



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00793**

(22) Data de depozit: **05/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/03/2019** BOPI nr. **3/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

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

(72) Inventatori:
• **GHIȚĂ RODICA, STR. VIORELE NR.34,
BL.15, SC.2, ET.7, AP.66, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FRUMOSU FLORICA, STR. CETĂȚUIA
NR. 2, BL. M17, SC. 1, AP. 45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LOGOFĂTU CONSTANTIN,
STR.MARIA TÂNASE NR.3, BL.13, SC.3,
AP.70, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PREDOI DANIELA, CALEA PLEVNEI
NR.94, BL.10D2, SC.1, ET.4, AP.12,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NEGRILA CONSTANTIN-CĂTĂLIN,
ALEEA GĂRII, BL. 1, ET. 1, AP. 6,
BUMBESȚI-JIU, GJ, RO;**
• **TRUPINA LUCIAN, ȘOS. ALEXANDRIA
NR. 20, BL. L6, SC. B, AP. 76, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 102660775 (A); RU 2402103 (C1);
R. GHIȚĂ, S. L. ICONARU, F. FRUMOSU,
C. LOGOFĂTU, M. L. BADEA,
A. M. HOLBAN, "SULFUR TREATMENT
ON n-GaSb (100) AND SURFACE
ANTIBACTERIAL EVALUATION",
TOXICOLOGY LETTERS, CONGRES OF
EUROPEAN SOCIETIES OF TOXICOLOGY,
PORTUGAL, 2015**

(54) **PROCEDEU DE PASIVARE A SUPRAFEȚELOR
SEMICONDUCTOARE DIN COMPUȘI III-V ȘI OBȚINEREA
UNEI STRUCTURI SENZITIVE TIP GaCl₃-Sb₂S₃/GaSb**



RO 131881 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de pasivare a suprafețelor semiconductoare din
2 compuși III-V cu compuși ai sulfului, cu aplicație pentru un dispozitiv tip Schottky destinat
3 evaluării activității microbiene.

4 Este cunoscută, din cererea de brevet **CN 102660775 (A)**, o metodă pentru tratarea
5 unui substrat GaSb tip n în două etape prin pasivare cu sulf și recoacere termică, astfel încât
6 viteza de recombinare la suprafață poate fi redusă și caracteristica electrică a suprafeței
7 poate fi îmbunătățită, materialul este curățat cu acetonă, etanol, apă deionizată, apoi introdus
8 în soluție S₂Cl₂ timp de 10...20 min, urmat de spălare cu CCl₄, uscat în atmosferă de azot,
9 apoi supus unui tratament de recoacere la o temperatură de 520°C, timp de 30 s, finalizat
10 la temperatura camerei.

11 De asemenea, este cunoscută, din **RU 2402103 (C1)**, o metodă de pasivare a supra-
12 feței GaAs care implică curățirea chimică cu peroxid de hidrogen timp de 1...10 min, calcoge-
13 nizarea într-o soluție de (NH₄)₂S, metoda îmbunătățind parametrii electrici ai suprafeței semi-
14 conductoare.

15 De asemenea, se cunoaște, din articolul **“Sulfur treatment on n-GaSb (100) and**
16 **surface antibacterial evaluation”**, **R. Ghita, S. L. Iconaru, F. Frumosu, C. Logofatu, M.**
17 **L. Badea, A. M. Holban, Toxicology Letters 238S (2015) S56-S383, Congres of**
18 **European Societies of Toxicology, 13-16 sept. 2015, Porto, Portugal**, un compus cu sulf
19 depus sub formă de film subțire și care se pasivează suprafața de GaSb, compusul obținut
20 prezentând activitate antimicrobiană împotriva organismelor fungice - *Candida albicans* și
21 bacterii gram pozitive, activitatea fiind evaluată folosind un test standard de difuzie cu agar.

22 Se cunoaște, de asemenea, faptul că suprafețele semiconductoare de tipul grupe
23 IV (Si, Ge), compușilor III-V (GaAs, GaSb), II-V (CdTe), a carburii de siliciu (SiC), cât și, mai
24 nou, a nanoparticulelor semiconductoare au făcut obiectul unui studiu intens legat de pro-
25 prietățile de interacție ale unui solid cu mediul extern. Proprietățile prezentate de o suprafață
26 sunt determinate în mare parte de compoziția straturilor atomice exterioare ale materialului.
27 Astfel, în timp ce compoziția din interiorul unui semiconductor poate fi bine controlată, com-
28 poziția unei suprafețe poate fi în mod semnificativ diferită de cea a materialului masiv și, în
29 consecință, poate avea proprietăți substanțial diferite. Procese tehnologice importante,
30 precum cataliza, coroziunea, adeziunea, abraziunea și frecarea, sunt fenomene de suprafață
31 sau interfață, iar în industria semiconductorilor proprietățile chimice și electronice ale
32 suprafețelor și interfețelor joacă un rol principal în performanțele dispozitivului.

