

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA  
*SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO***

**TÍTULO DE LA TESIS:  
APLICACIÓN DE ESTRUCTURAS MICRO-ELECTRO-  
MECÁNICAS (MEM'S) CON TECNOLOGÍA CMOS, PARA  
SENSORES DE PARÁMETROS FÍSICOS**

**QUE PRESENTA  
M. C. JOSÉ LUIS GONZÁLEZ VIDAL\***

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA ELÉCTRICA**

**ASESOR  
DR. ALFREDO REYES BARRANCA**

**\*BECARIO PROMEP**

---

---

# Introducción

La necesidad de conocer y saber cómo se comportan el medio ambiente y los sistemas desarrollados por el hombre, nos ha llevado al uso de transductores y sensores, los cuales extraen información del ambiente y entregan una señal o respuesta que se puede cuantificar; con la utilización de sensores y actuadores en sistemas de control, se permite la manipulación de ciertas variables para que estos trabajen de manera eficiente. Aunado a la rápida evolución que ha tenido la industria electrónica y a la reducción en sus dimensiones, se ha convertido en prioridad, el diseño de dispositivos pequeños y eficientes que funcionen con la menor cantidad de energía posible. Debido a la necesidad de ahorro en el consumo de energía y a la razón costo-desempeño, los diseños micro y nanoelectrónicos representan una opción que se ajustan a esta tendencia [I.1- I.3].

Dentro de la microelectrónica, se han desarrollado los sistemas micro-electro-mecánicos o ***MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems)***, o microsistemas. Un microsistema se puede definir como un sistema de ingeniería que contiene componentes MEMS, diseñados para realizar una función específica, dentro de la ingeniería. Según Madou [I.4], un microsistema incluye tres componentes mayores, que son: *microsensores, actuadores y unidades de procesamiento*. Como una consecuencia del conocimiento desarrollado y aplicado a las necesidades actuales, los MEMS utilizan los principios de fabricación de los circuitos integrados electrónicos o microelectrónica y han aprovechado sus altas velocidades de desempeño, miniaturización, capacidad de acondicionamiento y procesamiento de señal, a bajo costo. Los MEMS han cobrado mucho auge en la última década. El micromaquinado del sustrato de silicio ha sido una técnica muy útil para la fabricación de elementos micromecánicos, aunando a la necesidad de diseñar mejores dispositivos y de mejorar su desempeño, lo que ha motivado el desarrollo de nuevas técnicas y conceptos. Es así entonces que se han

desarrollado dos metodologías: *micromaquinado volumétrico* y *micromaquinado superficial*.

Haciendo una breve descripción del surgimiento y de la evolución de los MEMS, se puede decir que el primer trabajo de grabado o ataque isotrópico al silicio se reportó a principios de los 60's para la fabricación de un transistor. La creación del concepto de capa de sacrificio fue demostrado por primera vez por Nathanson y Wickstrom en 1965 [I.5- I.6]. Posteriormente, Finne y Klein en 1967 y Price en 1973, reportaron ataques anisotrópicos al silicio [I.5- I.8]. Para 1982, la utilización de partes micromecánicas eran frecuentemente requeridas en la fabricación de sensores de presión y de trampolines para su aplicación en acelerómetros, las cuales se fabricaban por ataques a áreas del sustrato de silicio, de aquí se dio lugar a la utilización del término de "*micromaquinado*". Para 1985, utilizando la técnica de la capa de sacrificio de Nathanson y Wickstrom, surge el concepto de "*superficie micromaquinada*". El micromaquinado se ha usado para fabricar una gran variedad de microestructuras, tales como, diafragmas, vigas, estructuras suspendidas, microfosos, obtenidas ya sea mediante micromaquinado volumétrico o micromaquinado superficial. En un principio, las estructuras estuvieron limitadas a movimientos causados por pequeñas deformaciones y estuvieron físicamente unidas al sustrato. En la actualidad, las técnicas de grabado se han perfeccionado y las aplicaciones también se han extendido a micromotores, microengranes, acelerómetros, micromembranas, microsensores, etc.

El interés del trabajo reportado en este manuscrito se enfoca específicamente hacia los microsensores, los cuales funcionan con los mismos principios de los sensores discretos, pero con la característica que lo hacen en el rango de las micras. El desarrollo de microsensores, frecuentemente requiere de partes micromaquinadas (diafragmas, membranas o vigas flotantes), las cuales son fabricadas por medio de ataques selectivos del sustrato de silicio, dejando sólo la geometría deseada [I.2-I.10]. Los microsensores generalmente están hechos a base de películas delgadas, p. e. películas sensoras de gases a partir de un óxido

---

semiconductor. En este caso se utilizaron películas delgadas de óxido de zinc (ZnO), debido a que éste es muy sensible a la presencia o variación de la concentración de gases reductores, y además, su sensibilidad se mejora sustancialmente cuando se le incorporan metales como catalizadores, tales como cobre, cromo, galio, platino y paladio. Otra de las ventajas de las películas delgadas de ZnO, es que son muy fáciles de depositar, ya sea por la técnica de rocío químico o por sol-gel, siendo éste último muy barato. Además, el grabado de las películas delgadas de ZnO es muy sencillo. Algunas desventajas son las siguientes: son películas con espesores muy irregulares, se oxidan muy rápidamente con el oxígeno atmosférico de tal forma que es muy difícil controlar dicha oxidación y se tienen que calentar para llevar a cabo el proceso de desorción de oxígeno. Por su principio de funcionamiento, también se les conoce como películas sensoras resistivas, debido a la variación de sus propiedades eléctricas, en este caso su resistencia superficial, en presencia de un gas reductor. También se les conoce como películas sensoras químicas por la reacción química al momento de la oxidación de su superficie y por la desorción de oxígeno en presencia de un gas reductor [1.10].

### ***MEMS en México.***

A la fecha, en México se está dando apoyo para el desarrollo de laboratorios de desarrollo (diseño y fabricación) de MEMS, por parte de la Secretaría de Economía, la Fundación México-Estados Unidos para la Ciencia (FUMEC) y múltiples instituciones como el INAOE, CINVESTAV, Universidad Veracruzana y el Tecnológico de Monterrey, entre otras.

## ***Acerca de este trabajo.***

En este trabajo se utilizaron los principios de la microelectrónica para realizar el micromaquinado de una microestructura (MEMS) en un sustrato de silicio tipo p orientación <100> y de los sensores de gases de película delgada de un óxido semiconductor [I.6- I.9], para el diseño y fabricación de un microsensar de gas de ZnO, en una microestructura suspendida sobre un microfoso. Esta consiste en una membrana sostenida por cuatro puentes en forma de cruz; tanto la membrana como los puentes están hechos de tres capas de SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub> en forma de sándwich; encima de la membrana se encuentra un microcalefactor (MH) de polisilicio (poli1) y una microplaca caliente (MHP), también de polisilicio (poli2), separados por una capa de SiO<sub>2</sub>; y finalmente, encima de la microplaca caliente, se encuentra una película sensora de ZnO. Dicha película sensora está en contacto con la microplaca caliente por medio de una ventana de 70x70 μm<sup>2</sup> [I.11- I.16]. La MHP se extiende para formar la compuerta flotante de un transistor NMOS (FGMOS) [I.17- I.20]. La desorción del oxígeno superficial del sistema de la película delgada de ZnO-compuerta flotante (poli2), en función de la variación de la concentración de un gas reductor, tal como el monóxido de carbono (CO), provocará una variación en la concentración de electrones superficiales, con lo que al aplicar una polarización apropiada a la compuerta de control del FGMOS, se podrá tener una lectura novedosa para el funcionamiento de éste último.

El diseño fue realizado con los programas de diseño electrónico LAsI6 y 7 y con el L-Edit V8 y V11 de Tanner EDA. Las películas sensoras fueron depositadas, grabadas y caracterizadas en la Sección de Electrónica del Estado Sólido del Departamento de Ingeniería Eléctrica del CINVESTAV-IPN, en México D. F., el micromaquinado y la fabricación de los microcalefactores, microplacas y FGMOS fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Microelectrónica del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, en Tonanzintla, Puebla.

---

## ***Contenido de los capítulos de esta tesis.***

### ***Capítulo 1, Tipos de MEMs.***

En este capítulo se describe la historia y evolución que han tenido los MEMS, donde se mencionan los primeros experimentos, en los cuales se utiliza un material que se elimina por medio de un grabado, y que a la postre se convertiría en la capa de sacrificio. También se menciona la evolución de los términos de micromaquinado, de superficie micromaquinada y microestructura, los cuales fueron utilizándose hasta llegar a la creación de los términos MEMS y microsistemas. Como es bien sabido, las aplicaciones de los MEMS en los microsensores y micro actuadores cada día se incrementa.

### ***Capítulo 2, Tipos de sensores.***

Se describen las características de los sensores y la historia, desde que Wagner y Hauffe, en los años 30 de siglo pasado, observaron que se alteraban las propiedades físicas de los semiconductores cuando interactuaban con algunas especies gaseosas, hasta que Taguchi y Seiyama aplicaron estos fenómenos con fines prácticos para la detección de gases. También se describen los fenómenos de adsorción-desorción de especies oxidantes y reductoras, las cuales, se llevan a cabo en la interfaz aire-superficie del semiconductor.

### ***Capítulo 3, Depósito y medición de las películas sensoras de ZnO, ZnO-Cu, ZnO-Cr.***

En este capítulo se describe el estudio minucioso del efecto que tienen los metales cobre y cromo como catalizadores en películas delgadas de ZnO, así como el

incremento de la sensibilidad de las películas ZnO-Cu y ZnO-Cr. Las películas delgadas de ZnO puras e impurificadas fueron depositadas por la técnica de rocío químico.

#### ***Capítulo 4, Fabricación y caracterización de microsensores de ZnO-Ga.***

En este capítulo se describen la fabricación y caracterización de cuatro microsensores con diferentes áreas, a base de películas delgadas de ZnO impurificadas con Ga (ZnO-Ga). Este experimento se realizó con dos propósitos: el primero, determinar las cualidades de galio como catalizador en películas de ZnO, y el segundo, determinar el comportamiento de las películas delgadas de ZnO-Ga en áreas reducidas.

#### ***Capítulo 5, Microcalefactor y microplaca caliente de polisilicio sobre una membrana y un microfoso.***

En este capítulo se describen las estructuras de prueba de un microcalefactor y una microplaca caliente, ambos de polisilicio, sobre una membrana y un microfoso, así como su caracterización para determinar el coeficiente de resistencia térmica (TCR) del microcalefactor y la microplaca caliente, además de su simulación con el programa Coventor.

#### ***Capítulo 6, Diseño del microsensor de gases con un transistor de compuerta flotante.***

---

En este capítulo se describe el diseño completo de un microsensor de gas basado en una película sensora de ZnO, con un transistor NMOS con compuerta flotante, sobre un microfosfo. La película de ZnO fue depositada por el método de sol-gel. También se describe la caracterización eléctrica de estructuras de prueba del microsensor, esto con el objetivo de determinar las propiedades de contacto entre el polisilicio de la microplaca caliente (MHP) y la película sensora.

### ***Capítulo 7, Conclusiones.***

Finalmente, en este capítulo se presentan las conclusiones generales del trabajo desarrollado, así como recomendaciones y sugerencias para continuar con esta línea de investigación, en particular para el microsensor de gases empleando un transistor MOS de compuerta flotante, *FGMOS*.

## **Bibliografía.**

- I.1. S. D. Centuria, *Microsystem Design*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- I.2. H. Guckel, "Micromechanisms", *Philosophical Transactions of the Royal Society: Physical Sciences and Engineering, Series A*, Issue no. 1703, 15 de diciembre de 1995, pp. 355-366.S. D. Centuria, *Microsystem Design*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- I.3. S. M. Sze, *Semiconductor sensors*, Ed. John Wiley & Sons, Inc. pp. 384
- I.4. Tai-Ran Hsu, *MEMS and Microsystems*, Ed. McGraw-Hill, 2002.
- I.5. H. C. Nathanson and R. A. Wickstrom, "A resonant-gate silicon surface transistor with high Q band pass properties", *Appl. Phys. Lett.*, 7 (1965) 84-86.
- I.6. R. T. Howe, "Surface Micromachining for Microsensor and Microactuators", *J. Vac. Sci. Technol.*, 16 (1988) 1809-1813.
- I.7. R. M. Finne and D.L. Klein, "A Water-amine-complexing Agent System for Etching Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967), septiembre 1967, 965-970.
- I.8. J. B. Price, "Anisotropic etching of silicon with KOH-H<sub>2</sub>O-isopropyl alcohol," in *Semiconductor Silicon*, Electrochem. Soc. Symposium (1973).
- I.9. S. Roy Morrison, "Semiconductor Gas Sensors", *Sensor and Actuators*, 2 (1982) 329-341.
- I.10. G. Heiland, "Homogeneous Semiconducting Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 2 (1982), 343-361.
- I.11. P. Ciureanu and S. Middelhoek, *Thin Films Resistive Sensors*, Institute of Physics Publishing, 1992. diciembre 2002, pp 644-654.
- I.12. John S. Suehle, Richard E. Cavicchi, Michael Gaitan, and Steve Semancik, "Tin Oxide Gas Sensor Fabricated Using CMOS Micro-Hotplates and in Situ Processing", *IEEE Electron Devices Letters*, Vol. 14, N° 3, marzo 1993, pp 118-120.

- 
- I.13. M. Parameswaran, Alexander M. Robinson, David L. Blackburn, Michael Gaitan and Jon Geinst, "Micromachined Thermal Radiation Emitter from a Commercial CMOS Process", *IEEE Electron Devices Letters*, Vol. 12, N° 2, febrero 1991, pp 57-59.
- I.14. Nim H. Tea et all. "Hybrid Postprocessing Etching for CMOS-Compatible MEMS", *Journal Of Microelectromechanical Systems*, Vol. 6 N° 4, diciembre 1997, pp 363-372.
- I.15. J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, M. de la L. Olvera, Arturo Maldonado y Wilfrido Calleja-Arriaga, "Gas Microsensing System with a FG MOS on a MEM Structure", *Proceedings of SPIE*, Vol. 5836, 2005, 247-254.
- I.16. J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja Arriaga, "Technological processes for Micro-Heater and Micro-Hot-Plate in the implementation of a MEM gas sensor", *2nd International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE) and XI Conference on Electrical Engineering (CIE 2005)*, Mexico City, Mexico. September 7-9, 2005, pp. 440-443.
- I.17. Samuel Tann Wang, "On the I-V Characteristics of Floating-Gate MOS Transistors", *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol ED.-26, N° 9, septiembre 1979. 1292-1294.
- I.18. R.K. Ellis, "Fowler-Nordheim EmisiOn from Non-planar Surfaces", *IEEE Electron Devices*, Vol. EDL-3, N° 11, noviembre 1982, 330-332.
- I.19. Nick Yu-Min Shen, Zengatao Liu, Chungo Lee, Bradley A. Minch y Edwin Chih-Chuan Kan, "Charge-Based Chemical Sensors: A Neuromorphic Approach With Chemoreceptive Neuron MOS (C\_MOS) Transistors", *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol 50, N° 10, octubre 2003, 2171-2178.
- I.20. Nick Y. Shen, Zengtao Liu, Blake C. Jacquot, Bradley A. Minch, Edwin C. Kan, "Integration of chemical sensing and electrowetting actuation on chemoreceptive neuron MOS (C\_MOS) transistors", *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 35–43

---

**OBJETIVO:**

**COMPRENDER Y ADOPTAR LA TÉCNICA DE DISEÑO DE MEMS APROVECHANDO LA TECNOLOGÍA DE FÁBRICAS DE SILICIO Y LAS HERRAMIENTAS EMPLEADAS PARA DISEÑO DE CIRCUITOS INTEGRADOS, CON EL PROPÓSITO DE IMPLEMENTAR UN MICROSENSOR DE GASES EN UNA MICROESTRUCTURA MICROMAQUINADA, ACOPLANDO EL ELEMENTO SENSOR A UN TRANSISTOR MOS DE COMPUERTA FLOTANTE.**

---

# Capítulo 1

## Tipos de MEMS.

### ***1.1 Introducción.***

En este capítulo se abordarán los diferentes tipos de microestructuras, describiendo brevemente cómo fue su origen y su desarrollo, mostrando algunos de los resultados que se pueden encontrar en la literatura y de forma comercial. Para ubicar este capítulo en el contexto del trabajo, se habrá de mencionar que la propuesta es la realización de un sensor de gas, con lectura a través de un transistor MOS de compuerta flotante, FGMOS. Este sistema presenta una incompatibilidad establecida por los requisitos de temperatura de funcionamiento: el sensor requiere trabajar en un rango de temperatura de entre 200 °C y 300 °C, mientras que el transistor FGMOS deberá operar a temperaturas no mayores de 85 °C para no perder sus propiedades eléctricas comunes. Esta incompatibilidad se resuelve aislando térmicamente a la membrana que contiene a la película sensora, mediante un grabado de silicio que se logra empleando la tecnología típica de los dispositivos MEM. Tomando esto en cuenta, es que se habrá de hacer el diseño del sistema aquí reportado, con lo que se demuestra la factibilidad de integración de dispositivos MEM con dispositivos microelectrónicos.

---

## **1.2 Antecedentes de los MEMS.**

El término *MEMS* fue acuñado alrededor de 1987, cuando fueron llevados a cabo una serie de tres talleres sobre micro dinámica y MEMS en la ciudad de Salt Lake y en Hyannis, Massachussets en julio y noviembre de 1987 respectivamente y en Princeton, Nueva Jersey en enero de 1988, iniciándose así la era de los microdispositivos. A partir de este momento, la microelectrónica ha servido de plataforma de esta nueva tecnología, con la cual se pueden desarrollar nuevas aplicaciones, aunque en Europa se les conoce como microsistemas [1.1-1.4].

El desarrollo de los MEMS ha sido vertiginoso en los últimos 5 años, aunque son conocidos desde la década de los 60's. Es en esta década cuando su explotación y auge comenzó a tomar mayor fuerza, de hecho en el año 2001 había en Internet muy poca información y eran contados los sitios con información. En la actualidad, la mayoría de las Universidades y Centros de Investigación están invirtiendo en el desarrollo de microsistemas, además de que existen un sinnúmero de empresas que ofrecen servicios de fabricación. Para adentrarnos un poco, debemos recordar que los MEMS se componen de microsensores y/o microactuadores, más circuitos de procesamiento, típicamente un microprocesador. Su operación en muchos casos mejora su contraparte macro, con similares principios de funcionamiento y con las características de buen desempeño, poco peso, bajo costo, reducción considerable de dimensiones y lo más importante, menor consumo de energía. Una propiedad favorable es que los MEMS se manufacturan con la misma tecnología de fabricación de los circuitos integrados electrónicos CMOS, lo cual proporciona una herramienta poderosa para la fabricación en serie y miniaturización de microsistemas. En su descripción más amplia, los MEMS ó Microsistemas proporcionan la capacidad de integrar diversos sensores junto con circuitos electrónicos dentro de un mismo circuito integrado, dando lugar a sistemas de lazo cerrado, evitando así el ensamble de sistemas discretos convencionales. En el mismo sentido, han sido desarrollados muchos campos de los microactuadores, con diversas aplicaciones tales como navegación inercial,

análisis bioquímico, micromanipulación, diversos tipos de pantallas, microespejos para acoplamiento de fibra óptica, actuadores para bolsas de aire automotrices y sistemas de micro fluidos [1.1-1.4].

Es importante mencionar que como en toda metodología, los MEMS también tienen limitantes, esto es, no todos los sistemas son susceptibles a ser miniaturizados, debido a que sería impráctico, por ejemplo, escalar a un automóvil; aunque se pretende que los MEMS sean incorporados a sistemas macroscópicos convencionales [1.4-1.6].

En 1965, Nathanson y Wickstrom presentaron el concepto de micromaquinado utilizando una capa estructural y una capa de sacrificio [1.7], donde una solución de ataque selectivo elimina el material de sacrificio y no graba al material estructural, esto se conoce como liberación (*release*). Pero no fue sino hasta 1985 cuando se aplicó este concepto de micromaquinado, dando lugar a estructuras micromaquinadas, donde el sustrato de silicio es usado principalmente como soporte mecánico, sobre el cual, los elementos micromaquinados son fabricados. En la figura 1.1 se observa el empleo de dos películas, una de sacrificio y una estructural, donde primero se deposita el material de sacrificio (Fig. 1.1a), después se deposita el material estructural (Fig. 1.1b), posteriormente se realiza un proceso de grabado del material estructural para formar el trampolín, sin eliminar el material de sacrificio (Fig. 1.1c y d), y finalmente se elimina (por medio de un grabado) el material de la capa de sacrificio quedando el trampolín que se observa en las figuras 1.1e y 1.1f [1.6-1.8].

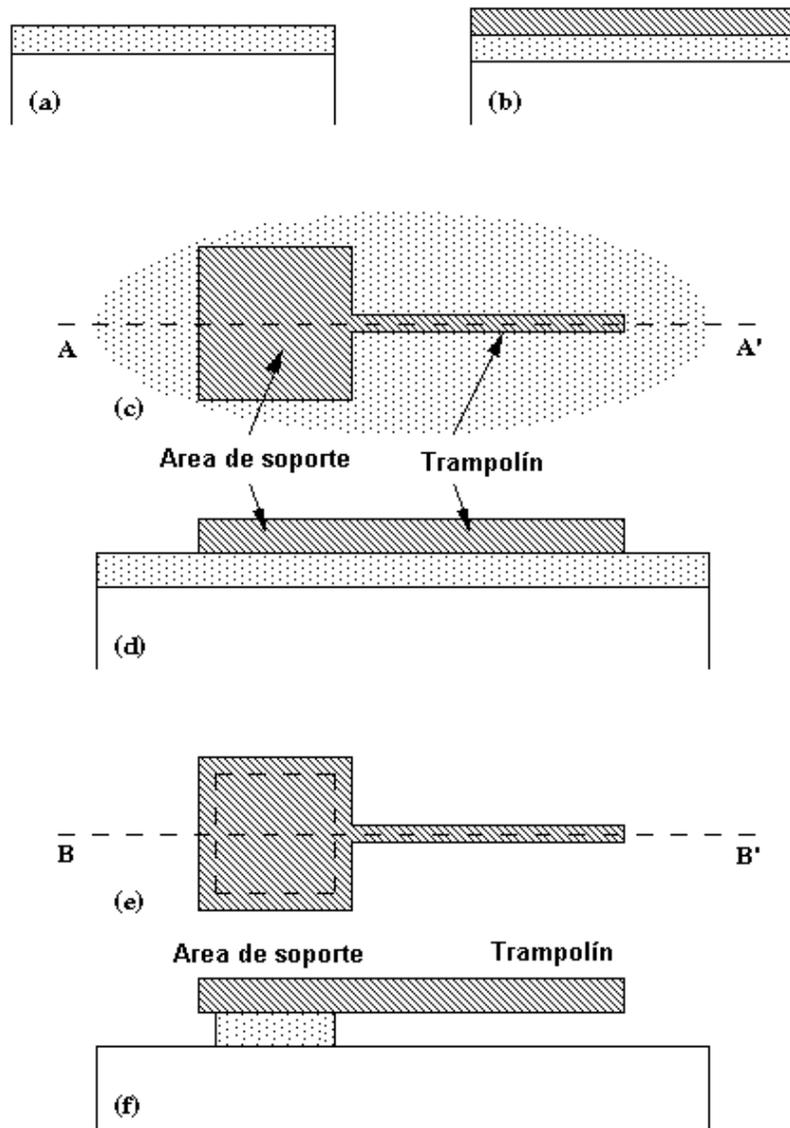
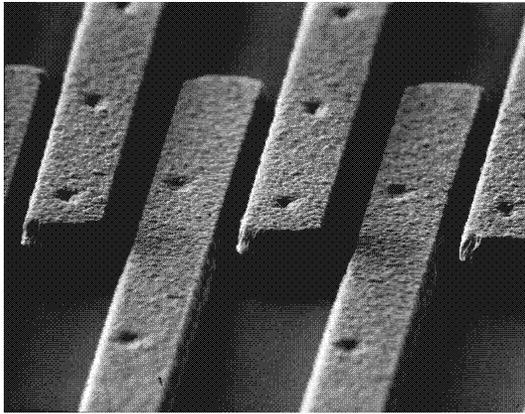
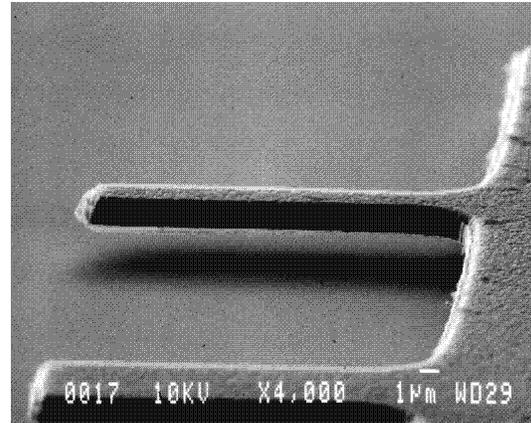


Figura 1.1 Presentación esquemática de una superficie micromaquinada, a) Depósito de la capa de sacrificio, b) Depósito del material estructural, c) vista superior del área grabada, d) Corte seccional A-A' de la estructura completa, e y f) Vista superior y lateral B-B' de la micro estructura.

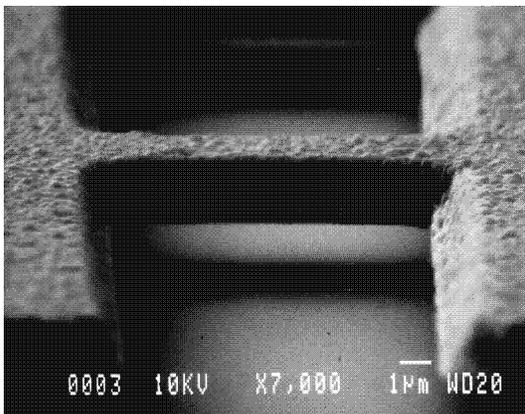
En la figura 1.2 se presentan cuatro ejemplos de micro trampolines, donde se aprecia la separación que tiene el material estructural de la superficie. Como se puede observar, los grabados con diferentes geometrías alcanzados a la fecha y que han sido reportados, son de muy buena calidad. Estas microestructuras tienen aplicación en resonadores, formados por peines con estructuras de trampolines intercalados [1.6].



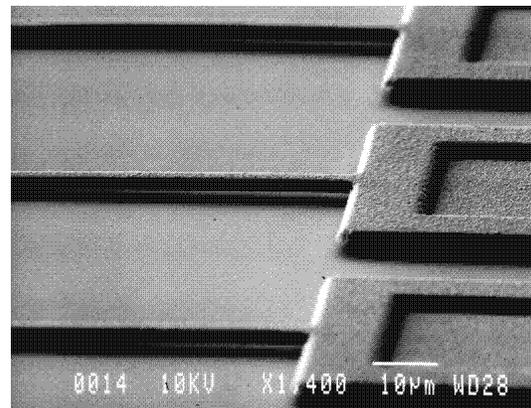
a)



b)



c)

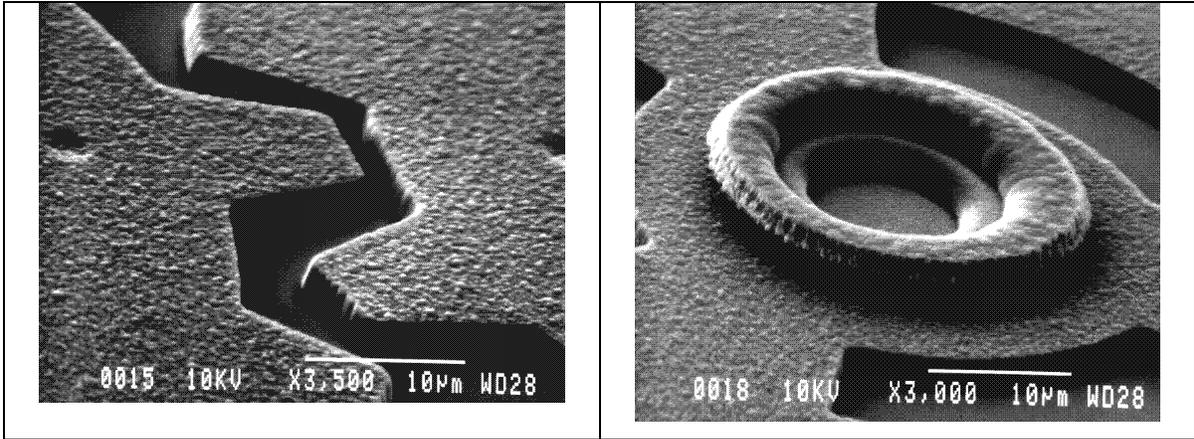


d)

Figura 1.2 Microfotografías de trampolines con diferentes dimensiones.

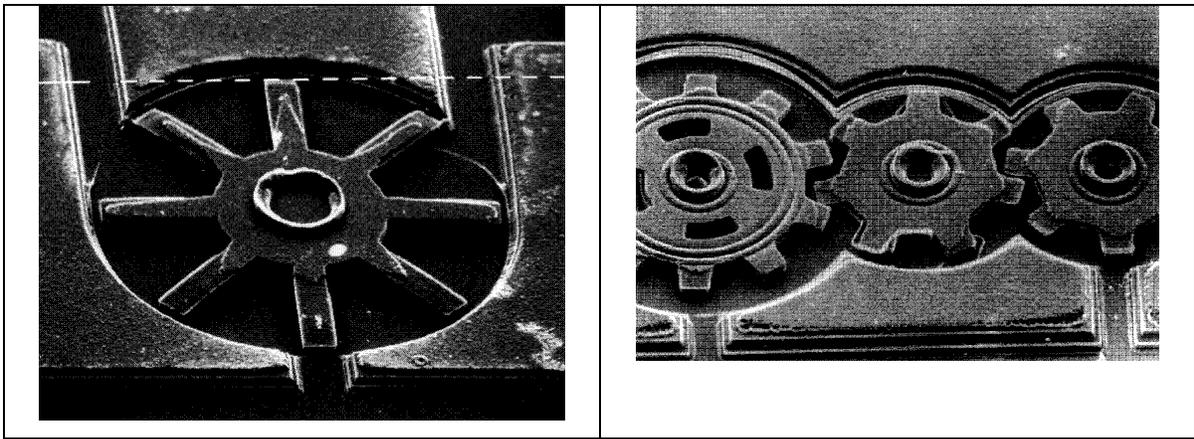
En la actualidad es común la fabricación de estructuras, como las que se muestran en la figura 1.3, donde se presentan imágenes ampliadas de los dientes de un micro engrane, así como de una cadena de engranes.

Como se mencionó al principio, la fabricación de los MEMS se basa en la tecnología de fabricación de los circuitos integrados electrónicos. En la figura 1.4 se muestra un diagrama de flujo de los procesos de fabricación de un circuito integrado. Debido a que los procesos principales son ampliamente conocidos, solo se mencionan brevemente, ya que éstos se encuentran documentados en diversos libros de texto. [1.9-1.10]



a)

b)



c)

d)

Figura 1.3 Microfotografías de ejemplos de diferentes MEMS.

