

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901692160A1

Publication Date

20100707

Applicant

CALMED S.R.L.

Title

PROCEDIMENTO DI FABBRICAZIONE DI UN DISPOSITIVO DI RILEVAZIONE  
OTTICA.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:  
"Procedimento di fabbricazione di un dispositivo di  
rilevazione ottica"

Di: CALMED S.r.l., nazionalità italiana, viale Europa, c.da Mula, località Germaneto, I-88100, Catanzaro (CZ)

Inventore: Enzo DI FABRIZIO, Maria Laura COLUCCIO,  
Federico MECARINI, Francesco De ANGELIS, Gobind  
DAS, Patrizio CANDELORO, Giovanni CUDA

Depositata il: 7 Gennaio 2009

\*\*\*

La presente invenzione riguarda un procedimento di fabbricazione di un dispositivo di rilevazione ottica per sistemi di rilevamento basati su emissioni spontanee, quali ad esempio sistemi di rilevazione a fluorescenza o Raman.

Più specificamente, la presente invenzione riguarda un procedimento di fabbricazione di un dispositivo di rilevazione avente una pluralità di nano-sfere metalliche atte a supportare un'emissione accoppiata a plasmoni di superficie.

Esistono una serie di dispositivi che basano il loro funzionamento sulla generazione di plasmoni di superficie. I plasmoni di superficie sono un particolare campo elettromagnetico che si genera

sulla superficie di un metallo nobile, quale ad esempio oro e/o argento, quando viene illuminato con un laser a luce visibile o nel vicino ultravioletto.

Questo effetto è dovuto al fatto che questi metalli non si comportano più in modo ideale ma gli elettroni che li costituiscono acquisiscono una frequenza di oscillazione (frequenza di plasma), prossima a quella del campo laser esterno. Inoltre, la loro costante dielettrica diventa negativa e quindi è possibile generare nel metallo la propagazione di un campo elettromagnetico molto localizzato, in particolare sulla superficie del metallo fino a profondità prossime alla "profondità di pelle".

A causa della localizzazione il campo plasmónico può essere molto intenso ed utilizzabile per realizzare dispositivi per la rivelazione anche di molecole singole.

Il brevetto americano US 7,397,043B2 descrive un sistema avente una piattaforma di rilevazione includente nano-sfere dielettriche rivestite con un sottile strato metallico che è in grado di realizzare una risonanza plasmonica superficiale alla lunghezza d'onda di funzionamento del sistema.

Con il termine nano-sfere si indicano delle sfere aventi un raggio inferiore a 100nm.

Le nano-sfere contribuiscono ad aumentare il livello di eccitazione e l'efficienza di raccolta della radiazione di emissione.

Scopo della presente invenzione è quello di proporre un nuovo procedimento di fabbricazione di un dispositivo di rilevazione avente una pluralità di nano-sfere.

Questo ed altri scopi vengono raggiunti con un procedimento le cui caratteristiche sono definite nella rivendicazione 1.

Modi particolari di realizzazione formano oggetto delle rivendicazioni dipendenti, il cui contenuto è da intendersi come parte integrante della presente descrizione.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dell'invenzione appariranno dalla descrizione dettagliata che segue, effettuata a puro titolo di esempio non limitativo, con riferimento ai disegni allegati, nei quali:

- la figura 1 è una vista dall'alto di un dispositivo secondo l'invenzione;
- la figura 2 è un diagramma di flusso delle operazioni secondo il procedimento dell'invenzione;

e

- la figura 3 è un diagramma di flusso delle fasi eseguite durante una delle operazioni di figura 2.

In figura 1 con 1 è genericamente indicato un dispositivo secondo l'invenzione. Tale dispositivo 1 comprende un substrato 2, ad esempio silicio, su cui sono presenti una pluralità di nano-strutture 4a, 4b e 4c. In particolare sono presenti tre nano-lenti sferiche disposte allineati lungo una direzione D, in cui la prima nano-lente 4a e la seconda nano-lente 4b sono rispettivamente distanziate di una prima distanza  $d_1$ , ad esempio pari a 40nm, mentre la seconda nano-lente 4b e la terza nano-lente 4c sono rispettivamente distanziate di una seconda distanza  $d_2$ , minore della prima distanza  $d_1$ , ad esempio pari a 5nm. Le tre nano-lenti 4a, 4b e 4c hanno preferibilmente rispettivi raggi pari a 90nm, 45nm e 10nm.

