



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 01023**

(22) Data de depozit: **07.12.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27.11.2015** BOPI nr. **11/2015**

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

(73) Titular:
• **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, ET.4, AP.40, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MANEA ELENA, ALEEA PRAVĂȚ NR.6,
BL.M 2, SC.A, ET.2, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RAVARIU CRISTIAN,
STR.IZVORUL CRIȘULUI NR.15, BL.A 8,
AP.83, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 121575 B1; JPS 62225942 A;
US 2006/0246478 A1; GB 2236903 A;
US 2009/0066347 A1**

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



RO 126615 B1

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

5 Sunt cunoscute mai multe metode de realizare a dispozitivelor pentru detcția și
6 caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, respectiv, biodetectorii
7 chimici bazați pe fibre optice, dezvoltati în jurul anilor 70, detectorii bazați pe măsurarea
8 conductivității unui electrolit cu ajutorul unei punți Wheatstone în curent alternativ, detectorii
9 amperometrici bazați pe măsurarea curentului reacțiilor chimice de oxidare sau reducere a
10 speciilor electroactive și detectorii potențiometrici dintre care cei mai cunoscuți sunt electrozii
11 ionoselectivi care măsoară diferența de potențial ce apare pe o membrană ionoselectivă,
12 aceasta fiind proporțională cu concentrația de ioni.

13 În ultimii ani, au apărut detectorii bazați pe tranzistoarele de tip Metal Oxid
14 Semiconductor-MOS, care sunt dispozitive semiconductoare cu efect de câmp și mai sunt
15 denumite și MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). Ele sunt realizate
16 pornind de la un substrat semiconductor dopat p sau n, în care se realizează drena și sursa
17 prin dopare de tip n, pentru substrat dopat p, sau de tip p pentru substrat de tip n. Zona
18 dintre sursă și drenă se numește canal și deasupra acestuia se găsește oxidul și electrodul
19 de poartă astfel că efectul câmpului transversal canalului care apare prin aplicarea unei
20 tensiuni între electrodul de poartă și sursă, care este conectată la substrat, produce
21 modificarea conductivității canalului prin atragerea sau respingerea purtătorilor de sarcină
22 din canal. Astfel, curentul dintre drenă și sursă este controlat de tensiunea aplicată pe
23 poartă, dispozitivul fiind echivalentul unui generator de tensiune comandat de tensiunea
24 aplicată între poartă și sursă. Principalele variante de biodetectori bazați pe tranzistorii FET
25 sunt de tip Ion Selective Field Effect Transistor-IsFET, Enzyme Field Effect Transistor-EnFET,
26 ImunoFET sau în general BioFET [US 2009/0066347 A1, US 2007/0138028 A1,
27 US 2006/0246478 A1, US 2004/6803229 B2]. Principalul avantaj al acestui tip de detectori
28 o constituie compatibilitatea cu tehnologia microelectronică fapt ce face să poată fi realizați
29 la prețuri relativ mici și caracteristici bune și stabile.

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

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

38 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este găsirea unui procedeu care asigură
39 funcționarea detectorilor biologici cu un număr cât mai mic de calibrări, fără să fie micșorată
40 precizia măsurătorilor și stabilitatea acestora, creșterea sensibilității și stabilității dispozitivului
41 de tip tranzistor FET prin procesul tehnologic de fabricare și prin interfața electronică de
42 măsură, optimizarea utilizării substratului de siliciu fără a îngreuna depunerea membranei
43 ionoselective și utilizarea tehnologiilor de tip MEMS sau nanoelectronice pentru realizarea
44 electrodului de referință sau a porții tranzistorului de detecție.

45 Procedeu de fabricație pe siliciu a dispozitivelor pentru detcția și caracterizarea
46 moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, conform invenției, înlătură dezavantajele
47 de mai sus, prin aceea că elimină dezavantajul utilizării bioxidului de siliciu ca dielectric de
48 poartă, plasat sub stratul de nitru de siliciu utilizat pentru izolarea mediului biologic de
49 restul dispozitivelor semiconductoare, prin înlocuirea acestui izolator de poartă cu materiale
50 high-k care cresc capacitatea porții de a comanda sau modula curentul de drenă și reduc
51 drastic curentii de pierderi prin aceste materiale fapt ce crește rezoluția măsurătorilor,
52 stabilitatea și fiabilitatea dispozitivelor electronice din alcătuirea detectorului, respectiv

RO 126615 B1

tranzistorului de comparare și tranzistorului detector [F. Babarada, "Silicon Oxide and High-k Dielectrics Modelling and Simulation for advanced semiconductor devices", EMSS2009.]. Creșterea stabilității și fiabilității acestor dispozitive este obținută și prin realizarea unui zone active protejată cu un inel de izolare de tip P+, cu adâncimea joncțiunii mai mare ca cea a joncțiunilor de drena și sursă [F. Babarada, ..., "The Low Cost Multicrystalline Silicon Solar Cells", <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2009.08.009>].