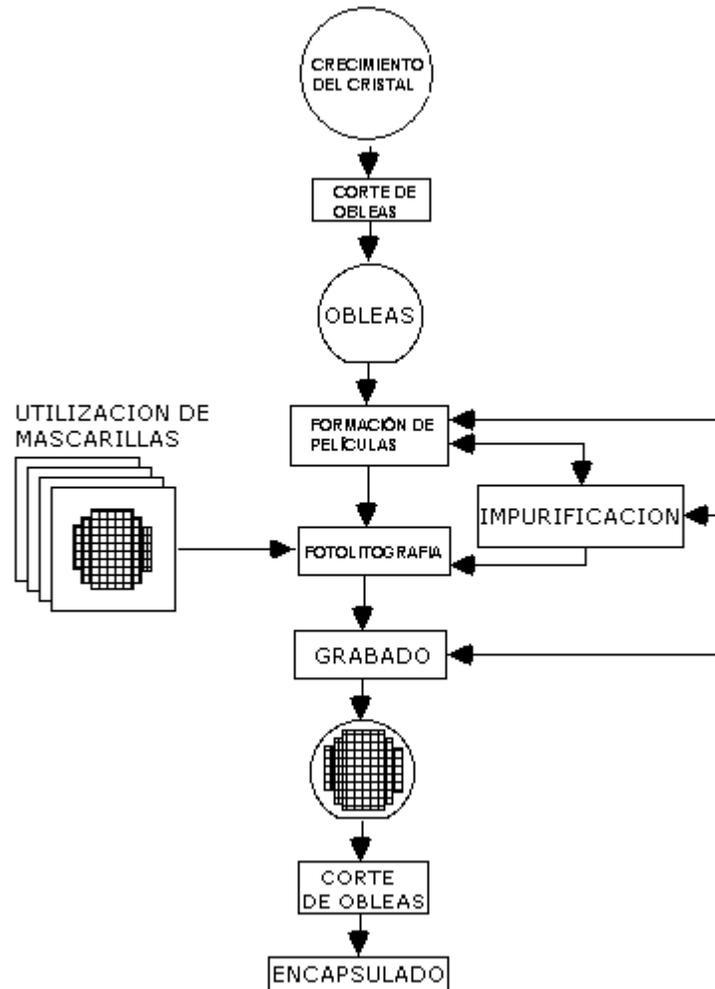
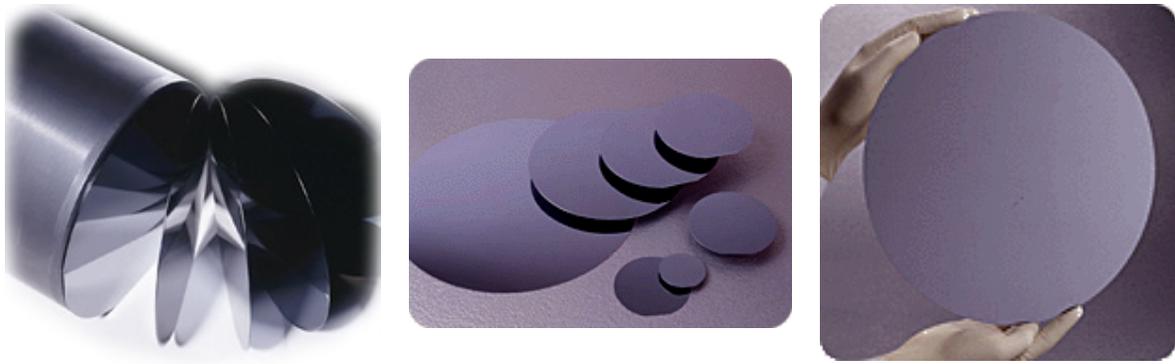


Fig. 1.4 diagrama de flujo de los procesos de fabricación de un circuito integrado.

### 1.2.1 Crecimiento del cristal y preparación de las obleas.

La producción de lingotes de silicio monocristalino es una técnica muy especial que requiere de un control muy sofisticado para mantener la alta pureza del lingote crecido. En su fabricación generalmente se utilizan la técnica de Czochralsky o la de Zona Flotante, para el crecimiento de los lingotes de silicio. Los lingotes son crecidos a un diámetro preestablecido con algunas secciones planas a lo largo del lingote, las cuales indican la orientación y el tipo de conductividad. Posteriormente,



a)

b)

c)

Figura 1.5 Lingote y Obleas de silicio. [1.11-1.12]

el lingote es cortado en piezas muy delgadas llamadas obleas, que se pueden encontrar en el mercado con diámetros de 25 mm, 50 mm, 75 mm, 100 mm, 125 mm, 200 mm y 300 mm, con diferentes espesores, resistividad, conductividad y orientación cristalina, (Fig. 1.5) [7-8].

### **1.2.2 Oxidación.**

Una de las principales características del silicio, es que se pueden crecer o depositar sobre su superficie capas de óxido de alta calidad. La oxidación del silicio tiene varias funciones, tales como su utilización en capas de interfase entre el sustrato y otros materiales, como películas dieléctricas que proporcionan aislamiento eléctrico entre materiales conductores, también para pasivación de la superficie -la cual es una capa de óxido de silicio muy estable-, así como para enmascaramiento en algunos grabados, o para difusiones e implantación iónica. Los óxidos de silicio pueden ser crecidos térmicamente por medio de ambientes húmedos o secos a altas temperaturas o depositados mediante técnicas CVD.

### **1.2.3 Fotolitografía.**

La fotolitografía es el proceso de transferencia de patrones hacia un sustrato, por medio de la incidencia de luz (UV) sobre una mascarilla y un material sensible a la

luz (resina) encima del sustrato. Después se elimina la resina excedente, quedando resina con

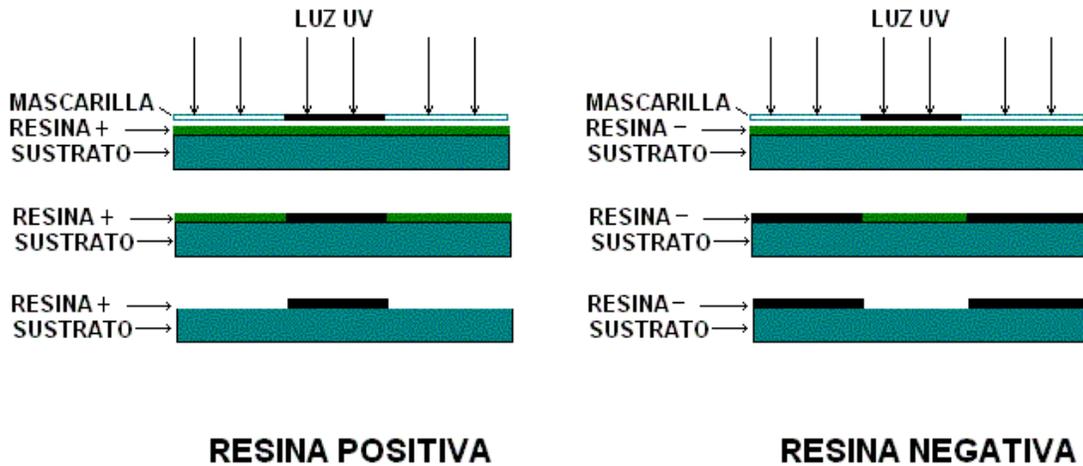


Figura 1.6 Fotolitografía con resina positiva y negativa.

el patrón deseado. Existen resinas positiva y negativa: la resina positiva transfiere el mismo patrón de la máscara sobre la superficie, mientras que la resina negativa lo hace en forma inversa (Fig. 1.6).

#### 1.2.4 Grabado.

El grabado de materiales es el proceso de impresión de patrones de los materiales estructurales y se realiza con ayuda de capas de enmascaramiento. Se utiliza el grabado en silicio u otro material para dar forma a diversas geometrías, lo cual convierte al grabado de materiales en una herramienta muy útil para la fabricación de microestructuras. Los grabados pueden ser secos utilizando un gas (plasma) o húmedos, donde se utilizan soluciones. Estos agentes gaseosos o líquidos, tienen la función de grabar, esto es, reaccionan con el material expuesto, sin grabar a la máscara. Los grabados pueden ser anisotrópicos e isotrópicos, donde los grabados anisotrópicos se realizan conforme a la orientación cristalina del silicio o del material de sacrificio, a diferencia del isotrópico, que es independiente de la

---

orientación cristalina (Fig. 1.7). La figura 1.7a representa los grabados realizados a una oblea, cuya superficie tiene una orientación (100), por la parte inferior y en la figura 1.7c se muestra un corte seccional A-A', donde en la parte izquierda se observa que el grabado atravesó todo el sustrato, creando una cavidad tipo trapezoidal. Esto es debido al ángulo característico de la orientación (100) con respecto al plano (111) del sustrato. En la parte central de esta misma figura, se observa que se aplicó un material estructural para realizar un diafragma; éste material no es grabado, y al extremo derecho se observa una pequeña cavidad. En la microfotografía de la figura 1.7e se aprecia perfectamente la formación de las paredes de una microestructura real. Se ha reportado que con estructuras similares a la presentada en la figura 1.7e, se tuvo un incremento de temperatura en el volumen de la pastilla, cerca de donde estaba colocada la membrana, de solo 6 °C, cuando la membrana tenía una temperatura de 350 °C [1.13]. Esto es precisamente lo que se busca, ya que, como se verá en el Capítulo 2, para que la reacción química entre el gas y la película sensora se lleve a cabo, se requiere de temperaturas por encima de lo que permitiría a un transistor MOS, para funcionar de manera correcta. En la figura 1.7b se observa otro ejemplo de grabado para fabricar una microestructura tipo trampolín, donde se utiliza una sección del material estructural, el cual no es afectado por el agente decapante. En la figura 1.7d se observa el corte seccional B-B', donde se grabó una cavidad para formar una microestructura tipo trampolín [1.1-1.4, 1.9, 1.15-1.18].

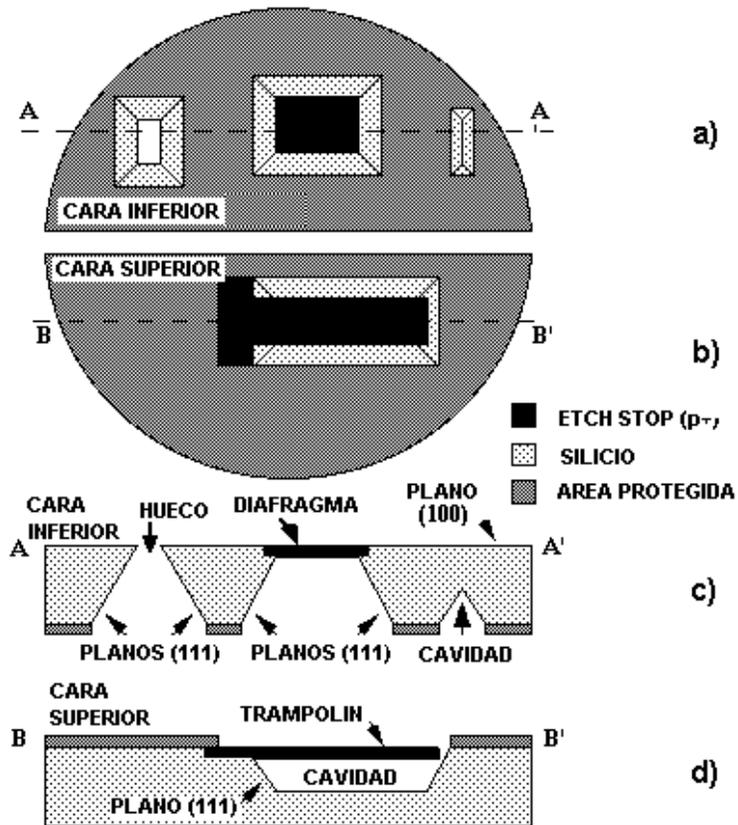
Por otro lado, los grabados isotrópicos no están sujetos a la orientación cristalina del sustrato de silicio o del material de sacrificio, debido a que el decapante actúa en todas las direcciones del material que está siendo grabado. La figura 1.8b muestra cómo el grabado se realiza en los ejes coordenados y no influye la orientación cristalina [1.1-1.5, 1.14].

La importancia de los grabados en la fabricación de los MEMS es de crucial importancia. Como se comentó anteriormente, los grabados de materiales se utilizan para definir diferentes geometrías hasta llegar a la estructura deseada. En

la figura 1.9 se muestra un ejemplo de la utilización de los grabados a la capa de sacrificio para realizar un micromaquinado. La figura 1.9a representa la capa de sacrificio, en la figura 1.9b se deposita una capa de resina positiva y se hornea a 90°C durante 20 min; utilizando una mascarilla con el motivo a grabar (Fig. 1.9c), cuando se expone a luz UV; se hornea a 120°C durante 20 min y se retira la resina excedente quedando solo la geometría de interés (Fig. 1.9d); se realiza el grabado de la capa de sacrificio (Fig. 1.9e), y por último se elimina la resina que está encima del área protegida quedando el patrón final(Fig. 1.9f) [1.19].

Otros pasos utilizados en la fabricación de MEMS son:

- ✓ Difusión e implantación iónica.
- ✓ Metalización.
- ✓ Depósito de películas delgadas
- ✓ Ensamble y encapsulado.



Estos pasos pueden ser encontrados en la literatura, por lo que solo se mencionan por ser parte de los procesos de microelectrónica empleados también en la fabricación de los MEMS. [1.18-1.23]

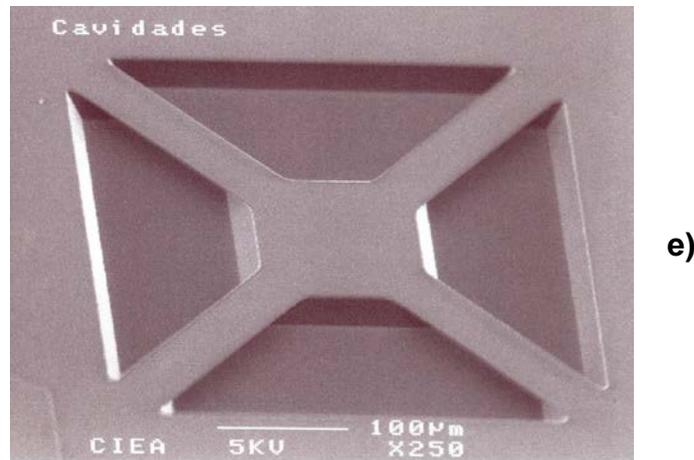


Figura 1.7 Grabados anisotrópicos. a-d) Ejemplos de grabados anisotrópicos, e) microfotografía de SEM de un micro foso realizado por grabado anisotrópico en el sustrato de silicio.

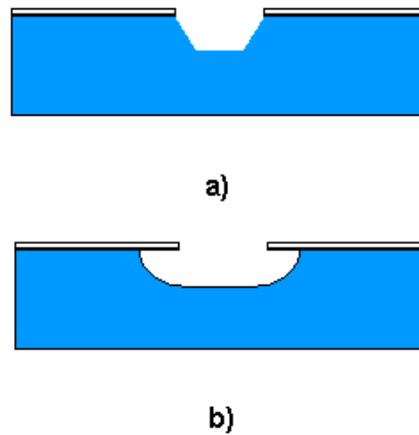


Figura 1.8 Ilustración de grabados. a) Grabado anisotrópico. b) Grabado isotrópico.

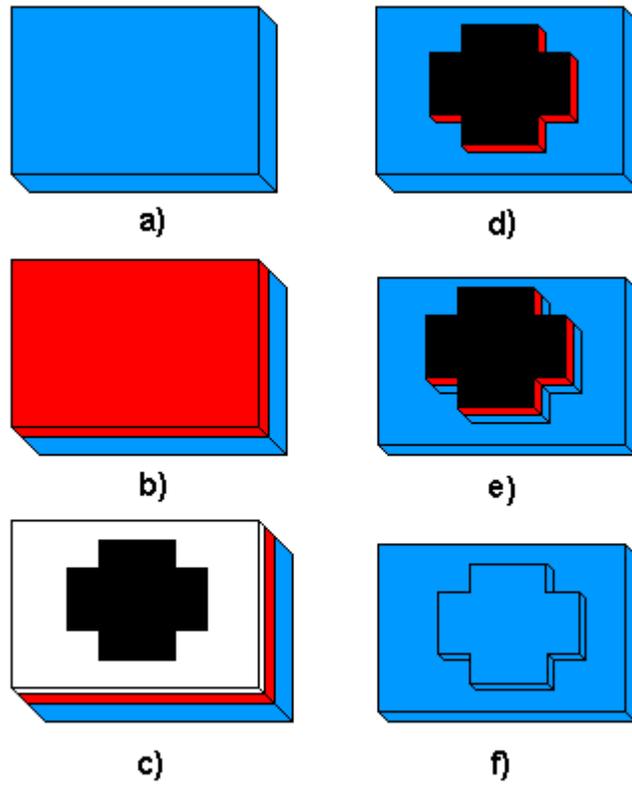


Figura 1.9 Ejemplo de las etapas de grabado para fabricar una estructura.

### **1.3 Conclusiones.**

Podemos decir con certeza que los MEMS han ganado mucha popularidad, debido a las grandes ventajas que presentan, tales como bajo consumo de energía, bajo costo y capacidad de fabricación en grandes volúmenes, y sobre todo su gran versatilidad de aplicaciones en la fabricación de microsensores y microactuadores. Los MEMS, haciendo uso de la tecnología de fabricación de los circuitos integrados electrónicos, heredan todas las ventajas de dicha tecnología para nuevas aplicaciones. Una de las características principales, es la capa de sacrificio, la cual, como se mencionó anteriormente, viene a revolucionar el uso de agentes decapantes para dar forma a cualquier geometría, y de esta forma conformar cualquier micro estructura que se desee por medio de la fotolitografía y del grabado de materiales. El depósito de películas gruesas y delgadas de materiales, así como el micromaquinado del sustrato, de materiales de sacrificio o estructurales, son sin duda las características más importantes y trascendentales de los MEMS, aunado a la integración de estructuras micromaquinadas junto con los circuitos electrónicos para el procesamiento de señal. También se emplean las propiedades físicas y químicas de los materiales, sobre todo del silicio y sus compuestos, tales como óxidos, nitruros, etc. Los compuestos de silicio se utilizan, entre otros propósitos, para proporcionar aislamiento eléctrico entre materiales conductores y en algunas ocasiones en forma de máscaras, además de las aplicaciones típicas como la pasivación.

Como se ha mencionado, la tendencia de los microsistemas es integrar en un mismo chip tanto al sensor/actuador, como a la electrónica para el procesamiento de señal. Ya que el objetivo del presente trabajo es integrar un sensor de gas diseñado junto con un transistor MOS de compuerta flotante, se requiere implementar un sistema que al mismo tiempo que sea posible elevar la temperatura de la película sensora (rangos de temperatura de operación: 200 °C – 300 °C), se pueda operar al transistor FGMOS sin que alcance esa temperatura.

---

Es aquí donde la tecnología de las microestructuras juega un papel importante, ya que se pretende que la película sensora quede suspendida por encima de un microfoso, como los mostrados en este capítulo, de tal forma que el flujo térmico se vea reducido hacia la zona de los dispositivos electrónicos. Por lo tanto, es importante conocer y asimilar la forma en la que se realizan los microfosos para alcanzar este propósito.

## **1.4 Bibliografía.**

- 1.1 Ernest Bassous, "Fabrication of Novel Three dimensional Microstructures by the Anisotropic etching of (100) and (110) Silicon", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-25 N° 10, octubre 1978, 1178-1185.
- 1.2 Kenneth E. Bean, "Anisotropic etching of Silicon", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-25 N° 10, octubre 1978, 1185-1193.
- 1.3 Kurt E. Petersen, "Dynamic Micromechanics on Silicon: Techniques and Devices", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-25 N° 10, octubre 1978, 1241-1250.
- 1.4 Kurt E. Petersen, "Silicon as a Mechanical Material", *Proceedings of The IEEE*, Vol. 70, N° 5, mayo de 1982, 420-457.
- 1.5 H. Guckel, "Micromechanisms", *Philosophical Transactions of the Royal Society: Physical Sciences and Engineering, Series A*, Issue no. 1703, December 15, 1995, pp. 355-366.
- 1.6 Roger T. Howe, Kaigham J. Gabriel y William S. N. Trimmer, "Silicon Micromechanics: Sensors and Actuators on a chip", *IEEE Spectrum*, Julio de 1990, 29-35.
- 1.7 H. C. Nathanson y R.A. Wickstrom, "A resonant-gate silicon surface transistor with high Q band pass properties", *Appl. Phys. Lett.*, 7 (1965) 84-86.
- 1.8 Amit Gupta, John P. Denton, Helen McNally y Rashid Bashir, "Novel Fabrication Method for Surface Micromachined Thin Single-Crystal Silicon Cantilever Beams", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 12, N°. 2, abril del 2003, 185-192.
- 1.9 H. Guckel, "Surface Micromachined Physical Sensors", *Sensors and Materials*, (4), N° 5, (1993), pp 251-264.
- 1.10 Gary K. Fedder y Qi Jing, "A Hierarchical Circuit-Level Design Methodology for Microelectromechanical Systems", In *transactions on circuits & Systems II (TCAS)*, Special issue on Behavioral Modeling and Simulation of Mixed Signal/Mixed Technology Systems, Vol 46, N° 10, octubre 1999, pp 1309-1315.

- 
- 1.11 [www.svmi.com](http://www.svmi.com)
- 1.12 [www.addisonengineering.com](http://www.addisonengineering.com)
- 1.13 J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja Arriaga, "Technological processes for Micro-Heater and Micro-Hot-Plate in the implementation of a MEM gas sensor", 2nd International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE) and XI Conference on Electrical Engineering (CIE 2005), Mexico City, Mexico. September 7-9, 2005, pp. 440-443.
- 1.14 A. Azzam Yasseen, Christian A. Zorman, y Mehran Mehregany, "Surface Micromachining of Polycrystalline SiC Films Using Microfabricated Molds of SiO and Polysilicon", *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 8, NO. 3, septiembre 1999, 237-242.
- 1.15 Stephen D. Senturia, *MicroSystem Desing*, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- 1.16 Michael Huff, "MEMS Fabrication", *Sensor Review*, Vol 22, N° 1, 2002, pp 18-33.
- 1.17 Sangwoo Lee, Sangjun Park, and Dong-il (Dan) Cho, "The Surface/Bulk Micromachining (SBM) Process: A New Method for Fabricating Released MEMS in Single Crystal Silicon", *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 8, NO. 4, diciembre 1999, 409-416.
- 1.18 J. L. González Vidal, M. de la L. Olvera, A. Maldonado y A. Reyes, "Microsensor de Gas Obtenido por Espray Pirólisis", *9ª Conferencia de Ingeniería Eléctrica*, México D. F., septiembre del 2003, 407-411.
- 1.19 J. P. Pimbley y M Ghezzeo, "Self Aligned Ion Implant Masking for CMOS VLSI Technology", *IEEE Electron Devices Letters*, Vol. EDL-3, N° 4, abril de 1982, 99-100
- 1.20 S. Hsia, et al, "polysilicon Oxidation Self-Aligned Double Source/Drain Ion Implantation technique For VLSI", *IEEE Electron Device Letters*, Vol. EDL-3, N° 2, febrero de 1982, 99-100
- 1.21 J. L. González-Vidal, M. de la L. Olvera, A. Maldonado, A. Reyes-Barranca y M. Meléndez-Lira. "CO sensitivity of undoped-ZnO, Cr-ZnO and Cu-ZnO thin

films obtained by spray pyrolysis” *Revista Mexicana de Física*, Aceptado para su publicación.

- 1.22 J. Watson. *Sensors and Actuators* “The thin oxide gas sensor and its applications”, 5, 1984; 29-42.
- 1.23 M. de la L. Olvera Amador, *Sensores Químicos a Base del Semiconductor SnO<sub>2</sub>*, Tesis de doctorado, CINVESTAV-IPN, 1998.

---

---

---

# Capítulo 2

## Tipos de sensores.

### ***2.1 Introducción.***

Ya que el objetivo del presente trabajo es la realización de un sensor de gas sobre la compuerta flotante de un transistor MOS, en este capítulo se explicará el principio de funcionamiento de las películas delgadas a base de óxidos semiconductores. Esto es importante ya que de lo que se trata es de acoplar el principio de funcionamiento del transistor MOS de compuerta flotante (FGMOS), con el de las películas semiconductoras. Como es sabido, el FGMOS es capaz de variar su voltaje de umbral cuando se le inyecta o extrae carga de la compuerta flotante. Esta carga normalmente es alterada, en dispositivos como las memorias EEPROM, mediante inyección Fowler-Nordheim o por electrones calientes. Mediante inyectores diseñados de manera apropiada para generar un campo eléctrico suficiente, se presentará el fenómeno de tunelamiento a través del óxido de silicio hacia o desde la compuerta, esto con ayuda de una polarización aplicada a las terminales involucradas en el fenómeno.

Como se verá en las siguientes secciones, la interacción del oxígeno de la película del óxido metálico con un gas reductor u oxidante produce iones, por lo que se forma una región de carga espacial en la interfaz sólido-gas, con la correspondiente carga asociada. Será ésta la que, en el caso de la estructura propuesta, altere el voltaje de umbral del dispositivo MOS, haciéndose evidente en las características I-V, pudiéndose por lo tanto correlacionar con la presencia del gas, sin necesidad de agregarle inyectores para tal propósito ni de polarizarlos. Esto representa una novedad en la variedad de dispositivos sensores de gas reportados en la literatura o comerciales, ya que no existen sensores con este principio de funcionamiento.

---

## **2.2 Antecedentes de los sensores de gas.**

Hablar de sensores parece un tema sencillo en cuanto a lenguaje cotidiano se refiere. La mayoría de la gente lo relaciona primeramente con los sentidos, como por ejemplo: el olfato humano o sistema olfativo. Este es un sistema bastante complejo capaz de detectar un sin número de olores o sustancias odoríferas las cuales nos indican algo, principalmente cuando una comida está bien preparada o cuando algún alimento está en mal estado, o bien algún perfume que nos causa una sensación agradable. La identificación de olores proviene de una combinación específica de varias moléculas volátiles cada una con una concentración diferente; por ejemplo, el olor característico del café resulta fácilmente reconocible inequívocamente por la nariz humana, pero contiene cientos de moléculas olorosas diferentes: 79 pirazinas, 108 furanos, 28 oxazoles, 27 tiazoles, 44 fenoles, 70 cetonas, 74 pirroles, 28 aldehídos, 30 ésteres, 20 ácidos, 26 tiofenos, entre otros compuestos químicos. Sin embargo, su olor depende de la combinación mutua, por lo que la nariz humana es capaz de detectar aún con muy bajas concentraciones. En cambio, si se desea detectar el olor del café por técnicas analíticas convencionales, resultará demasiado caro y no siempre será posible [2.1].

Se pueden mencionar ciertas ventajas de los sensores de gases sobre el sistema olfativo:

- Alta objetividad (independencia de una persona que muestree diariamente o su capacidad de detección).
- Mediciones grandes fácilmente realizables (por ejemplo: para controlar molestias de olores causados por altos niveles de emisión).
- Alto rendimiento y consecuentemente, utilidad en el contexto de análisis de rutina.
- Detección de gases corrosivos y tóxicos inodoros, los cuales no son percibidos por la nariz humana, por ejemplo el monóxido de carbono (CO).

En efecto, la gran desventaja del sistema olfativo humano, es que existen gases dañinos o venenosos para el organismo humano, como los producidos por algún ácido, o peor aún, gases que no pueden ser detectados por el olfato y además son venenosos, como el CO. Por lo anterior algunas personas se han ocupado en investigar materiales sensibles a la presencia de algún gas, descubrir sus propiedades, e inventar dispositivos basados en dichos materiales. Los sensores de gases se comenzaron a investigar por Wagner y Hauffe aproximadamente en 1938, cuando se demostró que algunos átomos y moléculas cambian las propiedades de un semiconductor al interactuar con la superficie de éste, tales como la conductividad y el potencial superficial. Más tarde, en 1953 fue descrito por Brattain y Bardeen el efecto de la atmósfera ambiental sobre la conductividad eléctrica de un semiconductor. Posteriormente, T. Seiyama en 1962 y N. Taguchi en 1970, aplicaron este fenómeno para la detección de algunos gases, produciendo así el primer sensor de gases de tipo químico resistivo. [2.2-2.4]

Por definición, un sensor es un transductor y es bien sabido que éste es un dispositivo que convierte una forma de energía en otra similar o diferente, por lo que un sensor: es un transductor que responde a un estímulo, ya sea físico o químico (como calor, luz, sonido, presión, magnetismo, concentración o un movimiento en particular) y transmite un impulso resultante, es decir, un sensor convierte a una forma de energía relacionada a la información buscada, medida en una señal eléctrica, la cual puede ser procesada, cuestionada o analizada. En la tabla 2.1 se muestra una clasificación de los sensores de acuerdo a diferentes conceptos, tales como su principio físico de transducción (de funcionamiento), variables de medición, materiales y tecnología de fabricación y lo más importante, sus aplicaciones. [2.3]

En los sensores, para los cuales la transducción depende en parte de las constantes mecánicas, el material de construcción del sensor debe alcanzar estabildades razonables por medio de una selección muy cuidadosa de los materiales adecuados. [2.5].

**Tabla 2.1. Clasificación de los sensores:**

<b>Principio físico de transducción</b>	Efectos químicos o biológicos.
<b>Variables de medición</b>	Presión, aceleración, concentración de gas, concentración de iones, etc.
<b>Materiales y tecnología de fabricación</b>	Película delgada, semiconductores, cerámicos, etc.
<b>Aplicaciones</b>	Industria automotriz, médica, aeroespacial, etc.

Las formas de las señales o energías relacionadas en la operación de sensado pueden ser clasificadas en seis categorías: Química, Eléctrica, Magnética, Mecánica, Radiante, Térmica. Cualquiera de las seis energías puede proporcionar una señal de entrada para ser sensada, pero por lo regular la señal de salida es eléctrica. En la tabla 2.2 se describen las principales formas de energía relacionadas a los sensores prácticos. [2.2-2.6]

**Tabla 2.2. Las seis principales categorías de energía relacionadas en el proceso de sensado.**

<b><i>Categoría principal</i></b>	<b><i>Ejemplos de propiedades asociadas útiles en el sensado.</i></b>
Química.	Concentración, razón de reacción, potencial redox, propiedades biológicas.
Eléctrica.	Corriente, voltaje, resistencia, capacitancia, frecuencia.
Magnética.	Intensidad de campo, momento, permeabilidad, densidad de flujo.
Mecánica.	Posición, velocidad, aceleración fuerza, tensión, presión, masa, densidad, momento, torque, rugosidad, forma, orientación viscosidad.
Radiante.	Intensidad, energía, fase, longitud de onda, amplitud, transmitancia, polarización.
Térmica.	Calor, temperatura, flujo.

Según Mosley y Crocker, las propiedades de los materiales incluyen muchos efectos que son útiles en el sensado entre toda la variedad de transductores, los cuales pueden ser derivados por aplicaciones directas de dichos efectos; así entonces, es posible clasificar a los transductores en dos categorías:

- a) El primer tipo es capaz de generar una salida eléctrica sin una fuente auxiliar de energía, por lo que este tipo de sensores se pueden considerar auto suficientes o independientes.
  
- b) La segunda categoría de sensores sólo es capaz de convertir energía de una de las otras cinco formas no eléctricas, en una señal eléctrica con la aplicación de una fuente de energía auxiliar. Este tipo de sensores se consideran dependientes de una fuente externa de energía.

Con respecto a los sensores de gases, este tipo de dispositivos ha tomado gran auge en los últimos años. Los materiales preferidos y más ampliamente usados son los óxidos, y en especial los óxidos de semiconductores. Estos involucran reacciones químicas confinadas a su capa superficial o superficie, dichas reacciones son seguidas por la disminución de la resistencia eléctrica en su superficie, por lo que podemos decir que los sensores de gas actúan como resistencias sensibles a los gases de la atmósfera que se está monitoreando. Debido a dichas reacciones químicas, los sensores son también conocidos como sensores químicos; otra característica es que se pueden manufacturar mediante técnicas de bajo costo, que a su vez son de manejo sencillo y seguro [2.6-2.8]. En la tabla 2.3 se muestra brevemente la historia de los sensores químicos [2.3].

**Tabla 2.3. Historia de los sensores de gases.**

1923	Catalytic combustion-type sensor.	Jonson
1930	Practical use of glass electrode for pH measurement.	Macinnes.
1938	Humidity sensor using LiCl film.	Dunmore
1952	Galvanic Cell-type gas sensor	Hersch
1957	Theory of electromotive force of a solid electrolyte cell	Wagner
1961	Solid electrolyte-type sensor.	Weissburt & Ruka
1962	Ion electrode sensor.	Pungor.
1962		Seiyama
1962		Taguchi
1964	Piezoelectric quartz crystal sensor	King
1964	Practical use of thermistor-type gas sensor (Shigenshishiki).	Denshisoki Co.
1965	Practical use of catalytic combustion-type Sensors.	Riken-Keiki Co.
1966	Glucose sensor.	Updike & Hicks
1967	Practical use of oxide semiconductor-type gas sensor.	Figaro Eng Inc.
1967	Practical use of ion electrode sensor.	Metrimpex Co.
1970	ISFET	Bergfeld
1970	Optical fiber gas sensor	Harsick
1974	Practical use of electrochemical gas sensor. (potentiostatic electrolysis type)	Belanger
1975	Pd gate FET hydrogen sensor.	Lundtröm
1976	Practical use of oxygen sensor for automobiles.	Bosh Co.
1976	Practical use MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> system humidity sensor.	Matsushita Elec. Ind. Co.
1976	Practical use of Pd gate FET sensor.	Lundtröm
1977	Enzyme FET.	Janata
1982	Solid state gas sensor symposium (Badhomef).	
1983	First International Meeting on Chemical Sensors. (Fukuoka).	
1985	Practical use of ISFET.	Kuraray Co.
1986	Second International Meeting on Chemical Sensors. (Burdeaux).	

