

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902060126A1

Publication Date

20131214

Applicant

STMICROELECTRONICS S.R.L.

Title

METODO DI FABBRICAZIONE DI UN SENSORE ELETTROCHIMICO BASATO
SU GRAFENE E SENSORE ELETTROCHIMICO

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:
"METODO DI FABBRICAZIONE DI UN SENSORE ELETTROCHIMICO
BASATO SU GRAFENE E SENSORE ELETTROCHIMICO"

di STMICROELECTRONICS S.R.L.

di nazionalità italiana

con sede: VIA C. OLIVETTI, 2

AGRATE BRIANZA (MB)

Inventori: ACCARDI Corrado, LOVERSO Stella, RAVESI
Sebastiano, SPARTA' Noemi Graziana

La presente invenzione è relativa ad un metodo di fabbricazione di un sensore elettrochimico basato su grafene e ad un sensore elettrochimico. In particolare, il sensore elettrochimico è integrato in un sistema microfluidico, ed è realizzato contestualmente alle fasi di realizzazione del sistema microfluidico stesso.

I rivelatori di molecole, negli ultimi anni, hanno avuto un grande sviluppo, trovando largo impiego in svariati campi, quali il monitoraggio ambientale, l'analisi alimentare, la diagnostica e, più recentemente, la rilevazione di gas tossici e di materiali esplosivi.

Nonostante le straordinarie potenzialità d'impiego, un grosso limite dei sensori più comunemente

utilizzati è relativo al fatto che essi non garantiscono una sensibilità tale da permettere di misurare o rilevare la presenza di singoli atomi e/o singole molecole. Una delle principali cause che rende difficoltoso il raggiungimento di una elevata risoluzione è legata alla fluttuazione termica intrinseca nei materiali e negli strumenti utilizzati durante il processo di rivelazione, che genera un rumore intrinseco superiore al segnale utile che si intende rilevare.

In generale, un sensore è un dispositivo che fornisce all'utilizzatore informazioni sull'ambiente circostante in cui il sensore stesso è immerso; esso è tipicamente formato da un elemento sensibile, un trasduttore, e un sistema di acquisizione dati.

Si possono distinguere, in base ai campi di applicazione, sensori fisici, chimici e biologici. Un sensore chimico, in particolare, è un dispositivo in grado di trasformare un'informazione chimica (come la concentrazione di uno o più analiti) in una grandezza misurabile. A seguito dell'interazione tra l'analita (che può essere in fase gassosa o in soluzione) e lo strato attivo del sensore, il sensore esercita una funzione ricettiva e trasduttiva. La funzione ricettiva, che è conseguenza dell'interazione tra le

molecole da rilevare con lo strato attivo, provoca una variazione delle proprietà chimiche e/o fisiche del materiale che compone lo strato attivo. La funzione trasduttiva, che è conseguenza della summenzionata variazione delle proprietà fisico/chimiche, trasduce la modifica chimico/fisica dello strato attivo in un segnale processabile, ad esempio tramite segnale elettrico o ottico.

I sensori chimici devono avere determinate caratteristiche peculiari che possono essere sintetizzate in: dimensioni contenute, presenza di uno strato in grado di reagire a contatto con l'analita, velocità di risposta sufficientemente elevata, elevata capacità di selezione delle specie, elevata stabilità chimica nel tempo e reversibilità delle reazioni, buone proprietà meccaniche di resistenza a sollecitazioni, capacità di generare segnali di elevata intensità in presenza di gas oppure segnali rilevabili in presenza di piccole quantità di analiti.

Recentemente, lo sviluppo delle nanotecnologie applicate alla sensoristica ha aperto nuove prospettive, in particolare tramite l'introduzione di materiali organici derivati dalla grafite (quali ad esempio fullereni, nanotubi di carbonio, grafene). Le tecnologie sensoristiche che utilizzano film sottili,

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

ad esempio di grafene, si sono mostrate particolarmente efficaci per lo scopo (si veda ad esempio Deepak K. Pandey, Gyan Prakash, and Suprem R. Das, "Graphene Based Sensor Development" - April 28, 2009).

Le proprietà elettroniche e meccaniche del grafene risultano interessanti per soddisfare le precedenti richieste ed implementare meccanismi di trasduzione particolarmente efficaci. L'elevata stabilità chimica del reticolo 2D, la possibilità di funzionalizzare la superficie, l'elevata mobilità dei portatori di carica (cioè rapidità di risposta), l'elevato rapporto superficie/volume, la conduttività elevata, una difettosità ridotta e una notevole sensibilità ad un'ampia gamma di analiti, sono alcune delle caratteristiche che rendono il grafene un materiale di grande interesse per la realizzazione di sensori chimici e fisici.

Fra le tipologie di sensori basati su grafene, ricoprono un ruolo di interesse i sensori elettrochimici (in particolare potenziometrici, voltammetrici, conduttimetrici). Ad esempio, i sensori di pH sfruttano il grafene come canale attivo di un FET, il cui il terminale di porta ("gate") è controllato da una soluzione elettrolitica, che ricopre il ruolo di dielettrico di porta.

Gli ioni presenti nell'elettrolita causano un trasferimento di carica all'interfaccia con il grafene che si riflette in una variazione del potenziale di porta, modulando, quindi, il passaggio di corrente nel dispositivo transistor.

La fabbricazione di un sensore, in cui lo strato attivo è di grafene, presenta notevoli criticità a causa della complessità del processo di sintesi e/o isolamento del grafene, fino all'integrazione dello strato di grafene nell'architettura del sensore.

Una ulteriore criticità è relativa all'integrazione di un sensore basato su grafene in un sistema microfluidico. Tale approccio si rende necessario quando la realizzazione di sensori chimici comporta la rivelazione di molecole (analita) in soluzione di cui si vuole rilevare con continuità la concentrazione in un volume di fluido noto. In questo caso, la fabbricazione del sensore integrato in un sistema microfluidico presuppone: realizzazione del dispositivo di sensing, realizzazione del sistema microfluidico, incollaggio delle parti.

Tipicamente, un sistema microfluidico viene realizzato attraverso la tecnica della "soft lithography" che consente di ottenere superfici micro/nano strutturate con l'impiego di materiali

elastomerici. Questa tecnica è molto diffusa e presuppone la realizzazione di uno stampo di riferimento (master) strutturato in modo complementare alla fluidica che si vuole realizzare (replica) per trasferimento. Il termine "soft" si riferisce all'uso di un elastomero che si conforma allo stampo replicandone la struttura; nonostante la grande varietà di materiali disponibili per tali applicazioni, il più utilizzato è il PDMS (polidimetilsilossano) grazie alle sue particolari proprietà di trasparenza, biocompatibilità, resistenza agli attacchi chimici e a processi di ossidazione, alta costante dielettrica, buona adesione su superfici lisce, elevata resistenza meccanica.

Pur essendo la tecnica più utilizzata, la realizzazione del sistema microfluidico in PDMS presuppone un flusso di processo piuttosto lungo e articolato poiché bisogna prima realizzare il master (per via litografica o per via elettromeccanica) e poi creare la replica deponendo il pre-polimero elastomerico sul master ed inducendone la reticolazione mediante trattamento termico che attiva l'agente di cross-link miscelato al pre-polimero; infine occorre separare la replica dal master avendo cura di non deformare o danneggiare i canali microfluidici. Lo

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

stampo in PDMS così ottenuto viene incollato ad un vetrino in borosilicato che funge da supporto e sovrapposto al dispositivo elettronico mediante una tecnica che presuppone l'attivazione delle superfici da incollare mediante un plasma di ossigeno per favorirne l'adesione, l'allineamento delle due parti e la pressatura finale. L'attivazione delle superfici con il plasma di ossigeno rende il bonding tra sistema fluidico e dispositivo elettronico irreversibile.

Scopo della presente invenzione è fornire un metodo di fabbricazione di un sensore elettrochimico basato su grafene ed un sensore elettrochimico che siano privi degli inconvenienti dell'arte nota.

Secondo la presente invenzione vengono realizzati un metodo di fabbricazione di un sensore elettrochimico in grafene e ad un sensore elettrochimico, come definito nelle rivendicazioni allegate.

Per una migliore comprensione della presente invenzione ne vengono ora descritte forme di realizzazione preferite, a puro titolo di esempio non limitativo, con riferimento ai disegni allegati, nei quali:

- le figure 1a-1n mostrano fasi di fabbricazione di un sensore elettrochimico secondo una forma di realizzazione della presente invenzione;

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

- la figura 2 mostra, in vista prospettica, un sensore elettrochimico al termine delle fasi di fabbricazione delle figure 1a-1n;

- la figura 3 mostra, in vista superiore, il sensore elettrochimico di figura 2;

- la figura 4a mostra il sensore elettrochimico di figura 2 in sezione laterale lungo la linea di sezione A-A di figura 3;

- la figura 4b mostra il sensore elettrochimico di figura 2 in sezione laterale lungo la linea di sezione B-B di figura 3; e

- la figura 5 mostra il sensore elettrochimico di figura 4b presentante un transistor FET, secondo un aspetto della presente invenzione.

