



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00562**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

(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:
• **FLORICA CAMELIA-FLORINA,
STR.VARVORENILOR NR.11,
SAT GRĂDINILE, COMUNA GRĂDINILE,
OT, RO;**
• **PREDA NICOLETA- ROXANA,
CALEA GRIVIȚEI NR.152, ET.4, AP.18,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ENCULESCU MARIA- MONICA,
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, 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:
JP 2005150504 (A); JPS 57115887 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR STRUCTURI
MICRONICE DE OXID DE ZINC PRIN DEPUNERE
AUTOCATALITICĂ PE ARII PREDEFINITE**



RO 130857 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor structuri micronice de oxid de zinc
2 prin depunere autocatalitică pe arii predefinite, pentru aplicații în senzorică, electronică și
3 optoelectronică.

4 În momentul actual, unul dintre factorii cheie în utilizarea dispozitivelor de tip senzor sau
5 a dispozitivelor optoelectronice incluse în aparatura electronică folosită în viața de zi cu zi
6 (calculatoare personale portabile, televizoare, telefoane inteligente, etc.) îl reprezintă miniaturi-
7 zarea acestor dispozitive, bazate în general pe structuri semiconductoare cu dimensiuni
8 micronice obținute pe arii predefinite. Din acest motiv, în ultimii ani, s-a intensificat interesul
9 pentru găsirea unor metode eficiente de obținere a unor astfel de structuri semiconductoare,
10 care să îmbine sinergic gradul ridicat de control al parametrilor implicați în etapa de preparare
11 (temperatura de depunere, tipul reactanților, etc.) și capacitatea metodei de a acoperi cu aceste
12 structuri zone mari, într-un proces reproductibil și cu costuri scăzute. Uzual, obținerea unor
13 astfel de arii predefinite micronice acoperite cu structuri semiconductoare presupune îmbinarea
14 a două tipuri de tehnici: una de predefinire a suprafețelor de interes (fotolitografie, litografie cu
15 electroni, etc.) și alta de depunere a structurilor semiconductoare (depunere autocatalitică,
16 electrodepunere, depunere chimică din stare de vapori, etc.). Din prima categorie de metode,
17 fotolitografia este o tehnică simplă (implică numai folosirea luminii ultraviolete) și foarte eficientă
18 (timp relativ scăzut) pentru obținerea unor suprafețe mari cu arii micronice predefinite.

19 Din a doua categorie de metode, depunerea autocatalitică este o tehnică versatilă
20 prezentând următoarele avantaje: i) implică costuri scăzute, ii) nu necesită instrumente
21 sofisticate și reactivi rari, iii) temperaturile de lucru sunt scăzute (temperaturi mai mici de
22 100°C). În mod obișnuit, metoda autocatalitică presupune depunerea pe suprafața ce se dorește
23 a fi acoperită a unui strat metalic-catalizator (aur, argint, paladiu) necesar acoperirii uniforme
24 cu nucleii din materialul ce se dorește a fi depus, ulterior acești nucleii fiind responsabili de
25 creșterea, în regim autocatalitic, a structurilor metalice (Cu, Ni) sau semiconductoare (ZnO). În
26 etapa de depunere a stratului-catalizator pot fi folosite metode precum pulverizarea catodică,
27 evaporarea termică sau depunerea din soluție. Principala problemă a depunerii din soluție
28 constă în formarea unor agregate de coloizi metalici, la aceasta putându-se adăuga și un
29 proces de instabilitate chimică (tendința mare de oxidare). Principalul avantaj al metodelor fizice
30 de depunere a stratului metalic - catalizator îl constituie obținerea unui strat uniform cu grosime
31 controlată. Calitatea ariilor predefinite acoperite cu stratul metalic-catalizator influențează în
32 mod direct depunerea autocatalitică a metalului sau a semiconductorului pe suprafața acestora
33 și implicit performanțele dispozitivului obținut în diferite aplicații, de exemplu sensibilitatea la
34 detecția vaporilor de compuși volatili, precum amoniacul.