## **2.3 Sensores Químicos.**

Este trabajo se basa en un sensor químico, por lo que se describen las características de los mismos. En la actualidad, la utilización de los óxidos semiconductores ha tomado un papel muy importante en la vida diaria, debido a que su principal aplicación es la detección de especies gaseosas, tales como monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), alcoholes, propano y otros hidrocarburos, esto es debido principalmente a las propiedades del semiconductor formado a partir de un óxido metálico. Debe quedar claro, que es un requisito indispensable elevar la temperatura para que la reacción se lleve a cabo. Se han realizado estudios utilizando transistores de efecto de campo (FET), empleando capas como el dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) o el óxido de zinc (ZnO), con los que, al ser calentadas, ocurre una reacción química entre el oxígeno y el gas a sensor, en la superficie del sólido, provocando un cambio de la resistencia eléctrica de la superficie. Para hacer a la resistencia sensible a la actividad química, se deben seleccionar óxidos de metal con propiedades especiales y con aditivos o catalizadores especiales. En el caso del FET, la acción química del gas a ser detectado ocurre donde generalmente se forma la compuerta de un MOSFET; la actividad química cambia el potencial en la compuerta a causa de los iones formados por la reacción. Debido a que el sensor es un MOSFET modificado, hay una amplificación interconstruida la cual conduce a una alta sensibilidad. Este principio se aplica al SGFET (transistor de efecto de campo de compuerta suspendida) y al ISFET (transistor de efecto de campo sensible a iones) [2.3, 2.7, 2.9, 2.10-219]

Es bien sabido que cuando las moléculas de oxígeno se adsorben en la superficie de un óxido semiconductor, éstas se disocian para oxidar a la superficie, formando varias especies de O, por ejemplo O<sup>-</sup>, donde cada O<sup>-</sup> se liga a un electrón del óxido semiconductor y la resistencia superficial tiende a incrementarse debido a la disminución de estados superficiales negativos (electrones). En presencia de un gas reductor, tal como el CO, éste tiende a reaccionar con el oxígeno de la película para formar CO<sub>2</sub>. Al desorberse cada uno de los iones O<sup>-</sup>, liberan sus electrones de enlace; esto incrementa la densidad de electrones superficiales, por lo que la resistencia superficial tiende a disminuir. De esta forma, conforme se incrementa la cantidad de CO, la densidad de O<sup>-</sup> disminuye, la densidad de electrones es más alta en el

---

semiconductor y la resistencia es menor. Esta reacción superficial la podemos representar de la siguiente manera:



Otra reacción que puede ocurrir, es que el gas reductor extraiga átomos de oxígeno de la superficie de semiconductor, generando vacancias, las cuales pueden ser consideradas como donadores. Las especies de oxígeno atmosférico tienden a reoxidar la superficie, ocupando las vacancias donadoras. De esta forma hay una competencia entre el oxígeno que remueve las vacancias y el gas reductor que produce dichas vacancias. La densidad de las vacancias donadoras (y del valor de la resistencia) depende entonces solo de la concentración del gas debido a que la presión de oxígeno es constante (cuando se opera en aire). [2.9, 2,19-2.20]

### ***2.3.1 Interacción de especies gaseosas en superficies semiconductoras.***

Debido a que la mayoría de los sensores de óxido metálico están basados en materiales tipo n, se hará énfasis en semiconductores tipo n y las reacciones que ocurren sobre su superficie. Los semiconductores tipo p casi no se reportan en la literatura, debido a que son usualmente más inestables que los tipo n, en el sentido que interaccionan con gases del ambiente que dan cambios (frecuentemente irreversibles) en las propiedades del sustrato. Aunque esto no necesariamente descarta al semiconductor tipo p de alguna consideración.

En la superficie de un sólido, se dice que la periodicidad normal es interrumpida, los átomos de dicha superficie están coordinados de manera incompleta; están faltando uno o dos de los átomos vecinos más cercanos y hay enlaces incompletos, es decir, que no están compartidos con los átomos vecinos.

Para el caso del semiconductor cristalino iónico, tanto los cationes como los aniones tienen una coordinación pobre. Para el caso de SnO<sub>2</sub>, los iones de Sn cargados positivamente tienen una capa incompleta de iones de óxido negativo alrededor de ellos. Con muy pocos iones negativos vecinos, los iones cargados positivamente atraen más electrones. Así, sus orbitales, semejantes a una banda de conducción, pueden estar un nivel de energía más baja que el límite de la banda de conducción y pueden capturar electrones de la masa (bulk). Ellos también pueden enlazarse bien (compartiendo dos electrones) a una molécula básica, tal como O<sub>2</sub>, la cual tiene electrones para darlos de enlace. Por otra parte, los aniones superficiales no tienen la cantidad de iones positivos alrededor de ellos, tal que sus orbitales ocupados (como aniones) pueden estar en un nivel de energía más alto que el límite de la banda de valencia. Ellos capturan huecos o dan electrones al sustrato (bulk), y también pueden enlazar (otra vez compartiendo dos electrones) a una molécula de ácido, tal como H<sup>+</sup>, la cual tiene un par de orbitales desocupados. Las características de este modelo son ampliamente descritas por el modelo de Madelung. Actualmente, a bajas temperaturas se espera que sólidos iónicos sean normalmente cubiertos por agua quimisorbida. El OH<sup>-</sup> será enlazado a la superficie en sitios catiónicos y el H<sup>+</sup> en sitios aniónicos. Algunos óxidos metálicos cambian su respuesta con presencia de humedad. A altas temperaturas, el agua adsorbida puede dejar sitios disponibles para la interacción con especies gaseosas de ácidos o bases o con especies gaseosas donadoras oceptoras. [2.2-2.4, 2.6-2.9, 2.20-2.23]

El siguiente caso en importancia para el sensado de gases son los sitios de enlace de un metal noble utilizado como catalizador. En este caso, son de interés los orbitales *d*, los enlaces y los anti-enlaces dirigidos hacia la superficie, los cuales pueden compartir enlaces con gases adsorbidos.

Para completar, se pueden mencionar materiales *homo polares*, tales como el silicio, donde un electrón en un orbital orientado hacia la superficie no está compartido y está en un nivel más alto que los electrones correspondientes en la banda de valencia. Este electrón del silicio está ubicado en el orbital  $sp^3$  en la superficie, y el orbital puede: (a)

---

actuar como un donador con el electrón no compartido (dangling) fácilmente excitado dentro de la banda de conducción, en el caso de un semiconductor; (b) actuar como un aceptor, disminuyendo la energía del sistema capturando (apareando sus electrones sin enlazar a) un electrón de la banda de conducción; actúa como un sitio de adsorción enlazando y adsorbiendo gas. Dichos materiales son de poco interés, debido a que poseen una capa de óxido y pertenecen a la descripción de cristales iónicos.

En los casos descritos en el párrafo anterior, los niveles de energía electrónica en la banda prohibida son llamados “estados superficiales” y (para semiconductores) hay estados donadores y aceptores presentes en el sólido. La figura 2.1 presenta el modelo de bandas para la superficie en un sólido, siendo  $E_v$ , el límite de la banda de valencia,  $E_i$ , la energía en la banda intermedia y  $E_F$ , la energía de Fermi. Los estados superficiales son dibujados como una banda de niveles de energía  $N(E)$ , como una función de  $E$ . Existen varias razones para la formación de la banda. Por ejemplo, con escalones de la superficie y varias facetas del cristal expuestas, todos los estados superficiales están a diferentes energías, y se muestran dos niveles de bandas de energía. Hay estados aceptores desocupados, aquí llamados **A**, asociados con los aniones descritos anteriormente. La figura 2.1(a) es el modelo de banda de energía si no existe intercambio de carga entre los estados superficiales y el semiconductor (bandas planas). Se nota, sin embargo, que en este caso la energía de Fermi en el semiconductor no tiene necesariamente ninguna relación con la energía de Fermi de los estados superficiales. Se utiliza  $E_{F_{ss}}$  para describir la función de Fermi efectiva. En la figura 2.1(b) se muestra además, el caso en equilibrio, donde los electrones se han movido desde una región de alta energía  $E_F$ , es decir, la región de la superficie cercana del semiconductor, a la región de baja energía -los estados superficiales. Esta separación de carga conduce a un potencial de doble capa, la cual incrementa los

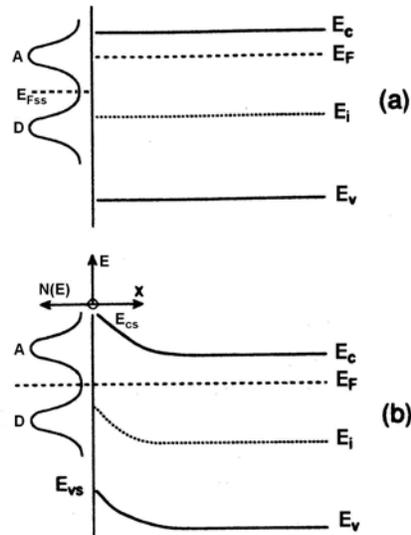


Figura 2.1 Diagrama de bandas de la superficie de un semiconductor con especies de carga superficial, donde A y D son las especies aceptoras y donadoras respectivamente, a) Sin intercambio de carga entre el semiconductor y los estados superficiales. b) Doblamiento de bandas en la superficie del semiconductor.

niveles de voltaje en la superficie. Se conoce como doble capa, al efecto que causan los estados superficiales aceptores y donadores de las especies gaseosas, al interactuar con la superficie de un sólido, en este caso, del semiconductor tipo n. Donde los estados superficiales aceptores y donadores crean su propio nivel de Fermi  $E_{F_{ss}}$ . Para el caso de especies aceptoras, los electrones son extraídos de la banda de conducción, produciéndose un doblamiento de bandas con una altura de potencial superficial  $\Psi_s$ . (Fig. 2.2b). [2.3, 2.4, 2.9]

## 2.4 **Análisis de adsorción de especies oxidantes y reductoras.**

---

Para éste análisis, se consideran como especies oxidantes y reductoras al oxígeno y al hidrógeno, respectivamente. En la figura 2.2a se muestran los diagramas de bandas, considerando la superficie de una película de ZnO en presencia de especies de oxígeno. Debido a su naturaleza oxidante, cada especie se liga a un electrón de la superficie del óxido semiconductor, ionizando los estados donadores superficiales, esto genera una región de carga espacial debajo de la superficie del óxido semiconductor. Para el caso de hidrógeno, existe una acumulación de electrones en la región de carga espacial; debido a la naturaleza reductora de la especie de hidrógeno, éste inyecta electrones en los estados superficiales produciendo acumulación en la superficie. Si se consideran los niveles de energía en la superficie del óxido semiconductor, se tiene que para el caso del oxígeno, cuando éste es adsorbido se ionizan los estados superficiales debido a que cada uno de ellos cede su electrón. Esto se representa como un doblamiento hacia arriba de la banda de conducción del semiconductor, como lo muestra la figura 2.2b. Ahora los electrones que se encuentran un poco más lejos de la superficie necesitarán de mayor energía para alcanzar la superficie. Para el caso de especies de hidrógeno, al estar en contacto con la superficie del óxido semiconductor, éstas inyectan electrones, con lo que se produce un exceso de cargas en la superficie, lo cual produce un doblamiento de las bandas hacia abajo, como se muestra en la figura 2.2b, es decir, existe un gran número de electrones capaces de alcanzar la banda de conducción y la superficie del semiconductor. Las concentraciones de electrones se representan en la figura 2.2c, donde para el caso de las especies de oxígeno se observa una disminución conforme se acerca a la superficie, y para el caso de hidrógeno, se aprecia lo contrario, un incremento de la concentración de electrones cercanos a la superficie. [2.3, 2.21-2.23]

La carga contenida en la región de carga espacial, corresponde a la cantidad de oxígeno adsorbido, y puede representarse como:

$$N_s = N_D x_0 \quad 2.3$$

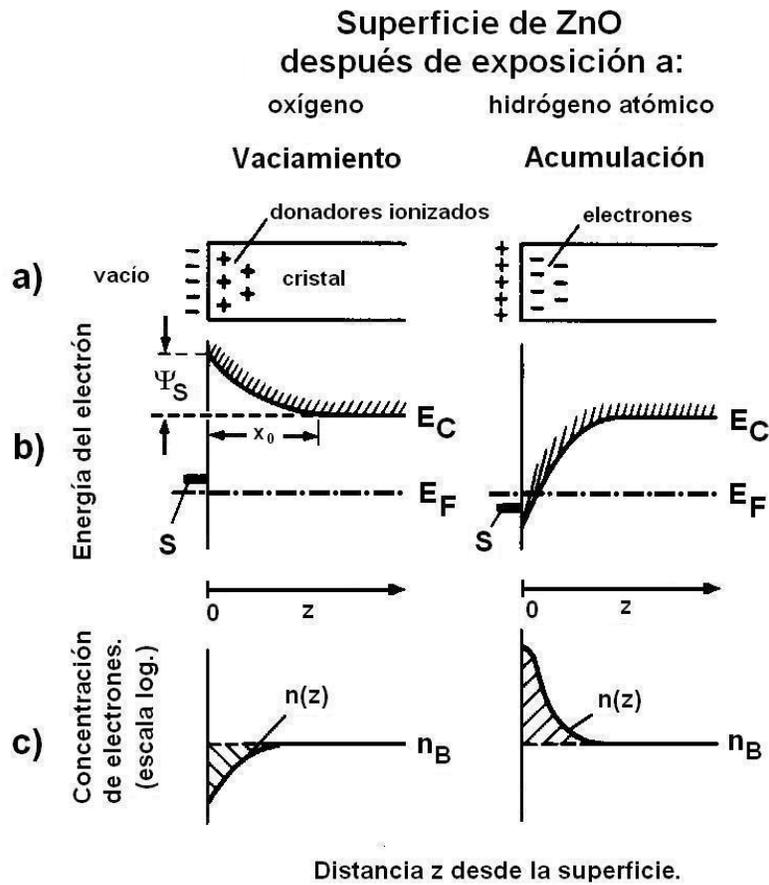


Figura 2.2 Capas de carga espacial de una superficie de ZnO a) Distribución de cargas, b) Esquema de bandas cerca de límite de la banda de conducción c) Concentración  $n(z)$  de electrones en la banda de conducción.  $E_C$  = límite de la banda de conducción,  $E_F$  = Nivel de Fermi,  $\Psi_S$  = potencial superficial,  $x_0$  = región de carga espacial,  $S$  = estados superficiales por adsorción de oxígeno o hidrógeno atómico, aceptores o donadores respectivamente,  $n_B$  = concentración de electrones dentro de la masa.

donde  $N_s$  es la densidad de cargas sobre la superficie ( $m^{-2}$ ),  $N_D$  es la densidad de donadores en la muestra (se suponen donadores inmóviles) y  $x_0$  es el espesor de la

---

región de carga espacial. Si se resuelve la ecuación de Poisson's en una dimensión se tiene:

$$d^2\Psi / dx_0 = -qN_D / \varepsilon\varepsilon_0 \quad 2.4$$

donde  $\Psi$  es el potencial relativo al potencial del volumen; para el caso de una zona de vaciamiento, se define  $\Psi=0$  en  $x=0$  (dentro del volumen). Integrando se tiene:

$$q\Psi / dx_0 = -(qN_D / 2\varepsilon\varepsilon_0)(x_0 - x)^2 \quad 2.5$$

estableciendo las condiciones de frontera  $\Psi=0$  y  $d\Psi/dx=0$  en  $x=x_0$ , entonces en el punto donde  $x=0$  se tiene:

$$q\Psi_s = -qN_D x_0^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 \quad 2.6$$

donde  $\Psi_s$  es el potencial en la superficie relativa al bulk. De las ecuaciones 2.3 y 2.8 se tiene:

$$q\Psi_s = -qN_s^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 N_D \quad 2.7$$

Dada la barrera como una función de la densidad de oxígeno adsorbido, las ecuaciones 2.6 Y 2.7 son formas de la ecuación de Schottky. La densidad de portadores en la superficie  $n_s$  está dada por el factor de Boltzmann como:

$$n_s = N_D e^{q\Psi_s} \quad 2.8$$

Como se describió anteriormente, el oxígeno se adsorbe hasta un valor de equilibrio, de tal forma, que la energía del nivel de oxígeno está cerca de la energía de Fermi, esto es, la energía de Fermi describe el nivel de ocupación de los electrones sobre el nivel

$O_2/O_2^-$  a una energía  $E_{0_s}$  debido a que la concentración de  $O_2$  es la concentración del oxígeno adsorbido físicamente. Es en principio, una constante si la temperatura y la presión de oxígeno son constantes. De la estadística de Fermi:

$$[O_2^-]/[O_2] = e^{-(E_F - E_{O_2})/kT} \quad 2.9$$

donde  $[O_2^- = N_s]$ , la concentración de carga en la superficie y  $E_{0_s}$  es el nivel de energía asociado con el par redox  $O_2^-/O_2$ .

De la ecuación 2.9 se tiene una expresión para  $x_0$ , el espesor de la capa de vaciamiento en la superficie, y puede ser evaluado el cambio de conductancia que ocurre en la capa debido al vaciamiento de portadores de corriente. La conductancia de la película delgada con la conductividad  $\sigma$  y  $t$ ,  $L$  y  $W$  espesor, longitud y ancho respectivamente, está dada por:

$$G = \sigma(Wt/L)(1 - x_0/t) \quad 2.10$$

Suponiendo que sólo un lado es expuesto a la atmósfera. Si  $x_0$  es cercano a  $t$  la conductancia es sensible a  $x_0$ . De la ecuación 2.10 se encuentra:

$$dG/G = -dx_0/(t - x_0) \quad 2.11$$

Con el agente reductor presente, el valor de  $N_s$  varía con la presión parcial del agente reductor, y  $x_0$  varía con  $N_s$ . [2.3, 2.21-2.23]

---

## **2.5 Conclusiones.**

Es muy interesante la evolución que han tenido los sensores de gases, y lo más importante, las aplicaciones que tienen en la actualidad. Desde que se descubrió el cambio de las propiedades eléctricas de un material al interactuar con algunos átomos o moléculas de especies gaseosas, hasta la fabricación del primer dispositivo sensor de gas comercial. Se puede decir que la utilización de éste tipo de dispositivos es de gran relevancia, debido a las ventajas que tienen sobre el sistema olfativo humano, donde se puede resaltar la capacidad de detectar gases corrosivos para el ser humano, y otros aún más peligrosos: los gases tóxicos inodoros.

En éste capítulo se ilustró cómo es que se varía la resistencia superficial de las películas sensoras de gas, realizadas a partir de óxidos semiconductores, como el ZnO. La resistencia superficial es el parámetro que normalmente se emplea para la determinación de la presencia o variación de la concentración de un gas, oxidante o reductor para el análisis presentado. La razón por la que se produce una variación de la resistencia, es por la generación de iones, p. e.  $O^-$  o  $H^+$ , que, con ayuda de un modelo de diagrama de bandas para el material sensor (Fig. 2.2), se puede ver que la interacción película-gas provoca la formación de una región de carga espacial en la superficie de la película, teniéndose en consecuencia una carga asociada. Esta será la carga que, para el dispositivo propuesto, traslade el parámetro empleado para el registro de presencia y concentración de gases, hacia la variación del voltaje de umbral del FGMOS en lugar de hacer uso de la variación de la resistencia. Es importante recordar que para que se lleve a cabo la reacción entre la película y algún agente, ya sea oxidante o reductor, es necesario elevar la temperatura de la película delgada. Como se mencionó en el capítulo 1, el sensor estará en serie con la compuerta flotante de un FGMOS, por lo que habrá que aislar térmicamente a este último, lo que se logra colocando a la película de ZnO en una membrana suspendida sobre un microfoso realizado con tecnología MEM.

## **2.6 Bibliografía.**

- 2.1 R. E. Baby, A. Bucari, M. Cabezas and N. E. Walsøe de Reça, "Monitoring with an Electronic Nose of Lindane and Nitrobenzene Contaminated Water", *The International Journal of Environmental Studies*, Volumen 1, 1998.
- 2.2 M. de la L. Olvera Amador, *Sensores Químicos a Base del Semiconductor SnO<sub>2</sub>*, Tesis de doctorado, CINVESTAV-IPN, 1998.
- 2.3 Tetsuro Seiyama, *Chemical Sensors technology*, Kodansha Ltd, Elsevier, 1988.
- 2.4 S. Roy Morrison, "Semiconductor Gas Sensors", *Sensor and Actuators*, 2 (1982) 329-341.
- 2.5 H. Guckel, "Micromechanisms", *Philosophical Transactions of the Royal Society: Physical Sciences and Engineering, Series A*, Issue no. 1703, 15 de diciembre de 1995, pp. 355-366.
- 2.6 P. T. Moseley y A. J. Crocker, *Sensor Materials*, Institute of Physics Publishing. Bristol y Filadelfia. 1996.
- 2.7 P. T. Moseley, Jow Norris y D. E. Willians, *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Ed. Adan Hilger, 1991.
- 2.8 P. T. Moseley y B. C. Tofield, *Solid State Gas Sensors*, Ed. Adan Hilger, 1987.
- 2.9 S. M. Sze, *Semiconductor Sensors*, John Wiley & Sons, 1994.
- 2.10 Nickolay Golego, S. A. Studenikin, Michael Cocivera, "Sensor Photoresponce of Thin Films Oxides of Zinc and Titanium to Oxigen Gas", *Journal. Of Electrochemical Society*, 147 (4), (2000)1592-1594.,
- 2.11 Tadashi Takada, Toru Maekawa, Naganori Dougami, "", *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 307-311.
- 2.12 Won Jae moon, Ji Haeng Yu, Gyeong Man Choi, "The CO and H<sub>2</sub> gas Selectivity of CuO-Doped SnO<sub>2</sub>-ZnO Composite Gas Sensor", *Sensors and Actuators B* 87 (2002), 464-470.
- 2.13 D. Gruber, F. Kraus, J. Müller, "a Novel gas Sensor Desing Based on CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O Plasma Etched ZnO Thin Films", *Sensors and Actuators B* 92 (2003) 81-89.

- 
- 2.14 Alexey A. Tomchenko, Gregory P. Hamer, Brent T. Marquis, Hohn W. Allen, "Semiconducting Metal Oxide Sensor Array for the Selective Detection of Combustion Gases", *Sensors and Actuators B* 93 (2003), 126-134.
- 2.15 F. Chaabouni, M. Abaab, B. Rezig, "Metrological Characteristics of ZnO Oxygen Sensor at Room Temperature", *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 200-204.
- 2.16 R. Ferro, J. A. Rodríguez, I. Jiménez, A. Cirera, J. Cerdà, y J. R. Morante, "Gas-Sensing Properties of Sprayed Films of  $(\text{CdO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$  Mixed Oxide", *IEEE Sensors Journal*, Vol. 5, N° 1, febrero del 2005, 48-52.
- 2.17 Seymen Aygün, Cavid Cann, "Hydrogen Sensitivity of Doped CuO/ZnO Heterocontact Sensors", *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 837-842.
- 2.18 Sergiu T. Shishiyanu, Teodor S. Shishiyanu, Oleg I. Lupan, "Sensing Characteristics of Tin-Doped ZnO Thin Films as  $\text{NO}_2$  gas Sensor", *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 379-386.
- 2.19 J. Watson, "The Thin Oxide Gas Sensor and its Applications", *Sensors and Actuators*, 5, 1984; 29-42.
- 2.20 S. Roy Morrison, "Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 2 (1982,) 329-341.
- 2.21 G. Heiland, "Homogeneous Semiconducting Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 2 (1982), 343-361.
- 2.22 P. Ciureanu y S. Middelhoek, *Thin Film Resistive Sensors*, IOP Publishing Ltd. 1992.
- 2.23 L. Yu. Kupriyanov, *Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies*, Elsevier Science B. V., 1996.

---

## **Capítulo 3**

# **Depósito y medición de las películas sensoras de ZnO, ZnO-Cu, ZnO-Cr.**

### ***3.1 Introducción.***

En el presente capítulo, se mostrarán las propiedades que presentan las películas de óxido semiconductor de ZnO, haciendo una comparación para diferentes condiciones de preparación. Se verá el comportamiento que tiene la resistencia de las películas, cuando éstas se preparan sin dopante, o contaminándolas con Cromo (Cr) o Cobre (Cu). Se verá la ventaja que se tiene al agregar estos llamados catalizadores sobre la sensibilidad de las películas, en el sentido de que este último parámetro se ve mejorado ayudando, por un lado, a aumentar la sensibilidad en la lectura del monóxido de carbono (para el caso estudiado), y por el otro, a determinar el intervalo de variación de temperatura apropiado para la detección del gas. También se hace un estudio morfológico de las películas, para tratar de hacer una correlación de su estructura con el funcionamiento del dispositivo, así como con el procedimiento experimental desarrollado.

### ***3.2 Soluciones y depósito de películas.***

Con el propósito de caracterizar las propiedades de sensado de las películas de ZnO, es decir, la variación de la resistencia eléctrica superficial de las películas de

---

ZnO, conforme varía la concentración de un agente reductor [3.1-3.6], tal como el CO, se realizó un experimento, el cual consiste, en depositar películas delgadas de ZnO sin impurificar e impurificadas con Cr y Cu. En esas condiciones, a las películas se les realizaron mediciones, obteniendo la variación de la resistencia superficial en función de la concentración de CO y de la temperatura; otra forma de representar las propiedades de sensado de la películas basadas en óxidos semiconductores, es por medio de la sensibilidad, la cual, es bien sabido, mejora por la adición de metales a las películas sensoras. [3.7-3.11]

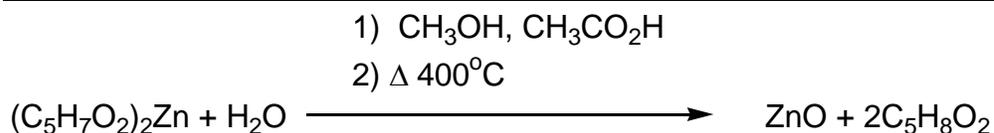
### ***3.3 Procedimiento experimental.***

Los experimentos se llevaron a cabo en los laboratorios de la Sección de Electrónica del Estado Sólido, haciendo los depósitos de las películas por la técnica de Spray Pirólisis y realizando la caracterización eléctrica con una cámara de atmósfera y presión controlada. La morfología se realizó empleando un microscopio de fuerza atómica (AFM).

#### ***3.3.1 Depósito de películas delgadas de ZnO (sin impurificar).***

Las películas de ZnO sin impurificar fueron depositadas por la técnica de espray pirólisis, sobre un sustrato de vidrio, partiendo de una solución de pentanedionato de zinc disuelta en una mezcla de agua desionizada, metanol y ácido acético (250:725:25 proporción de volumen respectiva) con una concentración 0.05 M y a una temperatura de 400°C. [3.7]

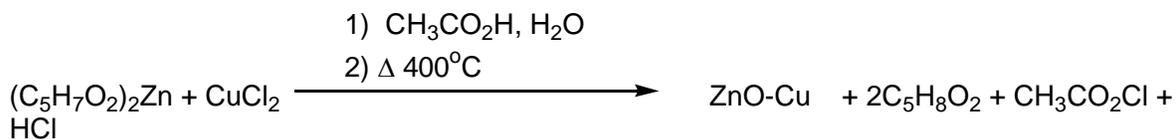
El depósito de la película delgada de ZnO se llevó a cabo mediante la siguiente reacción:



### **3.3.2 Depósito de películas delgadas de ZnO-Cu.**

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio a 400°C utilizando acetilacetonato de zinc (pentanedionato de zinc), con una concentración 0.05 M, con tres concentraciones de impurificación, (2%, 6% y 10%). Los reactivos utilizados como precursores para las películas de ZnO-Cu depositadas son pentanedionato de zinc, cloruro cúprico, ácido acético y agua (desionizada). La impurificación se llevó a cabo por la adición de cloruro cúprico, considerando el número de átomos de Cu con respecto al de Zn, en una proporción de [Cu]/[Zn]= 2%, 6% y 10% at. La solución y el flujo de transporte de N<sub>2</sub> se mantuvieron constantes a 12 ml/min. y 8 l/min, respectivamente [3.7, 3.12-3.14].

El depósito de la película delgada de ZnO-Cu se llevó a cabo mediante la siguiente reacción:

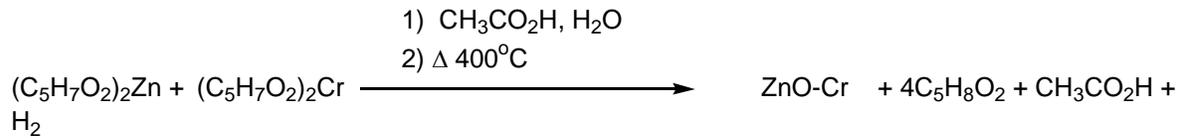


### **3.3.3 Depósito de películas delgadas de ZnO-Cr.**

Para el caso de las películas de ZnO-Cr, los reactivos utilizados como precursores para las películas de ZnO-Cr depositadas son pentanedionato de zinc y cromo, ácido acético y agua (desionizada), con una concentración 0.05 M y el depósito se realizó a una temperatura de 400°C. La impurificación se llevó a cabo por la adición de pentanedionato de cromo, (2%, 6% y 10%), de la misma forma que se impurificó con Cu; tanto la solución y el flujo de transporte también se mantuvieron constantes a 12 ml/min y 8 l/min, respectivamente [3.7].

---

El depósito de la película delgada de ZnO se llevó a cabo mediante la siguiente reacción:



### **3.4 Mediciones de la Resistencia de las películas de ZnO, ZnO-Cu y ZnO-Cr.**

Para la medición de las películas sensoras de ZnO con y sin impurificantes, se empleó un sistema de vacío, en cuyo interior se encuentran dos postes de acero inoxidable (ver figura 3.1), los cuales sostienen una placa con una resistencia para el calentamiento de las muestras a medir. Esta se encuentra conectada a un controlador de temperatura marca Eurotherm, modelo 847. Junto a la placa, está



Figura 3.1. Sistema de medición.

colocado el termopar con el que es sensada la temperatura de la placa; el contacto a la película se hizo mediante dos puntas de tungsteno, las cuales se encuentran conectadas en su extremo superior a un multímetro digital marca Keithley, modelo 2001, en modo de óhmetro; la cámara de vacío también cuenta con entrada y salida de gases, ésta última es conectada a una bomba de vacío para la extracción de los mismos.

El procedimiento para medir la resistencia de las películas sensoras de ZnO, ZnO-Cu y ZnO-Cr se describe en el Anexo I.

Un parámetro indicativo de la calidad de la película como sensor de gas, es la sensibilidad. Entre más cercano a la unidad sea el valor obtenido de sensibilidad de la película medida, mejor será su desempeño como sensor de gas. De esta manera, se puede tener una idea de la variación que se tiene en el funcionamiento de una película de óxido semiconductor, en función del contaminante agregado, como es el caso presentado, para Cu y Cr.

El cálculo de la sensibilidad  $S$ , se realiza utilizando la siguiente ecuación:

$$S = (R_{ref} - R_{gas}) / R_{ref} \quad 3.1$$

Donde:

$R_{ref}$  = resistencia medida en ausencia de CO (0 ppm).

$R_{gas}$  = resistencia medida en presencia de CO.

Como puede verse de la ecuación 3.1, entre mayor sea la disminución de la resistencia en presencia del gas, la diferencia del numerador se acerca al valor de

$R_{ref}$ , es decir, a la unidad, lo cual es lo deseado para la operación de este tipo de películas.

La medición de la película delgada de ZnO muestra un comportamiento normal, ya que a bajas temperaturas la variación de la resistencia fue casi despreciable para todas las concentraciones de CO; conforme se incrementa la temperatura de la película, se observa una variación de la resistencia de un orden de magnitud. A una temperatura dada, la mayor variación de la resistencia se aprecia cuando se aplican bajas concentraciones de CO y conforme se incrementa dicha concentración, la variación de la resistencia es menor (Fig. 3.2a). La sensibilidad calculada para cada una de las concentraciones de CO es mostrada en la figura 3.2b. La sensibilidad es mostrada en las figuras 3.3b, 3.3d y 3.3f.

