



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00803**

(22) Data de depozit: **10/08/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2017** BOPI nr. **10/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**28/06/2013** BOPI nr. **6/2013**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE,**  
STR. EROU IANCU NICOLAE NR.126 A,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• **MOLDOVAN CARMEN AURA,**  
BD. ION MIHALACHE NR.166, BL.2, SC.B,  
AP.35, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **RADU CORNEL,** BD. GHEORGHE ȘINCAI  
NR. 6, BL. 2, SC. 2, ET. 4, AP. 41,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **IOSUB RODICA,** ȘOS.MIHAI BRAVU  
NR.42-62, BL.P8, SC.4, ET.8, AP.166,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

• **FIRTAT BOGDAN IONUȚ,**  
STR. DRUMUL TABEREI NR. 74, BL. M37,  
AP. 52, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **NECULA DANIEL,**  
STR. CETATEA HISTRIA NR.3, BL.M 14,  
SC.A, AP.1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• **CODREANU CECILIA,**  
ALEEA CÂMPUL MOȘILOR NR. 1, BL.2,  
AP.22, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **CODREANU NIȚĂ ION,**  
ALEEA CÂMPUL MOȘILOR NR.1, BL.2,  
AP.22, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 123508 B1; RO 125127 B1**

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNOR SENZORI  
MINIATURIZAȚI DE TEMPERATURĂ, pH ȘI OXIGEN  
PENTRU MONITORIZAREA MEDIILOR BIOLOGICE**



# RO 128554 B1

1           Invenția se referă la procedeu de realizare a unui senzor de temperatură, a unui  
senzor de pH și a unui senzor de oxigen miniaturizați, pentru monitorizarea mediilor  
3 biologice.

**RO 123508 B1** se referă la un biosenzor pentru detecția diuronului în mediu  
5 apos, bazat pe inhibiția procesului de fotosinteză la cianobacterii, și la procedeu de realizare  
a acestuia. Biosenzorul conform invenției este constituit dintr-un microtraductor  
7 amperometric realizat pe un cip de Si, cu trei microelectrozi, electrodul de lucru,  
contraelectrodul și electrodul de referință, electrodul de lucru și contraelectrodul fiind realizați  
9 din două straturi metalice, de Ti (e) și Pt (f), iar electrodul de referință fiind realizat dintr-un  
strat de Ti (e) și unul de Ag/AgCl (g), dintr-un material de interfațare între microelectrodul de  
11 lucru și materialul biologic realizat din polipirol (h), și dintr-un material biologic sensibil la  
prezența diuronului (i), realizat cu cianobacteria *Synechocystis* PCC 6803, mutant MscL,  
13 deus pe stratul de polipirol. Procedeu de realizare conform invenției constă în realizarea  
microtraductorului amperometric prin depunerea succesivă, pe substratul de Si, a trei straturi  
15 dielectrice, după care urmează confecționarea celor trei microelectrozi, prin depunerea  
straturilor de metalizare prin evaporare în vid și tehnici de fotolitografie, depunerea pe  
17 microelectrodul de lucru a materialului de interfațare realizat din polipirol, și depunerea pe  
stratul de polipirol a materialului biologic sensibil la prezența diuronului.

**RO 125 127 B1** se referă la un senzor electrochimic planar, imprimat prin tehnică  
19 serigrafică, cu aplicații în analiza farmaceutică, biomedicală și de mediu. Senzorul  
electrochimic planar, conform invenției, constă dintr-un sistem multiplu de electrozi, și  
21 anume: 20 de electrozi de lucru, realizați din grafit și având o formă pătrată, și un  
contraelectrod liniar, realizat din grafit, între care este plasat un electrod de referință, realizat  
23 din argint și având o formă de pieptene, electrozii fiind legați la contacte electrice, prin  
intermediul unor circuite imprimate pe o folie de poliester.

Problema tehnică obiectivă pe care urmărește să o rezolve invenția constă în  
27 monitorizarea și caracterizarea mediilor biologice cu ajutorul unor dispozitive miniaturizate,  
care pot fi înglobate în diverse aparate și sisteme.

Procedeu de realizare a unui senzor de temperatură, a unui senzor de pH și a unui  
29 senzor de oxigen dizolvat, miniaturizați, integrați pe același cip pe substrat de sticlă, conform  
invenției, constă în aceea că pe un substrat de sticlă de 10 cm x 10 cm (1A) se depune și  
31 se configurează un strat de fotorezist negativ de 2 μm grosime (1B), care este expus la UV  
(450 nm lungime de undă) și dezvoltat în dezvoltant neionic (1C), apoi tratat în plasmă de  
33 O<sub>2</sub> și freon, pentru curățarea și uscarea suprafeței de sticlă, urmând depunerea unui strat  
metalic de Ti/Pt de grosime 15 nm/200 nm (1D), prin împrăștiere în vid cu fascicul de  
35 electroni, apoi se îndepărtează fotorezistul de pe substrat (1E), se separă 6 cipuri prin  
tăierea substratului de sticlă pe coordonate, se depune electrochimic polianilină din soluție  
37 de anilină, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> 1M și acid percloric HClO<sub>4</sub> 1M pe electrozii de lucru de pH (pH1 și pH2),  
și se depune pastă de argint prin metoda Ink Jet Printing, pe un electrod de referință. Un  
39 electrod de referință miniaturizat se realizează dintr-un tub polimeric cu diametrul de 0,8 mm  
și lungime de 5 mm, în care se introduce un fir de argint de 0,2 mm grosime și o soluție de  
41 KCl 3M până la umplerea acestuia, se lipește tubul în partea superioară, lăsând afară doar  
43 firul de Ag, care este conectat la aparatele de măsură, și are fixată în partea inferioară un  
capac din PVC, urmând ca, atunci când este introdus într-un canal (micro)fluidic, tubul din  
45 PVC să se îndepărteze, și electrodul se fixează în canal prin intermediul unor conectoare  
fluidice.

