



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00494**

(22) Data de depozit: **02/07/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,**
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• **AVRAM MARIUS ANDREI, STR.FELEACU
NR.19, BL.12 C, SC.3, AP.31, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **AVRAM MARIOARA, STR.FELEACU
NR.19, BL.12 C, SC.3, AP.31, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ȚINCU BIANCA CĂTĂLINA,**
SAT APĂ ASĂU, COMĂNEȘTI, BC, RO;

• **VOIȚINCU CORNELIU,**
STR.SG.MAJ.EROU SIMION I.BUSUIOC
NR.98, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **ȚUCUREANU VASILICA,**
STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,**
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **BURINARU TIBERIU ALECU,**
STR.TÂRGU NEAMȚ NR.12, BL.TD24, SC.1,
ET.7, AP.44, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **MĂRCULESCU CĂTĂLIN VALENTIN,**
ȘOS. OLTENIȚEI NR. 224, BL. 6, SC. 2,
ET. 8, AP. 105, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) PROCEDEU DE REALIZARE A SENZORULUI DE PRESIUNE BAZAT PE EMISIE ÎN CÂMP

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui senzor de presiune pe principiul unei microtriode cu emisie în câmp, al cărui curent de emisie este stabilizat prin intermediul unui tranzistor cu efect de câmp. Procedeuul conform invenției cuprinde etapele de curățare a unei plachete de siliciu, depunere a unui strat de oxid de siliciu pe suprafața plachetei prin depunere chimică în fază de vapori asistată de plasmă, depunere a unui strat de crom/aur prin pulverizare catodică, stratul având dublu rol: este mască pentru microprelucrarea siliciului și permite contactarea electrică a porții de grafenă, deschidere a unor ferestre circulare cu diametru de 7 μm, prin fotogravură, penetrând atât stratul de metal, cât și pe cel de oxid, nanostructurare a suprafeței siliciului folosind un proces modificat de corodare criogenică pentru a obține forma cunoscută sub denumirea de "silicon grass" sau siliciu negru, depunere, pe spatele plachetei a unui film de aluminiu pentru contactarea catodului și, în cele din urmă, transferare a grafenei monostrat crescute prin depunere chimică din fază de vapori (CVD) peste orificiile în care a fost crescut siliciu negru.

Revendicări: 4
Figuri: 4

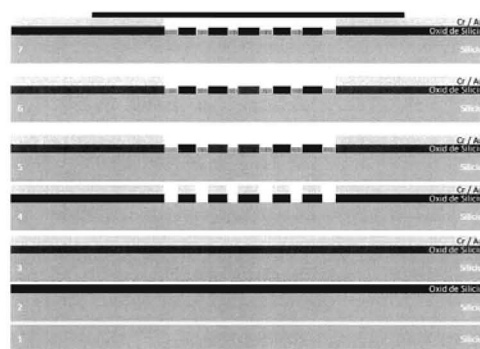


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE REALIZARE A SENZORULUI DE PRESIUNE BAZAT PE EMISIE ÎN CÂMP

Autori:

Avram Marius Andrei, Avram Marioara, Țincu Bianca Cătălina, Voițincu Corneliu, Țucureanu Vasilica, Matei Alina, Burinaru Tiberiu Alecu, Mărculescu Cătălin Valentin

Invenția se referă la un procedeu de realizare a senzorului de presiune cu emisie în câmp proiectat pe principiul microtriodei cu emisie în câmp, al cărui curent de emisie este stabilizat cu ajutorul unui tranzistor cu efect de câmp (FET), fiind un dispozitiv cu trei electrozi: emitor, sursă, drenă. Senzorul construit, conform invenției, are un mare avantaj față de senzorii capacitivi pe semiconductori. Semnalul său de ieșire în curent poate fi măsurat mai simplu față de măsurătorile relativ dificile ale capacității. Un alt avantaj al senzorului este procesarea pe o singură față a plachetei, față de senzorii de presiune cu emisie în câmp microprelucrați pe siliciu la care era necesară nu numai prelucrarea pe ambele fețe ale plachetei, dar la construcția senzorului era nevoie de două plachete.