En la figura 3.3, se presentan los comportamientos de las mediciones realizadas para el caso de las películas de ZnO impurificadas con cobre, ZnO-Cu; en las figuras 3.3a, 3.3c y 3.3e se muestran las mediciones de la resistencia superficial con la variación de la concentración de CO,

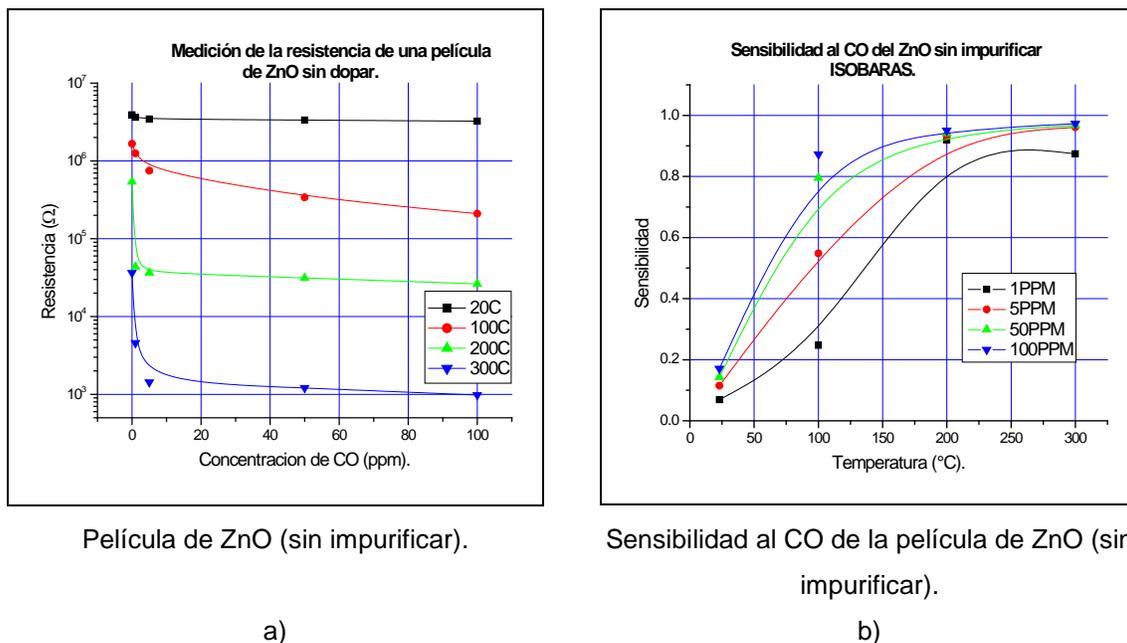
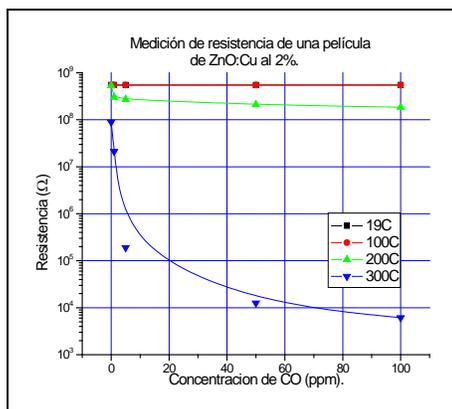
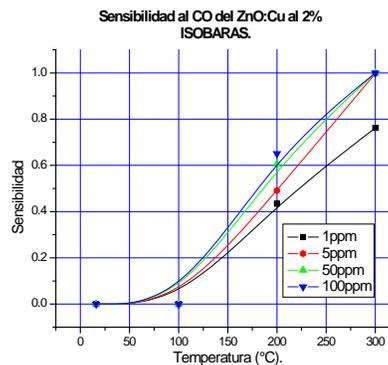


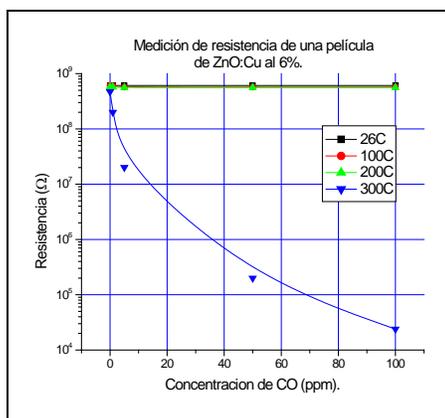
Figura 3.2. Medición de resistencia de la película sensora de ZnO pura. a) Resistencia vs concentración de CO. b) Sensibilidad vs temperatura de la película de ZnO sin impurificar



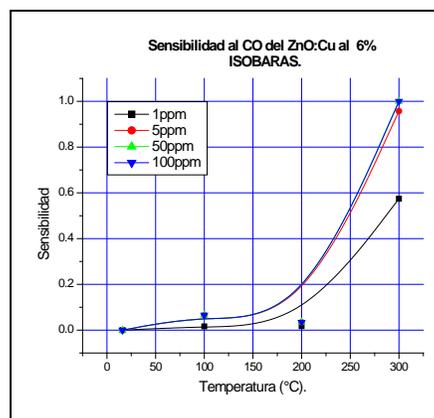
a) Medición de la resistencia de la película de ZnO-Cu al 2%.



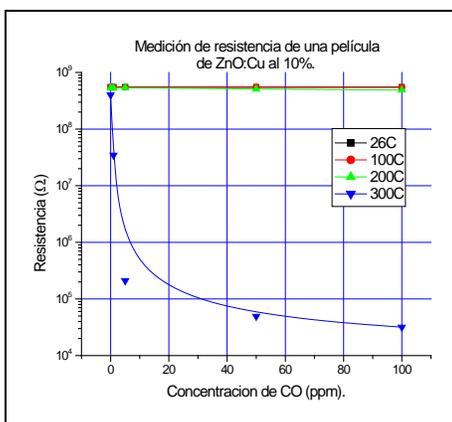
b) Sensibilidad al CO de la película de ZnO-Cu al 2%.



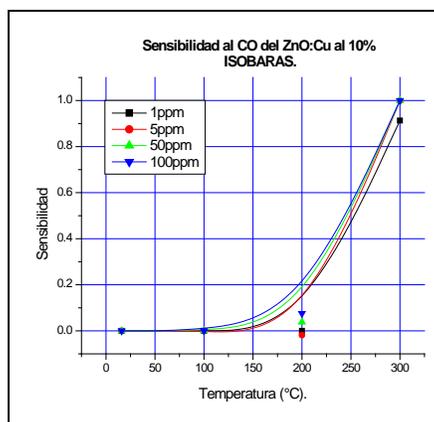
c) Medición de la resistencia de la película de ZnO-Cu al 6%.



d) Sensibilidad al CO de la película de ZnO-Cu al 6%.



e) Medición de la resistencia de la película de ZnO-Cu al 10%.



f) Sensibilidad al CO de la película de ZnO-Cu al 10%.

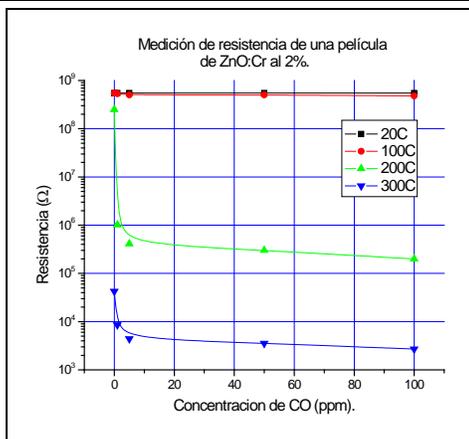
Figura 3.3. Medición de resistencia de la película sensora de ZnO impurificada con Cu. a, c y e) Resistencia vs concentración de CO. b, d y f) Sensibilidad vs temperatura de la película de ZnO-Cu.

---

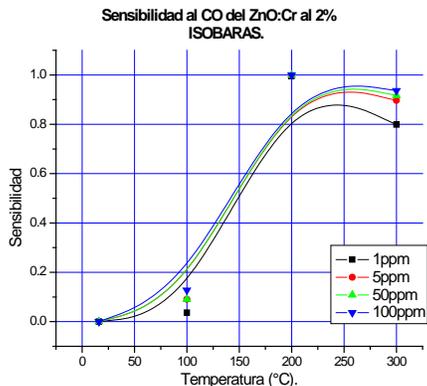
para las concentraciones de 2, 6 y 10% de impurificación de cobre, respectivamente. Se puede apreciar que los mayores cambios de resistencia - hasta cuatro órdenes de magnitud- se llevaron a cabo a los 300°C; para las mediciones realizadas a temperaturas inferiores a los 300°C, no se aprecian cambios significativos. De las gráficas de sensibilidad en función de la temperatura, se puede apreciar que el incremento en la temperatura de la película incrementa la sensibilidad (Fig. 3.3b, 3.3d y 3.3f), teniéndose un comportamiento más regular con las concentraciones de 5, 50 y 100 ppm [3.7].

Con respecto a las películas de ZnO impurificadas con cromo, ZnO-Cr, se observó que para las mediciones realizadas a temperatura ambiente y a 100°C, no hubo una variación significativa de la resistencia en las películas de 2, 6 y 10% de concentración de Cr (Fig. 3.4a, 3.4c y 3.4e). A partir de los 200°C, ya se aprecia un cambio de tres órdenes de magnitud para las muestras con 2 y 6% de impurificación (Fig. 3.4a y 3.4c); la muestra con 10% de impurificación presentó un cambio de un orden de magnitud (Fig. 3.4e); las mediciones a 300°C mostraron una disminución en la resistencia de un orden de magnitud para los tres niveles de impurificación (Fig. 3.4a, 3.4c y 3.4e). Las figuras 3.4b, 3.4d y 3.4f muestran las sensibilidades de las películas de ZnO-Cr con niveles de 2, 6 y 10% de impurificación, donde una vez más, se observa que por encima de los 200 °C, aumenta su sensibilidad con la temperatura, como en el caso anterior con Cu. Sin embargo, las películas impurificadas con Cr llegan más fácilmente a una mayor sensibilidad a partir de esa temperatura.

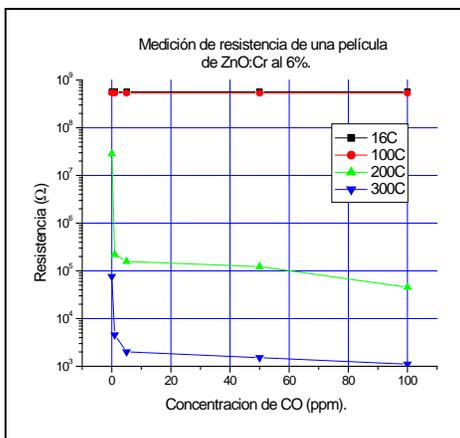
*Depósito y medición de las películas sensoras de ZnO, ZnO-Cu, ZnO-Cr.*



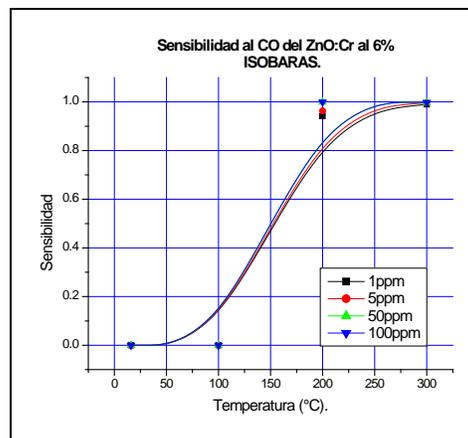
a) Medición de la resistencia de la película de ZnO-Cr al 2%.



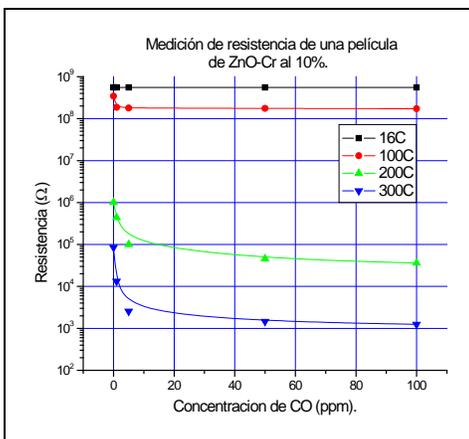
b) Sensibilidad al CO de la película de ZnO-Cr al 2%.



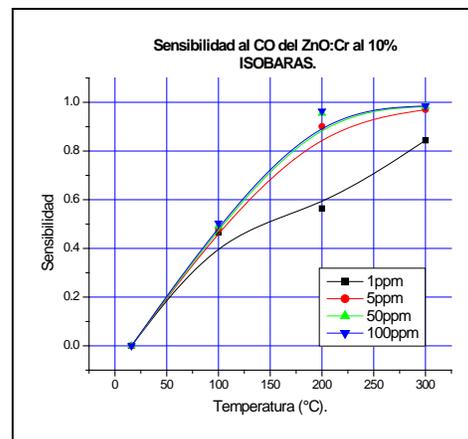
c) Medición de la resistencia de la película de ZnO-Cr al 6%.



d) Sensibilidad al CO de la película de ZnO-Cr al 6%.



e) Medición de la resistencia de la película de ZnO-Cr al 10%.



f) Sensibilidad al CO de la película de ZnO-Cr al 10%.

Figura 3.4. Medición de resistencia de la película sensora de ZnO impurificada con Cr. a, c y e) Resistencia vs concentración de CO. b, d y f) Sensibilidad vs temperatura de la película de ZnO-Cr.

---

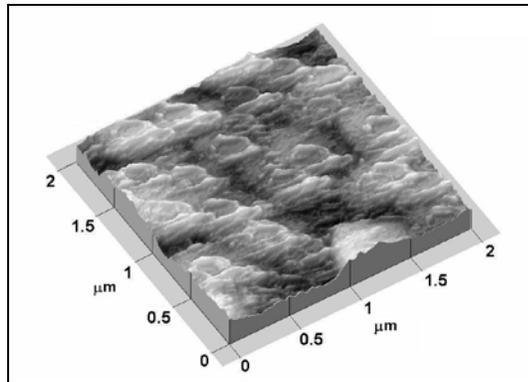
Por lo tanto, de lo anterior se puede deducir que la impurificación de las películas con Cu y Cr son útiles para el propósito de sensado del CO, con la confianza de que se tendrá una buena resolución de lectura aún a bajas concentraciones del gas. Sin embargo, se deberá tomar con reserva el uso de Cu como catalizador de la película de ZnO, ya que aunque ésta es mezclada durante el proceso de rocío químico, existe la posibilidad latente de contaminación por iones de Cu en el silicio, sabiéndose de los perjuicios que este metal tiene para este semiconductor debido a su alta constante de difusión, y recordando que se piensa integrar al sensor dentro de una estructura de transistor MOSFET de compuerta flotante. Con el Cr este problema no se presenta.

Por otro lado, también, se comprobó que el intervalo de 200°C – 300°C de temperatura de operación de la película de ZnO es suficiente para lograr una lectura adecuada; esto también es importante, ya que dentro del diseño del prototipo se incluirá una placa microcalefactora (a base de polisilicio) a la cual se le hará circular una corriente para generar el calor suficiente que lleve a la película a la temperatura de operación escogida. Lo anterior implica una disipación de potencia, la cual se pretende que sea mínima en el funcionamiento del prototipo; por lo tanto, en el diseño y caracterización del microcalefactor se tendrá como objetivo el que se logre alcanzar el rango de temperatura que se determinó como adecuado para la detección del CO.

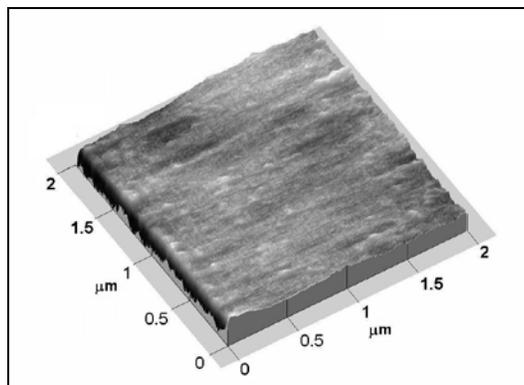
En resumen, los resultados anteriores sirven de base para determinar el punto de operación del prototipo desde el punto de vista eléctrico, es decir, disipación de potencia, y desde el punto de vista tecnológico y de funcionamiento de la película.

### **3.5 Caracterización morfológica mediante AFM de las películas delgadas de ZnO, ZnO-Cu y ZnO-Cr.**

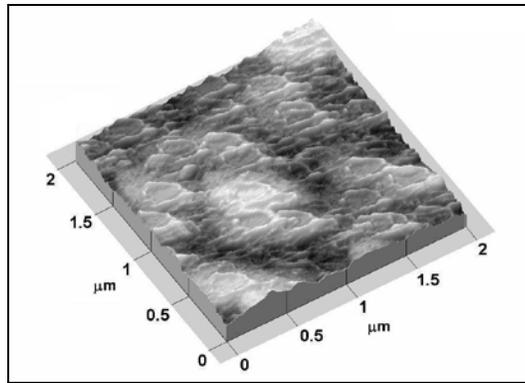
Las películas delgadas fueron analizadas por AFM para tratar de correlacionar las condiciones de depósito con la estructura de la película. En la película de ZnO mostrada en la figura 3.5, se observa una morfología con acumulaciones de varias tonalidades (Fig. 3.5a); la muestra de ZnO-Cu presenta una superficie mas suave, pareja y uniforme (Fig. 3.5b); la muestra ZnO-Cr presenta una superficie similar a la superficie de la muestra de ZnO (Fig. 3.5c), lo que puede deberse a las bajas temperaturas de depósito utilizadas. [3.7, 3.14-3.16, 3.19]



a) Superficie de la película de ZnO sin impurificar.



b) Superficie de la película de ZnO-Cu.



c) Superficie de la película ZnO-Cr.

Figura 3.5. Microfotografías de AFM de las películas sensoras de ZnO pura e impurificadas. a) ZnO pura, b) ZnO-Cu y c) ZnO-Cr.

### **3.6 Conclusiones**

Con base en los resultados de estos experimentos, se puede decir que las películas a base de ZnO, son una muy buena opción para la fabricación de sensores, sobre todo porque el rocío químico (spray pirólisis) es una técnica de depósito muy sencilla y de bajo costo. Además, con la adición de Cu y Cr como catalizadores, se comprobó que estos metales son una buena opción para mejorar sustancialmente la sensibilidad de las películas.

Para el caso de las películas de ZnO-Cu, éstas no presentaron cambios significativos para las temperaturas ambiente, 100 y 200°C con la variación de la concentración del CO (Fig. 3a, c y e). Sin embargo, se observó una máxima variación de la resistencia, de cuatro órdenes de magnitud cuando se midieron a 300°C. El cambio de la resistencia se puede explicar debido a la función de trabajo del cobre, la cual conduce a un exceso de enlaces libres cerca de la superficie y una oxidación importante, lo cual favorece la desorción del oxígeno en presencia de CO.

Cuando se aplica cromo, este metal viene a actuar como catalizador y produce una mayor adsorción de oxígeno al oxidar la superficie, sin embargo, cuando se mide a bajas temperaturas (Temp. ambiente y 100°C) no se presentan cambios significativos en la resistencia de la muestra, para cualquier nivel de impurificación ni concentración de CO, debido a que a estas temperaturas todavía no se proporciona la energía necesaria para producir la reacción que libere (desorba) el oxígeno adsorbido y forme CO<sub>2</sub>. En las temperaturas de 200 y 300°C, existe una caída considerable en la resistencia para todos los niveles de impurificación, siendo, para 6% tres órdenes de magnitud a 200 °C. En estas mediciones, los cambios más significativos de resistencia se dieron a 200°C. Para 300°C, se presentaron los niveles de resistencia más bajos, y una variación de dos órdenes de magnitud para 2% y 10% de impurificación de Cr, y variación de tres órdenes de magnitud con 6% de impurificación. Respecto a la sensibilidad a temperatura

---

ambiente no hay cambio en la sensibilidad, y a 100, 200 y 300°C, el incremento es similar debido a que los tres comportamientos siguen la misma tendencia.

El efecto catalítico presentado por la adición de cromo se puede entender de dos formas, la primera está relacionada con la función de trabajo del cromo, la cual produce un exceso de enlaces libres cerca de la región superficial, produciendo una oxidación importante de la superficie, la cual favorece las reacciones subsecuentes con el CO, y en consecuencia, se registra un incremento en la sensibilidad de la película. La segunda está relacionada con la formación de la fase de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cercana a la superficie, la cual incrementa la actividad catalítica de ésta región, debido a que los átomos de cromo de la superficie pueden oxidarse fácilmente y alcanzar una valencia efectiva de 4, además, pueden adsorber una mono capa de oxígeno activo [3.7, 3.12, 3.17-3.18].

Se puede asegurar que el uso adecuado de impurezas en películas de ZnO incrementan la sensibilidad; el criterio que debe de tomarse para dicha selección es la función de trabajo, la cual debe de ser diferente a la del ZnO ( $W_{\text{F}(\text{ZnO})}=4.3$  eV), como es el caso del cobre ( $W_{\text{F}(\text{Cu})}=4.59$  eV) y el cromo ( $W_{\text{F}(\text{Cr})}=4.44$  eV) [3.7].

### 3.7 Bibliografía.

- 3.1 S. Roy Morrison, "Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 2 (1982) 329-341.
- 3.2 G. Heiland, "Homogeneous Semiconducting Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 2 (1982), 343-361.
- 3.3 J. Watson, "The Tin Oxide Gas Sensor and its Applications", *Sensors and Actuators*, 5 (1984), 29-42.
- 3.4 P. Mitra, A. P. Chatterjee y H. S. Maiti, "ZnO Thin Film Sensor", *Material Letters* 35 (1998) 33-38.
- 3.5 P. Ciureanu and S. Middelhoek, Thin Films Resistive Sensors, *Institute of Physics Publishing*, 1992, diciembre 2002, pp 644-654.
- 3.6 Dieter Kohl, "Function and Applications of Gas Sensors", *J. of Physics D: Applied Physics* 34 (2001) R125-R149.
- 3.7 J. L. González-Vidal, M. de la L. Olvera, A. Maldonado, A. Reyes-Barranca y M. Meléndez-Lira. "CO Sensitivity of Undoped-ZnO, Cr-ZnO and Cu-ZnO Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis" *Revista Mexicana de Física*, 2005, Aceptado para su publicación.
- 3.8 W. T. Seeber, et al, "Transparent Semiconducting ZnO:Al Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", *Materials Science in Semiconductor Processing* 2 (1999) 45-55.
- 3.9 J. L. van Heerden, R. Swanepoel, "XRD Analysis of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", *Thin Solid Films* 299 (1997) 72-77.
- 3.10 M. Miki-Yoshida, F. Paraguay-Delgado, W. Estrada-López, E. Andrade, "Structure and Morphology of High Quality Indium-Doped ZnO Films Obtained by Spray Pyrolysis", *Thin Solid Films* 736 (2000) 99-109.

- 
- 3.11 R. Ferro, J. A. Rodríguez, I. Jiménez, A. Cirera, J. Cerdà, y J. R. Morante, "Gas-Sensing Properties of Sprayed Films of  $(\text{CdO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$  Mixed Oxide", *IEEE Sensors Journal*, VOL. 5, No. 1, febrero 2005.
- 3.12 Won Jae Moon, Ji Haeng Yu y Gyeong Man Choi, "The CO and H<sub>2</sub> Gas Selectivity of CuO-Doped SnO<sub>2</sub>-ZnO Composite Gas Sensor", *Sensors and Actuators B* 87 (2002) 464-470.
- 3.13 Won Jae Moon, Ji Haeng Yu y Gyeong Man Choi, "The CO and H<sub>2</sub> Gas Selectivity of CuO-Doped SnO<sub>2</sub>-ZnO Composite Gas Sensor", *Sensors and Actuators B* 87 (2002) 464-470.
- 3.14 Seymen Aygün y David Cann, "Hydrogen Sensitivity of Doped CuO/ZnO Heterocontact Sensors", *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 837-842
- 3.15 F. Chaabouni, M. Abaab y B. Rezig, "Metrological Characteristics of ZnO Oxygen Sensor at Room Temperature", *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 200-204.
- 3.16 Sergiu T. Shishiyanu, Teodor S. Shishiyanu y Oleg I. Lupan, "Sensing Characteristics of Tin-doped ZnO Thin Films as NO<sub>2</sub> Gas Sensor", *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 379-386.
- 3.17 Ya. I. Alivov, A. V. Chernykh, M. V. Churichev y R. Y. Korotkov, "Thin Polycrystalline Zinc Oxide Films Obtained by Oxidation of Metallic Zinc Films", *Thin Solid Films* 473 (2005) 241-246.
- 3.18 X. L. Cheng, H Zhao, L. H. Huo, S. Gao y J. G. Zhao, "ZnO Nanoparticulate Thin Film: Preparation, Characterization and Gas-Sensing Property", *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 248-252.
- 3.19 J. F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon, "The effects of thickness and operation temperature ZnO:Al thin film CO gas sensor", *Sensors and Actuators B* 84 (2002), 258-264.

## **Capítulo 4**

# **Fabricación y caracterización de microsensores de ZnO-Ga.**

### ***4.1 Introducción.***

En este capítulo, se mostrarán las pruebas realizadas a películas de ZnO impurificadas con Galio, otro de los metales con los que se puede contaminar a este tipo de películas delgadas con el objetivo de aumentar la sensibilidad de su respuesta al monóxido de carbono. La variante con respecto a lo mostrado en el capítulo 3, consiste en que se presentan mediciones realizadas a motivos de geometría definida por fotolitografía, de cuatro tamaños diferentes:  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \times 60 \mu\text{m}^2$  y  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Esto ayudará a determinar si es conveniente definir áreas pequeñas para la película sensora, en el diseño del sistema microsensor estudiado. También se comenta acerca de su estudio morfológico mediante AFM para la correlación de su superficie resultante, en función de los parámetros de depósito.

### ***4.2 Depósito de las películas de ZnO y ZnO-Ga.***

La película delgada de ZnO, se depositó por la técnica de espray pirólisis [4.1], a partir de una solución de pentanedionato de zinc disuelto en agua desionizada, metanol y ácido acético (250:725:25 proporción de volumen respectivamente), con

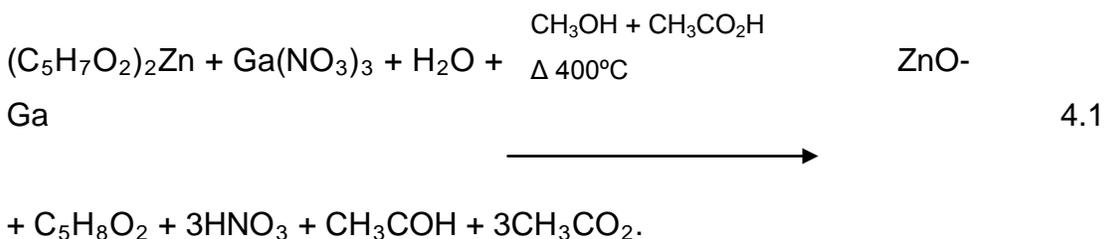
---

una concentración 0.05 M, sobre un sustrato de vidrio, previamente colocado y calentado en un contenedor con estaño fundido [4.9-4.10].

El depósito de la película delgada de ZnO se llevó a cabo mediante la reacción 3.1, presentada en el Capítulo 3.

Para el caso de los sensores de película de ZnO-Ga, se utilizaron pentanedionato de zinc disuelto en agua desionizada, metanol y ácido acético (250:725:25 proporción de volumen respectivamente), con una concentración 0.05 M, y nitrato de galio, en una proporción del 3%, considerando el número de átomos de Ga con respecto al de Zn.

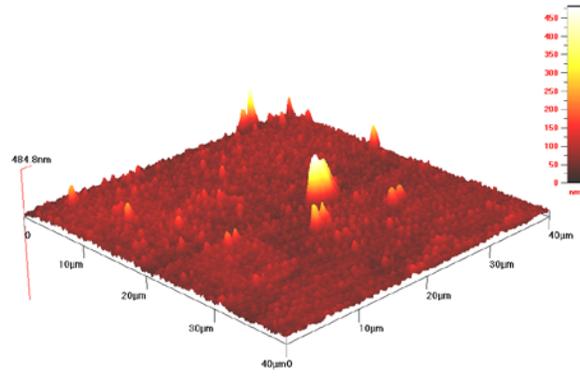
El depósito de la película delgada de ZnO se llevó a cabo mediante la siguiente reacción:



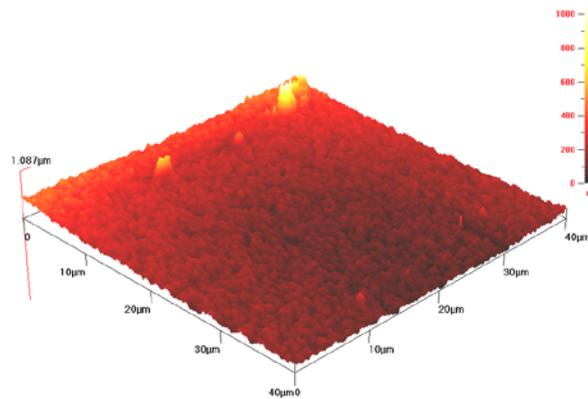
#### **4.2.1 Caracterización morfológica mediante AFM de las películas delgadas de ZnO, ZnO-Ga.**

Las películas sensoras de ZnO y ZnO-Ga, de este experimento, fueron analizadas por AFM para tratar de correlacionar las condiciones de depósito con la estructura de la película. En la película de ZnO (Fig. 4.3a), se observa una geografía con pequeños granos, bien formados y acumulaciones, éstas últimas en algunos casos con dimensiones considerablemente grandes. La muestra de ZnO-Ga presenta una superficie rugosa, más uniforme con granos pequeños bien formados y escasas acumulaciones, denotando una película de muy buena

calidad. Los espesores de las películas son de 200 nm y 245 nm respectivamente. (Fig. 4.3b); [4.9-4.14-4.15].



a) Superficie de una película de ZnO pura.



b) Superficie de una película de ZnO-Ga.

Figura 4.3. . Micrografías de AFM de las películas sensoras de ZnO pura e impurificadas. a) ZnO pura, b) ZnO-Ga.

### **4.3 Microsensors de ZnO-Ga.**

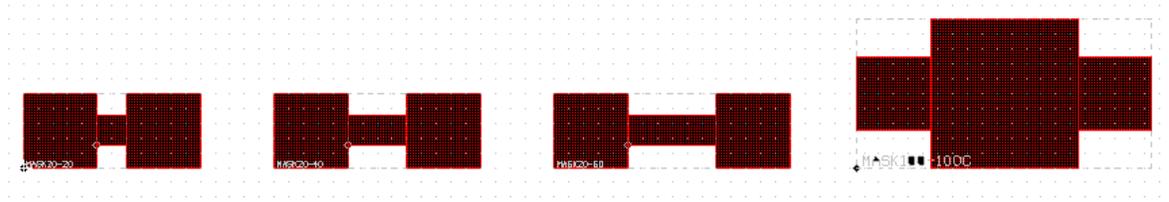
Una vez caracterizadas las películas de ZnO puras e impurificadas con cobre y cromo, se realizó un nuevo experimento, con películas de ZnO impurificadas con

---

galio, a las cuales llamamos ZnO-Ga. Este experimento se realizó con el objetivo de comprobar las propiedades del galio como impurificante, y además, se diseñaron cuatro microsensors de películas de ZnO y ZnO-Ga, con el objetivo de caracterizar el comportamiento de dichas películas sensoras en pequeñas dimensiones; el diseño de los microsensors se realizó con el programa de diseño electrónico LASI V6. [4.1-4.8]

Los microsensors diseñados tienen dimensiones de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \times 60 \mu\text{m}^2$  y  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  y están hechos a base de películas delgadas de ZnO y de ZnO-Ga. Las películas fueron depositadas por la técnica de spray pirólisis y grabados por fotolitografía, sobre un sustrato de vidrio; los extremos de los microsensors de ZnO-Ga se unen a dos electrodos de aluminio para contacto eléctrico, éstos fueron depositados por el método de evaporación y grabados por fotolitografía también. Los microsensors de ZnO diseñados se muestran en las figuras 4.1a-d, donde las zonas centrales corresponden a las áreas efectivas de ZnO-Ga de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ;  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ ;  $20 \times 60 \mu\text{m}^2$ ;  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  respectivamente. La figura 4.1e, muestra el diseño completo, en la cual se aprecian principalmente los brazos de los contactos de aluminio, éstos terminan en un cuadro de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ , en cada extremo, donde hacen contacto las agujas del sistema de medición. El sensor de ZnO-Ga se observa en la parte central de esta figura, debido a que cuenta con dimensiones muy pequeñas. En la figura 4.2a se presentan las fotografías de la muestra completa con varios microsensors y la figura 4.2b se muestra el detalle de uno solo de ellos [4.9].

La fabricación de los microsensors de gas a base de ZnO-Ga se realizó siguiendo el procedimiento mencionado en el anexo 2.