# RO 128554 B1

Avantajele procedurii propuse sunt următoarele:	1
- utilizează depuneri metalice prin evaporare în vid, care sunt perfect controlate și reproductibile, straturile depuse fiind de grosime în domeniul a 10...200 nm;	3
- utilizează depuneri electrochimice de polimeri, perfect controlate ca grosime și calitate, sub formă de nanofibre, utilizând voltametria ciclică;	5
- utilizează tehnici de litografie care sunt precise și oferă o rezoluție în tehnologia propusă de ±100 nm, pentru configurare la nivel micrometric a senzorilor propuși;	7
- din punct de vedere al aplicațiilor, prezintă avantajul miniaturizării senzorilor care pot fi inserați în canale microfluidice, care alimentează medii biologice de volum mic, ce pot fi monitorizate utilizând senzorii fabricați.	9
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...5, ce reprezintă:	11
- fig. 1, descriere a procedurii prin secțiuni transversală în etapele principale de procesare: 1A) secțiune transversală substrat sticlă; 1B) secțiune transversală substrat sticlă, depus cu fotorezist negativ, 4 μm; 1C) configurare fotorezist negativ prin expunere și dezvoltare; 1D) depunere Ti/Pt pe toată suprafața; 1E) îndepărtare fotorezist (lift-off);	13
- fig. 2, schema senzorilor integrați pe un singur cip;	15
- fig. 3, A) fotografie a cipului cu senzori pe sticlă: (1) senzor de temperatură; (2) electrozi de pH și de oxigen (3); B) fotografie a plăcii de sticlă de 10 x 10 cm conținând cele 6 cipuri cu senzori;	17
- fig. 4, schema electrodului de referință inserat într-un canal microfluidic;	19
- fig. 5, electrodul de referință.	21
Substratul pe care se realizează senzorii este sticla, de dimensiune 4" x 4" (10 cm x 10 cm) și grosime 1,6 mm. Substratul folosit este o sticlă Corning specială, borosilicată. Pe fiecare substrat se pot realiza 6 cipuri identice, fiecare dintre ele conținând un senzor rezistiv de temperatură și 2 electrozi pentru detecția pH-ului. Pentru fabricarea senzorilor pe sticlă se folosește o mască de lucru care este o sticlă acoperită cu crom și fotorezist. Pe acest suport se imprimă schema 2D a senzorilor de temperatură, pH și oxigen, prin expunerea fotorezistului și corodarea statului de crom. Mască în cazul nostru este o sticlă cu zone transparente și zone opace (crom), utilizată pentru configurarea senzorilor.	23
Pe substratul de sticlă Corning pe care se realizează senzorii se depune fotorezist negativ, care se configurează cu masca din fig. 1. Apoi se depune Platina, prin evaporare în vid de grosime, 0,2 μm. Apoi urmează procesul de îndepărtare rezist, care se face în acetonă timp de 1 h. Rezistul este atacat de acetonă și dizolvat, îndepărtarea lui de pe sticlă antrenând și îndepărtarea stratului de platină situat deasupra lui. În final rămân pe sticlă doar structurile de rezistoare pentru senzorii de temperatură 1, electrozii de pH (pH1 și pH2) și electrozii pentru senzorul de oxigen 3, ca în fig. 2.	25
Senzorii de pH se realizează prin depunerea de polimer conductor pe electrozii de lucru (fig. 2) corespunzători, prin depunere electrochimică din soluție anilină C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> 1M și acid percloric HClO <sub>4</sub> 1M, ce are și rol de dopant.	27
Detecția pH se face prin citirea în tensiune între electrodul de lucru (pH1 sau pH2 sau ambii, pentru comparație) plasat pe cipul de sticlă, și un electrod de referință miniaturizat, plasat în soluția de lucru (fig. 4).	29
Detecția oxigenului dizolvat se face prin intermediul a doi electrozi planari metalici, dintre care unul de formă semicirculară în jurul celui de-al doilea electrod. Senzorul măsoară curentul între cei doi electrozi la aplicarea unei tensiuni de -900 mV, aplicată pe electrodul de lucru, față de electrodul de referință.	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

# RO 128554 B1

1            Senzorul de temperatură este un rezistor de platină care a fost proiectat să aibă 70  
Ω la temperatura camerei, și o sensibilitate de  $0,2 \Omega/^{\circ}\text{C}$ .

