



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **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;**
• **EVANCHELIDIS 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**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme nanostructurate tip rețele, formate din structuri monodisperse de oxid de zinc prin depunere chimică pentru aplicații în senzorială, pentru detecția vaporilor de amoniac, microfluidică, electronică și optoelectronică. Procedeu conform invenției constă în depunerea pe plachete de siliciu conținând electrozi metalici interdigitati cu suprafețe micronice predefinite, preparate prin metoda clasică a fotolitografiei și acoperite ulterior

cu un strat metalic de Ti/Au, printr-o reacție chimică dintre azotatul de zinc și hexametilentetraamină, cu molarități egale ale componentilor = 0,05, 0,1 și 0,2 mM, la temperaturi de reacție scăzute, cuprinse între 70 și 80°C, a unor filme tip rețele, formate din structuri monodisperse dimensional de ZnO.

Revendicări: 3
Figuri: 5

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).





DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE

Titlu:

Procedeu de obtinere prin depunere chimica a unor filme nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc

Elaborat de:

Nicoleta Preda, Camelia Florica, Monica Enculescu, Irina Zgura, Marcela Socol, Alexandru Evanghelidis, Andreea Costas, Mihaela Oancea, Cristina Busuioc, Elena Matei, Ionut Enculescu

Invenția descrie un procedeu de obtinere a unor filme nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc prin depunere chimică pentru aplicații în senzorială, microfluidică, electronică și optoelectronică.

Unul dintre factorii cheie din domeniul nanotehnologiei îl reprezintă modelarea unor filme semiconductoare formate din structuri cu dimensiune și morfologie controlată. Acești doi parametri (mărimea și forma structurilor) sunt foarte importanți în determinarea proprietăților și implicit a aplicațiilor acestor filme nanostructurate în diferite domenii prin integrarea lor în dispozitive incluse în aparatură electronică folosită în viața de zi cu zi (televizoare, telefoane inteligente, calculatoare personale portabile, etc.). Din acest motiv, în momentul actual, interesul pentru găsirea unor metode eficiente de obtinere a unor filme semiconductoare nanostructurate formate din structuri monodisperse dimensional pentru aplicații în domenii precum senzorială, microfluidică, electronică și optoelectronică s-a intensificat. În general, realizarea dispozitivelor pentru astfel de aplicații implică două etape de preparare: una privind depunerea filmelor semiconductoare și una privind obținerea

electrozilor metalici necesari in evaluarea proprietatilor electrice. Una dintre metodele de depunere folosite pentru obtinerea unor filme semiconductoare (ZnO, CdS, ZnSe, etc.) nanostructurate pentru aplicatii in domeniile mentionate o reprezinta metoda depunerii in baie chimica cunoscuta si sub denumirile de crestere din solutie sau depunere din solutie apoasa, tehnica bazandu-se pe o reactie chimica controlata pentru depunerea unui film subtire prin precipitare. Utilizarea in timpul prepararii filmelor a unor reactivi accesibili si a unor temperaturi de lucru scazute (temperaturi mai mici de 100⁰C) reprezinta principalele avantaje ale tehnicii de depunere in baie chimica comparativ cu alte metode (de exemplu: depunere chimica din faza de vapori, epitaxie in fascicul molecular, evaporare termica, piroliza prin pulverizare). Un alt avantaj al metodei consta in faptul ca in acest tip de depunere chimica, controlul grosimii filmului nanostructurat si al vitezei de depunere prin varierea unor parametrii de reactie (temperatura de depunere, concentratia reactantilor, etc.) se combina sinergetic cu capacitatea metodei de a acoperi cu film suprafete mari intr-un proces reproductibil si cu costuri scazute. De asemenea, trebuie mentionat faptul ca, folosind aceasta tehnica de depunere, materialele semiconductoare pot fi depuse sub forma de filme pe diferite substraturi (sticla, quart, siliciu, etc.) in functie de aplicatia dorita. In ceea ce priveste depunerea electrozilor metalici, un parametru important ce influenteaza acuratetea masuratorilor electrice il reprezinta forma electrozilor, de obicei fiind preferata forma interdigitata obtinuta prin fotolitografie, o tehnica simpla (implica numai folosirea luminii ultraviolete) si foarte eficienta (timp relativ scazut). Deoarece in mod uzual, depunerea electrozilor metalici interdigitati are loc peste filmul semiconductor, o suprafata mare din acesta devine inutilizabila si implicit ducand la o scadere a performantei materialului in diferite aplicatii (de exemplu: suprafata semiconductoare acoperita cu metal nu mai este sensibila la expunerea intr-o atmosfera de vapori de compusi chimici volatili necesara in aplicatia de tip senzor).

