



MD 2436 F1 2004.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2436 (13) F1
(51) Int. Cl.⁷: H 01 L 21/205

(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 0084 (22) Data depozit: 2003.03.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.04.30, BOPI nr. 4/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DMITRIEV Serghei, MD; BRÎNZARI Vladimir, MD; CRĂCIUN Alexandru, MD; DEMENTIEV Igor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Compoziție pentru obținerea peliculelor subțiri de dioxid de staniu cu
sensibilitate înaltă la oxid de carbon

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la domeniul fizicii semi-
conductoarelor și poate fi utilizată pentru fabricarea
senzorilor de gaz în baza peliculelor subțiri.

Compoziția pentru obținerea peliculelor subțiri
de dioxid de staniu cu sensibilitate înaltă la oxid de

5 carbon conține pentahidrat de tetraclorură de staniu
SnCl₄·5H₂O și apă în următorul raport:

2
SnCl₄·5H₂O 61,25 ... 78,75 g/l
apă restul.

Revendicări: 1

10

MD 2436 F1 2004.04.30

MD 2436 F1 21004.04.30

3

Descriere:

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

5 Este cunoscută compoziția [1] pentru obținerea peliculelor de SnO₂ prin metoda pirolizei, care prevede pulverizarea soluției pe substratul încălzit până la temperatura de 480...500°C, care conține SnCl₄·5H₂O, SbCl₃·3H₂O și alcool etilic în următorul raport de masă al componentelor:

SnCl ₄ ·5H ₂ O	828,9 g/l
SbCl ₃ ·3H ₂ O	8,3 g/l
C ₂ H ₅ OH	restul.

10 Dezavantajul acestei compoziții constă în aceea că soluția alcoolică utilizată la reacțiile de piroliză acționează ca reducător activ, condiționând înrăutățirea stehiometriei compoziției peliculelor de SnO₂. În afară de aceasta, compoziția conține adaosul de dopare SbCl₃, care de asemenea micșorează rezistența peliculelor de SnO₂. Rezistența maximă a peliculelor obținute prin piroliza acestei soluții nu depășește (3...5)·10³ Ω la temperatura camerei, iar la temperaturile de funcționare a senzorilor de gaz (250...500°C) rezistența lor va fi cu două ordine mai mică. Aceste pelicule practic nu posedă sensibilitate la gaz. Un alt dezavantaj este condiționat de aceea că pulverizarea soluției se efectuează pe o placă cu cipuri ale senzorilor de gaz definitiv formați prin metodele tehnologiei microelectronice, atunci temperaturile atât de înalte de piroliză vor contribui la accelerarea proceselor de degradare în cipuri, la reducerea solidității și durabilității lor și la creșterea energiei consumate, care respectiv va majora cheltuielile efectuate la realizarea procedurii.

15 Mai apropiată după esență și rezultatul obținut este compoziția [2], ce conține:

SnCl ₄ ·5H ₂ O	30 g/l
apă	80 ml.

20 Neajunsul acestei soluții constă în aceea că staniul aflat în soluție în exces (1,07 M) conduce la formarea peliculelor subțiri cu rezistența și sensibilitatea la gaz insuficiente.

Problema pe care o soluționează invenția dată constă în elaborarea unei compoziții pentru obținerea la temperaturi mai reduse a peliculelor subțiri de SnO₂ cu sensibilitate înaltă la CO.

25 Esența invenției constă în aceea că compoziția pentru obținerea peliculelor subțiri de dioxid de staniu cu sensibilitate înaltă la oxid de carbon conține pentahidrat de tetraclorură de staniu SnCl₄·5H₂O și apă în următorul raport:

SnCl ₄ ·5H ₂ O	61,25 ... 78,75 g/l
apă	restul.

30 Compoziția revendicată permite obținerea peliculelor de SnO₂ sensitive la gaz la temperatura de 400°C, prin aceasta, reducându-se consumul de curent electric și prețul de cost al senzorilor. În același timp, se perfecționează stehiometria compoziției peliculelor de SnO₂, crește rezistența lor până la 10⁶...10⁷ Ω și sensibilitatea $S=R_{\text{aer}}/R_{\text{gaz}}$ pentru 0,1% vol. CO în aer până la 9,5...12 unități relative. Deoarece nu a fost efectuat tratamentul termic al peliculelor de SnO₂ după depunerea acestora, a fost exclusă influența negativă a temperaturii înalte asupra cipurilor senzorilor de gaz, ceea ce mărește fiabilitatea și durabilitatea lor.