33 Se știe că, în cazul suprafețelor semiconductoare, creșterea straturilor oxidice de
34 calitate superioară este esențială pentru fabricarea dispozitivelor de tip metal-oxid-semi-
35 conductor (MOS), în special pe GaAs și Si. În particular, pasivarea siliciului cu oxidul nativ
36 a adus informații noi privind interfața SiO₂/Si, legat de dezvoltarea în microelectronică de
37 dispozitive fiabile cu grosimi de oxid mai mici de 10 nm [**C. Logofătu, C. Negrilă, R. Ghiță,**
38 **F. Ungureanu, A. S. Manea, M. F. Lăzărescu, Revista de Tehnologii Neconvenționale,**
39 **nr. 4, p. 31 (2005)**], unul din avantajele acestei proceduri de pasivare fiind compatibilitatea
40 cu tehnologia de realizare a dispozitivelor electronice pe scală industrială.

41 Se cunoaște că în semiconductorii III-V există o densitate mare de stări de suprafață
42 care pot fixa nivelul Fermi de suprafață lângă mijlocul benzii interzise a semiconductorului,
43 iar de aceea pasivarea acestor stări este o problemă esențială pentru dispozitivele
44 electronice [**J. E. Samaros and Robert B. Darling, J. Appl. Phys. 72(1), p.168 (1992)** și
45 **J. Makela, M. Tuominen, M. Yasir, M. Kuzmin, J. Dahl, M. P. J. Punkkinen, P. Laukkanen,**
K. Kokko and R. M. Wallace, Appl. Phys. Lett, 107, 061601 (2015)].

De asemenea, se cunoaște că tratarea suprafețelor de semiconductori III-V cu diferite sulfuri a condus la scăderea densității stărilor de suprafață, ceea ce conduce la reducerea vitezei de recombinare la suprafață [E. Yablovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat and T. Gmitter, *Appl. Phys. Lett*, **51**, p. 439 (1987)].

Din punct de vedere chimic, aceste stări sunt centri de acid Lewis slabi care sunt puternic polarizabili. În acord cu principiul acizilor tari și slabi și a bazelor, acești centri de acizi slabi ar putea fi pasivați de baze slabe, caz care este reprezentat de ionii de sulfură care sunt astfel potriviți pentru pasivarea suprafețelor de compuși III-V, situație care constituie un avantaj pentru compușii sulfului. Pentru o pasivare efectivă este necesară prezența protonilor, deci pasivarea la suprafețe cu compuși ai sulfului are loc în soluție. Solventul trebuie să aibă un efect puternic atât asupra cineticii, cât și a desfășurării oricărei reacții chimice care implică ioni. Sunt prezentate date [M. Perotin, P. Coudray, L. Gousskov, H. Luquet, C. Linares, J. J. Bonnet, L. Soonckindt, B. Lambert, *Journal of Electronic Materials*, **23** (1), p.7 (1994)] despre tratarea cu sulf a suprafețelor de n-GaAs (100) dopat cu Te, p-GaAs dopat cu Si și n-GaSb(100) dopat cu Te, precum și efectul potențialului de extracție asupra înălțimii barierei Schottky. Aplicarea tratamentului cu sulf în soluții apoase pe GaAs pentru a îmbunătăți câștigul tranzistorilor bipolari cu heterojuncțiune (HBT) are ca rezultat direct reducerea stărilor din banda interzisă [J. M. Seo, Y. K. Kim, H. G. Lee, Y. S. Chung and S. Kim, *J. Vac. Sci. Tehnol A***14** (3), p. 941 (1996)], ceea ce reprezintă avantajul acestui procedeu de pasivare.

Tratamentul cu compuși ai sulfului atât anorganici, cât și organici pe suprafețe de GaAs și GaSb reduce viteza de recombinare a purtătorilor la suprafața semiconductoarelor, ceea ce reprezintă un avantaj în cazul tehnologiei de dispozitive semiconductoare [P. S. Dutta, H. L. Bhat and Vikram Kumar, *J. Appl. Phys*, **81**, p. 5821 (1997)]. Legat de pasivarea cu sulf a compușilor III-V, în literatură, informațiile sunt mai limitate în ceea ce privește efectele de pasivare și corodare, acest lucru fiind valabil în mod particular și pentru compuși ternari, precum AlGaAs sau AlGaSb. Din punct de vedere electronic, pasivarea este necesară pentru a îndepărta nivele localizate din banda interzisă a semiconductorului și pentru a face suprafața inertă la acțiunea unor atomi străini.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea controlată a defectelor cristalografice ale suprafeței semiconductoarelor din compușii grupelor III-V.