3            Procesul tehnologic de obținere a microsenzorilor de pH și temperatură este descris  
în fig. 1 (A-E).

5            Pe cipul de sticlă care conține senzorii există un electrod redox care a fost numit  
referință electrică. Acesta este un electrod de platină (Pad 7, fig. 2). El măsoară o tensiune  
7            între el și electrodul de referință (potențialul redox). Celulele moarte pot crea un potențial de  
reducere care poate modifica potențialul măsurat de electrozii de pH. El este introdus în  
9            aceeași arie ca și culturile de celule investigate.

11            Electrocul de referință din Argint (Pad 5, fig. 2) este un pseudoelectrod deoarece îi  
lipsește componenta AgCl. Este un electrod planar, care poate funcționa bine în soluții  
13            clorurate, dar nu a demonstrat o funcționare bună în alte soluții. De aceea, pentru a asigura  
funcționarea precisă a senzorilor electrochimici de pH și oxigen, am dezvoltat un electrod de  
referință miniaturizat, care să poată fi introdus în același canal microfluidic, respectiv, volum  
15            de soluție în care funcționează și senzorii de pH și oxigen. Funcționarea acestuia a fost bună  
și s-au realizat măsurători precise și pentru determinări de pH și oxigen; acest electrod  
17            creează flexibilitate pentru aplicații foarte diverse, și pot fi realizate măsurători în orice tip de  
soluție chimică și/sau biologică.

19            Un substrat de sticlă (secțiune, fig. 4 A) este folosit pentru realizarea senzorilor  
miniaturizați pentru detecție de temperatură și pH. Pe acest substrat s-a depus prin  
21            centrifugare fotorezist negativ de grosime  $4 \mu\text{m}$  (fig. 4B), care s-a tratat și expus la radiația  
UV prin masca de crom obținută anterior (M1), după dezvoltarea fotorezistului rezultând  
23            structura senzorilor (fig. 4C).

25            Se depune apoi un strat metalic de tip sandwich, format din 15 nm Ti/200 nm Pt,  
realizat prin evaporare în vid înalt. Acest sandwich metalic se depune pe întreaga suprafață  
27            a substratului de sticlă. El acoperă atât stratul de fotorezist, cât și suprafețele de sticlă  
rămase descoperite după configurarea stratului de rezist negativ (fig. 4D). Prin introducerea  
sticlei acoperită de fotorezist și strat metalic într-un dizolvant al fotorezistului (Remover plus  
29            acetonă) o perioadă de 2 h, fotorezistul de sub stratul metalic se înmoaie și se dizolvă,  
antrenând cu el și stratul metalic de deasupra. La final, pe sticlă rămân doar electrozii  
31            metalici pentru pH și rezistorul pentru temperatură (fig. 4E). Acest procedeu se numește lift-  
off și asigură o configurare precisă pentru dimensiuni de ordinul micronilor a acelor materiale  
33            care, precum platina, nu se pot ataca pentru configurare în soluții chimice.

35            După configurarea senzorilor, o etapă importantă constă în depunerea de polianilină,  
polimer conductor cu rol de strat senzitiv la ionii de hidrogen. Electrozii de lucru configurați  
pe sticlă sunt acoperiți cu polianilina și intră în componența senzorului de pH.

37            Fluxul tehnologic și procesele de curățare sunt descrise mai jos:

1. Formare lot, sticle Corning, de 10 cm x 10 cm.
2. Curățare inițială (A).
3. Depunere rezist negativ ma-N-1420 (B).
4. Expunere UV (cu masca 1) (C).
5. Dezvoltare rezist (D).
- 43            6. Curățare depunere Ti/Pt (E).
7. Depunere Ti/Pt (F).
- 45            8. Lift.off prin îndepărtare fotorezist (G).
9. Control dimensional și de conformitate la microscopul optic.
- 47            10. Curățare chimică.
11. Depunere polianilină (H).

