



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(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:
• **FLORICA CAMELIA- FLORINA,
STR.VARVORENILOR NR.11,
SAT GRĂDINILE, COMUNA GRĂDINILE,
OT, RO;**
• **PREDA NICOLETA-ROXANA,
CALEA GRIVITEI 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**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE PRIN DEPUNERE AUTO-
CATALITICĂ A UNOR ARII MICRONICE PREDEFINITE
FORMATE DIN STRUCTURI DE OXID DE ZINC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere, prin depunere autocatalitică, a unor arii micronice predefinite, formate din structuri de oxid de zinc care sunt utilizate pentru aplicații în senzorială, senzorii putând detecta prezența în atmosferă a vaporilor de amoniac, în electronică și optoelectronică. Procedeu conform invenției constă în obținerea unor arii micronice predefinite pe plachete de Si/SiO₂ prin metoda clasică a fotolitografiei, acoperirea ulterioară a acestora cu un prim film metalic de Ti cu grosimea de 10 nm, prin pulverizare catodică, peste care se depune prin metoda

evaporării termice în vid un al doilea film de Au, cu o grosime de 100 nm și în ultima etapă, prin metoda depunerii autocatalitice, peste acest strat metalic de aur, cu rol de catalizator, se depun structuri de oxid de zinc, utilizând ca reactivi azotatul de zinc și dimetilaminoboranul, în raport molar egal cu 7, la temperaturi de reacție scăzute, cuprinse între 70 și 80°C.

Revendicări: 3
Figuri: 3



8

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2014 op 562
Data depozit	24-07-2014

DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE

Titlu:

Procedeu de obtinere prin depunere autocatalitica a unor arii micronice predefinite formate din structuri de oxid de zinc

Elaborat de:

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

Inventia descrie un procedeu de obtinere a unor arii micronice predefinite formate din structuri de oxid de zinc prin depunere autocatalitica pentru aplicatii in senzoriala, electronica si optoelectronica.

In momentul actual, unul din factorii cheie in utilizarea dispozitivelor de tip senzor sau a dispozitivelor optoelectronice incluse in aparatura electronica folosita in viata de zi cu zi (calculatoare personale portabile, televizoare, telefoane inteligente, etc.) il reprezinta miniaturizarea acestor dispozitive, bazate in general pe arii predefinite formate din structuri semiconductoare cu dimensiuni submicronice. Din acest motiv, in ultimii ani, s-a intensificat interesul pentru gasirea unor metode eficiente de obtinere a unor astfel de structuri semiconductoare, care sa imbine sinergetic gradul ridicat de control al parametrilor implicati in etapa de preparare (temperatura de depunere, tipul reactantilor, etc.) si capacitatea metodei de a acoperi cu aceste structuri zone mari intr-un proces reproductibil si cu costuri scazute. Uzual, obtinerea unor astfel de arii predefinite micronice acoperite cu structuri semiconductoare presupune imbinarea a doua tipuri de tehnici: una de predefinire a suprafetelor de interes (fotolitografie, litografie cu electroni, etc.) si alta de depunere a