Procedeul de obtinere prin depunere chimica a unor filme nanostructurate de oxid de zinc a fost descris in patentul 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 patente importante privind prepararea prin metode chimica a unor structuri de oxid de zinc monodisperse dimensional sunt cele ale lui Chow (B. Y. Chow, J. Joo, M. 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 hydrothermal nanowire synthesis US 8367435 B2, 2013). Lui Lokhande ii apartine un studiu academic cuprinzator privind depunerea in baie chimica a filmelor semiconductoare 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 Applied Physics* 11 (2011) 117).

Scopul inventiei din prezenta cerere este de a imbunatati performatele filmelor nanostructurate de oxid de zinc prin depunerea chimica folosind reactivi ieftini si temperaturi de depunere scazute a unor filme tip retele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete de siliciu avand pe suprafata lor electrozii metalici interdigitati cu forme predefinite obtinuti, in prealabil, prin fotolitografie. In acest fel, intreaga suprafata a filmelor nanostructurate de oxid de zinc poate fi utilizata pentru diferite aplicatii. Astfel, prin intermediul masuratorilor electrice s-a pus in evidenta utilizarea unor astfel de structuri semiconductoare pentru detectia vaporilor de amoniac. De asemenea, folosind masuratori ale unghiului de contact si ale unghiului de rostogolire a picaturilor de apa s-a evidentiat utilitatea unor astfel de suprafete semiconductoare superhidrofobe caracterizate de o aderenza mare la suprafata a picaturilor pentru aplicatii in transportul microfluidelor.

In continuare este prezentat un exemplu ilustrativ pentru inventie. Prima etapa a presupus obtinerea prin fotolitografie a electrozilor metalici interdigitati pe plachetele de siliciu. Metoda consta in folosirea succesiva a unor pasi de tratament termic, iluminare cu radiatie ultravioleta si dezvoltare si are ca rezultat obtinerea unor suprafete micronice predefinite pe substratul de Si/SiO₂. Acestea sunt acoperite, ulterior, cu un strat format din 2 filme metalice Ti/Au. Initial a fost depus prin pulverizare catodica filmul de titan (grosime = 10 nm), peste acesta fiind depus prin evaporare termica in vid filmul de aur (grosime = 100 nm). Filmul subtire de titan are rolul de a asigura o aderenza mai buna a stratului de aur la substratul de Si/SiO₂. A doua etapa a constat in depunerea chimica, folosind ca reactanti azotat de zinc si hexametilentetraamina (molaritati egale ale componentilor = 0.05, 0.1 si 0.2 mM) si temperaturi de reactie de 70⁰C-80⁰C, a filmelor nanostructurate de tip retele formate din structuri monodisperse dimensional de ZnO pe plachetele de siliciu continand electrozi metalici interdigitati. In figura 1 sunt prezentate imaginile fotografice ale plachetelor de siliciu continand electrozi metalici interdigitati inainte (a) si dupa (b, c, d) procesul de depunere al filmelor de ZnO. In figura 2 sunt prezentate imaginile de microscopie optica (a, b) si de microscopie electronica de baleiaj (c, d) ale electrozilor metalici interdigitati cu suprafete micronice predefinite inainte (a, c) si dupa (b, d) depunerea chimica a filmelor nanostructurate tip retele de ZnO. In figura 3 sunt prezentate imaginile de microscopie electronica de baleiaj (a, b, c) ale filmelor nanostructurate tip retele formate din structuri monodisperse tip baghete de ZnO caracterizate de dimensiuni (diametru si lungime) diferite: (350 nm, 3.5 μm) (a), (250 nm, 2.5 μm) (b) si (150 nm, 1.5 μm) (c). Utilitatea integrarii unor astfel de structuri de ZnO in

dispozitive pentru aplicatii mai ales in domenii precum detectia vaporilor de amoniac sau transportul microfluidelor sunt ilustrate semnificativ de figura 4 si respectiv figura 5. Astfel, in figura 4 este evidentiata variatia caracteristicii curent-tensiune (a) si a dependentei rezistenta-timp de expunere (b) in atmosfera de vapori de amoniac a unor astfel de retele formate din structuri monodisperse de ZnO depuse pe electrozi metalici interdigitati. Figura 5 furnizeaza dovada de netagaduit ca aceste retele cu structuri monodisperse de ZnO confera suprafetei pe care sunt depuse superhidrofobicitate (a) si o aderenza exceptionala a picaturilor de apa (b). Trebuie mentionat faptul ca aceasta aderenza deosebita, proprietate necesara in cazul suprafetelor ce se doresc a fi utilizate in transportul microfluidelor, se pastreaza chiar daca proba este rotita la un unghi de 180° .