Secondo una forma di realizzazione, la presente invenzione è relativa ad un procedimento di fabbricazione di un sensore elettrochimico basato su grafene, integrato in un sistema microfluidico realizzato con resist fotosensibile in forma laminare (dry resist), di tipo negativo e permanente.

Secondo la presente invenzione, uno strato di grafene, precedentemente cresciuto su un primo substrato (in particolare un substrato metallico) mediante tecnica nota, viene coperto da una pellicola ("film") o strato ("layer") di dry resist. Questo

strato di dry resist funge sia da supporto meccanico per una successiva fase di trasferimento del grafene su un secondo substrato, sia da strato fotosensibile utilizzato per la definizione litografica di canali fluidici microlavorati.

Quindi, il primo substrato viene rimosso con attacco chimico in umido (in modo di per sé noto) e lo strato di dry resist, insieme con lo strato di grafene, vengono trasferiti tramite processo di laminazione su un secondo substrato rigido o flessibile, di generica dimensione e forma.

Infine, in una fase di processo successiva, il dry resist viene definito litograficamente in modo da formare in esso un sistema microfluidico (canalizzazioni, camere o vasche di raccolta di fluidi; in generale le aree in cui deve transitare e/o stazionare la soluzione da analizzare). La pellicola di dry resist opera dunque sia da strato di supporto per il trasferimento del grafene, sia da strato fotosensibile, definibile litograficamente, per la formazione della microfluidica.

Secondo un aspetto della presente invenzione, il grafene è cresciuto su uno strato metallico con tecniche CVD (o altra tecnica di crescita o formazione di uno strato di grafene).

Secondo un aspetto della presente invenzione il secondo substrato, verso cui lo strato di grafene è trasferito, è di tipo precedentemente lavorato. Tale secondo substrato comprende contatti metallici, ed eventualmente dielettrici, che realizzano parti di uno o più dispositivi elettronici (ad esempio FETs - field effect transistors) abilitanti per la fabbricazione del sensore elettrochimico e per operare tale sensore elettrochimico al fine di rilevare una grandezza ("quantity") che deve essere misurata (ad es., il pH di una soluzione). Il dispositivo elettronico formato sul secondo substrato viene ultimato con l'integrazione del grafene sul secondo substrato stesso. In particolare, lo strato di grafene forma il canale di conduzione del FET e risulta essere l'elemento sensibile (trasduttore) del sensore elettrochimico così realizzato.

Lo strato di supporto per il trasferimento dello strato di grafene dal primo substrato (substrato di crescita o substrato donatore) al secondo substrato (substrato finale, quest'ultimo atto a portare sia il sistema microfluidico che l'elettronica di rivelazione) è, come detto, il dry resist. In seguito alla fase di trasferimento del grafene sul substrato finale, e alla definizione litografica dei canali/camere microfluidici nello stesso dry resist adoperato per il trasferimento

del grafene, viene effettuata la laminazione di un ulteriore strato di dry resist, che consente di incapsulare, laddove necessario, le strutture microfluidiche precedentemente definite. Nel contempo viene creato l'accesso a tali canali/camere aprendo litograficamente il dry resist sui canali d'ingresso (inlet) e d'uscita (outlet).

Risulta evidente che sullo stesso substrato finale possono essere formati una pluralità di dispositivi elettronici (anche diversi tra loro), ciascuno di essi elettricamente isolato dagli altri. Questo è reso possibile dal fatto che lo strato di grafene è facilmente rimovibile mediante attacco chimico in plasma d'ossigeno. È così possibile, partendo da un unico strato di grafene trasferito sul substrato finale, formare ad esempio una pluralità di FET ciascuno di essi aventi un proprio canale in grafene elettricamente isolato dagli altri FET.

Il dry resist in cui è definito il sistema microfluidico è reso permanente e chimicamente stabile mediante trattamento termico (tipicamente a temperature comprese fra circa 150 °C e circa 200 °C).

Con riferimento alle figure 1a-1n viene ora descritta in dettaglio una forma di realizzazione della presente invenzione.

In particolare sono mostrate le fasi di un metodo per trasferire il grafene dal substrato di crescita al substrato finale, contemporaneamente a fasi di formazione di canali/camere microfluidici integrati nel sensore elettrochimico.

La presente invenzione può essere messa in pratica con le tecniche di fabbricazione dei circuiti integrati solitamente utilizzate nel campo, e sono state descritte solo quelle fasi di processo necessarie a comprendere la presente invenzione.

Inoltre, le figure mostrano viste schematiche della struttura integrata durante le fasi di fabbricazione, e non sono disegnate in scala, ma al contrario sono disegnate in modo da enfatizzare le caratteristiche importanti dell'invenzione.

Con riferimento alla figura 1a, si dispone ("provide") un supporto di generica dimensione, forma, spessore, in particolare fetta ("wafer") 1, includente un substrato donatore 100, ad esempio un substrato semiconduttore o cristallino isolante, un substrato di dispositivo a semiconduttore, un substrato epitassiale, un substrato flessibile, una pellicola metallica, o un substrato di dispositivo organico, per citarne alcuni. Il substrato donatore 100 comprende uno strato metallico 102 quale uno strato di Nichel o uno strato

di Rame, formato sul substrato donatore 100 con tecniche note (ad esempio tecniche di evaporazione o deposizione chimica in fase vapore).

Sullo strato metallico 102 viene cresciuto uno strato di grafene 105 tramite una tecnica di deposizione chimica da fase vapore (CVD), secondo arte nota.

Tuttavia, altre tecniche di formazione dello strato di grafene 105 su un substrato donatore 100 sono possibili.

Quindi, sullo strato di grafene 105, viene laminato uno strato strutturale 106, in particolare una pellicola di dry resist. Lo strato strutturale 106 ha uno spessore compreso tra alcuni micrometri (ad esempio 10 μm) e centinaia di micrometri (ad esempio 200 μm).

Il dry resist è un materiale fotosensibile, negativo e permanente, ad esempio comprendente 25-35% di estere acrilico (Acrylic Ester), 65-75% di polimero acrilico (Acrylic Polymer), e 1-10% di Agenti Reticolanti. Risulta evidente che altri tipi di dry resist fotosensibili e permanenti possono essere utilizzati.

Con riferimento alla figura 1b, viene laminato al di sopra della pellicola di dry resist 106 un nastro ("tape") adesivo a rilascio termico 101. In

particolare, questa fase di laminazione del nastro adesivo è eseguita a temperatura ambiente.

Quindi, figura 1c, lo strato metallico 102 viene attaccato chimicamente in soluzione liquida (wet etching), ad esempio disponendo la fetta 1 in un bagno di 1M di cloruro ferrico (FeCl_3) in acqua, secondo arte nota. Questa fase consente di disaccoppiare il substrato donatore 100 da una struttura intermedia 110 comprendente il nastro adesivo 101, la pellicola di dry resist 106 e lo strato di grafene 105.

Quindi, figura 1d, viene disposto un substrato finale 104 avente una superficie superiore 104a e una superficie inferiore 104b, opposte tra loro. Il substrato finale 104 è un substrato semiconduttore o cristallino isolante, un substrato flessibile, ad esempio plastico, o altro substrato ancora.

Il substrato finale 104 è, secondo una forma di realizzazione, di tipo precedentemente lavorato, ed in particolare comprende una pluralità di elettrodi 130, 131, ad esempio in forma di piastre ("pads") di materiale conduttivo (ad esempio metallo quale oro), estendentisi in corrispondenza della superficie superiore 104a del substrato finale 104. Gli elettrodi 130, 131 sono formati a coppie, in cui ciascuna coppia di elettrodi 130 131, realizza, secondo un aspetto

della presente invenzione, terminali di sorgente ("source") e di pozzo ("drain") di un rispettivo transistor a effetto di campo (FET).

Al fine di collegare tra loro i due elettrodi 130, 131, lo strato di grafene 105 viene laminato sulla superficie superiore 104a del substrato finale 104, in contatto elettrico diretto con gli elettrodi 130, 131. In particolare, viene laminata sulla superficie superiore 104a del substrato finale 104 la struttura intermedia 110 includente il nastro 101, la pellicola di dry resist 106 e lo strato di grafene 105.