35 Procedeu de obținere prin depunere autocatalitică al unui rezistor de tip film metalic a
36 fost descris în brevetul lui Takahama, (H. Takahama, H. Hamaguchi, "**Method for producing
37 metal film resistor by electroless plating**", US 3930896 A, 1976). Alte brevete importante
38 privind depunerea autocatalitică a oxidului de zinc folosind coloizi metalici (argint și paladiu) cu
39 rol de catalizator sunt cele ale lui Izaki (M. Izaki, H. Hatase, Y. Saijo, "**Process of forming
40 catalyst nuclei on substrate, process of electroless-plating substrate, and modified zinc
41 oxide film**" US 6406750 B1, 2002; M. Izaki, H. Hatase, Y. Saijo, "**Process of forming
42 catalyst nuclei on substrate, process of electroless-plating substrate, and modified zinc
43 oxide film**" US 6723679 B2, 2004). Tot lui Izaki îi aparține și primul studiu academic publicat
44 privind depunerea autocatalitică a oxidului de zinc (M. Izaki, T. Omi, "**Transparent zinc oxide
45 films chemically prepared from aqueous solution**", Journal of Electrochemical Society
144 (1997) 232).

RO 130857 B1

Un procedeu de obținere a unui strat policristal ZnO pe un substrat de Si este prezentat în documentul **JP 2005150504 (A)**, stratul semiconductor de ZnO fiind utilizat ca emițător de lumină UV. Acest procedeu implică într-o primă fază acoperirea substratului de Si cu un strat conductiv de Au format prin pulverizare în câmp magnetron, iar în a doua fază, acoperirea stratului metalic cu un strat de ZnO prin depunere electrochimică într-o soluție de azotat de zinc, la o temperatură de $35\pm 90^{\circ}\text{C}$ și la un potențial catodic de $-0,4\pm 0,8\text{V}$. Un procedeu de obținere a unui strat piezoelectric de ZnO, BaTiO_3 și alte asemenea pe un substrat de siliciu este prezentat în documentul **JPS57115887 (A)**; acest procedeu constă în acoperirea cu un strat izolator a substratului semiconductor de Si, fabricarea electrozilor și depunerea filmului subțire de material piezoelectric, în aceste faze fiind implicate tehnici precum depunerea din fază de vapori, depunerea prin pulverizare în câmp magnetron, fotolitografia, gravarea și alte asemenea.

Trebuie menționat faptul că în comparație cu alte tehnici de depunere chimică a structurilor semiconductoare, depunerea autocatalitică este o metodă scalabilă, permițând acoperirea uniformă a unor suprafețe mari, indiferent de forma acestora, într-un proces reproductibil.

Scopul invenției din prezenta cerere este de a îmbunătăți procesul de depunere autocatalitică a structurilor de oxid de zinc folosind reactivi ieftini și temperaturi de depunere scăzute pe arii micronice predefinite obținute prin metoda clasică a fotolitografiei.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unor faze de procedeu ce implică depunerea autocatalitică a unor structuri micronice de oxid de zinc pe arii predefinite realizate prin fotolitografie pe un substrat de Si/SiO_2 , prin folosirea unor reactivi ieftini și a unor temperaturi scăzute, pentru obținerea unui produs semiconductor fiabil, utilizabil la detecția vaporilor de amoniac.

Procedeu de obținere a unor structuri micronice de oxid de zinc prin depunere autocatalitică pe arii predefinite, conform invenției, rezolvă această problemă tehnică prin următoarele faze: inițial, ariile predefinite realizate prin fotolitografie pe plachete de Si/SiO_2 sunt acoperite cu un strat metalic de tip Ti/Au obținut prin depunerea succesivă a unui film subțire de Ti prin pulverizare catodică cu magnetron în RF și a unui film subțire de Au prin evaporare termică în vid, iar ulterior suprafața metalică este acoperită cu structuri de oxid de zinc prin depunere autocatalitică dintr-o soluție de azotat de zinc și dimetilaminoboran, raportul molar al celor doi reactanți fiind egal cu 7 la temperaturi de reacție de circa $70\pm 80^{\circ}\text{C}$, nucleerea ZnO începând dinspre stratul catalizator de aur, creșterea structurilor de ZnO decurgând apoi în regim autocatalitic.

Procedeu conform invenției prezintă avantajul că folosește reactivi ieftini și temperaturi de reacție scăzute în depunerea oxidului de zinc, permițând astfel obținerea unor structuri micronice de oxid de zinc pe arii predefinite, un produs semiconductor fiabil, ce poate fi utilizat la detecția vaporilor de amoniac, așa cum a fost pus în evidență prin intermediul măsurărilor electrice. De asemenea 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 și electrice ale acestor structuri adecvate dispozitivelor în care se doresc a fi integrate pentru utilizarea lor în diferite aplicații.