structurilor semiconductoare (depunere autocatalitica, electrodepunere, depunere chimica din stare de vapori, etc.). Din prima categorie de metode, fotolitografia este o tehnica simpla (implica numai folosirea luminii ultraviolete) si foarte eficienta (timp relativ scazut) pentru obtinerea unor suprafete mari cu arii micronice predefinite. Din a doua categorie de metode, depunerea autocatalitica este o tehnica versatila prezentand urmatoarele avantaje: i) implica costuri scazute, ii) nu necesita instrumente sofisticate si reactivi rari, iii) temperaturile de lucru sunt scazute (temperaturi mai mici de 100°C). In mod obisnuit, metoda autocatalitica presupune depunerea pe suprafata ce se doreste a fi acoperita a unui strat metalic - catalizator (aur, argint, paladiu) necesar acoperirii uniforme cu nuclei din materialul ce se doreste a fi depus, ulterior acesti nuclei fiind responsabili de cresterea, in regim autocatalitic, a structurilor metalice (Cu, Ni) sau semiconductoare (ZnO). In etapa de depunere a stratului-catalizator pot fi folosite metode precum pulverizarea catodica, evaporarea termica sau depunerea din solutie. Principala problema a depunerii din solutie consta in formarea unor agregate de coloizi metalici, la aceasta putandu-se adauga si un process de instabilitate chimica (tendinta mare de oxidare). Principalul avantaj al metodelor fizice de depunere a stratului metalic - catalizator il constituie obtinerea unui strat uniform cu grosime controlata. Calitatea ariilor predefinite acoperite cu stratul metalic - catalizator influenteaza in mod direct depunerea autocatalitica a metalului sau a semiconductorului pe suprafata acestora si implicit performantele dispozitivului obtinut in diferite aplicatii, de exemplu sensibilitatea la detectia vaporilor de compusi volatili, precum amoniacul.

Procedeul de obtinere prin depunere autocatalitica al unui rezistor de tip film metalic a fost descris in patentul lui Takahama [H. Takahama, H. Hamaguchi, Method for producing metal film resistor by electroless plating, US 3930896 A, 1976]. Alte patente importante privind depunerea autocatalitica a oxidului de zinc folosind coloizi metalici (argint si paladiu) cu rol de catalizator sunt cele ale lui Izaki (M. Izaki, H. Hatase, Y.Saijo, Process of forming catalyst nuclei on substrate, process of electroless-plating substrate, and modified zinc oxide film US 6406750 B1, 2002; M. Izaki, H. Hatase, Y.Saijo, Process of forming catalyst nuclei on substrate, process of electroless-plating substrate, and modified zinc oxide film US 6723679 B2, 2004). Tot lui Izaki ii apartine si primul studiu academic publicat privind depunerea autocatalitica a oxidului de zinc (M. Izaki, T. Omi, Transparent zinc oxide films chemically prepared from aqueous solution, Journal of Electrochemical Society 144 (1997) 232).

Trebuie mentionat faptul ca in comparatie cu alte tehnici de depunere chimica a structurilor semiconductoare, depunerea autocatalitica este o metoda scalabila, permitand

acoperirea uniforma a unor suprafete mari, indiferent de forma acestora, intr-un proces reproductibil, din acest punct de vedere metoda fiind unica.

Scopul inventiei din prezenta cerere este de a imbunatati procesul de depunere autocatalitica a structurilor de oxid de zinc folosind reactivi ieftini si temperaturi de depunere scazute pe arii micronice predefinite obtinute prin metoda clasica a fotolitografiei. De asemenea a fost pusa in evidenta, prin intermediul masuratorilor electrice, utilizarea unor astfel de structuri semiconductoare pentru detectia vaporilor de amoniac.

