



MD 2805 F1 2005.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2805** <sup>(13)</sup> **F1**  
(51) **Int. Cl.<sup>7</sup>**: H 01 L 21/205

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

| Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi<br>revocată în termen de 6 luni de la data publicării                                                                                      |                                                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2004 0067<br>(22) Data depozit: 2004.03.26                                                                                                                                     | (45) Data publicării hotărârii de<br>acordare a brevetului:<br>2005.06.30, BOPI nr. 6/2005 |
| (71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD<br>(72) Inventatori: DMITRIEV Serghei, MD; DEMENTIEV Igor, MD; CRĂCIUN Alexandru, MD<br>(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD |                                                                                            |

(54) Compoziție pentru obținerea peliculelor subțiri de dioxid de staniu

(57) Rezumat:

Invenția se referă la domeniul fizicii semi-conductorilor și poate fi utilizată pentru fabricarea sensorilor de gaz în baza peliculelor subțiri.

Compoziția pentru obținerea peliculelor subțiri de dioxid de staniu conține pentahidrat de tetraclorură de staniu și apă. Suplimentar conține acetil-acetonat de paladiu și alcool etilic în următorul raport al componentelor:

|    |                                           |   |                     |
|----|-------------------------------------------|---|---------------------|
|    |                                           | 1 | 2                   |
|    | $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |   | 61,25...78,75 g/l   |
| 5  | $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$                |   | 0,0525...0,0675 g/l |
|    | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$           |   | 0,075...0,125 l     |
|    | apă                                       |   | restul.             |
|    | Revendicări: 1                            |   |                     |
| 10 |                                           |   |                     |

MD 2805 F1 2005.06.30

## MD 2805 F1 2005.06.30

3

### Descriere:

Invenția se referă la domeniul fizicii semiconducătorilor și poate fi utilizată la fabricarea senzorilor de gaz în baza peliculelor subțiri.

- 5 Este cunoscută compoziția [1] pentru obținerea peliculelor  $\text{SnO}_2$  prin metoda pirolizei prin pulverizarea soluției pe substratul încălzit până la temperatura  $480...500^\circ\text{C}$ , care conține  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , iar în calitate de solvent este utilizat alcoolul etilic în următorul raport al componentelor în soluție:

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 828,9 g/l |
| $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 8,3 g/l   |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$           | restul.   |

- 10 Dezavantajul acestei compoziții constă în faptul că în reacțiile de piroliză alcoolul etilic acționează ca reducător activ, condiționând înrăutățirea stoechiometriei compoziției peliculelor de  $\text{SnO}_2$ , măbind fracțiile de SnO și Sn în pelicule și ca rezultat reducerea rezistenței peliculelor de  $\text{SnO}_2$ . În afară de aceasta, compoziția conține adaos de dopare  $\text{SbCl}_3$ , care conduce la introducerea atomilor de clor în matricea peliculei și ca rezultat la fel se micșorează rezistența peliculelor de  $\text{SnO}_2$ . Rezistența maximă a peliculelor obținute la piroliza acestei soluții nu depășește  $(3...5) \cdot 10^3 \Omega$  la temperatura camerei, iar la temperaturile de funcționare a senzorilor de gaz ( $450...500^\circ\text{C}$ ) rezistența lor va fi cu două ordine mai mică. Aceste pelicule practic nu posedă sensibilitate la gaz. Un alt dezavantaj este condiționat de faptul că pulverizarea soluției trebuie efectuată pe placa cu cipuri ale senzorilor de gaz deja definitiv formată prin metodele tehnologiei microelectronice, atunci temperaturile atât de înalte de piroliză vor conduce la accelerarea proceselor de degradare în cipuri, la reducerea durabilității lor, precum și la creșterea consumului de energie.

- 15 Valorile de rezistență necesare pentru peliculele de  $\text{SnO}_2$  ( $R = 10^6...10^7 \Omega$  pentru o grosime a peliculei  $d = 100...200 \text{ nm}$ ) și valorile de sensibilitate  $S = R_{\text{aer}}/R_{\text{gaz}} > 10$  unități relative pot fi obținute numai la înlocuirea soluțiilor alcoolice cu cele apoase, ceea ce permite soluționarea problemei stoechiometriei compoziției pentru temperaturi mai joase ale pirolizei  $t = 380...400^\circ\text{C}$ . Apa posedând proprietăți de oxidant asigură o mai bună realizare a procesului.