Procedeu de pasivare a suprafețelor de GaAs și GaSb cu compuși anorganici ai sulfului, precum $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ și S_2Cl_2 , cât și cu compuși organici de tip tioli, precum dodecantiol (DDT): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ și octododecantiol (ODT): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$, prezintă, conform invenției, următoarele avantaje:

- realizează activarea unor nivele electronice localizate în banda interzisă a GaAs și GaSb prin formarea legăturilor de chemosorbție între tioli și semiconductori (mai precis între atomii de sulf și cei de As și Sb);
- pasivarea cu tioli permite obținerea controlată a defectelor cristalografice ale suprafeței semiconductorului prin desorbție electrochimică;
- pasivarea cu tioli a suprafețelor de GaAs și GaSb este un procedeu simplu care nu necesită instalații speciale;
- soluția de pasivare este stabilă în timp și ușor de manevrat;
- nu se obțin efecte secundare distructive asupra calității suprafeței GaAs sau GaSb, deoarece se utilizează, în cazul tiolilor, o soluție alcoolică care nu are aciditate sau bazicitate mare.

RO 131881 B1

1 Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a pasivării în cazul folosirii tiolilor.

Exemplu

3 Se prepară soluții de concentrații: 1 mM în C_2H_5OH (alcool etilic) de dodecantiol și
4 $0,5 \times 10^{-5}M$ de octododecantiol pentru pasivarea suprafețelor unor plachete de GaAs și
5 GaSb. Plachetele de GaAs de tip n și p orientate pe planul (100) sunt pregătite prin degre-
6 sare în tricloretilenă la fierbere timp de 1 min, clătire în acetonă la temperatura camerei și
7 apoi corodate chimic în soluția HCl:FhO (deionizată) (1:1) la temperatura camerei timp de
8 30 s...1 min, urmate de clătire în apă deionizată. Placheta de GaSb de tip n orientată pe
9 planul (100) este pregătită prin degresare în tricloretilenă la fierbere timp de 1 min, clătire în
10 acetonă la temperatura camerei și apoi corodată chimic în următoarele soluții: HF:H₂O
11 (deionizată) (1:1) la temperatura camerei, timp de 10...15 s, urmată de clătire în apă deioni-
12 zată; HCl:H₂O (deionizată) (1:1) la temperatura camerei, timp de 10...15 s, urmată de clătire
13 în apă deionizată. Aspectul morfologic al filmului pasivat DDT/n-GaSb este prezentat în
14 fig. 1a în urma unei analize de tip Atomic Force microscopy (AFM).

15 Aspectul morfologic al filmului pasivat ODT/p-GaAs este prezentat, de asemenea,
16 în fig. 1b, în urma unei analize tip Scanning Electron Microscopy (SEM). Grosimea estimată
17 a filmului pasivant este în jur de 2...10 nm. Depunerea filmului pasivant DDT/n-GaSb s-a
18 realizat prin acoperirea plachetei de GaSb cu soluția DDT urmată de un tratament termic la
19 temperatura $T = 60^\circ C$, timp de $t = 15$ min, după care proba a fost uscată în flux de azot.
20 Caracterizarea compozițională a filmului de tioli la suprafețele plachetelor de GaAs și GaSb
21 s-a realizat prin analiza de tip X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Compoziția la
22 suprafață, după cum se poate observa în fig. 2a, indică prezența sulfului cu linia 2s (legată
23 de Sb în cazul DDT/n-GaSb, marcând legătura Sb-S la energia BE = 230,59 eV) și linia 2p
24 în fig. 2b (legată de As în cazul ODT/p-GaAs, marcând legătura As-S la energia BE =
25 = 43,20 eV). Efectele tiolilor alifatici asupra stărilor de suprafață se presupune a se datora
26 particularităților electronice ale atomilor de sulf care se leagă de suprafața semiconductorilor
27 GaAs și GaSb prin legături de chemosorbție. Formarea acestor legături între tiolul alifatic și
28 semiconductor poate determina "activarea" unor nivele electronice în banda interzisă cu
29 golirea unor centri donori cu diminuarea densității stărilor de suprafață (unde, pentru com-
30 pușii III-V, densitatea stărilor de interfață oxid nativ/semiconductor are valori în domeniul
31 $10^{11} \dots 10^{12}/cm^2V$).

