



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00561**

(22) Data de depozit: **24/07/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/01/2016 BOPI nr. **1/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **PREDA NICOLETA-ROXANA,
CALEA GRIVIȚEI NR.152, ET.4, AP.18,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FLORICA CAMELIA-FLORINA,
STR.VARVORENILOR NR.11,
SAT GRĂDINILE, COMUNA GRĂDINILE,
OT, RO;**
• **ENCULESCU MARIA-MONICA,
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;**
• **ZGURA IRINA-IONELA, STR. BARNOVA
NR. 6, BL. M111C, SC. 1, ET.1, AP. 7,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SOCOL MARCELA, STR. FIZICIENILOR
NR. 19, BL. M2, AP. 2, MĂGURELE, IF, RO;**
• **EVANGHELIDIS ALEXANDRU IONUȚ,
CALEA VITAN NR. 211, BL. 30, AP. 22,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **COSTAS LILIANA-ANDREEA,
STR.VÎLCELE NR.9, AP.7, FOCȘANI, VN,
RO;**
• **OANCEA MIHAELA, STR.NOVACI NR.12,
BL.P 61, SC.1, ET.2, AP.7, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BUSUIOC CRISTINA, STR.PREVEDERII
NR.15, BL.A 12, SC.C, ET.6, AP.14,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;**
• **ENCULESCU IONUȚ-MARIUS,
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**R. C. PAWAR, J. S. SHAIKH,
A. V. MOHOLKAR, S. M. PAWAR, J. H.
KIM, J. Y. PATIL, S. S. SURYAVANSHI,
P. S. PATIL, "SURFACTANT ASSISTED
LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF
NANOCRYSTALLINE ZnO ANT ITS GAS
SENSING PROPERTIES", SENSORS AND
ACTUATORS B: CHEMICAL, VOL. 151,
PP. 212-218, 2010; US 9702054 B2**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE PRIN DEPUERARE CHIMICĂ
A UNOR FILME NANOSTRUCTURATE TIP REȚELE
FORMATE DIN STRUCTURI MONODISPERSE DE OXID
DE ZINC**



1 Invenția descrie un procedeu de obținere a unor filme nanostructurate tip rețele formate
din structuri monodisperse de oxid de zinc, prin depunere chimică, pentru aplicații în senzoriz-

3 tică, microfluidică, electronică și optoelectronică.
Unul dintre factorii cheie din domeniul nanotehnologiei îl reprezintă modelarea unor filme
5 semiconductoare, formate din structuri cu dimensiune și morfologie controlate. Acești doi
parametri (mărimea și forma structurilor) sunt foarte importanți în determinarea proprietăților și,
7 implicit, a aplicațiilor acestor filme nanostructurate în diferite domenii, prin integrarea lor în
dispozitive incluse în aparatura electronică folosită în viața de zi cu zi (televizoare, telefoane
9 inteligente, calculatoare personale portabile etc.). Din acest motiv, în momentul actual, interesul
pentru găsirea unor metode eficiente de obținere a unor filme semiconductoare nanostructurate,
11 formate din structuri monodisperse din punct de vedere dimensional, pentru aplicații în domenii
precum senzorială, microfluidică, electronică și optoelectronică, s-a intensificat. În general,
13 realizarea dispozitivelor pentru astfel de aplicații implică două etape de preparare: una privind
depunerea filmelor semiconductoare, și una privind obținerea electrozilor metalici necesari în
15 evaluarea proprietăților electrice. Una dintre metodele de depunere folosite pentru obținerea
unor filme semiconductoare (ZnO, CdS, ZnSe etc.) nanostructurate, pentru aplicații în domeniile
17 menționate, constă în depunerea în baie chimică, cunoscută și sub denumirile de creștere din
soluție, sau depunere din soluție apoasă, tehnica bazându-se pe o reacție chimică controlată,
19 pentru depunerea unui film subțire prin precipitare. Utilizarea unor reactivi accesibili și a unor
temperaturi de lucru scăzute (temperaturi mai mici de 100°C) în timpul preparării filmelor
21 reprezintă principalele avantaje ale tehnicii de depunere în baie chimică, comparativ cu alte
metode, precum depunerea chimică din faza de vapori, epitaxia în fascicul molecular,
23 evaporarea termică, piroliza prin pulverizare. Un alt avantaj al metodei constă în faptul că în
acest tip de depunere chimică controlul asupra grosimii filmului nanostructurat și al vitezei de
25 depunere, control obținut prin varierea unor parametri de reacție (temperatura de depunere,
concentrația reactanților etc.), se combină sinergetic cu capacitatea metodei de a acoperi cu
27 film suprafețe mari într-un proces reproductibil și cu costuri scăzute. De asemenea, trebuie
menționat faptul că, folosind această tehnică de depunere, materialele semiconductoare pot fi
29 depuse sub formă de filme pe substraturi diferite (sticlă, cuarț, siliciu etc.), în funcție de aplicația
dorită. În ceea ce privește depunerea electrozilor metalici, un parametru important ce
31 influențează acuratețea măsurărilor electrice îi reprezintă forma electrozilor, de obicei fiind
preferată forma interdigitată obținută prin fotolitografie, o tehnică simplă (implică numai folosirea
33 luminii ultraviolete) și foarte eficientă (timp relativ scăzut). Deoarece în mod uzual depunerea
electrozilor metalici interdigați are loc peste filmul semiconductor, o suprafață mare din acesta
35 devine inutilizabilă, ducând la o scădere a performanței materialului în diferite aplicații (de
exemplu: suprafața semiconductoare acoperită cu metal nu mai este sensibilă la expunerea
37 într-o atmosferă de vapori de compuși chimici volatili, necesară în aplicația de tip senzor).