In figura 2 è illustrato un diagramma di flusso delle operazioni eseguite per ottenere un dispositivo di rilevazione secondo l'invenzione.

Come prima operazione 100 si esegue, sul substrato 2, una fase di litografia elettronica ad alta risoluzione per realizzare le nano-lenti 4a, 4b

e 4c.

Successivamente, al passo 102 viene eseguita una deposizione auto-aggregativa (*electroless*) di un metallo, preferibilmente un metallo nobile quale ad esempio argento o oro. Si realizza così una reazione di ossidoriduzione del metallo che crea in ogni nano-lente 4a, 4b e 4c una rispettiva nano-sfera di metallo. Tale deposizione auto-aggregativa comprende una pluralità di fasi successive, illustrate nel diagramma di flusso di figura 3.

In una prima fase 102a si immerge il substrato 2 litografato, nel seguito denominato campione, in una predeterminata soluzione acquosa di acido fluoridrico, ad esempio 0.15M, per un tempo e ad una temperatura predeterminati, in particolare per un minuto a 50°C per il caso di deposizione di nano-sfere di argento o un minuto a 45°C per il caso di deposizione di nano-sfere di oro.

In una seconda fase 102b si esegue un lavaggio del campione in acqua deionizzata per eliminare i residui di acido fluoridrico.

In una terza fase 102c si immerge il campione in una predeterminata soluzione, ad esempio una soluzione acquosa di sale di argento, ad esempio  $\text{AgNO}_3$ , di tipo 1mM, per un tempo e ad una temperatu-

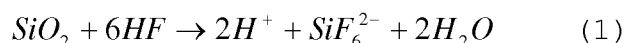
ra predeterminati, in particolare per 30s a 50°C, oppure una soluzione di sale di oro, ad esempio comprendente solfiti di oro, di tipo 10mM per tre minuti a 45°C.

In una quarta fase 10d si esegue nuovamente un lavaggio del campione in acqua deionizzata per bloccare la reazione di produzione di nano-sfere di argento o oro.

Infine, al passo 102e, si asciuga il campione con un flusso di azoto.

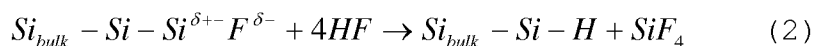
L'immersione 102a del campione litografato nell'acido fluoridrico ha lo scopo di rimuovere l'ossido naturalmente presente sul substrato 2, lasciando una superficie inerte alle reazioni con l'ossigeno e suoi composti, ad esempio O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o CO, e così disponibile alle fasi successive della deposizione auto-aggregativa.

Se il substrato 2 è di silicio, che diventa, sulla superficie, ossido di silicio, a causa della presenza dell'ossigeno, la reazione tra l'acido fluoridrico e l'ossido di silicio è la seguente:



Tuttavia, occorre notare che anche se il lega-

me Si-F è termodinamicamente favorito rispetto al legame Si-H, quest'ultimo prevale in superficie a causa della forte polarizzazione dei legami  $\text{Si}^{\delta+}\text{-F}^{\delta-}$  che si formano appena inizia la reazione tra la superficie del substrato 2 e l'acido fluoridrico. Detti legami  $\text{Si}^{\delta+}\text{-F}^{\delta-}$  indeboliscono i legami Si-Si degli strati del substrato 2 che si trovano al di sotto di detta superficie rendendoli più vulnerabili all'attacco nucleofilo dell'acido fluoridrico, secondo la seguente reazione:

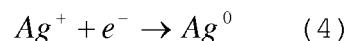
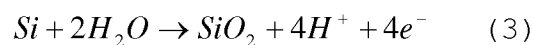


dove  $\text{Si}_{\text{bulk}}\text{-Si-Si}^{\delta+}\text{-F}^{\delta-}$  rappresenta il substrato 2 la cui superficie è già stata attaccata dall'acido fluoridrico con conseguente formazione di  $\text{Si}^{\delta+}\text{-F}^{\delta-}$ , legato a tale superficie. Il termine  $\text{Si}_{\text{bulk}}$  rappresenta la porzione del substrato 2 che sta al di sotto dello strato superficiale.

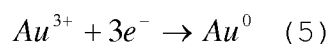
La reazione di ulteriore acido fluoridrico con tale strato superficiale dà come prodotto  $\text{Si}_{\text{bulk}}\text{-Si-H}$  (strato di silicio idrogenato) e porta alla formazione di  $\text{SiF}_4$ , molecola volatile che si allontana dal substrato 2.