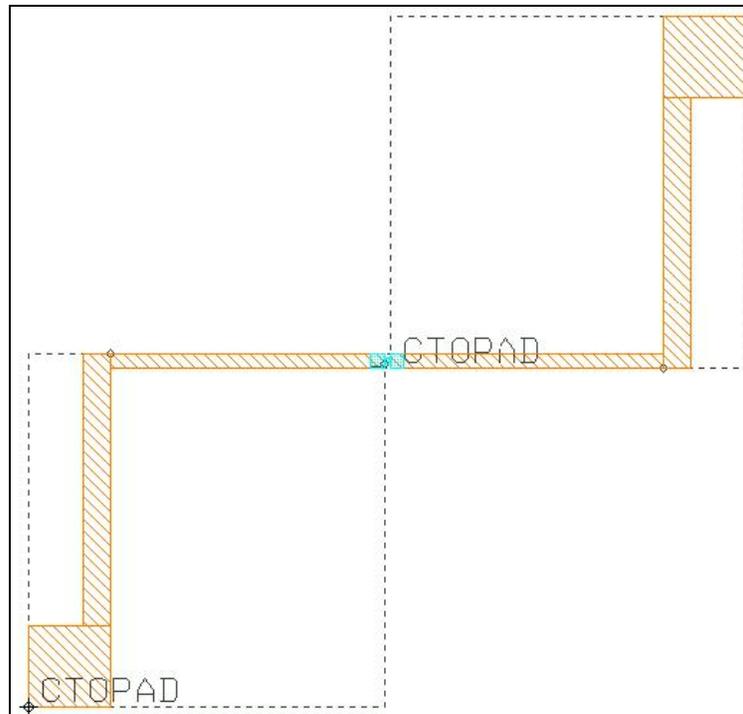


a)  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$

b)  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$

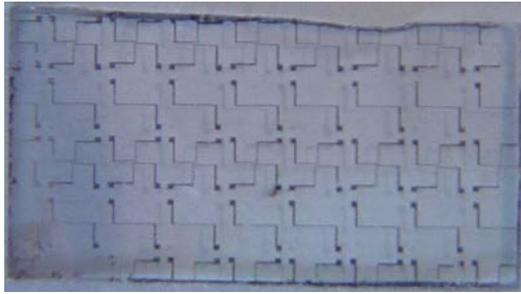
c)  $20 \times 60 \mu\text{m}^2$

d)  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$

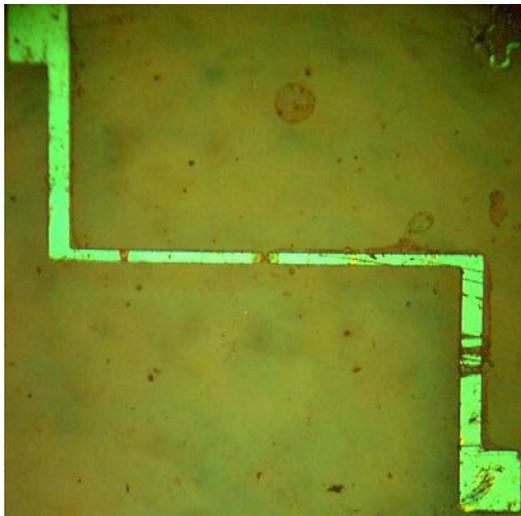


e) Diseño de microsensor en LASI6.

Figura 4.1. Microsensors de gas a base de película delgada de ZnO y ZnO-Ga diseñado con LASI6. Area activa de a)  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ; b)  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ ; c)  $20 \times 60 \mu\text{m}^2$ ; d)  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  de ZnO y. e) Microsensor completo de ZnO-Ga, con terminales de aluminio para contacto.



a) Muestra con microsensors de ZnO-Ga sobre sustrato de vidrio.



b) Fotografía de microsensor de ZnO-Ga.

Figura 4.2. Microsensores, a) Muestra con microsensors. b) Microsensor real.

### **4.3.1 Mediciones de los microsensors de ZnO-Ga.**

El parámetro importante a medir en los microsensors, es el cambio de resistencia. Como se ha mencionado con anterioridad, un cambio en ésta, será un indicativo de que se está llevando a cabo el proceso de intercambio iónico entre la película sensora (ZnO-Ga) y el gas sensado (CO). Esto se debe realizar en una cámara de atmósfera, temperatura y presión controladas y el procedimiento se

presenta a continuación. Para la medición de la resistencia del microsensor de gas, fue necesario diseñar los mecanismos ajustables de aluminio, con una estructura de material aislante con puntas de prueba de tungsteno en el extremo. Las puntas de prueba se utilizaron para hacer contacto con las terminales del microsensor (Fig. 4.4); los mecanismos ajustables fueron montados sobre un soporte de aluminio. También se utilizó el sistema de vacío mencionado anteriormente [4.1-4.2, 4.4, 4.7-4.10].

Las mediciones de los microsensores ZnO-Ga se realizaron por medio del siguiente procedimiento:

- a) Colocar un microsensor en la base de los mecanismos ajustables.
- b) Con ayuda de la cámara de video y la televisión, se posicionan las puntas de tungsteno de dichos mecanismos ajustables en las terminales de aluminio de microsensor.
- c) Se colocan los mecanismos sobre la placa con la resistencia del sistema de vacío y se conectan las puntas de tungsteno del sistema de vacío a las de los mecanismos ajustables (Fig. 4.5).
- d) Se coloca la campana.
- e) Se hace vacío para eliminar todo el aire del interior del sistema y una vez alcanzado un valor razonablemente aceptable.
- f) Se introduce el CO y se mide la concentración, y se anotan los valores de la resistencia de la película sensora cuando el indicador de presión marca: 0 mbar, 1.6 mbar, 5.1 mbar, 45 mbar y 89 mbar.
- g) Una vez que se llega a 89 mbar presión de CO, se hace vacío nuevamente para extraer el CO.
- h) Después se incrementa la temperatura de la resistencia hasta la temperatura siguiente, se repiten los pasos **e** al **h**; las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, 100, 150, 200, 250 y 300°C.



Figura 4.4. Mecanismos ajustables de aluminio, con una estructura de material aislante con puntas de prueba de tungsteno

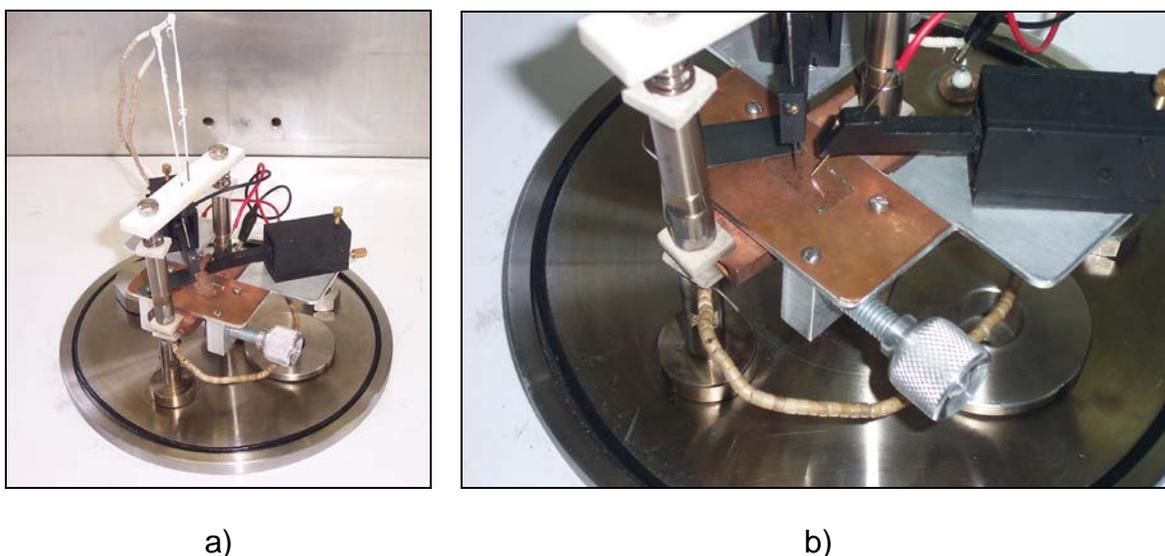
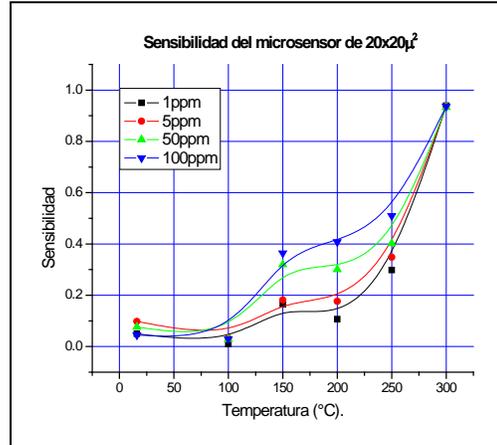
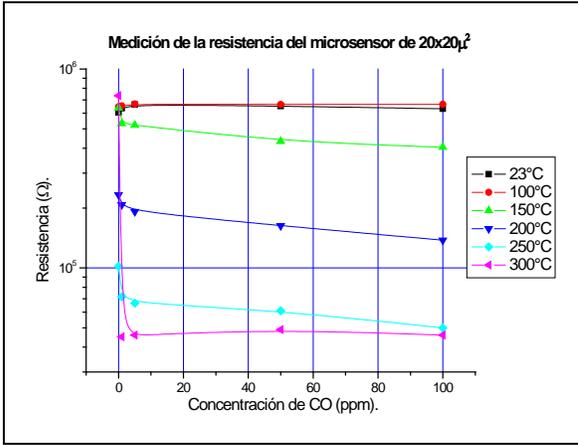


Figura 4.5. Sistema de medición, a) Sistema de medición. b) Detalle del sistema de medición.

Conforme a los resultados de las mediciones realizadas a los microsensors, se deduce que existe sensibilidad del ZnO al CO en áreas reducidas. El microsensor de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  presenta una variación de la resistencia de un orden de magnitud ( $10^5$ - $10^4 \Omega$ ) de  $7e^5$  a  $4e^4 \Omega$  (Fig. 4.6a). A temperatura ambiente y a  $100^\circ\text{C}$ , no se apreciaron cambios de resistencia. Para el microsensor de  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$  el rango de la resistencia varía de  $10^7$  a  $10^5 \Omega$ , y su máxima variación es a  $250^\circ\text{C}$  cuando la resistencia disminuye de  $9e^6$  a  $5e^5 \Omega$  (Fig. 4.7a). Para el caso del microsensor de

20x60  $\mu\text{m}^2$ , su rango de resistencia varía de  $10^8$  a  $10^6 \Omega$ ; en este microsensor las máximas variaciones se presentaron a 150 y a 250°C con una disminución de un orden de magnitud para cada temperatura, de  $8e^7$  a  $3e^6 \Omega$  y  $1.8e^6$  a  $3e^5 \Omega$ , respectivamente (Fig. 4.8a). El microsensor de 100x100  $\mu\text{m}^2$  presentó la resistencia más alta, aunque su variación de la resistencia también fue de un orden de magnitud  $3e^8$  a  $6e^7 \Omega$  cuando se midió a 300 °C (Fig. 4.9a) [4.9-4.10].

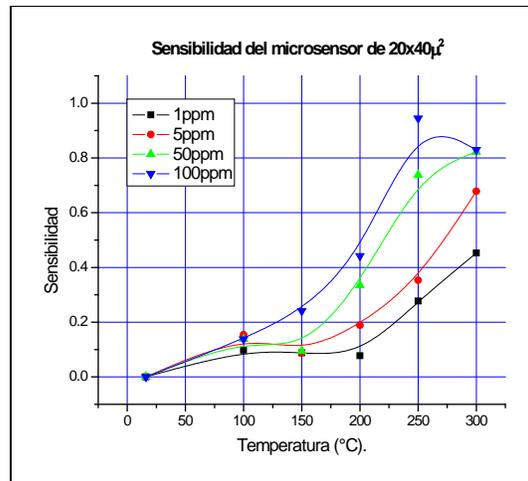
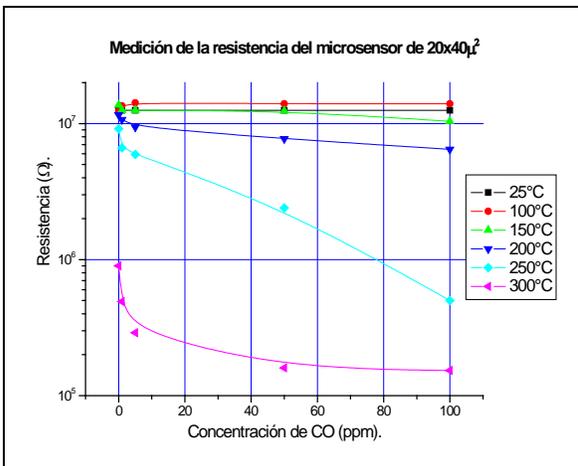
La sensibilidad de los microsensores se calculó con la fórmula 3.1. La sensibilidad del microsensor de 20x20  $\mu\text{m}^2$  se incrementa conforme se incrementa la temperatura, alcanzando los valores de 0.9 a los 300 °C, para todas las concentraciones de CO (Fig. 4.6b). El microsensor de 20x40  $\mu\text{m}^2$  muestra varias sensibilidades para cada concentración de CO, las mayores sensibilidades corresponden a las concentraciones de 50 ppm y 100 ppm con valores cercanos a 0.8; la sensibilidad menor se presentó cuando se aplicó 1 ppm de CO (Fig. 4.7b). El microsensor de 20x60  $\mu\text{m}^2$  presentó el comportamiento más irregular en las mediciones de su resistencia, mostrando la máxima variación a los 150 °C, y con sensibilidades con valores cercanos a 0.95 para concentraciones de 5, 50 y 100 ppm de CO, mientras que a 300 °C, la sensibilidad se disminuyó de manera considerable, con valores inferiores a 0.4, siendo éste el comportamiento más extraño de los cuatro microsensores (Fig. 4.8b). El microsensor de 100x100  $\mu\text{m}^2$  presentó las resistencias más altas y buena sensibilidad, cercana a 0.8 a 300 °C, para las concentraciones de 5, 50 y 100 ppm de CO, y una sensibilidad cercana al 0.6 para 1 ppm de CO (Fig. 4.9b). [4.9-4.15]



a) Resistencia del microsensor de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .

b) Sensibilidad del microsensor de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .

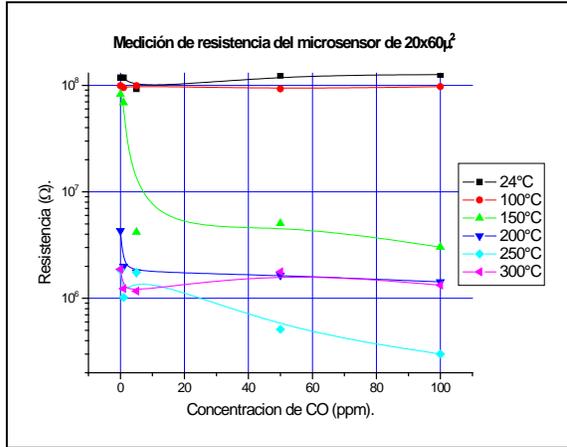
Figura 4.6. Mediciones del comportamiento del microsensor de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , a) Resistencia vs concentración de CO del microsensor de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , b) Sensibilidad vs temperatura del microsensor de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .



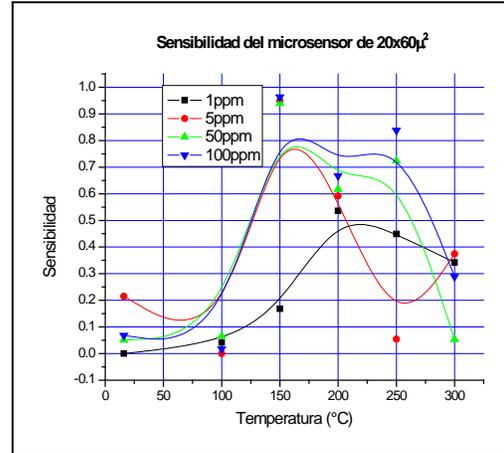
a) Resistencia del microsensor de  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ .

b) Sensibilidad microsensor de  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ .

Figura 4.7. Mediciones del comportamiento del microsensor de  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ , a) Resistencia vs concentración de CO del microsensor de  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ , b) Sensibilidad vs temperatura del microsensor de  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ .

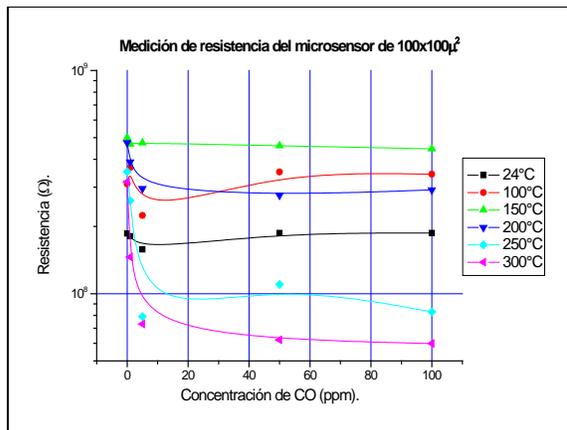


a) Resistencia del microsensor de 20x60 µm<sup>2</sup>.

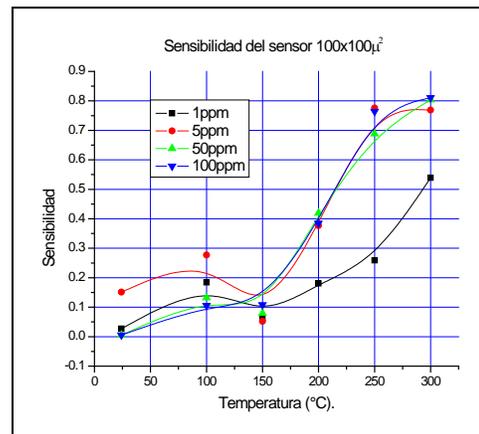


b) Sensibilidad del microsensor de 20x60 µm<sup>2</sup>.

Figura 4.8. Mediciones del comportamiento del microsensor de 20x60 µm<sup>2</sup>, a) Resistencia vs concentración de CO del microsensor de 20x60 µm<sup>2</sup>, b) Sensibilidad vs temperatura del microsensor de 20x60 µm<sup>2</sup>.



a) Resistencia del microsensor de 100x100 µm<sup>2</sup>.



b) Sensibilidad del microsensor de 100x100 µm<sup>2</sup>.

Figura 4.9. Mediciones del comportamiento del microsensor de 100x100 µm<sup>2</sup>, a) Resistencia vs concentración de CO del microsensor de 100x100 µm<sup>2</sup>, b) Sensibilidad vs temperatura del microsensor de 100x100 µm<sup>2</sup>.

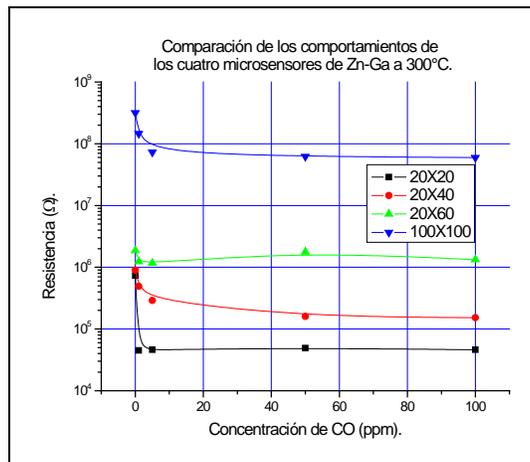


Figura 4.10. Comparación de la variación de la resistencia vs concentración de CO de los cuatro microsensores a 300°C.

## **4.4 Conclusiones**

Las películas obtenidas en este experimento son de muy buena calidad, puesto que, la técnica de espray pirólisis es confiable, además de ser sencilla y económica. Las películas obtenidas presentaron una superficie rugosa y uniforme típica, con granos bien formados adecuados para el sensado de gases. El ZnO y el Al son relativamente fáciles de grabar. Para la fabricación de microsensores, primero se depositó aluminio por evaporación, para la definición de los contactos de aluminio se utilizó fotolitografía, y se grabaron con ácido fosfórico a 60 °C, después se depositaron las películas de ZnO y ZnO-Ga, para definir los microsensores de ZnO-Ga se utilizó fotolitografía y se grabaron con ácido clorhídrico, a temperatura ambiente.

Por otra parte, se puede mencionar que los microsensores de ZnO-Ga trabajan de forma similar a los sensores discretos convencionales, y además, tienen un buen comportamiento, principalmente a temperaturas de 150°C y mayores. La máxima variación obtenida fue a 300 °C; también se observó que las mayores variaciones de resistencia fueron a las temperaturas más altas con concentraciones de CO bajas. Con respecto al comportamiento de cada sensor, el sensor de menores dimensiones (20x20  $\mu\text{m}^2$ ), presenta un decremento importante de la resistencia a 300 °C. El microsensor de 20x40  $\mu\text{m}^2$  presenta un decremento de la resistencia de dos órdenes de magnitud, de  $10^8$  a  $10^6$   $\Omega$ . El microsensor de 20x60  $\mu\text{m}^2$  tiene un rango de valores entre  $10^5$ - $10^9$   $\Omega$ , con su mejor sensibilidad a los 150 °C. El microsensor de 100x100  $\mu\text{m}^2$  tiene un comportamiento bastante aceptable, con sus mejores variaciones de resistencia a 250 y 300 °C, y una sensibilidad cercana a 0.8 para 5, 50 y 100 ppm de CO.

---

Otra característica relevante que se apreció, es que la resistencia es proporcional al área, es decir, el microsensor de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  presentó la resistencia de mayor magnitud, mientras que el microsensor de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  tiene la resistencia de menor magnitud (Fig. 4.10).

## **4.5 Bibliografía**

- 4.1 S. Roy Morrison, "Semiconductor Gas Sensors", *Sensor and Actuators*, 2 (1982), 329-341.
- 4.2 G. Heiland, "Homogeneous Semiconducting Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 2 (1982), 343-361.
- 4.3 J. Watson, "The Tin Oxide Gas Sensor and its Applications", *Sensors and Actuators*, 5 (1984), 29-42.
- 4.4 P. Mitra, A. P. Chatterjee y H. S. Maiti, "ZnO Thin Film Sensor", *Material Letters* 35 (1998), 33-38.
- 4.5 P. Ciureanu and S. Middelhoek, *Thin Films Resistive Sensors*, Institute Of Physics Publishing, 1992. diciembre del 2002.
- 4.6 Yongki Min, Harry L. Tuller, Stefan Palzer, Jürgen Wöllenstein y Harald Böttner, "Gas response of reactively sputtered ZnO films on Si-based microarray", *Sensors and Actuators B* 93 (2003), 435–441.
- 4.7 R. Ferro, J. A. Rodríguez, I. Jiménez, A. Cirera, J. Cerdà, y J. R. Morante, "Gas-Sensing Properties of Sprayed Films of  $(\text{CdO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$  Mixed Oxide", *IEEE Sensors Journal*, VOL. 5, NO. 1, febrero del 2005, 48-52.
- 4.8 F. Chaabouni, M. Abaab y B. Rezig, "Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature", *Sensors and Actuators B* 100 (2004), 200–204.
- 4.9 J. L. González-Vidal, M. De la L. Olvera, A. Maldonado y Mario Alfredo Reyes, "Microsensor de Gas de ZnO Obtenido por Espray Pirólisis", *Novena Conferencia de Ingeniería Eléctrica*, México, D. F., 3-5 de septiembre del 2003, 407-411.
- 4.10 J. L. González-Vidal. A. Reyes-Barranca, M. de la L. Olvera y A Maldonado, "Gas Microsensors Based on Semiconductor Thin Films of ZnO:Ga",

---

Proceedings of 2004 1<sup>st</sup> International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE) and X Conference on Electrical Engineering (CIE 2004), Acapulco, Guerrero, México. 8-10 de Septiembre del 2004, 272-275.

- 4.11 P. Mitra, A. p. Chatterjee, H. S. Maiti, "ZnO Thin Film Sensor", *Material Letters*, 35 (1998), 33-38.
- 4.12 W. T. Seeber, et al, "Transparent Semiconducting ZnO:Al Thinfilms Prepared by Spray Pyrolysis", *Materials Science in Semiconductor processing*, 2 (1999), 45-55.
- 4.13 M. Miki-Yoshida, F. Paraguay-Delgado, W. Estrada-López, E. Andrade, "Structure and Morphology of High Quality indium-Doped ZnO Films Obtained by Spray Pyrolysis", *Thin Solid Films*, 376, (2000) 99-109.
- 4.14 Ya. I. Alivov, A. V. Chernykh, M. V. chukichev, R. Y. Korotkov, "Thin Polycrystalline Zinc Oxide Films Obtained by Oxidation of Zinc Films", *Thin Solid Films*, 473, (2005) 241-246.
- 4.15 J. F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon, "The effects of thickness and operation temperature ZnO:Al thin film CO gas sensor", *Sensors and Actuators B* 84 (2002), 258–264.

## **Capítulo 5**

# **Microcalefactor y microplaca caliente de polisilicio sobre una membrana y un microfijo.**

### **5.1 Introducción.**

La utilización de microcalefactores (MH) y microplacas calientes (MHP) de polisilicio en microestructuras con películas sensoras es de gran importancia, esto debido a las propiedades eléctricas y térmicas del silicio, ya que se ha demostrado que al hacer circular una corriente a través de una pista de polisilicio, generalmente en forma de serpentina, tiende a calentarse y variar sus propiedades eléctricas, de la misma forma al colocar una microplaca caliente encima del microcalefactor, generalmente separadas por una capa de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), dicha MHP tiende también a calentarse, distribuyendo la temperatura de manera homogénea sobre su superficie. Además, si se utiliza como base una membrana de SiO<sub>2</sub> o nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), sobre un microfijo para lograr la concentración de la temperatura en el área de dicha membrana, si además, se coloca una película delgada de ZnO, encima de la MHP, esta podrá alcanzar temperaturas apropiadas para que se lleven a cabo los procesos de adsorción y

---

desorción de especies gaseosas oxidantes o reductoras que se encuentren en el ambiente. [5.1-5.7]

Con el propósito de caracterizar los tiempos de grabado del sustrato de silicio, para el micromaquinado de microfosos, por medio de un grabado anisotrópico al sustrato de silicio, el tiempo de depósito y grabado de polisilicio para la fabricación del MH y de la MHP, así como, el comportamiento del polisilicio con la variación de la temperatura y determinación del coeficiente de resistencia térmica (TCR) de los polisilicios, se diseñaron estructuras de prueba de cuatro microfosos o cavidades.

## **5.2 Desarrollo.**

Los experimentos se realizaron con obleas de silicio tipo p, con orientación <100>. La caracterización de los microfosos, de microcalefactor y de la microplaca caliente se realizó en dos etapas.

### **5.2.1 Micromaquinado de los microfosos.**

La primera etapa consistió en la caracterización de los tiempos de grabado para el micromaquinado de los microfosos. Para realizar el grabado del sustrato de silicio se utilizaron tres capas de  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  (Fig. 5.1a), la capa inferior de  $\text{SiO}_2$  se creció por medio de oxidación térmica, el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se depositó por LPCVD, con silano ( $\text{SiH}_4$ ) y amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) y la capa superior de  $\text{SiO}_2$  se depositó con  $\text{SiH}_4$  y  $\text{O}_2$ . El patrón del microfoso se transfiere a la capa superior de  $\text{SiO}_2$  por medio de fotolitografía, la cual es grabada con ácido fluorhídrico (HF) (Fig. 5.1b); utilizando la capa superior de  $\text{SiO}_2$  como enmascarante, se graba el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 140-150°C (Fig. 5.1c); después se graba la capa inferior de

SiO<sub>2</sub>, con HF, quedando la superficie del sustrato de Si expuesto (Fig. 5.1d), en esta etapa también se graba la capa superior de SiO<sub>2</sub>, ya que ésta también se encuentra expuesta al HF. Finalmente, el microfoso es micromaquinado, por medio del grabado del sustrato de Si con hidróxido de potasio (KOH) al 40% w/w a 60 °C (Fig. 5.1e), la razón de grabado al sustrato de Si caracterizada en este experimento fue de 7 μm por hora. [5.1]

Cada microfoso consta de una membrana sostenida por cuatro puentes, todos de SiO<sub>2</sub>, el SiO<sub>2</sub> fue crecido térmicamente. Los microfosos cuentan con tres tamaños diferentes; el primero y tercero cuentan con 200 μm por lado externo y 40 μm por lado en la membrana interior, los puentes de SiO<sub>2</sub> en forma de cruz tienen un ancho de 14.1 μm (Fig. 5.2a y c); el segundo microfoso es el de mayor

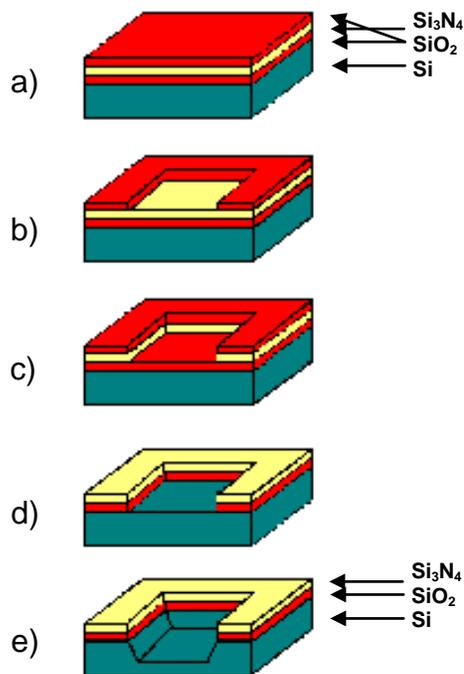
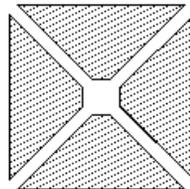


Figura 5.1. Etapas de la fabricación de un microfoso en un sustrato de silicio tipo p <100>. a) Sustrato de Si con tres capas de SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ SiO<sub>2</sub>. b) Grabado de la capa superior de SiO<sub>2</sub> (fotolitografía). c) Grabado de la capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. d) Grabado del área expuesta de la capa inferior

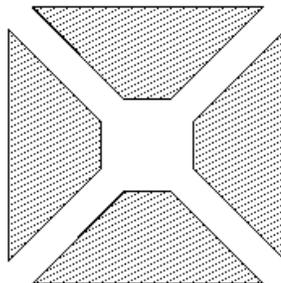
---

de  $\text{SiO}_2$  y e) micromaquinado del microfoso por medio del grabado del sustrato de Si utilizando  $\text{KOH}$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como enmascarante.

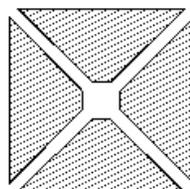
dimensión y cuenta con  $300\ \mu\text{m}$  por lado externo y  $100\ \mu\text{m}$  por lado en la membrana interior, los puentes de  $\text{SiO}_2$  en forma de cruz tienen un ancho de  $35.4\ \mu\text{m}$  (Fig. 5.2b); el cuarto microfoso, es el de menor dimensión (Fig. 5.2d) y cuenta con  $100\ \mu\text{m}$  por lado externo y  $20\ \mu\text{m}$  por lado en la membrana interior, la cual está sostenida por cuatro puentes de  $\text{SiO}_2$  de  $1200\ \text{Å}$  de espesor, en forma de cruz con un ancho de  $7.1\ \mu\text{m}$ .



a)



b)



c)



d)

Figura 5.2. Microfijos diseñados para estructuras de prueba a) y c) estos microfijos son idénticos, el primer microfijo se utiliza en la segunda etapa para grabar sobre la membrana central un microcalefactor y una microplaca caliente de polisilicio. b) microfijo mayor. d) microfijo menor.

### **5.2.2 Fabricación y caracterización del microcalefactor y de la microplaca caliente.**

La segunda etapa del experimento consistió en repetir la primera etapa, adicionando en el cuarto microfijo, el cual, se encuentra en la parte superior de la figura 5.3, un MH de polisilicio (poli1) de 6000 Å y una MHP, también de polisilicio (poli2) de 10000 Å, separados por una capa de SiO<sub>2</sub>. Los polisilicios se depositaron por LPCVD, por medio de disociación de SiH<sub>4</sub>, se impurificaron con fósforo, por disociación de fosfina (PH<sub>3</sub>) y se grabaron por fotolitografía con KOH, ambos polisilicios cuentan con contactos de aluminio, el aluminio fue depositado por evaporación y grabado por fotolitografía con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 50 °C. El MH, la MHP y los contactos son mostrados en las figuras 5.6, 5.7 y 5.9 respectivamente. En la figura 5.8 se muestra el primer microfijo completo con un acercamiento en el área de la membrana; en las figuras 5.5 a la 5.9 se muestran las diferentes mascarillas utilizadas en el diseño. [5.8-5.16]

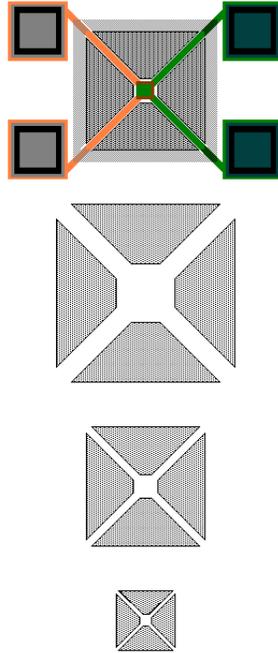


Figura 5.3. Diseño de los cuatro microfones, tres sencillos y uno con dos microcalefactor y microplaca caliente de polisilicio y contactos de aluminio.