În continuare, invenția este prezentată pe larg printr-un exemplu de realizare reprezentativ, în corelație cu fig. 1...3, reprezentând:

- fig. 1a-f, imaginile fotografice (a, b), de microscopie optică (c, d) și de microscopie electronică de baleiaj (e, f) ale ariilor micronice predefinite utilizate pentru depunerea autocatalitică a structurilor de ZnO, înainte (a, c, e) și după (b, d, f) procesul de depunere;

RO 130857 B1

1 - fig. 2a, b, grafice reprezentând caracteristicile curent-tensiune pentru ariile micronice
predefinite acoperite cu structuri de ZnO expuse în atmosferă de vapori de amoniac la intervale
3 de timp diferite (a) și variația rezistenței acestora cu timpul de expunere la vapori de amoniac
(b) calculate pentru tensiunea cu valoarea $U_0 = 0,4V$;

5 - fig. 3a-d, imaginile de microscopie electronică de baleiaj (la diferite mărimi) ale ariilor
micronice predefinite acoperite cu structuri de ZnO cu forme neliniare, de tip litere (a-d).

7 Astfel, conform invenției, procedeul de obținere a unor structuri micronice de oxid de zinc
prin depunere autocatalitică pe arii predefinite, a constat în două etape:

9 Prima etapă a presupus obținerea pe plachete de Si/SiO₂ a ariilor micronice predefinite
prin fotolitografie. În acest sens, prin folosirea succesivă a unor pași de tratament termic,
11 iluminare cu radiație ultravioletă și dezvoltare au fost obținute pe substratul de Si/SiO₂ arii
micronice predefinite. Ulterior, acestea au fost acoperite cu un strat format din două filme
13 metalice de Ti/Au. Inițial a fost 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
15 subțire de titan are rolul de a asigura o aderență mai bună a stratului-catalizator de aur la
substratul de Si/SiO₂. A doua etapă a constat în depunerea autocatalitică, folosind ca reactanți
17 azotat de zinc și dimetilaminoboran (raport molar = 7) și temperaturi de reacție de 70°C-80°C,
a structurilor de ZnO pe arii micronice predefinite.

19 În fig. 1 sunt prezentate imaginile fotografice (a, b), imaginile optice (c, d) și imaginile
de microscopie electronică de baleiaj (e, f) ale unei astfel de plachete de Si/SiO₂ conținând arii
21 micronice predefinite înainte (a, c, e) și după (b, d, f) depunerea structurilor de ZnO. Utilitatea
integrării unor astfel de structuri de ZnO în dispozitive pentru aplicații mai ales în domeniul
23 detecției vaporilor de amoniac este ilustrată semnificativ de fig. 2 reprezentând variația
caracteristicii curent-tensiune (a) și a dependenței rezistență-timp de expunere (b) în atmosferă
25 de vapori de amoniac, a unor astfel de arii micronice predefinite acoperite cu ZnO. Suplimentar,
deoarece în diferite aplicații sunt necesare suprafețe cu forme neliniare acoperite cu ZnO,
27 imaginile de microscopie electronică de baleiaj conținând arii micronice predefinite sub formă
de litere depuse cu ZnO din fig.3 (a, b) sunt dovada clară că prin această metodă se pot acoperi
29 cu un strat uniform de ZnO suprafețe cu forme arbitrare. De asemenea, regimul autocatalitic de
depunere al structurilor de ZnO este evidențiat în imaginile de microscopie electronică de baleiaj
31 la mărimi mai mari, în fig.3 (c, d) fiind observate structuri de ZnO tip prismă hexagonală cu
dimensiuni submicronice (diametre de aproximativ 200-400 nm).

