

DESARROLLO Y MEDICIÓN DE SENSORES DE GASES BASADOS EN CAPACITORES MOS

D. Filippini, R. Aragón*, U. Weimar

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, D-72076 Tübingen, Germany,
e-mail: daniel.filippini@ipc.uni-tuebingen.de

*Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ingeniería-UBA, Paseo Colón 850, (1305) Capital Federal, y CONICET-PRINSO-CITEFA.

Los sensores de efecto de campo, con compuertas de metales catalíticos como Pt ó Pd, son dispositivos sensibles y selectivos a moléculas que contienen hidrógeno, completamente compatibles con la tecnología convencional de silicio. En la etapa de desarrollo de nuevos sensores además de estas virtudes, se requiere la facilidad y velocidad de fabricación de prototipos, así como su estabilidad en experimentos de caracterización de más de 12 hs.

Se describen las características de tres clases distintas de dispositivos sensores de gases, basados en capacitores metal-óxido-silicio (MOS), detallándose las etapas de fabricación requeridas, junto con el sistema de medición desarrollado, para establecer las ventajas comparativas y los límites de aplicación de cada variante.

Los tres tipos de sensores son: dispositivos para medición sobre oblea, dispositivos integrados y sensores híbridos. La medición sobre oblea, requirió el desarrollo de una plataforma estanca calefaccionada, mientras que las otras variantes se emplearon en una celda modular, de uso general, con capacidad para alojar varios sensores en medidas simultáneas. Los dispositivos, caracterizados en atmósferas de aire y nitrógeno, con concentraciones controladas de hidrógeno entre 0 y 400 ppm, en flujo continuo de 500 ml/min, a temperaturas de operación de 150°C, muestran corrimientos del voltaje de banda plana reproducibles, consistentes con los límites teóricos de dichos sensores de hasta 2 mV/ppm.

Field effect sensors with catalytic metal gates of Pt or Pd, are sensitive and selective to hydrogen bearing molecules, as well as fully compatible with conventional silicon technology. Prototyping requirements also demand ease and speed of fabrication, as well as stability of operation in experiments of over 12 hrs.

The characteristics of three different types of gas sensing devices are described, based on MOS capacitors and the fabrication process is described, as well as the measuring system, to establish the comparative advantages and application limits for each variant.

The three sensor types are: on wafer devices, integrated devices and hybrid sensors. On wafer measurements require a heated gas tight platform, whereas the other types were used in a modular, general purpose chamber, with multiple ports for concurrent measurements. The devices, characterized in dry air and nitrogen atmospheres, with controlled hydrogen concentrations between 0 and 400 ppm, in continuous 500 ml/min flows, at an operating temperature of 150°C, show reproducible flat band voltage shifts, consistent with theoretical response limits of up to 2 mV/ppm.

I. INTRODUCCIÓN

En áreas tales como protección ambiental, control de procesos o seguridad industrial, se requieren dispositivos monitores de gases tóxicos o explosivos. Instrumentos analíticos como cromatógrafos de gases o FTIR son, para estos fines caros e inconvenientemente grandes por lo que se requieren dispositivos capaces de analizar mezclas de gases mediante sensores. Un sensor es un dispositivo miniaturizado, especialmente optimizado para una aplicación específica y que puede fabricarse en gran cantidad de manera económica¹.

De los posibles dispositivos sensores de gases, los capacitores MOS con compuertas catalíticas presentan ventajas de integrabilidad y miniaturización con la electrónica de condicionamiento de señal y en el caso de compuertas de paladio son dispositivos sensibles y selectivos al hidrógeno o a gases que contiene hidrógeno^{2,3}. Otros metales^{4,5} y morfologías^{6,7} son capaces de promover sensibilidad a especies no hidrogenadas. Durante la etapa de desarrollo de nuevos sensores, se requiere caracterizar la respuesta de los dispositivos a los gases de interés. Estos experimentos requieren del suministro automático de gases en concentración y caudal fijados, y de sensores capaces de operar en forma continua y reproducible a temperaturas de hasta 200°C. También son necesarias mediciones sobre oblea, para

evitar posibles efectos espurios presentes en estructuras más complejas.

En este trabajo se describen tres alternativas utilizadas en el desarrollo de sensores basados en capacitores MOS, a saber: dispositivos medidos sobre oblea, sensores con calefactor integrado y dispositivos híbridos. Se detallan los procesos de fabricación, el sistema de medición y los resultados obtenidos en cada caso.