El MH cuenta con  $5\ \mu\text{m}$  de ancho en el área sobre la membrana y  $7.1\ \mu\text{m}$  en las secciones sobre los puentes de  $\text{SiO}_2$ , las áreas de contacto son de  $100 \times 100\ \mu\text{m}$  (Fig. 5.6). La MHP cuenta con un área sobre la membrana con  $30 \times 30\ \mu\text{m}$ , las secciones sobre los puentes de  $7.1\ \mu\text{m}$  y áreas de contacto de  $100 \times 100\ \mu\text{m}$  también (Fig. 5.7). En las áreas de contacto se graba el  $\text{SiO}_2$ , con forma de anillo cuadrado con  $10\ \mu\text{m}$  de ancho y se depositan contactos de aluminio de  $90 \times 90\ \mu\text{m}$ , para mediciones de variables eléctricas (Fig. 5.9). [5.17-5.23]

El diseño fue realizado con el programa L-Edit V. 11.0 de Tanner EDA, y fabricado en el Laboratorio de Electrónica del INAOE, en Tonanzintla, Puebla. El proceso de fabricación del MH y la MHP se describe en el anexo 3.

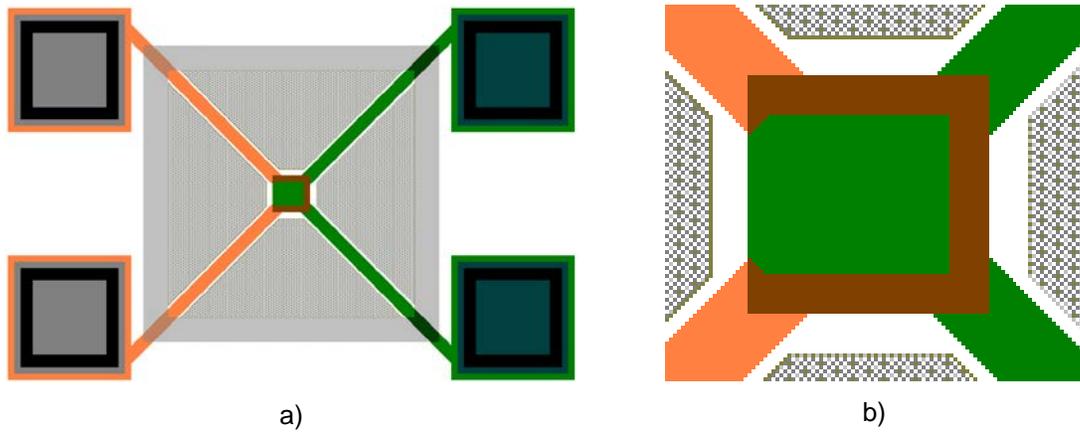


Figura 5.4. Diseño completo de membrana con microcalefactor (MH) y microplaca caliente (MHP) sobre un microfijo. a) Diseño completo, b) detalle de la membrana con MH y MHP.



Figura 5.5. Diseño del anillo de guarda. a) anillo de guarda, b) detalle del anillo de guarda.

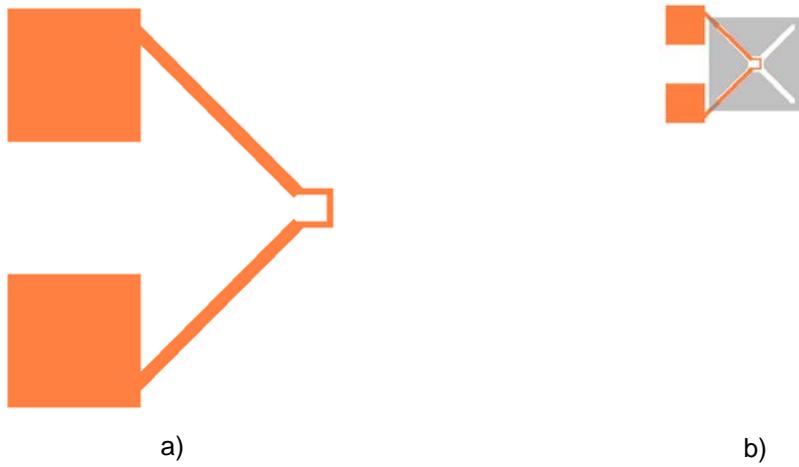


Figura 5.6. Diseño del microcalefactor (MH) de polisilicio. a) Microcalefactor, b) detalle del diseño con MH.

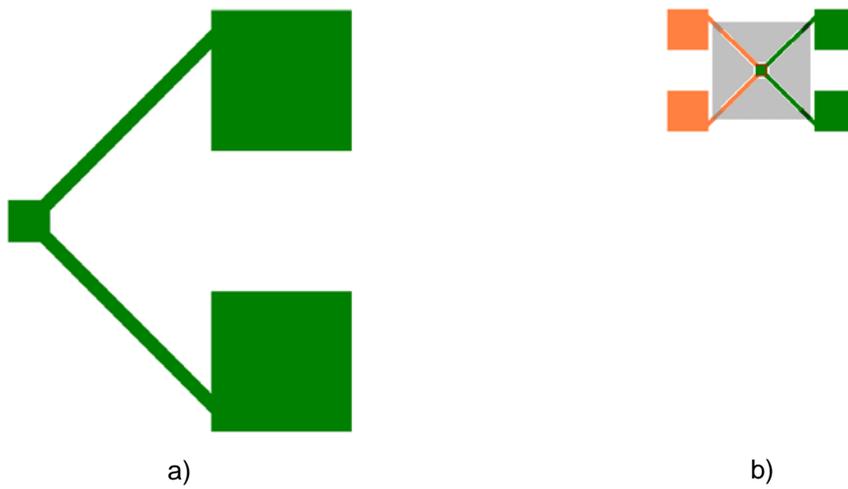


Figura 5.7. Diseño de la microplaca caliente (MHP) de polisilicio. a) Micro placa caliente, b) detalle del diseño con MH-MHP.

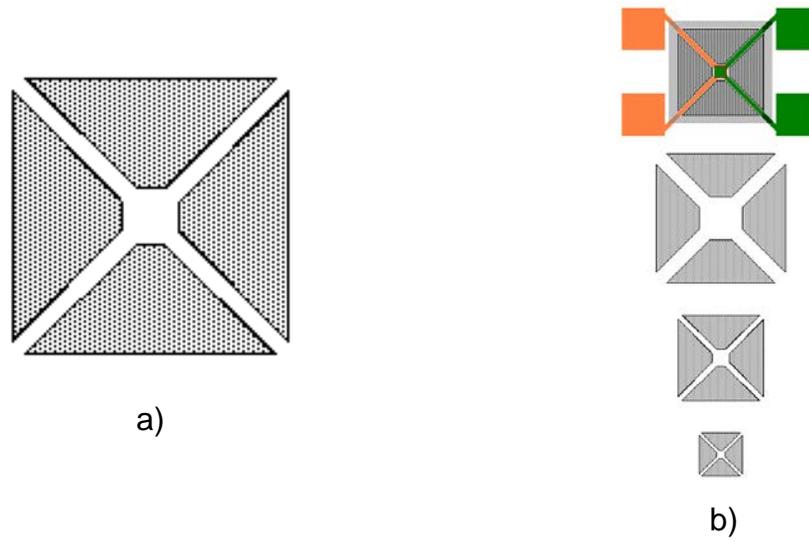


Figura 5.8. Diseño de microfoso micromaquinado en el sustrato de Si. a) Microfoso, b) detalle del diseño con el microfoso.

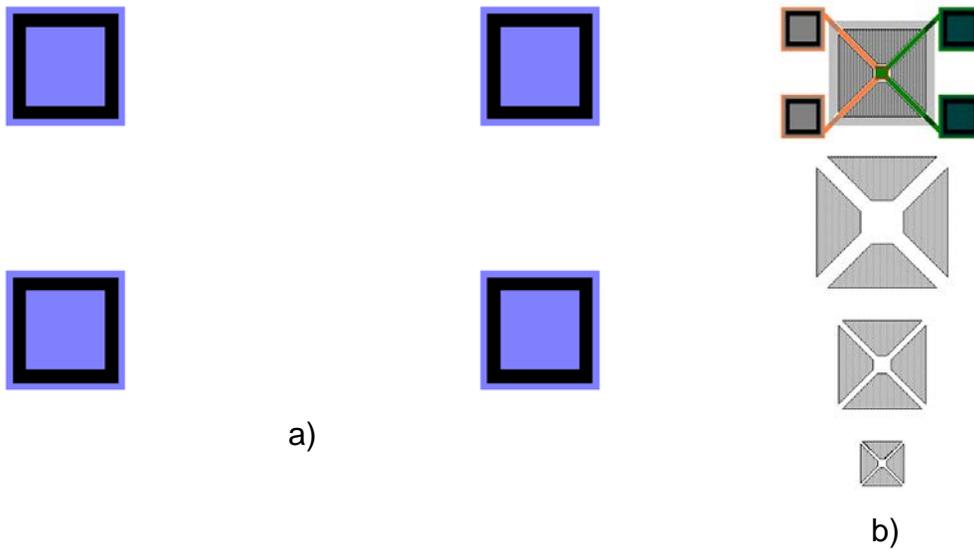


Figura 5.9. Diseño de los contactos de aluminio. a) Contactos de aluminio, b) detalle del diseño con los contactos de aluminio (diseño completo).

---

### **5.3 SEM de las estructuras de prueba para los microfosos, microcalefactor y microplaca caliente.**

Las muestras de los microfosos con las membranas de SiO<sub>2</sub>, el MH y la MHP se observaron en el microscopio de barrido electrónico (SEM), las microfotografías resultantes se observan en las figuras 5.10 a la 5.13.

La figura 5.10 muestra el primer microfoso (mediano) con detalles de la membrana y los puentes de SiO<sub>2</sub>, En la figura 5.10a se observa la membrana, que se comienza a formar, sostenida por los cuatro puentes de SiO<sub>2</sub> sobre el microfoso; la figura 5.10b muestra la membrana a detalle, en ésta figura se aprecia una porción de silicio debajo de la membrana, la cual presenta unas paredes con el ángulo característico al plano <111> y otras donde se muestra una superficie rugosa, también se observa la superficie del microfoso perfectamente lisa. Las figuras 5.10c y d, presentan detalles de los puentes de SiO<sub>2</sub> perfectamente delineados. Debido a que el primer y el tercer microfoso son idénticos, sólo se presentan microfotografías del primero.

El segundo microfoso (mayor) es el que presenta mejores características (Fig. 5.11a-d), puesto que es el que tiene los puentes mejor delineados y es muy estético; se puede apreciar la zona central donde las paredes están formadas conforme a la estructura cristalina del sustrato, la inclinación de las paredes tendiendo a formar la pirámide invertida. En todos los microfosos se aprecia que debajo de los puentes de SiO<sub>2</sub> el silicio del sustrato fue grabado, lo anterior es debido a la posición y geometría de la mascarilla.

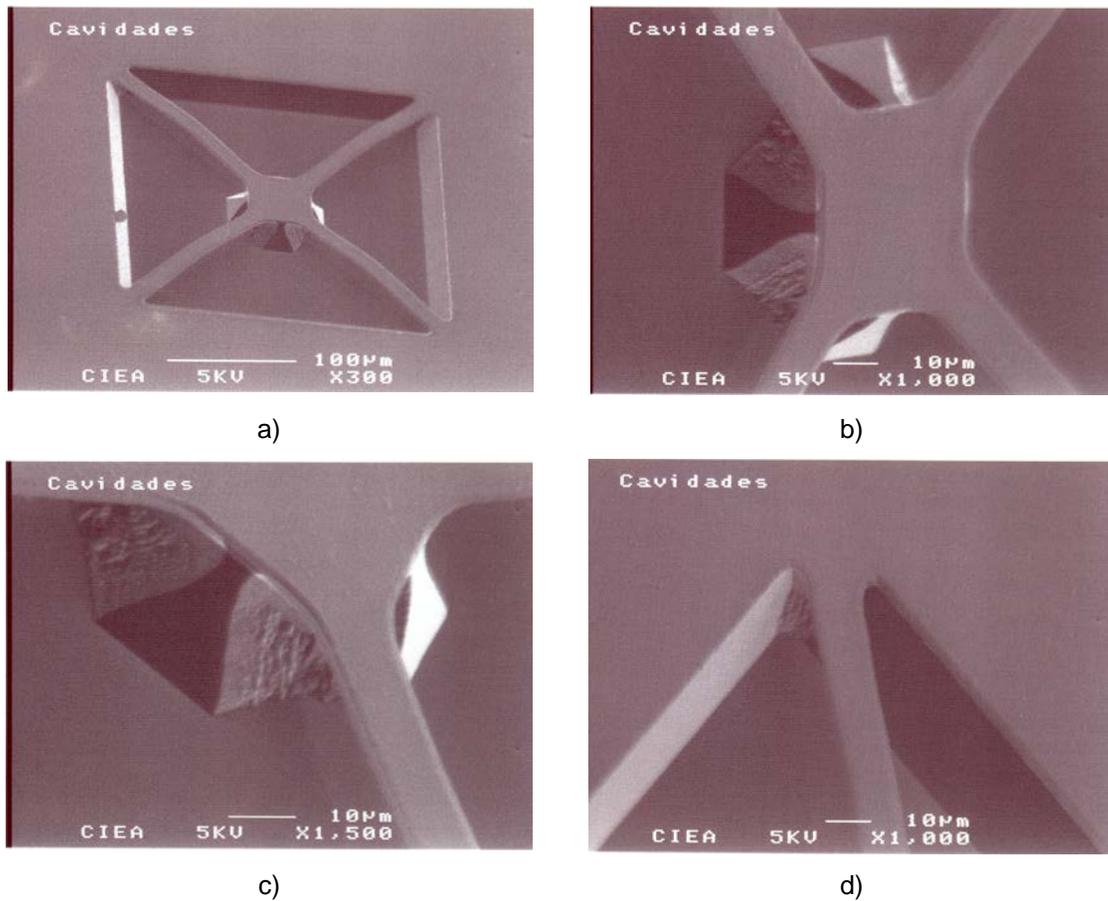
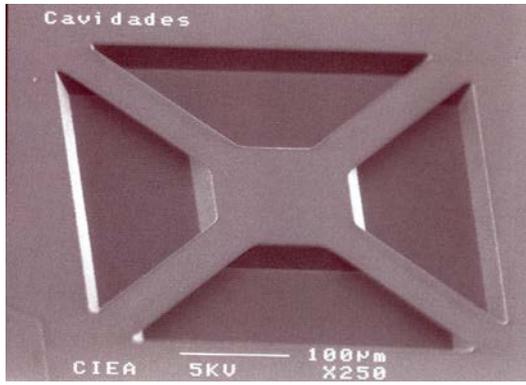
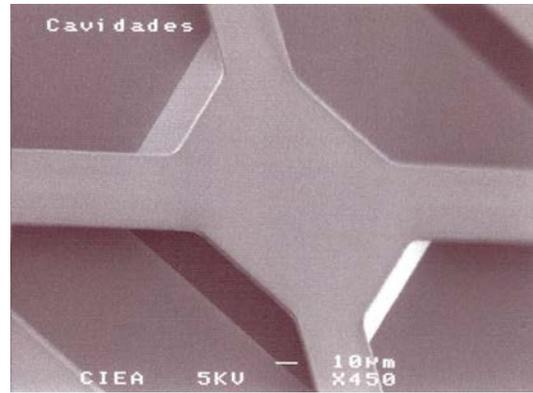


Figura 5.10. SEM del primer microfoso (mediano), a) Microfoso mediano completo, b) detalle de membrana, c) detalle de puente y membrana, d) detalle del extremo del puente.

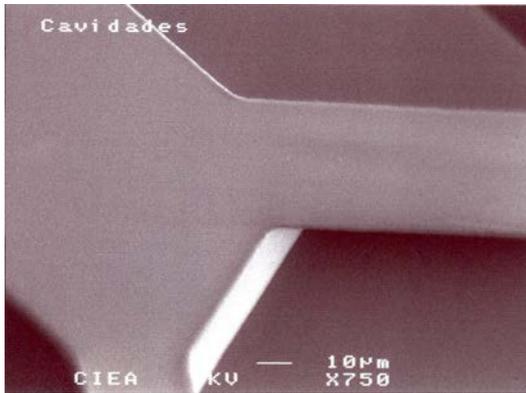
En la figura 5.12 se observan dos ejemplos del cuarto microfoso más pequeño con detalles de la membrana y los puentes de SiO<sub>2</sub>, donde la membrana está casi completa con una pequeña cantidad de Si debajo y con los puentes de SiO<sub>2</sub> con un adelgazamiento en la parte central (Fig. 5.12a y b); para el caso del microfoso de las figuras 5.12c y d, se observa que, debido a sus dimensiones tan reducidas dos de los puentes fueron grabados por el KOH, esto sucede cuando el Si es grabado por completo y el SiO<sub>2</sub> queda expuesto al KOH, los puentes también muestran adelgazamiento (Fig. 5.8e y f); también se observa que las paredes del microfoso presentan el ángulo característico conforme al plano <111> del sustrato y que el Si del sustrato fue grabado debajo de la membrana.



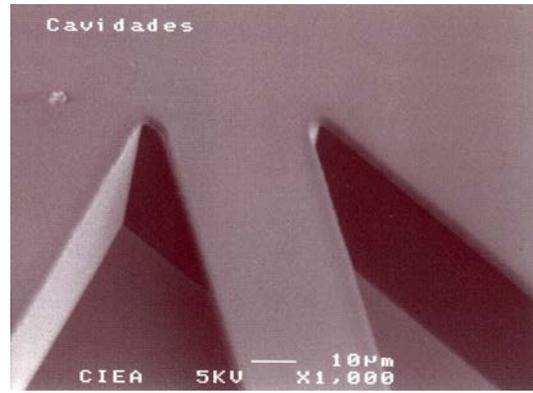
a)



b)

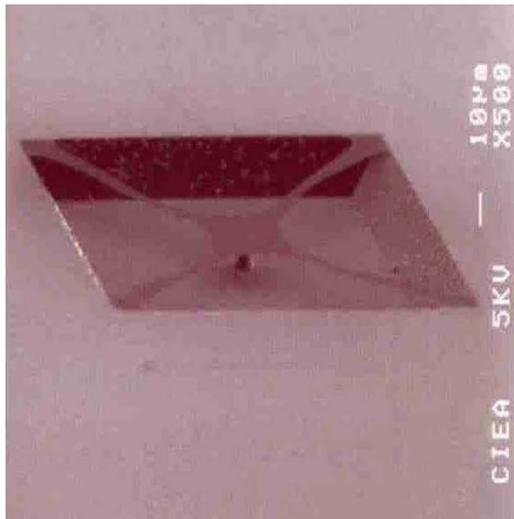


c)

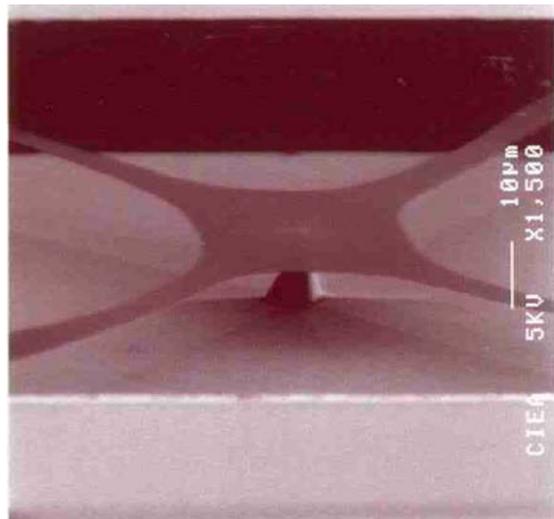


d)

Figura 5.11. SEM del segundo microfoso (mayor). a) Microfoso mediano completo, b) detalle del área central (la membrana aún no se ha formado), c) detalle de puente y área central, d) detalle del extremo del puente.



a)



b)

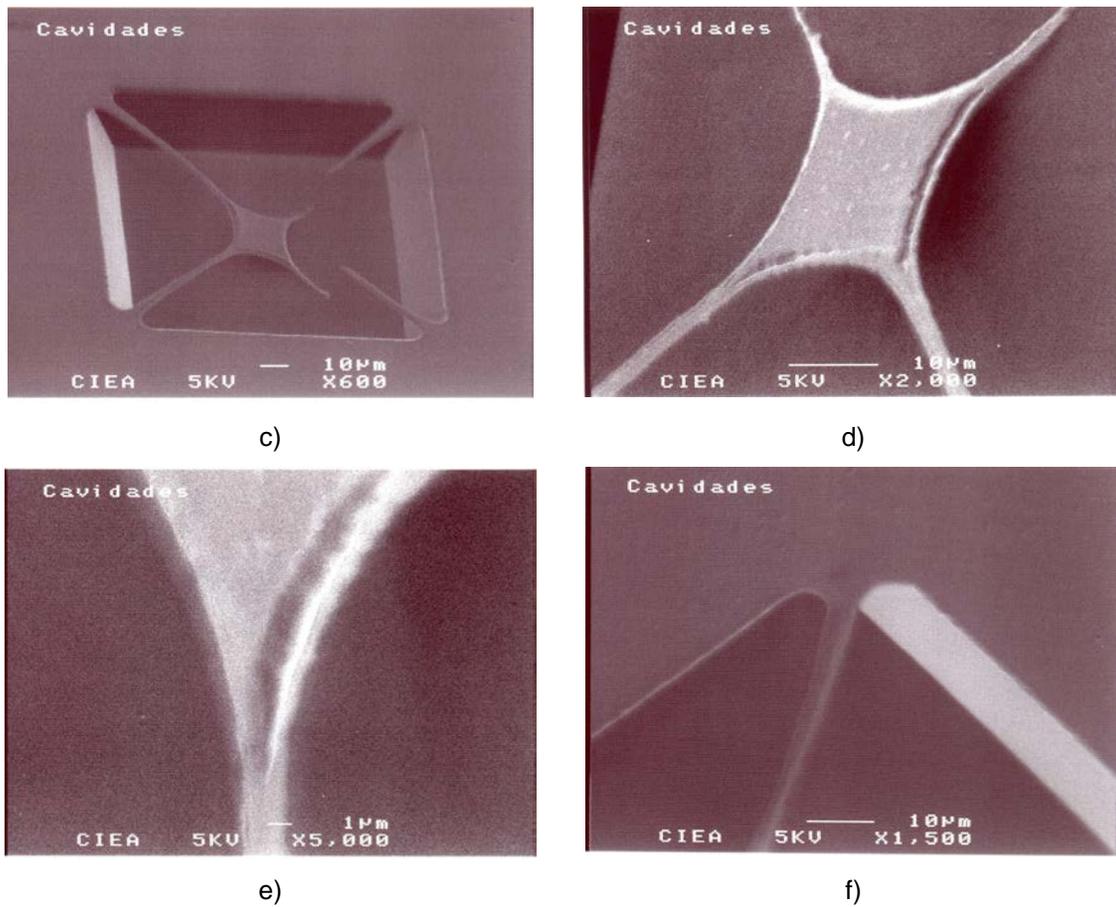
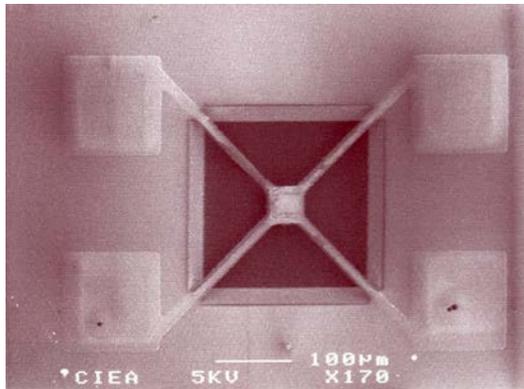
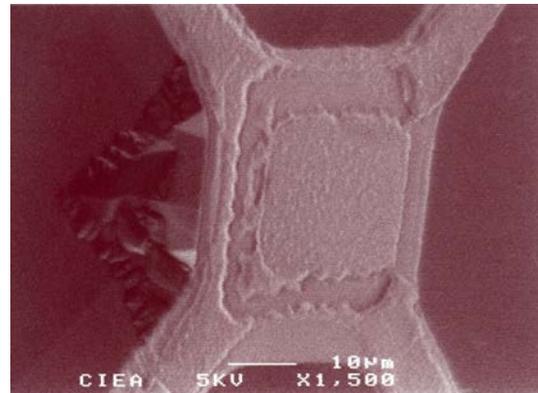


Figura 5.12. SEM de cuarto microfoso (menor dimensión), a) microfoso completo, b) detalle de membrana. c y d) detalles de membrana con los puentes, e) detalle membrana, f) detalle de extremo del puente.

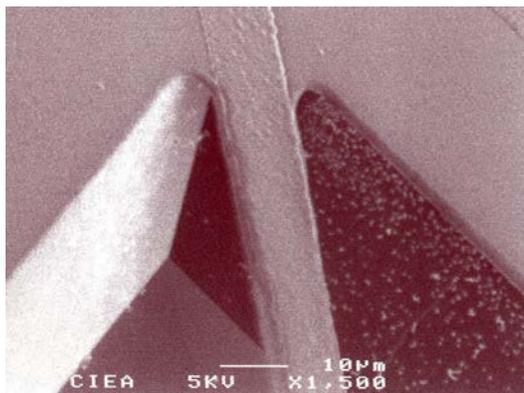
Las microfotografías de SEM del MH y la MHP son mostradas en la figura 5.13. Debido a las dimensiones tan pequeñas, el proceso de grabado presenta algunos detalles en el relieve del MH y la MHP (Fig. 5.13b); también se observa que el sustrato de Si debajo de la membrana no se ha grabado completamente, como sucedió en los experimentos mostrados anteriormente. En la figura 5.13c y d se muestran detalles de los poli1 y poli2 sobre los puentes de Si. [5.1-5.7, 5.24-5.26]



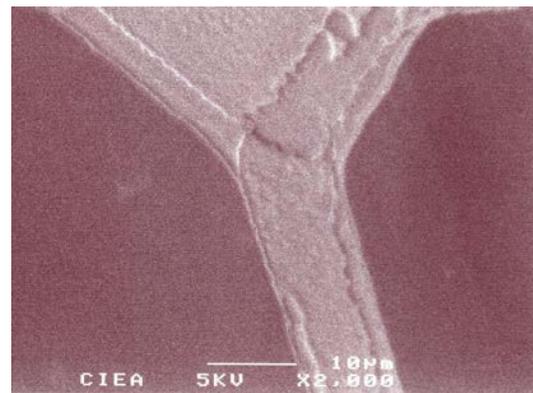
a) Microsistema de membrana, microcalefactor, microplaca caliente y microfoso.



b) Detalle de Microsistema de membrana, microcalefactor, microplaca caliente y microfoso.



c) Detalle de puente de microcalefactor y microfoso.



d) Detalle de Microsistema de membrana, microplaca caliente y microfoso.

Figura 5.13. SEM del microsistema del microcalefactor (MH) de polisilicio1 y microplaca caliente (MHP) de polisilicio 2 en membrana sobre microfoso. a) Vista superior del MH-MHP en membrana con microfoso, b) detalle del MH-MHP sobre membrana, c) detalle de esquina del microfoso y puente con polisilicio y d) detalle de membrana y puente con polisilicio.

#### **5.4 Caracterización básica del microcalefactor y de la microplaca caliente y cálculo del TCR.**

Para la caracterización de MH y de la MHP, primero se midió la resistencia del MH a temperatura ambiente ( $R_0$ ), colocando unas micropuntas de prueba en los

contactos de aluminio; después, se calentó el dispositivo desde la temperatura ambiente hasta 300 °C, con incrementos de 25 °C; en cada incremento se aplicó un barrido de voltaje de -1.5 a 1.5 V, se midió la corriente, se calculó la variación de la resistencia; las mediciones se realizaron en el equipo mostrado en la figura 5.14. La resistencia medida a temperatura ambiente y la calculada a 300 °C, fueron de 1546 Ω y 2045 Ω, respectivamente. Con los valores obtenidos se calcularon los valores de los TCR del MH y de la MHP, por medio de la ecuación:

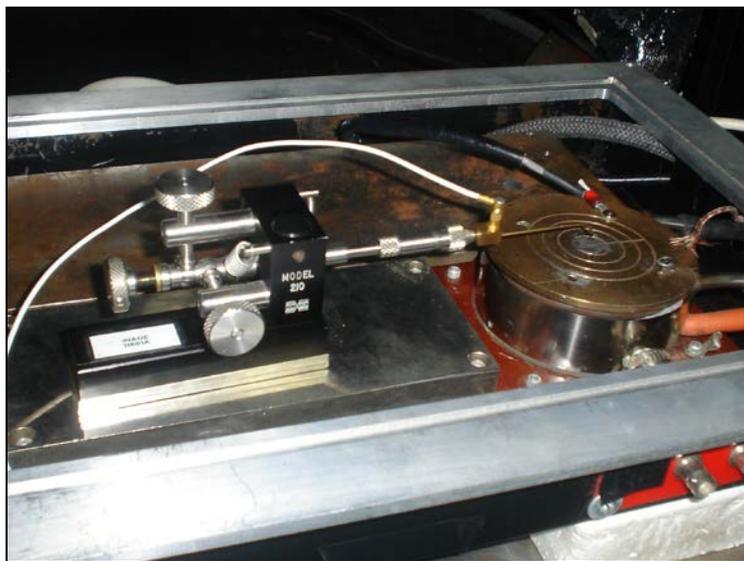
$$\frac{\Delta R}{R_0} = \alpha \Delta T \quad 5.1$$

donde  $\Delta R$  es la variación de la resistencia,  $R_0$  es la resistencia a temperatura ambiente,  $\Delta T$  es la variación de la temperatura. Con base en las mediciones eléctricas, el MH de polisilicio presentó un TCR positivo con una  $\alpha=1.0835 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ , el cual cae dentro del intervalo típico para polisilicio. La figura 5.15 muestra el comportamiento de TCR calculado y el aproximado del MH. [5.1, 5.17-5.26]

Para la medición de la MHP se repitió el mismo procedimiento realizado en la medición del MH, con los resultados obtenidos, se calculó el TCR de la MHP con una  $\alpha=8.23619 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$  también dentro del rango típico para polisilicio, el TCR de la MHP calculado y aproximado se muestran en la figura 5.16. En la figura 5.17 se muestra la comparación de los TCR del MH y de la MHP, donde se observa la diferencia de los TCR, debido a la diferencia de las dimensiones y de los espesores del MH y de la MHP. [5.1, 5.17-5.27]



a) Sistema completo de medición con chuck, micropuntas de prueba y aparatos



b) Detalle del sistema de medición con chuck y micropuntas de medición.

Figura 5.14. Detalle del sistema de medición con chuck y micropuntas de medición.

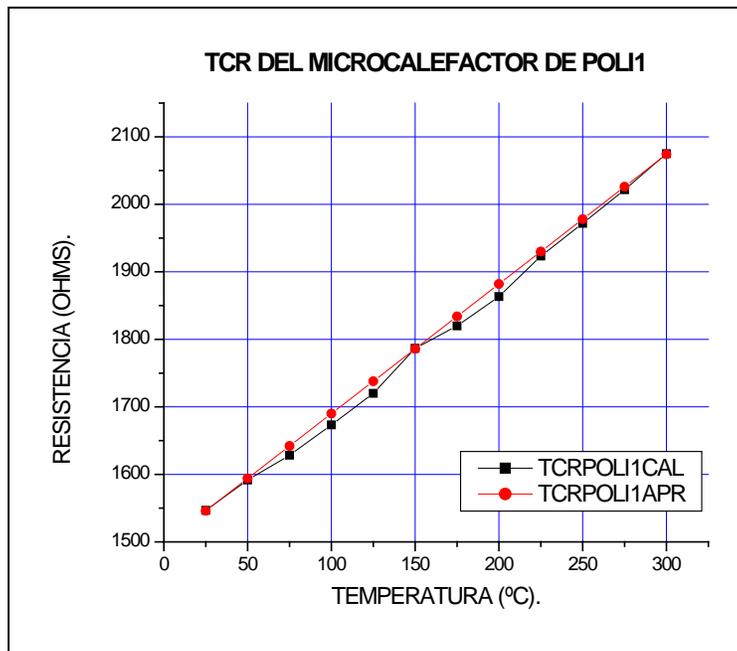


Figura 5.15. TCR calculado y aproximado del microcalefactor (MH) de polisilicio.

