



MD 4924 B1 2025.05.31

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4924** (13) **B1**  
(51) Int.Cl: *H01L 21/205* (2006.01)  
*H01L 21/20* (2006.01)  
*H01L 21/223* (2006.01)  
*H01L 21/18* (2006.01)  
*H01L 21/28* (2006.01)  
*C30B 25/02* (2006.01)  
*C23C 16/44* (2006.01)

## (12) BREVET DE INVENȚIE

<b>În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului</b>	
(21) Nr. depozit: a 2023 0025 (22) Data depozit: 2023.08.15  (41) Data publicării cererii: 2025.01.31, BOPI nr. 1/2025	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2025.05.31, BOPI nr. 5/2025
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: RAEVSCHI Simion, MD; GORCEAC Leonid, MD; BOTNARIUC Vasili, MD; VATAVU Sergiu, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

## (54) Procedeu de obținere a straturilor de titan

## (57) Rezumat:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a straturilor de titan pe substraturi de semiconductori, izolatori și poate fi aplicată în metalurgie, industria chimică, alimentară, medicină.

Procedeu de obținere a straturilor de titan constă în depunerea titanului pe substraturi eterogene prin metoda reacției chimice de transport într-un reactor la presiune joasă cu utilizarea hidrogenului în calitate de gaz de protecție și transport, în care titanul este transportat din spațiul sursei de un flux de clorură de hidrogen diluat în fluxul de hidrogen în cantitate de 7-10 % după volum, la temperatura sursei de titan de 850°C, depunerea straturilor se efectuează la temperatura de 500-1000°C pe substraturi eterogene, care sunt rotite de un flux gazos cu o viteză de 50 rpm, timp de 5-20 de minute.

Revendicări: 1

Figuri: 2

MD 4924 B1 2025.05.31

**Descriere:**

Invenția se referă la tehnologiile de obținere a materialelor cu temperatură ridicată de topire, duritate mecanică și conductibilitate electrică și termică înaltă, funcționale în medii agresive și temperaturi ridicate de exploatare, și anume la tehnologia de obținere a straturilor de titan pe substraturi eterogene prin metoda reacțiilor chimice de transport, pe substraturi de semiconductori, izolatori, care va putea fi aplicată în metalurgie, industria chimică, alimentară, medicină.

5 Este cunoscut procedeu de preparare a straturilor subțiri de titan pe suport eterogen (Si(100)) prin metoda pulverizării magnetron. În acest caz, fasciculul de plasmă de argon, format de un generator de frecvență înaltă (13,56 MHz) este antrenat de un câmp electric de tensiune înaltă și îndreptat asupra unei ținte de titan sub formă de pulbere sau material masiv [1].

10 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că sunt necesare generatoare de frecvență și tensiune ridicată, pompe turbo moleculare de vidare și alte dispozitive care scumpesc esențial realizarea acestui procedeu. De menționat că și viteza de depunere a acestor straturi este destul de redusă.

15 Transportul titanului din zona sursei în zona de depunere a straturilor subțiri poate fi realizată și de un flux gazos într-un reactor de cuarț. Însă presiunea parțială a vaporilor de titan este joasă chiar și la temperaturi ridicate, de circa 720°C, și deci, viteza de creștere a straturilor corespunzătoare este foarte mică. Din această cauză transportarea titanului se realizează mai efectiv prin metoda reacțiilor chimice de transport.

20 Cea mai apropiată soluție de invenția propusă este metoda de depunere a straturilor de TiN prin metoda depunerii chimice din vapori CVD (Chemical Vapor Deposition) [2]. Prin această metodă titanul este transportat din zona sursei în zona de sintetizare, iar ca gaz de transport al Ti s-a utilizat clorul. Clorul, pe o conductă separată, era transportat în zona sursei unde reacționa cu titanul, care era încălzit cu lămpi incandescente cu scopul intensificării sintetizării mai efective a clorurii de titan care, ulterior, în urma interacțiunii cu precursorii azotului, forma compusul corespunzător.

25 Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în utilizarea clorului care este foarte toxic.

Problema tehnică pe care o soluționează prezenta invenție constă în obținerea straturilor de titan pe substraturi eterogene prin metoda reacțiilor chimice de transport HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy - metoda epitaxială din fază de vapori de hidură) cu utilizarea unor compuși mai puțin toxici.