II. EXPERIMENTAL

II.1. Dispositivos medidos sobre oblea

Son las estructuras más sencillas y con la característica capacidad-tensión más pura, no poseen calefacción autónoma y requieren de una plataforma de medición capaz de operar en atmósferas controladas.

Los procesos involucrados se detallan en la Fig. 1. Partiendo de una oblea de silicio, se la oxida a una profundidad de 120 nm de ambas caras, en un horno resistivo a 1150°C en una corriente de O₂ de 5 ml/min. Se recubre el lado pulido de la oblea con laca fotosensible y una vez curada se elimina el SiO₂ del dorso por inmersión en ácido fluorhídrico diluido al 5%. Se remueve la laca con acetona y se limpian los substratos, que posteriormente se metalizan sobre el Si con capas de

150 nm de Cr y Au, depositadas por electron-beam y evaporación térmica respectivamente, sin interrupción del vacío en la campana. Estos pasos son comunes a todos los dispositivos desarrollados.

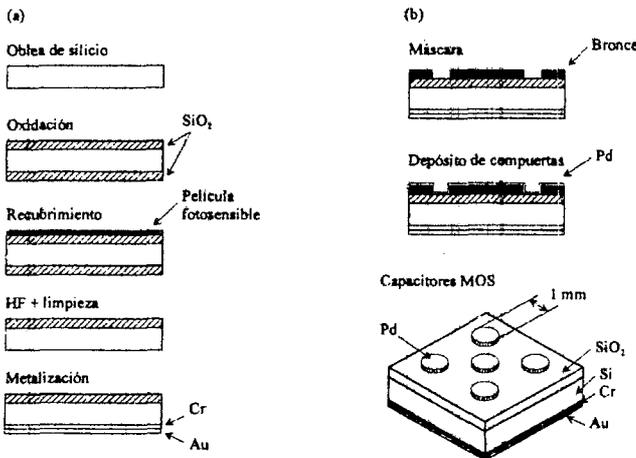


Fig. 1. a) Proceso de oxidación y metalización de obleas de silicio, donde se detallan los pasos necesarios para obtener la estructura inicial, común a todos los dispositivos desarrollados. b) Proceso de fabricación de capacitores MOS para medición sobre oblea, donde se indica la ubicación de la máscara mecánica que define las cinco compuertas metálicas circulares.

Las compuertas se depositan a través de una máscara mecánica de bronce solidaria a un soporte calefaccionado por radiación, que permite controlar la temperatura del sustrato durante el depósito, que determina la morfología de la película. Con nuestro diseño de máscara, se obtienen cinco capacitores MOS idénticos de 1 mm de diámetro cada uno.

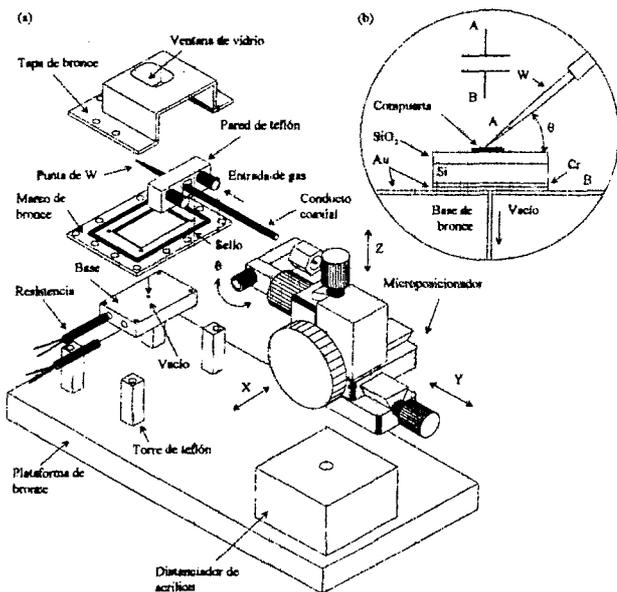


Fig. 2. a) Despiece de la plataforma para medición sobre oblea con indicación de los distintos desplazamientos posibles con el microposicionador. b) Detalle de la fijación del sensor a la base por succión y ángulo de contacto con la punta de W.

La caracterización de estos dispositivos requiere conectar ambos electrodos metálicos al circuito de medida y mantener los sensores calefaccionados en atmósferas controladas. Se desarrolló una plataforma de medición sobre oblea, con base calefaccionada, que contiene a los dispositivos en una cámara estanca (Fig. 2a), a la que accede una punta de W microposicionada, a través de un sello flexible, que asegura el contacto con la compuerta. El contraelectrodo se conecta por succión de la oblea contra la base de bronce metalizada (Fig. 2b). El conjunto esta térmica y eléctricamente aislado de la plataforma de fijación, mediante columnas de teflón.

