



MD 3029 C2 2006.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3029 (13) C2
(51) Int. Cl.: H01L 21/00 (2006.01)
G01N 7/00 (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01)
C01G 1/02 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2004 0208 (22) Data depozit: 2004.09.06</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.04.30, BOPI nr. 4/2006</p>
<p>(71) Solicitant: ȘIȘIANU Sergiu, MD (72) Inventatori: ȘIȘIANU Sergiu, MD; ȘIȘIANU Teodor, MD; LUPAN Oleg, MD (73) Titular: ȘIȘIANU Sergiu, MD</p>	

(54) Procedeu de obținere a senzorilor (variante)

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la electronică, în particular la tehnologiile de obținere a senzorilor, și poate fi utilizată pentru obținerea senzorilor pe baza straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal.

Procedeul de obținere a senzorilor, după prima variantă, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.

Procedeul de obținere a senzorilor, după a doua variantă, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Suplimentar are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor, odată cu depunerea chimică. Apoi, are loc prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.

Procedeul de obținere a senzorilor, după a treia variantă, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi, suplimentar are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate donor sau acceptor, apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă

2

a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.

Procedeul de obținere a senzorilor, după a patra variantă, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi, suplimentar are loc prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen, și în același timp se efectuează doparea prin difuzie a lor cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor.

Procedeul de obținere a senzorilor, după a cincia variantă, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi, suplimentar se efectuează doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor, concentrația impurităților fiind maxim posibilă pentru materialul obținut, mai apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen, cu condiția micșorării temperaturii de la temperatura dopării, până la temperatura mediului înconjurător.

Revendicări: 5

Figuri: 4

MD 3029 C2 2006.04.30

Descriere:

Invenția se referă la electronică, în particular la tehnologiile de obținere a senzorilor și poate fi utilizată pentru obținerea senzorilor pe baza straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal.

5 Sunt cunoscute diverse procedee de obținere a senzorilor de gaze și altor dispozitive în baza peliculelor de semiconductor oxizi și a oxizilor metalici: metodele chimice, electrochimice, sol-gel, presarea pulberilor de oxizi, epitaxia, evaporarea termică, pulverizarea magnetronică, depunerea chimică din faza de vapori, depunerea sub pulsul laserului ori a fascicolului de electroni, oxidarea anodică și alte metode. Pelicule de SrCu_2O_2 au fost obținute prin evaporarea componentelor sub influența razelor laser [1]. În [2] peliculele de TiO_2 au fost obținute prin metoda pulverizării.

10 De asemenea sunt cunoscute procedee de depunere a peliculelor de oxizi sensibile la oxigen- MgO , CaO , SrO , BaO prin scufundarea substratului în soluția lichidă respectivă [3].

Peliculele și structurile de $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ au fost obținute și prin metode electrochimice [4].

Sunt cunoscute compozite și structuri $\text{CuO-doped SnO}_2\text{-ZnO}$ care au fost obținute prin metoda de amestec și presare a prafurilor de oxizi CuO , SnO_2 , ZnO până la presiunea de 200 MPa, sinterizate în sobă la temperatura de 800°C timp de 3 ore conform [5]

15 Utilizând procedeul de pulverizare sputter pentru SnO_2 și depunerea prin evaporare pentru Cu , oxidat la temperatura de 300°C timp de 20 min au fost obținuți senzori de gaze [6].

În toate aceste tehnologii se utilizează suplimentar și tratamentul termic în sobe urmărind anumite scopuri: încălzire, uscare, calcinare, oxidare și altele. Însă toate aceste tehnologii sunt foarte costisitoare.

20 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în lărgirea posibilităților funcționale ale nanotehnologiilor și sporirea eficienței de formare a proprietăților materialelor, senzorilor și altor dispozitive nanostructurate și nanocompozite din semiconductor-oxizi, oxizi metalici și alte materiale; creșterea sensibilității, selectivității și a rapidității reacției senzorilor de gaze, mărirea eficienței dispozitivelor micro-nano-optoelectronice, fotonice, optice și altor dispozitive; reducerea esențială a duratei proceselor tehnologice de producere, economisirea energiei și a materialelor necesare pentru producerea senzorilor și altor dispozitive.