32 Procedul de pasivare a GaSb cu compusul anorganic tip clorură de sulf prezintă
33 următoarele avantaje:

34 - pasivarea cu S_2Cl_2 a suprafeței de n-GaSb este o metodă simplă care nu necesită
35 instalații speciale;

36 - soluția de pasivare este stabilă în timp și ușor de manevrat;

37 - datorită prezenței legăturii Sb-S la suprafața semiconductorului, suprafața pasivată
38 are o potențială activitate antimicrobiană.

39 Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a pasivării la suprafața a GaSb,
40 folosind clorura de sulf.

41 Se prepară o soluție de S_2Cl_2 în CCU (1:10), menținută la temperatura camerei.
42 Placheta de n-GaSb orientată pe planul (100) este pregătită prin degresare în tricloretilenă
43 la fierbere timp de 1 min, urmată de clătire în acetonă la temperatura camerei. Următorul pas
44 este înlăturarea filmului de oxid nativ prin corodare chimică în soluțiile: HF:H₂O (deionizată)
45 (1:1) la temperatura camerei, timp de 10...15 s, urmată de clătire în apă deionizată; HCl:H₂O
46 (deionizată) (1:1) la temperatura camerei, timp de 10...15 s, urmată de clătire în apă deioni-
47 zată. Reacția de pasivare la suprafața n-GaSb în soluția de sulfură de clor în tetraclorură de
48 carbon are loc la temperatura camerei, timp de 60 s, în spațiu cu nișa chimică. Aspectul
49 morfologic al filmului pasivat este prezentat în fig. 3a, iar analiza compozițională XPS
indicând semnalul liniei de sulf 2s legat de Sb este prezentat în fig. 3b.

RO 131881 B1

Realizarea pasivării la suprafață a semiconductorului n-GaSb se poate pune în evidență din punct de vedere electric prin realizarea unei structuri Schottky.	1
Structura Schottky realizată prin depunerea unui contact de Au pe fața pasivată a n-GaSb și a unui contact chimic Au-Ge pe spatele plachetei de n-GaSb are o caracteristică curent-tensiune (I-V) specifică de tip diodă Schottky, după cum se poate observa în fig. 4.	3
Analizele activității antimicrobiene pe plachetă de n-GaSb nativ și pe filmul pasivat GaSb-S au indicat, într-un mediu standard tip Muller Hinton, prezenta zonei de inhibiție a filmului pasivant față de <i>Staphylococcus aureus</i> în valoare de 20 ± 1 mm față de 16 ± 1 mm pentru proba martor nepasivată de n-GaSb.	5
Structura de senzor, conform invenției, sesizează prezența bacteriei <i>Staphylococcus aureus</i> în mediile de infestare cum sunt sursele de apă din unitățile medicale. Senzorul se realizează pe o plachetă substrat de n-GaSb de grosime standard pentru compușii semiconductori III-V, la un dopaj cu Te $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$, procesată pentru depunerea filmului pasivant de compus sulfidic pe GaSb după metoda prezentată mai sus, protejându-se spatele nepolizat optic al plachetei substrat. Pe fața pasivată se depune, prin masca metalică, un contact Schottky de Au de aproximativ 50 nm, prin tehnica evaporării în vid într-o instalație în care se asigură un vid mediu de $2...8 \times 10^{-5}$ torr. În aceeași instalație, se depune prin evaporare în condiții similare de vid, un contact de Au(~ 140 nm)-Ge (70 nm). Contactele depuse se tratează termic la $T = 150^\circ\text{C}$ timp de 2...5 min. Pe contactul Schottky se lipește un fir conductor de In folosind un sistem tip dybonder, iar zona de contact este protejată apoi cu o rășină epoxidică transparentă. Contactul ohmic Au-Ge poate fi lipit cu fir de In, pentru introducerea ulterioară în sistemul de măsură, sau poate fi lipit pe întreaga suprafață pe un suport (ambaza) care poate fi de tip TO 39, depinzând de funcționarea ulterioară. Structura de senzor astfel obținută poate fi introdusă într-un sistem contaminat cu bacterii, iar acțiunea asupra filmului pasivant de compuși ai sulfului cu Sb, determină modificarea proprietăților electrice de pasivare la suprafața, care are drept consecință modificarea caracteristicii I-V a structurii Schottky. Impunerea unei variații procentuale a curentului sau tensiunii de pe caracteristică poate fi interpretată după etalonare ca răspuns de senzor la apariția bacteriei.	7
În fig. 5, se prezintă schema propusă pentru structura senzitivă $\text{GaCl}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3/\text{GaSb}$, conform invenției.	9
Procedeele de obținere a structurii senzitive de tip Schottky la acțiunea microbiană prezintă, conform invenției, următoarele avantaje:	11
- folosirea unei plachete substrat de GaSb(100) disponibilă comercial;	13
- folosirea unei soluții de pasivare stabile în condiții normale de laborator;	15
- suprafața activă pasivată are calități de aderență și este sensibilă la variația proprietăților de pasivare (rezistivitate) în condițiile prezenței unui mediu microbian;	17
- structura Schottky se realizează prin depuneri metalice astfel: pe fața pasivată a plachetei un contact Schottky de Au, iar pe spatele plachetei un contact chimic de Au-Ge; contactele depunându-se prin evaporare în vid mediu în instalații specifice tehnologiei semiconductorilor.	19