In continuare este prezentat un exemplu ilustrativ pentru inventie. Prima etapa a presupus obtinerea pe plachete de Si/SiO₂ a ariilor micronice predefinite prin fotolitografie. In acest sens, prin folosirea succesiva a unor pasi de tratament termic, iluminare cu radiatie ultravioleta si dezvoltare au fost obtinute pe substratul de Si/SiO₂ arii micronice predefinite. Ulterior, acestea au fost acoperite 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 aderenta mai buna a stratului-catalizator de aur la substratul de Si/SiO₂. A doua etapa a constat in depunerea autocatalitica, folosind ca reactanti azotat de zinc si dimetilaminoboran (raport molar = 7) si temperaturi de reactie de 70⁰C-80⁰C, a structurilor de ZnO pe arii micronice predefinite. In figura 1 sunt prezentate imaginile fotografice (a, b), imaginile optice (c, d) si imaginile de microscopie electronica de baleiaj (e, f) ale unei astfel de plachete de Si/SiO₂ continand arii micronice predefinite inainte (a, c, e) si dupa (b, d, f) depunerea structurilor de ZnO. Utilitatea integrarii unor astfel de structuri de ZnO in dispozitive pentru aplicatii mai ales in domeniul detectiei vaporilor de amoniac este ilustrata semnificativ de figura 2 reprezentand variatia caracteristicii curent-tensiune (a) si a dependentei rezistenta-timp de expunere (b) in atmosfera de vapori de amoniac a unor astfel de arii micronice predefinite acoperite cu ZnO. Suplimentar, deoarece in diferite aplicatii sunt necesare suprafete cu forme neliniare acoperite cu ZnO, imaginile de microscopie electronica de baleiaj continand arii micronice predefinite sub forma de litere depuse cu ZnO din figura 3 (a, b) sunt dovada de netagaduit ca prin aceasta metoda se pot acoperi cu un strat uniform de ZnO suprafete cu forme arbitrare. De asemenea, regimul autocatalitic de depunere al structurilor de ZnO este evidentiat in imaginile de microscopie electronica de baleiaj la mariri mai mari, in figura 3 (c, d) fiind observate structuri de ZnO tip prisma hexagonala cu dimensiuni submicronice (diametre de aproximativ 200-400 nm).

Avantajul principal al depunerii autocatalitice a structurilor de oxid de zinc pe arii micronice predefinite consta in faptul ca prin modificarea parametrilor experimentali se poate



obține un control ridicat asupra dimensiunii și densității structurilor de oxid de zinc și implică o modelare a proprietăților morfologice, optice și electrice ale acestor structuri în acord cu dispozitivele în care se doresc a fi integrate pentru utilizarea în diferite aplicații.

Revendicari

1. Procedeu de obtinere a structurilor de oxid de zinc pe arii micronice predefinite obtinute prin metoda clasica a fotolitografiei, acoperite ulterior cu un strat metalic de Ti/Au, in depunerea autocatalitica in care sunt utilizati reactivi ieftini (azotat de zinc si dimetilaminoboran, in raport molar egal cu 7) si temperaturi de reactie scazute (70°C - 80°C) aurul jucand in prima faza de depunere rolul de catalizator, a doua faza de depunere decurgand in regim autocatalitic.
2. Procedeu de obtinere prin depunere autocatalitica a structurilor de oxid de zinc pe arii micronice predefinite 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 autocatalitica a structurilor de oxid de zinc pe arii micronice predefinite conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca poate fi utilizat cu succes la acoperirea unor suprafete cu forme arbitrare, necesare in diferite domenii aplicative.

