



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 01023

(22) Data de depozit: 07.12.2009

(41) Data publicării cererii:  
30.08.2011 BOPI nr. 8/2011

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• BABARADA FLORIN, STR. PÂNCOTA  
NR. 9, BL. 11, SC. 2, AP.40, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• MANEA ELENA, ALEEA PRAVĂȚ NR. 6,  
BL. M2, SC. A, ET. 2, AP. 12, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• RAVARIU CRISTIAN,  
STR. IZVORUL CRIȘULUI NR.15, BL.A8,  
AP.83, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE FABRICAȚIE PE SILICIU A DISPOZITIVELOR  
PENTRU DETECȚIA ȘI CARACTERIZAREA MOLECULELOR  
BIOLOGICE ÎNCĂRCATE CU SARCINĂ ELECTRICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de fabricație pe siliciu a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, ce pot fi utilizate pentru realizarea unei game largi de măsurători chimice, biologice și biochimice, cu largi aplicații în sănătate, industrie și în alte domenii. Procedeu conform invenției constă în creșterea unui oxid (8) pe o placuetă de siliciu de tip p, care constituie un substrat (7) în care se deschid niște ferestre corespunzătoare unei arii active, cu ajutorul unei măști (1), și în care este crescut un oxid de siliciu prin care se face implantarea unor inele de izolare de tip P+, prin implantare cu ioni de bor în fotorezist (9), utilizând o mască (2), apoi se îndepărtează fotorezistul (9) și se redepune un alt strat de fotorezist (11), care se configurează cu o altă mască (3), denumită N+, pentru realizarea unor zone de drenă, respectiv, de sursă, prin care se dopeză substratul prin implantare cu ioni de fosfor (P), după care se îndepărtează fotorezistul (11) și se face redistribuirea impurităților inelelor de izolare de tip P+ și a drenelor, respectiv, surselor de tip N+, printr-un tratament termic în atmosferă oxidantă de oxigen și vapori de apă, apoi se deschid niște ferestre de poartă, cu ajutorul unei alte măști (4), prin care se va face implantarea de ajustare a tensiunii de prag a tranzistoarelor, cu ajutorul ionilor de fosfor (P), pentru formarea unui canal inițial, după care se redeschid ferestrele de grilă și se depune un strat dielectric de bioxid de titan, care este configurat și urmat de depunerea unui strat de

nitrură de siliciu, care va realiza izolarea structurilor de mediul biologic, pentru conectarea drenelor, surselor, porților și inelelor de izolare, se deschid niște ferestre de contact, cu ajutorul unei măști (5), și se depune o combinație de titan/aur, iar cu ajutorul unei alte măști (6) se configurează metalizarea.

Revendicări: 4  
Figuri: 5

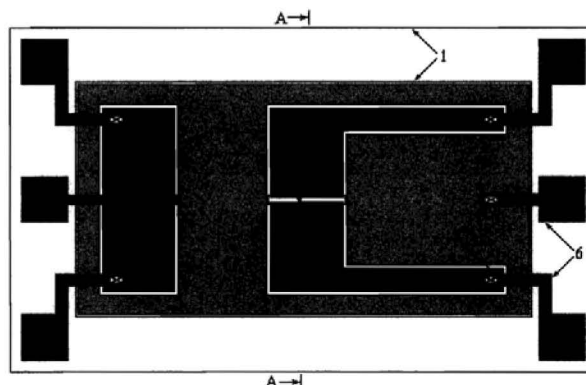


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE FABRICAȚIE PE SILICIU A DISPOZITIVELOR  
PENTRU DETECȚIA ȘI CARACTERIZAREA MOLECULELOR BIOLOGICE  
ÎNCARCATE CU SARCINĂ ELECTRICĂ

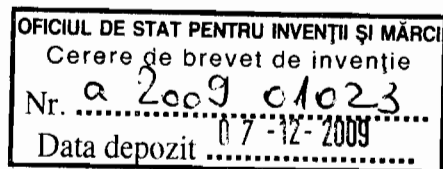
Invenția se referă la un procedeu de fabricație pe siliciu a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, care pot fi utilizate pentru realizarea unei game largi de măsurători chimice, biologice și biochimice cu largi aplicații în sănătate, industrie și alte domenii.