25 Procedeul de obținere a senzorilor, conform primei variante, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.

30 Procedeul de obținere a senzorilor, conform variantei a doua, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Suplimentar are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor, odată cu depunerea chimică. Apoi, are loc prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.

35 Procedeul de obținere a senzorilor, conform variantei a treia, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi, suplimentar are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate donor sau acceptor, apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.

40 Procedeul de obținere a senzorilor, conform variantei a patra, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi, suplimentar are loc prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen, și, în același timp, se efectuează doparea lor prin difuzie cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor.

45 Procedeul de obținere a senzorilor, conform variantei a cincea, include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor ultraviolete. Apoi, suplimentar se efectuează doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor, concentrația impurităților fiind maxim posibilă pentru materialul obținut, mai apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc în vid, în aer sau în camera de gaze, de exemplu, cu oxigen, cu condiția micșorării temperaturii de la temperatura dopării, până la temperatura mediului înconjurător.

50 Noutatea invenției constă în integrarea procesării fototermice rapide (PFTR) cu metoda modificată de depunere chimică a peliculelor de soluții apoase și cu alte tehnologii și nanotehnologii, obținând proprietăți noi, calitate înaltă și preț redus al senzorilor de gaze și altor dispozitive; prin influența factorilor termici și cuantici ai PFTR poate fi formată și modificată morfologia suprafeței, nanostructurile, nanocompozitele, heterojuncțiunile, rolul impurităților și al defectelor în rețeaua cristalină a materialelor, asigurând obținerea unor proprietăți și caracteristici noi ale senzorilor și ale altor dispozitive în baza semiconductorilor oxizi, oxizilor metalici și ale altor materiale.

55 Rezultatul invenției constă în lărgirea posibilităților funcționale ale nanotehnologiilor și în sporirea eficienței de formare a proprietăților materiale ale senzorilor și ale altor dispozitive nanostructurate și nanocompozite din semiconductor, semiconductor-oxizi, oxizi metalici și alte materiale, mărirea

60

sensibilității, selectivității și rapidității reacției senzorilor de gaze, mărirea eficienței dispozitivelor micro-nano-optoelectronice, fotonice, optice și altor dispozitive, reducerea esențială a duratei proceselor tehnologice, consumului de energie și a materialelor necesare pentru producerea senzorilor și altor dispozitive prin: integrarea procesării fototermice rapide (PFTR) cu procesele tehnologice de producere
 5 cu efectele fizice și fizico-chimice ale procesării fototermice rapide (PFTR), prin prezența luminii, preferabil ultravioletă; prin modificarea și diversificarea metodelor chimice de depunere a peliculelor de semiconductori-oxizi de metale și alte materiale, prin selectarea și optimizarea compoziției soluției chimice apoase și a impurităților de dopare, prin optimizarea temperaturii soluției chimice, prin selectarea
 10 substratului pe care se depun peliculele, prin optimizarea regimului, duratei și a numărului de scufundări ale substratului în soluție prin optimizarea traseului tehnologic.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

Sporirea posibilităților funcționale ale procedeelelor de obținere a senzorilor și sporirea eficienței de formare a proprietăților materialelor, senzorilor și altor dispozitive în baza semiconductorilor oxizi, oxizilor metalici și altor materiale nanostructurate și nanocompozite, scăderea temperaturii proceselor tehnologice în urma diminuării energiei de activare sub influența factorilor cuantici și termici ai luminii, stimularea și accelerarea reacțiilor fizico-chimice în procesul de creștere a peliculelor, formarea morfologiei suprafeței peliculelor, a nanostructurilor și nanocompozitelor materialelor, senzorilor și altor dispozitive, formarea proprietăților noi, avansate, creșterea sensibilității, selectivității și rapidității reacției
 15 la gaze a senzorilor de gaze și a altor dispozitive, micșorarea esențială a duratei proceselor tehnologice față de cele convenționale, economisiri esențiale de energie și materiale, simplificare și costul redus al tehnologiei și echipamentului de realizare.

