FABRICAÇÃO DE SENSORES QUÍMICOS OTIMIZADOS BASEADOS NA TECNOLOGIA DE TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO SENSÍVEIS A ÍONS (ISFETs)

Palavras-Chave: Transistores, Capacitores, Fabricação

Autores:
Murilo Israel Magrini Nieri, FEEC-UNICAMP
Prof. Dr. Marcos Vinicius Puydinger dos Santos (orientador), FEEC-UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento de sensores químicos é de primordial importância para o país, pois disponibilizará a tecnologia para as áreas de agropecuária, biotecnologia, monitoramento ambiental e para as indústrias alimentícia, farmacêutica, petroquímica e automobilística.

Nesse sentido, os sensores químicos denominados transistores de efeito de efeito de campo sensível a íons (ISFETs) são dispositivos capazes de medir o pH de uma solução (analito) utilizando transistores de efeito de campo do tipo metal isolante semicondutor (MIS-FETs) como elemento sensor (transdutor). A alta sensibilidade aliada à possibilidade de detecção completamente eletrônica faz com que os ISFETs sejam largamente utilizados atualmente. No ISFET o analito (de material químico ou biológico) ao entrar em contato com o isolante de porta, funciona como o eletrodo. A ligação dos íons aos sítios disponíveis na superfície do filme dielétrico produz uma variação no potencial de superfície proporcional ao valor do pH. Assim, a variação do potencial de superfície produz um deslocamento da tensão de limiar (t*hreshold*) dos dispositivos, e pode ser observada através das curvas características de corrente fonte-dreno versus tensão de porta. Portanto, a escolha do dielétrico de porta é de grande importância, uma vez que o mesmo deve apresentar sensibilidade (sítios disponíveis para ligação de íons) e estabilidade química ao entrar em contato com a solução a ser medida. Estudos recentes demonstraram a fabricação de dispositivos ISFET com dielétrico de TiO2 [4], além de capacitores EIS (*electrolyte-insualator-semiconductor*) com dielétrico de HfO2 [1] com alta sensibilidade a variações de pH. Nesse sentido, a fabricação de ISFETs contendo HfO2 [1] se mostrou promissora para a detecção de pH com sensibilidade superior aos trabalhos recentemente reportados na literatura. Dessa forma, este trabalho se propõe a fabricar transistores do tipo ISFET contendo HfO2 como membrana sensitiva de porta, além de otimizar os parâmetros de fabricação para detecção de pH e de íons metálicos dissolvidos em solução aquosa.

METODOLOGIA:

A fabricação de sensores químicos baseados em capacitores e transistores pressupõe a utilização de filmes finos de materiais isolantes e condutores. Primeiramente, fabricamos o capacitor MOS (Metal-óxido-semicondutor), como a operação é baseada na detecção de cargas no eletrodo do capacitor, é crucial que seja realizado um processo adequado de limpeza dos substratos para minimizar a incorporação de metais ou outras impurezas após a obtenção da amostra de Si, que poderão contaminar o dispositivo com cargas móveis adicionais, assim comprometendo a detecção. Então, após a limpeza RCA, é realizado o crescimento de uma camada de dióxido de titânio, cuja função é o isolamento entre os dispositivos. Após isso, é realizado o recozimento na amostra, em um forno a 450 °C por 15 minutos em gás verde (uma mistura de mistura de hidrogênio (H_2) e nitrogênio (N_2), isso para eliminar imperfeições na estrutura cristalina e melhorar as medidas elétricas que serão realizadas futuramente. De mesmo modo, realizamos a deposição do nosso metal, o alumínio, pela técnica de Sputtering , e a

etapa seguinte consiste na litografia para remover o resiste sobre o metal em regiões específicas, seguida da remoção do óxido dessas regiões utilizando ácido fluorídrico (HF), processo também conhecido como Etch. A amostra é então limpa novamente pelo processo de limpeza orgânica, com o uso de acetona e isopropanol.

podemos resumir a partir das seguintes etapas:

i. Preparação do substrato (Obtenção da lâmina de Si-p) após uma limpeza RCA
ii. Deposição do óxido de TiO2
iii. Recozimento
iv. Deposição de Al sobre o óxido pelo processo de Sputtering
v. Litografia para remover o resiste sobre o metal em regiões especificas
vi. Etch Al (Corrossão do alúminio sobre a amostra)
vii. Limpeza orgânica para remover impurezas que podem interferir nas futuras medidas elétricas do capacitor