L'immersione 102c del substrato, avente ora uno strato superficiale di silicio idrogenato, nella soluzione del sale d'argento o d'oro porta rispettivamente alla formazione delle nano-sfere di argento o di oro.

In prossimità delle nano-lenti 4a, 4b e 4c avvengono due reazioni elettrochimiche che producono rispettivamente l'ossidazione del silicio e la riduzione dell'argento o dell'oro:



oppure, per il caso dell'oro:



L'azoto non reagisce ma rimane nella soluzione come  $\text{NO}_3^-$ . Per quanto riguarda il substrato 2, inizialmente reagisce lo strato superficiale di silicio idrogenato e successivamente reagisce anche il silicio degli strati sottostanti  $\text{Si}_{\text{bulk}}$ .

Le semi-reazioni (3)-(4), che complessivamente rappresentano una reazione di ossidoriduzione, av-

vengono grazie alla loro differenza di potenziale. I potenziali di ossidoriduzione standard delle reazioni (3) e (4) sono:

$$E_{0\_reazione3} = -0,9 \text{ V}$$

$$E_{0\_reazione4} = 0,8 \text{ V}$$

A partire dai potenziali di ossidoriduzione standard è possibile calcolare, con l'equazione di Nerst, la costante di equilibrio  $K_e$  della reazione di ossidoriduzione:

$$\ln K_e = \frac{nF\Delta E}{RT}$$

dove  $n$  è il numero di elettroni trasferiti nella reazione di ossidoriduzione,  $F$  è la costante di Faraday,  $T$  è la temperatura a cui avviene la reazione.

Nella reazione di formazione delle nano-sfere di argento la temperatura è preferibilmente compresa nell'intervallo 45-50°C.

Il meccanismo di formazione delle nano-sfere di argento vede inizialmente uno ione  $\text{Ag}^+$ , in vicinanza della superficie di silicio, catturare un e-

lettrone dalla banda di valenza del silicio stesso e ridursi ad  $\text{Ag}^0$ . Il nucleo di argento così formatosi, essendo molto elettronegativo, tende ad attirare altri elettroni dal silicio, caricandosi negativamente e catalizzando così la riduzione di altri ioni  $\text{Ag}^+$ , che vanno ad ingrossare il grano. La reazione deve essere perciò bloccata, eliminando la disponibilità di altri ioni argento, tramite lavaggio in acqua deionizzata, e/o riducendo la temperatura, rendendo così il processo termodinamicamente sfavorevole.

Nel caso della coppia di semi-reazioni (3) e (5) i potenziali di ossidoriduzione standard sono:

$$E_{0\_reazione3} = -0,9 \text{ V}$$

$$E_{0\_reazione5} = 1,52 \text{ V}$$

Il meccanismo di reazione è simile a quello dell'argento, ma cambia la cinetica di reazione in quanto l'oro reagisce formando un maggior numero di particelle di dimensioni minori rispetto all'argento. Per questo motivo si deve aumentare il tempo di reazione nella fase di formazione delle nano-sfere, al fine di riempire completamente le nano-lenti 4a, 4b e 4c.

Nella reazione di formazione delle nano-sfere di oro la temperatura è preferibilmente compresa nell'intervallo 40-50°C.

Naturalmente, fermo restando il principio dell'invenzione, le forme di attuazione ed i particolari di realizzazione potranno essere ampiamente variati rispetto a quanto è stato descritto ed illustrato a puro titolo di esempio non limitativo, senza per questo uscire dall'ambito di protezione della presente invenzione definito dalle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di fabbricazione di un dispositivo di rilevazione ottica comprendente l'operazione di realizzare su un substrato (2) una pluralità di nano-sfere metalliche,

il procedimento essendo caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre le seguenti operazioni:

- realizzare (100) su detto substrato (2) una pluralità di nano-strutture litografiche (4a, 4b, 4c) atte ad accogliere dette nano-sfere metalliche;

- eseguire (102) una deposizione auto-aggregativa di almeno un metallo in modo da creare, in ciascuna nano-struttura litografica (4a, 4b, 4c), una rispettiva nano-sfera metallica.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'operazione di realizzare (100) una pluralità di nano-strutture litografiche (4a, 4b, 4c) comprende la fase di eseguire una litografia elettronica ad alta risoluzione per realizzare una pluralità di nano-lenti (4a, 4b, 4c).