# RO 128554 B1

(A) Programul curățare inițial sticle înainte de programul curățare în plasmă:	1		
Soluția: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3:1	10 min		
Clătire: H <sub>2</sub> ODI prima cascadă	10 min	ρ <sub>H<sub>2</sub>ODI</sub> = 17-18 MΩcm	3
Clătire: H <sub>2</sub> ODI a doua cascadă	10 min	ρ <sub>H<sub>2</sub>ODI</sub> = 17-18 MΩcm	
Rinser: clătire	10 min	ρ <sub>H<sub>2</sub>ODI</sub> = 17-18 MΩcm	5
Uscare	10 min	în atmosferă de azot	
H <sub>2</sub> ODI = apă deionizată.			7
Înainte de etalare cu rezist ma-N-1420 sticlele se curăță în plasmă, în vederea deshidratării și funcționalizării suprafeței.			9
Programul curățare sticle în plasmă se face întotdeauna înainte de etalare rezist ma-N-1420:			11
Putere	P = 150 W		
Presiune	p = 20 Pa		13
Gaz	O <sub>2</sub> : 99 sccm		
Timp	t = 7 min.		15
În cazul în care trece mai mult de 1 h de la curățare, se repetă operația de curățare, dar se poate micșora timpul de curățare la 5 min.			17
Dacă depunerea de rezist se face a doua zi, se repetă etapa de curățare în plasmă.			
(B) Depunerea rezist ma-N-1420 prin centrifugare se realizează cu următorul program:			19
1. 100 rpm	10 s		21
2. 3000 rpm	40 s		
3. 100 rpm	10 s.		23
Grosimea rezistului: ~5÷6 μm:			
- la etalarea cu rezist ma-N-1420 la 3 000 rot/min, se obține o grosime ~2,2 μm; pentru a obține o grosime a rezistului ~5÷6 μm, s-a etalat de 3 ori fiecare sticlă în parte;			25
- între etalări, se face tratament termic pe plită la 100°C, timp de 2 min;			27
- este important să nu fie amestec de vapori de acetonă sau rezist pozitiv în cameră, temperatura și umiditatea prea mare pot crea probleme la etalare;			29
- tratamentul termic după etalare trebuie realizat pe plită în camera de fotolitografie, camera albă.			31
(C) Expunere UV (Radiație Ultraviolet)			
După etalare și tratament termic, sticlele se expun în UV pe mașina de aliniere expunere dublă față MA6/BA6 de la Suss Microtec. Timp de expunere: 15 min.			33
(D) Developare			35
Developarea se face în developant neionic timp de 2 min și 15 s.			
(E) Curățare înainte de depunere metal			37
După developarea fotorezistului are loc curățarea înainte de depunerea metalului titan-platină, ce are loc în plasma de oxigen în amestec cu freon, pe o instalație dedicată, numită RIE (Corodare cu ioni reactivi). Programul de curățare este următorul:			39
Putere: 200 W;			41
Presiune: 20 Pa;			
Gaz O <sub>2</sub> : 40 sccm;			43
Gaz CF <sub>4</sub> : 1 sccm;			
Timp: 15 s.			45
Programul nu afectează suprafața rezistului.			
Programul este suficient ca urmele de umiditate să fie eliminate, iar suprafața sticlei să fie perfect curată și uscată, în vederea depunerii de metal.			47

# RO 128554 B1

1 (F) *Depunere metal: titan-platină: 15 nm/200 nm*

2 După curățarea în plasmă are loc imediat etapa de depunere metal într-o instalație  
3 specializată, care lucrează sub vid. Depunerea se face "prin împrăștiere" cu fascicul de  
electroni din țintă metalică.

5 Pentru o aderență bună a metalului pe substratul de sticlă este necesar ca timpul  
dintre configurare mască și depunere să nu fie mai mare de o zi.

7 (G) *Lift-off Ti/Pt*

8 Se realizează prin imersia sticlei substrat într-un vas cu acetonă industrială, un timp  
9 variabil, între 20 min până la 1 h, urmată de spălare sub jet de apă deionizată. Controlul  
procesului de lift-off se face atât vizual, cât și la microscop. Dacă după 20 min de acetonă  
11 rezistul nu este îndepărtat, se continuă imersarea până la 1 h.

12 (H) *Depunere polianilină* cu ajutorul unui echipament de depunere electrochimică  
13 (VoltaLAB) ce utilizează o celulă electrochimică cu 3 electrozi: un electrod de lucru care este,  
în cazul nostru, electrodul de Ti/Pt pentru pH de pe cipul de sticlă, un electrod auxiliar și un  
15 electrod de referință exteriori cipului, în soluție.

16 Se folosește o soluție de anilină  $C_6H_5NH_2$  1M, care se introduce într-un balon cotat  
17 de 50 ml în cantitate de 9,2 ml, iar restul apă deionizată, plus o soluție de acid percloric,  
 $HClO_4$  1M, care se introduce în cantitate de 10,02 ml într-un balon cotat de 50 ml, restul  
19 completându-se cu apă deionizată.

20 Cele două soluții preparate de anilină și acid percloric se amestecă, obținându-se  
21 100 ml soluție 1M perclorat de anilină pH1; pentru a se evita precipitarea anilinei, se  
acidulează soluția de anilină cu un exces de 2% acid percloric.

23 Depunerea electrochimică a avut loc în 10 cicluri. Intervalul de baleiere al vitezei de  
depunere electrochimică a polianilinei a fost de  $-100 \text{ mV/s} \div 100 \text{ mV/s}$ .

25 Viteza de baleiere a fost de 100 mV/s.

26 Potențialul de polimerizare al anilinei și de depunere pe electrodul de lucru de platină  
27 a fost de 1000 mV/s; intervalul de baleiere pentru intensitate a fost de:  $-10 \text{ mA/s} \div 10 \text{ mA/s}$ .  
Timpul fiecărui ciclu de baleiere a fost de 60 s, deci timpul total de depunere a fost de  
29 10 min.

*Procedee de realizare a unui electrod de referință miniaturizat*

31 1. Electrodul de referință este de tip Ag/AgCl, KCl<sub>3</sub>M (soluția de umplere este  
KCl 3M).

33 2. Corpul electrodului este un tub polimeric în care se introduce un fir de argint.

35 3. Tubul se umple cu soluție KCl 3M prin presare și eliberare a aerului, și aerul  
evacuat lasă locul soluției KCl care intră în tub.

37 4. Tubul este lipit în partea superioară, lăsând afară doar firul de Ag care este  
conectat la aparatele de măsură, și are fixat în partea inferioară un capac din PVC. Atunci  
când este introdus într-un flux microfluidic (de exemplu: canal microfluidic), tubul din PVC  
39 se îndepărtează și electrodul se fixează în canal așa cum se vede în fig. 5, prin intermediul  
unor conectoare fluidice.

