

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00173

(22) Data de depozit: 15/04/2021

(41) Data publicării cererii:  
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

(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;

• SIMIONESCU OCTAVIAN-GABRIEL,  
STR.UNIRII, NR.111, VATRA DORNEI, SV,  
RO;  
• CRĂCIUN GABRIEL, STR.AVRAM IANCU,  
NR.2, CÂMPULUNG, AG, RO

*Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35  
alin.(20) din HG nr. 547/2008*

(54) **PROCEDEU DE FABRICARE A UNEI CELULE  
ELECTROCHIMICE CU NUMĂR VARIABIL DE ELECTROZI  
FABRICAȚI DIN NANOFIRE DE CARBON**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a unei celule electrochimice utilizată ca senzor electrochimic, unde un număr variabil de electrozi de lucru pot fi fabricați din nanofire de carbon orientate perpendicular pe substrat și contactați individual prin trasee metalice conductoare. Procedeu conform invenției constă în fabricarea electrozilor de lucru prin creșterea nanofirelor de carbon direct pe traseele conductoare folosind un substrat de Si de tip p sau n, de orientare < 100 > sau < 111 > și rezistivitate  $1...10 \Omega.cm$ , care într-o primă fază se oxidează termic la  $950^{\circ}C$  timp de 30 minute în atmosferă umedă, în a doua fază se configurează simultan prin tehnica lift - off padurile de contactare electrică, traseele de conectare electrică și padurile de contactare a electrozilor de lucru folosind masca M1, într-o a treia fază prin tehnica lift - off se configurează filmul catalizator pentru creșterea nanofirelor folosind masca M2, și într-o ultimă fază se obțin electrozii de lucru fabricați din nanofire de carbon crescute prin tehnica depunerii chimice din fază de vapori asistată de plasmă în radiofrecvență la temperatura de  $750^{\circ}C$  în atmosferă de metan și amoniac, padurile de contactare electrică, traseele de contactare electrică și padurile de contactare a electrozilor de lucru fiind fabricate dintr-un strat multiplu format din 4 filme metalice după cum urmează: film cu grosimea de 20 nm de nitrură de Ti cu rol de barieră antidifuzie, film cu grosimea de 30 nm de

Ti cu rol de aderență, film cu grosimea de 300 nm de Au cu rol de filmelectric conductor și film cu grosimea de 20 nm de nitrură de Ti cu rol de barieră antidifuzie, nitrura de Ti având o concentrație de azot de 14% fiind obținută prin tehnica pulverizării catodice reactive în radiofrecvență.

Revendicări inițiale: 5  
Revendicări amendate: 5  
Figuri: 2

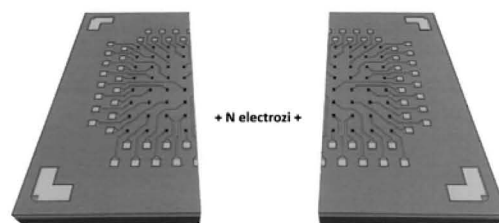


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2021 0173
Data depozit 15-04-2021

## PROCEDEU DE FABRICARE A UNEI CELULE ELECTROCHIMICE CU NUMĂR VARIABIL DE ELECTROZI FABRICAȚI DIN NANOFIRE DE CARBON

**Autori:**

**Avram Marius Andrei, Simionescu Octavian Gabriel, Gabriel Crăciun**

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a celulelor electrochimice, unde un număr variabil de electrozi de lucru pot fi fabricați din nanofire de carbon orientate perpendicular pe substrat și contactați individual prin trasee metalice conductoare. În figura 1 este prezentat un desen schematic al celulei electrochimice propuse.