II.2. Dispositivos con calefactor integrado

La caracterización de sensores, requiere la medición simultánea de la mayor cantidad posible de dispositivos, de manera de asegurar condiciones idénticas en experimentos paralelos y disminuir los insumos de gases. Estos requerimientos exceden las posibilidades de la medición sobre oblea.

Se desarrollaron capacitores MOS con calefactores integrados de Cr, bondeados a soportes standard de 12 terminales. Los procesos involucrados se detallan en la Fig. 3.

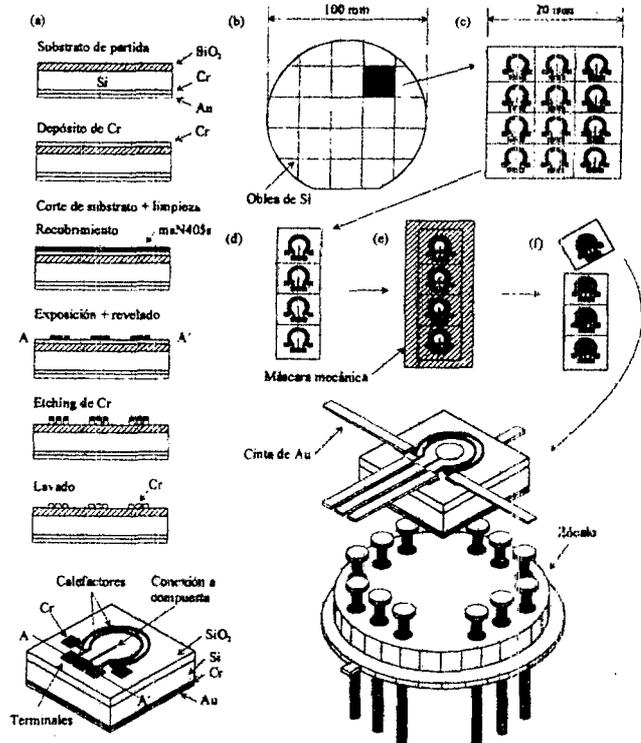


Fig. 3. a) Esquema de los procesos para la obtención de los terminales, pistas y la conexión a la compuerta, realizados por "etching" de Cr. b) Marcado inicial de las obleas en piezas de 20 mm. c) Marcas posteriores a las estructuras de cromo. d) Separación en columnas de cuatro elementos para deposición de compuertas. e) Máscara mecánica de vidrio y depósito de las compuertas. f) Recubrimiento con laca fotosensible para protección de la compuerta y separación de elementos individuales para su posterior montaje en zócalo.

Partiendo de obleas de Si, oxidadas de un lado y metalizadas del reverso, se depositó Cr sobre el aislante,

se recubrió con laca positiva, que una vez expuesta a UV, a través de una máscara fotolitográfica, y revelada, fue sumergida en una solución de NH_4CaNO_2 y H_2SO_4 , para eliminar el cromo en las zonas libres de laca. Terminado el "etching" de Cr, que define la estructura de los calefactores y contactos, y la limpieza, se marcaron los componentes individuales sobre el sustrato de 20 mm de lado (Fig. 3c), mediante una sierra de diamante. Fraccionados en columnas de 4 dispositivos, se depositaron las compuertas a través de máscaras mecánicas de vidrio, se separaron los componentes individuales y se recubrieron las compuertas con laca para protegerlas durante el proceso de bondeo térmico, al cabo del cual se la eliminó con acetona.

Los dispositivos se sostienen por las cintas de bondeo de 500 μm de ancho y 50 μm de espesor, lo que asegura buena aislación térmica, bajo consumo de potencia (menor a 1 W) y alcanzar temperaturas operativas de hasta 200°C en pocos segundos.

II.3. Dispositivos híbridos

Los dispositivos con calefacción integrada demandan numerosas etapas para el proceso de fabricación, que incluye 6 soldaduras sobre el chip. Un dispositivo que conserva muchas de las ventajas de II.2, pero con mayor simplicidad de montaje, es un capacitor MOS con calefactor de película gruesa, que a cambio de mayor consumo de potencia, permite reducir significativamente la complejidad del proceso y solo requiere una soldadura sobre el chip. Sumado a estas ventajas, la característica CV, es comparable, por su pureza, a la de la medición sobre oblea.