Quindi, figura 1e, il substrato finale 104, portante la struttura intermedia 110, viene sottoposto a trattamento termico su piastra calda o in forno ad una temperatura compresa fra gli 80 °C e i 120 °C (preferibilmente 100 °C) così da promuovere il rilascio spontaneo del nastro adesivo 101.

Si ottiene così una struttura 107 comprendente la pellicola di dry resist 106, lo strato di grafene 105 e il substrato finale 104.

Secondo un aspetto della presente invenzione, lo strato di grafene trasferito è un monostrato ("monolayer") di grafene. Inoltre, secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione, lo strato di grafene 105 trasferito ha una dimensione massima che dipende

solo dalla dimensione del foglio di grafene originale.

Secondo un ulteriore aspetto dell'invenzione, lo strato di grafene 105 trasferito è compatto e privo di contaminanti polimerici.

Quindi, figura 1f, si procede con fasi di definizione litografica e rimozione selettiva della pellicola di dry resist 106, per realizzare i canali, le camere di contenimento di liquidi, e le regioni di ingresso (inlet) e uscita (outlet) del sistema microfluidico).

La forma e l'estensione dei canali/camere microfluidici può variare a seconda dell'applicazione desiderata e non è oggetto, di per sé, della presente invenzione. In modo esemplificativo, la figura 1f mostra una maschera litografica 109 per un dry resist negativo, in cui la forma dei canali e della camera è definita, sulla maschera 109, mediante una zona opaca.

In seguito all'esposizione della pellicola di dry resist 106 a luce UV (sorgente 111), si esegue una fase di attacco chimico in umido per rimuovere porzioni selettive della pellicola di dry resist 106 così da formare, figura 1g, una camera di contenimento 120, canali 121, 122, una regione di ingresso ("inlet region") 126 e una regione di uscita ("outlet region") 128 estendentisi in profondità nella pellicola di dry

resist 106, per l'intero spessore di quest'ultima.

La camera di contenimento 120 è collegata, mediante i canali 121, 122, alla regione di ingresso 126 e, rispettivamente, alla regione di uscita 128.

Durante le fasi rappresentate dalle figure 1f e 1g è altresì possibile definire litograficamente una cornice 127 che circonda completamente i canali 121, 122, la camera di contenimento 120, le regioni di ingresso 126 e uscita 128, e il primo e il secondo elettrodo 130, 131. La fase di attacco di figura 1g comprende rimuovere porzioni selettive della pellicola di dry resist 106, formando una trincea che realizza la cornice 127, ed esponendo la porzione di grafene sottostante.

Poiché la fase di figura 1g comprende rimuovere porzioni selettive della pellicola di dry fotoresist 106 per l'intero spessore della pellicola di dry fotoresist 106 stessa, vengono esposte porzioni superficiali dello strato di grafene 105 estendentisi al di sotto della camera di contenimento 120, dei canali 121, 122, e delle regioni di ingresso 126 e uscita 128.

Risulta evidente che è possibile formare (in modo non mostrato) una pluralità di camere di contenimento 120 fluidicamente accoppiate tra loro mediante

rispettivi canali. Secondo una diversa forma di realizzazione, le camere di contenimento 120 possono essere fluidicamente isolate tra loro, secondo necessità. È altresì possibile che alcune camere di contenimento 120 siano tra loro fluidicamente collegate e altre camere di contenimento 120 siano tra loro fluidicamente isolate.

Risulta altresì evidente che è possibile omettere la regione di uscita 128 nel caso in cui il sensore elettrochimico è di tipo monouso ("disposable").

Secondo una forma di realizzazione, in cui il substrato finale 104 presenta il primo e il secondo elettrodo 130, 131 formati precedentemente alla fase di figura 1d, la camera di contenimento 120 è formata, quando considerata in vista superiore, in una regione compresa tra il primo e il secondo elettrodo 130, 131.

Con riferimento alla figura 1h, viene formato uno strato di copertura ("cover layer" o "cover sheet") 136 al di sopra della pellicola di dry resist 106. Lo strato di copertura 136 è, secondo un aspetto della presente invenzione, uno strato di dry resist analogo alla pellicola di dry resist 106 e, in particolare, dello stesso materiale. In questo caso, lo strato di copertura 136 è formato mediante laminazione. Lo spessore dello strato di copertura 136 è ad esempio

compreso tra alcuni micrometri (ad esempio 10 μm) a centinaia di micrometri (ad esempio 200 μm).

Quindi, figure 1i e 1l, viene eseguita una fase di definizione litografica e attacco chimico in umido dello strato di copertura 136 per formare, attraverso lo strato di copertura 136, i canali di accesso 133, 134 per l'accesso fluidico alle regioni di ingresso 126 e uscita 128. In questo modo, le regioni di ingresso 126 e uscita 128 sono fluidicamente accessibili dall'esterno del sensore elettrochimico, per alimentare ("supply") un analita in soluzione liquida alla camera 120, attraverso il canale 121.

Durante la fase di figura 1i è altresì possibile definire (es., litograficamente) una cornice 138 allineata, lungo l'asse Z, alla cornice 127, e circondante completamente i canali 121, 122, la camera di contenimento 120, le regioni di ingresso 126 e uscita 128, e il primo e il secondo elettrodo 130, 131. La fase di attacco di figura 1l comprende inoltre rimuovere la porzione a cornice di dry resist 138, esponendo la porzione di grafene sottostante.

Quindi, figura 1m, si esegue una fase di attacco chimico in plasma d'ossigeno per rimuovere il grafene esposto alla fase di figura 1l. In particolare, si rimuove il grafene in corrispondenza della cornice

precedentemente formata, isolando elettricamente il sensore. Durante la stessa fase, si rimuove il grafene esposto tramite i canali di accesso 133, 134 dalle regioni di ingresso 126 e uscita 128.

Si forma dunque, durante la fase di figura 1m, una cornice di isolamento 140, formata dalle cornici 127 e 138. Nel caso in cui la fetta comprenda una pluralità di sensori elettrochimici, la fase di figura 1m consente di isolare elettricamente tra loro ciascuno di tali sensori elettrochimici.

Il primo e il secondo elettrodo 130, 131 sono elettricamente accoppiati tra loro mediante la porzione di strato di grafene estendentesi internamente alla cornice di isolamento 140, la quale forma, in uso e secondo una forma di realizzazione della presente invenzione, un canale conduttivo di un transistor FET.

Con riferimento alla figura 1n, si esegue una fase di trattamento termico (curing, tipicamente a temperature da circa 150 °C a circa 200 °C) schematicamente illustrato mediante frecce 149, per rendere la pellicola di dry resist 106, permanente e strutturalmente/chimicamente stabile. Durante questa fase di trattamento termico, anche lo strato di copertura 136 è reso permanente e strutturalmente/chimicamente stabile.

La figura 2 mostra, in vista prospettica, una rappresentazione schematica di un sensore elettrochimico 200, in particolare integrato in un sistema microfluidico, al termine delle fasi di lavorazione secondo le figure 1a-1n.

La figura 3 mostra una vista superiore del sensore elettrochimico 200 al termine delle fasi di lavorazione secondo le figure 1a-1n. La figura 4a mostra una vista in sezione della figura 3, presa lungo la linea di sezione A-A di figura 3; e la figura 4b mostra una ulteriore vista in sezione della figura 3, presa lungo la linea di sezione B-B di figura 3.

Con riferimento congiunto alle figure 2, 3, 4a e 4b, il sensore elettrochimico 200 comprende, in particolare, il substrato 104 portante il primo e il secondo elettrodo 130, 131, e una regione di canale 115, di grafene (ottenuta in seguito alle fasi di lavorazione dello strato di grafene 105 precedentemente descritte), estendentesi sulla superficie superiore 104a del substrato 104 e sul primo e sul secondo elettrodo 130, 131.

La regione di canale 115 si estende, in particolare, sulla superficie superiore 104a del substrato 104 nella regione di quest'ultimo compresa tra gli elettrodi 130, 131. Come conseguenza delle fasi

di fabbricazione precedentemente descritte, lo strato di grafene che forma la regione di canale 115 si estende anche al di fuori della regione compresa tra gli elettrodi 130, 131, in particolare su tutta la superficie superiore 104a del substrato 104, ad eccezione delle zone corrispondenti alle regioni di ingresso 126 e uscita 128 e alla regione di cornice di isolamento 140 che circonda il sensore elettrochimico 200.

Al di sopra del substrato 104 e della regione di canale 115 si estende la pellicola di dry resist 106, nella quale è formata la camera di contenimento 120 che, a sua volta, si estende al di sopra della regione di canale 115. In particolare la camera di contenimento 120 è allineata, lungo l'asse Z, alla regione di canale 115. Nella pellicola di dry resist 106 sono inoltre formati i canali 121, 122, che collegano la regione di ingresso 126 e, rispettivamente, la regione di uscita 128 alla camera di contenimento 120.