În scopul realizării dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică sunt cunoscute mai multe metode de realizare a biodetectorilor, respectiv detectorii chimici bazați pe fibre optice dezvoltati în jurul anilor 70, detectorii bazați pe măsurarea conductivității unui electrolit cu ajutorul unei punți Wheatstone în curent alternativ, detectorii amperometrici bazați pe măsurarea curentului reacțiilor chimice de oxidare sau reducere a speciilor electroactive și detectorii potențiometrici dintre care cei mai cunoscuți sunt electrozii ionoselectivi care măsoară diferența de potențial ce apare pe o membrană ionoselectivă și care este proporțională cu concentrația de ioni.

În ultimii ani au apărut detectorii bazați pe tranzistoarele de tip Metal Oxid Semiconductor-MOS, de tip Ion Selective Field Effect Transistor-IsFET, Enzime Field Effect Transistor-EnFET, ImunofET sau în general BioFET [1-4]. Principalul avantaj al acestui tip de detectori o constituie compatibilitatea cu tehnologia microelectronică fapt ce face să poată fi realizați la prețuri relativ mici și caracteristici bune și stabile.

Dezavantajele primei categorii de detectori este fragilitatea lor, prețul de fabricare relativ mare, necesitatea unei interfețe de măsură, rezistența de ieșire foarte mare și imposibilitatea integrării într-un sistem de măsură monolitic.

Dezavantajele celei de-a doua categorii constau în modificarea măsurătorilor în timp necesitând astfel calibrări periodice, sensibilitatea la forța ionică a soluției, dificultatea izolării zonei active a detectorului de restul dispozitivului fără afectarea performanțelor și optimizarea dificilă a utilizării substratului semiconductor datorită necesității integrării membranei ionoselective, precum și dificultatea integrării electrodului de referință.



Scopul invenției este găsirea unui procedeu care să asigure funcționarea detectorilor biologici cu un număr cât mai mic de calibrări fără să fie micșorată precizia măsurătorilor și stabilitatea acestora, creșterea sensibilității și stabilității dispozitivului de tip tranzistor MOS prin procesul tehnologic de fabricare și prin interfața electronică de măsură, optimizarea utilizării substratului de siliciu fără a îngreuna depunerea membranei ionoselective și utilizarea tehnologiilor de tip MEMS sau nanoelectronice pentru realizarea electrodului de referință sau a porții tranzistorului de detecție.

Procedeul de fabricație pe siliciu a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că elimină dezavantajul utilizării bioxidului de siliciu ca dielectric de poartă, plasat sub stratul de nitrură de siliciu utilizat pentru izolarea mediului biologic de restul dispozitivelor semiconductoare, prin înlocuirea acestui izolator de poartă cu materiale high-k care cresc capacitatea porții de a comanda sau modula curentul de drenă și reduc drastic curenții de pierderi prin aceste materiale fapt ce crește rezoluția măsurătorilor, stabilitatea și fiabilitatea dispozitivelor electronice din alcătuirea detectorului respectiv tranzistorul de comparare și tranzistorul detector [5]. Creșterea stabilității și fiabilității acestor dispozitive este obținută și prin realizarea unei zone active protejată cu un inel de izolare de tip P+, cu adâncimea joncțiunii mai mare ca cea a joncțiunilor de drenă și sursă [6].

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

-Permite îmbunătățirea parametrilor dispozitivelor semiconductoare utilizate respectiv a tranzistorului de comparare și a tranzistorului de detecție prin utilizarea celor mai avansate metode de realizare a dielectricului de poartă a tranzistoarelor MOS și de izolare a acestora fapt ce conduce la creșterea sensibilității, stabilității și fiabilității detectorului. Utilizarea dielectricilor de poartă de tip high-k conduce la creșterea capacității de comandă a porții măbind sensibilitatea detectorului și micșorează curenții de pierderi conducând la puteri foarte mici disipate de dispozitiv, fapt ce crește acuratețea măsurătorilor.

-Permite optimizarea utilizării substratului de siliciu prin integrarea pe același substrat și a tranzistorului de comparare astfel încât zona activă să nu fie aglomerată și să permită o depunere fără dificultăți a stratului ionoselectiv precum și o încapsulare ușoară.

-Permite micșorarea influenței variațiilor de temperatură prin realizarea tranzistorului comparator și a celui de detecție pe același substrat.

