocristaline de  $MgO(001)$  folosind o metodă de pulverizare simultană a țintelor de Ti și C într-o plasmă ce conține atomi și ioni de argon.

Straturile  $TiC_x$  crescute hetero-epitaxial sunt vizate pentru diverse aplicații precum contacte rezistive pentru dispozitive electronice pe bază pe SiC [1], substrat pentru creșterea indusă a fazei cubice a SiC [2] sau suport pentru creșterea fazelor MAX bazate pe Ti [3].

Până în prezent filmele subțiri monocristaline de TiC au fost crescute prin tehnici de depunere chimică și fizică din faza de vapori (CVD, PVD), care necesită în general temperaturi de creștere ridicate. De exemplu, temperaturi de până la 1300-1400 °C sunt necesare pentru creșterea CVD a filmelor epitaxiale de TiC. Reducerea temperaturii de creștere a TiC s-a realizat folosind C60 ca sursă de carbon evaporat simultan cu evaporarea sau pulverizarea titanului [4], utilizând pulverizarea în regim magnetron în curent continuu (DC) simultană a țintelor de Ti și C [5.] și prin pulverizare magnetron DC reactivă [6, 7]. În cazul pulverizării DC a țintelor de C, calitatea filmelor este afectată de activarea deficitară a atomilor de C în plasma de proces, datorită energiei de ionizare mari a carbonului. De asemenea, la temperaturi de creștere scăzute calitatea rețelei cristaline precum și conductivitatea electrică a filmelor sunt cu mult diminuate [7].

**Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție** constă în dezvoltarea unui procedeu de creștere hetero-epitaxială a filmelor de  $TiC_x$  în vederea creșterii calității cristaline a filmelor TiC depuse la temperaturi joase concomitent cu scăderea rezistivității electrice a filmelor.

**Procedeul** de creștere hetero-epitaxială a filmelor de  $TiC_x$ , **conform invenției**, constă în utilizarea unei metode de pulverizare simultană a doua ținte de titan și carbon/grafit independente, ținta de Ti fiind pulverizată prin metoda pulverizării în regim magnetron în curent continuu, iar ținta de carbon prin metoda pulverizării în regim magnetron în impuls de mare putere (HiPIMS) asistată de o descărcare în curent continuu cu rol de preionizare.

HiPIMS este o metodă nouă de depunere a filmelor subțiri bazată pe tehnica convențională de pulverizare catodică în regim magnetron, în care impulsuri de înaltă putere, de ordinul 1.0 – 3.0

kW/cm<sup>2</sup>/puls cu o durată de 10-500  $\mu$ s și frecvență de 1Hz – 2 kHz sunt aplicate catodului (ținta de pulverizare) generand plame dense cu un grad de ionizare de peste 70 % [8]. Metoda HiPIMS este folosită cu precădere pentru tratamentul ionic al suprafețelor și/sau pentru asistarea procesului de depunere, în vederea creșterii aderenței și densității filmelor. Până în prezent metoda HiPIMS nu a mai fost folosită în procesele de sinteză a filmelor epitaxiale ale carburilor metalelor tranzitionale.

Procedeul de sinteză a filmelor hetero-epitaxiale de TiC, **conform invenției, prezintă următoarele avantaje:**

- Favorizează creșteri ale filmelor subțiri de calitate cristalină superioară chiar și la temperaturi de depunere scăzute datorită faptului că HiPIMS este o metodă de depunere în condiții de neechilibru termodinamic accentuat;
- Pulverizarea țintei de C în regim HiPIMS furnizează suprafeței de creștere a filmului specii de C cu un grad de ionizare mai mare decât în cazul pulverizării în regim magnetron DC;
- Utilizarea descărcării DC de preionizare conduce la stabilizarea descărcării HiPIMS și deci a procesului de depunere;
- Pulverizarea de tip magnetron corespunde condițiilor de depunere simultană, fiind posibilă obținerea filmelor cu concentrațiile elementale dorite;

În continuare, este prezentat un exemplu concret de realizare a invenției.

Se utilizează o incintă tehnologică cu două dispozitive de pulverizare de tip magnetron, dispuse confocal, orientate spre suprafața port-substratului, la o distanță de 15 cm de acesta. Dispozitivele de pulverizare sunt de tip plan-circular. Țintele magnetron au formă de disc cu grosimea de 6 mm și diametrul de 5.08 cm, confecționate din Ti și respectiv C. Dispozitivul de pulverizare cu catod de Ti este conectat la o sursă de polarizare DC, iar cel cu catod de C la o sursă de polarizare DC (de preionizare) conectată în serie cu o sursă de putere pulsată (HiPIMS).

Incinta tehnologică este depresurizată până la o presiune a gazului de fond mai mică de  $1 \cdot 10^{-7}$  torr. Substratul MgO(001) este spălat și degresat în baie de ultrasunete cu solvenți organici, apoi este introdus în incinta tehnologică pe un port-substrat ce poate fi încălzit și polarizat. Substraturile se degazează timp de 60 min. la temperatura de 300 °C.