Procedeele dat cu procesare fototermică rapidă (PFTR) poate fi considerat ca unul dintre cele mai simple, precise și economice în energie, materiale și timp. Procedeele de obținere a senzorilor cu PFTR pentru senzori și alte dispozitive în baza integrării metodei modificate de depunere chimică din soluții apoase și a PFTR, asigură proprietăți noi, avansate ale senzorilor de gaze și ale altor dispozitive precum și cheltuieli reduse în energie, timp și materiale. Doparea materialelor senzorilor cu una ori mai multe impurități și activizarea lor prin PFTR, conform unui program anumit pentru fiecare material și impuritate, poate mări esențial eficiența, sensibilitatea, selectivitatea și rapiditatea de reacție a senzorilor la gaze și a altor dispozitive micro-nano-optoelectronice.
 25

Rezultatele obținute sunt confirmate prin diverse cercetări ale proprietăților senzorilor de gaze obținute prin aplicarea acestei tehnologii: sensibilitatea, selectivitatea și rapiditatea reacției la diferite gaze, structura materialelor, proprietățile electrice, fotoelectrice, optice, caracteristicile speciale ale fotoluminescenței, etc.
 30

Invenția se explică prin desenele din fig. 1...4, care reprezintă:

- fig. 1, dependența sensibilității senzorului ZnO, dopat cu diferite impurități, față de concentrația gazului toxic NO₂. Toate probele au fost supuse PFTR la temperatura de 580°C timp de 5 s. S-a constatat că sensibilitatea senzorului ZnO, dopat cu 10 atm.% Sn, crește odată cu creșterea concentrației gazului NO₂ până la nivelul de saturare. Se vede de asemenea că sensibilitatea senzorului ZnO, dopat cu Sn, este cu mult mai mare față de cele dopate cu alte impurități – Al, Cu, Pd. Sensibilitatea probelor fără PFTR a fost foarte slabă și nu este prezentată în fig.1;
 40

- fig. 2, diagrama răspunsului dinamic al senzorului ZnO, dopat cu 10 atm.% Sn, la gazul toxic de 1,5 ppm NO₂ la temperaturile de 100°C și 150°C. Toate probele au fost supuse PFTR la temperatura de 580°C timp de 5 s. Se observă că timpul de reacție la temperaturile de 100°C și 150°C este aproximativ de 7...15 min. Sensibilitatea probelor fără PFTR a fost foarte slabă și nu este prezentată în fig.2;
 45

- fig. 3, dependența de temperatură a sensibilității senzorului Cu₂O față de gazul toxic 1,5 ppm NO₂ până și după procesarea fototermică rapidă (PFTR) la temperatura de 350°C timp de 7 s. Se observă că sensibilitatea senzorului de Cu₂O față de gazul toxic de 1,5 ppm NO₂ după PFTR este cu mult mai mare comparativ cu valoarea inițială de până la tratament. De asemenea se observă că senzorul de Cu₂O este sensibil față de gazul toxic 1,5 ppm NO₂ la temperatura camerei și această sensibilitate crește odată cu mărirea temperaturii, atingând valoarea maximă la temperatura de circa 150°C;
 50

- fig. 4, dependența sensibilității senzorului Cu₂O de concentrația gazului toxic NO₂, înainte și după PFTR la temperaturile de 300°C și 350°C, timp de 7 s. Se observă că sensibilitatea senzorilor de Cu₂O la gazul NO₂, supuși procesării fototermice rapide (300°C și 350°C, 7 s), este cu mult mai mare față de senzorii fără PFTR pentru diferite concentrații. Creșterea sensibilității odată cu creșterea concentrației de NO₂ este mai mare pentru senzorii cu procesarea fototermică rapidă, față de cei fără PFTR.
 55