-Permite ca pornind de la structura de detecție de bază cu performanțe îmbunătățite, realizată cu primele 6 măști, să poată fi realizate mai multe variante de detectori utilizând tehnologiile MEMS sau cele nanoelectronice.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu figurile 1 până la 5 care reprezintă principalele etape tehnologice ale procedurii, conform invenției și anume: figura 1 prezintă etapa de proiect sau layout, figura 2 prezintă după etapa de definire a ariei active cu masca M1, notată în layoutul din figura 1 cu (1) și etapa de definire a inelelor de izolare de tip P+, cu ajutorul măști M2, notată în layoutul din figura 1 cu (2), figura 3 prezintă configurarea zonelor de drenă și sursă, masca M3, notată în layoutul din figura 1 cu (3), figura 4 prezintă etapa de implantare în canal pentru realizarea canalului inițial și ajustarea tensiunii de prag a tranzistorului cu masca M4, notată în layoutul din figura 1 cu (4) și figura 5 prezintă etapele de deschidere a contactelor cu ajutorul măștii M5 notată în layoutul din figura 1 cu (5), și cea de configurare a metalizării cu masca M6, notată în layoutul din figura 1 cu (6).

Procedul de fabricație pe siliciu, a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, conform invenției constă în creșterea unui oxid inițial de circa 700nm, notat în figurile 2, 3, 4 și 5 cu (8), pe plachete de siliciu de tip p, orientare <100> și rezistivitate  $7\div 9 \Omega\text{cm}$ , care constituie substratul notat în figurile 2, 3, 4 și 5 cu (7), în care se deschid ferestrele corespunzătoare ariei active cu ajutorul măști M1 denumită arie activă, în care este crescut un oxid de siliciu cu grosimea de 40nm prin care se va face implantarea inelelor de izolare de tip P+ prin implantare cu ioni de bor, notați în figura 2 cu (B). Delimitarea zonelor în care se face implantarea inelelor de izolare de tip P+ se face litografic, utilizând masca 2 denumită P+ pentru configurarea unui strat de fotorezist de tip AZ1514 depus cu grosimea de aproximativ  $1,6\mu\text{m}$  și notat în figura 2 cu (9). Implantarea inelelor de izolare de tip P+ se face cu ioni de bor la doza de  $8\cdot 10^{15}\text{at/cm}^2$  și energie de 120KeV, în ferestrele deschise în fotorezist și prin oxidul de siliciu cu grosimea de 40nm, conform cu figura 2. După îndepărtarea fotorezistului se redepune un strat de fotorezist cu grosimea de  $1,6\mu\text{m}$ , notat în figura 3 cu (11), care se configurează cu masca 3 denumită N+ pentru realizarea zonelor de drenă respectiv sursă ale tranzistoarelor prin care se dopează substratul prin implantare cu ioni de fosfor, notați în

figura 3 cu (P), la doza  $10^{16}$ at/cm<sup>2</sup> și energie 50KeV, prin același strat de oxid de siliciu cu grosimea de 40nm, conform cu figura 3. După îndepărtarea fotorezistului se face redistribuirea impurităților inelelor de izolare de tip P+ și ale drenelor respectiv surselor de tip N+ printr-un tratament termic în atmosferă oxidantă de oxigen și vapori de apă la temperatura de 1100°C, timp de aproximativ 100minute, adâncimea joncțiunilor de drenă și sursă devenind de aproximativ 2μm iar a inelelor de izolare de aproximativ 4μm, conform cu figura 4. Etapa următoare constă în deschiderea ferestrelor de poartă cu ajutorul măștii 4 denumită ajustare prag, în care va fi crescut un oxid de siliciu cu grosimea de 40nm prin care se va face implantarea de ajustare a tensiunii de prag a tranzistoarelor, aceasta realizându-se cu ioni de fosfor, notați în figura 4 cu (P), la doza de  $3,5 \cdot 10^{12}$ at/cm<sup>2</sup> și energie 50KeV, pentru formarea unui canal inițial cu adâncimea de aproximativ 200nm, conform cu figura 5. Se redeschid ferestrele de grilă și se depune un strat dielectric de bioxid de titan cu grosimea de 30nm care este configurat și este urmat de depunerea unui strat de nitrură de siliciu cu grosimea de aproximativ 80nm, care va realiza izolarea structurilor de mediul biologic. Pentru conectarea drenelor, surselor, porților și inelelor de izolare, se deschid ferestrele de contact cu ajutorul măștii 5 și se depune o combinație de titan/aur cu grosimea de 150nm titan respectiv 600nm aur. Cu ajutorul măștii 6 se configurează metalizarea și în acest moment realizarea structurii de bază este finalizată, figura 5. În funcție de aplicație structura de bază poate fi sensibilizată prin aplicarea unui strat ionoselectiv și utilizată împreună cu un electrod de referință de tip macroscopic în soluția mediu pentru măsură. Stratul sensibilizator precum policlorura de vinil PVC pentru ioni de potasiu, sodiu, amoniu și nitrat, trebuie să fie insolubil în soluția mediu și are contribuția finală la selectivitatea detectorului.