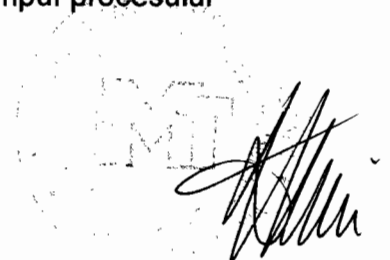
Senzorii electrochimici sunt o clasă de senzori în care un electrod este utilizat ca element traductor în prezența unei soluții de analizat. În prezent, activitatea de cercetare în domeniu este împinsă de nevoie de a dezvolta senzori electrochimici capabili să caracterizeze materiale noi, folosind noi metode de fabricare și strategii inovative pentru extinderea selectivității și sensibilității. Dezvoltările recente datorate nanoștiinței și nanotehnologiei au deschis calea unor colaborări interdisciplinare pentru studiul comportamentului materialelor la scară nano cu aplicații în metode electroanalitice. Semnalul colectat de la un senzor electrochimic este, în general, sub forma unui răspuns electric în prezența unei soluții de analizat [1]. O celulă electrochimică convențională este formată din trei electrozi, și anume: un electrod de lucru, la suprafața căruia au loc procesele de oxidare și reducere ale speciilor analizate; un contra-electrod necesar pentru închiderea circuitului electric al sistemului electrochimic; și un electrod de referință necesar pentru a măsura un potențial de bază care nu se modifică în timp [2].

În cazul invenției de față, celula electrochimică propusă nu include electrodul de referință și contra-electrodul, ci doar un număr variabil de electrozi de lucru care pot fi utilizați pentru colectarea semnalului electric local la interfața cu soluția de analizat. Totuși, prin modificarea fluxului de fabricare, se pot desemna doi sau mai mulți din electrozii fabricați pentru a servi drept electrod de referință și contra-electrod.



Fluxul de fabricație pentru fabricarea celulei electrochimice cu număr variabil de electrozi de lucru necesită, conform invenției, trei măști fotolitografice și paisprezece pași tehnologici. Prima mască fotolitografică este necesară pentru configurarea traseelor metalice de contactare electrică individuală a fiecărui dintre cei electrozii de lucru. A doua mască fotolitografică este folosită pentru configurarea oxidului de pasivare, care asigură izolarea electrică a traseelor conductoare de soluția de analizat. A treia mască fotolitografică este folosită pentru configurarea filmului de metal catalizator, care va permite creșterea localizată a nanofirelor de carbon pe padurile de contactare electrică. Celulele electrochimice sunt fabricate pe substrat de siliciu cu diametrul de 100 mm, orientare cristalografică  $\langle 100 \rangle$  și rezistivitate 1-10  $\Omega$ . Procedul de microfabricație a celulei electrochimice, conform invenției, este prezentat schematic în figura 2, și detaliat după cum urmează:

- a) Se crește un film subțire de oxid de siliciu cu grosimea de 100 nm. Filmul de pasivare poate fi obținut prin metode diverse, precum oxidare termică sau depunere chimică din fază de vapori. Acest film subțire joacă rol de pasivare electrică a substratului, pentru a preveni scurgerea curentului prin substrat;
- b) Se etalează prin centrifugare doi polimeri fotosenzitivi și se configurează prin expunere la lumină ultraviolet prin prima mască fotolitografică. Cei doi polimeri joacă rol de sacrificiu pentru configurarea ulterioară a filmelor metalice prin tehnica "lift-off". Primul polimer etalat trebuie să aibă grosimea de cel puțin două ori mai mare decât grosimea totală a filmului metalic ce urmează să fie configurat, și în același timp trebuie să necesite o doză de expunere de două ori mai mică decât al doilea polimer fotosenzitiv astfel încât să permită formarea unei tăieri pe dedesubt;
- c) Se depune un film subțire de nitru de titan, cu grosimea de 20 nm, obținut prin depunere reactivă în reactorul de pulverizare catodică. Acest film are rol de barieră de difuzie inferioară, pentru a preveni difuzia filmului conductor de aur în filmul de oxid de siliciu în timpul procesului



de creștere a nanofirelor de carbon. Conținutul de azot din filmul de nitrură de titan trebuie să fie de aproximativ 14% pentru a forma o barieră de difuzie eficientă și pentru a împiedica alierea celor două metale în timpul procesului de creștere a nanofirelor de carbon;