În cazul senzorului de presiune, conform invenției, catodul este realizat ca o matrice densă de emitori din siliciu monocristalin puternic dopat și nanostructurat sub forma întâlnită în literatura de specialitate ca „silicon grass” sau „black silicon” (siliciu negru) pentru a obține un câmp electric suficient de intens ($> 1 \text{ V/nm}$) pentru emisia în câmp, iar poarta este realizată din grafenă monostrat. Poarta aflată în vecinătatea emitorului are potențialul $V_g > 0$, față de emitori, influențând câmpul electric pe emitori. Cel de al treilea electrod, anodul, are potențialul $V_a > V_g$ și are rolul de colectare a electronilor emiși de catod. Senzorii de presiune cu emisie în câmp se bazează pe faptul că densitatea curentului de emisie este controlată de presiunea aplicată din exterior și de distanța emitor – anod. Structurile acestor dispozitive se proiectează cu emitorii mai jos decât poarta, astfel încât tensiunea de poartă, V_g , să determine, dar să și controleze curentul de emisie. Pentru astfel de dispozitive distanța dintre emitor și poartă, care este de câțiva μm , este

controlată de presiunea externă. Stratul de grafenă transferat peste orificiile în care a fost crescut siliciu negru are rol de poartă, dar pe sub ea se realizează canalul de transport al electronilor între sursă și drena, cu rolul de stabilizare a curentului de emisie.

Sensibilitatea senzorului se definește:

$S_I = \frac{\Delta I}{\Delta d}$, tensiunea pe anod, V_a , fiind constantă și unde ΔI este variația curentului de emisie, iar Δd este variația distanței dintre anod și catod la aplicarea externă a presiunii. Fluctuațiile de curent $\Delta I/I$ pot fi forțate să apară în ecuația de mai sus, astfel:

$$\Delta d = \frac{\Delta I}{I} \frac{I}{S_I}$$

Această relație permite obținerea rezoluției senzorului ca funcție de variațiile fluctuațiilor de curent. Astfel, dacă se reprezintă grafic rezoluția Δd ca funcție de fluctuațiile de curent $\Delta I/I$, graficul este o dreaptă a cărei pantă este I/S_I . Valori mai mici ale acestei pante înseamnă că pentru o valoare precizată a fluctuațiilor de curent se obțin valori mici ale rezoluției și senzorul are sensibilitate mai mare. Curentul de emisie, I , se obține prin integrarea densității de curent pe toată suprafața emitorului, curent care va avea valori mari datorate nanostructurării suprafeței sub forma „silicon grass”.

Senzorul de presiune cu emisie în câmp, conform invenției, prezentat în secțiune transversală în figura 1, are sensibilitate foarte mare și răspunsul este rapid, iar caracteristicile lui nu sunt afectate de variațiile condițiilor de mediu, cum ar fi temperatura, lumina sau radiațiile. Curentul de emisie descrește exponențial cu distanța dintre anod și catod, iar în cazul senzorului de presiune cu emisie în câmp aceasta este foarte mică, fiind de ordinul micronilor. De asemenea, se știe că senzorii de presiune sunt foarte sensibili la grosimea și uniformitatea membranei, care este o mare provocare a procesului de microfabricație. În cadrul invenției membrana este înlocuită cu un monostrat de grafenă, care are grosime atomică și o structură uniformă. În plus, grafena monostrat are mobilitatea purtătorilor de sarcină foarte mare (mai mare de 200000 cm²/Vs), modulul de



elasticitate Young foarte mare ($2,4 \pm 0,4$ TPa) și este impermeabilă la gaze. Grafena duce la simplificarea semnificativă a procedurii de fabricație a senzorului de presiune cu emisie în câmp (dacă la senzorii de presiune capacitivi se foloseau 8 măști fotolitografice, în procesul de fabricație a senzorului, conform invenției, se folosesc doar 3 măști fotolitografice) și îmbunătățește foarte mult sensibilitatea și rezoluția senzorului.