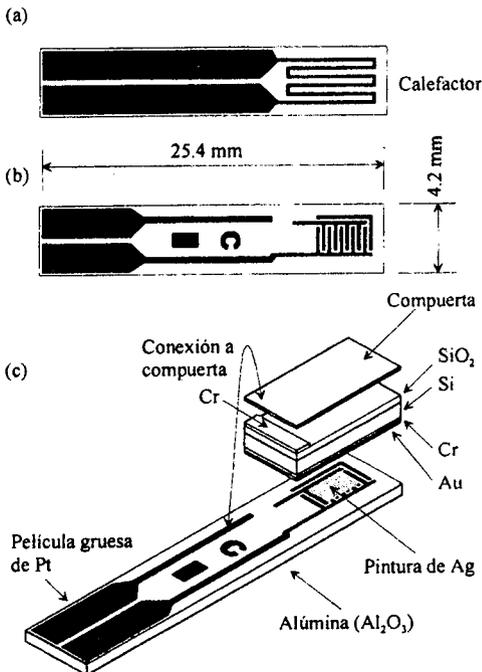


Fig. 4. a) Calefactor de película gruesa de Pt sobre sustrato de alúmina (dorso del sensor híbrido). b) Electrodo interdigital y terminales del sensor híbrido, una de cuyas conexiones al electrodo interdigital es removida con una fresa de diamante. c) Despiece esquemático que indica la ubicación de la pintura de plata que adhiere al dorso del capacitor MOS y del terminal bondeo.

Los dispositivos híbridos emplean un calefactor de Pt, de película gruesa depositado sobre alúmina, impreso de un lado del sustrato y de electrodos interdigitales del anverso (Fig. 4). Sobre los electrodos interdigitales, uno de cuyos contactos con los terminales se remueve, se adhiere al contraelectrodo del capacitor MOS con pintura de Ag, conectándose la compuerta al terminal restante mediante bondeo térmico.

II.4. Medición de dispositivos

Los sensores híbridos y con calefactor integrado se alojaron en una celda estanca de teflón, fijados a conectores adecuados para cada tipo de sensor, y concentraciones de H₂, entre 15 y 400 ppm en aire se suministraron, mediante un sistema automático de mezcla de gases, Motorola Banc du Test N°2. Este equipo controla el caudal de cada gas en la mezcla mediante caudalímetros máscicos programables, y mantiene un caudal total constante de 500 ml/min. Simultáneamente con la exposición a los gases, se midió la característica capacidad vs. tensión de los dispositivos, mediante un analizador de impedancias HP4194 A, operado a 1 MHz y con una tensión de barrido en continua de ± 10 V. Un scanner de 10 canales conmuta la medición de los distintos sensores, que están calentados a una temperatura de entre 150°C y 200°C (Fig. 5). El sistema de medición y las mezclas de gases se controlan en línea, mediante un programa codificado en LabView 4.0.

La sensibilidad de los capacitores MOS a los gases se manifiesta como un corrimiento en el eje de tensiones de la característica CV, que es directamente medido, para un valor de capacidad fijo, por el programa de adquisición.

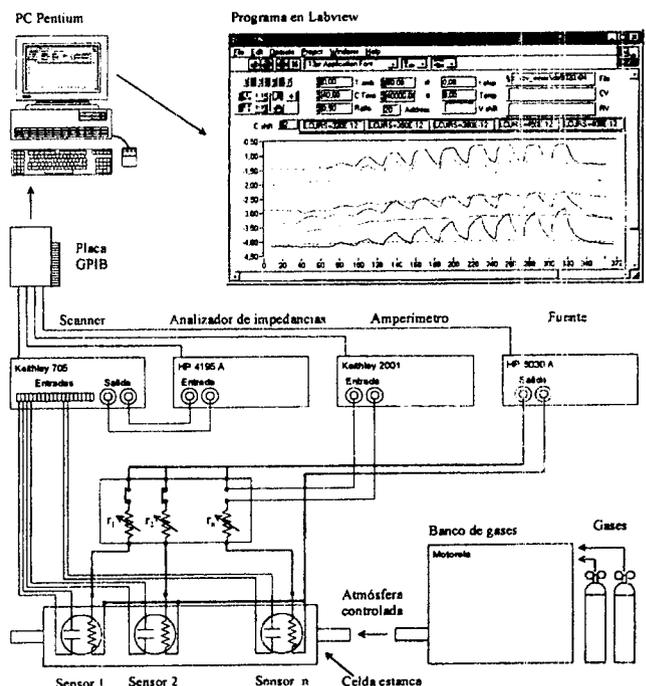


Fig. 5. Instrumentación para la caracterización de sensores MOS. En el diagrama se indican los instrumentos empleados y su vinculación con el programa de adquisición y control mediante una interfase GPIB.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