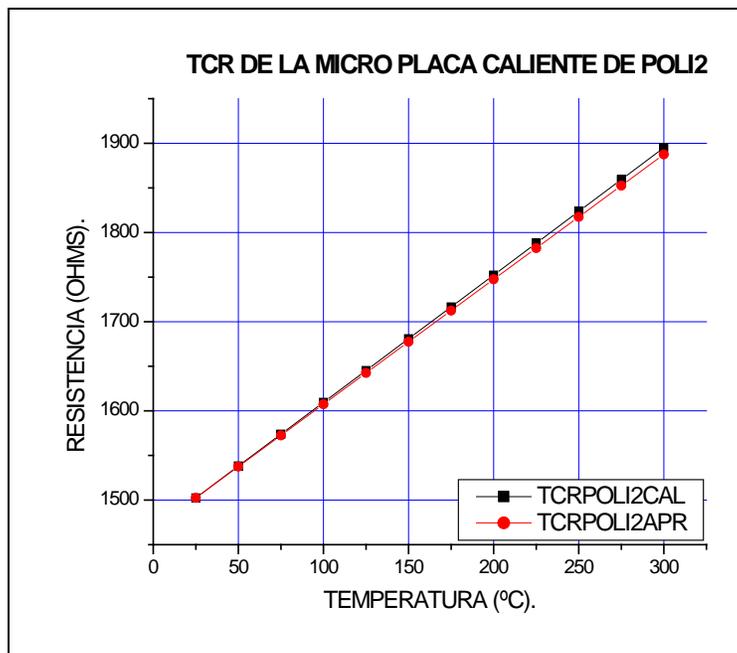


Figura 5.16 TCR calculado y aproximado de la microplaca caliente (MHP) de polisilicio.

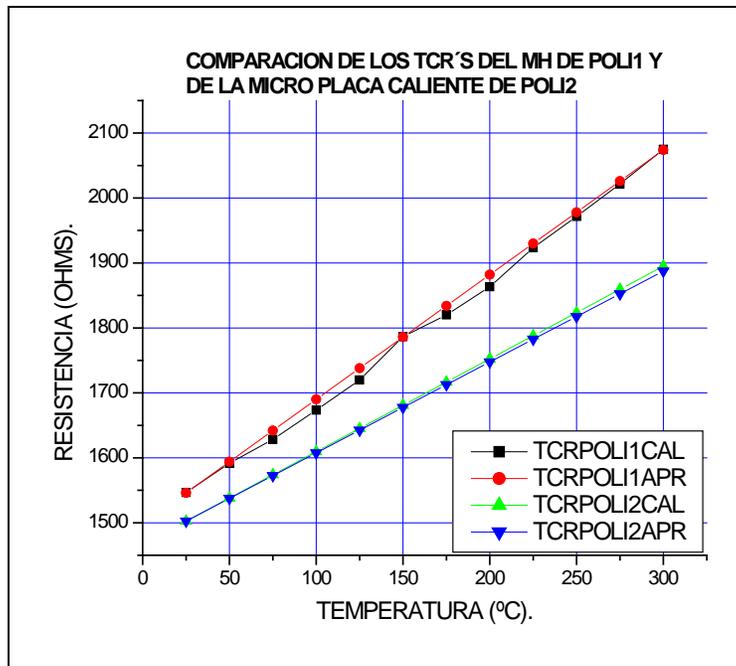


Figura 5.17. Comparación de los TCR's del microcalefactores y de la microplaca caliente (MHP) de polisilicio.

Los resultados anteriores, fueron el resultado de la caracterización física de dispositivos realizados en el laboratorio de microelectrónica del INAOE. Sin embargo, también se tuvo la oportunidad de simular el comportamiento de dichas estructuras, para lo cual se utilizó el paquete Coventor 2004. Gracias a éste se puede considerar el diseño geométrico propuesto, así como los materiales empleados, con base en las propiedades de los materiales considerados, para prever el desempeño de la estructura de calefacción, bajo ciertas consideraciones iniciales. Esto sirve para determinar la viabilidad del proceso tecnológico y para centrar la operatividad del MH, una vez construido, y poder elevar la MHP a la temperatura deseada, con los parámetros eléctricos predefinidos mediante la caracterización.

## **5.5 Simulación de las estructuras de prueba para el microcalefactor, la microplaca caliente y los microfosos con membrana.**

Con el propósito de observar el comportamiento de la microestructura sobre un microfoso y sobre el sustrato (sin microfoso), se realizaron dos simulaciones del MH y de la MHP, una para cada caso; las dimensiones son idénticas a la microestructura real (Figura 5.4a). Las simulaciones se realizaron con el programa COVENTOR, utilizando el método de elementos finitos (FEM).

### **5.5.1 Simulación del MH y la MHP sobre un microfoso.**

La primera simulación se realizó considerando una microestructura con el MH, la MHP, la membrana y el microfoso, aplicando 1 V. en las terminales de MH y la temperatura inicial  $T_1 = 0$  K; se midió una corriente de 260  $\mu$ amp y se calculó una resistencia del MH de 3.846 K $\Omega$  (Fig. 5.18) y una temperatura  $T_0=309$ . El comportamiento con respecto a la densidad de corriente es mostrado en la figura 5.19. La figura 5.20 muestra el comportamiento térmico del microsistema membrana-MH-MHP sobre el microfoso, donde se observa que la temperatura se concentra en el área de la membrana y se extiende hacia el sustrato y los brazos de la membrana; también se observa que la temperatura se distribuye del centro hacia el exterior con una tendencia marcada hacia la derecha de la figura y se detiene el límite derecho del microfoso; con lo anterior, que se puede inferir que el sistema de membrana sobre el microfoso concentra la temperatura y puede utilizarse para aislar térmicamente éste microsistema de otros subyacentes.

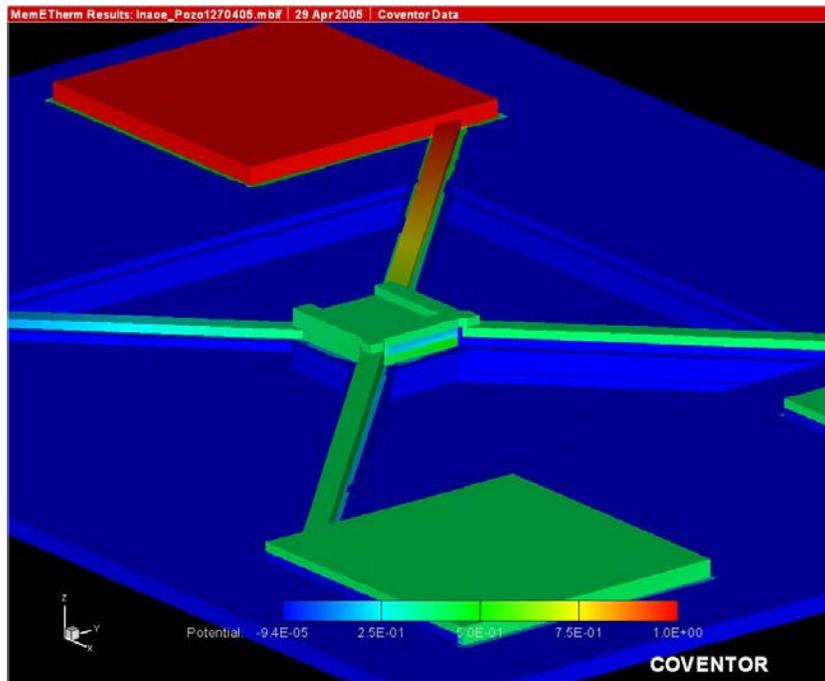


Fig. 5.18. Simulación del comportamiento eléctrico, al aplicar 1 V. al microcalefactor y la microplaca caliente de polisilicio en una membrana sobre un microfoso micromaquinado en un sustrato de silicio.

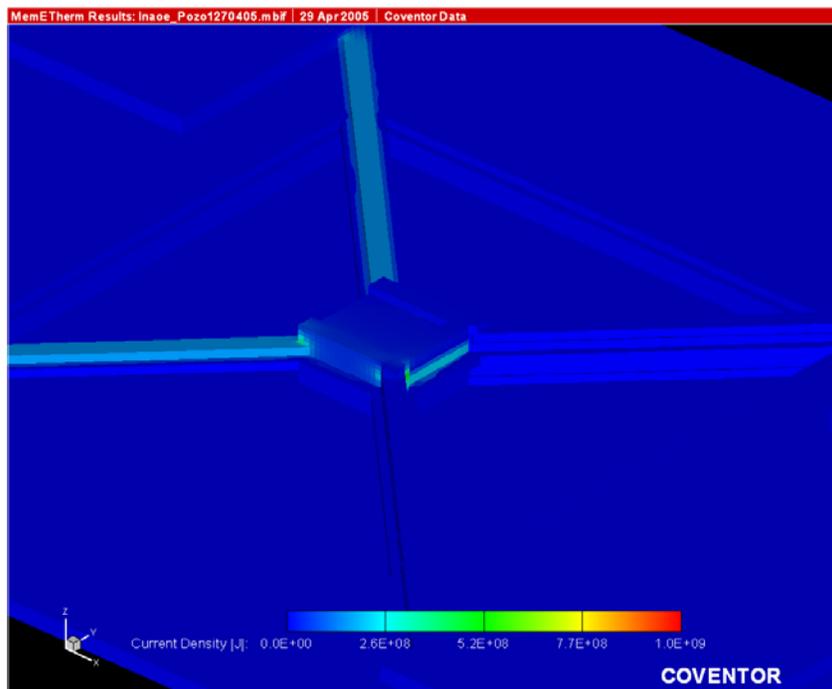


Fig. 5.19. Simulación del comportamiento eléctrico, al aplicar  $260 \mu\text{amp}$  al microcalefactor y la microplaca caliente de polisilicio en una membrana sobre un microfoso micromaquinado en un sustrato de silicio.

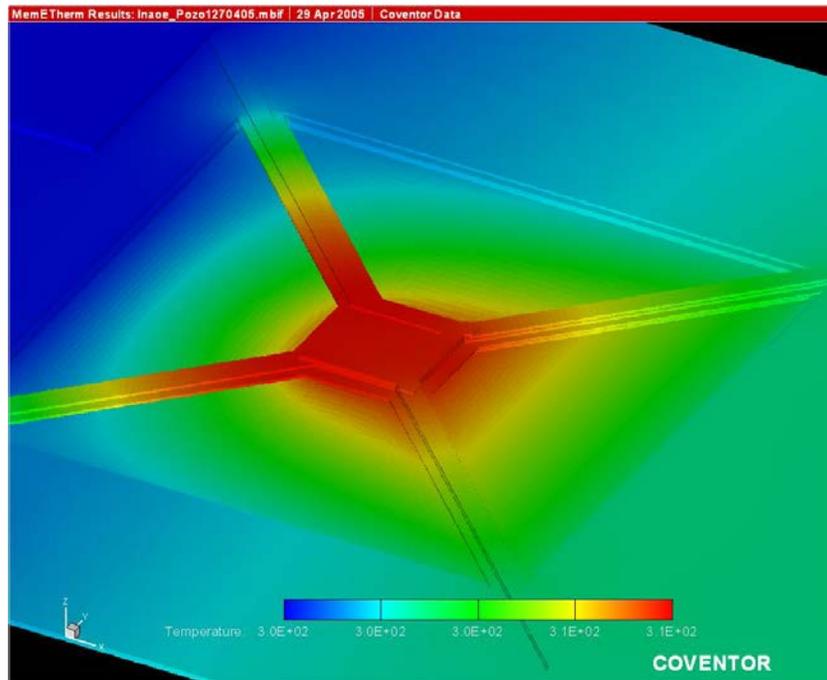


Figura 5.20 Simulación del comportamiento térmico de microcalefactor y la microplaca caliente de polisilicio en una membrana sobre un microfoso micromaquinado en un sustrato de silicio.

### **5.5.2 Simulación del MH y la MHP sin microfoso.**

En la segunda simulación, ahora sin los microfijos, se aplica 1 V (Fig. 5.21), para este caso la corriente medida fue de 230  $\mu$ amp (Fig. 5.22), la resistencia de 4.347  $K\Omega$  y la temperatura del microsistema MH-MHP fue de 467K. Debido a que en esta simulación no se considera el microfoso, no se aprecia la distribución de la temperatura en el espacio, solo se observa como la MHP se calienta completamente, desde la zona de la membrana hasta sus terminales (Fig. 5.23).

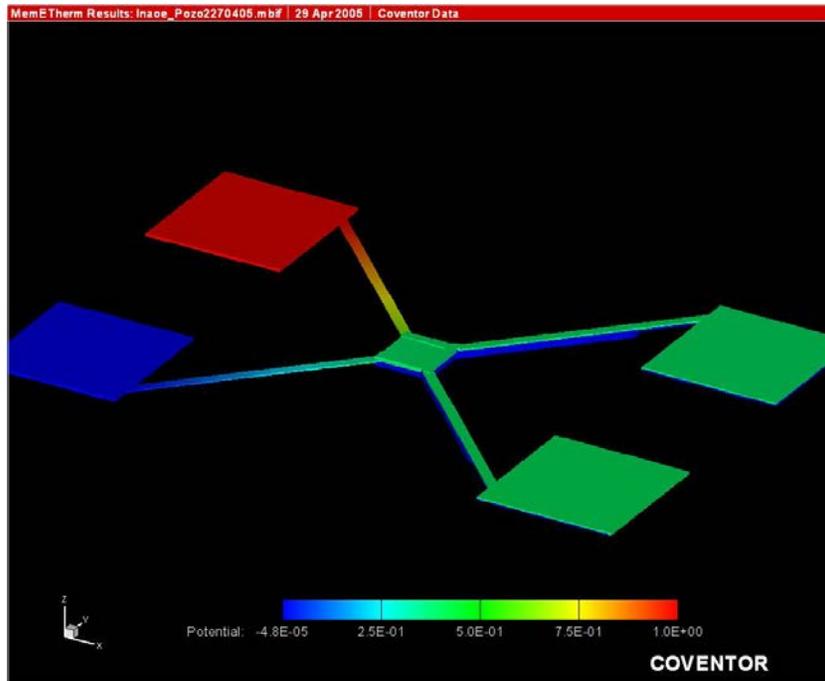


Fig. 5.21. Simulación del comportamiento eléctrico, al aplicar 1 V. al microcalefactor y la microplaca caliente de polisilicio en una membrana (sin microfoso).

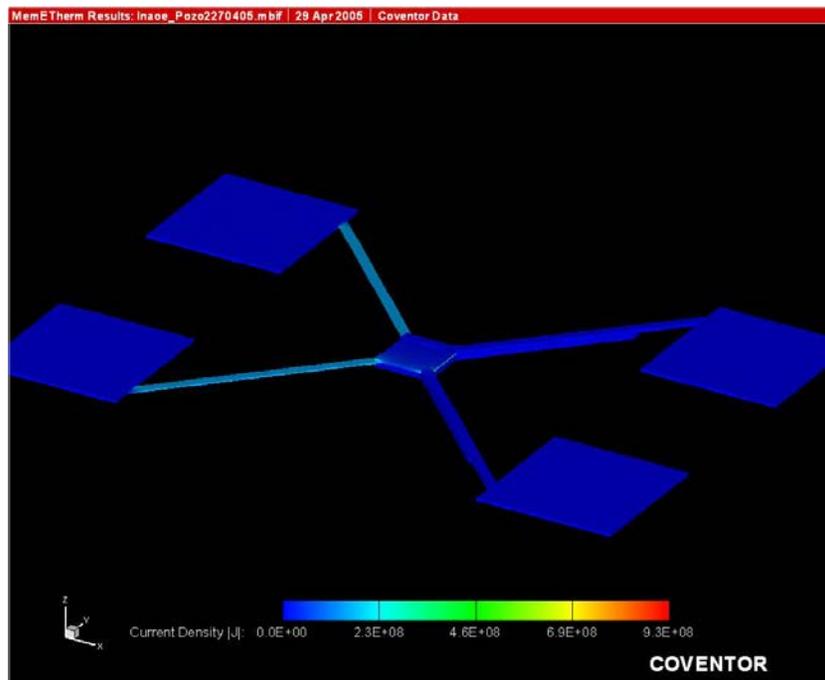


Fig. 5.22. Simulación del comportamiento eléctrico, al aplicar 260  $\mu$ amp al microcalefactor y la microplaca caliente de polisilicio en una membrana (sin microfoso).

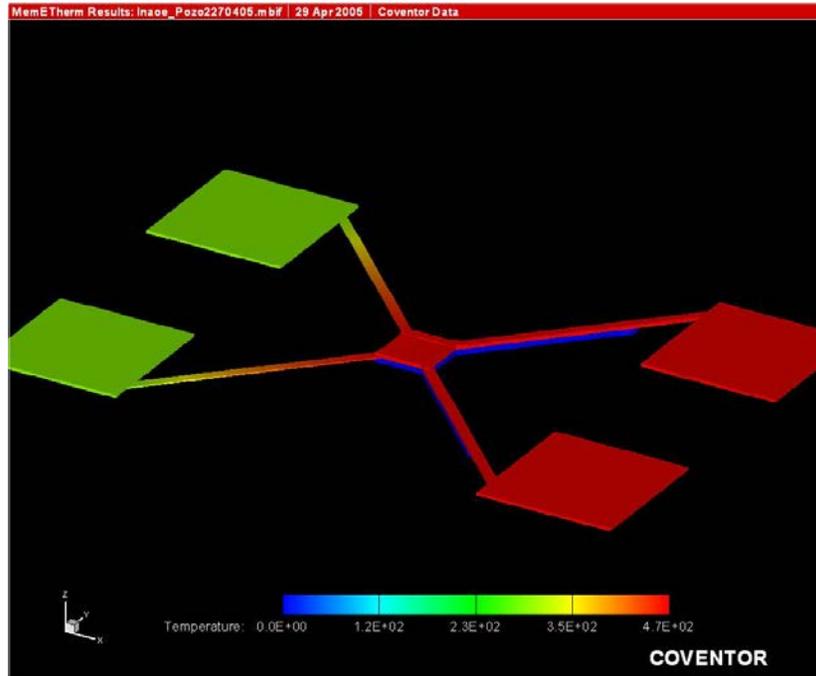


Figura 5.23 Simulación del comportamiento térmico de microcalefactor y la microplaca caliente de polisilicio en una membrana (sin microfoso).

---

## 5.6 Conclusiones.

Con base en los resultados de los experimentos realizados para la fabricación de los microfosos, se debe resaltar la utilidad de las capas  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  necesarias para el micromaquinado del microfoso, debido a que, cuando se utiliza el KOH como agente grabante, no se pueden enmascarar el Si ni el  $\text{SiO}_2$  con las resinas utilizadas en fotolitografía convencional. Por otra parte, el grabado anisotrópico al sustrato de silicio depende de la geometría del patrón de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado, es decir, cuando se trata de patrones con geometrías con ángulos de  $90^\circ$ , tales como cuadrados, se tiende a formar una cavidad similar a una pirámide invertida. Se observó que cuando el patrón cuenta con ángulos menores a  $90^\circ$ , el grabado anisotrópico también se lleva a cabo debajo del enmascarante; debido a que no está en función del plano  $\langle 111 \rangle$ ; con base en este principio, la formación de los puentes que sostienen la membrana es mas rápida, y la formación de la membrana es mas lenta.

En la caracterización del tiempo de grabado se observó que se deben de considerar las dimensiones del microfoso, esto debido a que en los microfosos mas pequeños se grabaron también los puente de polisilicio, y en algunas ocasiones también la membrana, o quedó una pequeña porción del sustrato en forma de punta debajo de la membrana (Fig. 5.12). Para el caso de los microfosos medianos se presentaron geometrías bien definidas, y en el área de mas membranas se observó que el sustrato fue parcialmente grabado. Por otra parte, para los microfosos mayores, se observaron puentes muy bien formados, sin embargo, en el área de la membrana central se apreció que el Si del sustrato no fue grabado, observándose el área central muy bien definida (Fig. 5.11). [5.8, 5.12, 5.16, 5.28-5.29]

Con respecto a las caracterizaciones térmicas del MH y la MHP, éstos mostraron un comportamiento lineal esperado, y llevaron a la determinación de sus TCR's

con  $\alpha_{MH}=1.0835 \times 10^{-3}/^{\circ}C$  y  $\alpha_{MHP}=8.23619 \times 10^{-4}/^{\circ}C$  respectivamente, ambos TCR's son positivos, y se encuentran dentro del intervalo típico para el polisilicio. El MH y la MHP son estructuras que encuentran su aplicación cuando se les depositan encima películas delgadas de un óxido de semiconductor para el sensado de especies oxidantes o reductoras, donde algunas películas sensoras requieren temperaturas entre 100 °C y 400°C para llevar a cabo los procesos de adsorción y desorción de dichas especies oxidantes o reductoras. Con el sistema completo de microfijo, membrana, MH y MHP, se comprueba la factibilidad de su aplicación en sistemas más complejos de sensado de gases. [5.24-5.27, 5.29]

En la simulación del comportamiento térmico del MH y la MHP se observa que el incremento de la temperatura se concentra en el área de la membrana, lo cual coincide con el comportamiento esperado, y con el reportado en la literatura. Esto es indicativo de que el MH y la MHP se calientan debido al paso de la corriente a través del MH y, por consecuencia, si se deposita una película delgada de ZnO, los procesos de adsorción y desorción de especies oxidantes y reductoras se puede llevar a cabo. Otra ventaja de que la temperatura se concentre en el área de la membrana sobre el microfijo, es que no afectará de manera significativa al transistor CFMOS, el cual se aplicará en diseños posteriores, considerando la compuerta flotante como una extensión de la MHP.

---

## 5.7 Bibliografía.

- 5.1 J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, M. de la L. Olvera, Arturo Maldonado y Wilfrido Calleja Arriaga. "Gas Microsensing System whit a FG MOS on a MEM Microstructure", *Microthecnologies for the New Milenium*, Sevilla, España, 2005, 9–11 Mayo 2005.
- 5.2 H. Guckel, "Surface Micromachined Physical Sensors", *Sensors and Materials*, (4), No. 5, (1993), 251-264.
- 5.3 F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, H. Moller, "A modular system of SiC-based microhotplates for the application in metal oxide gas sensors", *Sensor and Actuators B*, 64, (2000), 95-101.
- 5.4 Rajnish k. Sharma, et al, "Investigation of Stability and Reability of Tin Oxide for Integrated micro-machined gas Sensor Devices", *Sensors and Actuators B*, 81 (2001), 9-16.
- 5.5 S. Semancik, "Microhotpate "lattforms for Chemical Sensor Research", *Sensors and Actuators B*, 77(2001) 579-591.
- 5.6 Kraig D. Mitzner<sup>1</sup>, Jason Sternhagen, David W. Galipeau, "Development of a Micromachined Hazardous Gas Sensor Array", *Sensors and Actuators B*, 93 (2003), 92–99.
- 5.7 Byeong-Ui Moon, et al, "Silicon Bridge Type Micro-Gas Sensor array", *Sensors and Actuators B*, 108 (2005), 271-277.
- 5.8 Kurt E. Petersen, "Silicon as Mechanical Material", *Procc. Of The IEEE*, Vol. 70, N° 5, mayo de 1982.
- 5.9 Roger T. Howe, Richard S. Muller, Kaigham J. Gabriel y Willian S. N. Trimmer, "Silicon micromechanics: sensors and actuators on a chip," *IEEE Spectrum*, 27 (July, 1990) 29-35.
- 5.10 V. T. Srikar y S. Mark Spearing, "Materials Selection in Micromechanical Design: An Application of the Ashby Approach", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 12, NO. 1, febrero 2003, pp 3-10.

- 5.11 Torben Lisby, Stefan A. Nikles, Khalil Najafi, Ole Hansen, Siebe Bouwstra Jens A. Branebjerg, "Mechanical Characterization and Design of Flexible Silicon Microstructures", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 13, NO. 3, junio 2004, pp 452-464.
- 5.12 Amit Gupta, John P. Denton y Helen McNally, y Rashid Bashir, "Novel Fabrication Method for Surface Micromachined Thin Single-Crystal Silicon Cantilever Beams", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 12, N° 2, abril 2003, 185-192.
- 5.13 Huikai Xie, Lars Erdmann, Xu Zhu, Kaigham J. Gabriel, y Gary K. Fedder, "Post-CMOS Processing for High-Aspect-Ratio Integrated Silicon Microstructures", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 11, N° 2, abril 2002, pp 93-101.
- 5.14 Sylvie Bosch-Charpenay, et al, Jiazhan Xu, John Haigis, Peter A. Rosenthal, Peter R. Solomon, and James M. Bustillo, "Real-Time Etch-Depth Measurements of MEMS Devices", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 11, NO. 2, abril, 2002, pp 111-117.
- 5.15 V. T. Srikar and Stephen D. Senturia, "The Reliability of Microelectromechanical Systems (MEMS) in Shock Environments", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 11, NO. 3, junio 2002, pp 206-214.
- 5.16 Sangwoo Lee, Sangjun Park y and Dong-il (Dan) Cho, "The Surface/Bulk Micromachining (SBM) Process: A New Method for Fabricating Released MEMS in Single Crystal Silicon", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 8, NO. 4, diciembre, 1999, pp 409-416.
- 5.17 Muhammad Y. Afridi et all, "A monolithic CMOS Microhotplate-Based Gas Sensor System", *IEEE Sensors Journal*, Vol. 2. N° 6, diciembre 2002, pp 644-654.
- 5.18 William W. Liou and Yichuan Fang, "Heat Transfer in Microchannel Devices Using DSMC", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 10, NO. 2, junio 2001, pp 274-279.
- 5.19 John S. Suehle, Richard E. Cavicchi, Michael Gaitan, y Steve Semancik, "Tin Oxide Gas Sensor Fabricated Using CMOS Micro-Hotplates and in-situ

- 
- Processing”, *IEEE Electron Devices Letters*, Vol. 14, N° 3, marzo 1993, pp 118-120.
- 5.20 M. Parameswaran, Alexander M. Robinson, David L. Blackburn, Michael Gaitan y Jon Geinst, “Micromachines Thermal Radiation Emitter from a Commercial CMOS Process”, *IEEE Electron Devices Letters*, Vol. 12, N° 2, febrero 1991, pp 57-59.
- 5.21 Martin von Arx, Oliver Paul y Henry Baltes, “Process-Dependent Thin-Film Thermal Conductivities for Thermal CMOS MEMS”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 9, NO. 1, marzo 2000, pp 136-145.
- 5.22 Angela D. McConnell, Srinivasan Uma, y Kenneth E. Goodson, “Thermal Conductivity of Doped Polysilicon Layers”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 10, NO. 3, septiembre 2001, pp 360-369.
- 5.23 A. Azzam Yasseen, Christian A. Zorman y Mehran Mehregany, “Surface Micromachining of Polycrystalline SiC Films Using Microfabricated Molds of SiO and Polysilicon”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 8, N° 3, septiembre 1999, pp 237-242.
- 5.24 J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja Arriaga, “Technological processes for Micro-Heater and Micro-Hot-Plate in the implementation of a MEM gas sensor”, *2nd International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE) and XI Conference on Electrical Engineering (CIE 2005)*, Mexico City, México, 7-9 de septiembre del 2005, 440-443.
- 5.25 J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja Arriaga, Juan Silva-F, I. Juárez, “Caracterización la interfase de Polisilicio-ZnO, para un microsensor de gases micromaquinado”, *XXV Congreso Nacional Sociedad Mexicana De Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, Zacatecas, Zacatecas, 26-30 de septiembre del 2005.
- 5.26 W. Calleja-Arriaga, J. de la Hidalga-Wade, A. Heredia-Jiménez, G. Rosas-Guevara, I. Juárez-Ramírez, C. Zúñiga-Islas, N. Carlos-Ramírez, P. Alarcón-Peña, L. Tecuapetla-Quechol, M. Escobar-Aguilar, J. Silva, J. L. González-Vidal, M. A. Reyes-Barranca, M. L. Olvera, A. Maldonado “CO Gas Sensor
-

Based on a Doped ZnO Film with a Microhotplate/Floating-Gate MIS Structure”, *MEMS and NEMS, AVS 52nd International Symposium*, Boston, MA, Estados Unidos, 30 de octubre-4 de noviembre del 2005.

- 5.27 E. Bassous, “Fabrication of Novel Three dimensional Microstructures by the Anisotropic etching of (100) and (110) Silicon”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-25 N° 10, octubre 1978, 1178-1185.
- 5.28 Kenneth E. Bean, “Anisotropic Etching of Silicon”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-25 N° 10, octubre 1978, 1185-1193.
- 5.29 William W. Liou and Yichuan Fang, “Heat Transfer in Microchannel Devices Using DSMC”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 10, NO. 2, junio 2001, 274-279.

---

---

## **Capítulo 6**

### **Diseño del microsensar de gases con un transistor de compuerta flotante.**

#### ***6.1 Introducción.***

Como ya se ha comentado anteriormente, la aplicación de los sensores de gases, es de suma utilidad en numerosos procesos, debido a las ventajas con las que cuentan, y aunado a la necesidad de crear dispositivos eficientes con poco consumo de energía; además, con base en los estudios realizados a películas sensoras de ZnO puras e impurificadas, microestructuras del polisilicio, caracterización de microfósos micromaquinados en sustratos de silicio y los principios de funcionamiento de los transistores MOS de compuerta flotante (CFMOS), se realizó el diseño de un microsensar de gases, utilizando las propiedades térmicas del polisilicio, y las propiedades de sensibilidad del ZnO a la variación de la concentración de especies oxidantes y reductoras en el ambiente. [6.1-6.28]

---

## **6.2 Diseño del microsensor de gases “ELISA 2005”.**

El diseño completo del microsensor de gases a base de ZnO, con un transistor de compuerta flotante (Fig. 6.1), consiste de:

Siete microsensores similares SG1-SG7 (Fig. 2).

Estructuras de prueba.

Diseños en cruz.

Estructuras Kelvin.

Transistores NMOS sencillos y con compuerta flotante.

Capacitores.

Arreglos de microsensores con microcalefactores interdigitados.

Cada uno de los microsensores cuenta, en su sección izquierda (Fig. 6.3), con una microestructura constituida por una membrana de 115  $\mu\text{m}$  por lado, sostenida por cuatro puentes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{SiO}_2$  en forma de cruz de 28.5  $\mu\text{m}$  de ancho, la cual contiene un microcalefactor (MH) de polisilicio (poli\_1) de 10  $\mu\text{m}$  de ancho y 371  $\mu\text{m}$  de longitud; encima del MH se encuentra una microplaca caliente (MHP) de poli\_2 en forma de rombo de 100  $\mu\text{m}$  por lado, la cual se extiende hasta el otro extremo del microsensor, para conformar la compuerta flotante de un transistor NMOS (CFMOS). El MH y la MHP se encuentran aislados eléctricamente por una capa de  $\text{SiO}_2$  de 800Å de espesor. El MH se extiende sobre los puentes superiores de la membrana para hacer contacto eléctrico con dos contactos de Al de 100 x 100  $\mu\text{m}^2$  con ventanas grabadas al  $\text{SiO}_2$  de 80 x 80  $\mu\text{m}$ . La MHP se encuentra en contacto con la película sensora de ZnO de 90 x 90  $\mu\text{m}^2$  por medio de una ventana de 70 x 70  $\mu\text{m}^2$  grabada a la capa de  $\text{SiO}_2$  que cubre a dicha MHP. La película sensora de ZnO se encuentra expuesta al medio ambiente para tener interacción con el CO y realizar los procesos de adsorción-desorción de de especies oxidantes y reductoras. [6.29-6.31]

Las mascarillas utilizadas para la fabricación del microsensador de gas ELISA 2005, se muestran en el anexo 4.