- d) Se depune un film subțire de aur cu grosimea de 300 nm (cu strat de aderență de titan cu grosimea de 30 nm) obținut prin pulverizare catodică. În acest film vor fi configurate traseele conductoare de la padurile de contactare a nanofirelor la padurile de contactare electrică a circuitului de citire;
- e) Se depune un film subțire de nitrură de titan, cu grosimea de 20 nm, obținut prin depunere reactivă în reactorul de pulverizare catodică. Acest film are rol de barieră de difuzie superioară, pentru a preveni difuzia filmului catalizator de nichel în filmul conductor de aur în timpul procesului de creștere a nanofirelor de carbon;
- f) Se introduce placheta în acetonă sau în soluție specifică pentru dizolvarea polimerilor fotosenzitivi pentru îndepărtarea acestora împreună cu filmele metalice surplus. În timpul acestui proces se obțin traseele conductoare de aur încastate în nitrură de titan și, de asemenea, se îndepărtează toate reziduurile de polimeri fotosenzitivi utilizați ca strat de sacrificiu. Acest pas poate fi accelerat prin într-o baie de ultrasonare pentru a permite soluției dizolvante să penetreze mai eficient tăieturile de sub filmul polimeric superior și să grăbească dizolvarea acestuia;
- g) Se etalează prin centrifugare doi polimeri fotosenzitivi și se configurează prin expunere la lumină ultraviolet prin a doua mască fotolitografică. Această mască de sacrificiu va fi folosită pentru configurarea filmului de pasivare electrică a traseelor conductoare;
- h) Se depune un film subțire dielectric de oxid de aluminiu cu grosimea de 10 nm. Acest film are rolul de a izola electric traseele conductoare de aur de soluția măsurată, pentru a permite colectarea semnalului electric exclusiv de pe electrozii formați din nanofire de carbon;



- i) Se introduce placheta în acetonă sau în soluție specifică pentru dizolvarea polimerilor fotosenzitivi. În timpul acestui proces se deschid ferestrele de contactare a padurilor electrice pe traseele conductoare;
- j) Se depune un film subțire de nichel, cu grosimea de 5 nm, obținut prin depunere reactivă în reactorul de pulverizare catodică. Acest film va juca rol de catalizator pentru inițierea creșterii nanofirelor de carbon;
- k) Se etalează prin centrifugare un polimer fotosenzitiv și se configurează prin expunere la lumină ultraviolet prin a treia mască fotolitografică. Această mască va fi folosită ca strat de protecție pentru configurarea filmului de nichel;
- l) Se corodează umed filmul de nichel în soluție specifică, astfel încât acesta să rămână prezent numai pe padurile de contactare electrică a nanofirelor de carbon;
- m) Se îndepărtează fotorezistului folosit ca mască pentru corodarea nichelului folosind acetonă sau o soluție specifică pentru dizolvarea acestuia;
- n) Se cresc localizat nanofirele de carbon în echipamentul de depunere din fază de vapori asistată de plasmă folosind ca precursor o sursă de metan și amoniac. Creșterea localizată va avea loc numai în ariile de pe padurile de contactare electrică a nanofirelor de carbon.

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 temă.

Brevetul nr. US 2018/0106750 A1 din 19 aprilie 2018 detaliază un tip de senzor electrochimic și metoda de fabricare a acestuia prin dispunerea tri-filară a celor trei electrozi, de lucru, de referință și contra-electrod, încadrați într-un polimer izolator.

Brevetul nr. US 10,060,877 B2 din 28 august 2018 detaliază un tip de senzor electrochimic implantabil și metoda de fabricare a acestuia pentru analiza fluidelor biologice și a tesuțurilor.