41 5. Prepararea electrodului de referință se repetă după câteva săptămâni, deoarece  
electrolitul poate părăsi tubul prin difuzie sau datorită diferenței de presiune. Tubul se  
43 reumple cu electrolit prin repetarea pașilor 3-4.

Principali beneficiari sunt:

45 - laboratoare biomedicale care lucrează cu culturi de celule în scopuri de cercetare  
(pentru observarea, prevenirea, tratarea unor boli cronice, infecțioase, acute sau  
47 neurodegenerative);

# RO 128554 B1

- laboratoare care execută analize toxicologice ale produselor nanotehnologiilor (cum ar fi, spre exemplu: nanopulberi, nanotuburi de carbon, alte nanomateriale);	1
- laboratoare din industria farmaceutică ce cercetează și/sau testează efectul unor medicamente asupra creșterii culturilor de celule;	3
- laboratoare din domeniul industriei cosmetice, care studiază și testează efectul produselor cosmetice asupra celulelor vii;	5
- laboratoare de analiză pentru industria alimentară și agricultură (analiza fructelor, legumelor, solului, apei);	7
- laboratoare medicale ce realizează analiza unor bacterii sau viruși.	9
Ceea ce se propune în prezenta invenție este procedeul tehnologic de realizare a unor senzori miniaturizați de temperatură, pH și oxigen, 2D, care, tradițional, au dimensiuni de ordinul 10 cm lungime, 2...5 mm grosime (de exemplu: electrodul de pH), dar în procedeul conform invenției au câțiva milimetri, și care răspund cerințelor moderne ale aplicațiilor biomedicale de utilizare a unor incinte miniaturizate pentru analize, cu consum mic de reactanți, soluții tampon, soluții de nutrienți etc. Setul de senzori descris este necesar în toate aplicațiile ce implică experimente pe culturi de celule, biosenzori enzimatici, biosenzori cu DNA, imunosenzori etc.	11
Senzorii dezvoltați pot fi utilizați în realizarea de aparate și sisteme pentru caracterizarea și monitorizarea mediilor biologice, cu componente miniaturizate și cu funcții complexe, având numeroase aplicații majore, printre care: farmaceutică (în dezvoltarea de medicamente), toxicologie (ajutând la determinări precise ale efectelor toxice la diverse alimente, cosmetice, și în studiul materialelor nano aplicate în industrie), detecția unor reacții biochimice specifice (detecție de bacterii, diverși markeri biologici).	13
Deși există o preocupare pe plan mondial pentru realizarea de senzori miniaturizați și utilizarea nanotehnologiilor în aplicații biomedicale și de mediu, considerăm că realizarea a trei tipuri de senzori, cu multipli electrozi de pH, pseudo-electrod de referință de argint și electrod redox pe același cip de sticlă, într-un spațiu de 37,9 mm x 30 mm, cu aria activă (aria în contact cu soluția de monitorizat și măsurat) ce este utilă în monitorizarea electrică a culturilor de celule, a bacteriilor, anticorpilor, cât și a altor medii biochimice.	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29

# RO 128554 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de realizare a unui senzor de temperatură, a unui senzor de pH și a unui senzor de oxigen dizolvat, miniaturizați, integrați pe același cip, pe substrat de sticlă, **caracterizat prin aceea că** pe un substrat de sticlă de 10 cm x 10 cm (1A) se depune și se configurează un strat de fotorezist negativ de 2 μm grosime (1B), care este expus la UV (450 nm lungime de undă) și dezvoltat în dezvoltant neionic (1C), apoi tratat în plasmă de O<sub>2</sub> și freon, pentru curățarea și uscarea suprafeței de sticlă, urmând depunerea unui strat metalic de Ti/Pt de grosime 15 nm/200 nm (1D), prin împrăștiere în vid cu fascicul de electroni, apoi se îndepărtează fotorezistul de pe substrat (1E), se separă 6 cipuri prin tăierea substratului de sticlă pe coordonate, se depune electrochimic polianilină din soluție de anilină C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> 1M și acid percloric HClO<sub>4</sub> 1M pe electrozii de lucru de pH (pH1 și pH2), și se depune pastă de argint prin metoda Ink Jet Printing pe un pseudoelectrod de referință.

13

15

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se realizează un electrod de referință miniaturizat, dintr-un tub polimeric cu diametrul de 0,8 mm și lungime de 5 mm, în care se introduce un fir de argint de 0,2 mm grosime, și o soluție de KCl 3M până la umplerea acestuia, se lipește tubul în partea superioară, lăsând afară doar firul de Ag, care este conectat la aparatele de măsură, și are fixat în partea inferioară un capac din PVC, urmând ca atunci când este introdus într-un canal (micro)fluidic, tubul din PVC să se îndepărteze, și electrodul se fixează în canal prin intermediul unor conectoare fluidice.

