



MD 2245 F1 2003.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2245** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.⁷: C 30 B 29/50

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2003 0019 (22) Data depozit: 2003.01.21	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.08.31, BOPI nr. 8/2003
(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	

(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 straturilor subțiri semiconductoare, în particular a straturilor subțiri ale semiconductoarelor oxidice.

5
10
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 în interiorul cuptorului electric, utilizând oxigenul ca

2
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.

Revendicări: 1
Figuri: 1

MD 2245 F1 2003.08.31

MD 2245 F1 2003.08.31

3

Descriere:

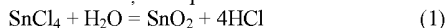
Invenția se referă la domeniul fizicii semiconductoare și poate fi utilizată la obținerea straturilor subțiri semiconductoare, în particular a straturilor subțiri ale semiconductoarelor oxidici.

5 Este cunoscut procedeul de obținere a straturilor subțiri din semiconductori 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_2 care include pulverizarea și piroliza soluțiilor chimice depuse pe substraturile încălzite [2].

Se prepară o soluție de 0,7M SnCl_4 în acetat de etil. Soluția pregătită se pulverizează, utilizând în calitate de gaz dispersant amestecul de N_2 și H_2 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_2 saturat cu vapori de apă.

Dezavantajele procedurii de obținere a straturilor subțiri de SnO_2 sunt următoarele. În primul rând, soluția pulverizată are temperatura camerei și picăturile dispersate de aceeași temperatură se depun pe suprafața substratului încălzită până la 500°C . Această diferență mare de temperaturi 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 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 acesteia 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 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, ariile 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 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.

40 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 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 electrici și optici identici pe toată suprafața.

45 În figură este reprezentată instalația de obținere a straturilor subțiri din semiconductori 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 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_4 în apă. Temperatura 50 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 încărcare a substratului (9). Se deschide capacul (10), pe suportul rotativ (4) se pune substratul (11), se închide

MD 2245 F1 2003.08.31

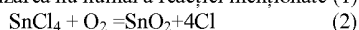
4

capacul (10) și suportul rotativ cu substratul așezat pe el prin mecanismul (5), care rotește automat (60 rot./min) suportul rotativ (4) în orice poziție cu excepția poziției (9), se situează în poziția de depunere (6).

5 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.

10 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 SnCl₄ 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

15 substratul și procedeul de obținere a straturilor subțiri de SnO₂ se repetă.
Procedeul revendicat înlătură toate dezavantajele procedeului 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 straturilor subțiri de SnO₂. 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:



20 Substanțele chimice apărute în urma pirolizei se elimină cu ajutorul sistemului de evacuare (8). Aria straturilor subțiri de SnO₂ obținut prin procedeul revendicat este cu două ordine mai mare decât aria straturilor subțiri obținut prin procedeul proxim.

25 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.

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

(57) Revendicare:

35 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 hidrolică, 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.

40

(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/SnO₂ heterojunctions. Solar Energy Materials, 8, 1983, p. 363-369

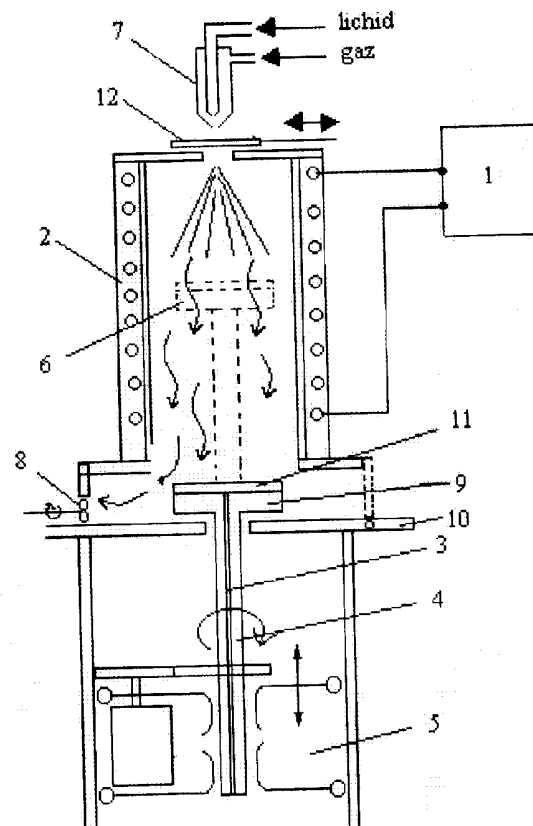
Sef Secție: NEKLIUDOVA Natalia

Examinator: COJOCARU Ala

Redactor: ANDRIUȚĂ Victoria

MD 2245 F1 2003.08.31

5



RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0019		
(22) Data depozit: 2003.01.21		
Prioritatea invocată : (31) nr.: (32) data : (33) țara : (51) ⁷ : C 30 B 29/16 (54) Titlul : Procedeu de obținere a straturilor subțiri din semiconductori oxizi (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: <i>straturi subțiri, semiconductori oxizi</i> b) limba engleză: <i>thin layer, oxide semiconductor</i>		
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)		
Int. Cl. ⁷ C30B 29/16		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
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 ₂ heterojunctions. Solar Energy Materials, 8, 1983, p. 363-369		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
MD perioada 1993-2002.05; EA 1996-2002.05		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	W. Badawy, F. Decker, K. Doblhofer. Preparation and properties of Si/SnO ₂ heterojunctions. Solar Energy Materials, 8, 1983, p. 363-369.	
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur

L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	Y - document de relevanță deosebită; invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	16.06.03
Examinatorul	Cojocaru Ala