O altă posibilitate este integrarea electrodului de referință prin utilizarea tehnologiei MEMS pentru realizarea, de exemplu, a unei grile din aur suspendate pe un fir subțire de crom creând o structură în formă de T deasupra canalului tranzistorului detector, fapt ce contribuie la miniaturizarea detectorului, creșterea sensibilității și a stabilității măsurătorilor dar și la posibilitatea integrării într-un sistem monolitic.

O altă soluție de integrare a electrodului de referință utilizând tehnologiile nanoelectronice este ca pornind de la structura de bază să se depună nanotuburi de carbon orientate perpendicular pe canalul tranzistorului detector.

După realizarea tranzistorului detector utilizând tehnologiile MEMS sau cele nanoelectronice zona liberă a porții este sensibilizată cu substanțe selective la tipul de molecule vizate a fi detectate și caracterizate.

## Revendicări

1. Procedeu de fabricație pe siliciu, a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, caracterizat prin aceea că, în scopul detecției și caracterizării moleculelor biologice utilizează două dispozitive simetrice de tip tranzistoare nMOS cu canal inițial. Unul este un tranzistor clasic de tip nMOS cu canal inițial care este utilizat pentru comparare. Celălalt tranzistor denumit și detector este realizat ca structură de bază conform descrieri invenției cu primele 6 măști și poate avea grila realizată dintr-un electrod de referință plasat în soluția din zona canalului acestui tranzistor. O altă posibilitate de realizare a tranzistorului detector pornind de la structura de bază realizată cu primele 6 măști conform descrierii invenției, este ca utilizând tehnologiile MEMS să se realizeze depunerea și configurarea unui strat de crom/aur ca grilă a tranzistorului detector urmată de corodarea cromului de sub aurul de grilă până când grila tranzistorului detector devine de forma unui T. O altă posibilitate de realizare a tranzistorului detector este ca pornind de la structura de bază și utilizând tehnologiile nanoelectronice să se realizeze depunerea de nanotuburi de carbon orientate perpendicular pe canalul tranzistorului detector. După realizarea tranzistorului detector precum în variantele exemplificative prezentate anterior zona liberă a porții este sensibilizată cu substanțe selective la tipul de molecule vizate a fi detectate și caracterizate.

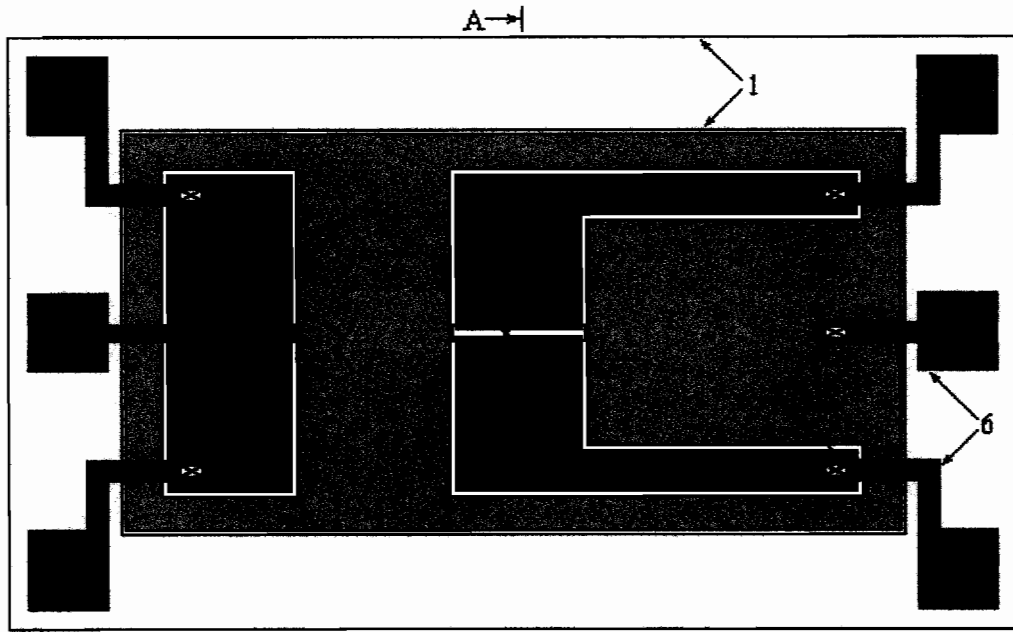
2. Procedeu de fabricație pe siliciu, a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, caracterizat prin aceea că, în scopul creșterii preciziei, rezoluției și scăderea influenței variațiilor de temperatură a măsurătorilor efectuate, tranzistorul de comparare și tranzistorul detector sunt realizate pe același substrat de siliciu, utilizând tehnologia de fabricare a circuitelor integrate, cu largi posibilități de miniaturizare și fabricare la costuri mici.