RO 130857 B1

Revendicări

1

1. Procedeu de obținere a unor structuri micronice de oxid de zinc pe arii micronice predefinite, realizate pe un substrat de Si/SiO₂ prin depunerea selectivă a unui strat metalic de Au prin evaporare termică în vid și acoperirea ulterioară a acestuia cu un strat de oxid de zinc prin depunere autocatalitică dintr-o soluție conținând azotat de zinc și dimetilaminoboran, la temperaturi de reacție scăzute, de circa 70-80°C, aurul jucând în prima fază de depunere rolul de catalizator, a doua fază de depunere decurgând în regim autocatalitic, **caracterizat prin aceea că**, stratul metalic depus pe ariile micronice predefinite obținute prin metoda fotolitografiei este de tip Ti/Au și este obținut prin depunerea succesivă a unui film subțire de Ti prin pulverizare catodică cu magnetron în radio-frecvență și a unui film subțire de Au prin evaporare termică în vid, iar la depunerea de ZnO este folosit un raport molar: azotat de zinc/dimetilaminoboran egal cu 7. 13

2. Utilizarea unor structuri micronice de oxid de zinc pe arii predefinite, obținute prin procedeul conform revendicării 1, pentru detectarea prezenței unor vapori de amoniac. 15

(51) Int.Cl.

C23C 28/00 (2006.01);

C23C 14/24 (2006.01);

H01L 33/00 (2006.01)

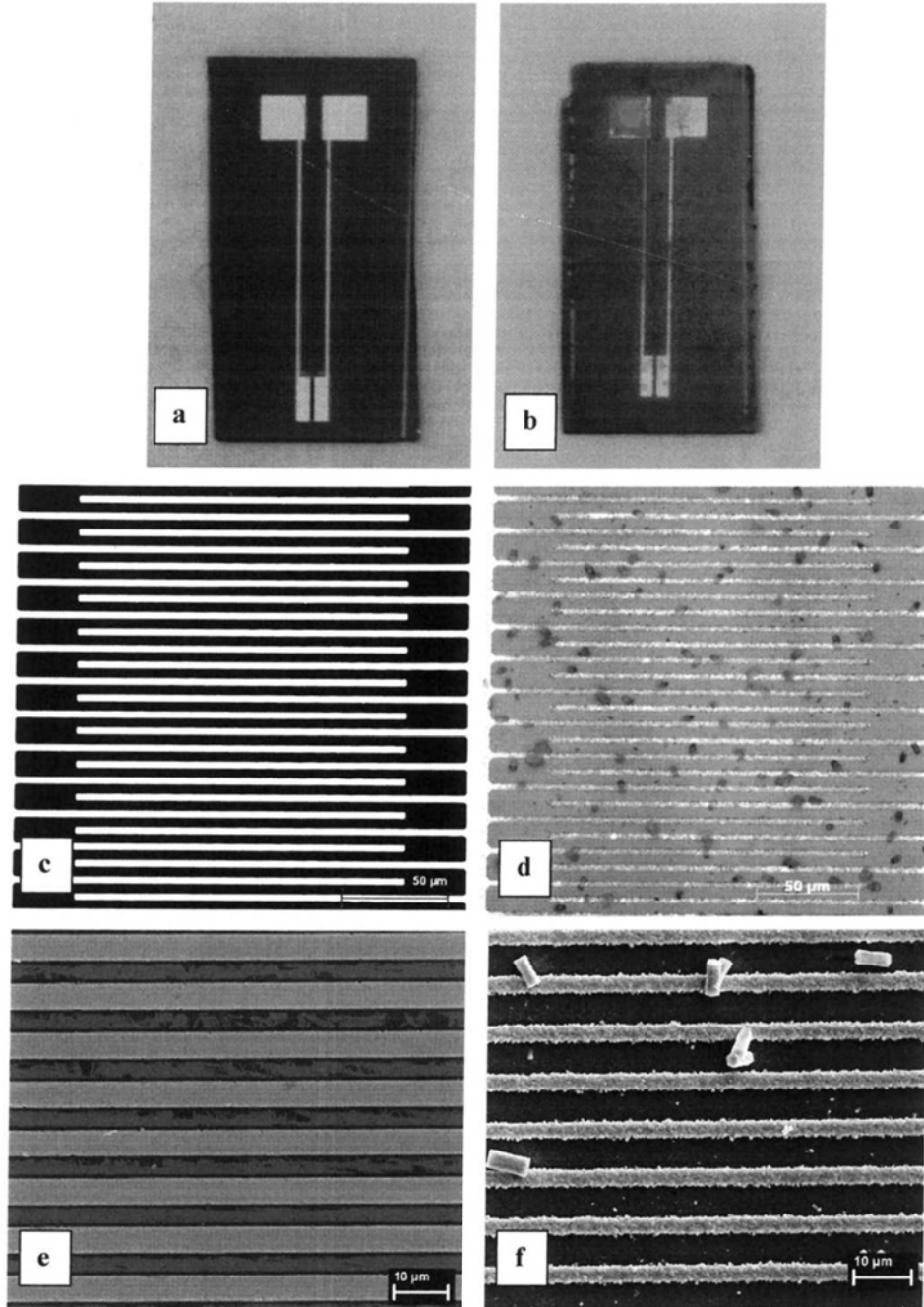


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C23C 28/00 (2006.01);