În alte experiențe s-a constatat că PFTR mărește esențial și selectivitatea față de diferite gaze și micșorează timpul de reacție la gaze, 3...10 min pentru gazul NO₂, 10...30 s pentru amoniu și 5...20 s pentru fum.
 60

Aceste date ne demonstrează că în baza nanotehnologiei cu procesare fototermică rapidă (PFTR), propusă în această invenție, pot fi produși senzori în baza semiconductorilor oxizi de Cu₂O, ZnO și alte

MD 3029 C2 2006.04.30

5

materiale, sensibile la gaze toxice la temperaturi relativ joase, inclusiv la temperatura camerei, cu o rapiditate de reacție înaltă de 5...20 s.

Exemple de realizare a senzorilor de gaze în baza tehnologiei propuse.

Exemplu 1. Senzor de ZnO dopat cu Sn

5 Variantă realizată: pelicula de ZnO a fost obținută prin metoda modificată de depunere chimică din soluții apoase; au fost amestecate soluțiile de $ZnSO_4$, NaOH și Na_2SnO_3 în concentrații de 0,5 M, 6 M și 0,2 M, respectiv; soluția finală a fost dizolvată în apă deionizată până la concentrația de 0,11 M; substratul de sticlă simplă după curățirea chimică cu acid clorhidric, urmată de spălarea cu apă distilată, curățită în acid cronic și clătită în apă deionizată și în final prelucrată cu acetonă și/sau alcool etilic, a
10 fost scufundat în baia cu soluție finală la temperatura de 97°C timp de 5 s; după depunerea unei pelicule foarte subțiri, probele au fost spălate în apă deionizată la temperatura camerei timp de 10 s, apoi în apă deionizată la temperatura de 97°C timp de 5 s, apoi în apă deionizată la temperatura camerei timp de 10 s; după depunere, peliculele au fost supuse uscării la temperatura de 200°C în aer. Ciclul de scufundări poate fi repetat pentru a obține grosimea necesară a peliculei, reieșind din condiția că un ciclu asigură
15 grosimea de aproximativ 5...10 nm. În cazul nostru pentru senzorul de NO_2 au fost suficiente 75 de scufundări, obținând pelicule cu grosimea de 700 nm; contactele ohmice au fost utilizate prin depunerea Al. Senzorii obținuți până la PFTR aveau o sensibilitate foarte scăzută la gazul toxic NO_2 ; numai în urma aplicării PFTR, conform unui regim anumit, ele au obținut proprietăți de senzor cu sensibilitate înaltă și reacție rapidă, după cum se vede din fig. 1 și fig. 2.

20 Exemplu 2. Senzor de Cu_2O

Variantă realizată: pelicula de Cu_2O a fost obținută prin metoda modificată de depunere chimică din soluții apoase; au fost amestecate soluțiile 1,1M $CuSO_4$, 1,1M $Na_2S_2O_3$ și NaOH și obținută soluția finală $3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$, dizolvată în apă deionizată până la concentrația de 0,45M; substratul de sticlă coming, după o curățire ca în Exemplu 1, a fost scufundat în baie cu soluție finală la temperatura de 75°C
25 timp de 5 s; după depunerea unei pelicule foarte subțire, probele au fost spălate în apă deionizată și uscate prin încălzirea cu un jet de aer de 150°C timp de 5 min; peliculele au fost supuse PFTR la 300°C timp de 80 s, contactele ohmice au fost depuse de Al ori de Cu.

Senzorii obținuți până la PFTR aveau o sensibilitate foarte scăzută la gazul toxic NO_2 ; numai în urma PFTR, conform unui regim anumit, ele au obținut proprietăți de senzori cu sensibilitate înaltă și reacție rapidă, după cum se vede din fig. 3 și 4.