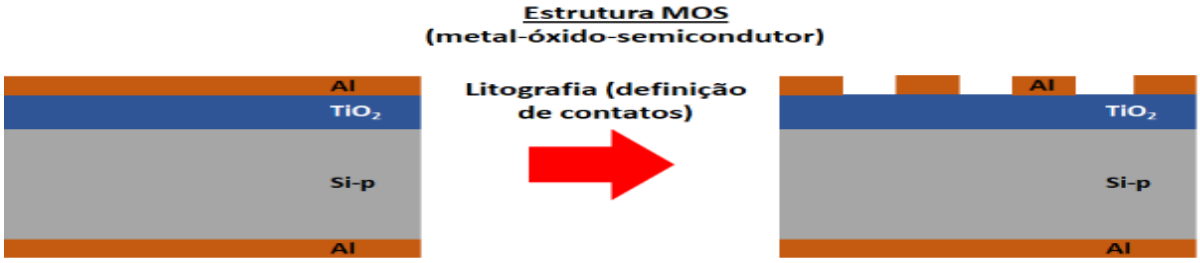

Figura 1: Capacitor MOS antes e depois da litografia para definição do contato elétrico superior de alumínio.

Fonte: Elaborado pelo autor

Após a fabricação do capacitor MOS, foi realizada a fabricação do capacitor EIS seguindo os seguintes passos:

i. Preparação do substrato (Obtenção da lâmina de Si-p) após uma limpeza RCA;
ii. Deposição do óxido de TiO2;
iii. Limpeza orgânica;
iv. Recozimento;
v. Litografia;

Em resumo, o processo de fabricação desse componente foi mais complexo, envolvendo a deposição de TiO_2 por *sputtering* e depois a litografia de isolação de dispositivos. Após o processo de deposição de TiO_2 como dielétrico e definição das bordas da matriz quadrada de isolação dos dispositivos por litografia óptica, foi depositado solução (eletrólito) para medida de capacitância do dispositivo. A Figura 2A apresenta um esquemático do dispositivo que será medido na *probe station* com a ponta de prova repousada sobre o eletrólito, formando uma estrutura de capacitor eletrolítico. A Figura 2B apresenta uma imagem de microscopia óptica do dispositivo.

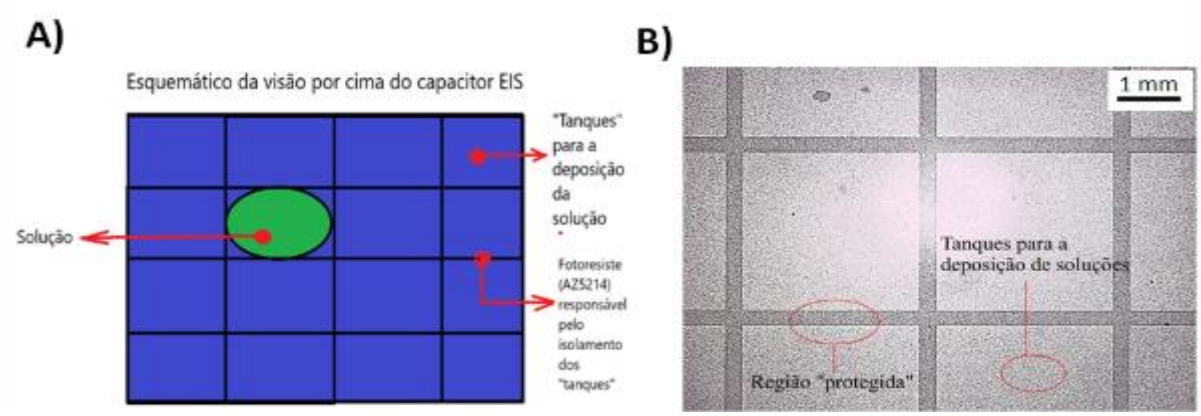

Figura 2: A) Esquemático de como é o capacitor EIS se olhássemos por cima, sendo a parte roxa os tanques onde serão depositadas as soluções, a verde a própria solução e as partes pretas seriam o resiste fotossensível, que isolam uma vacância da outra. B) Imagem de microscopia óptica do capacitor EIS contendo os tanques associados ao capacitor EIS e as paredes de cerca de 1,4 µm de altura formada pelo resiste fotossensível AZ5214 após processo de litografia óptica.

