



REPUBLICA MOLDOVA

Agenția de Stat pentru  
Proprietatea Intelectuală

# BREVET DE INVENȚIE

Nr. 4830

eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Procedeu de obținere a nanomembranei perforate  
de Au**

Titular: **UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD**

Data depozit: 2020.06.09

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte  
integrantă a prezentului brevet de invenție



**Director general**

CHIȘINĂU



MD 4830 C1 2023.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4830** (13) **C1**  
(51) Int.Cl: *B82Y 40/00* (2011.01)  
*B32B 15/01* (2011.01)  
*H01L 21/3063* (2011.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2020 0052 (22) Data depozit: 2020.06.09  (41) Data publicării cererii: 2021.12.31, BOPI nr. 12/2021	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2022.11.30, BOPI nr. 11/2022
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: MONAICO Eduard, MD; MONAICO Elena, MD; URSACHI Veaceslav, MD; TIGHINEANU Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnologia de  
producere a materialelor nanostructurate, în  
special la procedee de obținere a  
nanomembranei perforate de Au.

Procedeul, conform invenției, include  
depunerea electrochimică în regim de impuls  
pe un substrat de n-GaAs a unui film de Au, la

2  
temperatura camerei, timp de 2 min și  
anodizarea, la temperatura camerei, cu  
aplicarea tensiunii de 4 V, cu detașarea  
ulterioară a filmului de Au, și obținerea  
nanomembranei perforate de Au.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4830 C1 2023.06.30

**(54) Method for producing a perforated Au nanomembrane****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to the nanostructured materials production technology, in particular to methods for producing metal nanostructured membranes.

The method, according to the invention, comprises the electrochemical deposition in a pulsed mode on an n-GaAs substrate of an Au film, at room temperature, for 2 min and anodization, at room

2  
temperature, with the application of a voltage of 4 V, with subsequent detachment of the Au film and obtaining of a perforated Au nanomembrane.

Claims: 1

Fig.: 3

**(54) Способ получения перфорированной наномембраны из Au****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к технологии производства наноструктурированных материалов, в частности к способам получения перфорированной наномембраны из Au.

Способ, согласно изобретению, включает импульсное электрохимическое осаждение на подложку n-GaAs пленки Au,

2  
при комнатной температуре, в течение 2 мин и анодирование, при комнатной температуре, с приложением напряжения 4 В, с последующим отрывом пленки Au и получением перфорированной наномембраны Au.

П. формулы: 1

Фиг.: 3

**Descriere:**

Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în special la procedee de obținere a nanomembranei perforate de Au, care pot fi folosite în procedee de separare a fazelor, precum și în microelectronică, optoelectronică și nanoelectronică.

Nanomembranele din materiale organice și anorganice sunt utilizate pe larg în procedeele de separare a fazelor, precum separarea hidrogenului la rafinării, separarea oxigenului de nitrogen, separarea bioxidului de carbon din gazul natural etc. [S.A. Rackley, Membrane separation systems. Chapter 8, in: S.A. Rackley (Eds.), Carbon Capture and Storage. Elsevier Inc., 2017, pp.187-255], separarea apei de petrol [H. Wang, X. Hu, Z. Ke, C.Z. Du, L. Zheng, C. Wang, Z. Yuan. Review: Porous Metal Filters and Membranes for Oil–Water Separation. 2018, Nanoscale Research Letters. 13, 284], în procedeele de purificare și tratare a apei [S. Judd, C. Judd, Fundamentals. Chapter 2, in: S. Judd and C. Judd (Eds), The MBR Book. Elsevier Ltd., 2011, pp. 55-207], precum și în domeniul electronicii și optoelectronicii [C. Genet, T. W. Ebbesen. Light in tiny holes, 2007, Nature. 445 (2007) 39-46].

Membranele din materiale organice, precum cele polimerice, sunt mai ieftine, însă cele din materiale anorganice, inclusiv cele metalice, deși sunt mai costisitoare, au mai multe avantaje, precum stabilitatea la temperaturi ridicate, rezistență sporită la atacul solvenților și posibilități de sterilizare [A. K. Fard, G. McKay, A. Buekenhoudt, H. Al Sulaiti, F. Motmans, M. Khraisheh, M. Atieh. Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination, 2018, Materials. 11, 74].