- 25 Mai apropiată după esență și rezultatul obținut este compoziția [2], ce conține  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  și apă în următorul raport al componentelor:

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| $\text{SnCl}_4$       | 70 g/l  |
| $5\text{H}_2\text{O}$ | restul. |

- 30 Dezavantajul acestei soluții constă în faptul că peliculele subțiri de oxid de staniu obținute din soluția cu compoziția dată posedă sensibilitatea suficientă față de alte gaze (de exemplu CO), dar practic nu prezintă sensibilitate redusă a compușilor paladiului în apă, este dificil de a introduce adaosurile de Pd (pentru a mări sensibilitatea față de gazele menționate mai sus) în soluțiile apoase de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

- 35 Problema pe care o soluționează invenția dată constă în elaborarea compoziției soluției pentru depunerea peliculelor subțiri de  $\text{SnO}_2$  cu sensibilitate înaltă la hidrogenul din aer.

- Esența invenției constă în aceea că compoziția pentru obținerea peliculelor subțiri de dioxid de staniu conține pentahidrat de tetraclorură de staniu și apă. Suplimentar conține acetilacetat de paladiu și alcool etilic în următorul raport al componentelor:

|                                           |                     |
|-------------------------------------------|---------------------|
| $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 61,25...78,75 g/l   |
| $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$                | 0,0525...0,0675 g/l |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$           | 0,075...0,125 l     |
| apă                                       | restul.             |

- 40 Rezultatul obținut constă în faptul că utilizarea soluției mixte permite depunerea peliculelor de  $\text{SnO}_2$  sensitive la gaz la temperaturi nu mai mari de  $400^\circ\text{C}$ , prin aceasta se reduce consumul electric și prețul de cost al fabricării senzorilor, în același timp, se îmbunătățește stoechiometria compoziției peliculelor de  $\text{SnO}_2$ , crește rezistența lor până la  $10^7...10^8 \Omega$  și se exclude operația de prelucrare termică a peliculelor de  $\text{SnO}_2$  și, prin aceasta, și influența negativă a temperaturii înalte asupra cipurilor senzorilor de gaz. Introducerea adaosurilor de dopare de Pd contribuie la micșorarea temperaturii de lucru a senzorilor până la  $250^\circ\text{C}$ , ceea ce la fel conduce la reducerea consumului de energie în procesul de exploatare și mărirea fiabilității și durabilității lor.

- 50 Acest rezultat este condiționat de faptul că alcoolul se conține în cantități mici și nu influențează compoziția stoechiometrică a peliculelor în timpul pirolizei la temperaturi joase și totodată asigură solubilizarea cantității necesare de Pd în soluția pentru pulverizare. Prezența apei în cantitate mai mare decât restul componentelor face soluția stabilă în timp. Combinarea acestor două soluții asigură 55 la temperaturi ale pirolizei de  $300...400^\circ\text{C}$  obținerea peliculelor subțiri de  $\text{SnO}_2$ , aliate cu Pd, cu sensibilitatea  $S = R_{\text{aer}}/R_{\text{gaz}}$  pentru 1% vol. hidrogen în aer până la  $5 \cdot 10^3...10^4$  unități relative.

## MD 2805 F1 2005.06.30

4

Exemple de realizare a invenției

5 *Exemplul 1.* În apă distilată la temperatura camerei se dizolvă  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  în cantitate de 61,25 g/l, iar în 0,075 l de alcool etilic se dizolvă acetilacetonat de Pd în cantitate de 0,0535 g/l. Apoi ambele soluții se amestecă în raport de 9:1 și 1 ml soluție mixtă omogenizată se pulverizează pe substratul dielectric până la 400°C, obținându-se pelicule de  $\text{SnO}_2$  cu grosimea 80...100 nm, rezistența  $10^7 \dots 10^8 \Omega$  și sensibilitatea raportată la 1% vol. de  $\text{H}_2$  în aer este la nivelul  $(6 \dots 7) \cdot 10^3$  unități relative.