Avantajul principal al depunerii chimice a filmelor nanostructurate tip retele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete continand electrozi metalici interdigitati cu suprafete micronice predefinite consta in faptul ca prin modificarea parametrilor experimentali se poate obtine un control ridicat asupra dimensiunii si densitatii structurilor de oxid de zinc si implicit o modelare a proprietatilor morfologice, optice, electrice si de udare ale acestor structuri in acord cu dispozitivele in care se doresc a fi integrate pentru utilizarea in diferite aplicatii.

Revendicari

1. Procedeu de obtinere a filmelor nanostructurate tip retele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete de siliciu continand electrozi metalici interdigitati cu suprafete micronice predefinite preparate prin metoda clasica a fotolitografiei si acoperite ulterior cu un strat metalic de Ti/Au, in depunerea chimica fiind utilizati reactivi ieftini (azotat de zinc si hexametilentetraamina, cu molaritati egale ale componentilor = 0.05, 0.1 si 0.2 mM) si temperaturi de reactie scazute (70°C - 80°C).
2. Procedeu de obtinere prin depunere chimica a filmelor nanostructurate tip retele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete de siliciu continand electrozi metalici interdigitati conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca aceste structuri pot detecta (indirect, prin modificarea proprietatilor electrice) prezenta in atmosfera a vaporilor de amoniac.
3. Procedeu de obtinere prin depunere chimica a filmelor nanostructurate tip retele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc pe plachete de siliciu continand electrozi metalici interdigitati conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca aceste structuri confera suprafetei acoperite proprietati superhidrofobe si o aderență foarte mare a picaturilor de apa, proprietati necesare in diferite domenii aplicative, precum transportul microfluidelor.

Magurele, 17 iulie 2014

FIGURI EXPLICATIVE PENTRU INVENTIE:

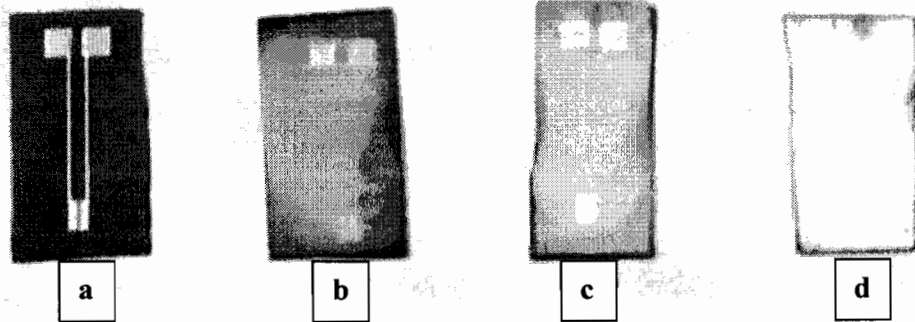


Figura 1. Imaginile fotografice ale plachetelor de siliciu continand electrozi metalici interdigitati utilizate pentru depunerea chimica a filmelor de ZnO: inainte (a) si dupa (b, c, d) procesul de depunere, folosind molaritati ale componentilor diferite.