35 Acest rezultat este condiționat de faptul că staniul se conține în cantități relativ mai mici, iar reacția pirogenetică $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{HCl}\uparrow$ la temperatura de 380...400°C decurge mai complet și asigură stehiometria compoziției a peliculelor subțiri de SnO₂.

Exemple de realizare a invenției

40 *Exemplul 1.* În apă distilată la temperatura camerei se dizolvă SnCl₄·5H₂O în cantitate de 61,25 g/l. Apoi 1 ml de soluție omogenizată se pulverizează pe substratul dielectric încălzit până la temperatura de 400°C, obținându-se pelicule de SnO₂ cu grosimea de 80...100 nm, rezistența de 10⁶...10⁷ Ω și sensibilitatea raportată la 0,1% vol. de CO în aer la nivelul de 9,5...10,5 unități relative.

45 *Exemplul 2.* În apă distilată la temperatura camerei se dizolvă SnCl₄·5H₂O în cantitate de 70,00 g/l. Apoi 1 ml de soluție omogenizată se pulverizează pe substratul dielectric încălzit până la temperatura de 400°C, obținându-se pelicule de SnO₂ cu grosimea de 80...100 nm, rezistența de 10⁶...10⁷ Ω și sensibilitatea raportată la 0,1% vol. de CO în aer la nivelul 10...12 unități relative.

50 *Exemplul 3.* În apă distilată la temperatura camerei se dizolvă SnCl₄·5H₂O în cantitate de 78,75 g/l. Apoi 1 ml de soluție omogenizată se pulverizează pe substratul dielectric încălzit până la temperatura de 400°C, obținându-se pelicule de SnO₂ cu grosimea de 80...100 nm, rezistența de 10⁶...10⁷ Ω și sensibilitatea raportată la 0,1% vol. de CO în aer la nivelul de 9...11 unități relative.

MD 2436 F1 2004.04.30

4

(57) Revendicare:

5 Compoziție pentru obținerea peliculelor subțiri de dioxid de staniu cu sensibilitate înaltă la oxid de carbon, care include pentahidrat de tetraclorură de staniu $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și apă, **caracterizat prin aceea că** $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și apa sunt luate în următorul raport:

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	61,25 ... 78,75 g/l
apă	restul.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Панкратиев Е.М., Рюмин В.П., Щелкина Н.П. Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова. М., Энергия, 1969, с. 12
2. W.M. Sears, Michael A. Gee. Mechanism of film formation during the spray pyrolysis of tin dioxide, Thin Solid Films, 165, 1988, p. 265-277

Șef Secție: NEKLIUDOVA Natalia

Examinator: COJOCARU Ala

Redactor: LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0084		(22) Data depozit: 2003.03.18
(51) ⁷ : H 01 L 21/205 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Compozitie pentru obtinerea straturilor subtiri de dioxid de staniu cu sensibilitate inalta la oxid de carbon (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: straturi subțiri, SnO ₂ b) limba engleză: thin films, SnO ₂		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)		
Int. Cl. ⁷ H 01 L 21/205		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
1. Панкратиев Е.М., Рюмин В.П., Щелкина Н.П. Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова. М., Энергия, 1969, с. 12 2. W.M. Sears, Michael A. Gee. Mechanism of film formation during the spray pyrolysis of tin dioxide, Thin Solid Films, 165, 1988, p. 265-277		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
MD perioada 1993-2003.03; EA 1996-2003.03		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Панкратиев Е.М., Рюмин В.П., Щелкина Н.П. Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова. М., Энергия, 1969, с. 12	1
A	2. W.M. Sears, Michael A. Gee. Mechanism of film formation during the spray pyrolysis of tin dioxide, Thin Solid Films, 165, 1988, p. 265-277	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		<input type="checkbox"/> 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 evidența 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	2004.26.01
Examinatorul	Cojocaru Ala