Procedeu de obținere prin depunere chimică a unor filme nanostructurate de oxid de
39 zinc a fost descris în brevetul lui Ulmer [**K. Ulmer, G. Hinch, Patterned chemical bath
deposition of a textured thin film from a printed seed layer US 8043889 B1, 2011**]. Alte
41 brevete importante privind prepararea prin metode chimice a unor structuri de oxid de zinc
monodisperse din punct de vedere dimensional sunt cele ale lui Chow (**B. Y. Chow, J. Joo, M.
43 Prakash, Methods and apparatus for control hydrothermal nanowire synthesis US
0143464 A1, 2011; B. Y. Chow, J. Joo, M. Prakash, Methods and apparatus for control
45 hydrothermal nanowire synthesis US 8367435 B2, 2013**). Lui Lokhande îi aparține un studiu
academic cuprinzător privind depunerea în baie chimică a filmelor semiconductoare
47 nanostructurate (**S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, O.-S. Joo, C. D. Lokhande, Recent
status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, Current
49 Applied Physics 11 (2011) 117**).

Scopul invenției din prezenta cerere este de a îmbunătăți performanțele filmelor nanostructurate de oxid de zinc prin depunere chimică, folosind reactivi ieftini și temperaturi de depunere scăzute, a unor filme tip rețele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete de siliciu având pe suprafața lor electrozii metalici interdigitați cu forme predefinite, electrozi obținuți, în prealabil, prin fotolitografie. În acest mod, întreaga suprafață a filmelor nanostructurate de oxid de zinc poate fi utilizată pentru aplicații diferite. Astfel, prin intermediul măsurărilor electrice s-a pus în evidență utilizarea unor astfel de structuri semiconductoare pentru detectarea vaporilor de amoniac. De asemenea, folosind măsurători ale unghiului de contact și ale unghiului de rostogolire a picăturilor de apă, s-a evidențiat utilitatea unor astfel de suprafețe semiconductoare superhidrofobe, caracterizate de o aderență mare la suprafață a picăturilor pentru aplicații în transportul microfluidelor. În plus, față de alte procedee raportate, privind sinteza filmelor nanostructurate de ZnO [R. C. Pawar, J. S. Shaikh, A. V. Moholkar, S. M. Pawar, J. H. Kim, J. Y. Patil, S. S. Suryavanshi, P. S. Patil, **Sensors and Actuators B: Chemical** 151 (2010) 212; J. J. Richardson, E. C. O'Hara, D. Estrada, **Solution deposition method for forming metal oxide and metal hydroxide layer**, US 10106909 B2, 2018], invenția mai prezintă și avantajul de a nu folosi substraturi însămânțate cu germeni cristalini de ZnO în depunerea chimică a filmelor nanostructurate de ZnO. Trebuie subliniat faptul că prepararea substraturilor însămânțate cu germeni cristalini de ZnO implică alți reactanți chimici față de cei utilizați în depunerea chimică propriu-zisă, și tratamente termice la temperaturi ridicate, uzual câteva sute de grade, pentru obținerea unei cristalinități bune a germenilor de ZnO. Astfel, acest pas suplimentar de obținere a unui substrat însămânțat cu germeni cristalini de ZnO conduce la timpi de procesare mai lungi, și costuri aferente procedurii mai mari. Un alt avantaj al invenției este dat de utilizarea tehnicii litografice, care duce la exploatarea eficientă a proprietăților filmului nanostructurat de ZnO, adică suprafața activă mare ce permite reducerea dimensiunilor unui senzor, fără pierderi de performanță. În același timp, depunerea filmului de ZnO direct pe electrozii metalici interdigitați asigură un contact electric bun, și elimină nevoia de pași suplimentari de contactare, ce pot deteriora stratul semiconductor, sau pot crea structuri adiționale având ca rezultat mărirea necesarului de spațiu în cadrul unui microdispozitiv.