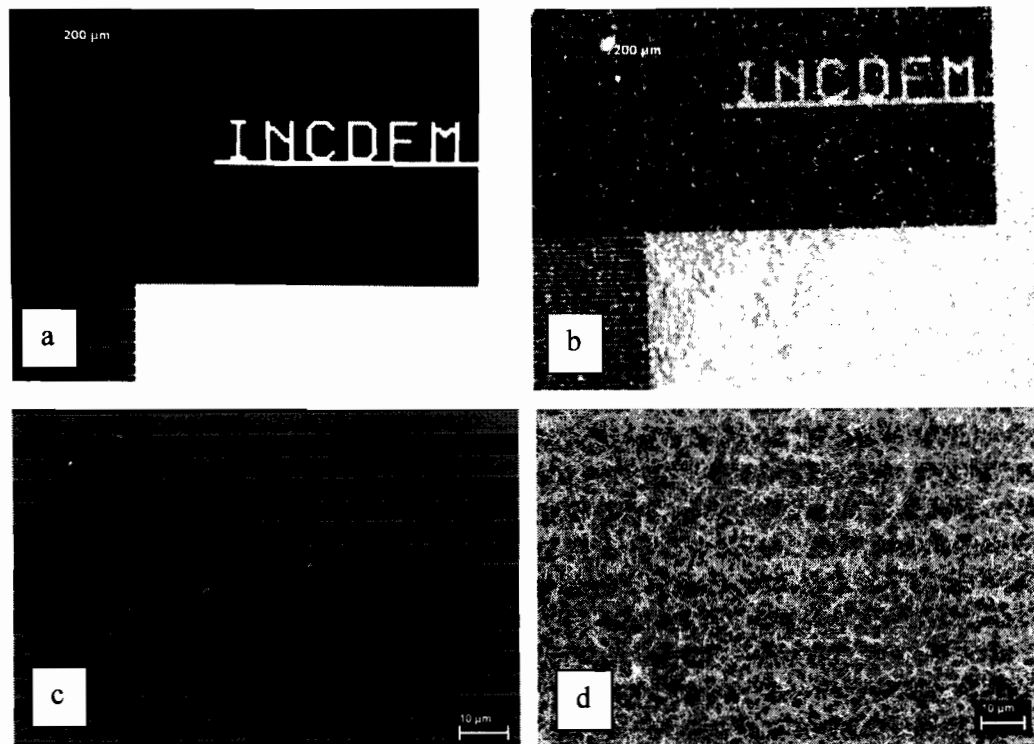


Figura 2. Imaginile de microscopie optica (a, b) si de microscopie electronica de baleiaj (c, d) ale electrozilor metalici interdigitati cu suprafete micronice predefinite utilizate pentru depunerea chimica a filmelor nanostructurate tip rețele de ZnO: inainte (a, c) si dupa (b, d) procesul de depunere.