Este cunoscut un procedeu de obținere a nanomembranelor perforate din Au, care include frezarea cu un fascicul de ioni focalizat (FIB) a nanoporificațiilor într-o nanomembrană de Au deșus pe un substrat de nitrură de siliciu [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în producerea nanoporificațiilor una câte una, ceea ce necesită foarte mult timp, și, respectiv, este costisitor. Suprafața perforată este limitată de spațiul de lucru al instrumentului FIB, iar utilajul este foarte costisitor. Un alt dezavantaj al procedeuului este contaminarea nanomembranei perforate cu Ga, ionii de  $Ga^+$  fiind de regulă utilizați pentru frezare.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au, care include: (i) prepararea unui șablon de Si modelat cu nanoporificații, (ii) depunerea pe șablon a unui film de sacrificiu de Cu, cu grosimea de 50 nm, (iii) depunerea filmului de Au cu grosimea de 50...100 nm, utilizând evaporarea termică sau cu fascicul de electroni, (iv) decaparea stratului de sacrificiu de Cu într-o soluție de  $FeCl_3$ . Atunci când adâncimea găurilor în șablonul de Si este mai mare decât grosimea sumară a filmelor de Cu și Au, are loc detașarea nanomembranei perforate de Au de pe șablonul de Si. Prin acest procedeu se obțin nanomembrane de Au cu grosimea de 50...100 nm și diametrul porificațiilor de 200 nm [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în utilizarea pașilor tehnologici multipli și depunerea filmelor metalice prin evaporare, ceea ce necesită un consum ridicat de energie.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în simplificarea procedeuului de obținere a nanomembranelor perforate de Au, aplicând un număr redus de pași tehnologici și proceduri tehnologice cost-efective.

Procedeuul, conform invenției, înlătură dezavantajul menționat mai sus prin aceea că include depunerea electrochimică în regim de impuls pe un substrat de n-GaAs a unui film de Au, la temperatura camerei timp de 2 min și anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, cu detașarea ulterioară a filmului de Au, și obținerea nanomembranei perforate de Au.

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea nanomembranelor perforate de Au cu o grosime de până la 100 nm, și nanoporificații cu diametrul mediu de la câțiva nanometri până la 100 nm, în funcție de durata impulsului de curent aplicat la depunerea filmului de Au. Procedeuul de depunere constă doar din doi pași tehnologici, ambii fiind realizați prin metode electrochimice la temperatura camerei, ceea ce asigură un consum redus de energie, cu utilaj ieftin și simplu în exploatare.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3 care reprezintă:

- fig. 1, prezentarea schematică a pașilor tehnologici aplicați la prepararea nanomembranei perforate din Au: A - depunerea electrochimică în regim de impuls pe substratul de n-GaAs a filmului de Au, B - anodizarea cu aplicarea tensiunii de 3 V, C - anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, D - substrat de n-GaAs, E - filmul de Au deșus, F - stratul poros de GaAs, G - nanoparticule de Au rămase pe suprafața stratului poros de GaAs;



- fig. 2, a) imaginea SEM a nanomembranei de Au pliată de 5 ori pe suport de GaAs poros, b) imaginea mărită a suprafeței nanomembranei de Au preparate prin aplicarea impulsurilor de curent cu durata de 10  $\mu$ s, c) analiza cu dispersia energetică a razelor X (EDX) a nanomembranei de Au atașate la suportul de GaAs poros;

5 - fig. 3, imaginea SEM a nanomembranei perforate de Au preparate cu aplicarea impulsurilor de curent cu durata de 300  $\mu$ s, insertul are dimensiuni de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

Exemple de realizare a invenției.

#### Exemplul 1

10 Un substrat de n-GaAs (100) cu grosimea de 500- $\mu\text{m}$  dopată cu Si, cu concentrația electronilor de  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , de la MaTeck GmbH, Germania, utilizată în calitate de substrat, este curățată în acetonă timp de 5 min într-o baie cu ultrasunet. Ulterior, substratul este spălat în apă distilată, este uscat și scufundat timp de 3 min într-o soluție de HCl:H<sub>2</sub>O cu raportul 1:3 pentru a îndepărta oxidul nativ de pe suprafață.