30 Problema tehnică se soluționează prin procedeul propus de obținere a straturilor de titan pe substraturi eterogene prin metoda reacțiilor chimice de transport într-un reactor de presiune de 5 mm H<sub>2</sub>O cu utilizarea hidrogenului ca gaz de protecție și transport, în care titanul este transportat din spațiul sursei de un flux de clorură de hidrogen diluat în fluxul de hidrogen în cantitate de 7-10% după volum, temperatura sursei de titan fiind de 850°C, iar depunerea straturilor are loc pe suporturi eterogene, care sunt rotite de un flux gazos cu o viteză de 50 rpm, la temperatura de depunere a straturilor de 500-1000°C, timp de 5-20 de minute.

35 Noutatea procedurii constă în utilizarea transportului titanului de un flux de clorură de hidrogen diluat într-un flux de hidrogen utilizat ca gaz de transport. Clorura de hidrogen nediluată nu poate fi utilizată nemijlocit, deoarece este foarte higroscopică și, nimerind într-un mediu cu urme de vapori de apă, formează acid clorhidric, care reacționează activ cu materialul conductelor de inox, utilizate la transportul gazelor și precursorilor corespunzători, distrugându-le în urma coroziunii. Procentul, după volum, al clorurii de hidrogen în hidrogen în conducta sursei cu titan este în limitele de 7-10%. La realizarea procedurii ca sursă s-au utilizat plăcuțe de titan de puritate 99%. Înainte de a fi introduse în reactor ele au fost degresate în substanțe organice prin fierbere (în toluen, tetraclorură de carbon, acetona), tratate într-o soluție diluată de HF câteva minute (5 min) la temperatura camerei, spălate cu apă distilată, uscate în vapori de propanol. În conducta precursorului titanul se amplasează într-o luntriță de cuarț. Pereții tubului de cuarț al conductei cu HCl în zona sursei sunt protejați de interacțiunea cu titanul cu o foiță de carbon.

40 Depunerea straturilor de titan s-a efectuat într-un reactor de cuarț situat orizontal. În timpul depunerii substraturile erau amplasate pe un suport rotit de un flux gazos cu o viteză de ~50 rpm. Consumul total de hidrogen în reactor la depunere era de 200 smlpm. Parametrii electrofizici ale straturilor au fost determinați prin metoda Wan der Paw la temperatura camerei. Morfologia straturilor a fost cercetată cu microscopul optic și cu scanere (SEM).

45 Rezultatul tehnic al acestei invenții constă în obținerea straturilor de titan cu temperatură înaltă de topire printr-un procedeu mai puțin nociv, pe materiale eterogene ieftine - izolatoare, semiconductoare, care vor putea fi aplicate în microelectronică, la elaborarea contactelor Ohmice, dispozitivelor electronice cu efect de câmp de funcționare la temperaturi ridicate, a straturilor de protecție cu rezistență mecanică sporită, anticorozive utilizate în tehnică, medicină și alte domenii.

Clorura de hidrogen utilizată la transportarea titanului conform procedurii propus este de 200-300 de ori mai puțin toxică decât clorul, utilizat în procedeul analog. De asemenea, clorura de hidrogen se utilizează la elaborarea structurilor cu GaN, AlN, de aceea utilizarea clorurii de hidrogen la transportarea titanului va permite și depunerea contactelor electrice la elaborarea dispozitivelor

Avantajele acestui procedeu se obțin datorită utilizării unei instalații mai puțin costisitoare și mai simple în exploatare, posibilității utilizării precursorilor ieftini și presiunii joase în reactorul de sinteză.

Totodată, această metodă este mai simplă de realizat, permite viteze mari de depunere a straturilor, exclude procedeul suplimentar costisitor de sinteză a clorurilor de titan (lichide  $TiCl_4$ , solide  $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$ ), de obicei utilizate la obținerea titanului, este efectivă, mai puțin nocivă și mai puțin costisitoare.

Figurile prezentate mai jos reprezintă morfologia straturilor de titan obținute:

- fig. 1, imaginea SEM a stratului de titan depus pe substrat de siliciu, Si(111), la 1000°C;

- fig. 2, imaginea SEM a unui strat de titan depus la 800°C pe un strat de GaN crescut pe un suport de Si cu straturi intermediare de AlN, AlGaN.