Magurele, 17 iulie 2014

24-07-2014

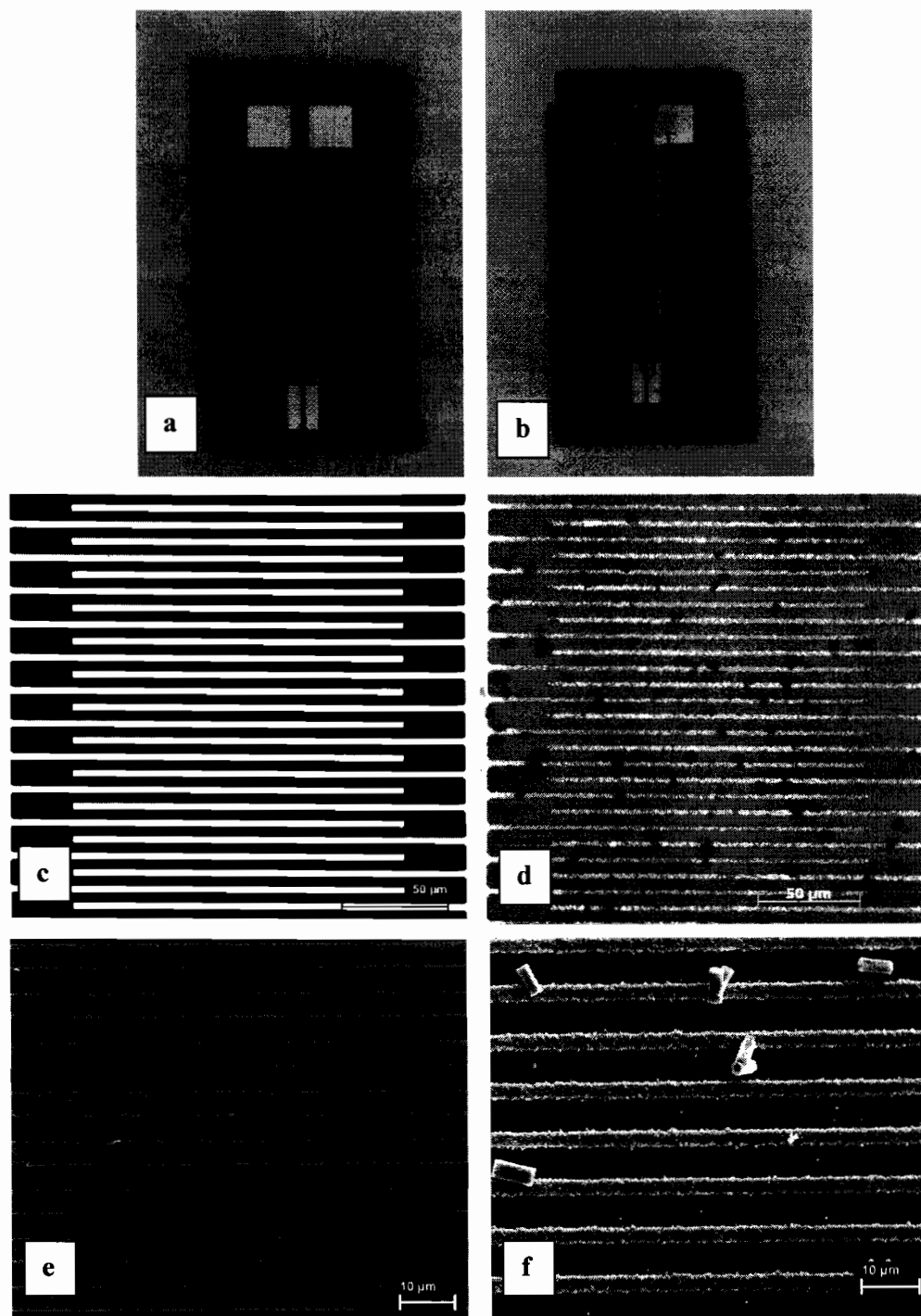
FIGURI EXPLICATIVE PENTRU INVENTIE:

Figura 1. Imaginile fotografice (a, b), de microscopie optica (c, d) si de microscopie electronica de baleiaj (e, f) ale arilor micronice predefinite utilizate pentru depunerea autocatalitica a structurilor de ZnO: inainte (a, c, e) si dupa (b, d, f) procesul de depunere.