Al di sopra della pellicola di dry resist 106 si estende lo strato di copertura 136, atto a sigillare superiormente la camera di contenimento 120 e i canali 121 e 122. Le regioni di ingresso 126 e uscita 128 sono rese fluidicamente accessibili dall'esterno del sensore elettrochimico 200 mediante i canali di accesso 133,

134, che si estendono completamente attraverso lo strato di copertura 136 fino a raggiungere le regioni di ingresso 126 e, rispettivamente, uscita 128.

La figura 5 mostra un sistema di misura 250 includente il sensore elettrochimico 200 delle figure 2, 3, 4a, 4b.

In uso, una soluzione elettrolitica viene immessa, ad esempio mediante un micropipetta, nella regione di ingresso 126 tramite il canale di accesso 133. La soluzione elettrolitica, quindi, fluisce verso la camera di contenimento 120. Come risultato dell'interazione elettrica della soluzione elettrolitica con la regione di canale di grafene 115, si ottiene un'informazione relativa all'analita presente nella camera di contenimento 120.

Ad esempio, utilizzando il sensore elettrochimico 200 come sensore di pH, la regione di canale 115 viene utilizzata come canale attivo di un FET, in cui il terminale di sorgente ("source") S è, ad esempio, l'elettrodo 130, il terminale di pozzo ("drain") D è l'elettrodo 131 e il terminale di porta ("gate") G è controllato attraverso la soluzione elettrolitica stessa. A questo fine, è previsto un elettrodo di porta 252 disposto a contatto con la soluzione elettrolitica. L'elettrodo di porta 252 è introdotto nella vasca di

contenimento 120 ad esempio attraverso un'apertura formata attraverso lo strato di copertura 136. Alternativamente, lo strato di copertura 136 può essere omissso così che la camera di contenimento 120 risulta facilmente accessibile dall'esterno.

Il potenziale di porta è influenzato dal trasferimento di carica all'interfaccia grafene/soluzione elettrolitica a causa degli ioni presenti nella soluzione elettrolitica, modulando in tal modo il passaggio di corrente tra i due elettrodi di sorgente S e pozzo D del transistor. L'informazione analitica è pertanto ottenuta dal segnale elettrico risultante dall'interazione dell'analita con lo strato di grafene 105.

Da un esame delle caratteristiche del trovato realizzato secondo la presente invenzione sono evidenti i vantaggi che essa consente di ottenere.

L'utilizzo di un resist in forma laminare consente contestualmente di trasferire il grafene e definire litograficamente il sistema microfluidico; il flusso di processo non richiede l'applicazione di alcuna tecnica di bonding che potrebbe risultare dannosa per l'integrità del grafene; la procedura è scalabile su larga area o roll-to-roll; il metodo e la strumentazione adoperata abilitano il trasferimento su

substrati di qualunque tipo, dimensione e forma; l'assenza di un'azione meccanica energica consente di estendere il metodo a substrati fragili, sottili o flessibili; il processo è industrializzabile, poiché presuppone l'utilizzo di attrezzature comunemente adoperate nell'industria dei semiconduttori; l'utilizzo di un unico materiale (il dry resist) come "transfer layer" e come layer definibile litograficamente preserva il grafene da stress meccanici; la flessibilità del dry resist e la sua capacità di aderire a substrati di vario tipo abilita l'applicazione del metodo secondo la presente invenzione a substrati plastici per la realizzazione di dispositivi flessibili.

Infine, l'utilizzo di dry resist bio-compatibili abilita l'applicazione del metodo secondo la presente invenzione alla realizzazione di dispositivi utilizzabili in ambito bio-medico, per analisi biologiche.

Risulta infine chiaro che a quanto qui descritto ed illustrato possono essere apportate modifiche e varianti senza per questo uscire dall'ambito protettivo della presente invenzione, come definito nelle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo di fabbricazione di un sensore elettrochimico, comprendente le fasi di:

- disporre uno strato metallico su substrato donatore (100);

- formare uno strato di grafene (105) sul substrato donatore;

- formare uno strato strutturale (106) sullo strato di grafene (105);

- rimuovere selettivamente lo strato metallico (102), ottenendo una struttura intermedia (110) comprendente lo strato strutturale (106) e lo strato di grafene (105);

- disporre un substrato finale (104) includente almeno un primo ed un secondo elettrodo (130, 131) estendentisi in corrispondenza di una prima faccia (104a) del substrato finale;

- laminare la struttura intermedia (110) sulla prima faccia (104a) del substrato finale (104) in modo tale che lo strato di grafene (105) è in contatto elettrico con il primo e il secondo elettrodo (130, 131);

- rimuovere porzioni selettive dello strato strutturale (106) fino a raggiungere lo strato di grafene

(105), formando un percorso fluidico almeno parzialmente al di sopra dello strato di grafene (105).

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui la fase di formare lo strato strutturale (106) comprende disporre una pellicola di dry resist direttamente sullo strato di grafene (105).

3. Metodo secondo la rivendicazione 2, in cui disporre la pellicola di dry resist comprende laminare detta pellicola di dry resist sullo strato di grafene (105).

4. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, comprendente inoltre le fasi di laminare un nastro (101) su detto strato strutturale (106); e, dopo la fase di laminare la struttura intermedia (110), la fase di rilasciare termicamente detto nastro (101).

5. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il substrato donatore include uno strato metallico, e la fase di formare lo strato di grafene (105) comprende crescere detto strato di grafene su detto strato metallico.

6. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la fase di formare il percorso fluidico comprende le fasi di:

- formare, nello strato strutturale (106), un vano ("well") (120) estendentesi per l'intero spessore dello strato strutturale (104) ;

- formare, nello strato strutturale (106), una regione di ingresso ("inlet region") (126), che realizza un punto di ingresso per l'immissione di un fluido da alimentare a detto vano (120); e

- formare, nello strato strutturale (106), un canale di alimentazione (121) fluidicamente accoppiato alla regione di ingresso e al vano (120),

in cui formare il vano (120) comprende formare detto vano (120) al di sopra di, e allineato a, detto strato di grafene (105),

lo strato di grafene formando una parete di fondo di detto vano.

7. Metodo secondo la rivendicazione 6, in cui laminare detta struttura intermedia (110) comprende laminare lo strato di grafene (105) in modo tale che lo strato di grafene si estenda tra il primo e il secondo elettrodo (130, 131);

e in cui la fase di formare il vano (120) comprende formare detto vano (120) direttamente affacciato allo

strato di grafene tra il primo e il secondo elettrodo (130, 131).

8. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, comprendente inoltre la fase di formare uno strato di copertura (136) al di sopra del percorso fluidico, così da sigillare superiormente detto percorso fluidico.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8, in cui lo strato di copertura (136) è di dry resist.

10. Metodo secondo la rivendicazione 8 o 9, comprendente inoltre le fasi di:

- formare una regione di uscita ("outlet region") (122) attraverso lo strato di copertura (136) e lo strato strutturale (106); e

- collegare fluidicamente detta regione di uscita con la camera (120).

11. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, comprendente inoltre le fasi di:

- rimuovere porzioni selettive di detto strato strutturale (106) e di detto strato di grafene (105) circondanti il primo e il secondo elettrodo (130, 131) e il percorso fluidico, così da formare una cornice isolante

(140) priva dello strato di grafene (105).

12. Sensore elettrochimico (200), comprendente:

- un substrato (104) includente almeno un primo ed un secondo elettrodo (130, 131) estendentisi in corrispondenza di una prima faccia (104a) del substrato;

- uno strato di grafene (105) estendentesi sulla prima faccia (104a) del substrato, in contatto elettrico con il primo ed il secondo elettrodo (130, 131);

- uno strato strutturale (106), di dry resist, estendentesi sullo strato di grafene (105);

- un percorso fluidico, estendentesi nello strato strutturale (106) per l'intero spessore dello strato strutturale (106), e almeno parzialmente al di sopra di detto strato di grafene (105).

13. Sensore secondo la rivendicazione 12, in cui lo strato strutturale (106) si estende in contatto diretto con lo strato di grafene.

14. Sensore secondo la rivendicazione 12 o 13, in cui il substrato (104) comprende uno tra: un substrato semiconduttore isolante, un substrato cristallino isolante, un substrato di dispositivo a semiconduttore, uno strato epitassiale, un substrato flessibile, una pellicola metallica, un substrato di dispositivo organico.

15. Sensore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 12-14, in cui il percorso fluidico comprende:

- un vano ("well") (120);

- una regione di ingresso ("inlet region") (126), che realizza un punto di ingresso per un fluido da alimentare al vano (120);

- un canale di alimentazione (121) fluidicamente accoppiato alla regione di ingresso e al vano,

in cui detto vano (120) si estende al di sopra di, e allineata a, detto strato di grafene (105),

lo strato di grafene formando una parete di fondo di detto vano.