10 *Exemplul 2.* În apă distilată la temperatura camerei se dizolvă  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  în cantitate de 70,00 g/l, iar în 0,1 l de alcool etilic se dizolvă acetilacetonat de Pd în cantitate de 0,06 g/l. Apoi ambele soluții se amestecă în raport de 9:1 și 1 ml soluție omogenizată se pulverizează pe substratul dielectric încălzit până la 400°C, obținându-se pelicule de  $\text{SnO}_2$  cu grosimea 80...100 nm, rezistența  $10^7 \dots 10^8 \Omega$  și sensibilitatea raportată la 1% vol. de  $\text{H}_2$  în aer este la nivelul  $9 \cdot 10^3 \dots 10^4$  unități relative.

15 *Exemplul 3.* În apă distilată la temperatura camerei se dizolvă  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  în cantitate de 78,75 g/l, iar în 0,125 l de alcool etilic se dizolvă acetilacetonat de Pd în cantitate de 6,75 g/l. Apoi ambele soluții se amestecă în raport de 9:1 și 1 ml soluție omogenizată se pulverizează pe substratul dielectric încălzit până la 400°C, obținându-se pelicule de  $\text{SnO}_2$  cu grosimea 80...100 nm, rezistența  $10^7 \dots 10^8 \Omega$  și sensibilitatea raportată la 1% vol. de  $\text{H}_2$  în aer este la nivelul  $(7 \dots 8) \cdot 10^3$  unități relative.

20

### (57) Revendicare:

25 Compoziție pentru obținerea peliculelor subțiri de dioxid de staniu care conține pentahidrat de tetraclorură de staniu și apă, **caracterizată prin aceea că** suplimentar conține acetilacetonat de paladiu și alcool etilic în următorul raport al componentelor:

|    |                                           |                     |
|----|-------------------------------------------|---------------------|
| 30 | $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 61,25...78,75 g/l   |
|    | $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$                | 0,0525...0,0675 g/l |
|    | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$           | 0,075...0,125 l     |
|    | apă                                       | restul.             |

### (56) Referințe bibliografice:

1. Панкратьев Е. М., Рюмин В.П., Щелкина Н.П. Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова, Москва, Энергия, 1969, с. 12
2. MD 2436 G2 2004.04.30

Șef Secție:

NEKLIUDOVA Natalia

Examinator:

COJOCARU Ala

Redactor:

CANȚER Svetlana

## RAPORT DE DOCUMENTARE

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2004 0067                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| (22) Data depozit: 2004.03.26                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| (51) <sup>7</sup> : H 01 L 21/205<br>Alți indici de clasificare:<br>(54) <b>Titlul</b> : Compozitie pentru obtinerea peliculelor subtiri de dioxid de staniu<br>(71) Solicitantul : <b>UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</b><br>Termeni caracteristici :<br>a) limba română: compoziție, dioxid de staniu<br>b) limba engleză: composition, tin dioxid |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| I. Minimul de documente consultate ( sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| Int. Cl. <sup>7</sup><br>H 01 L                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| 1. Панкратьев Е. М., Рюмин В.П., Щелкина Н.П., Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова, М., Энергия, 1969, с. 12                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| MD perioada 1993-2002;<br>EA 1996-2002;<br>SU 1972-1994                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| IV. Documente considerate ca relevante                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                  |
| Categoria*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente | Numărul revendicării vizate                                                                                                                                                                                                      |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1. MD 2436 G2 2004.04.30                                                       | A                                                                                                                                                                                                                                |
| <input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                | <input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează                                                                                                                                                  |
| <b>* categoriile speciale ale documentelor consultate:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                | <b>P</b> - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate                                                                                                                                         |
| <b>A</b> - document care definește stadiul anterior general                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                | <b>T</b> - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția |
| <b>E</b> - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                | <b>X</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur                                                        |
| <b>L</b> - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări                                                                                                                                                                                                             |                                                                                | <b>Y</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat                                                                          |

|                                                                                                                |                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)                                                             | cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate |
| <b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare | <b>&amp;</b> - document care face parte din aceeași familie de documente                                                    |
| Data finalizării documentării                                                                                  | 2004.02.14                                                                                                                  |
| Examinatorul                                                                                                   | Cojocaru Ala                                                                                                                |