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite îmbunătățirea parametrilor dispozitivelor semiconductoare FET 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 FET 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 fig. 1 până la 5, care reprezintă principalele etape tehnologice ale procedeului, conform invenției, și anume:

- fig. 1 (Layout detector) prezintă etapa de proiect sau layout al celor 6 măști suprapuse, iar fig. 2...5 prezintă secțiunea A-A prin tranzistorul detector din fig. 1 pe parcursul principalelor etape ale fluxului tehnologic;
- fig. 2 (Implantare inel de izolare P+ (M2)) reprezintă etapa de definire a ariei active cu masca M1, notată în layoutul din fig. 1 cu (1) în oxidul de siliciu (8) și etapa de definire a inelelor de izolare de tip P+, cu ajutorul măști M2, notată în fig. 1 cu (2);
- fig. 3 (Implantare drena/sursă N+ (M3)) prezintă configurarea zonelor de drena și sursă, masca M3, notată în layoutul din fig. 1 cu (3);
- fig. 4 (Implantare ajustare prag (M4)) prezintă etapa de implantare în canal pentru realizarea canalului inițial și ajustarea tensiunii de prag a tranzistorului cu masca M4, notată în layoutul din fig. 1 cu (4);
- fig. 5 (Configurare contacte (M5) și configurare metal (M6)) prezintă etapele de deschidere a contactelor în straturile de oxid inițial (8) și nitrură de siliciu (14), cu ajutorul măștii M5, notată în layoutul din fig. 1 cu (5), și cea de configurare a metalizării cu masca M6, notată în layoutul din fig. 1 cu (6).

Procedeul de fabricație pe siliciu, a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, are următoarele etape, conform invenției:

- pornește de la un substrat semiconductor sub formă de plachete de siliciu de tip p, cu orientare $\langle 100 \rangle$ și rezistivitate $7-9 \Omega\text{cm}$,
- se crește un oxid inițial de circa 700 nm, notat în fig. 2, 3, 4 și 5 cu **8**, pe placheta de siliciu de tip p, care constituie substratul notat în fig. 2, 3, 4 și 5 cu **7**, în care se deschid ferestrele corespunzătoare ariei active cu ajutorul măști M1, denumită arie activă,
- în aria activă este crescut un oxid de siliciu cu grosimea de 40 nm, prin care se va face implantarea inelelor de izolare de tip P+, notate în fig. 3, 4 și 5 cu **10** prin implantare cu ioni de bor, notați în fig. 2 cu **B**.

RO 126615 B1

1 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
3 AZI 514, de grosime de aproximativ 1,6 μm și notat în fig. 2 cu **9**.

5 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 120 KeV, în ferestrele deschise în fotorezist și prin oxidul de siliciu
cu grosimea de 40 nm, conform cu fig. 2.

7 După îndepărtarea fotorezistului, se redepune un strat de fotorezist cu grosimea de
1,6 μm , notat în fig. 3 cu **11**, în care se configurează cu masca **3**, denumită N+, fotorezistul
9 pentru realizarea zonelor de drenă, respectiv, sursă ale tranzistoarelor,

11 - prin ferestrele drenă, respectiv, sursă, ale tranzistoarelor, se dopează substratul prin
implantare cu ioni de fosfor, notați în fig. 3 cu **P**, la doza 10^{16}at/cm^2 și energie 50 KeV, prin
același strat de oxid de siliciu cu grosimea de 40 nm, conform cu fig. 3,

13 - după îndepărtarea fotorezistului, se face redistribuirea impurităților inelelor de
izolare de tip P+ și ale drenelor respectiv surselor de tip N+, notate în fig. 4 și 5 cu **12** printr-
15 un tratament termic în atmosferă oxidantă de oxigen și vapori de apă la temperatura de
1100°C, timp de aproximativ 100 min, adâncimea joncțiunilor de drenă și sursă devenind de
17 aproximativ 2 μm , iar a inelelor de izolare de aproximativ 4 μm , conform cu fig. 4.

19 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 40 nm prin
care se va face implantarea de ajustare a tensiunii de prag a tranzistoarelor, aceasta
21 realizându-se cu ioni de fosfor, notați în fig. 4 cu **P**, la doza de $3,5 \dots 10^{12} \text{at/cm}^2$ și energie
50 KeV, pentru formarea unui canal inițial cu adâncimea de aproximativ 200 nm, conform cu
23 fig. 4.

25 Se redeschid ferestrele de grilă și se depune un strat dielectric de bioxid de titan **13**
cu grosimea de 30 nm, care este configurat și este urmat de depunerea unui strat de nitru
de siliciu **14** cu grosimea de aproximativ 80 nm, care va izola structurile de mediul biologic.

27 Pentru conectarea drenelor, surselor, porțiilor și inelelor de izolare, se deschid
ferestrele de contact cu ajutorul măștii **5** în straturile **8** și **14** și se depune o combinație de
29 titan/aur **15** cu grosimea de 150 nm titan, respectiv, 600 nm aur.

31 Cu ajutorul măștii **6**, se configurează metalizarea și în acest moment realizarea
structurii de bază este finalizată, fig. 5.