Fonte: Elaborado pelo autor

Também foi fabricada uma outra amostra do capacitor EIS, mas com a diferença de que o óxido utilizado foi o HfO_2 (Dióxido de Háfnio) mas o processo de fabricação foi o mesmo. Após a obtenção dos capacitores, foi realizada as medidas elétricas na máquina Keithley.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Como mencionado anteriormente, foram fabricados capacitores MOS com dielétrico de TiO_2 e eletrodo de Al, com a proposta de determinar a qualidade do dielétrico de TiO_2 como dielétrico que será posteriormente utilizado para os capacitores EIS. Medidas de capacitância foram realizadas em *probe station* no CCSNano (Figura 3B) para extração de curvas características de capacitância em função da tensão (medidas C–V). Por meio dessas medidas é possível determinar a qualidade do material com respeito às cargas existentes no óxido. Isso está associado com a contaminação (cargas livres, móveis e cargas de interface, por exemplo).

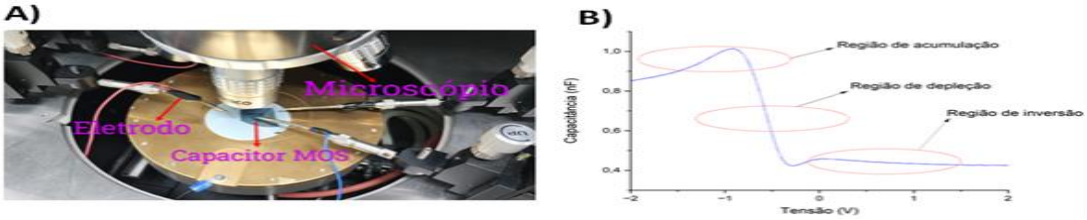

Figura 3: A) Sistema de medidas (*probe station*) do CCSNano utilizada para medidas C–V. Na imagem constam os eletrodos, o capacitor e o microscópio. B) Curva de varredura C-V do capacitor MOS, onde se mostram as 3 fases do capacitor, sua região de acumulação, depleção e de inversão. Os parâmetros das medidas C-V foram faixa de tensão (-2 até 2 Volts), com um passo de 0,01V e frequência de varredura de 1 MHz, e no modo Cs de resistência em serie ao capacitor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4A apresenta uma medida C-V normalizada obtida para um eletrólito de pH 4, 7 e 10. A partir disso podemos gerar um gráfico de *flat band* (figura 4B). A tensão de *flat band* corresponde a 67% da tensão normalizada da figura 4A. O eletrodo de alumínio resultou em uma sensibilidade de 53 mV/pH. De mesmo modo, este resultado está bem próximo ao valor do limite teórico de Nernst (59,6

mV/pH) [1, 2], o que indica uma boa sensibilidade deste capacitor EIS.