30 Exemplu 3. Senzor cu joncțiune $Cu_2O/ZnOSn$

Variantă realizată: senzorul cu joncțiune $Cu_2O/ZnOSn$ a fost elaborat conform proceselor tehnologice, descrise în exemplele 1 și 2: la început a fost depusă pelicula de ZnO, dopat cu Sn, conform exemplului 1, apoi a fost depusă pelicula de Cu_2O ori Cu_2O ori CuO, conform exemplului 2.

35 Senzorii obținuți până la procesarea fototermică rapidă aveau o sensibilitate foarte scăzută la gazul toxic NO_2 , numai în urma PFTR, conform unui regim anumit, ele au obținut proprietăți de senzor cu sensibilitate înaltă și reacție rapidă, ca în cazurile 1 și 2.

40 Aceste date ne demonstrează că în baza procedurii de obținere a senzorilor cu PFTR, propus în această invenție, pot fi produși senzori în baza semiconductorilor oxizi de Cu_2O , ZnO și altor materiale sensibile la gaze toxice la temperaturi relativ joase, inclusiv la temperatura camerei, cu rapiditatea de reacție de 5...20 s.

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a senzorilor care include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat în prezența razelor de lumină, **caracterizat prin aceea că** depunerea chimică se efectuează în prezența razelor ultraviolete, urmată de prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc in vid, in aer sau in camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.
2. Procedeu de obținere a senzorilor care include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor de lumină, **caracterizat prin aceea că** depunerea chimică se efectuează în prezența razelor ultraviolete, suplimentar are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor, odată cu depunerea chimică, apoi are loc prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc in vid, in aer sau in camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.
3. Procedeu de obținere a senzorilor care include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor de lumină, **caracterizat prin aceea că** depunerea chimică se efectuează în prezența razelor ultraviolete, după care, suplimentar are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor, mai apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc in vid, in aer sau in camera de gaze, de exemplu, cu oxigen.
4. Procedeu de obținere a senzorilor care include depunerea chimică a straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor de lumină, **caracterizat prin aceea că** depunerea chimică se efectuează în prezența razelor ultraviolete, după care, suplimentar are loc prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc in vid, in aer sau in camera de gaze, de exemplu, cu oxigen, și în același timp se efectuează doparea prin difuzie a lor cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor.
5. Procedeu de obținere a senzorilor care include depunerea straturilor de oxizi de semiconductor sau de metal pe un substrat, în prezența razelor de lumină, **caracterizat prin aceea că** depunerea chimică are loc în prezența razelor ultraviolete, după care se efectuează suplimentar doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate, donor sau acceptor, concentrația impurităților fiind maxim posibilă pentru materialul obținut, mai apoi se efectuează prelucrarea fototermică rapidă a materialelor obținute, care are loc in vid, in aer sau in camera de gaze, de exemplu, cu oxigen, cu condiția micșorării temperaturii de la temperatura dopării, până la temperatura mediului înconjurător.

(56) Referințe bibliografice:

1. US6294374 2003.02.01
2. US4574264 1986.03.04
3. US5271821 1993.12.21
4. S. Leopold, I.U. Schuchert et al. Electrochemical depozition of cylindrical Cu/Cu₂O microstructures, *Electrochemica Acta*, 47, 2002, p. 4393 – 4397
5. Won Jae Moon et al. The CO and H₂ gas selectivity of CuO-doped SnO₂-ZnO compoyite gas sensor, *Sensors and Actuators, B* 87, 2002, p. 464-470
6. Arijit Chowdhury et al. Fast response characteristics with ultra-thin CuO islands on sputtered SnO₂, *Sensors and Actuators, B*93, 2003, p. 572-579

Șef Secție: NEKLIUDOVA Natalia
Examinator: COJOCARU Ala
Redactor: UNGUREANU Mihail