Condițiile pentru a obține un senzor de presiune cu emisie în câmp cu sensibilitate mare sunt: tensiuni anodice de operare mai mari, valori mici ale lucrului mecanic de extracție a materialului din care sunt realizați emitorii, raza de curbură a emitorilor (firelor de siliciu) cât mai mică, distanțe foarte mici între emitor și anod. Procedul de realizare a senzorului de presiune bazat pe emisie în câmp, conform invenției, elimină dezavantajele menționate mai sus prin optimizarea fluxului tehnologic în scopul creșterii sensibilității dispozitivului, a densității, stabilității și uniformității curentului de emisie.

Procedul de microfabricație a senzorului de presiune cu emisie în câmp, conform invenției, este prezentat schematic în figura 2.

(1) Procesul de fabricație începe cu pregătirea plachetelor de siliciu (diametru 100 mm, orientare cristalografică $\langle 100 \rangle$, rezistivitate 1-10 Ω).

(2) După curățarea plachetelor în soluție Piranha, se depune un strat de 300 nm de oxid de siliciu pe fața plachetelor prin tehnica de depunere chimică din fază de vapori asistată de plasmă (PECVD).

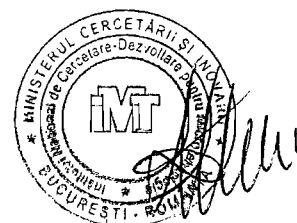
(3) Se depune un strat de crom/aur de 100 nm prin pulverizare catodică. Stratul metalic are dublu rol: mască pentru microprelucrarea siliciului și permite contactarea electrică a porții de grafenă.

(4) Se deschid ferestre circulare cu diametrul de 7 μm prin fotogravură folosind ca strat de mascare fotorezist HPR 504, penetrând atât stratul de metal cât și cel de oxid. Pentru a menține diametrul orificiilor cât mai aproape de cel proiectat, gravarea oxidului de siliciu se face în doi pași: un pas de corodare uscată în plasmă, urmat de un proces scurt de corodare umedă. Corodarea uscată s-a făcut în sistemul de corodare cu ioni reactivi (RIE – Reactive Ion Etching) folosind un amestec de Ar: CHF_3 , în raport 4:1, la presiunea de 10 Pa, și putere de radio-



frecvență de 250 W. Procesul este unul competitiv de corodare-depunere, CHF_3 având tendința de a disocia și de a forma un film fluoropolimeric, de tip $(\text{CF}_x)_n$, care este inert și inhibă corodarea. În acest proces, Ar are rolul de a pulveriza filmul care se formează pe suprafețele orizontale, astfel încât se permite formarea filmului fluoropolimeric numai pe suprafețele verticale, de exemplu pereții laterali ai oxidului expuși în timpul corodării. Din produșii de reacție rezultați, CF_2 contribuie la formarea filmului fluoropolimeric, în timp ce acidul fluorhidric corodează oxidul. Viteza de corodare a fost de aproximativ 45 nm/min, procesul fiind oprit după 6 minute, pentru a coroda în total aproximativ 270 nm de oxid (din totalul de 300 nm grosime crescută termic). Nu s-a făcut corodarea completă a stratului de oxid în plasmă, deoarece în cazul acestui proces există tendința de corodare neuniformă a substratului de Si, care crește semnificativ rugozitatea. Ultimii 30 nm de oxid rămași au fost corodați în soluție BHF ($\text{NH}_3 : \text{HF}$, 6:1), timp de 30 s. Un alt avantaj al folosirii plasmei de CHF_3 pentru corodarea oxidului este reprezentat de procesul de fluorinare al fotorezistului, proces care întărește și crește rezistența la agenții chimici. Astfel, atât fotorezistul folosit inițial pentru corodarea oxidului, cât și stratul de oxid în sine se pot utiliza ca straturi de mascare pentru următoarea treaptă a fluxului tehnologic.