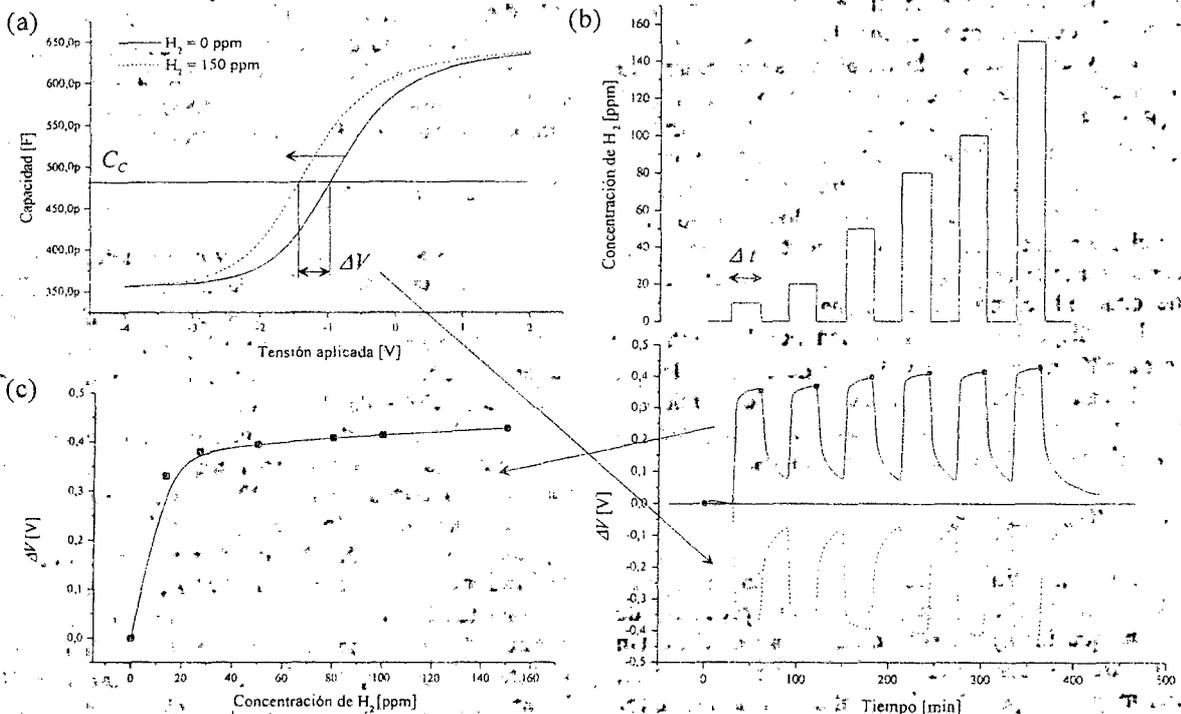


Fig. 6. a) Característica CV de un capacitor MOS tipo-n con compuerta de Pd, operado a 150°C en atmósfera de aire seco y su corrimiento expuesto a 150 ppm de H_2 . b) Respuesta en función del tiempo para distintas concentraciones de hidrógeno referidas a la atmósfera de base (gas de transporte). c) Respuesta del sensor con la concentración.

En la Fig. 6a se representan los corrimientos de la característica CV del dispositivo como función de cambios en la concentración de la atmósfera.

En presencia de hidrógeno, la tensión de banda plana del dispositivo se desplaza hacia tensiones negativas por ΔV , en función del cambio en la barrera de energía en la interfase metal-aislante, debida a la adsorción de hidrógeno atómico difundido desde la superficie de la compuerta⁸. ΔV , es la respuesta del sensor, que para un tiempo de exposición $\Delta t = 30$ min (Fig. 6b) es estacionaria y reversible en atmósfera de aire. En la Fig. 6c se representa la respuesta como función de la concentración para el sensor, obtenida del valor absoluto del corrimiento máximo para cada ciclo de exposición. Estos resultados corresponden a mediciones sobre oblea, a una temperatura de 150°C. En esta clase de dispositivo, con compuertas depositadas por DC magnetron sputtering, se obtienen corrimientos máximos de hasta 500 mV para 400 ppm de H_2 .