Brevetul nr. US 9,724,027 B2 din 8 august 2017 detaliază un tip de senzor electrochimic și metoda de fabricare. Acest senzor este alcătuit din trei microelectrozi încadrați într-un material polimeric care permite atașarea de globul ocular.

Brevetul US 8,354,012 B2 din 15 ianuarie 2013 detaliază un tip de senzor electrochimic cu microelectrozi și metoda de fabricare a acestuia. În acest caz, sunt utilizați trei microelectrozi care sunt amplasați în plane diferite.

Brevetul WO 2005/085825 A1 din 15 septembrie 2005 detaliază un tip de senzor electrochimic pentru utilizare în medii poluate, cu electrozi fabricați din carbon, inclusiv nanotuburi de carbon

Brevetul US 7.452.452 B2 din 18 noiembrie 2008 detaliază un tip de senzor electrochimic care utilizează o matrice de electrozi fabricați din nanotuburi de carbon. În acest caz, nanotuburile de carbon sunt crescute pe substrat de siliciu pasivat cu oxid de siliciu printr-o metodă similară cu cea prezentată în această invenție, și încadrate într-un film de rășină epoxidică pentru izolarea electrică. Contactarea matriței de electrozi se face într-un singur punct, nefiind posibilă colectarea semnalului de pe fiecare electrod individual.



**Bibliografie**

1. F.J. Holler, D.A. Skoog, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, sixth edition, Thomson Brooks/Cole, 2007.
2. F.R. Simões, M.G. Xavier, Nanoscience and it's applications, Elsevier, 2017
3. US20180106750A1 - <https://patents.google.com/patent/US20180106750A1>
4. US10060877B2 - <https://patents.google.com/patent/US10060877B2>
5. US9724027B2 - <https://patents.google.com/patent/US9724027B2>
6. US8354012B2 - <https://patents.google.com/patent/US8354012B2>
7. WO2005085825A1 - <https://patents.google.com/patent/WO2005085825A1>
8. US7452452B2 - <https://patents.google.com/patent/US7452452B2>



## Revendicări:

[1] Celula electrochimică este caracterizată prin aceea că are un număr variabil de electrozi de lucru contactați și accesabili individual prin trasee electrice conductoare separate.

[2] Electrozii de lucru sunt caracterizați prin aceea că sunt fabricați din nanofire de carbon crescute localizat în arii predefinite pe padurile de contactare electrică.

[3] Electrozii de lucru sunt caracterizați prin aceea că sunt fabricați din nanofire de carbon crescute perpendicular pe substratul de lucru.

[4] Traseele conductoare și padurile metalice pentru contactare sunt caracterizate prin aceea că sunt fabricate dintr-un metal conductor, aur în cazul invenției de față, încastrat într-un material care joacă rol de barieră de difuzie, nitrură de titan în cazul invenției de față.

[5] Nitrura de titan care joacă rol de barieră de difuzie superioară și inferioară este caracterizată prin aceea că are o concentrație de azot de 14%.

A faint circular stamp is visible in the bottom right corner of the page, partially overlapping a handwritten signature. The signature is written in black ink and appears to be a stylized name.