Exemple de realizare a invenției

În exemplele 1-5 presiunea în reactor este de 5 mm  $H_2O$ , temperatura sursei de Ti 850 °C și depunerea straturilor are loc pe substraturi eterogene, rotite de un flux gazos cu viteza de rotație a suportului de 50 rpm.

Exemplul 1

Depunerea unui strat de titan pe un substrat de siliciu Si(111), poleit, cu diametrul de 50 mm și cu grosimea de 250  $\mu m$ . Ca sursă de titan s-a utilizat o placă de titan de o puritate de 99% degresată în toluen prin fierbere (20 min), tratată într-o soluție de  $1HF:5H_2O$  timp de 5 min, spălată cu apă distilată și apoi uscată în vapori de propanol. Substratul de siliciu a fost degresat prin fierbere în toluen timp de 20 min, tratat într-o soluție bazică compusă din  $1NH_3(OH):2H_2O_2:5H_2O$  prin fierbere timp de 20 min, apoi tratat într-o soluție acidă ( $1HCl:2H_2O_2:5H_2O$ ) prin fierbere timp de 20 min, spălat cu apă distilată, uscat în vapori de propanol. Depunerea stratului de titan s-a realizat prin metoda HVPE. Consumul de clorură de hidrogen în conducta precursorului era de 14 smlpm diluat în fluxul total de hidrogen de 200 smlpm. Substratul de siliciu era amplasat pe un suport rotit de un flux gazos (prin levitație) cu o viteză de 50 rpm. Sursa de titan era amplasată în reactor la 85°C iar substratul de siliciu la 1000°C. Durata de depunere a stratului a fost de 12 min. Am obținut un strat omogen de titan pe toată suprafața substratului format din granule cristaline perfecte, de culoare aurie, cu o grosime de 4,3  $\mu m$ . Rezistența de suprafață este de 200  $\Omega/\square$ . Mobilitatea și concentrația purtătorilor de sarcină în straturi sunt de  $\sim 10 \text{ cm}^2/V \cdot s$  și  $\sim 4,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Exemplul 2

Depunerea unui strat de titan pe un substrat de GaN depus pe safir cu straturi intermediare de AlN, AlGaN. Structura GaN/AlGaN/AlN/ $Al_2O_3$  a fost obținută, de asemenea, prin metoda HVPE, într-un singur proces tehnologic. Stratul de GaN a fost crescut la 950°C, fiind transparent, cu suprafața lucioasă, rezistența de suprafață mai mare de  $\sim 10 \text{ M}\Omega$ , concentrația purtătorilor de sarcină de cca  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Depunerea stratului de titan pe stratul de GaN a fost efectuată la 800°C timp de 20 de minute cu un consum de HCl de 18 smlpm. Sursa de titan era amplasată la 850°C în conducta precursorului. A fost obținut un strat de titan cu grosimea de 55 nm, cu rezistența de suprafață de 3  $\Omega/\square$ , concentrația purtătorilor de sarcină de  $4,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  și mobilitatea de 80  $\text{cm}^2/V \cdot s$ .

Exemplul 3

Obținerea unui strat de titan prin metoda HVPE pe un strat de GaN crescut pe safir,  $Al_2O_3$  (0001), cu straturi buferale de AlN/AlGaN, preparate prin metoda HVPE. Stratul de GaN este monocristalin, transparent, izolator, cu concentrația purtătorilor de sarcină de cca  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Sursa de titan era amplasată în reactor în conducta precursorului la 850°C. Stratul de titan a fost depus la 500°C timp de 20 min, fluxul de HCl fiind de 21 smlpm, dizolvat într-un flux de hidrogen de 200 smlpm. Am obținut un strat de titan cu o grosime de 0,22  $\mu m$ , rezistența de suprafață de 2,6  $\Omega/\square$ , concentrația purtătorilor de sarcină de  $1,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , mobilitatea de 90  $\text{cm}^2/V \cdot s$ .