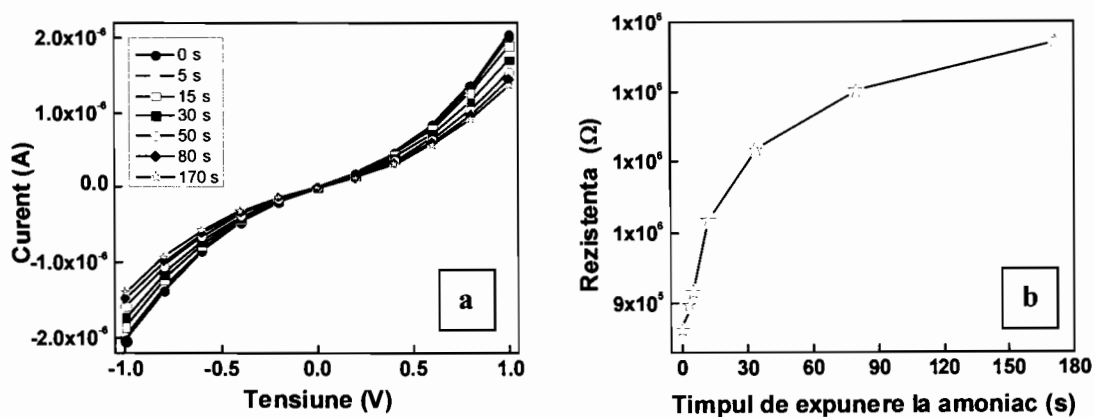


Figura 2. Grafice reprezentand caracteristicile curent-tensiune pentru ariile micronice predefinite acoperite cu structuri de ZnO expuse in atmosfera de vapori de amoniac la interval de timp diferite (a) si variatia rezistentei acestora cu timpul de expunere la vapori de amoniac (b) calculate pentru tensiunea cu valoarea $U=0.4$ V.

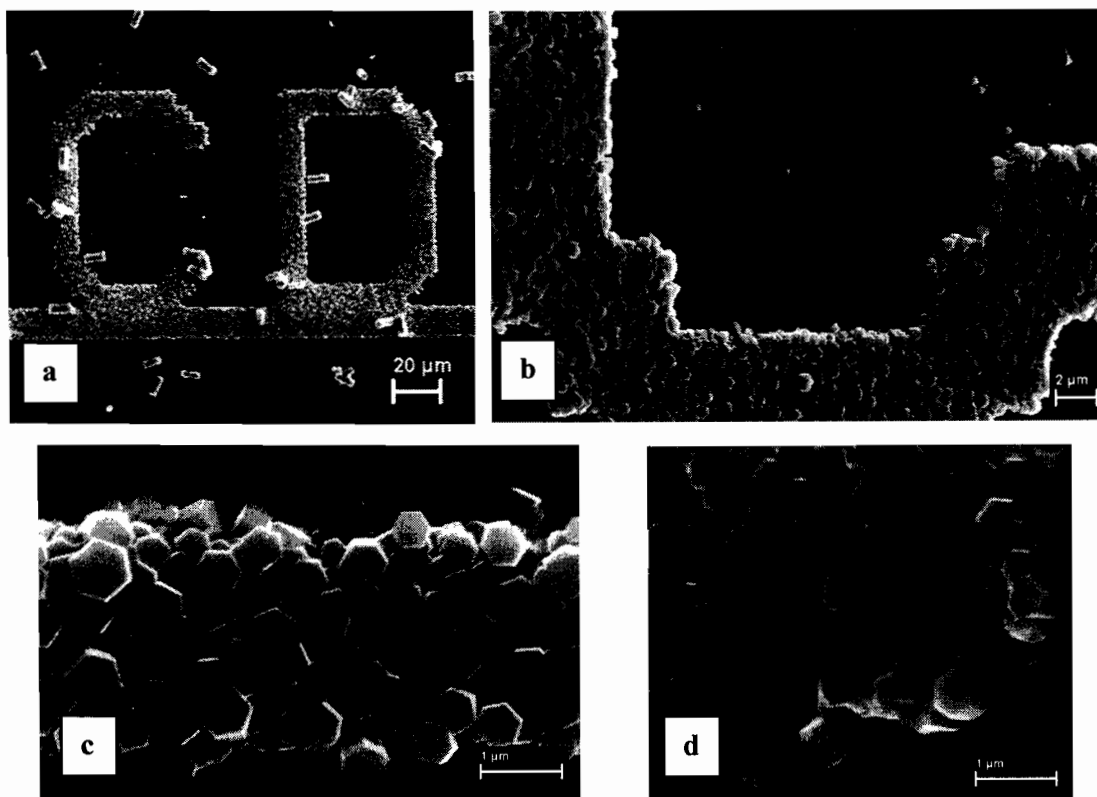


Figura 3. Imaginile de microscopie electronica de baleiaj (la diferite mariri) ale ariilor micronice predefinite acoperite cu structuri de ZnO cu forme neliniare, de tip litere (a-d).