

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00850

(22) Data de depozit: 03/12/2019

(41) Data publicării cererii:
30/06/2021 BOPi nr. 6/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR. 405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• ENACHE TEODOR ADRIAN, SAT NANO V,
COMUNA NANO V, TR, RO;
• COSTAS LILIANA-ANDREEA,
STR.VÎLCELE NR.9, AP.7, FOCȘANI, VN,
RO;

• FLORICA CAMELIA FLORINA,
STR.ÎNVIŢĂTORILOR, NR.3, ET.1, AP.5,
BRAGADIRU, IF, RO;
• DICULESCU VICTOR CONSTANTIN,
STR. NERVA TRAIAN, NR.16, BL.M35,
SC.3, ET.7, AP.88, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MATEI ELENA, STR. FIZICIENILOR
NR.21, BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;
• ONEA MELANIA LOREDANA,
STR.PARCULUI, NR.3, BL.G2, SC.4, AP.7,
MOTRU, GJ, RO;
• APOSTOL MARIANA MIHAELA, STR.VĂII,
NR.20, SAT VÎRTEJU, MĂGURELE, IF, RO;
• ENCULESCU IONUȚ MARIUS,
STR. DESPINA DOAMNA, NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI TRANSDUCTOR DUAL
PENTRU DETECȚIE ELECTROCHIMICĂ ȘI ELECTRONICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui transductor dual pentru detecție electrochimică și electronică destinat aplicațiilor pentru determinarea analitică a compușilor moleculari de interes biologic. Procedeu conform invenției este obținut pe substraturi de Si/SiO₂ utilizând fotolitografia, litografia cu fascicul de electroni, pulverizarea catodică cu magnetron în radiofrecvență și evaporarea termică în vid, componenta electrochimică cuprinzând trei electrozi metalici interdigitați: electrodul de lucru Ti/Au, electrodul auxiliar Ti/Au și electrodul de referință Ti/Ag, componenta electronică este reprezentată de un tranzistor cu efect de câmp având ca și canal un nanofir singular semiconductor alcătuit din doi electrozi metalici interdigitați de Ti/Au, sursă și drenă, poarta fiind reprezentată de substratul de Si iar dielectricul de poartă este un film subțire de SiO₂.

Revendicări: 2
Figuri: 3

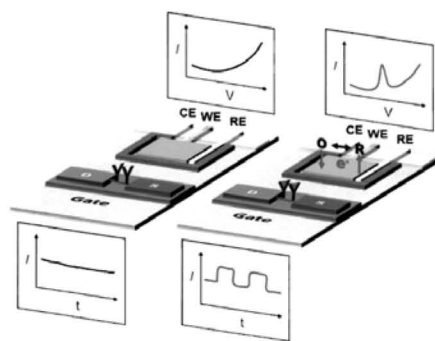
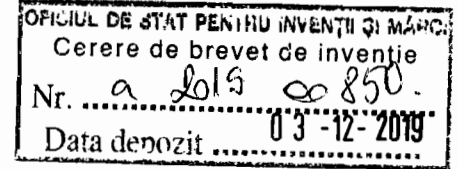


Fig. 3

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).



DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENTIE



Titlu:

**Procedeu de obținere a unui transductor dual pentru detecție
electrochimica si electronica**

Elaborat de:

**Enache Teodor Adrian, Costas Liliana-Andreea, Florica Camelia-Florina, Diculescu
Victor-Constantin, Matei Elena, Onea Melania Loredana, Apostol Mariana Mihaela,
Enculescu Ionut-Marius**

Prezenta invenție descrie un procedeu de obținere a unui transductor dual destinat aplicațiilor pentru determinarea analitică a compușilor moleculari de interes biologic. Conform invenției transductorul dual este fabricat pe substrat de Si/SiO₂ prin fotolitografie, litografie cu fascicul de electroni (EBL) și tehnici de depunere de filme subțiri și integrează un sistem de detecție electrochimic împreună cu unul electronic. Sistemul electrochimic este format din trei electrozi metalici: de lucru (Ti/Au), auxiliar (Ti/Au) și de referință (Ti/Ag), iar cel electronic este reprezentat de un tranzistor cu efect de câmp având canal un nanofir singular semiconductor alcătuit din doi electrozi metalici interdigitati de Ti/Au (sursa și drena), poarta fiind reprezentată de substratul de Si, iar dielectricul de poarta este un film subțire de SiO₂ (50 nm).