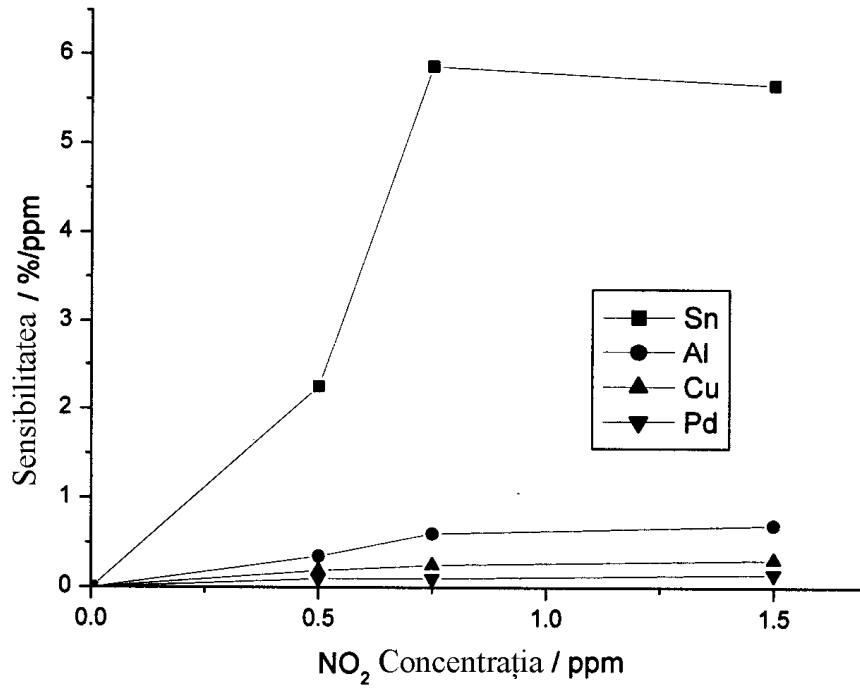


Fig. 1. Dependența sensibilității senzorului de ZnO de concentrația gazului toxic NO₂
 1 – ZnO dopat cu 10.%at Sn, 2-4 – ZnO dopat cu Al, Cu și Pd.

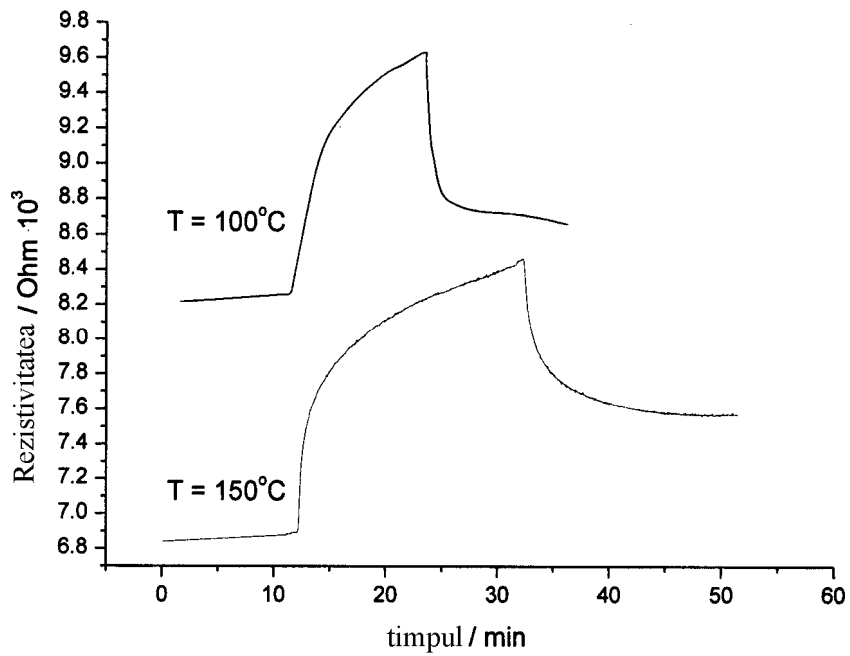


Fig. 2. Răspunsul dinamic al senzorului ZnO, dopat cu 10 %at. Sn, la gazul toxic 1,5 ppm NO₂ la temperaturile de 100°C și 150°C.