Exemplul 4

Depunerea unui strat de titan la 700°C timp de 6 minute cu un consum de clorură de hidrogen de 14 smlpm în conducta precursorului, cu consumul total de hidrogen de 200 smlpm, pe un strat de nitrură de galiu crescut pe siliciu cu straturi intermediare de AlGaN, AlN (GaN/AlGaN/AlN/Si(111)), obținute de asemenea prin metoda HVPE. Stratul inițial de GaN este uniform pe toată suprafața substratului cu diametrul de 50 mm. Rezistența de suprafață a acestei structuri este de 11  $\Omega/\square$ . Sursa de titan era amplasată în reactor în conducta precursorului la 850°C. După depunere s-a obținut un strat de titan cu

rezistența de suprafață de  $\sim 5 \Omega/\square$ , grosimea de  $\sim 0,04 \mu\text{m}$ , mobilitatea și concentrația purtătorilor de sarcină, corespunzător, de  $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  și  $4,4\cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

Exemplul 5

- 5 Depunerea unui strat de titan la  $800^\circ\text{C}$  timp de 5 minute cu un consum de clorură de hidrogen de 14 smlpm diluat în fluxul total de hidrogen de 200 smlpm pe un strat de nitruură de galiu crescut pe siliciu cu straturi intermediare de AlGa<sub>N</sub>, AlN (Ga<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub>/AlN/Si(111)), preparate de asemenea prin metoda HVPE, într-un singur proces tehnologic. Sursa de titan era amplasată în reactor în conducta precursorului la  $850^\circ\text{C}$ . Stratul inițial de Ga<sub>N</sub> este uniform pe toată suprafața substratului cu diametrul de 50 mm. Rezistența de suprafață al acestei structuri este de  $7 \Omega/\square$ . După depunere s-a obținut un strat de titan cu rezistența de suprafață de  $3,5 \Omega/\square$ , grosimea de  $\sim 0,07 \mu\text{m}$ , concentrația și mobilitatea electronilor, corespunzător, de  $3,6\cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  și  $\sim 7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Culoarea stratului obținut a devenit aurie.
- 10

## (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Wipin Chawla, R. Jayaganthan, A. K. Chawla, Ramesh Chandra. Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate. Journal of materials processing technology, 2009, 209, p. 3444-3451
2. Juan Su, Raphael Boichot, Elisabeth Blancuet, Frederic Mercier, Michel Ponce. Chemical vapor deposition of titanium nitride thin films: kinetics and experiments. CrystEngCom, Royal Society of Chemistry, 2019, 21(26), p. 3974 - 3981

## (57) Revendicări:

Procedeu de obținere a straturilor de titan, care constă în depunerea titanului pe substraturi eterogene prin metoda reacției chimice de transport într-un reactor la presiunea de 5 mm H<sub>2</sub>O cu utilizarea hidrogenului în calitate de gaz de protecție și transport, în care titanul este transportat din spațiul sursei de un flux de clorură de hidrogen diluat în fluxul de hidrogen în cantitate de 7-10 % după volum, la temperatura sursei de titan de  $850^\circ\text{C}$ , depunerea straturilor se efectuează la temperatura de  $500\text{-}1000^\circ\text{C}$  pe substraturi eterogene, care sunt rotite de un flux gazos cu o viteză de 50 rpm, timp de 5-20 de minute.