(5) După deschiderea ferestrelor în oxid, se nanostructurează suprafața siliciului folosind procesul modificat de corodare criogenică pentru a obține „silicon grass”. Corodarea criogenică în instalația de corodare adâncă cu ioni reactivi (DRIE) are la bază modelul reactivității locale a radicalilor de F^* . Acest model teoretic constă în disocierea moleculelor de SF_6 . La contactul cu placheta de siliciu, ei sunt adsorbiți și reacționează cu siliciul formând produși volatili de SiF_4 . Suprafața nanostructurată de siliciu se obține prin modificarea procesului de corodare criogenică, în sensul favorizării formării rugozității excesive pe suprafețele plane. Principalul parametru care favorizează rugozificarea suprafeței este presiunea parțială a oxigenului din plasmă. O cantitate prea mare de oxigen favorizează formarea unui strat mai gros și neuniform de oxifluorosilicat, care duce la pasivarea locală. Astfel, pe măsură ce procesul de corodare avansează, rugozitatea se accentuează prin formarea unor fire de siliciu. Un alt parametru care



favorizeaza obținerea acestor nanofire este temperatura plachetei. O temperatură cât mai scăzută facilitează condensarea excesivă a produșilor de reacție pe suprafață. „Silicon grass” este un material semiconductor cu reflectivitate foarte mică și absorbție mare a luminii din domeniul vizibil și infraroșu, acesta fiind motivul pentru care poartă și numele de „black silicon” sau siliciu negru. În fapt, siliciul negru apare ca un efect secundar rezultat în urma corodării uscate, prin formarea aleatoare a unor fire de siliciu cu grosimea de zeci-sute de nanometri și lungime variabilă între 1,5 și 1,8 μm . Procedul de obținere a siliciului negru, conform invenției se bazează pe următorii parametrii de proces: presiune în reactor 10 mTorr, temperatura substratului -115°C, debit SF_6 40 sccm, debit O_2 8 sccm, putere ICP 700 W. În figura 3 este prezentată o imagine SEM a unei suprafețe de siliciu negru obținută de colectivul de autori ai acestei invenții în cadrul IMT-București.

(6) Se depune pe spatele plachetelor un film de aluminiu cu grosimea de 100 nm pentru contactarea catodului.

(7) Se transferă grafena monostrat crescută prin CVD, pe catalizator de Cu, de 0,5 cm peste orificiile în care a fost crescut siliciu negru. Parametrii procesului de sinteză CVD a grafenei sunt: temperatura 1080°C, timpul de tratament termic în atmosferă de H_2 (10%) 30 minute, pasul de creștere 60 minute în atmosferă de Ar cu concentrația precursorilor de CH_4 (0.6%) și H_2 (3%). Procesul de transfer are la bază corodarea substratului catalizator de cupru. După procesul de obținere a grafenei CVD, are loc o depunere de PoliMetilMetacrilat (PMMA) prin spin coating la 3000 RPM, pentru a avea un strat suport după corodarea stratului de tranziție. Soluția de corodare (HCl cu apă deionizată și apă oxigenată) a fost pregătită în aceeași zi în care a avut loc procesul de corodare, pentru a nu-și pierde din activitate. După corodarea substratului de Cu, proba de grafenă/PMMA este prinsă cu ajutorul unei sticle de ceas și spălată de 3 ori în apă deionizată. Din cel de-al 3-lea recipient cu apă, grafena va fi prinsă pe substratul de interes, SiO_2 configurat cu pori. Zona de interes este cea cu pori, pentru formarea membranelor de grafenă. În procesul de transfer au fost introduse etape de vid pentru evaporarea substanțelor chimice și eliminarea aerului din spațiului dintre emitori și poarta de



grafenă. Astfel că, în următoarea etapă, imediat după prindere, probele au fost depozitate timp de 1h într-un exicator de sticlă, prevăzut cu robinet de vacuum. Probele au fost supuse unui tratament termic de 2h, la temperatura de 120°C, pentru o aderență mai bună la substrat. Un alt proces critic este îndepărtarea stratului de PMMA. Recipientul cu acetona a fost pus pe plită și încălzit până la 40°C. Pentru spălare, a fost folosită apă deionizată, încălzită la 50°C. Probele au fost aranjate într-un rastel, pentru a evita contactul direct cu recipientul în care are loc dizolvarea PMMA-ului și spălarea în apă deionizată, iar apoi probele au fost depozitate în exicator sub vid, timp de 1 h. După această etapă, probele au suferit un tratament termic, la 180°C, timp de 2 h, pentru îndepărtarea reziduurilor de PMMA și a posibiloilor contaminanți, dar și pentru vidarea cât mai bună a orificiilor cu siliciu negru, care asigură emisia în câmp.