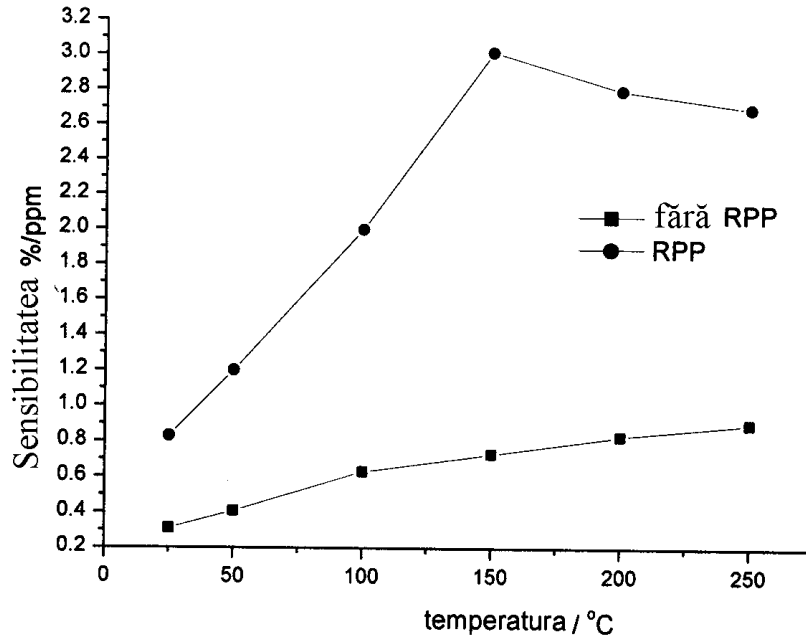


Fig. 3. Dependența sensibilității senzorului Cu_2O de temperatura de operare la gazul toxic 1,5 ppm NO_2 .

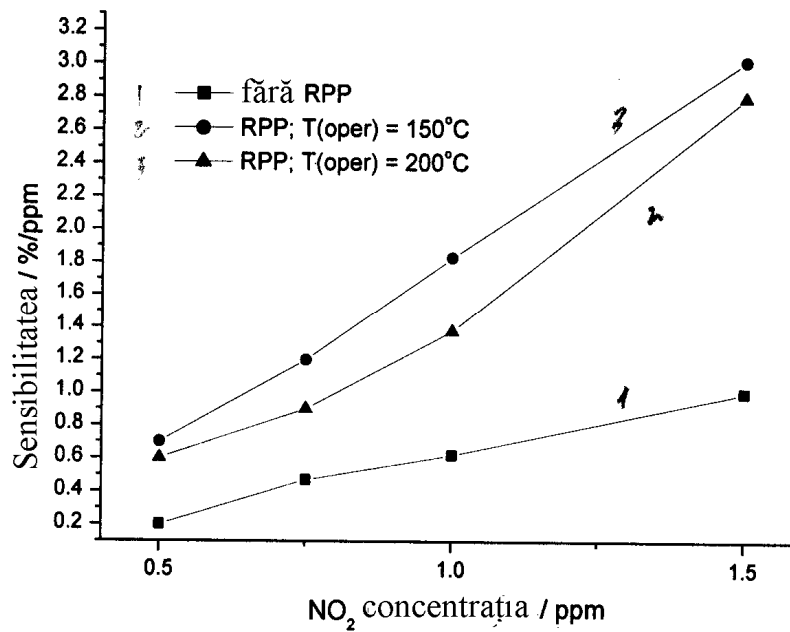


Fig. 4. Dependența sensibilității senzorului Cu_2O de concentrația gazului toxic NO_2 la diferite temperaturi de operare. Proba 1 – fără procesarea fototermică rapidă, 2,3 – cu procesarea fototermică rapidă, $t^\circ = 350^\circ\text{C}$, $t = 7\text{s}$.