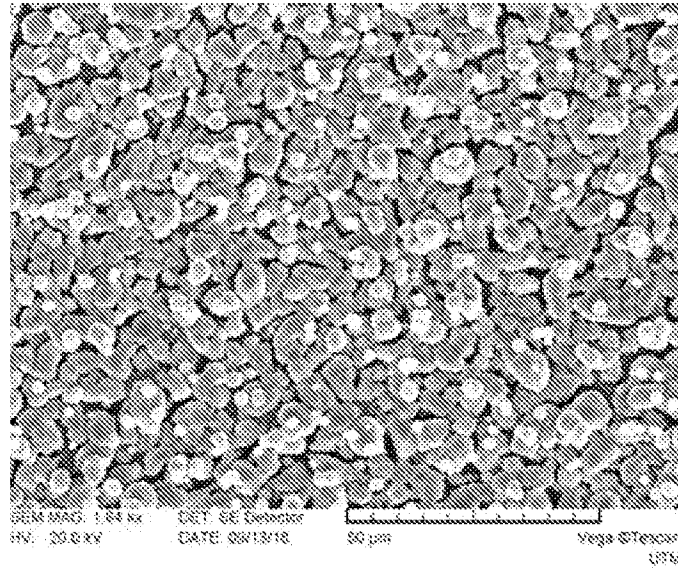


Fig. 1

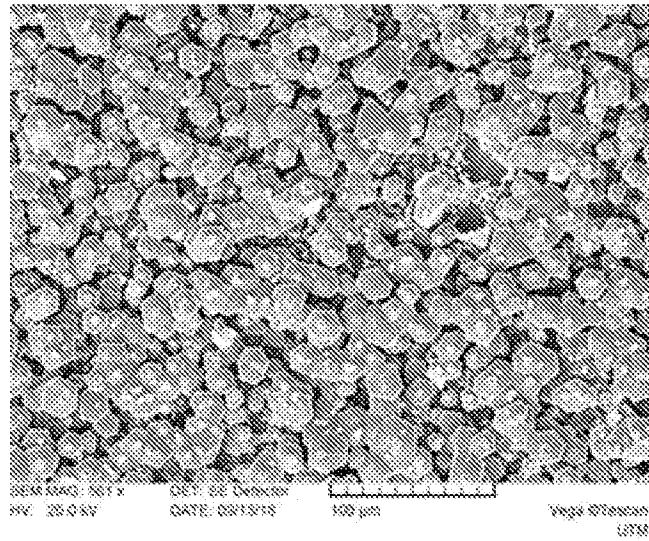


Fig. 2

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2023 0025		
(22) Data depozit: 2023.08.15		
(71) Solicitant: <b>INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</b>		
(54) Titlu: <b>Procedeu de obținere a straturilor de titan</b>		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) <b>Int.Cl:</b> <i>H01L 21/205</i> (2006.01) <i>H01L 21/28</i> (2006.01) <i>H01L 21/20</i> (2006.01) <i>C30B 25/02</i> (2006.01) <i>H01L 21/223</i> (2006.01) <i>C23C 16/44</i> (2006.01) <i>H01L 21/18</i> (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
<b>MD - Intern « Documentare Invenții »</b> (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stânga/dreapta): H01L 21/205, H01L 21/28, H01L 21/20, H01L 21/223, H01L 21/18, C30B 25/02, C23C 16/44 titan, clorură, hidrură, HVPE		
<b>"Worldwide" (Espacenet):</b> H01L21/205, H01L21/28, H01L21/20, H01L21/223, H01L21/18, C30B25/02, C23C16/44 titanium films, hydrogen chloride, chemical deposition, HVPE		
<b>EA, CIS (Eapatis):</b> H01L21/205, H01L21/28, H01L21/20, H01L21/223, H01L21/18, C30B25/02, C23C16/44 титановый слой, транспортн* реакц*, водород, хлористый водород		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
www.google.com www.ardi.wipo.int books.google.com Google Scholar		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Wipin Chawla, R. Jayaganthan, A. K. Chawla, Ramesh Chandra. Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate. Journal of materials processing technology, 2009, 209, p. 3444-3451	1
A, D, C	Juan Su, Raphael Boichot, Elisabeth Blancuet, Frederic Mercier, Michel Ponce. Chemical vapor deposition of	1

	titanium nitride thin films: kinetics and experiments. CrystEngCom, Royal Society of Chemistry, 2019, 21(26), p. 3974 - 3981	
A	MD 1740 Y 2024.01.31	1
A	Botnariuc Vasile, Cinic Boris, Koval Andrei, Gashin Peter A., Gorceac Leonid, Tiron Ștefan, Raevsky Simion. Study of GaN//Si layers treated in nitrogen or in vacuum at high temperatures. Conferința "International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics", Chișinău, Moldova, 12-16 septembrie 2016, p. 96, găsit în Internet la 11.11.2024, URL: < <a href="https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/80907">https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/80907</a> >	1
A	Raevsky Simion, Davîdov V., Zhilyaev Y., Gorceac Leonid, Botnariuc Vasile. Thin AlN films growth on Si (III) by hydride vapor phase epitaxy. Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2008, v. 7, nr. 4, p. 476-480, găsit în Internet la 13.11.2024, URL: < <a href="https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/3957">https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/3957</a> >	1
A	EP 0855452 A1 1998.07.29	1
A	US 6830820 B2 2004.12.14	1
A	US 6174805 B1 2001.01.16	1
A	US 6051286 A 2000.04.18	1

**\* categoriile speciale ale documentelor citate:**

<b>A</b> – document care definește stadiul anterior general	<b>T</b> – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	<b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării, 30.01.2025

Consultantă principală, GUȘAN Ala

Document semnat  
digital