Până în prezent, nu au fost identificate lucrări sau brevete care să raporteze direct obiectivele acestui brevet. Vom aduce în discuție câteva din brevetele studiate, pe aceeași tema.

Brevetul Nr. US 9,508,885,B1 din 29.Nov, 2016 relatează un tranzistor cu efect de câmp pe bază de grafenă și senzor de radiație. Mecanismul senzorului de detecție a radiației se concentrează pe sensibilitatea ridicată a grafenei la modificarea locală a câmpului electric ca rezultat al radiației ionizante. În cadrul acestui brevet, grafena este obținută prin exfoliere chimică sub formă de fulgi sau panglică. Dezavantajul acestui dispozitiv este metoda de obținerea a grafenei și imposibilitatea de control a numărului de straturi de grafenă și a calității acesteia, caracteristică importantă la nivelul senzorilor.

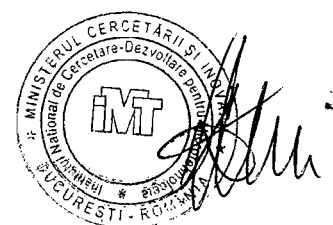
Brevetul Nr. US 9,676,621 B2, din 12.Jun, 2017, prezintă un biosenzor pe baza unui tranzistor cu efect de câmp, utilizând grafena redusă termic cu rol de canal de conducție. Brevetul oferă o metodă de detecție a biomoleculelor țintă precum ADN, bacterii și condiții biologice, cum ar fi pH-ul, dintr-o probă prin utilizarea acestui biosenzor FET.

Brevetul Nr. US 9,016,108 B1, din 28.Apr, 2015, raportează un dispozitiv nanostructurat și utilizarea grafenei cu rol de element electroactiv. Scopul acestui dispozitiv, conform brevetului este de a detecta prezența speciilor volatile gazoase.



Bibliografie

1. „*Tehnology for fabrication for field emission presure sensors*”, Anca Angelescu, Irina Kleps, Marioara Avram, Mihaela Miu, *IEEE CAS* 2000, pag.437-440, Sinaia, România.
2. „*Nanostructures of pyramidal shape, technology and applications*”, Irina Kleps, Anca Angelescu, Marioara Avram, Mihaela Miu, Monica Simion, *Micro and Nano Engineering*, MNE 2001 Grenoble, France.
3. „*Pressure sensors based on suspended graphene membranes*”, Anderson. D. Smith, Sam Vaziri, Frank Niklaus, Andreas. C. Fischer, Mikael Sterner, Anna Delin, Mikael Ostling, Max. C. Lemme, *Solid-State Electronics* 88 (2013), pag. 89-944.
4. „*Fabrication of a graphene field effect transistor array on microchannels for ethanol sensing*”, Bangdao Chen, Hongzhong Liu, Xin Li, Congxiang Lu, Yucheng Ding, Bingheng Lu, *Applied Surface Science* 258 (2012), pag. 1971-1975.
5. „*Tunable graphene micro-emitters with fast temporal response and controllable electron emission*”, Gongtao Wu, Xialong Wei, Song Gao, Qing Chen, Lianmao Peng, *Nature Communications* (2016) 7:11513, DOI: 10.1038/ncomms11513.
6. „*Fabrication of a graphene-based pressure sensor by utilising field emission behavior of carbon nanotubes*”, M. Habibi, S. Darbari, S. Rajabali, V. Ahmadi, *Carbon* 96 (2016), pag. 259-267.
7. „*Trends analysis of graphene research and development*”, Lixue Zou, Li Wang, Yingqi Wu, Caroline Ma, Sunny Yu, Xiwen Liu, *Journal of Data and Information Science*, (2018).
8. „*Optical conductivity of Single Layer Graphene from Experimental Measurements and Theoretical Calculations*”, Paul K. Ngumbi, Simon W. Mugo, James M. Ngaruya, Cecil K. King'andu, Benjamin M. John and K. Ngei, *IOSR Journal of Applied Physics*, volume 8, Issue 6 Ver. II, 16-20, (2016).
9. „*A study on field-emission array pressure sensors*”, Hsien-Chung Lee and Rue-Shing Huang, *Sensors and Actuators A*, 34, 137-154, (1992).
10. „*Electron-emission materials: Advances, Applications, and models*”, Daniele M. Trucchi and Nicholas A. Melosh, *Materials Research Society*, Volume 42, (2017).
11. Patent US 9,508,885,B1, 29.Nov, 2016.
12. Patent US 9,676,621 B2, din 12.Jun, 2017.
13. Patent US 9,016,108 B1, din 28.Apr, 2015.