En el caso de los dispositivos con calefactor integrado se obtienen respuestas similares pero la característica CV, no es tan pura, como se observa en la Fig. 7 que releva el comportamiento del dispositivo con temperatura. En este caso, aparecen distorsiones en la forma de la curva CV, debida a la existencia de interfaces Au-Cr en el contacto de la compuerta y por la proximidad de los calefactores y cintas de bondeo.

Finalmente la Fig. 8 muestra la respuesta de un sensor híbrido con compuerta de Au, expuesto a NO_2 en aire. En este caso el corrimiento de la tensión de banda plana es hacia tensiones positivas, consistente con el carácter oxidante de la molécula de NO_2 y con difusión por borde de grano del gas, a la superficie del SiO_2 , donde modifica la barrera de energía metal-aislante⁴.

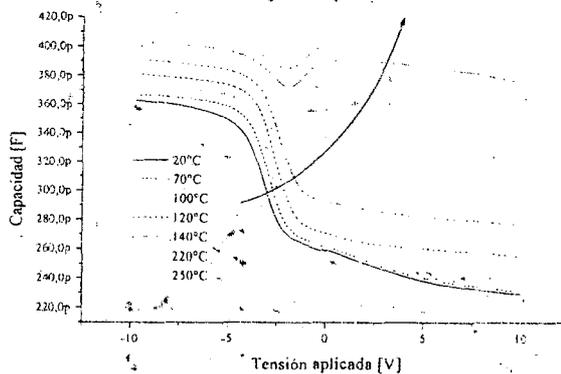


Fig. 7. Característica CV de un dispositivo con calefactor integrado, con compuerta de paladio de 50 nm de espesor, depositada a 20°C, a distintas temperaturas de operación, en un caudal de 500 ml/min de aire sintético.

En el caso de los sensores con calefactor integrado el nivel de ruido presente en la medida de ΔV , es de ~ 10 mV pp, mientras que para los dispositivos híbridos éste se reduce a la mitad, y el máximo corrimiento observado alcanza a los 650 mV para una concentración de NO_2 en aire de 200 ppm.

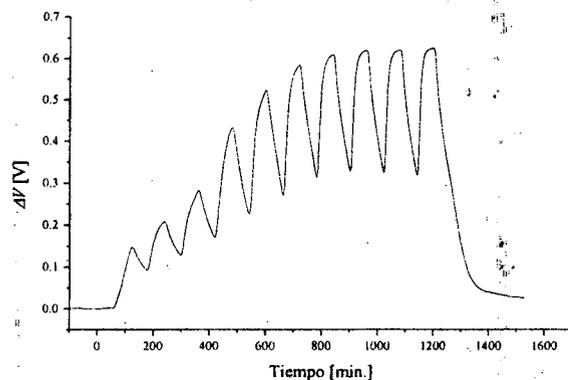


Fig. 8. Respuesta al NO_2 de un sensor híbrido con compuerta de Au de 50 nm de espesor operado a 180°C . El ciclado de NO_2 es ente 15 y 200 ppm en aire.

La respuesta con compuertas de Au es más lenta, aunque igualmente reversible en atmósfera de aire y la pureza de la característica CV es comparable con la medición sobre oblea, debido a la simplicidad del dispositivo. Los sensores híbridos son la solución óptima para la caracterización de compuertas para sensores de efecto de campo, ya que, a excepción de la mayor potencia de calefacción requerida, que no es limitante en la etapa de desarrollo, permiten obtener rápidamente sensores confiables y de características CV muy puras, aptos para mediciones prolongadas y ensayos simultáneos.

IV. REFERENCIAS

1. Göpel W., *Sensors and Actuators*, B52, (1998), 125.
2. Lundström, I., *Appl. Phys. Letters*, 26, 55-77, (1975).
3. Lundström, I., Shivaraman, M. S., Svensson, C., *J. Appl. Phys.*, 46, 3876-3881, (1975).
4. Filippini D., Weiß T., Aragón R., Weimar U., *Proceedings of Eurosensors XIV*, Copenhagen, August 2000, 749.
5. Yamamoto, N., y otros, *Surf. Sci.*, 92, 400-406, (1980).
6. Lundström, I., Söderberg, D., *Sensors and Actuators*, 2, 105-138, (1981-82).
7. Löfdahl M., Eriksson M., Filippini D., Lundström I., *Proceedings of IMCS 2000*, Basel, July 2000, 133.
8. Lundström I., *Sensors and Actuators*, B35-36, (1996), 11-19.

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA