



MD 2245 G2 2003.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2245<sup>(13)</sup> G2  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 30 B 29/50

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2003 0019 (22) Data depozit: 2003.01.21</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.08.31, BOPI nr. 8/2003</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: SIMAȘCHEVICI Alexei, MD; ȘERBAN Dormidont, MD; COVAL Andrei, MD; CUCINSCHI Iurie, MD; BRUC Leonid, MD; FEDOROV Vladimir, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de obținere a straturilor subțiri de semiconductori oxidici

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la domeniul fizicii semi-  
conductoare și poate fi utilizată la obținerea stra-  
turilor subțiri semiconductoare, în particular a  
straturilor subțiri ale semiconductoarelor oxidice.

Esența invenției constă în faptul că procedeul  
include obținerea în prealabil a suspensiei de oxid  
semiconductor pe cale hidrolică și pulverizarea ei  
pe un substrat încălzit. Pulverizarea se realizează în  
interiorul cuptorului electric, utilizând oxigenul ca

2  
gaz dispersant, totodată depunerea suspensiei se  
5 realizează pe substratul situat pe un suport rotativ, în  
condițiile evacuării aerului din interiorul cuptorului.

Rezultatul invenției constă în obținerea straturi-  
lor subțiri uniforme ca grosime cu parametri elec-  
trici și optici identici pe toată suprafața.

10  
Revendicări: 1  
Figuri: 1

MD 2245 G2 2003.08.31

# MD 2245 G2 2003.08.31

3

## Descriere:

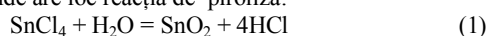
Invenția se referă la domeniul fizicii semiconductoare și poate fi utilizată la obținerea straturilor subțiri semiconductoare, în particular a straturilor subțiri ale semiconductoarelor oxidici.

5 Este cunoscut procedeul de obținere a straturilor subțiri din semiconductoare oxidici în care se utilizează dispersarea magnetronică în vid a oxizilor materialelor componente ce formează stratul subțire [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în complexitatea lui, necesitatea unor aparate sofisticate și în eventuala disociere a materialelor în timpul realizării procedurii.

10 Cea mai apropiată soluție este procedeul de obținere a straturilor subțiri de SnO<sub>2</sub> care include pulverizarea și piroliza soluțiilor chimice depuse pe substraturile încălzite [2].

Se prepară o soluție de 0,7M SnCl<sub>4</sub> în acetat de etil. Soluția pregătită se pulverizează, utilizând în calitate de gaz dispersant amestecul de N<sub>2</sub> și H<sub>2</sub> în proporție de 95:5. Soluția dispersantă se depune pe suprafața substratului unde are loc reacția de piroliză:



15 Spațiul între pulverizator și cuptorul electric, în care picăturile de soluție dispersată se mișcă de la pulverizator spre substrat, este izolat de mediul înconjurător cu ajutorul unui tub de sticlă. În acest spațiu, special pentru a facilita realizarea reacției de piroliză, se introduce N<sub>2</sub> saturat cu vapori de apă.

Dezavantajele procedurii de obținere a straturilor subțiri de SnO<sub>2</sub> sunt următoarele. În primul rând, soluția pulverizată are temperatura camerei și picăturile dispersate de aceeași temperatură se

20 depun pe suprafața substratului încălzită până la 500°C. Această diferență mare de temperatură conduce la crearea condițiilor tensionate de formare a straturilor subțiri. Contrastul mare de temperaturi creează condițiile de răcire bruscă a substratului, deci duce la instabilitatea temperaturii

substratului pe parcursul depunerii și formării stratului subțire. În al doilea rând, procedeul de depunere a straturilor subțiri se efectuează în condițiile deficitului de oxigen, necesar pentru formarea

25 straturilor subțiri în componența cărora el este prezent. Pentru susținerea nivelului necesar de oxigen în interiorul instalației se introduce azotul saturat cu vapori de apă, ceea ce complică procedeul cunoscut de obținere a straturilor subțiri.

În al treilea rând, din interiorul spațiului unde se efectuează dispersarea soluției chimice, depunerea acestora pe suprafața substratului și se realizează reacția de piroliză, în urma căreia se formează vapori de acid percloric, nu se elimină substanțele ce n-au

30 participat la formarea stratului și substanțele care au apărut ca rezultat al formării stratului. Acumularea acestor substanțe în spațiul menționat destabilizează condițiile de formare a stratului subțire și, deci, are ca consecință ireproducerea rezultatelor.

În al patrulea rând, arile straturilor subțiri depuse sunt insuficiente, ceea ce creează probleme în utilizarea procedurii cunoscut pentru obținerea celulelor solare. Celulele solare utilizate în practică dețin suprafețe active cel puțin cu un

35 ordin mai mari decât suprafețele straturilor subțiri depuse prin procedeul cunoscut. Deci procedeul menționat nu asigură obținerea pe suprafețe mari a straturilor subțiri omogene și uniforme.

Problema invenției constă în stabilizarea condițiilor de formare a straturilor subțiri.

Esența invenției constă în faptul că procedeul include obținerea în prealabil a suspensiei de oxid semiconductor pe cale hidrolitică și pulverizarea ei pe un substrat încălzit. Pulverizarea se realizează

40 în interiorul cuptorului electric, utilizând oxigenul ca gaz dispersant, totodată depunerea suspensiei se realizează pe substratul situat pe un suport rotativ, în condițiile evacuării aerului din interiorul cuptorului.

Rezultatul invenției constă în obținerea straturilor subțiri uniforme ca grosime cu parametri electrice și optici identici pe toată suprafața.

45 În figură este reprezentată instalația de obținere a straturilor subțiri din semiconductoare oxidici.