C23C 14/24 (2006.01);

H01L 33/00 (2006.01)

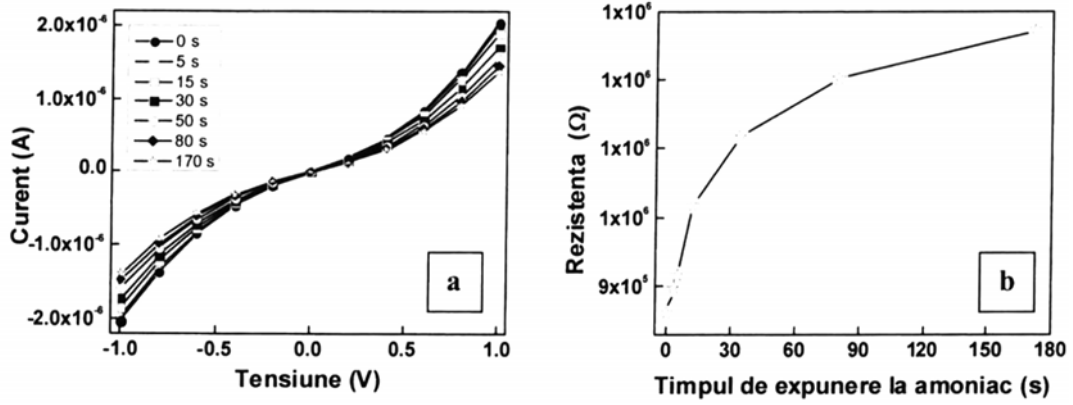


Fig. 2

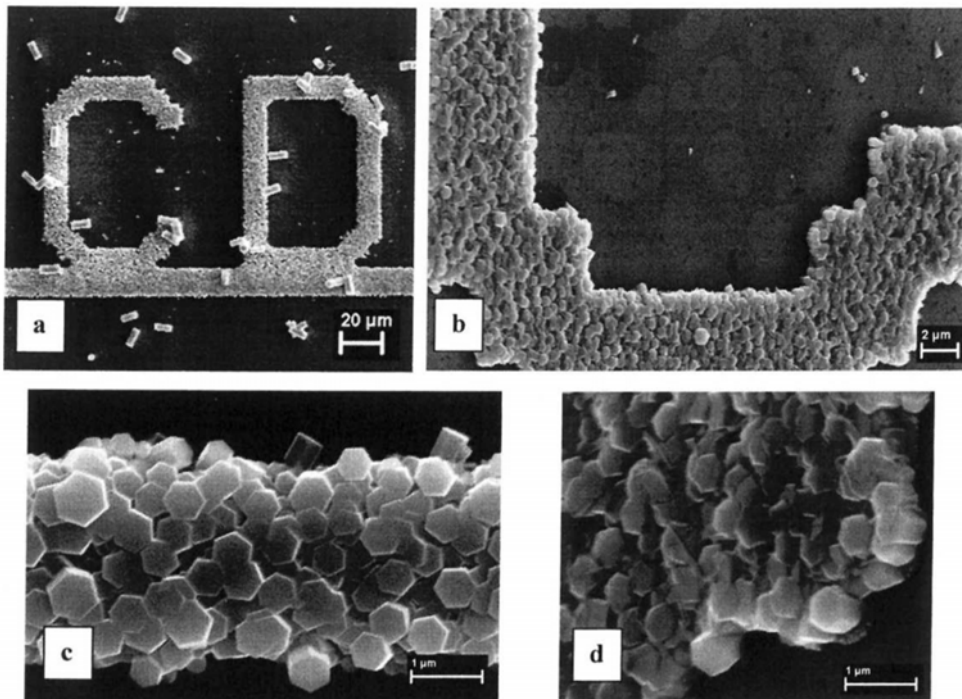


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 463/2020