17

19



## Scheme

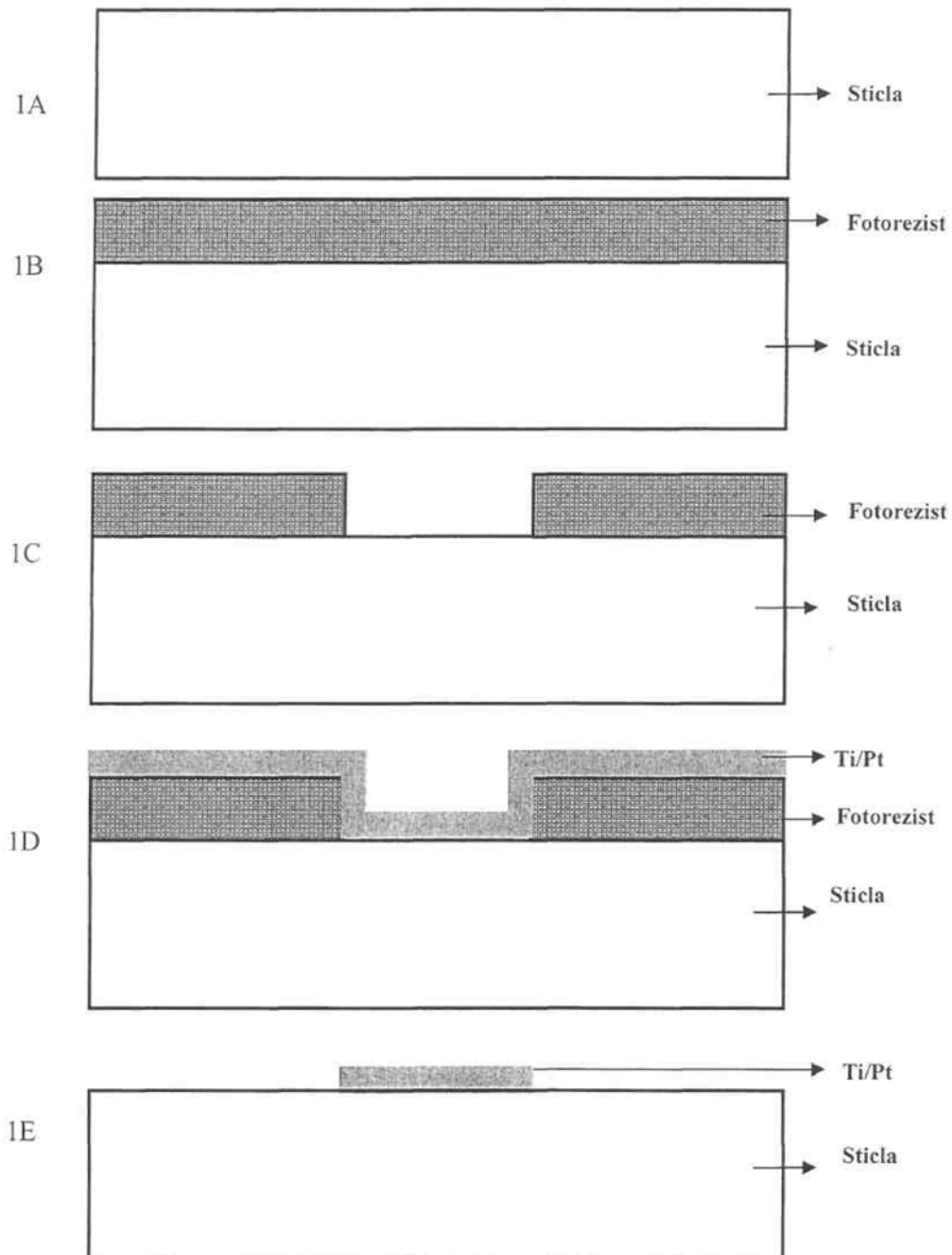
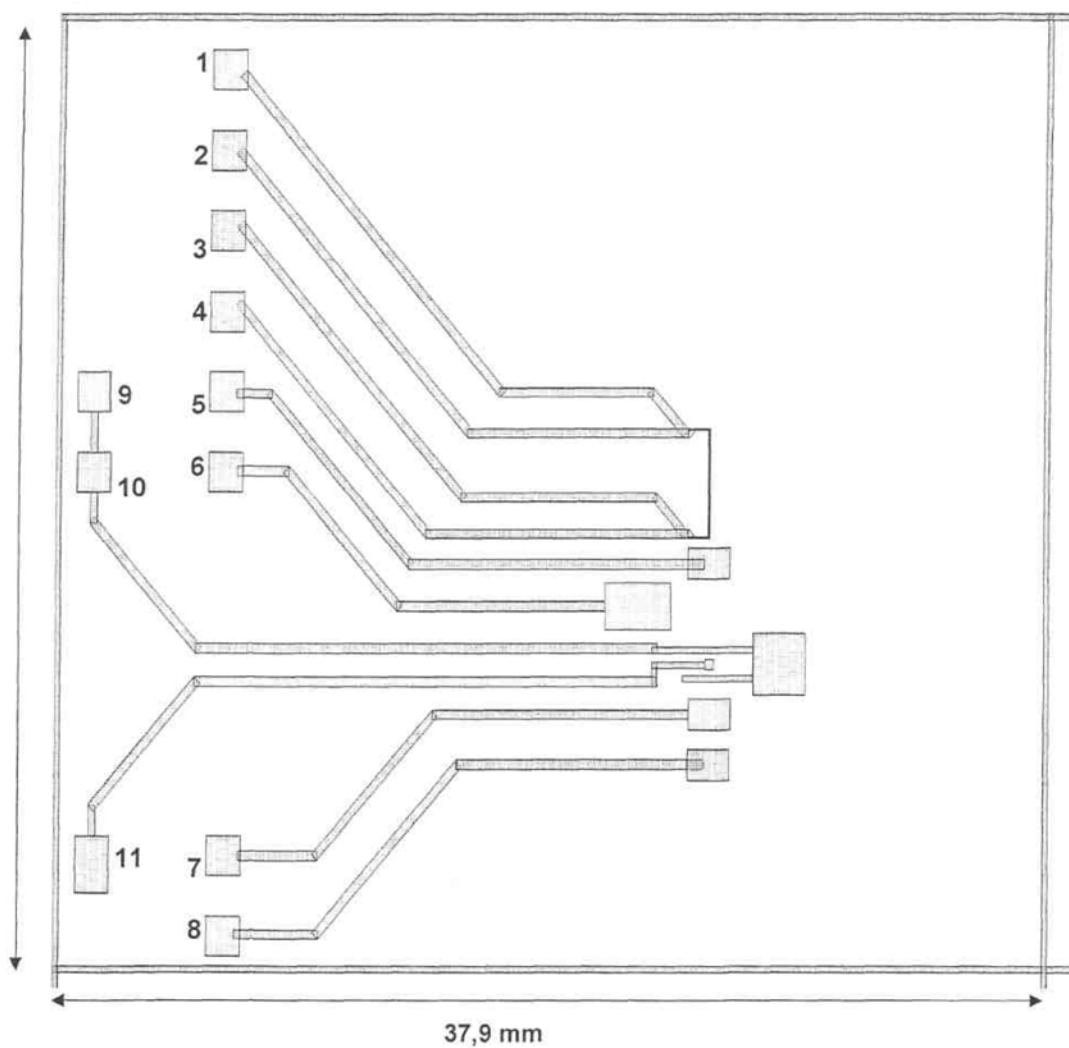


Fig. 1

**Legenda:** *Sticla - suport pentru senzori;  
ma-N-1420 - o rășină fotosensibilă pe care o numim fotorezist negativ;  
Zonele expuse la lumina polimerizeaza și raman pe substrat după developare, în zonele neexpuse la lumina, fotorezistul este dizolvat și dispare de pe substrat la developare.  
Ti/Pt - strat de Titan-Platina cu rol de strat metalic pentru senzori.*



**Fig. 2**

**Legenda:**

*Padul nr.:*

1, 2, 3, 4 - conexiunile senzorului de temperatura;

5 - conexiunea la electrodul pH 1;

6 - electrod de referință (referința chimică - electrod de Ag);

10 (sau 9), 11 - conexiunile pentru senzorul de oxigen;

7 - fir de Pt - referința electrică;

8 - conexiunea la electrodul pH 2.

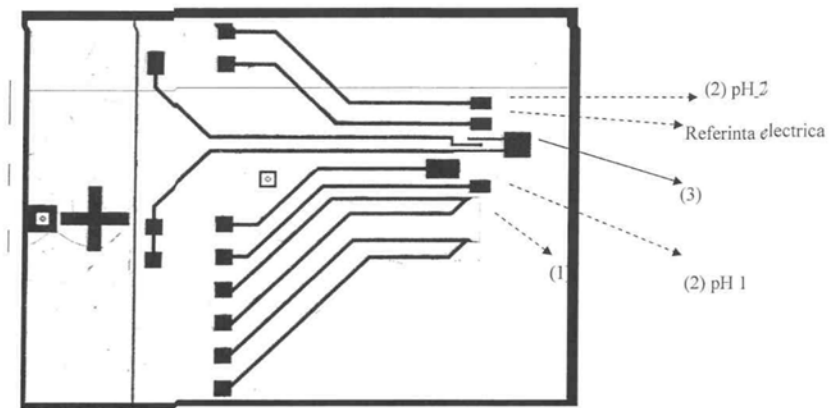


Fig. 3A)

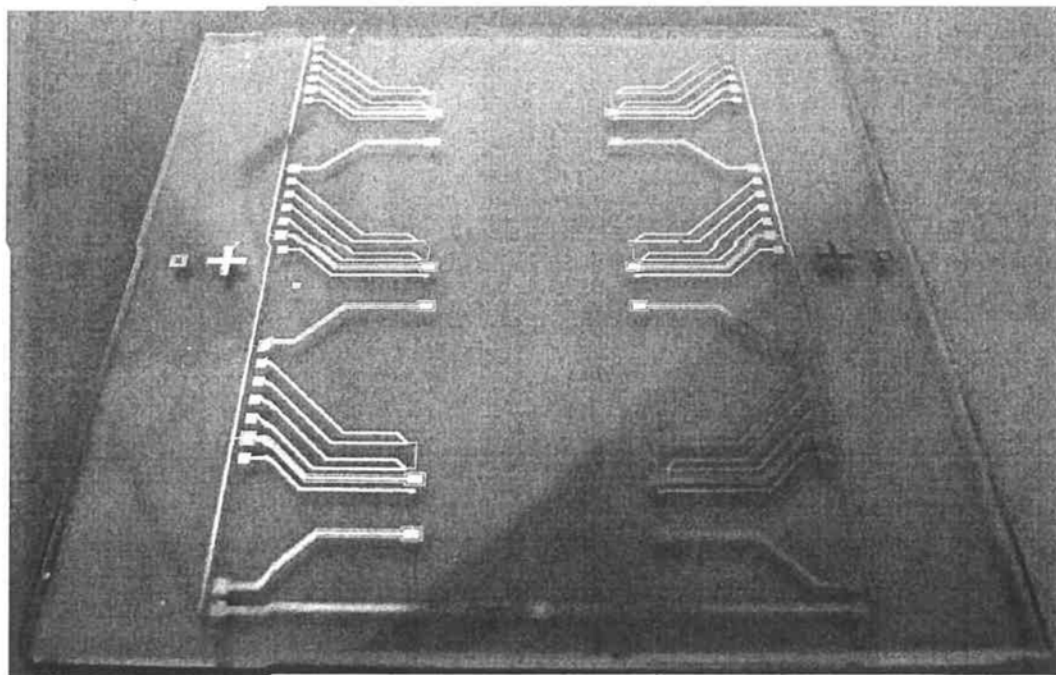


Fig. 3B)

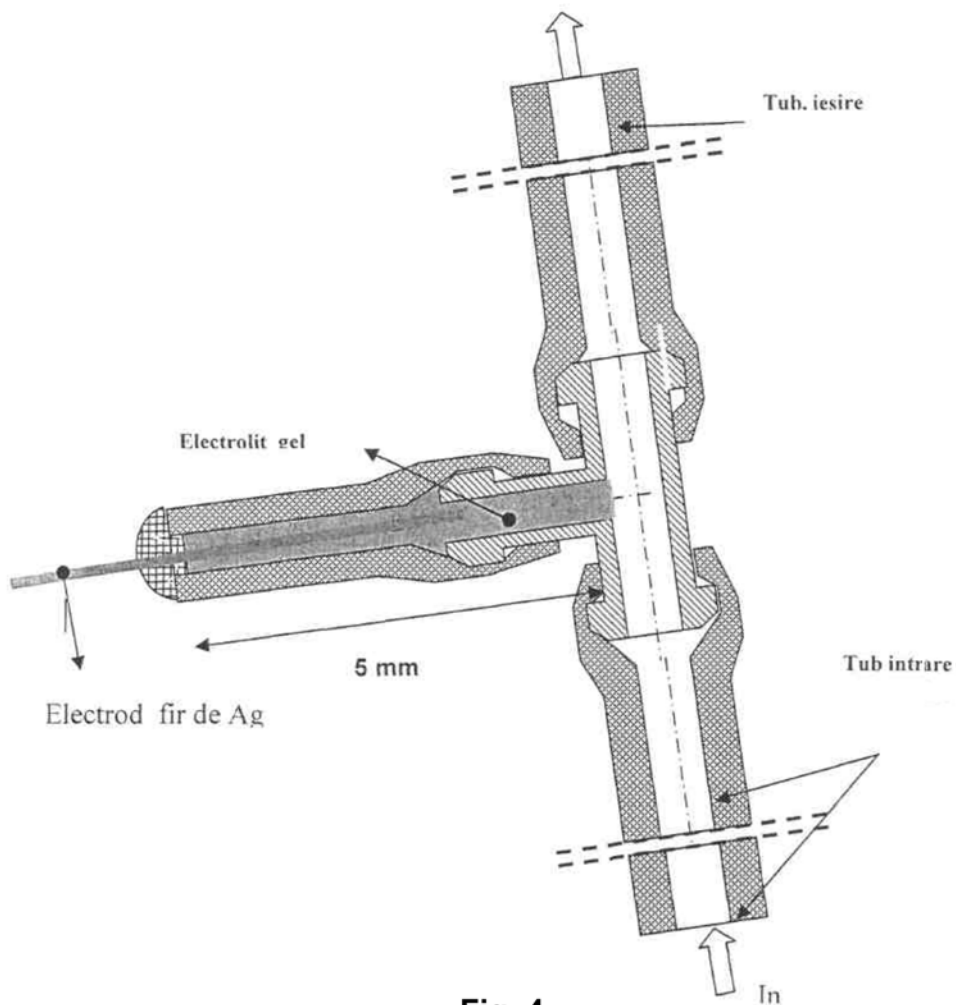


Fig. 4

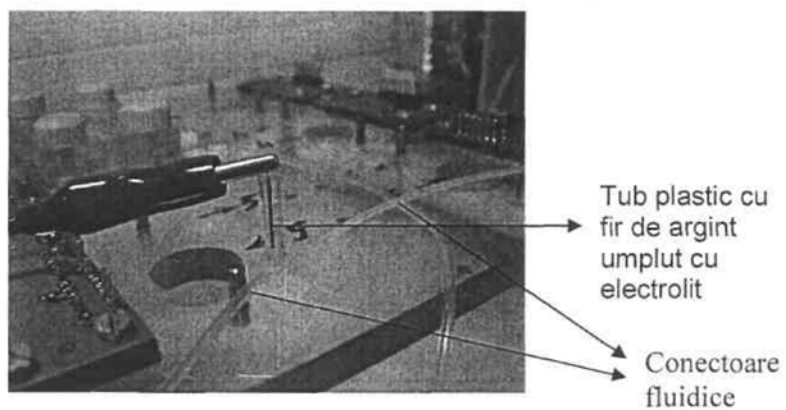


Fig. 5