16. Sensore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 12-15, comprendente inoltre uno strato di copertura (136) estendentesi al di sopra di detto percorso fluidico, così da sigillare superiormente detto percorso fluidico.

17. Sensore secondo la rivendicazione 16, in cui lo strato di copertura (136) è di dry resist.

18. Sensore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 12-17, comprendente inoltre una cornice isolante (140) priva dello strato di grafene (105), circondante completamente il primo e il secondo elettrodo (130, 131) e

il percorso fluidico.

19. Sensore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 12-18, in cui il primo e il secondo elettrodo (130, 131) formano, rispettivamente, un primo e un secondo terminale di conduzione di un transistor a effetto di campo, detto strato di grafene (105) estendentesi tra il primo e il secondo elettrodo (130, 131) formando un canale di detto transistor a effetto di campo.

20. Sensore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 12-19, in cui lo strato di grafene (105) realizza, insieme con il primo ed il secondo elettrodo (130, 131), un transistor a effetto di campo, detto sensore essendo un sensore di pH.

p.i.: STMICROELECTRONICS S.R.L.

Elena CERBARO

CLAIMS

1. A manufacturing method of an electrochemical sensor, comprising the steps of:

- 5 - providing a metal layer (102) on a donor substrate (100);
- forming a graphene layer (105) on the donor substrate;
- forming a structural layer (106) on the graphene layer (105);
- selectively removing the metal layer (102) so as to obtain
10 an intermediate structure (110) comprising the structural layer (106) and the graphene layer (105);
- providing a final substrate (104) including at least one first electrode (130) and one second electrode (131) extending on a first side (104a) of the final substrate;
15 - laminating the intermediate structure (110) on the first side (104a) of the final substrate (104) in such a way that the graphene layer (105) is in electrical contact with the first and second electrodes (130, 131); and
- removing selective portions of the structural layer (106)
20 until the graphene layer (105) is reached, in such a way to form a fluidic path at least partially on top of the graphene layer (105).

2. The method according to claim 1, wherein the step of
25 forming the structural layer (106) comprises providing a film of dry resist directly on the graphene layer (105).

3. The method according to claim 2, wherein providing the film of dry resist comprises laminating said film of dry resist on
30 the graphene layer (105).

4. The manufacturing method according to any one of claims 1-3, further comprising the steps of laminating a tape (101) on said structural layer (106); and, after the step of laminating
35 the intermediate structure (110), the step of thermally releasing said tape (101).

Lorenzo NANNUCCI
(Iscrizione Albo nr. 1214/B)

5. The manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the donor substrate includes a metal layer, and the step of forming the graphene layer (105) comprises growing said graphene layer on said metal layer.

6. The method according to any one of the preceding claims, wherein the step of forming the fluidic path comprises the steps of:

10 - forming, in the structural layer (106), a well (120) extending throughout the thickness of the structural layer (106);

- forming, in the structural layer (106), an inlet region (126), which provides an inlet point for introduction of a fluid to be supplied to said well (120); and

15 - forming, in the structural layer (106), a supply channel (121) fluidically coupled to the inlet region and to the well (120),

wherein forming the well (120) comprises forming said well (120) on top of, and aligned to, said graphene layer (105), the graphene layer forming a bottom wall of said well.

7. The method according to claim 6, wherein laminating said intermediate structure (110) comprises laminating the graphene layer (105) in such a way that the graphene layer extends between the first and second electrodes (130, 131);

25 and wherein the step of forming the well (120) comprises forming said well (120) directly facing the graphene layer between the first and second electrodes (130, 131).

30

8. The method according to any one of the preceding claims, further comprising the step of forming a cover layer (136) on top of the fluidic path so as to seal said fluidic path at the top.

35

9. The method according to claim 8, wherein the cover layer

(136) is made of dry resist.

10. The method according to claim 8 or claim 9, further comprising the steps of:

- 5 - forming an outlet region (122) through the cover layer (136) and the structural layer (106); and
- connecting said outlet region fluidically with the chamber (120).

10 11. The method according to any one of the preceding claims, further comprising the step of:

- removing selective portions of said structural layer (106) and of said graphene layer (105) surrounding the first and second electrodes (130, 131) and the fluidic path so as to
15 form a insulating frame (140) without the graphene layer (105).

12. An electrochemical sensor (200), comprising:

- a substrate (104) including at least one first electrode
20 (130) and one second electrode (131) extending over a first side (104a) of the substrate;
- a graphene layer (105) extending over the first side (104a) of the substrate, in electrical contact with the first and second electrodes (130, 131);
25 - a structural layer (106) of dry resist, extending on the graphene layer (105); and
- a fluidic path, extending in the structural layer (106) throughout the thickness of the structural layer (106) and, at least partially, on said graphene layer (105).

30 13. The sensor according to claim 12, wherein the structural layer (106) extends in direct contact with the graphene layer.

14. The sensor according to claim 12 or claim 13, wherein the
35 substrate (104) comprises one from among: an insulating semiconductor substrate, an insulating crystalline substrate,

a semiconductor-device substrate, an epitaxial layer, a flexible substrate, a metal film, and an organic-device substrate.

5 15. The sensor according to any one of claims 12-14, wherein the fluidic path comprises:

- a well (120);
- an inlet region (126), which provides an inlet point for a fluid to be supplied to the well (120); and

10 - a supply channel (121) fluidically coupled to the inlet region and to the well,

wherein said well (120) extends on top of, and aligned to, said graphene layer (105), the graphene layer forming a bottom wall of said well.

15

16. The sensor according to any one of claims 12-15, further comprising a cover layer (136) extending over said fluidic path so as to seal said fluidic path at the top.

20 17. The sensor according to claim 16, wherein the cover layer (136) is made of dry resist.

18. The sensor according to any one of claims 12-17, further comprising an insulating frame (140) without the graphene layer (105), completely surrounding the first and second electrodes (130, 131) and the fluidic path.

25

19. The sensor according to any one of claims 12-18, wherein the first and second electrodes (130, 131) form, respectively, a first conduction terminal and a second conduction terminal of a field-effect transistor, said graphene layer (105) extending between the first and second electrodes (130, 131) to form a channel of said field-effect transistor.

30

35 20. The sensor according to any one of claims 12-19, wherein the graphene layer (105) forms, together with the first and

second electrodes (130, 131), a field-effect transistor, said sensor being a pH sensor.