Parametrii de proces sunt: presiunea gazului de pulverizare (Ar): 0.67 Pa, temperatura de depunere: 600°C, tensiunea de polarizare RF a substratului: -100 V, intensitatea curentului descărcării magnetron DC cu catod de Ti: 250 mA, tensiunea descărcării de preionizare cu catod



de C: -320 V, amplitudinea pulsului de tensiune: -500V, frecvența pulsului de tensiune: 90 Hz, durata pulsului de tensiune: 115  $\mu$ s.

În aceste condiții s-au obținut filme epitaxiale de  $\text{TiC}_{0.94}$  cu grosimea de 60.3 nm, rugozitatea suprafeței de 0.4 nm, lărgimea distribuției orientării planelor  $\text{TiC}(002)$  de  $0.13^\circ$  (ceea ce demonstrează o calitate foarte bună a rețelei cristaline) și rezistivitate electrică de  $154 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Valoarea rezistivității filmelor se suprapune perfect peste valoarea de  $155 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  corespunzătoare rezistivității monocristalelor macroscopice de  $\text{TiC}_{0.95}$  [9].

Determinarea compoziției elementale și chimice s-a făcut prin metoda spectroscopiei de emisie fotoelectronică a suprafeței filmelor iradiate cu raze X (XPS). Proprietățile structurale au fost studiate prin metode de difracție cu raze X (XRD), proprietățile electrice au fost investigate prin măsurători ale efectului Hall folosind metoda de măsură în patru puncte, iar cele morfologice prin metoda microscopiei cu forță atomică.

#### Bibliografie

- [1] S.-K. Lee, C.-M. Zetterling, M. Ostling, B.-M. Moon, Characterization of Titanium-Based Ohmic Contacts to 4H-Silicon Carbide for High-Power and High-Temperature Operation, J. Korean Phys. Soc. 40 (2002) 572-576
- [2] US brevet nr.5043773A, W. Precht, R. Koba, D. Kupp, D. Cummings, Wafer base for silicon carbide semiconductor devices
- [3] O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P.O.A. Persson, H. Hogberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering, J. of Cryst. Growth 291 (2006) 290-300
- [4] U. Jansson, H. Högberg, J.-P. Palmqvist, L. Norin, J.O. Malm, L. Hultman, J. Birch, Low temperature epitaxial growth of metal carbides using fullerenes, Surface and Coatings Technology, 142-144 (2001) 817-822
- [5] Q. Qi, W.Z. Zhang, L.Q. Shi, W.Y. Zhang, W. Zhang, B. Zhang, Preparation of single-crystal  $\text{TiC}(111)$  by radio frequency magnetron sputtering at low temperature, Thin Solid Films 520 (2012) 6882-6887
- [6] N.C. Zoita, V. Braic, M. Danila, A.M. Vlaicu, C. Logofatu, C.E.A. Grigorescu, M. Braic, Influence of film thickness on the morphological and electrical properties of epitaxial  $\text{TiC}$  films

deposited by reactive magnetron sputtering on MgO substrates, J. Cryst. Growth, **389** (2014) 92–98

[7] M. Braic, N.C. Zoita, M. Danila, C.E.A. Grigorescu, C. Logofatu, Hetero-epitaxial growth of TiC films on MgO(001) at 100°C by DC reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films **589** (2015) 590-596

[8] S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Ganciu, M. Hecq, Transport of ionized metal atoms în high-power pulsed magnetron discharges assisted by inductively coupled plasma, Appl. Phys. Lett. **88**, 021501 (2006)

[9] S. Otani, T. Tanaka, Y. Ishizawa, Electrical resistivities in single crystals of  $TiC_x$  and  $VC_x$ , J. Mat. Sci. **21** (1986) 1011-1014

**PROCEDEU DE SINTEZĂ A FILMELOR SUBȚIRI MONOCRISTALINE DE  
CARBURĂ DE TITAN**

**REVENDICĂRI**

1. Procedeu de obținere a filmelor subțiri monocristaline de carbură de titan ( $TiC_x$ ,  $x \leq 1$ ) **caracterizat prin aceea că** include următoarele etape:
  - a) utilizarea unei incinte tehnologice prevăzută cu:
    - două dispozitive de pulverizare în regim magnetron cu catozi de Ti și C, dispuse confocal; polarizabile în curent continuu și respectiv HiPIMS; orientate spre suprafața port-substratului;
    - port-substrat rotativ, cu temperatură reglabilă peste 100 °C, polarizabil în radiofrecvență (RF);
  - b) spălarea și degresarea în solveți organici a substraturilor monocristaline de MgO;
  - c) fixarea substraturilor de MgO pe port-substrat în interiorul incintei tehnologice;
  - d) depresurizarea incintei tehnologice până la o presiune a gazului de fond mai mică de  $5 \cdot 10^{-6}$  torr;
  - e) degazarea substraturilor MgO în vid.
  - f) procesarea stratului hetero-epitaxial de  $TiC_x$  pe substrat de MgO în atmosferă inertă chimic: pulverizarea în regim magnetron în curent continuu a catodului de Ti simultan cu pulverizarea catodului de C în impulsuri de mare putere (HiPIMS) asistată de o descărcare în curent continuu cu rol de preionizare; polarizarea RF a substratului de MgO; menținerea unei temperaturi constante a substraturilor de cel puțin 100 °C.