În continuare este prezentat un exemplu ilustrativ pentru invenție. În fig. 1 este redată o schemă a procedurii de depunere chimică a filmelor nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse tip baghete de ZnO pe substraturi de Si/SiO₂ având electrozi metalici interdigitați. Astfel, prima etapă presupune obținerea prin fotolitografie a electrozilor metalici interdigitați pe substratul de Si/SiO₂. Metoda constă în folosirea succesivă a unor pași de tratament termic, iluminare cu radiație ultravioletă și developare, și are ca rezultat obținerea unor suprafețe micronice predefinite pe substratul de Si/SiO₂. Acestea sunt acoperite, ulterior, cu un strat format din două filme metalice Ti/Au. Inițial este depus prin pulverizare catodică filmul de titan (grosime = 10 nm), peste acesta fiind depus prin evaporare termică în vid filmul de aur (grosime = 100 nm). Filmul subțire de titan are rolul de a asigura o aderență mai bună a stratului de aur la substratul de Si/SiO₂. Ulterior, substratul de Si/SiO₂ având electrozi metalici interdigitați este imersat într-o soluție apoasă conținând cei doi reactanți, azotat de zinc și hexametilentetraamină, folosiți în sinteza chimică a ZnO. A doua etapă constă în depunerea chimică a filmului nanostructurat tip rețea format din structuri monodisperse de ZnO. Depunerea chimică a filmului nanostructurat de ZnO are loc în urma reacției chimice dintre azotatul de zinc și hexametilentetraamină, și implică următorii parametri de depunere: molarități egale ale componentilor (0,05, 0,1 sau 0,2 mM), timp de reacție de 3 h și temperatura de reacție de 70...80°C. Trebuie subliniat faptul că depunerea are loc direct pe substraturi de Si/SiO₂ având electrozi metalici interdigitați, în absența unui substrat însămânțat, și fără a folosi alți compuși chimici în afara celor doi reactanți, azotat de zinc și hexametilentetraamină. În fig. 2