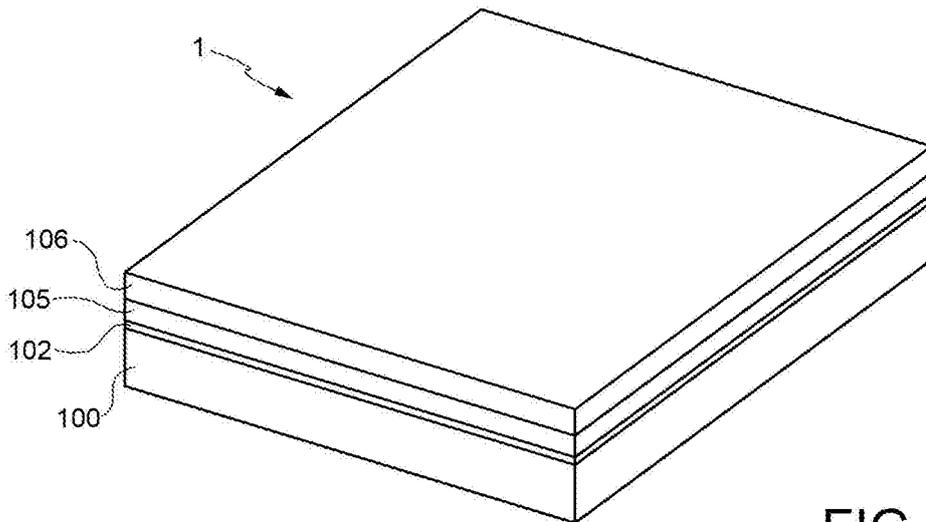


FIG. 1a

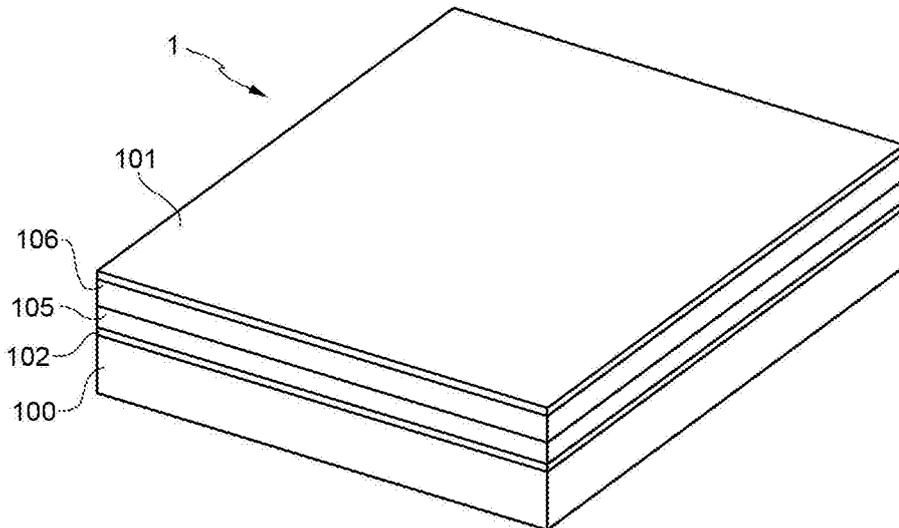


FIG. 1b

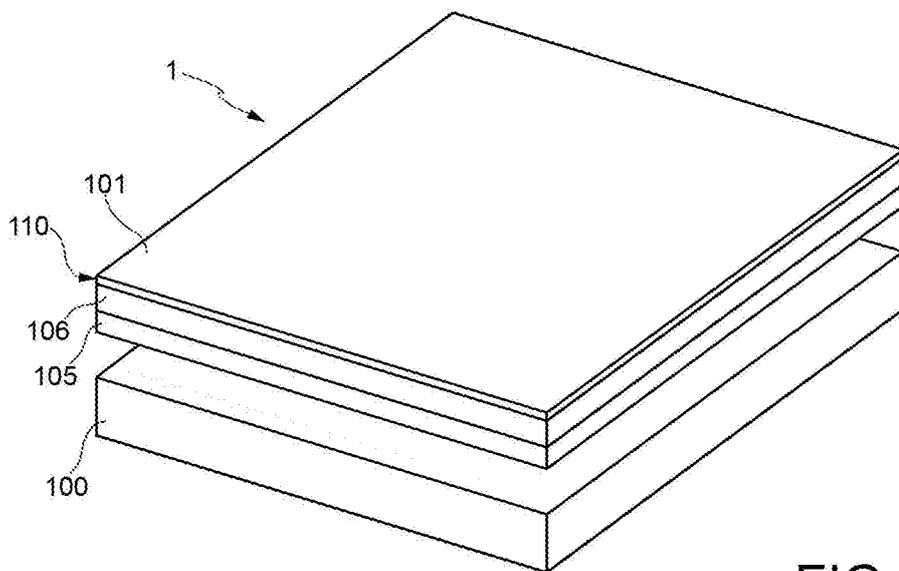
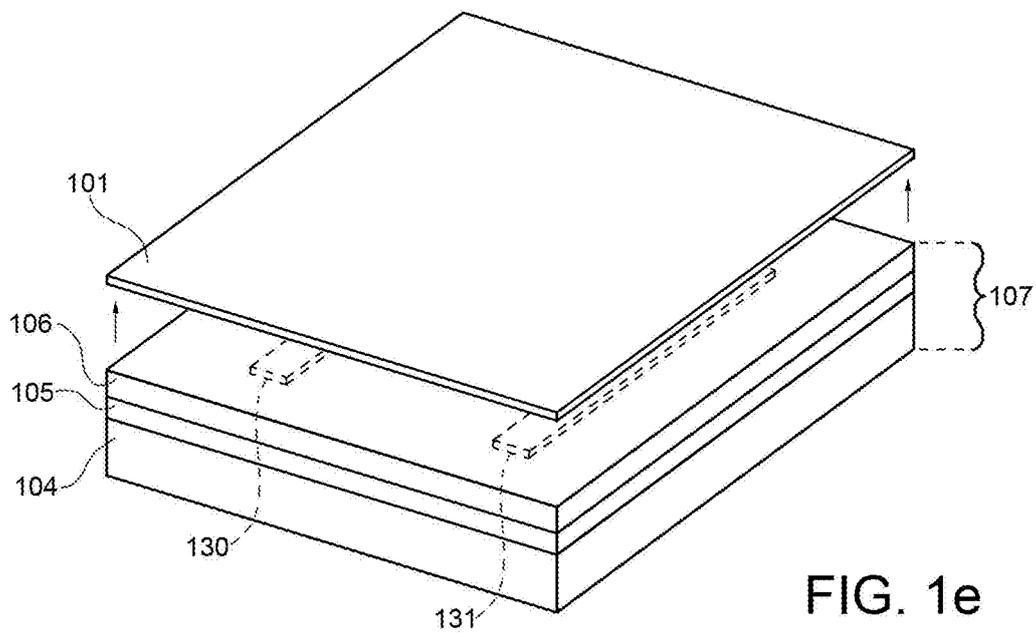
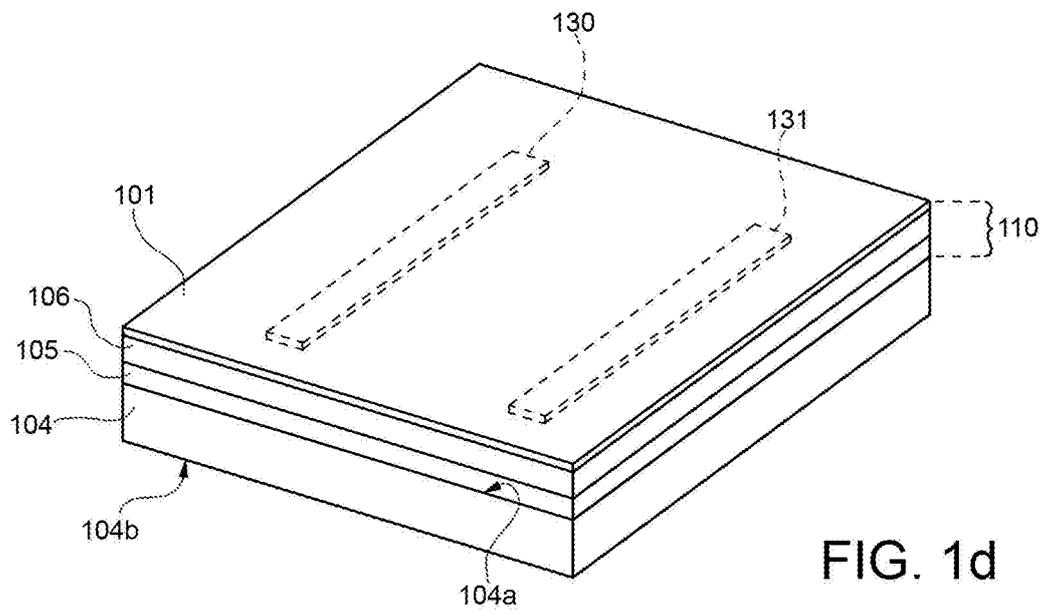


FIG. 1c

p.i.: STMICROELECTRONICS S.R.L.

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)



p.i.: STMICROELECTRONICS S.R.L.