15 Pe substratul preparat este depus filmul de Au prin depunere electrochimică la temperatura camerei într-o baie de 5g/l Au (DODUCO). Depunerea electrochimică este efectuată în configurația cu doi electrozi, în care substratul de GaAs joacă rolul de electrod de lucru, iar un fir de Pt este utilizat ca contra-electrod. Impulsuri dreptunghiulare de tensiune catodică cu amplitudinea de 16 V cu durata de 10  $\mu$ s sunt aplicate de la un generator. Durata de timp dintre impulsuri este de o secundă. Pentru recuperarea concentrației ionilor în electrolit, soluția este amestecată cu un amestecător magnetic. După o durată de depunere de 2 min, substratul de GaAs cu filmul de Au depus (proba), este supus anodizării la temperatura camerei în regim potențiostatic în configurația cu trei electrozi: o plasă din Pt cu suprafața de 6  $\text{cm}^2$ , utilizat ca contra-electrod, un electrod de referință de Ag/AgCl și proba, utilizată ca electrod de lucru. Un contact electric din pastă de Ag este depus pe probă, iar proba este presată pe O-inel al unei celule din teflon cu electrolit de 1M HNO<sub>3</sub>, suprafața probei supuse anodizării fiind de 0,2  $\text{cm}^2$ .

25 În rezultatul anodizării la tensiunea de 3V, pe suprafața substratului de GaAs, sub filmul de Au este format un strat poros de GaAs, filmul de Au rămânând atașat la substratul de GaAs, după cum este arătat în schema din fig. 1. Dacă anodizarea este efectuată cu aplicarea tensiunii de 4V, atunci are loc detașarea filmului de Au în rezultatul anodizării, fiind obținută o nanomembrană de Au, imaginea căreia este ilustrată în fig. 2a, luată la un microscop electronic de scanare (SEM) TESCAN Vega TS 5130 MM echipat cu un sistem Oxford Instruments INCA Energy operat la tensiunea de 20 kV pentru măsurarea compoziției chimice, utilizând dispersia energetică a razelor X (EDX).

30 Din fig. 2a se vede că nanomembrana de Au cu grosimea de sub 100 nm este transparentă pentru raza de electroni, fiind văzut prin ea și suportul poros de GaAs. Totodată pliarea de 5 ori a nanomembranei de Au demonstrează flexibilitatea excelentă a nanomembranei. Datorită durtății nanomembranei, ea poate pluti în stare liberă într-un lichid (electrolitul de HNO<sub>3</sub> în cazul nostru), sau poate fi ușor transferată pe un alt suport, de exemplu, o plasă de examinare a microscopului electronic de transmisie (TEM) pentru un studiu ulterior. Sticla, substraturi semiconductoare, dielectrice, sau alte materiale pot servi, de asemenea, ca suport pentru nanomembranele de Au obținute.

35 Nanomembrana obținută cu aplicarea impulsurilor cu durata de 10  $\mu$ s este compusă din nanoparticule de Au cu diametrul mediu în jur de 20...30 nm, după cum se vede din imaginea SEM prezentată în fig. 2b. Între nanoparticulele de Au se formează pori cu dimensiuni de câțiva nanometri. Puritatea nanomembranei de Au este demonstrată în analiza EDX din fig. 2c, din care se vede că, în afară de Au, Ga și As din suportul poros de GaAs, nu sunt alte impurități.

#### Exemplul 2

40 Un alt exemplu de preparare a nanomembranei perforate de Au este ilustrat în imaginea SEM din fig. 3, pentru nanomembrana obținută prin depunerea Au cu aplicarea impulsurilor cu durata de 300  $\mu$ s, anodizarea substratului de GaAs după depunerea filmului de Au fiind efectuată în aceleași condiții ca și în exemplul precedent. După cum se vede din insertul din fig. 3, nanomembrana de Au este perforată cu pori cu diametrul mediu în jur de 100 nm. Astfel, diametrul nanoporificațiilor poate fi ajustat prin schimbarea duratei impulsurilor aplicate la depunerea electrochimică a aurului.