Fotolitografia este o tehnică convențională folosită în mod uzual în fabricarea circuitelor integrate complexe, care utilizează lumina și un polimer sensibil la aceasta pentru a transfera forme geometrice de pe o mască pe un substrat. Litografia cu fascicul de electroni reprezintă o tehnică de scriere directă la scala nanometrică care utilizează un fascicul de electroni focalizat și un polimer sensibil la acesta.

Modul de funcționare, atât al electrozilor electrochimici cât și al tranzistorilor cu efect de câmp cu canal nanofir, este foarte cunoscut în literatura de specialitate.

Utilizarea sistemelor de detecție electrochimică cu trei electrozi datează din 1942, când Archie Hickling a construit primul potentiostat ce a permis dezvoltarea tehnicilor electrochimice moderne. [1]. Zece ani mai târziu, implementarea în industrie a tehnicilor de imprimare a dus la integrarea celor trei electrozi într-un unic dispozitiv, fapt ce a rezultat în dezvoltarea rapidă a metodelor de detecție [2, 3.] Configurațiile folosite la început constau în



imprimarea pe materiale ceramice, plastice sau hârtie a celor trei electrozi folosindu-se materiale pe baza de carbon, pentru electrozii de lucru si auxiliar, si argint, pentru referință. Odată cu dezvoltarea si diminuarea costurilor pentru tehnologiile de fotolitografie cei trei electrozi au început sa fie construiți si din din metale.

Inca de la aparitia, in 1970, a tranzistorilor cu efect de camp (FET) acestia au fost folositi in dispozitive analitice de detectie pentru diversi compusi organici si dezvoltarea de platforme (bio)senzoriale avansate [4-6].

O platforma (bio)senzoriala reprezinta un dispozitiv compus dintr-un (bio)receptor, element sensibil ce interacționează selectiv cu molecula de interes, și un transductor folosit pentru a transforma efectul (bio)chimic, rezultat din interacțiunea moleculei de interes cu (bio)receptorul, într-un semnal electric. Performanța acestui tip de dispozitiv este dată de eficiența, selectivitatea și reproductibilitatea transducției semnalului și este determinată de alegerea celor doua componente: transductorul si receptorul. Utilizarea metodelor electrochimice, *i.e.* transductor electrochimic, si electronice, *i.e.* tranzistor cu efect de câmp cu canal nanofir folosit ca transductor, este avantajoasă datorită răspunsului lor rapid și a posibilității de a detecta compuși la concentrații de ato- și femto-molar.

Atât utilizarea transductorilor electrochimici ce integreaza intr-un singur element trei electrozi (de lucru, auxiliar si de referinta) cat si implementarea in aplicatii analitice a tranzistorilor cu efect de camp avand canale nanofire singulare semiconductoare permit dezvoltarea de platforme (bio)senzoriale electrochimice / electronice ca alternative la echipamente complexe de laborator [7-13].

Scopul invenției din prezenta cerere este de a fabrica un dispozitiv ce integrează un transductor electrochimic si un FET avand canal un nanofir singular semiconductor pe substraturi de Si/SiO₂, combinand fotolitografia cu litografia cu fascicul de electroni si tehnici de depunere de filme subtiri. Transductorul electrochimic este alcatuit din trei electrozi metalici de Ti/Au (electrodul de lucru si cel auxiliar) si Ti/Ag (electrodul de referinta). FET-ul avand canal un nanofir singular semiconductor este obtinut utilizand litografia cu fascicul de electroni pentru a contacta nanofire singulare semiconductoare pe substraturi de Si/SiO₂ avand electrozi metalici interdigitati de Ti/Au.