sunt prezentate imaginile fotografice ale plachetelor de siliciu conținând electrozi metalici interdigitați înainte (a) și după (b, c, d) procesul de depunere a filmelor de ZnO. În fig. 3 sunt prezentate imaginile de microscopie optică (a, b) și de microscopie electronică de baleiaj (c, d) ale electrozilor metalici interdigitați cu suprafețe micronice predefinite înainte (a, c) și după (b, d) depunerea chimică a filmelor nanostructurate tip rețele de ZnO. În fig. 4 sunt prezentate imaginile de microscopie electronică de baleiaj (a, b, c) ale filmelor nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse tip baghete de ZnO, caracterizate de dimensiuni (diametru și lungime) diferite: (350 nm, 3,5 μ m) (a), (250 nm, 2,5 μ m) (b) și (150 nm, 1,5 μ m) (c). Utilitatea integrării unor astfel de structuri de ZnO în dispozitive pentru aplicații mai ales în domenii precum detecția vaporilor de amoniac sau transportul microfluidelor sunt ilustrate semnificativ de fig. 5 și, respectiv, fig. 6. Astfel, în fig. 5 este evidențiată variația caracteristicii curent-tensiune (a) și a dependenței rezistență-timp de expunere (b) în atmosfera de vapori de amoniac a unor astfel de rețele formate din structuri monodisperse de ZnO depuse pe electrozi metalici interdigitați. Depunerea chimică a filmelor nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de ZnO pe plachetele de siliciu având electrozi metalici interdigitați permite investigarea proprietăților electrice ale acestora fără a mai fi necesare etape suplimentare de contactare pentru închiderea circuitului electric, deoarece structurile de ZnO formează diferite joncțiuni între electrozi, acesta fiind avantajul îmbinării unor metode chimice de depunere cu tehnici de litografie. Fig. 6 furnizează dovada de netăgăduit că aceste rețele cu structuri monodisperse de ZnO conferă suprafeței pe care sunt depuse superhidrofobicitate (a) și o aderență excepțională a picăturilor de apă (b). Trebuie menționat faptul că această aderență deosebită, proprietate necesară în cazul suprafețelor ce se doresc a fi utilizate în transportul microfluidelor, se păstrează chiar dacă proba este rotită la un unghi de 180°. Depunerea chimică a filmelor nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de ZnO pe plachetele de siliciu având electrozi metalici interdigitați are ca rezultat depunerea structurilor de ZnO pe o direcție paralelă cu substratul, un volum mare de aer fiind prins între aceste structuri. Ansamblul format de structurile de ZnO și volumul de aer încorporat între ele este răspunzător de proprietățile de udare ale acestora: superhidrofobicitatea și aderența picăturilor de apă, chiar și atunci când proba este rotită la un unghi de 180°.

Avantajul principal al depunerii chimice al filmelor nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete de siliciu având electrozi metalici interdigitați cu suprafețe micronice predefinite constă în faptul că prin modificarea parametrilor experimentali se poate obține un control ridicat asupra dimensiunii și densității structurilor de oxid de zinc și, implicit, o modelare a proprietăților morfologice, optice, electrice și de udare ale acestor structuri în acord cu dispozitivele în care se doresc a fi integrate pentru utilizarea în aplicații diferite.

1. Procedeu de obținere a filmelor nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete de siliciu având electrozi metalici interdigitați cu suprafețe micronice predefinite, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:
 - i) obținerea electrozilor alcătuiți dintr-un strat metalic de Ti/Au pe substraturi de Si/SiO₂ utilizând metoda fotolitografiei, și imersarea acestora într-o soluție apoasă care conține reactanții, azotat de zinc și hexametilentetraamină; și
 - ii) depunerea chimică a filmului nanostructurat de oxid de zinc în urma reacției dintre azotatul de zinc și hexametilentetraamină utilizând ca parametri de depunere: molarități egale ale componentilor ale dintre 0,05, 0,1 sau 0,2 mM, timp de reacție de 3 h și temperatură de reacție de 70...80°C, depunerea având loc direct pe substraturile de Si/SiO₂ cu electrozi metalici interdigitați.
2. Filme nanostructurate de tip rețele obținute prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** sunt formate dintr-un substrat de Si/SiO₂ pe care se depun electrozii metalici prin fotolitografie, și structuri monodisperse de ZnO de tip rețele.
3. Filme nanostructurate, conform revendicării 2, **caracterizate prin aceea că** pot fi utilizate pentru a detecta, indirect, vaporii de amoniac prezenți în atmosferă, prin modificarea proprietăților electrice ale acestora, și în transportul microfluidelor, datorită proprietăților superhidrofobe și de udare ale filmelor nanostructurate.