## DESENE

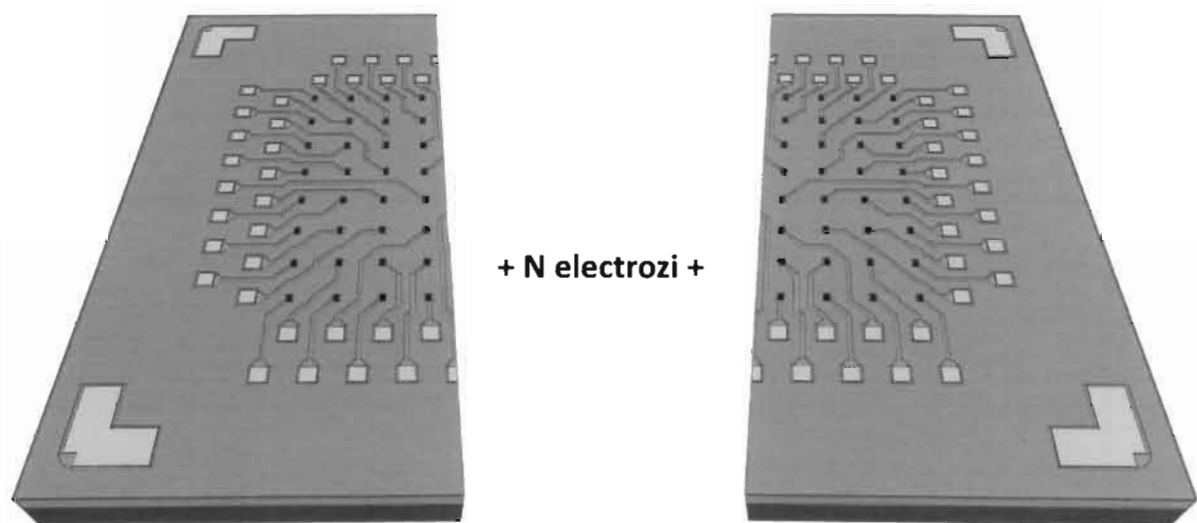


Figura 1. Imagine schematică a structurii celulei electrochimice cu număr variabil de electrozi de lucru. Cipul poate fi extins atât pe orizontală cât și pe verticală astfel încât să acomodeze orice alt aranjament și număr de electrozi.