In cele ce urmează se prezinta un exemplu de realizare a invenției. Prima etapa a urmarit obtinerea prin fotolitografie si tehnici de depunere de filme subtiri a transductorului electrochimic pe substraturi de Si/SiO₂. Fotolitografia a fost efectuata utilizand masti individuale pentru fiecare electrod, intr-un laborator de tip camera curata de clasa ISO 5.



Fotlitografia implica acoperirea plachetelor de Si/SiO₂ cu un film subtire de fotorezist (polimer sensibil la lumina), iradierea plachetelor prin masca la o anumita lungime de unda, efectuarea unui tratament termic, iradierea plachetelor fara masca si dezvoltarea. Tehnicile de depunere de filme subtiri aplicate au fost pulverizarea catodica cu magnetron in radio-frecventa (RF) pentru filmul subtire de Ti si evaporarea termica in vid pentru filmele subtiri de Au si Ag. In final a fost efectuat un proces de indepartare a surplusului de fotorezist si metal numit uzual „lift-off”. In figura 1 este ilustrata o reprezentare schematica cu principalele etape implicate in procesul de obtinere al unui transductor electrochimic si al electrozilor metalici interdigitati de Ti/Au al FET-ului. Figura 2 prezinta a doua etapa ce a presupus fabricarea FET-ului avand ca si canal un nanofir singular semiconductor utilizand EBL, pulverizarea catodica cu magnetron in RF si evaporarea termica in vid. EBL a fost realizata intr-un laborator de tip camera curata de clasa ISO 6. Aceasta tehnica implica acoperirea prin centrifugare a substratului utilizat cu un film subtire de polimer sensibil la fasciculul de electroni (polimetacrilat de metil - PMMA), efectuarea unor etape complexe de aliniere, realizarea unor tratamente termice, proiectarea contactelor nanofirelor singulare intr-un program de tip CAD, iradierea filmului subtire de PMMA cu fasciculul de electroni si in final un proces de dezvoltare. In continuare au fost depuse filme subtiri de Ti/Au prin pulverizare catodica cu magnetron in RF si evaporare termica in vid si ulterior a fost efectuat un proces de indepartare a surplusului de PMMA si metal, in vederea obtinerii FET-ului avand canal un nanofir singular semiconductor. Figura 3 evidentiaza o reprezentare schematica a unui transductor dual fabricat prin fotolitografie, EBL si tehnici de depunere de filme subtiri si a raspunsului electric inainte si dupa detectia moleculei de interes biologic.

Alegerea unei abordări in vederea obținerii de platforme senzoriale ce pot fi folosite în medii complexe este o problemă de testare și de eroare. Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje: (i) diminuarea riscului de eșec ce poate apărea in dezvoltarea acestor platforme senzoriale, (ii) reducerea timpului de dezvoltare a platformelor senzoriale, (iii) creșterea randamentului de detecție si (iv) posibilitatea integrării intr-un sistem unic de citire.

Bibliografie:

- [1] Hickling, A. (1942). "Studies in electrode polarisation. Part IV.-The automatic control of the potential of a working electrode". Transactions of the Faraday Society. 38: 27–33