RO 131881 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeul de pasivare a suprafețelor semiconductorilor din compușii grupelor III-V cu compuși ai sulfului, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

5

- introducerea plachetelor de GaAs și GaSb într-o soluție de tiol alifatic dizolvat în alcool etilic sau clorură de sulf dizolvată în tetraclorură de carbon la temperatura camerei;

7

- în cazul pasivării cu tioli, depunerea filmului pasivant pe placheta de n-GaSb cu soluția de dodecantiol cu o grosime în jur de 2...10 nm, urmată de un tratament termic la 60°C timp de 15 min și uscarea probei în flux de azot;

9

11

2. Procedeul de pasivare a suprafețelor semiconductorilor din compușii grupelor III-V cu compuși ai sulfului, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul pasivării cu clorură de sulf, se depune, pe placheta de n-GaSb, soluția de sulfură de clor în tetraclorură de carbon la temperatura camerei, timp de 60 s, realizarea pasivării la suprafața semiconductorului n-GaSb se pune în evidență prin realizarea unei structuri Schottky care constă în depunerea unui contact de Au pe fața pasivată a n-GaSb de aproximativ 50 nm prin evaporare în vid, urmată de depunerea prin evaporare a unui contact de Au de 140 nm - Ge de 70 nm, iar contactele depuse se tratează termic la 150°C timp de 2...5 min, obținându-se o structură de senzor; structura de senzor astfel obținută poate fi introdusă într-un sistem contaminat cu bacterii, iar acțiunea asupra filmului pasivant de compuși ai sulfului cu Sb determină modificarea proprietăților electrice de pasivare la suprafață.

13

15

17

19

21

23

25

27

29

3. Procedeul de pasivare a suprafețelor semiconductorilor din compușii grupelor III-V cu compuși ai sulfului, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se pune în evidență realizarea pasivării la suprafața semiconductorului n-GaSb din punct de vedere electric printr-o structură de senzor tip diodă Schottky având schema Au/GaCl₃-Sb₂S₃/GaSb/Au-Ge, în care zona contactului Schottky este protejată de o rășină epoxidică, iar zona pasivată este expusă acțiunii microbiene, care are ca rezultat variația rezistivității stratului pasivant în zona care conține compusul sulfului prin modificarea caracteristicii I-V inițiale, conducând la un semnal de detecție a prezenței bacteriei de tip *Staphilococcus aureus* în mediul analizat.

(51) Int.Cl.

C23C 14/22 (2006.01);

C30B 31/04 (2006.01);

C30B 33/02 (2006.01)