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

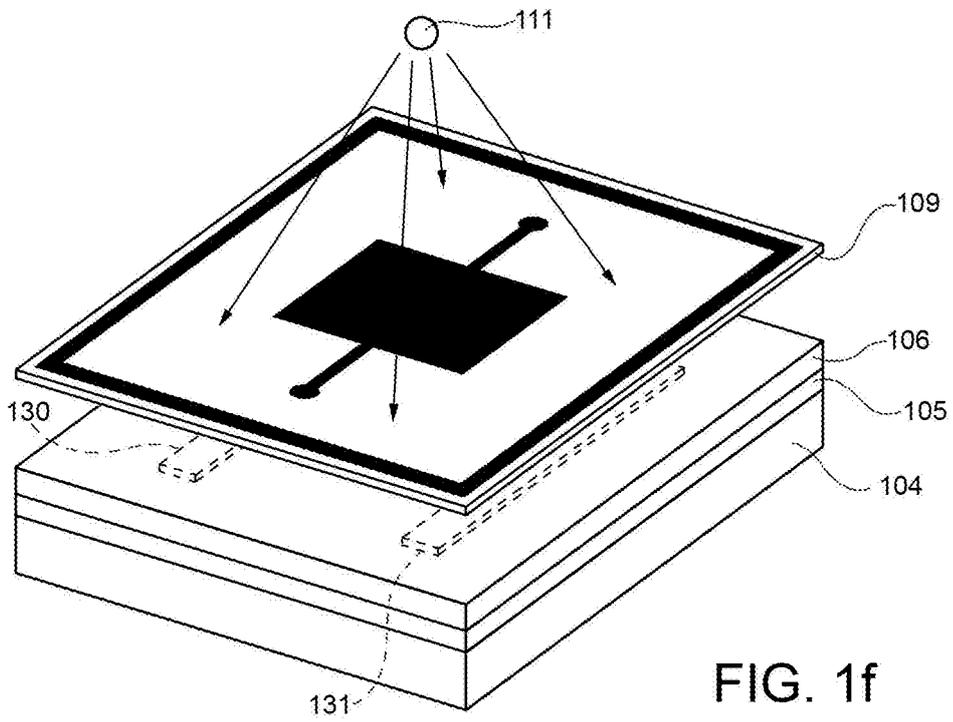


FIG. 1f

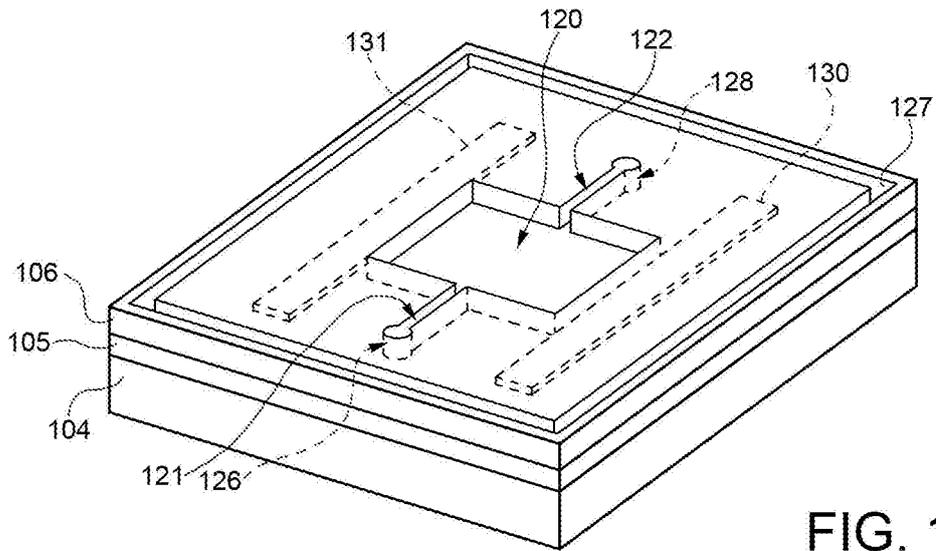


FIG. 1g

p.i.: STMICROELECTRONICS S.R.L.

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

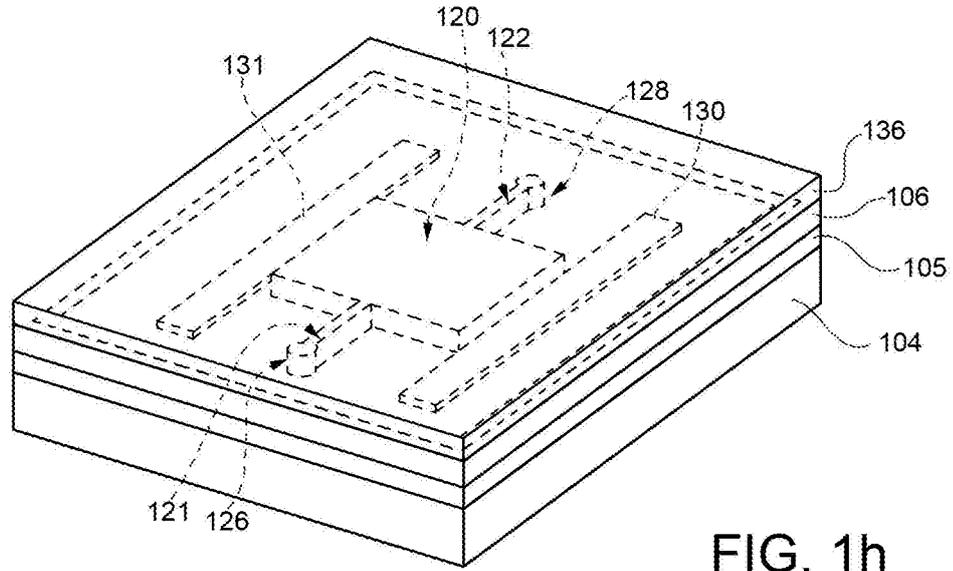


FIG. 1h

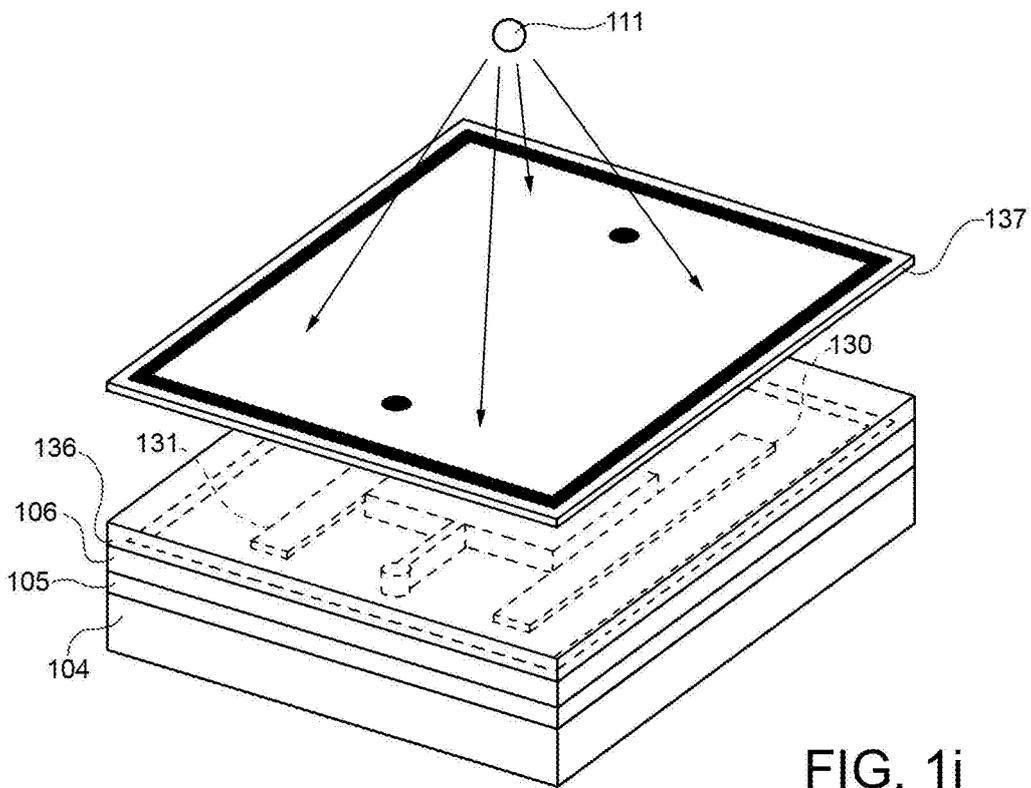


FIG. 1i

p.i.: STMICROELECTRONICS S.R.L.