Revendicări:

[1] Procedeu de realizare a senzorului de presiune bazat pe principiul unei microtriode cu emisie în câmp al cărei curent de emisie este stabilizat prin intermediul unui tranzistor cu efect de câmp;

[2] Procedeu de realizare a senzorului de presiune cu emisie în câmp, caracterizat prin aceea că emitorii sunt obținuți prin nanostructurarea siliciului folosind un proces modificat de corodare criogenică pentru a obține „silicon grass”, care se bazează pe următorii parametri de proces: presiune în reactor 10 mTorr, temperatura substratului -115°C, debit SF₆ 40 sccm, debit O₂ 8 sccm, putere ICP 700 W.

[3] Procedeu de realizare a senzorului de presiune cu emisie în câmp, caracterizat prin aceea că poarta se obține prin transfer de grafenă monostrat, care are rol de modelare și stabilizare a curentului de emisie, dar și rol de canal de conducție între sursă și drenă;

[4] Procedeu de creștere a grafenei monostrat conductivă și uniformă prin depunere chimică din fază de vapori (CVD), pe catalizator de Cu, de 35 μm peste orificiile în care a fost crescut „silicon grass”. Parametrii procesului de sinteză CVD a grafenei sunt: temperatura 1080°C, timpul de tratament termic în atmosferă de H₂ (10%) 30 minute, pasul de creștere 60 minute în atmosferă de Ar cu concentrația precursorilor de CH₄ (0.6%) și H₂ (3%).



DESENE

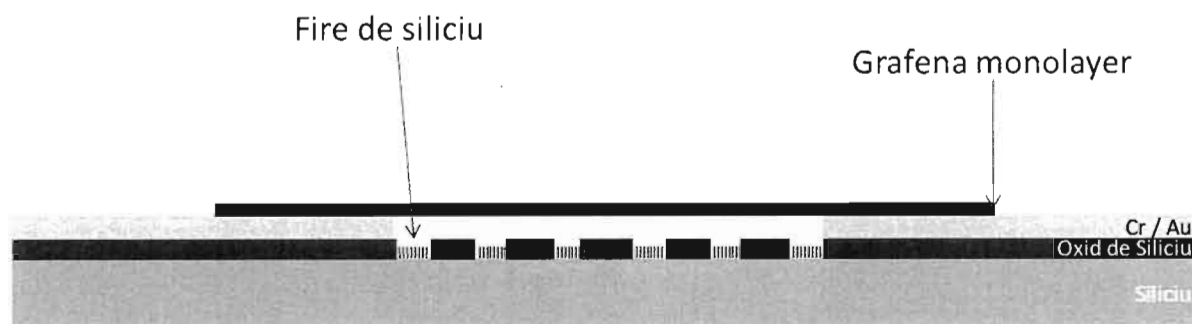


Figura 1. Secțiunea transversală a structurii senzorului. Aluminiul este folosit pentru polarizarea emitorilor, în timp ce membrana de grafenă joacă atât rol de poartă cât și rol de canal de conducție