- [2] Mistry, K. K., Layek, K., Mahapatra, A., RoyChaudhuri, C., & Saha, H. (2014). A review on amperometric-type immunosensors based on screen-printed electrodes. *The Analyst*, 139(10), 2289
- [3] Metters, J. P., Kadara, R. O., & Banks, C. E. (2011). New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments. *The Analyst*, 136(6), 1067
- [4] Bergveld, P. (1970). Short communications: Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, BME-17(1), 70-71
- [5] Balasubramanian, K. (2010). Challenges in the use of 1D nanostructures for on-chip biosensing and diagnostics: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(4), 1195-1204
- [6] Rafiq Ahmad, Tahmineh Mahmoudi, Min-Sang Ahn, Yoon-Bong Hahn, Recent advances in nanowires-based field-effect transistors for biological sensor applications, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 100, 2018, Pages 312-325
- [7] T Wang, A. Ramnarayanan and H Cheng, Real Time Analysis of Bioanalytes in Healthcare, Food, Zoology and Botany, *Sensors* 2018, 18, 5
- [8] A. M. Pappa, D. Ohayon, A. Giovannitti, I.P. Maria, A. Savva, I. Uguz, J. Rivnay, I. McCulloch, R. M. Owens, S. Inal. Direct metabolite detection with an n-type accumulation mode organic electrochemical transistor. *Science Advances*, 2018; (6) 4
- [9] T. V. Duncan, Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors, *Journal of Colloid and Interface Science* 2011 (363) 1
- [10] P.D Patel, (Bio)sensors for measurement of analytes implicated in food safety: a review, *TrAC*, 2002 (21) 2
- [11] M S Goh, M. Pumera, Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles, *Anal. Bioanal. Chem*, 2011 (399) 1
- [12] R. Ahmad, T. Mahmoudi, M. S. Ahn, Y-B Hahn, Recent advances in nanowires-based field-effect transistors for biological sensor applications, *Biosensors and Bioelectronics* 2018 (100) 312–325
- [13] X. Chen, H. Pu, Z. Fu, X. Sui, J. Chang, J. Chen and S. Ma, Real-time and selective detection of nitrates in water using graphene-based field-effect transistor sensors, *Environ Sci-Nano*. 2018 (8)



Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui transductor dual pentru detecție electrochimică și electronică a compușilor moleculari de interes biologic. Transductorul dual va fi obținut pe substraturi de Si/SiO₂ utilizând fotolitografia, EBL, pulverizare catodică cu magnetron în RF și evaporare termică în vid. Componenta electrochimică cuprinde trei electrozi metalici interdigitati: electrodul de lucru (Ti/Au), auxiliar (Ti/Au) și de referință (Ti/Ag). Componenta electronică este reprezentată de un tranzistor cu efect de câmp având ca și canal un nanofir singular semiconductor alcătuit din doi electrozi metalici interdigitati de Ti/Au (sursa și drena) și poarta, fiind reprezentată de substratul de Si.

2. Procedeu de obținere a transductorilor duali din revendicarea 1 caracterizat prin aceea că pot fi utilizate și alte combinații de metale (e.g. Pt, Cu, Al) și grosimi de filme subțiri metalice pentru fabricarea componentelor transductorului.



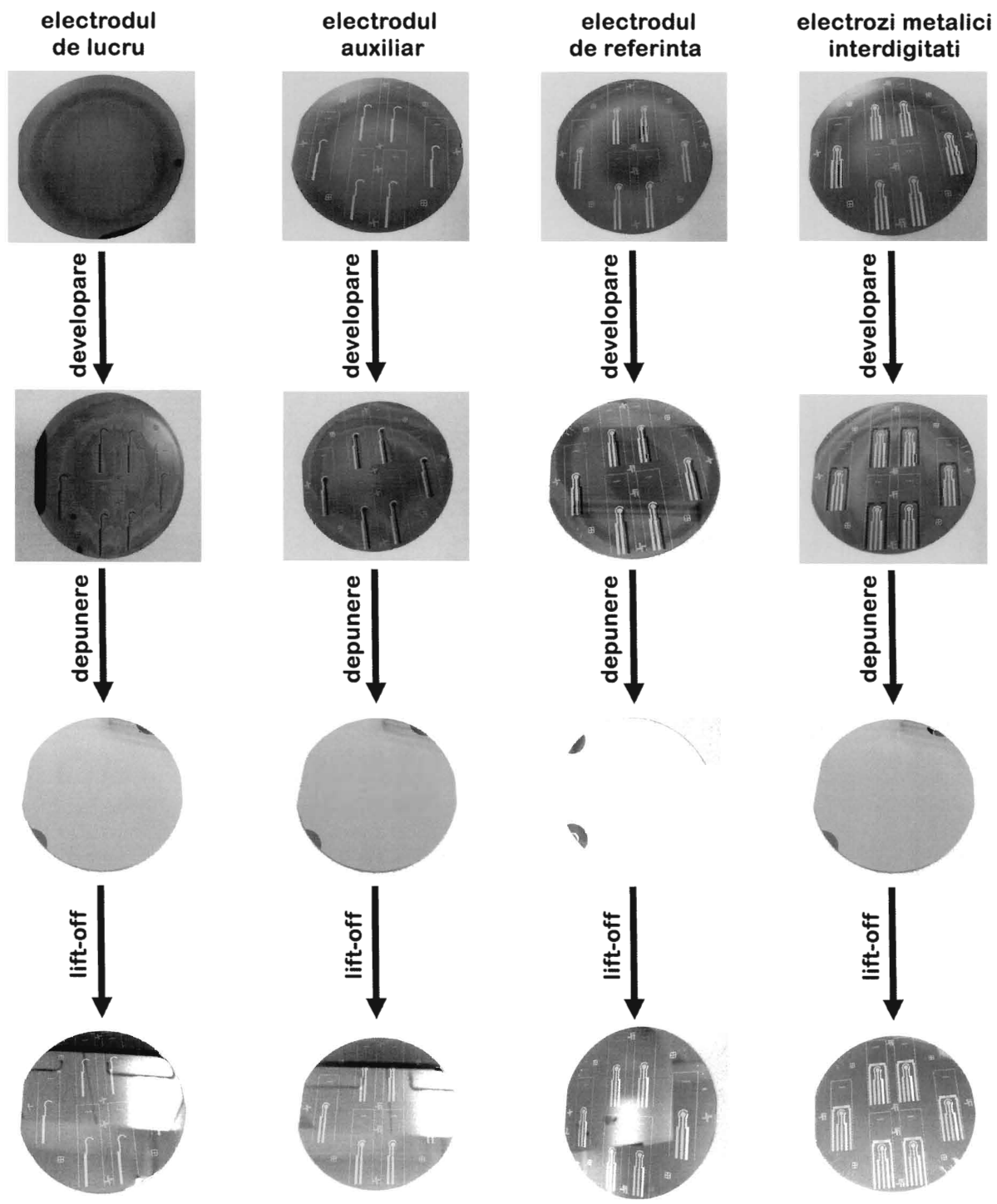


Figura 1.



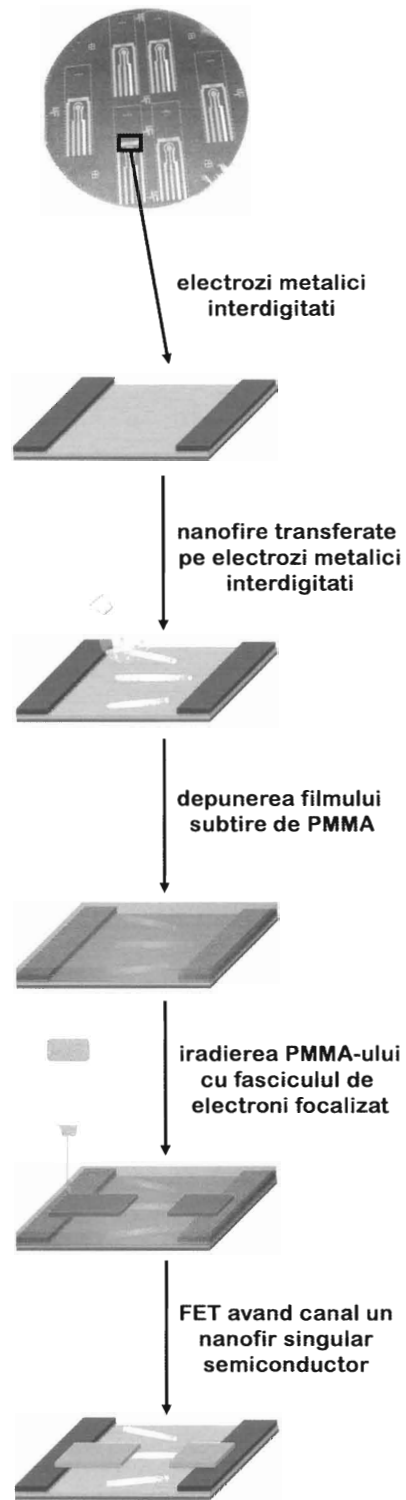


Figura 2.