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

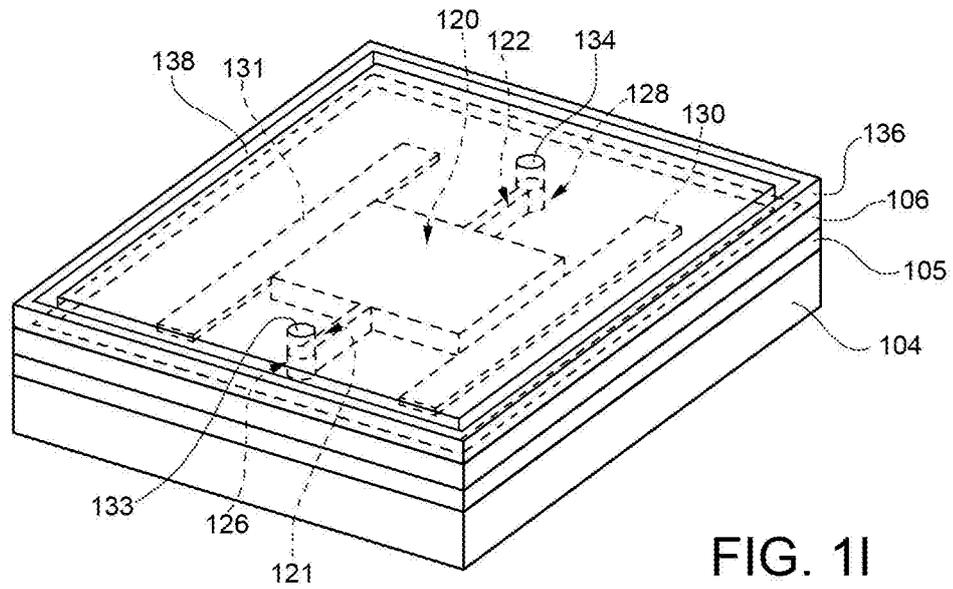


FIG. 1I

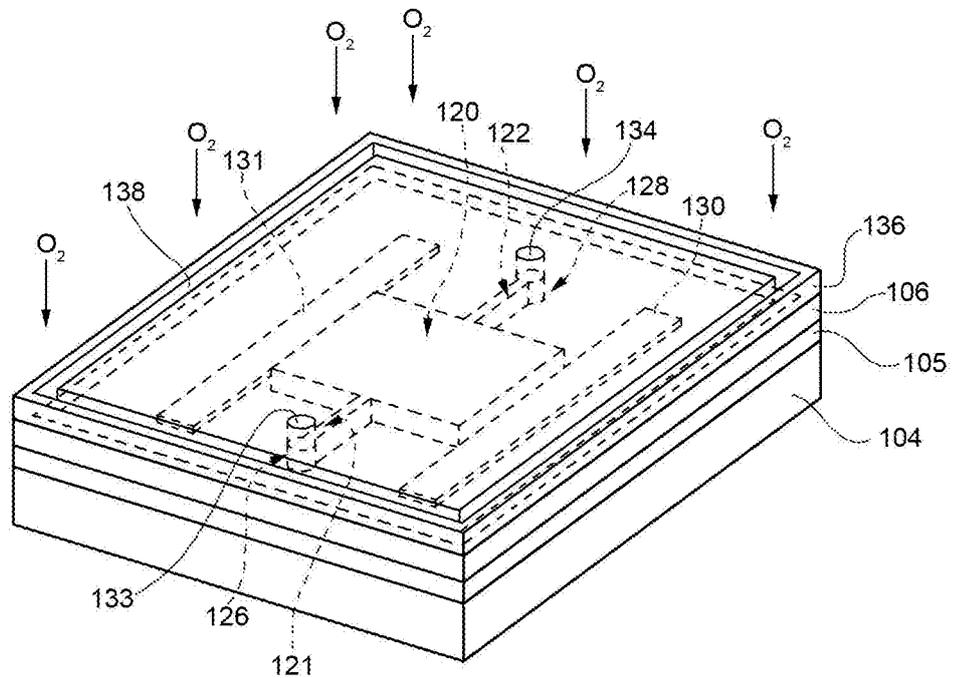


FIG. 1m

p.i.: STMICROELECTRONICS S.R.L.

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

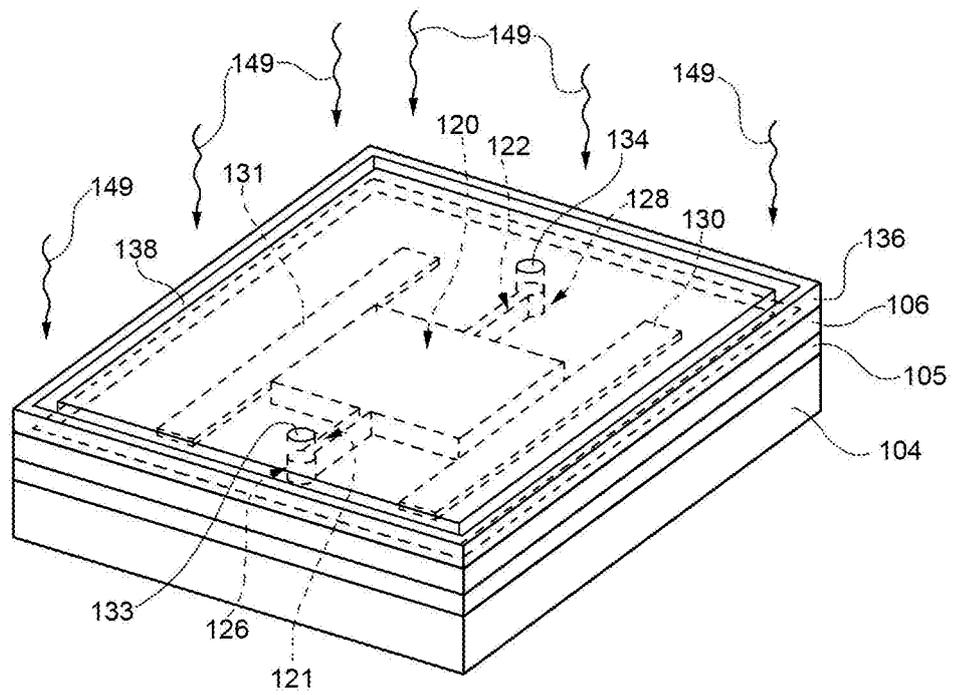


FIG. 1n

p.i.: STMICROELECTRONICS S.R.L.

Elena CERBARO
(Iscrizione Albo nr. 426/BM)

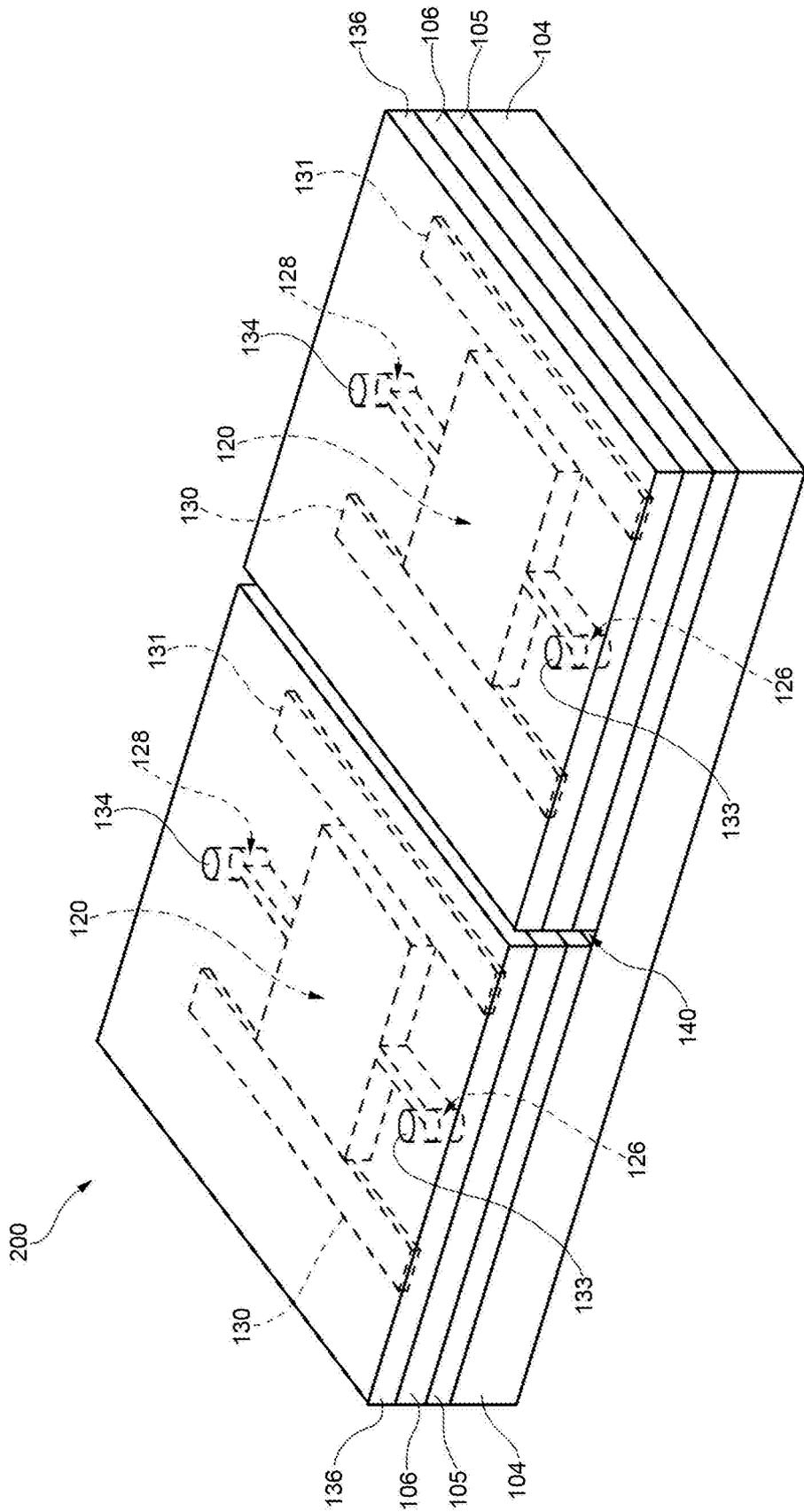


FIG. 2