3. Procedeu de fabricație pe siliciu, a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, caracterizat prin aceea că, în scopul realizării unei capacități superioare a porții de comandă sau modulare a curentului de drenă, simultan cu scăderea drastică a curentului de pierderi al porții, datorat în special datorită componentei de tunelare, dielectricul de poartă a fost realizat cu o combinație de materiale high-k respectiv bioxidul de titan/nitruură din considerente legate de posibilitatea depunerii în condițiile specifice a dielectricului de poartă. Performanțe superioare de detecție și caracterizare

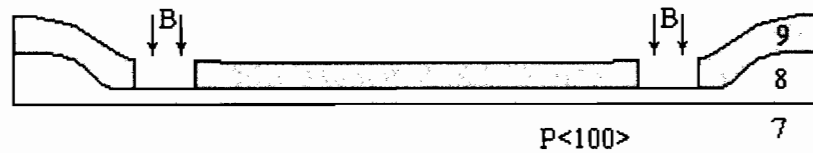
07-12-2009

se pot obține și prin utilizarea ca dielectric de poartă a altor materiale high-k precum  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{HfSiO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  și  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

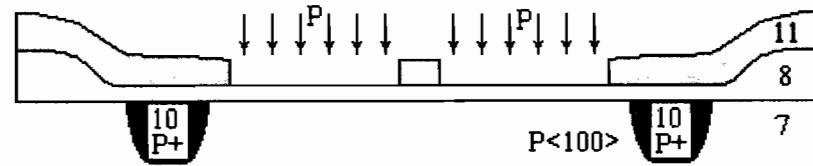
4. Procedeul de fabricație pe siliciu, a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, caracterizat prin aceea că, în scopul optimizării utilizării substratului de siliciu au fost realizate pe același substrat tranzistorul de comparare și tranzistorul detector astfel încât în jurul zonei de detecție să fie suficient spațiu pentru sensibilizare și izolare față de restul cipului.



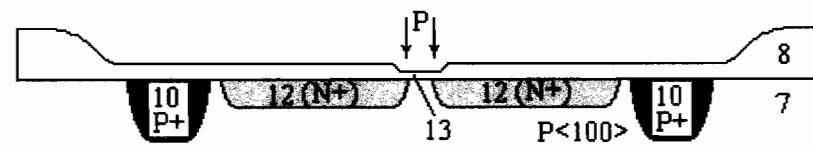
A →  
**Fig. 1. Layout detector.**



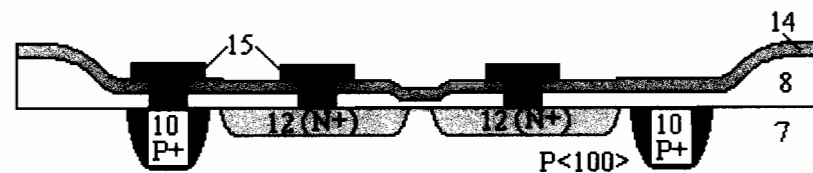
P<100> 7  
**Fig. 2. Implantare inel de izolare P+ (M2).**



10 P+ P<100> 11 7  
**Fig. 3. Implantare drena/sursă N+ (M3).**



10 P+ 12 (N+) 13 P<100> 8 7  
**Fig. 4. Implantare ajustare prag (M4).**



10 P+ 12 (N+) 15 P<100> 14 7  
**Fig. 5. Configurare contacte (M5) și configurare metal (M6).**