



MD 1316 Z 2019.09.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1316** (13) **Z**  
(51) Int.Cl.: *C01G 9/02* (2006.01)

### (12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2018 0063 (22) Data depozit: 2018.06.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2019.02.28, BOPI nr. 2/2019
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu", MD (72) Inventatori: LEPORDA Nicolae, MD; BURLACU Alexandru, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu", MD	

(54) Metodă sol-gel de obținere a filmelor continue microcilindrice de oxid de zinc în înveliș de sticlă

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnologia micro- și nanoelectronicii semiconductoare, în particular la tehnologia sol-gel de obținere a filmelor continue de oxid de zinc și poate fi utilizată la producerea dispozitivelor optoelectronice.

Metoda sol-gel de obținere a filmelor continue microcilindrice de oxid de zinc în înveliș de sticlă include prepararea soluției de formare a filmelor de oxid de zinc - sol, depunerea unui strat subțire de sol pe suprafața interioară a unui sau a mai multor microcapilare de sticlă prin centrifugare, uscarea filmelor microcilindrice in vid la

2  
300...350°C, repetarea procedurilor de depunere și uscare de câteva ori, tratamentul termic în aer la 450...550°C timp de 1 oră urmat de tratamentul termic la 500...550°C in vid la presiunea de  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg timp de 1...4 ore, după care microcapilarele vidate cu filmele microcilindrice obținute sunt răcite, iar capetele lor sunt etanșate *in situ* la temperatura de întărire și uscare a materialului de etanșare.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 1316 Z 2019.09.30

#### (54) Sol-gel method for producing continuous microcylindrical zinc oxide films in glass shell

##### (57) Abstract:

1  
The invention relates to the technology of semiconductor micro- and nanoelectronics, in particular to the sol-gel technology for producing continuous zinc oxide films and can be used in the production of optoelectronic devices.

The sol-gel method for producing continuous microcylindrical zinc oxide films in glass shell comprises the preparation of the zinc oxide film forming solution - sol, deposition of a thin sol layer on the inner surface of one or several glass microcapillaries by centrifugation, drying of microcylindrical films in vacuum at 300...350°C, iteration of

2  
the deposition and drying procedures several times, heat treatment in air at 450...550°C for 1 hour, followed by heat treatment at 500...550°C under vacuum at a pressure of  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg within 1...4 hours, after which the vacuum-processed microcapillaries with the obtained microcylindrical films are cooled, and their ends are sealed *in situ* at the temperature of curing and drying of the sealing material.

Claims: 1

Fig.: 1

#### (54) Золь-гель метод получения непрерывных микроцилиндрических пленок оксида цинка в стеклянной оболочке

##### (57) Реферат:

1  
Изобретение относится к технологии полупроводниковой микро- и нанозлектроники, в частности к золь-гель технологии получения непрерывных пленок оксида цинка и может быть использовано в производстве оптоэлектронных устройств.

Золь-гель метод получения непрерывных микроцилиндрических пленок оксида цинка в стеклянной оболочке включает изготовление раствора для образования пленок оксида цинка - золь, осаждение тонкого слоя золя на внутренней поверхности одного или нескольких стеклянных микрокапилляров путем центрифугирования, сушку микроцилиндрических пленок в вакууме

2  
при 300...350°C, повторение процедуры осаждения и сушки несколько раз, термообработку на воздухе при 450...550°C в течение 1 часа с последующей термообработкой при 500...550°C под вакуумом при давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. в течении 1...4 часов, после чего вакуумированные микрокапилляры с полученными микроцилиндрическими пленками охлаждают, а их концы герметизируют *in situ* при температуре отверждения и сушки уплотнительного материала.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

**Descriere:****(Descrierea se publică în redacția solicitantului)**

5 Invenția se referă la tehnologia micro- și nanoelectronicii semiconductoare, în particular la tehnologia sol-gel de obținere a filmelor continue de oxid de zinc și poate fi utilizată la elaborarea dispozitivelor optoelectronice.

Filmele de semiconductori oxidici, spre exemplu de oxid de zinc (ZnO), sunt utilizate pe larg pentru elaborarea unei game largi de dispozitive optoelectronice pentru regiunea 10 ultravioletă și cea vizibilă a spectrului undelor electromagnetice.

Este cunoscută metoda de fabricare a filmelor cilindrice magnetice prin aplicarea unui strat de aliaj feromagnetic pe o bază de sârmă nemagnetică acoperită cu un substrat de cupru și tratament termomagnetic ulterior [1].

15 Dezavantajul acestei metode este că nu permite fabricarea filmelor cilindrice semiconductoare, deoarece contactul direct al filmului cu substratul de cupru conduce la impurificarea necontrolată a semiconductorului în timpul tratamentului termic, ceea ce diminuează caracteristicile lui electrice și optoelectronice.

Este cunoscută metoda de depunere a materialelor pe o suprafață neplanară, care se efectuează prin rotirea unor substraturi neplanare în timp ce se deplasează pe o cale de 20 translație într-o cameră de procesare. Pe măsură ce substraturile neplanare simultan se rotesc și se deplasează de-a lungul camerei de prelucrare, rotația expune întreaga sau orice parte dorită a suprafeței substraturilor neplanare la procesul de depunere, permițând o depunere uniformă la dorință. Metoda poate fi aplicată pentru depunerea materialelor semiconductoare pe suprafața cilindrilor de sticlă [2].

25 Dezavantajul acestei metode constă în faptul că ea este destul de costisitoare, este dificil să se formeze pelicule cilindrice pe substraturi mici cum ar fi microcapilarele de sticlă și nu permite depunerea semiconductorului pe suprafața interioară a substratului.

Cea mai apropiată metodei propuse este metoda de obținere a filmelor subțiri de oxid de zinc, care include prepararea soluției de formare a filmelor de oxid de zinc (sol), 30 depunerea unui strat subțire de sol pe suprafața unui substrat plan de sticlă prin centrifugare la turații de 3000...5000 rpm timp de 30 secunde, uscarea filmului la 300°C timp de 10 minute pentru a evapora solutul și elimina reziduurile organice, repetarea procedurilor de acoperire și uscare de mai multe ori și tratarea termică a filmului rezultat în aer la 550°C timp de 1 oră [3].

35 Dezavantajul acestei metode este un dezavantaj comun al metodelor menționate mai sus și anume: contactul direct cu mediul înconjurător după procesul de obținere influențează negativ proprietățile electrice ale semiconductorului din cauza adsorbției oxigenului și a altor gaze din mediul ambiant, ceea ce diminuează stabilitatea filmului și scade fiabilitatea. În plus, utilizarea filmelor obținute prin metodele menționate necesită o 40 protecție suplimentară împotriva deteriorării mecanice, influenței umidității și a vaporilor agresivi din atmosferă, ceea ce mărește costul produsului final.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă constă în obținerea unor pelicule microcilindrice continue de oxid de zinc, mărirea stabilității și a fiabilității filmului semiconductor în mediul înconjurător.

45 Metoda, conform invenției, include prepararea soluției de formare a filmelor de oxid de zinc (solul), depunerea unui strat subțire de sol pe suprafața interioară a unuia sau a mai multor microcapilare de sticlă prin centrifugare, uscarea filmelor microcilindrice în vid la 300...350°C, repetarea procedurilor de depunere și uscare de câteva ori, tratament termic în aer la 550°C timp de 1 oră urmat de un tratament termic la 500...550°C în vid, după care 50 microcapilarele vidate cu filmele microcilindrice obținute sunt răcite și capetele lor sunt etanșate *in situ* la temperatura de întărire și uscare a materialului de etanșare.

Grosimea filmului depus depinde de viscozitatea solului, de numărul de cicluri de depunere-uscarea și de viteza de centrifugare, care, pentru fiecare caz aparte, pot fi determinate experimental.

55 În metoda propusă uscarea în vid este necesară pentru a asigura evacuarea solutului și a reziduurilor organice din capilare, deoarece, spre deosebire de peliculele planare, suprafața cărora este deschisă, filmele microcilindrice se află într-un volum cuazi închis și evacuarea acestor reziduuri prin difuzie în aer la capetele deschise ale capilarului nu este efektivă.

În procesul de uscare a filmelor la temperaturi mai mici de 300°C se evaporă solvenții și se elimină apa de cristal-hidrat, iar descompunerea tetraoxoacetatului de zinc, ce se formează din acetatul de zinc anhidru la 250°C, abia se începe la 300°C și are loc până la aproximativ 330°C. Uscarea la temperaturi mai mari de 350°C nu este efectivă, deoarece până la această temperatură formarea fazei oxidului de zinc se termină.

Tratamentul termic în vid în intervalul de temperaturi 500...550°C este necesar pentru eliminarea aerului din microcapilare și a oxigenului adsorbit pe suprafața filmelor microcilindrice, precum și a interstițiilor de oxigen din rețea, ceea ce duce la creșterea conductivității filmului de ZnO și îmbunătățirea proprietăților optice ale filmului obținut. Totodată în procesul acestui tratament termic crește cristalinitatea filmului. La temperaturi mai mici de 500°C difuzia oxigenului din rețea este lentă și tratamentul termic nu este atât de efectiv, iar la temperaturi mai mari de 550°C crește rugozitatea filmului.

Durata de timp al tratamentului termic în vid este opțională și depinde de mai mulți factori, precum ar fi grosimea filmului, temperatura tratamentului termic și pentru fiecare caz aparte poate fi determinată experimental.

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea filmelor continue microcilindrice de oxid de zinc în înveliș de sticlă printr-un procedeu sol-gel simplu, cost-efectiv și ușor de realizat. Filmele obținute, fiind protejate de influența mediului ambiant deja la stadiul de fabricare, pot fi stocate și pot fi utilizate ulterior pentru fabricarea dispozitivelor optoelectronice, de exemplu senzori de radiație ultravioletă.

Avantajele folosirii metodei propuse sunt următoarele:

- Ermetizarea *in situ* a filmelor microcilindrice de ZnO după tratamentul termic în vid exclude reoxidarea oxidului de zinc și influența gazelor din atmosferă atunci când microcapilarele cu filmele obținute sunt expuse la aer, ceea ce conduce la stabilizarea rezistivității filmelor și posibilitatea stocării lor pe un termen îndelungat până la utilizarea lor.

- Învelișul de sticlă oferă filmelor microcilindrice o robustețe mecanică și o protecție împotriva influenței umidității și a vaporilor agresivi din mediul ambiant, ceea ce permite utilizarea lor în condiții nocive și mărește fiabilitatea.

- Dimensiunile micronice ale filmelor permit miniaturizarea dispozitivelor optoelectronice elaborate pe baza lor.

- Metoda propusă permite în cadrul unui proces tehnologic fabricarea a sute și mii de filme microcilindrice în înveliș de sticlă, ceea ce mărește productivitatea și micșorează cheltuielile de producție.

Invenția se explică prin figura 1, care reprezintă schematic o vedere generală a secțiunii longitudinale (a) și a secțiunii transversale (b) a unui film continuu microcilindric de oxid de zinc în înveliș de sticlă, obținut prin metoda prezentă și constând din:

1 – microcapilar (înveliș) de sticlă, 2 – film microcilindric de ZnO, deșus pe suprafața interioară a microcapilarului, 3 – material de etanșare, spre exemplu adeziv epoxidic.

Exemplu de realizare

Fabricarea filmelor continue microcilindrice de oxid de zinc în înveliș de sticlă prin metoda propusă s-a efectuat utilizând microcapilare de sticlă de cuarț precurățate cu diametrul interior de aproximativ 50 micrometri, grosimea pereților de aproximativ 20 micrometri și lungimea de 6 cm. Pentru prepararea soluției de depunere s-au folosit acetatul de zinc dihidrat, 2-methoxyethanol și monoetanolamină (MEA) ca materie primă, solvent și stabilizator, respectiv. Raportul molar de MEA la acetatul de zinc dihidrat a fost menținut la 1,0 și concentrația de acetat de zinc a fost de 0,5 M. Soluția de acoperire a fost introdusă în două microcapilare, care ulterior au fost supuse centrifugării la turații de 3000 rpm timp de 30 secunde. După depunerea pe suprafața interioară a microcapilarelor prin acoperire spin coating filmele au fost uscate în vid la 330°C timp de 10 minute pentru a se evapora solvenții și elimina reziduurile organice. Procedurile de depunere și uscare a filmelor au fost repetate de 10 ori. Microcapilarele cu filmele uscate au fost apoi introduse într-un tub de cuarț în cuptor tubular și recoapte în aer la 550°C timp de 1 oră. După coacere tubul de cuarț a fost vidat până la presiunea de aproximativ  $1 \cdot 10^{-3}$  mm ai coloanei de mercur și filmele au fost recoapte timp de 2 ore, apoi au fost răcite în vid până la temperatura de aproximativ 40°C, capetele microcapilarelor au fost acoperite cu material de etanșare, spre exemplu cu adeziv epoxidic și aproximativ peste o oră au fost scoase și lăsate timp de 24 de ore pentru ca adezivul să se întărească definitiv.

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. SU 1432607 A1 1988.10.23
2. US 7563725 B2 2009.07.21
3. S. Ilican, Y. Caglar and M. Caglar. Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials No. 10, October 2008, p. 2578 - 2583

**(57) Revendicări:**

Metodă sol-gel de obținere a filmelor continue microcilindrice de oxid de zinc în înveliș de sticlă, care include prepararea soluției de formare a filmelor de oxid de zinc - sol, depunerea unui strat subțire de sol pe suprafața interioară a unui sau a mai multor microcapilare de sticlă prin centrifugare, uscarea filmelor microcilindrice în vid la 300...350°C, repetarea procedurilor de depunere și uscare de câteva ori, tratamentul termic în aer la 450...550°C timp de 1 oră urmat de tratamentul termic la 500...550°C în vid la presiunea de  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg timp de 1...4 ore, după care microcapilarele vidate cu filmele microcilindrice obținute sunt răcite, iar capetele lor sunt etanșate *in situ* la temperatura de întărire și uscare a materialului de etanșare.