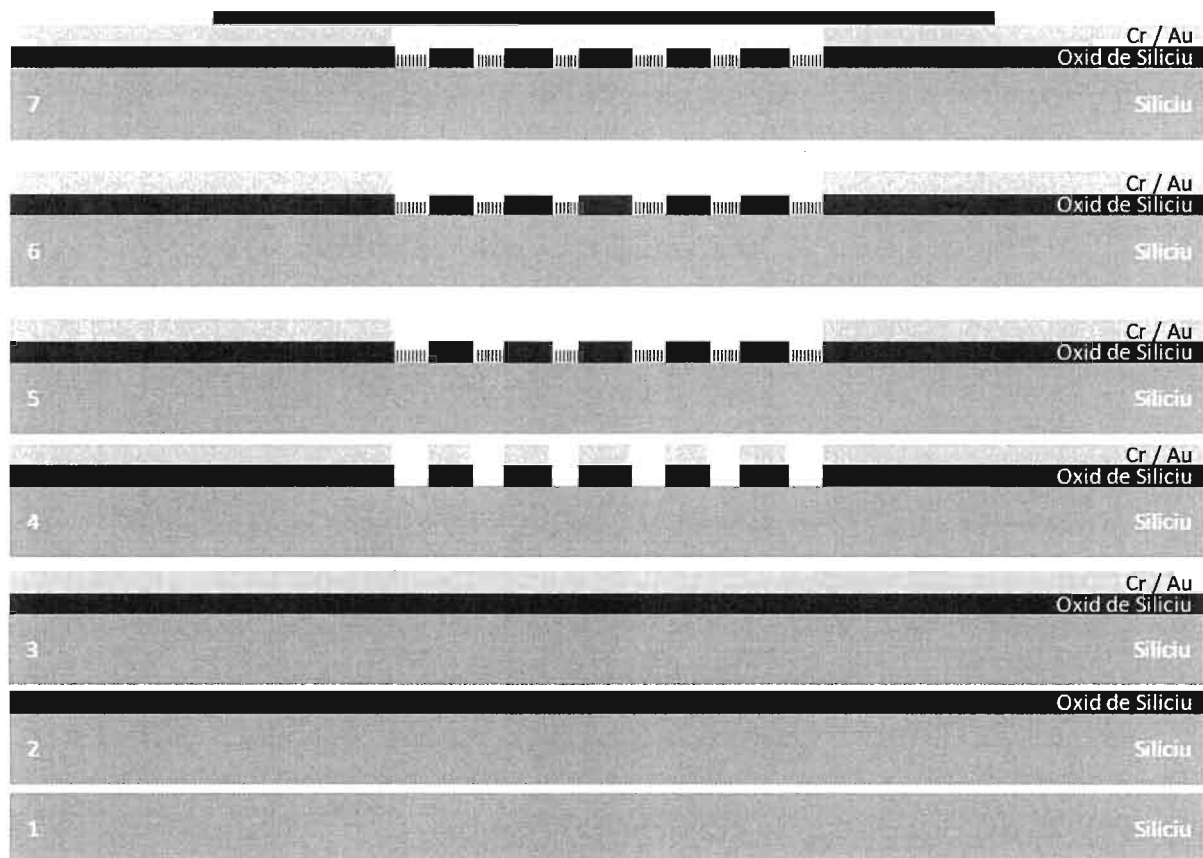


Figura 2. Secțiunea transversală prin structura senzorului. Aluminiul este folosit pentru polarizarea emitorilor, în timp ce membrana de grafenă joacă atât rol de poartă cât și rol de canal de conducție