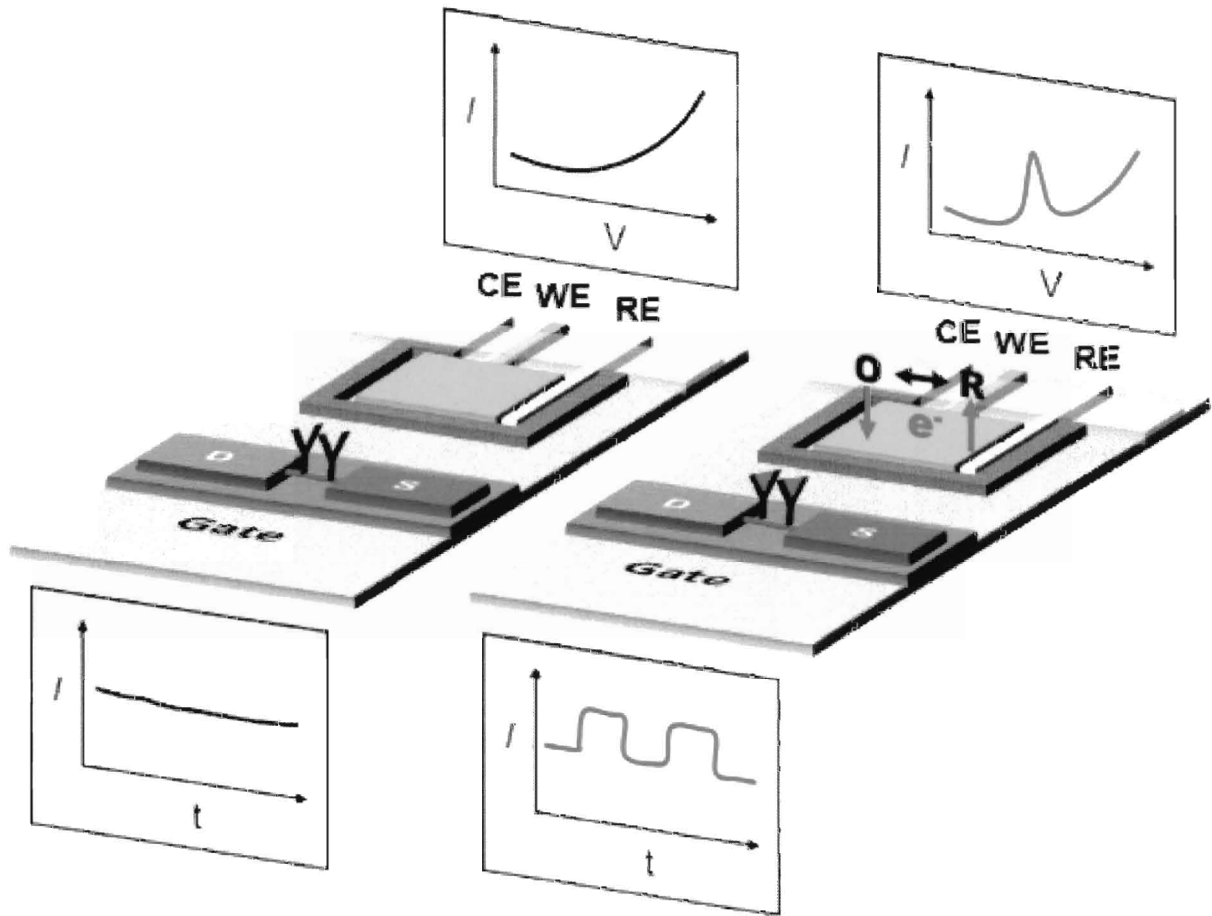


Figura 3.