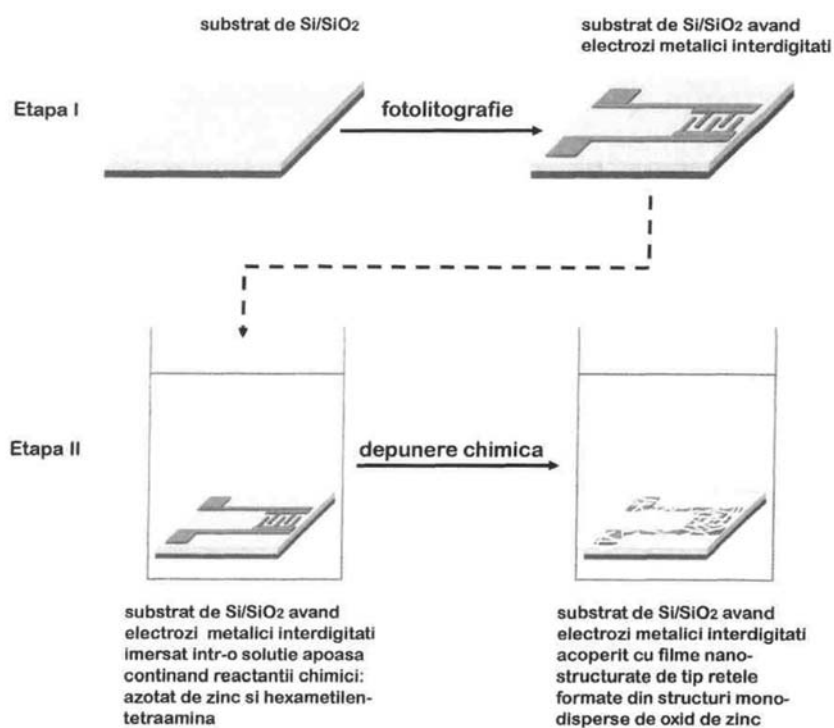


Fig. 1

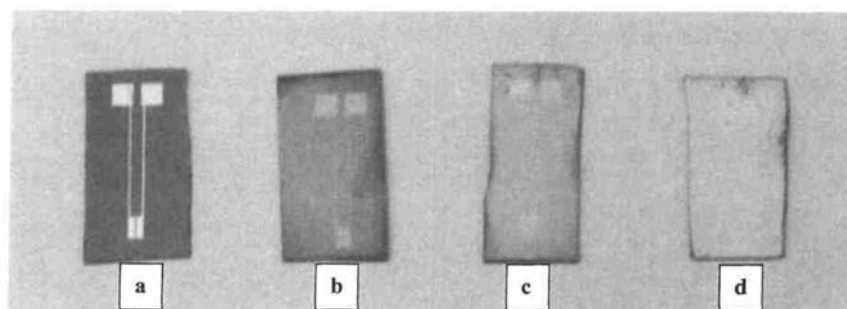


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C23C 18/16 (2006.01),

H01L 21/02 (2006.01)