55

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Fürjes, Péter, Controlled Focused Ion Beam Milling of Composite Solid State Nanopore Arrays for Molecule Sensing. *Micromachines*, vol. 10, 2019
2. Jia, Peipei & Zuber, Kamil & Guo, Qiuquan & Gibson, Brant & Yang, Jun & Ebendorff-Heidepriem, Heike, Large-area Freestanding Gold Nanomembranes with Nanoholes. *Materials Horizons*, vol. 6, 2019

**(57) Revendicări:**

Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au care include depunerea electrochimică în regim de impuls pe un substrat de n-GaAs a unui film de Au, la temperatura camerei, timp de 2 min și anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, cu detașarea ulterioară a filmului de Au, și obținerea nanomembranei perforate de Au.

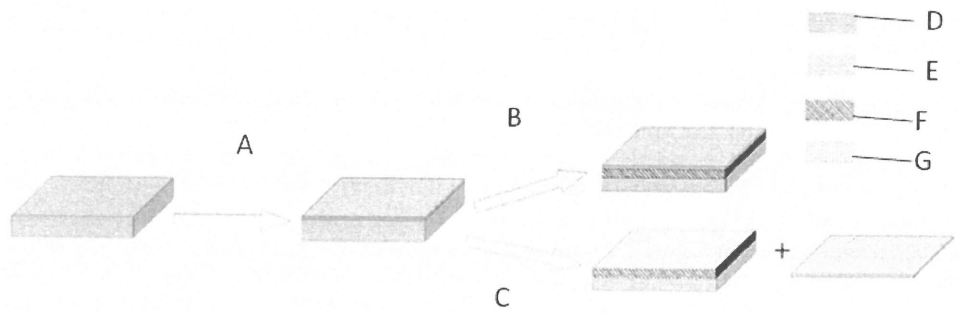


Fig. 1

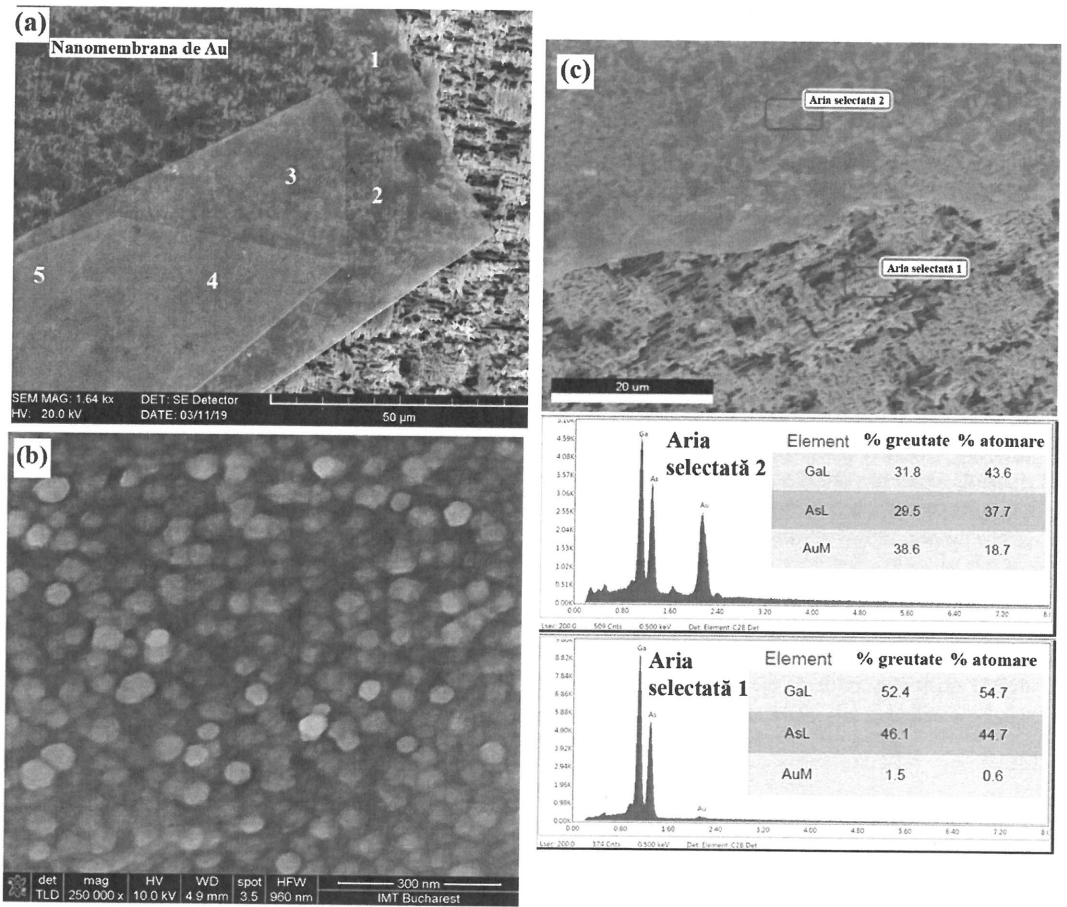


Fig. 2

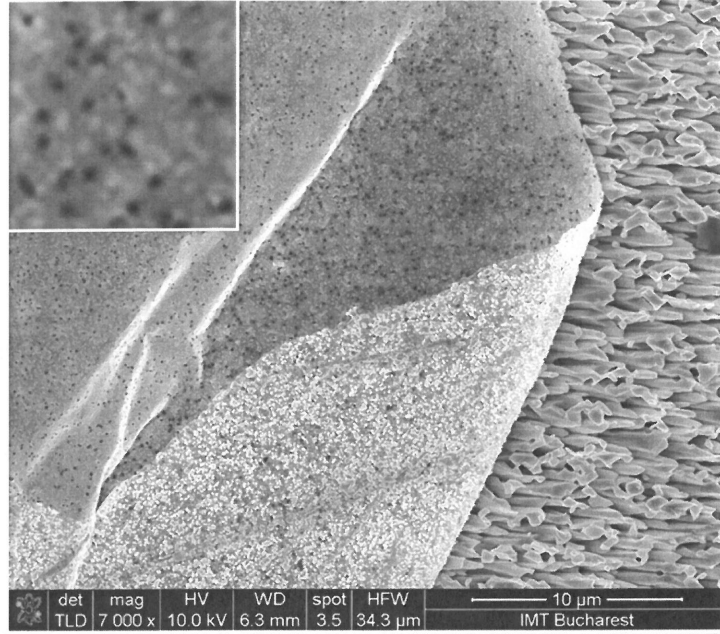
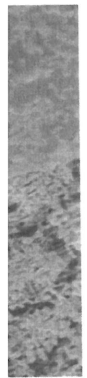


Fig. 3



atomare
43.6
37.7
18.7
7.20

atomare
54.7
44.7
0.6
7.20



AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII  
MOLDOVA

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

<b>I. Datele de identificare a cererii</b>		
(21) Nr. depozit: a 2020 0052		
(22) Data depozit: 2020.06.09		
(71) Solicitant: <b>UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD</b>		
(54) <b>Titlu: Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au</b>		
<b>II. Clasificarea obiectului invenției:</b>		
(51) <b>Int.Cl: B82Y 40/00</b> (2011.01)		
<b>B32B 15/01</b> (2011.01)		