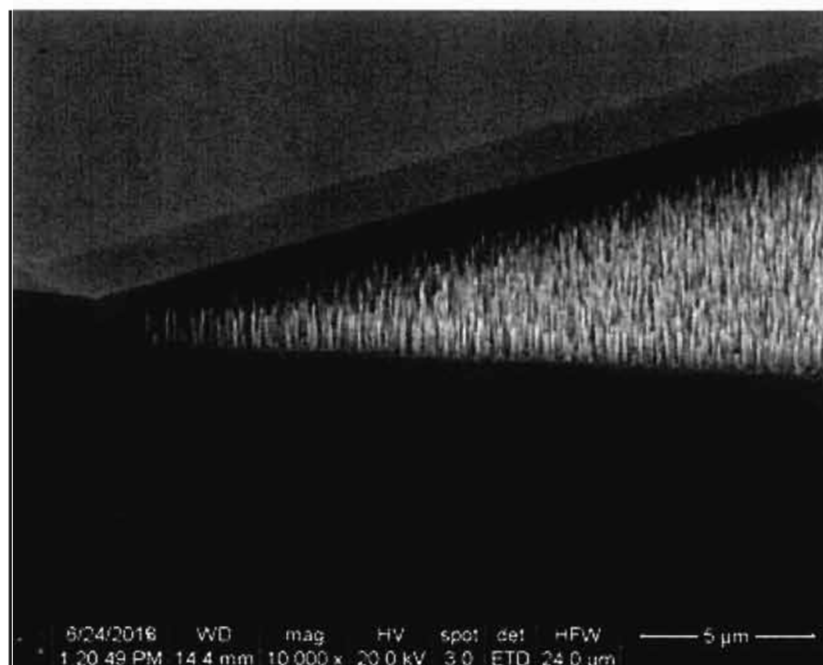


Figura 3. Imagine SEM cu suprafața nanostructurată sub forma „silicon grass” a plachetei de siliciu. Zona uniformă este oxidul de siliciu folosit la mascare.

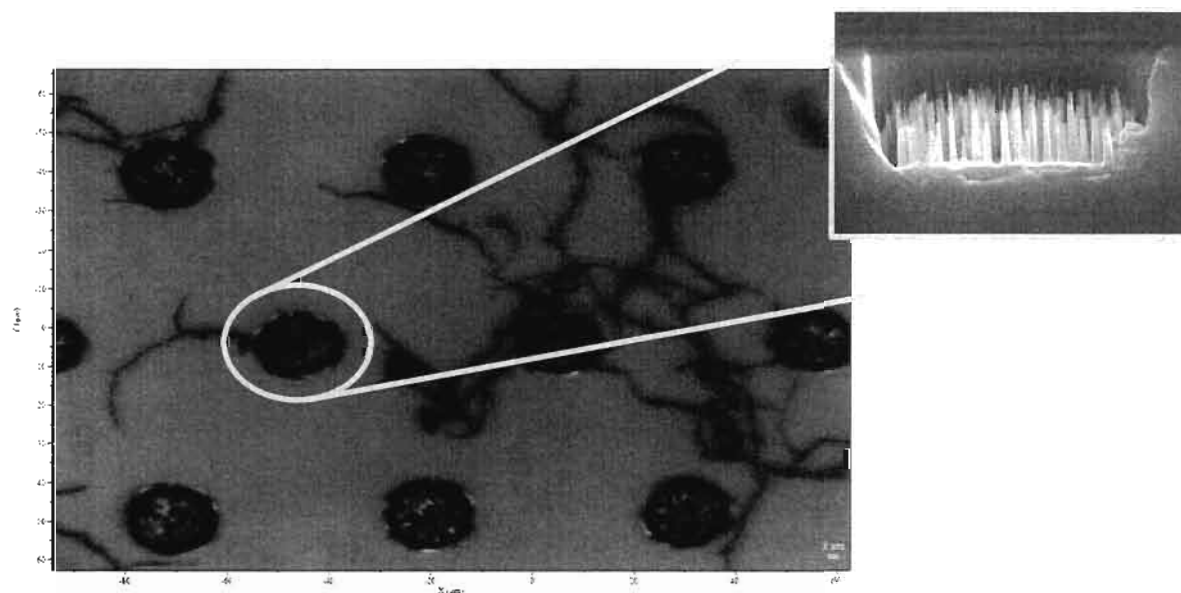


Figura 4. Imagine optică cu orificiile de 7 μm peste care a fost transferată grafenă monostrat. În medalion o imagine SEM cu siliciul negru obținut în interiorul orificiului, amplasat sub grafenă.