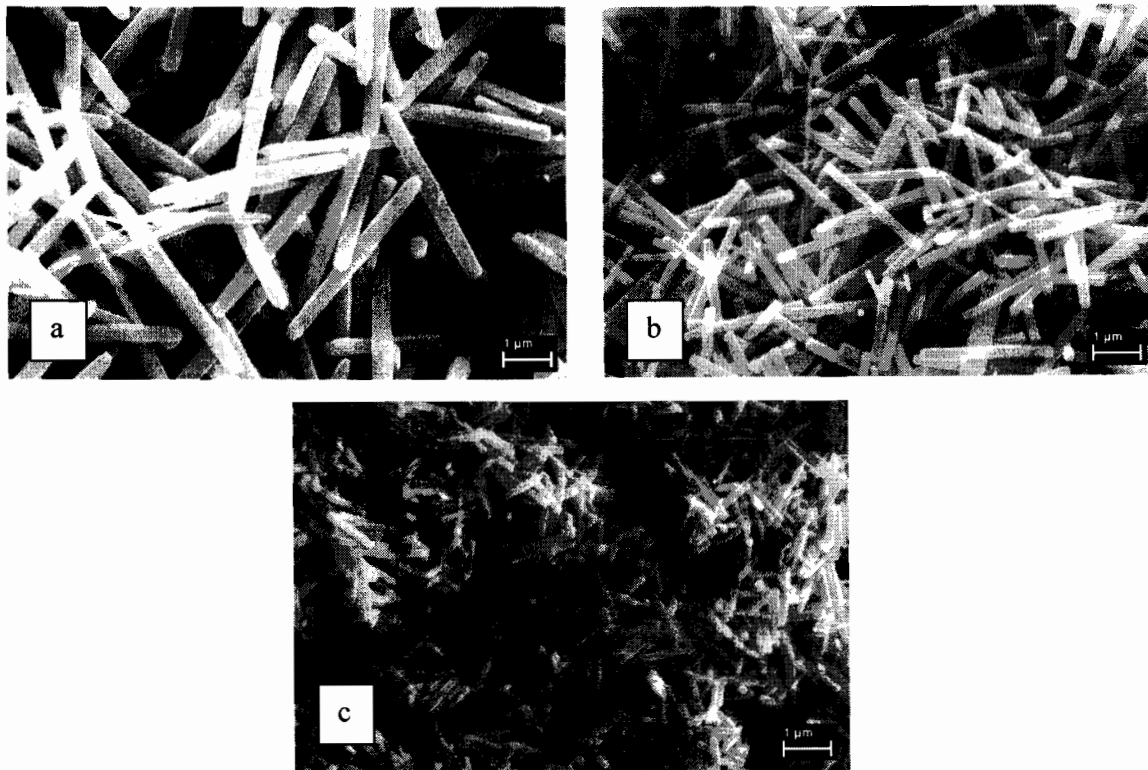


Figura 3. Imaginile de microscopie electronica de baleiaj (a, b, c) ale filmelor nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de ZnO, depuse la molarități ale componentilor diferite.

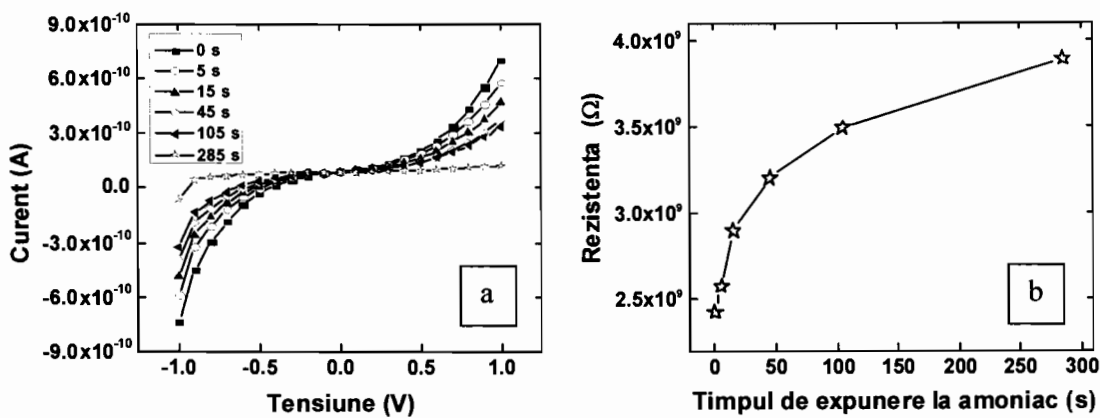


Figura 4. Grafice reprezentand caracteristicile curent-tensiune pentru filmele nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de ZnO expuse in atmosfera de vapori de amoniac la intervale de timp diferite (a) si variatia rezistentei acestora cu timpul de expunere la vapori de amoniac (b) calculate pentru tensiunea cu valoarea U=0.4 V.

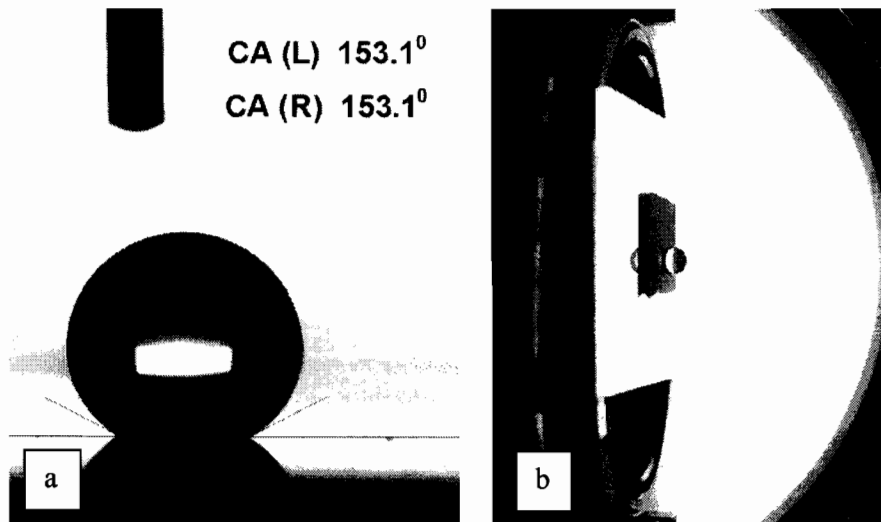


Figura 5. Imaginea de microscopie optica si valoarea unghiului de contact (a) si imaginea fotografica ortoscopica (proba rotita la un unghi de 90°) (b) ale picaturilor de apa pe o proba continand un film nanostructurat tip retea formata din structuri monodisperse de ZnO.