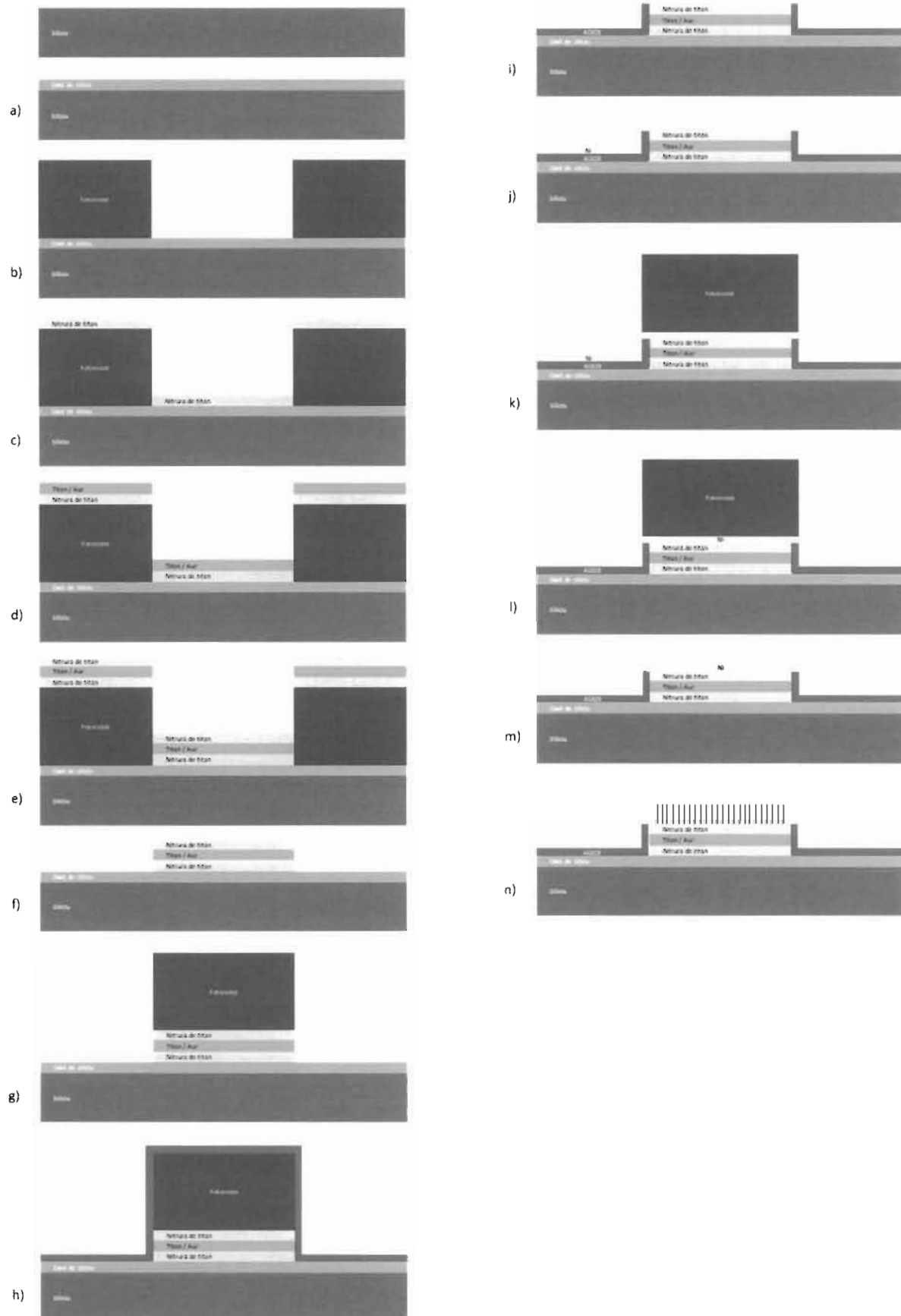


Figura 2. Prezentarea schematică a fluxul tehnologic pentru microfabricarea celulei electrochimice.

M.P.A.

*[Handwritten signature]*

## Revendicări:

[1] Procedeu de fabricare a unei celule electrochimice, care, în afara etapelor cunoscute din stadiul tehnicii, este caracterizat prin aceea că, într-o etapă are loc fabricarea electrozilor de lucru prin creșterea nanofirelor de carbon direct pe traseele conductoare, folosind un substrat de Si de tip p sau n, de orientare <100> sau <111> și rezistivitate 1-10  $\Omega$ -cm, care într-o primă fază se oxidează termic la 950 °C, timp de 30 minute în atmosferă de vapori de apă, într-o a doua fază se configurează simultan prin lift-off padurile de contactare electrică, traseele de conectare electrică și padurile de contactare a electrozilor de lucru folosind masca M1, într-o a treia fază se configurează prin tehnica lift-off filmul catalizator pentru creșterea nanofirelor folosind masca M2, și într-o ultima fază se obțin electrozii de lucru fabricați din nanofire de carbon crescute prin tehnica PECVD la temperatura de 750 °C în atmosferă de metan și amoniac.

[2] Celula electrochimică, caracterizată prin aceea că are un număr variabil de electrozi de lucru contactați și accesabili individual prin trasee electrice conductoare separate.

[3] Electrozii de lucru, caracterizați prin aceea că sunt fabricați din nanofire de carbon orientate perpendicular pe substrat și crescute localizat pe padurile de contactare.

[4] Padurile de contactare electrică, traseele de contactare electrică și padurile de contactare a electrozilor de lucru, caracterizate prin aceea că sunt fabricate dintr-un strat multiplu format din 4 filme metalice: nitruură de titan cu grosimea de 20 nm cu rol de barieră antidifuzie, titan cu grosimea de 30 nm cu rol de aderență, aur cu grosimea de 300 nm cu rol de film electric conductor, nitruură de titan cu grosimea de 20 nm cu rol de barieră antidifuzie.

[5] Nitruura de titan folosită ca barieră antidifuzie, caracterizată prin aceea că are o concentrație de azot de 14% și este obținută prin tehnica pulverizării catodice reactive în radiofrecvență.