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui l'operazione di realizzare dette nano-lenti (4a, 4b e 4c) comprende la fase di allineare dette nano-lenti (4a, 4b, 4c) lungo una direzione predeterminata (D).

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui l'operazione di realizzare dette nano-lenti (4a, 4b, 4c) comprende la fase di distanziare dette nano-lenti (4a, 4b, 4c) l'una rispetto all'altra, lungo detta direzione (D), di rispettive distanze reciproche ( $d_1$ ,  $d_2$ ) di valore decrescente.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'operazione di eseguire (102) una deposizione auto-aggregativa comprende le operazioni di:

- immergere (102a) il substrato (2) in una soluzione di acido fluoridrico;
- immergere (102c) il substrato (2) in una soluzione di detto almeno un metallo.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, comprendente inoltre l'operazione di lavare (102b, 102d) il substrato (2) in acqua deionizzata.

CLAIMS

1. A method for manufacturing an optical detection device comprising the steps of obtaining on a substrate (2) a plurality of metallic nano-sphere, the method being characterized in that it further comprises the following steps:

- obtaining (100) on said substrate (2) a plurality of lithographic nano-structures (4a, 4b, 4c) arranged to accommodate said nano-sphere;
- perform (102) an electroless deposition of at least on metal so as to create, in each lithographic nano-structures (4a, 4b, 4c), a respective metallic nano-sphere.

2. The method according to claim 1, wherein the step of obtaining (100) a plurality of lithographic nano-structures (4a, 4b, 4c) comprises the step of performing an high resolution electronic lithography for obtaining a plurality of nano-lens (4a, 4b, 4c).

3. The method according o claim 2, wherein the step of obtaining said nano-lens (4a, 4b, 4c) comprises the step of aligning said nano-lens (4a, 4b, 4c) along a predetermined direction (D).

4. The method according to claim 3, wherein the step of obtaining said nano-lens (4a, 4b, 4c) com-

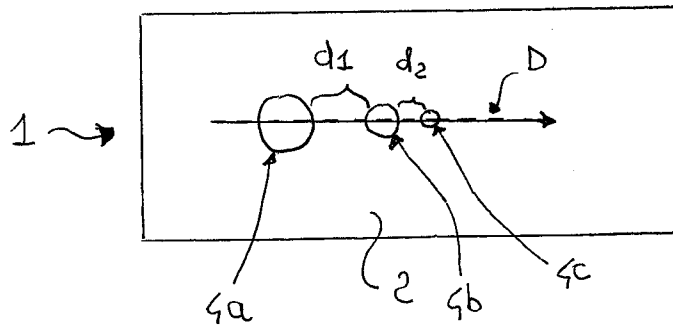
prises the step of space said nano-lens (4a, 4b, 4c) one with respect to the other, along said direction (D), of respective reciprocal distance (d1, d2) of decreasing value.

5. The method according to any of the preceding claims, wherein the step of performing (102) an electroless deposition comprises the steps of:

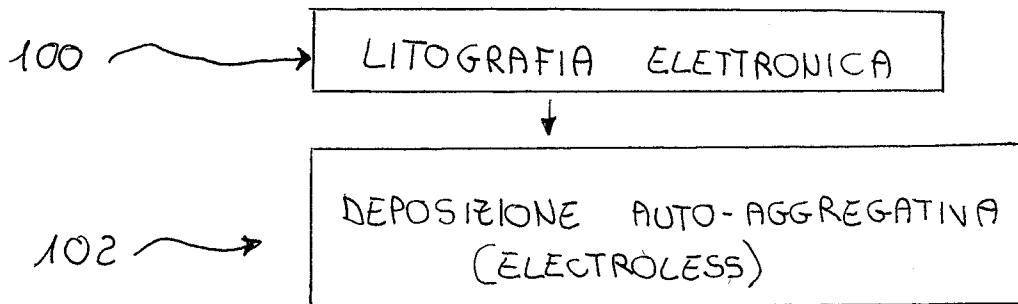
- dipping (102a) the substrate (2) in a solution of hydrogen fluoride;
- dipping (102c) the substrate (2) in a solution of said at least one metal.

6. The method according to claim 5, further comprising the step of washing (102b, 102d) the substrate (2) in deionized water.

# FIG. 1



# FIG. 2



# FIG. 3