<b>H01L 21/3063</b> (2011.01)		
<b>III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)</b>		
<b>MD - Intern « Documentare Invenții »</b> (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stânga/dreapta): B82Y, B32B, H01L 21, MONAICO, Au, GaAs, membran, nanomembran, anodizar		
<b>"Worldwide" (Espacenet), PatSearch:</b>		
ipc all "B82Y40/00" AND ipc all "B32B15/01" AND ipc all "H01L21/3063", ta all "GaAs" AND ta all "Au" AND ta all "membrane*", ta all "membrane*" AND ta all "gallium arsenide", ta any "membrane*" AND ta any "deposition*" AND ta any "anodization*" ta any "detach*" AND ta any "deposition*" AND ta any "anodization*" ta any "electrochemical" AND ta any "Au" AND ta any "membrane*" AND ta any "deposition" ta any "electrochemical" AND ta any "porous" AND ta any "membrane*" AND ta any "deposition"		
<b>EA, CIS, SU (Eapatis):</b>		
(B82Y040*IC) AND (B32B015*IC) AND (H01L021*IC) (H01L021/3063IC) (анодирован*KW) AND (осаждение*KW) AND (мембран*KW) AND (золот*KW) (анодирован*KW) AND (осаждение*KW) AND (мембран*KW) AND (Au\KW) (арсенид*KW) AND (золот*KW) AND (мембран*KW) (осажден*KW) AND (анодиров*KW) AND (мембран*KW)		
Alte BD – MONAICO gold membrane perforated		
<b>IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate</b>		
<a href="http://www.google.com">www.google.com</a> <a href="http://www.researchgate.net">www.researchgate.net</a> <a href="https://ibn.idsi.md/ro">https://ibn.idsi.md/ro</a>		
<b>V. Documente considerate a fi relevante</b>		
<b>Categoria*</b>	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate

A, D	Fürjes, Péter, Controlled Focused Ion Beam Milling of Composite Solid State Nanopore Arrays for Molecule Sensing. Micromachines, vol. 10, 2019	1
A, D, C	Jia, Peipei & Zuber, Kamil & Guo, Qiuquan & Gibson, Brant & Yang, Jun & Ebendorff-Heidepriem, Heike, Large-area Freestanding Gold Nanomembranes with Nanoholes. Materials Horizons, vol. 6, 2019	1
A	RU 2283691 C1 2006.09.20	1
A	RU 2388109 C1 2010.04.27	1
A	RU 2226425 C2 2004.04.10	1

**\* categoriile speciale ale documentelor citate:**

<b>A</b> – document care definește stadiul anterior general	<b>T</b> – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozitului național reglementar sau după aceasta dată
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	<b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării, 2022.04.07

Examinator, GHITU Irina jr.



**Brevetul de invenție nr. 4830 este valabil de la 2020.06.09 până la 2040.06.09 pe teritoriul Republicii Moldova cu condiția plății taxelor anuale legale de menținere în vigoare a brevetului de invenție**

E X T R A S

din Legea nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Art. 2(1) Drepturile asupra invenției sunt obținute și apărate pe teritoriul Republicii Moldova prin acordarea unui brevet de către Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală.

Art. 18. (1) Durata unui brevet de invenție este de 20 ani, începând cu data de depozit a cererii de brevet de invenție.

Art. 20(1) Brevetul îi acordă titularului dreptul exclusiv de exploatare a invenției pe întreaga durată de protecție a lui.

(2) Brevetul îi acordă titularului, conform alin.(1), dreptul de a interzice terților care nu au acordul său efectuarea, pe teritoriul Republicii Moldova, a următoarelor acțiuni:

a) fabricarea, oferirea spre vânzare, vânzarea, folosirea, importul sau stocarea în aceste scopuri a produsului care constituie obiectul brevetului;

b) folosirea procedului care constituie obiectul brevetului sau, în cazul în care un terț știe sau este evident din circumstanțe că folosirea procedului este interzisă fără acordul titularului de brevet, oferirea procedului spre folosire;

c) oferirea spre vânzare, vânzarea, folosirea, importul sau stocarea în aceste scopuri a produsului obținut direct prin procedeul care constituie obiectul brevetului.

Art. 37(3) Revendicările determină întinderea protecției juridice acordate de brevet prin fiecare element inclus în revendicarea independentă sau prin echivalentul lui, cunoscut până la data de depozit, iar dacă este invocată prioritatea – până la data priorității invenției protejate prin brevet.

(4) Descrierea și desenele pot fi folosite numai în scopul interpretării revendicărilor.

Art. 66(1) Titularul brevetului poate să renunțe la brevet, depunând în acest sens o declarație în scris la AGEPI. Brevetul nu poate face obiectul unei renunțări decât în totalitatea sa.

(2) Renunțarea la brevet produce efecte numai după înscrierea ei în Registrul național de brevete de invenție. Mențiunea privind renunțarea se publică în BOPI.

(3) Titularul are obligația, concomitent cu depunerea cererii scrise la AGEPI, să comunice în scris inventatorului intenția sa de a renunța la brevet. În acest caz, inventatorul, în termen de 3 luni de la data la care titularul i-a comunicat intenția sa de a renunța la brevet, are dreptul preferențial de a obține brevetul pe numele său.

Art. 68(1) Drepturile acordate de brevet se sting în cazul în care:

a) expiră durata legală de protecție prevăzută la art. 18;

b) titularul renunță la brevet în condițiile art. 66;

c) taxele de eliberare și de menținere în vigoare a brevetului nu au fost achitate la timp.