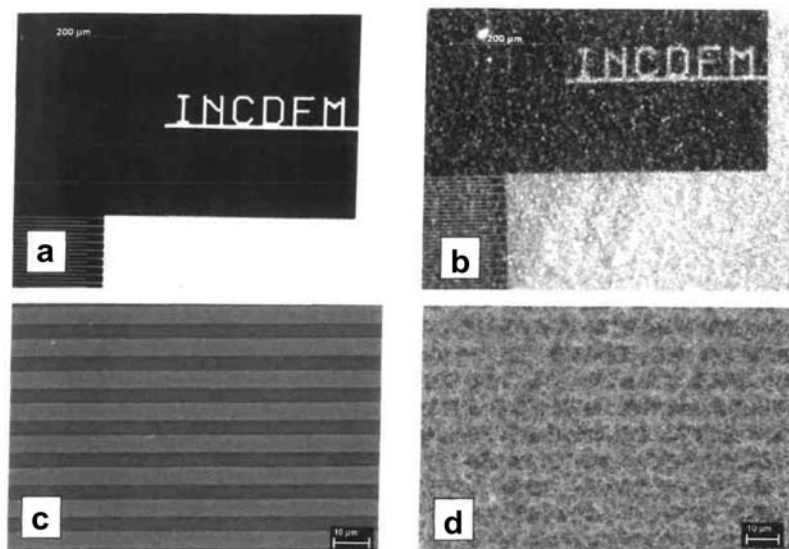


Fig. 3

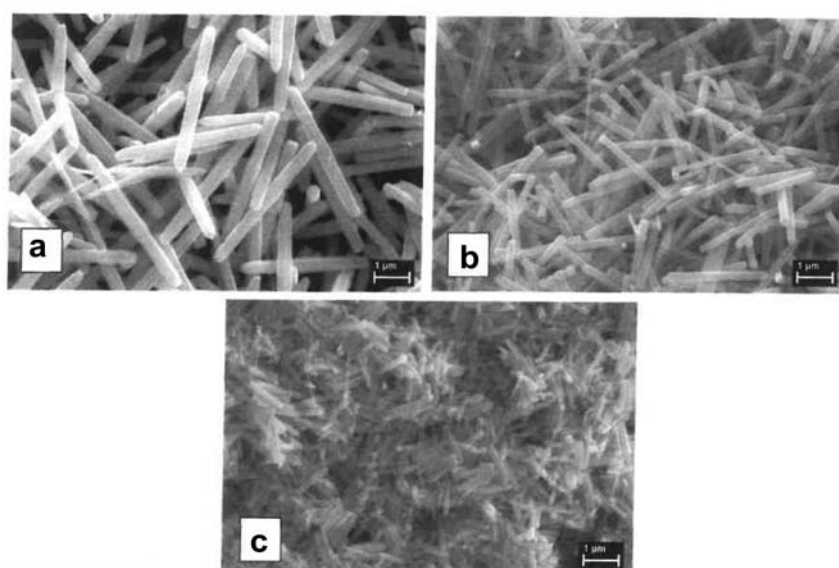


Fig. 4

(51) Int.Cl.

C23C 18/16 (2006.01),

H01L 21/02 (2006.01)

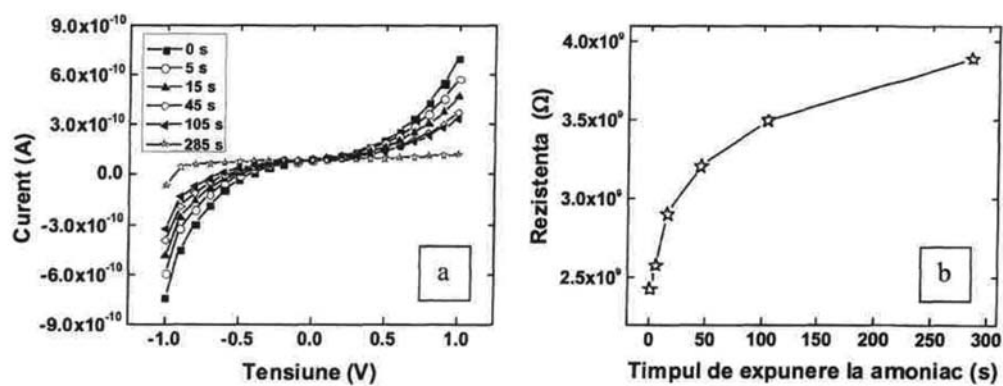


Fig. 5

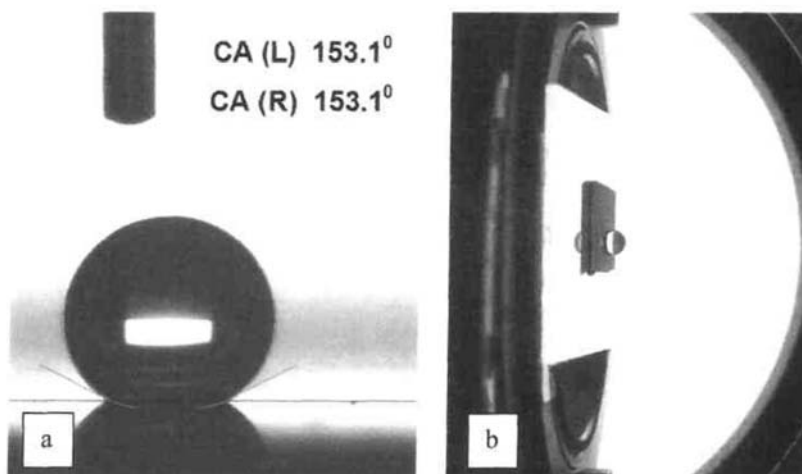


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 262/2020