Exemplu de realizare a invenției

În prealabil instalația, prezentată schematic în figură și folosită la realizarea procedurii revendicat, prin sistemul său de alimentare și de reglare a temperaturii (1) se conectează la rețeaua

50 electrică. Totodată se pregătește substratul – placheta de siliciu standard cu diametrul de 100 mm, produsă pe cale industrială și curățată prin degresare în acetonă, corodare în acid fluoric concentrat și spălare în apă bidistilată. Se pregătește soluția lichidă de pulverizare 0,5 M SnCl<sub>4</sub> în apă. Temperatura

în interiorul cuptorului electric (2) se controlează prin termocuplul TKA68 (3) instalat în suportul rotativ (4), care cu ajutorul mecanismului de rotire și deplasare (5) este situat în poziția de depunere

(6), la distanța de 25-30 cm de la pulverizatorul (7). Se conectează la rețea sistemul de evacuare a aerului din interiorul cuptorului (8), care prezintă un ventilator ce funcționează în regim de evacuare.

55 Viteza de evacuare se selectează astfel ca să fie aproximativ egală cu viteza de convecție a aerului încălzit în interiorul cuptorului electric. Se stabilizează temperatura suportului la 450°C. Suportul rotativ (4) din poziția (6) cu ajutorul mecanismului (5) se situează în poziția de încălzire a

substratului (9). Se deschide capacul (10), pe suportul rotativ (4) se pune substratul (11), se închide capacul (10) și suportul rotativ cu substratul așezat pe el prin mecanismul (5), care rotește automat

60

## MD 2245 G2 2003.08.31

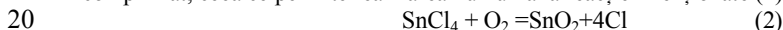
4

(60 rot./min) suportul rotativ (4) în orice poziție cu excepția poziției (9), se situează în poziția de depunere (6).

Operațiunile de deplasare a suportului rotativ (4) din poziția (6) în poziția (9) și invers după așezarea substratului (11) pe suport se efectuează cât se poate mai repede. În timpul acțiunilor rapide enumerate suportul rotativ (4) practic nu pierde temperatura inițială, iar substratul (11) de grosimea numai 300 μm imediat recepționează temperatura suportului.

Se elimină ecranul (12), se deschid robinetele cu gaz dispersant – oxigen, având presiunea 0,5 atm., și cu lichid – 5 ml de soluție 0,5M SnCl<sub>4</sub> în apă, adică se pune în funcțiune pulverizatorul (7), care timp 30-35s pulverizează soluția pe suprafața substratului – plachetei de siliciu. După terminarea procesului de pulverizare ecranul (12) se situează în poziția inițială, suportul rotativ (4) împreună cu substratul (11) din poziția (6) se deplasează în poziția (9). Se deschide capacul (10), se schimbă substratul și procedeul de obținere a straturilor subțiri de SnO<sub>2</sub> se repetă.

Procedeul revendicat înlătură toate dezavantajele procedurii cunoscut. Într-adevăr, diferența esențială dintre temperaturile soluției pulverizate și a substratului în procedeul proxim se înlătură prin efectuarea pulverizării soluției chimice în interiorul cuptorului electric unde temperatura crește succesiv de la 250°C la gura cuptorului până la 450°C în regiunea depunerii stratului subțire de SnO<sub>2</sub>. Deficitul de oxigen, necesar la realizarea pirolizei soluției depuse pe substrat, se exclude prin folosirea apei în calitate de dizolvant și prin folosirea în calitate de gaz dispersant a oxigenului comprimat, ceea ce permite realizarea nu numai a reacției menționate (1) dar și a celei ce urmează:



Substanțele chimice apărute în urma pirolizei se elimină cu ajutorul sistemului de evacuare (8). Aria stratului subțire de SnO<sub>2</sub> obținut prin procedeul revendicat este cu două ordine mai mare decât aria stratului subțire obținut prin procedeul proxim.

Evaluarea reproductivității parametrilor de grosime, conductibilitate electrică și transparență în regiunea vizibilă a spectrului ai straturilor subțiri preparate prin procedeul revendicat, care în medie au valorile, respectiv  $d=0,3 \mu\text{m}$ ,  $\sigma=200 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $T=0,9$ , demonstrează că parametrii indicați ai unui strat aparte și a 10 straturi obținute succesiv variază în limitele de 10% de la valorile medii ale acestora.

Procedeul propus de obținere a straturilor subțiri din semiconductori oxidici este accesibil, ușor dirijabil și poate fi reproduș în condiții industriale.

### (57) Revendicare:

Procedeul de obținere a straturilor subțiri ale semiconductoarelor oxidice, care include prepararea în prealabil a suspensiei de oxid semiconductor și pulverizarea ei pe un substrat încălzit, caracterizat prin aceea că suspensia de oxid semiconductor se obține pe cale hidrolitică, iar pulverizarea ei se realizează în interiorul cuptorului electric, utilizând oxigenul ca gaz dispersant, pe substratul situat pe un suport rotativ, cu evacuarea concomitentă a aerului din interiorul cuptorului.

### (56) Referințe bibliografice:

1. S.M. Rossnagel. Deposition and redeposition in magnetrons. J. Vac. Sci. Tehcnology, A 6, 1988, p. 3055
2. W. Badawy, F. Decker, K. Doblhofer. Preparation and properties of Si/SnO<sub>2</sub> heterojunctions. Solar Energy Materials, 8, 1983, p. 363-369

Șef Secție: NEKLIUDOVA Natalia

Examinator: COJOCARU Ala

Redactor: ANDRIUȚĂ Victoria