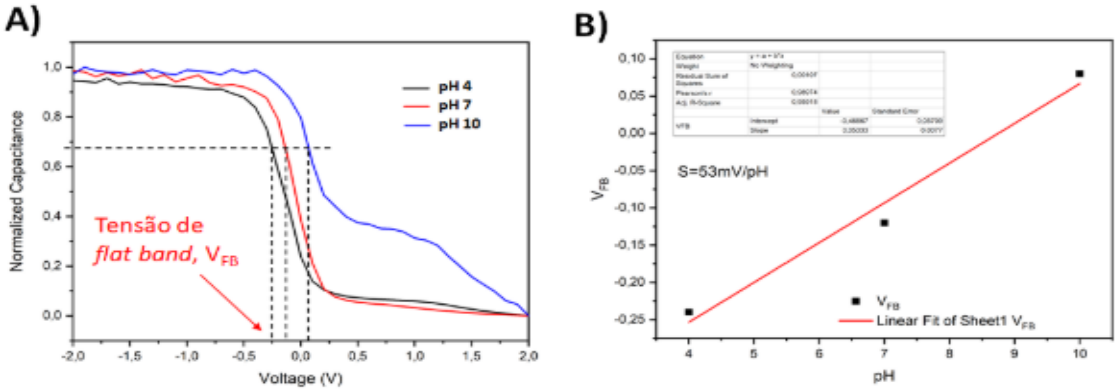

Figura 4: A) Curvas C-V dos capacitores EIS contendo eletrólitos com diferentes valores de pH. Observa-se que a tensão de *flat band* aumenta com o aumento de pH. Isso está associado à disponibilidade de íons H^+ e OH^- na solução do eletrólito. A partir desse gráfico é possível gerar B) o gráfico da tensão de banda plana (*flat band*, V_{FB}). Os pontos experimentais representam a tensão V_{FB} para as soluções usadas com distintos valores de pH = 4, 7 e 8. A linha vermelha representa o ajuste linear e a tabela as informações referentes ao ajuste, cuja inclinação foi de 53 mV/pH.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além destes resultados, também realizamos medições com o HfO2 para compararmos com o TiO2 e assim obter qual destes óxidos possui uma melhor sensibilidade. Diferentemente do TiO2, realizamos as medições para vários valores de pH, sendo 8 no total. Além disso, houve uma discrepância entre as medidas de pH 10 e 12, pelas imagens de microscopia óptica pode ter havido algum tipo de contaminação (visto na imagem 5, o que gerou esses pontos brancos) e isso comprometeu o funcionamento do dispositivo. Nas figuras 6A e 6B, os pontos experimentais representam a tensão V_{FB} para as soluções usadas com distintos valores de pH = 1, 3, 4, 5, 7, 9, 10 e 12. A linha vermelha representa o ajuste linear e a tabela as informações referentes ao ajuste, cuja inclinação foi de 72 mV/pH. Percebe-se uma discrepância para os valores de pH 10 e 12 devido a impurezas na amostra, o que interferiu negativamente no valor final da inclinação. Contudo, mesmo com esse erro, o valor de inclinação foi maior do que o de TiO2, como esperado naturalmente.

Figura 5: Imagem de microscopia óptica da amostra, sendo os pontos brancos as regiões contaminadas

Fonte: Elaborado pelo autor.

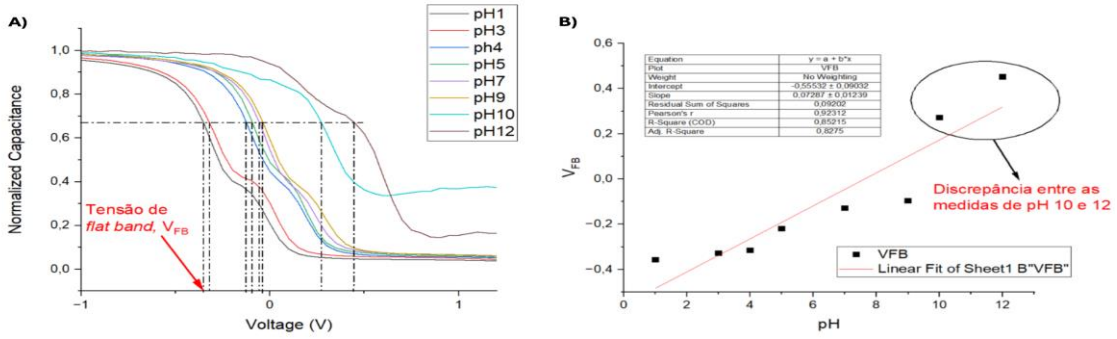

Figura 6: A) Curvas C-V dos capacitores EIS contendo eletrólitos com diferentes valores de pH. Semelhante à figura 4 porém com óxido de háfnio, podemos a partir desse gráfico gerar B) o gráfico da tensão de banda plana (*flat band*, V_{FB}).

Fonte: Elaborado pelo autor.

CONCLUSÕES:

Sensores químicos são importantes para vários setores da economia e tem um grande impacto na nossa sociedade. O desenvolvimento de capacitores MOS e EIS trouxe um aprofundamento na área de semicondutores que normalmente não se adquire durante a graduação. Outrossim, a diferença entre os resultados teóricos e experimentais a partir de suas incertezas trouxe reflexões e problemas típicos que estimulam o pensamento técnico necessário para um engenheiro. Além disso, com esses resultados podemos assimilar a experiência obtida para o desenvolvimento de melhores sensores no futuro e até continuar o trabalho com transistores.

BIBLIOGRAFIA

[1] CÉSAR, RODRIGO REIGOTA; DINIZ, JOSE ALEXANDRE; VIDAL, MELISSA; COTRIN, RICARDO; MASSAROTO, RENTAO. Electrolyte-Insulator-Semiconductor (EIS) Device with Hafnium Dioxide (HfO2) for pH Detecting. ECS Meeting Abstracts, 2023.

[2] CESAR, R. R. ESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS DE EFEITO DE CAMPO SENSÍVEL A ÍONS (EIS E ISFET) COM DIFERENTES ELETRODOS INTEGRADOS (Al, Al2O3/Al, GRAFENO/TiN, TiN e Au/Ti) DE REFERÊNCIA. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

[3] F. PIERRET, Robert. Semiconductor device Fundamentals. 2. ed. Addison Wesley, 1987.

[4] CÉSAR, R.R.; MEDEROS, M.; TEIXEIRA, R.C.; DINIZ, J.A. Flat band voltage (VFB) drift by integrated reference electrode work function in Electrolyte Insulator Semiconductor (EIS) devices. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 2023.