33 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
35 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.

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

43 O altă soluție de integrare a electrozului de referință, utilizând tehnologiile nano-
electronice, este ca, pornind de la structura de bază, să se depună nanotuburi de carbon
orientate perpendicular pe canalul tranzistorului detector.

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

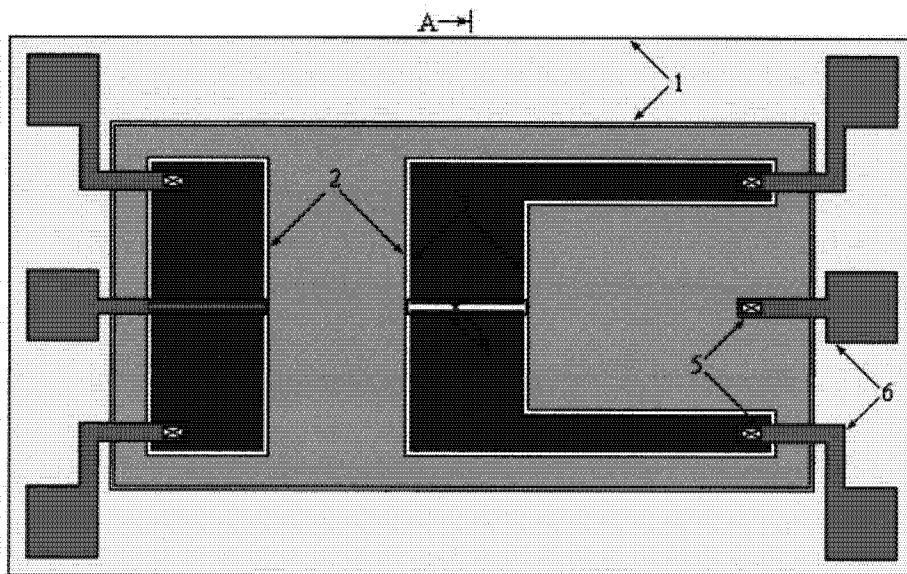
RO 126615 B1

Revendicare

1

Procedeu de fabricație pe siliciu a dispozitivelor pentru detecția și caracterizarea
moleculelor biologice încărcate cu sarcină electrică, **caracterizat prin aceea că**, pe o
plachetă de siliciu de tip p, care constituie substratul (7), se crește un oxid inițial (8), în care
se deschid ferestrele corespunzătoare ariei active, cu ajutorul măștii (1) în care este crescut
un oxid de siliciu subțire prin care se face implantarea unor inele de izolare de tip P+, prin
implantare cu ioni de bor (B) prin ferestrele deschise în fotorezistul (9), utilizând masca (2)
P+, apoi se îndepărtează fotorezistul (9) și se redepune un alt strat de fotorezist (11), care
se configurează cu masca (3) N+, pentru realizarea unor zone de drenă, respectiv, de sursă,
prin care se dopează 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 ferestrele de poartă, cu ajutorul
măștii (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, urmat de depunerea unui
strat de nitrură de siliciu, care va realiza izolarea structurilor de mediul biologic, apoi pentru
conectarea drenelor, surselor, porților și inelelor de izolare, deschizându-se niște ferestre de
contact, cu ajutorul măștii (5) și se depune o combinație de titan/aur, iar cu ajutorul măștii (6)
se configurează metalizarea.

21



A→|

Fig. 1

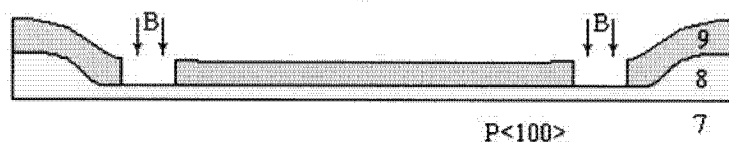


Fig. 2

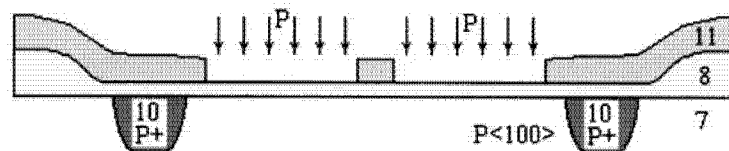


Fig. 3

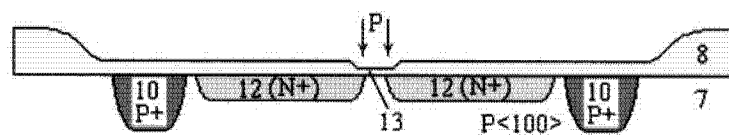


Fig. 4

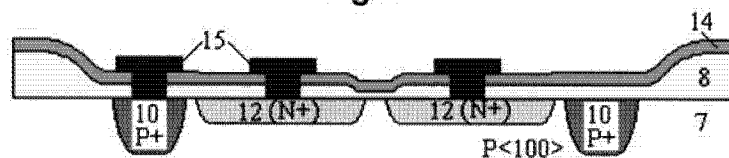


Fig. 5