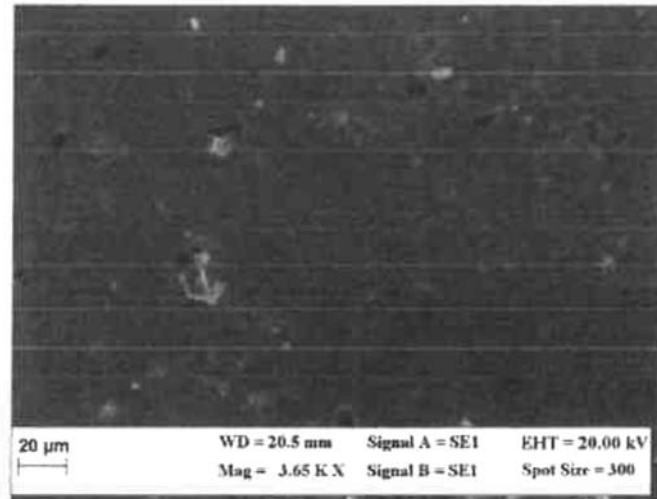


Fig. 1a

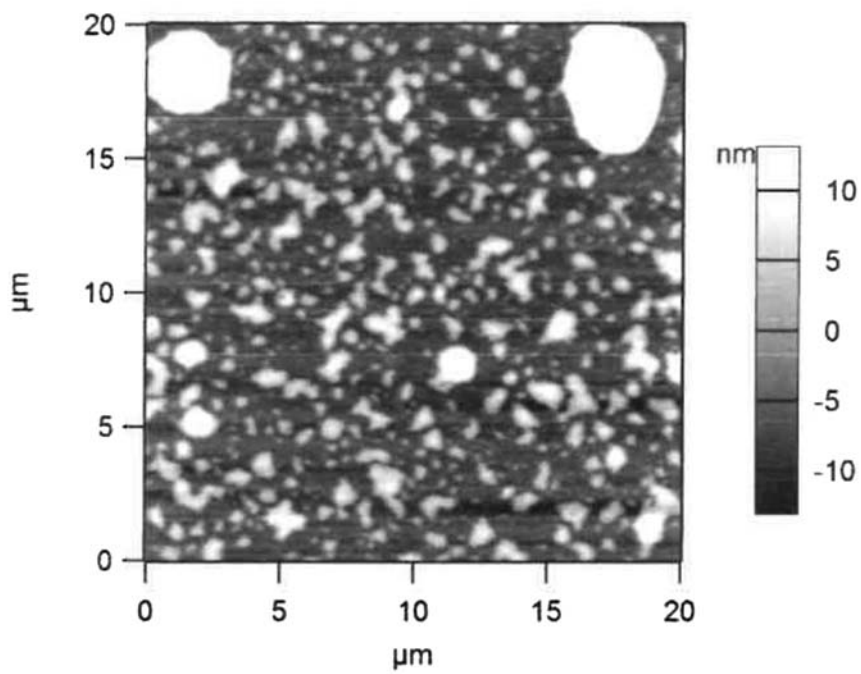


Fig. 1b

RO 131881 B1

(51) Int.Cl.

C23C 14/22 (2006.01),

C30B 31/04 (2006.01),

C30B 33/02 (2006.01)

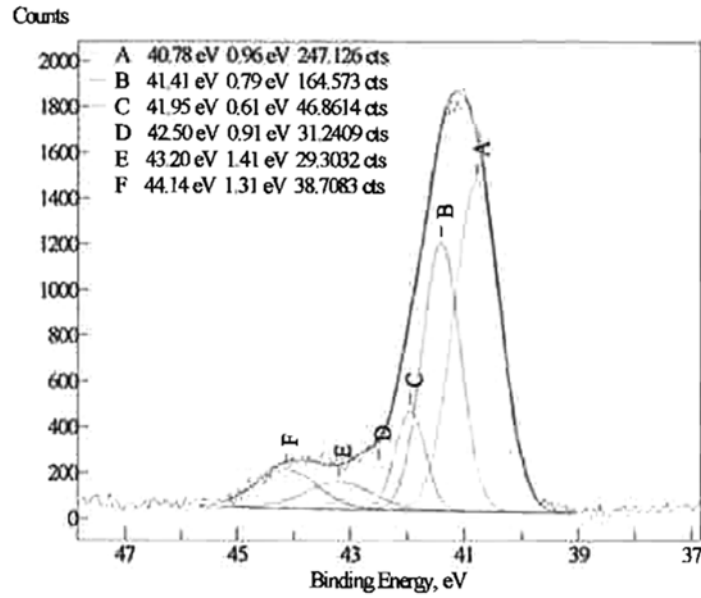


Fig. 2a

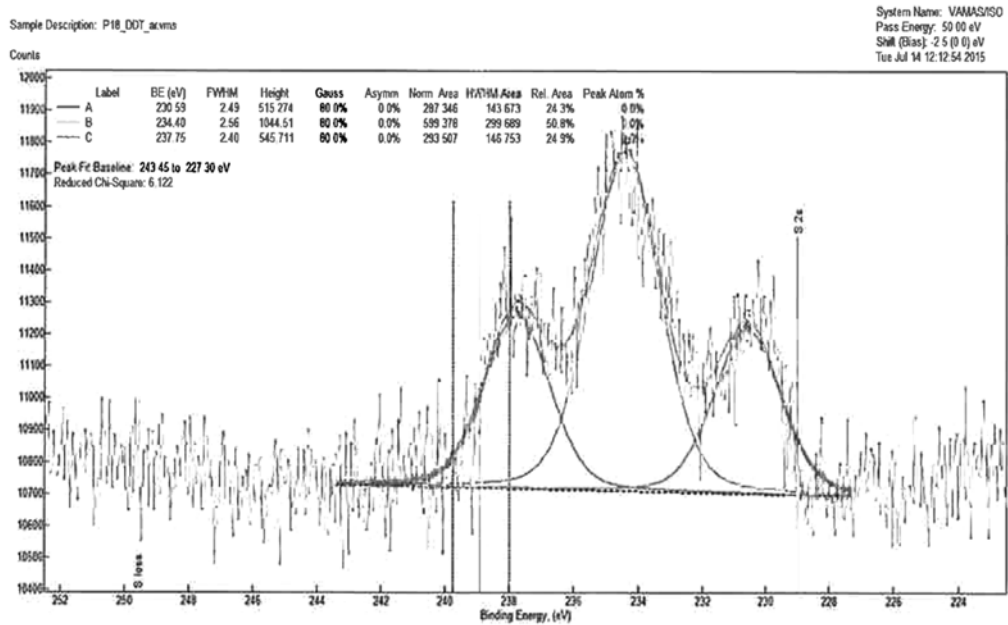


Fig. 2b

RO 131881 B1

(51) Int.Cl.

C23C 14/22 (2006.01);

C30B 31/04 (2006.01);

C30B 33/02 (2006.01)

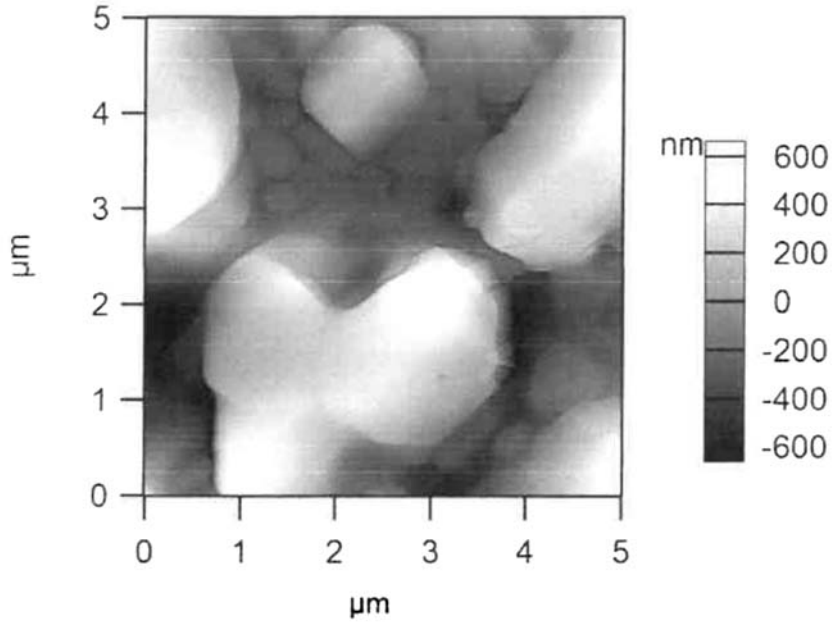


Fig. 3a

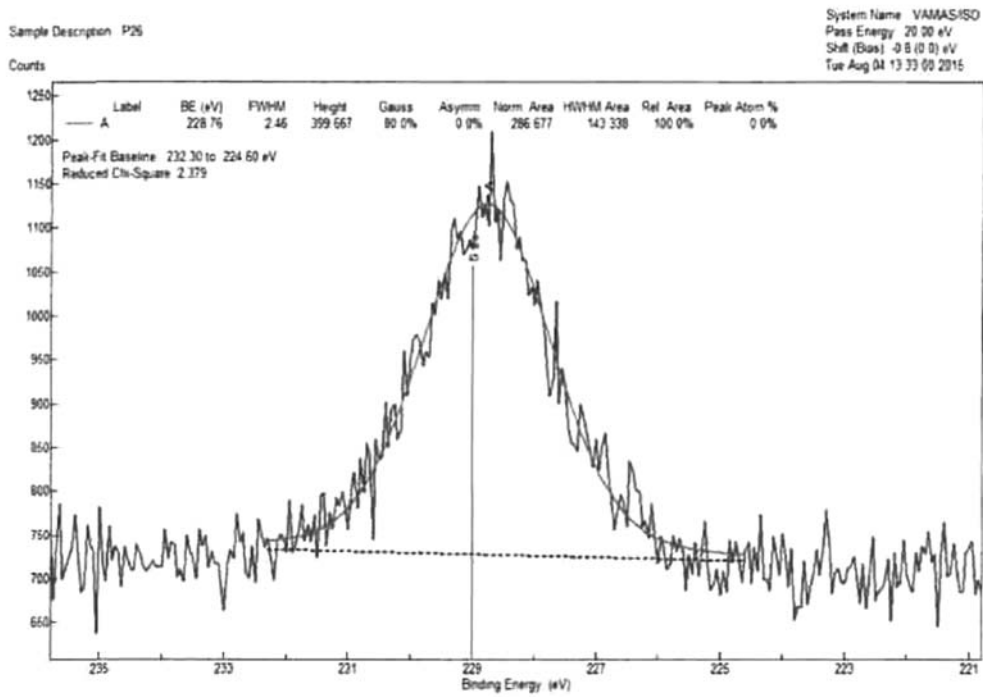


Fig. 3b

(51) Int.Cl.

C23C 14/22 (2006.01);

C30B 31/04 (2006.01);

C30B 33/02 (2006.01)

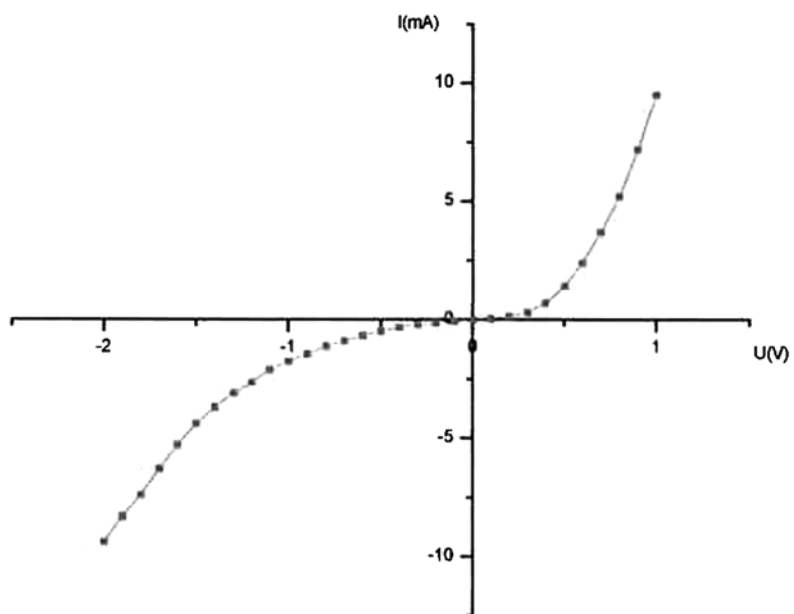


Fig. 4

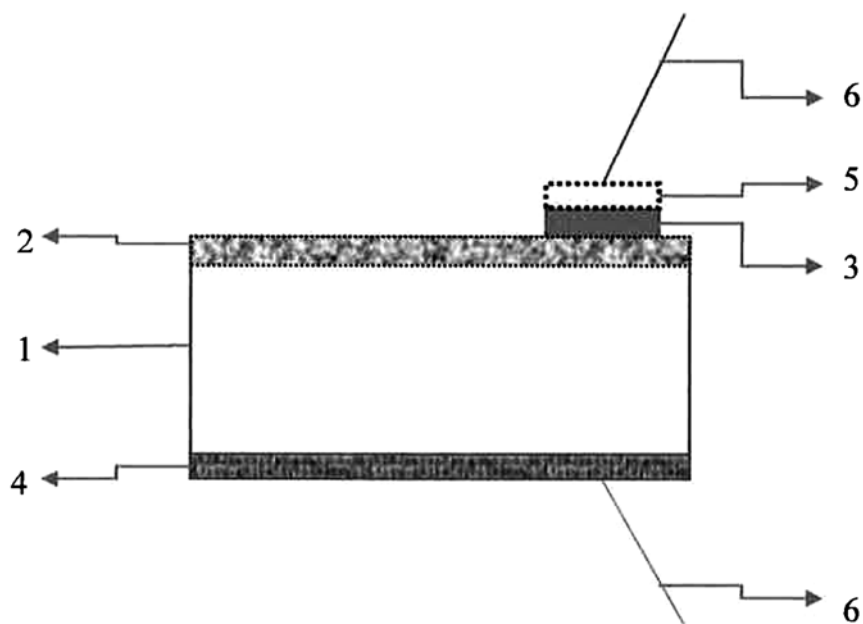


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 124/2019