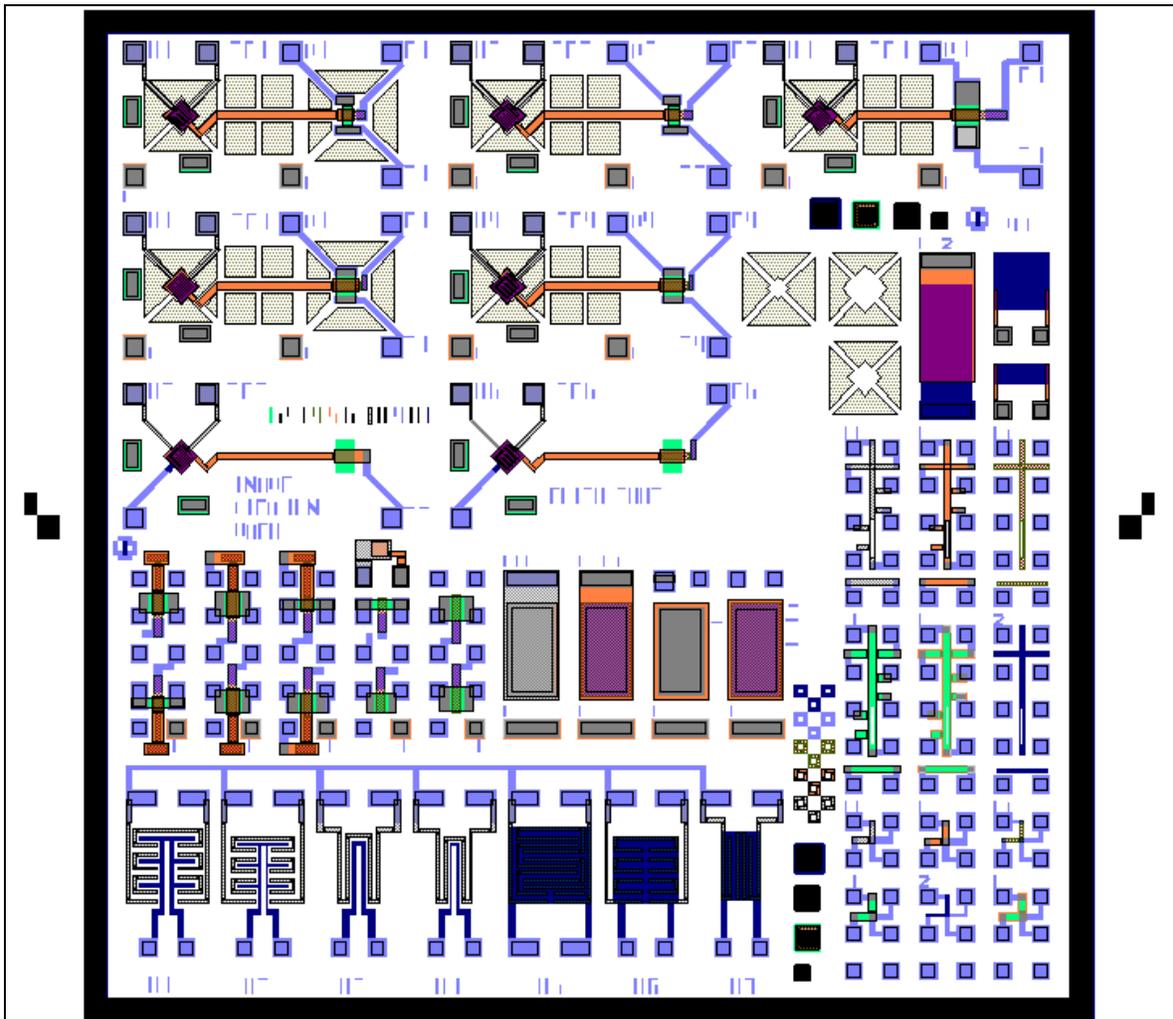


Figura 6.1. Diseño completo de microsensador de gases a base de ZnO, con siete microsensores y estructuras de prueba.

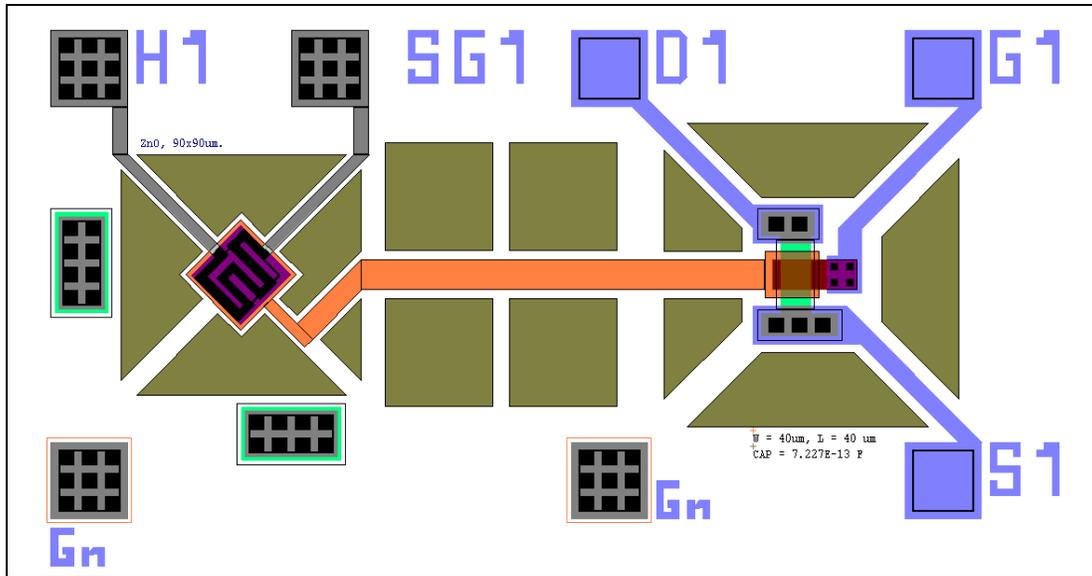


Figura 6.2. Microsensor de gases a base de ZnO.

La sección derecha, consta de un transistor CFMOS, el cual extiende su compuerta flotante hasta la MHP del microsensor (Fig. 6.4), como se explicó anteriormente. En el diseño existen dos tipos de CFMOS, los cuales se encuentran representados por los microsensors SG1 y SG3 y están sobre una membrana con un microfoso, como se muestra en la figura 6.4. También se encuentran representados los microsensors SG2, SG4 y SG7, fabricados en el sustrato (sin microfoso). El microsensor SG5 es un arreglo simple para verificar el comportamiento de poli1 en contacto con la película de ZnO, por lo que no cuenta con transistor CFMOS; el microsensor SG6 es una estructura de prueba con poli1 y poli2 para verificar el comportamiento de las dos compuertas, los polisilicios tienen un área de traslape de  $40 \times 80 \mu\text{m}^2$ . Los microsistemas SG1 y SG2 tienen las mismas dimensiones  $W=40$  y  $L=40$ . Para el caso de los microsistemas SG3 y SG4, sus dimensiones son  $W=40$  y  $L=80$  y para el microsensor SG7, es de  $W=40$  y  $L=100$ . [6.29-6.38]

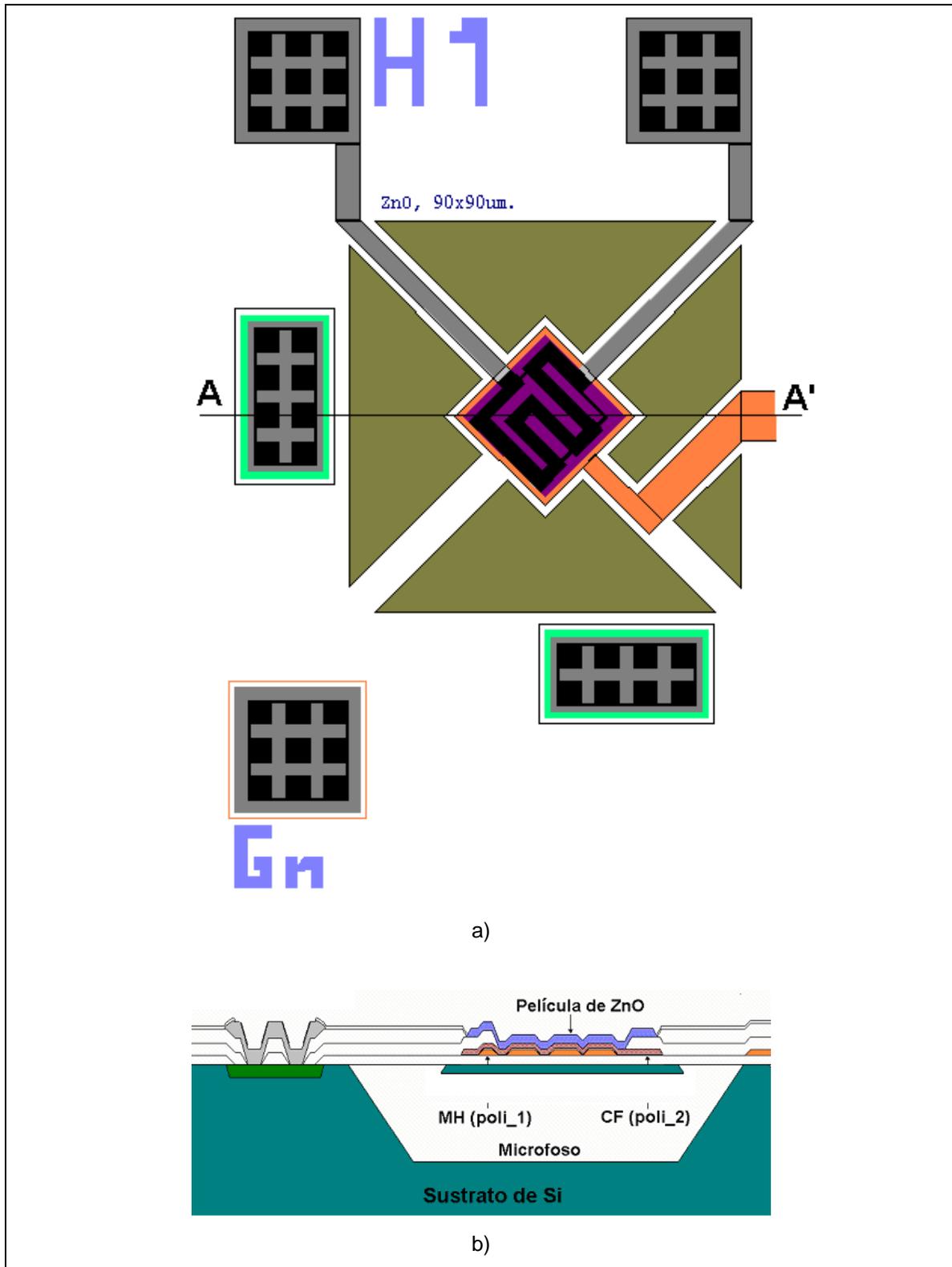


Figura 6.3. Sistema de microcalefactor de poli\_1, poli\_2 y película sensora de ZnO sobre membrana de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con microfoso. a) Detalle de microsensador, vista superior, b) Corte seccional del microsistema de la membrana y el microfoso del microsensador.

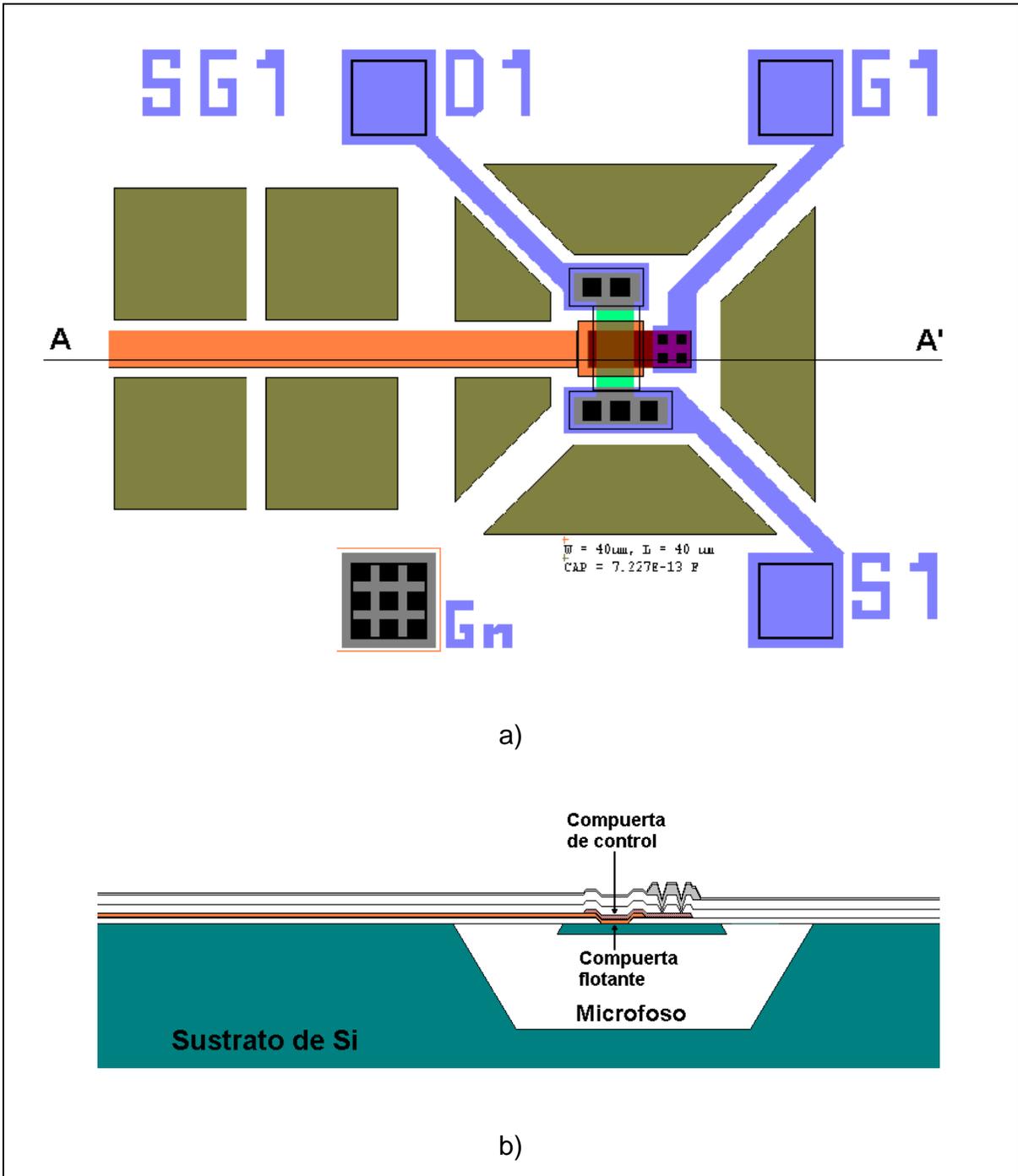


Figura 6.4. Sistema de transistor CFMOS. a) CFMOS sobre microfoso, donde se observa la compuerta flotante extendida. b) Corte seccional de CFMOS sobre microfoso.

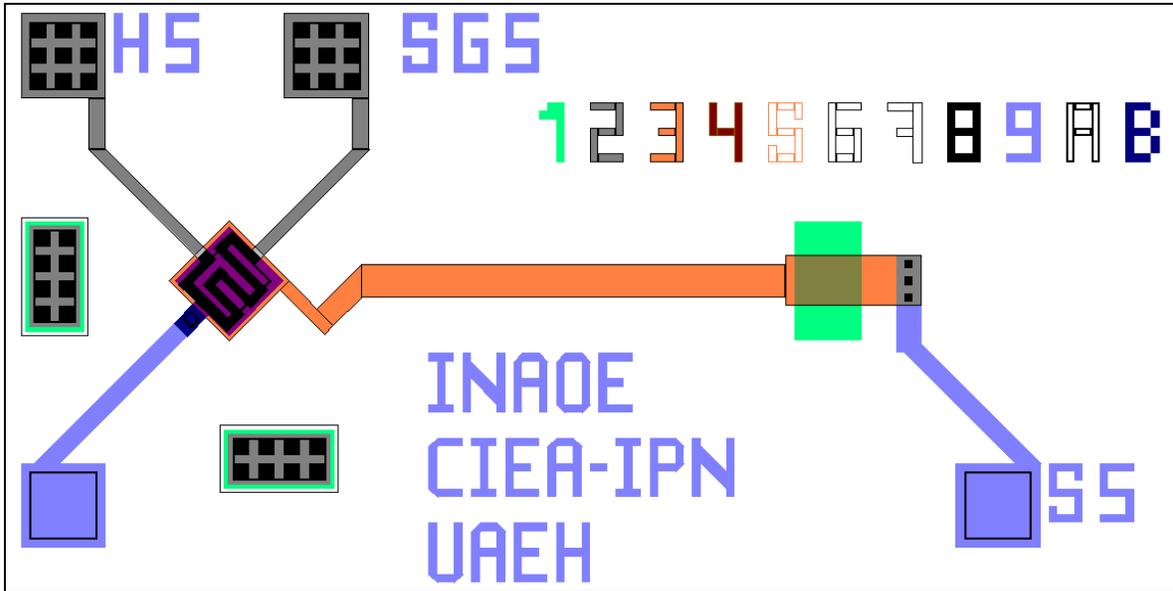


Figura 6.5. Microestructura SG5 con microcalefactor de polisilicio (poli1), microplaca caliente de polisilicio (poli2) y película de ZnO; el poli2 y la película de ZnO están en contacto con las terminales de Aluminio.

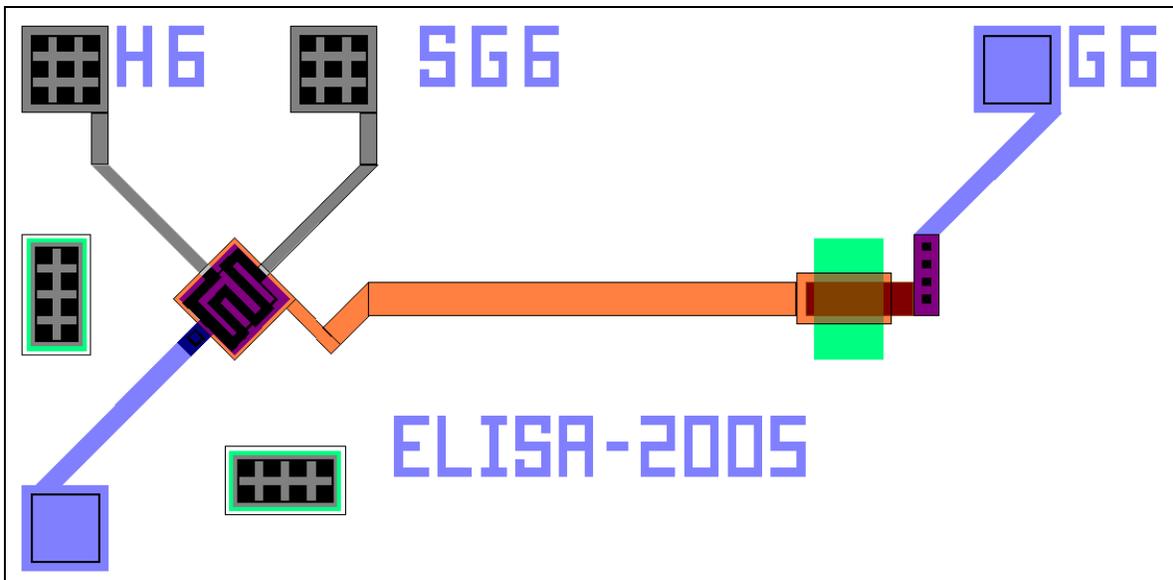


Figura 6.6. Microestructura SG6 con microcalefactor de polisilicio (poli1), microplaca caliente de polisilicio (poli2) y película de ZnO, los polisilicios están aislados por una capa de SiO<sub>2</sub> y con un área de traslape de 40x80µm<sup>2</sup>, poli2 con contacto de Aluminio.

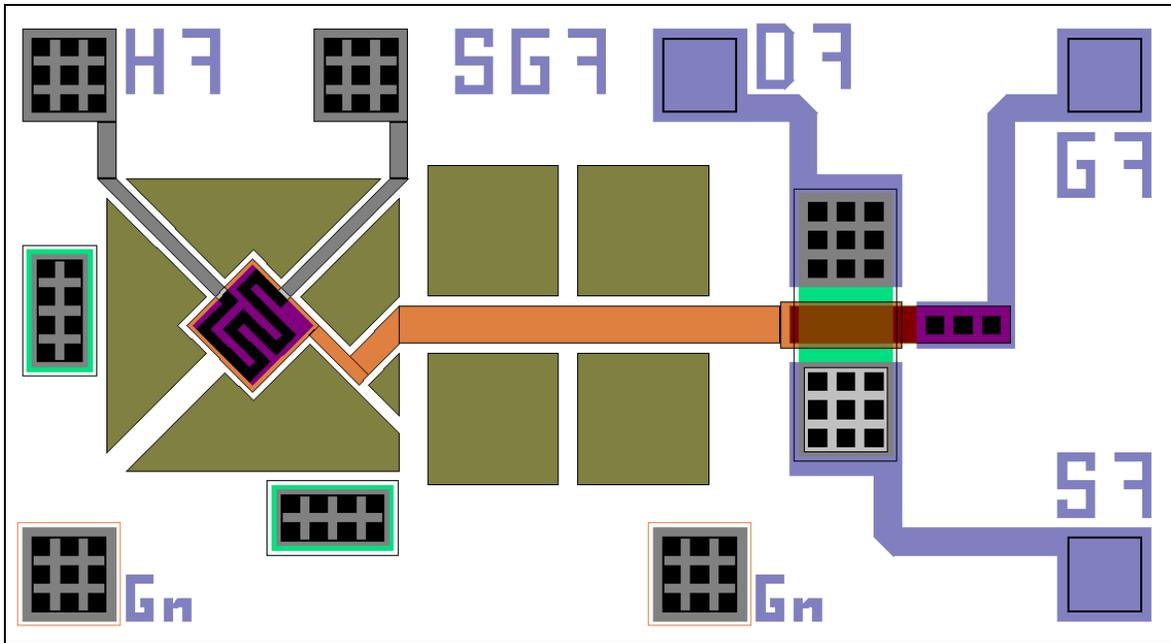


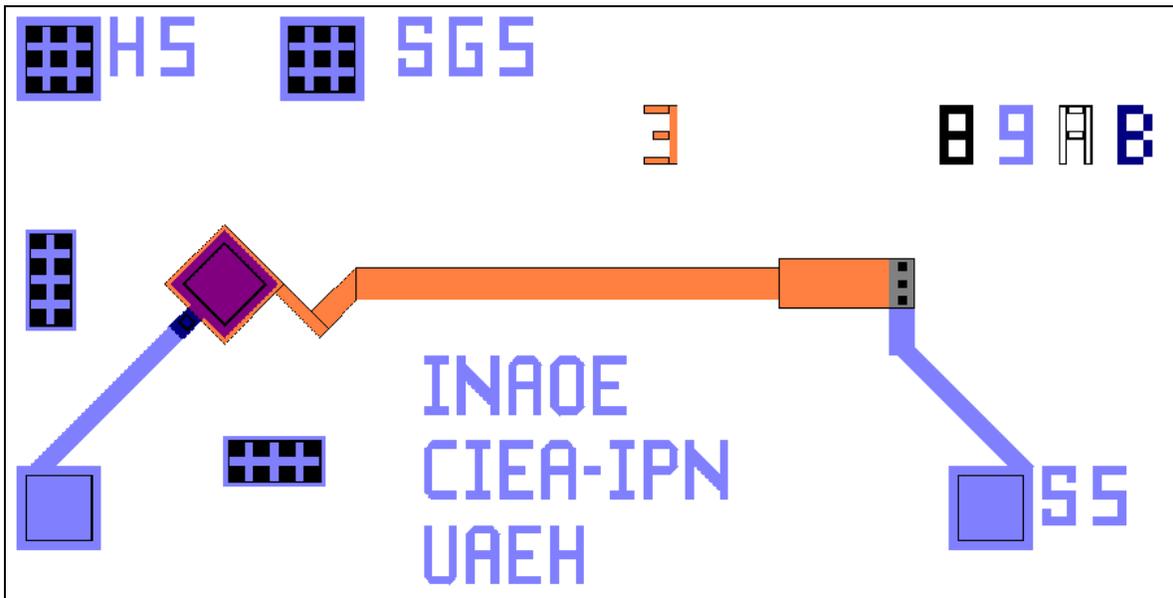
Figura 6.7. Microsensor SG7 con microcalefactor de polisilicio (poli1) y microplaca caliente de polisilicio (poli2) y película de ZnO, los polisilicios están aislados por una capa de SiO<sub>2</sub> y con un área de traslape 40x100μm<sup>2</sup>.

### ***6.3 Caracterización eléctrica de las microestructuras de prueba POLI-ZnO del microsensor de gas.***

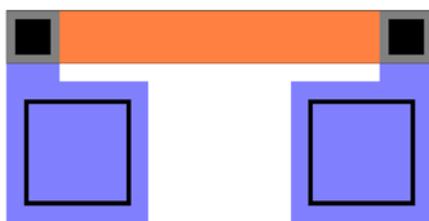
Con el propósito de determinar las características eléctricas entre el polisilicio y la película delgada de ZnO, se realizaron mediciones a las estructuras de prueba mostradas en la figura 6.8, donde se observa la estructura SG5 de polisilicio-ZnO (POLI-ZnO) con terminales de aluminio para contacto eléctrico (Fig. 6.8a). En ésta estructura, la película de ZnO con las dimensiones mencionadas anteriormente y con un espesor de 1000 μm, está en contacto con la terminal de aluminio 1000 Å izquierda y en contacto con el polisilicio (2 μm) por medio de una ventana en forma de rombo de 70x70 μm, a su vez, el polisilicio está en contacto con la terminal de aluminio derecha S5; se debe aclarar que en ésta estructura el polisilicio y la terminal de aluminio izquierda no están en contacto. También se realizaron las

***Diseño del microsensor de gases con un transistor de compuerta flotante.***

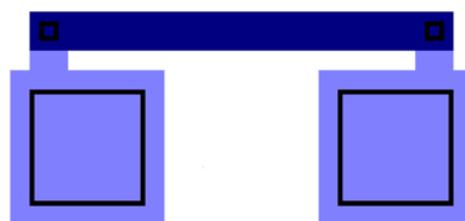
mismas mediciones a las barras de polisilicio (POLI) de 30 x 240  $\mu\text{m}$ , ZnO de 20 x 220  $\mu\text{m}$  y H3 de 20 x 560  $\mu\text{m}$ , mostradas en las figuras 6.8b-d, respectivamente. Las películas de ZnO fueron depositadas por medio de la técnica de sol-gel, con tres inmersiones y tres recocidos a 400°C por 20 min. para cada recocido. [6.29-6.31, 6.39]



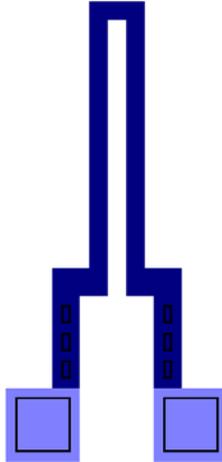
a) Estructura POLI-ZnO, SG5.



b) Barra de polisilicio.



c) Barra de Aluminio.



d) Estructura H3 de ZnO, con contactos de aluminio.

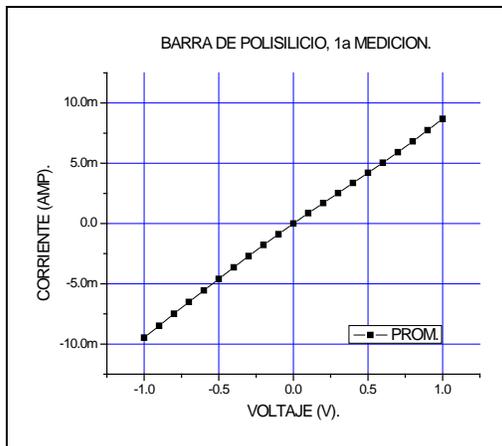
Figura 6.8 Microestructuras medidas en el experimento de prueba para la interfase polisilicio-ZnO con contactos de aluminio.

### **6.3.1 Primera medición de las microestructuras POLI-ZnO, barras de polisilicio y ZnO.**

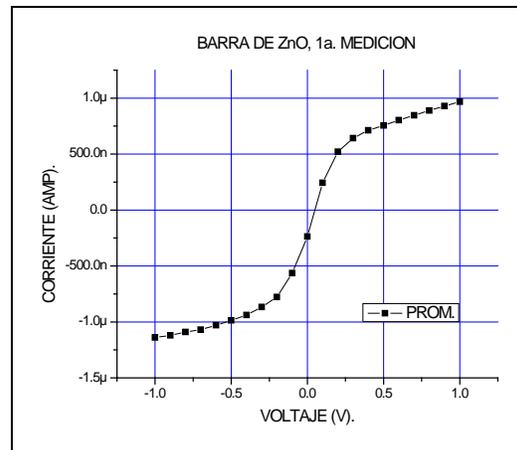
Se realizaron dos tipos de mediciones, con dos tipos de condiciones, la primera medición consistió en aplicar un barrido de voltaje de -1 a 1V con incrementos de 0.1V y se midió la corriente; las estructuras medidas fueron la estructura POLI-ZnO, la barra de poli y barra de ZnO (Fig. 6.8a-c). Para el caso de la barra de polisilicio, ésta presentó en algunos casos un comportamiento lineal (esperado) debido a que se considera una resistencia, pero en otros casos, se observó un comportamiento no-lineal (Fig. 6.9a), el cual es atribuido a problemas de contacto con las terminales de aluminio.

Para el caso de la barra de ZnO, ésta presenta un comportamiento tipo escalón, con un cambio abrupto de  $\sim 0.4$  a  $\sim 0.6$ V y con valores de corrientes negativas de

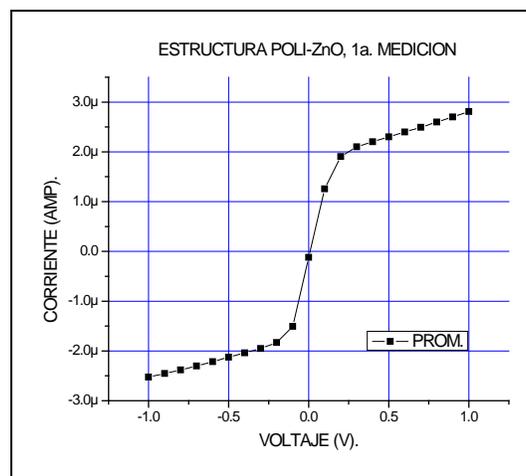
~-1.15  $\mu\text{amp}$ ; para las corrientes positivas se observan valores de ~0.97  $\mu\text{amp}$  (Fig. 6.9b). La estructura POLI-ZnO (Fig. 6.9c), mostró un comportamiento similar al de la barra de ZnO, el cambio abrupto de la polarización negativa a positiva fue para los valores de -0.3 a 0.3V, los valores máximos y mínimos de corriente fueron de ~-2.5  $\mu\text{amp}$  y de ~2.8  $\mu\text{amp}$ .



a). Gráfica I-V de la barra de polisilicio, primera medición.



b). Gráfica I-V de la barra de ZnO, primera medición.



c). Gráfica I-V de la estructura POLI-ZnO, primera medición.

Figura 6.9. Gráficas I-V de la primera medición realizada a las barras de polisilicio y de ZnO y de la estructura POLI-ZnO de la oblea III. a) Barra de polisilicio, b) barra de ZnO y c) estructura Poli-ZnO.

---

### 6.3.2 Segunda medición de las microestructuras POLI-ZnO, barras de polisilicio y ZnO.

Para la segunda medición y con el propósito de determinar la variación de la resistencia superficial del ZnO, la muestra fue expuesta a 100 ppm de CO a 250°C por 5 minutos. Las mediciones consistieron en aplicar barridos de voltaje de -1 a +1 V a la barra de polisilicio, en condiciones normales, es decir con luz natural, a la estructura POLI-ZnO, la barra de ZnO y a la estructura H3 se aplicó el mismo barrido con luz y sin luz.

El comportamiento de la barra de poli, mostrado en la figura 6.10, fue lineal para algunos casos, pero en otros, presentó un comportamiento no-lineal, El tratamiento de CO realizado a la muestra no influye en el comportamiento de la barra de polisilicio, esto debido a que el polisilicio no presenta sensibilidad a la presencia de CO.

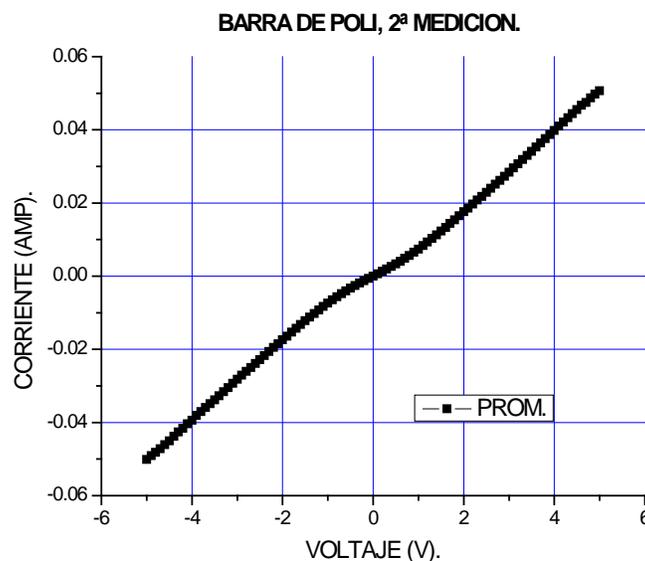
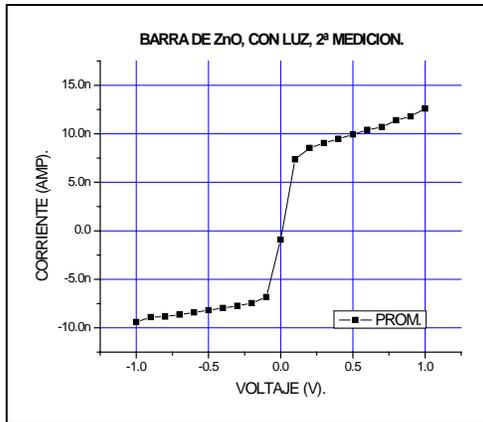


Figura 6.10. Gráfica I-V de la barra de polisilicio.

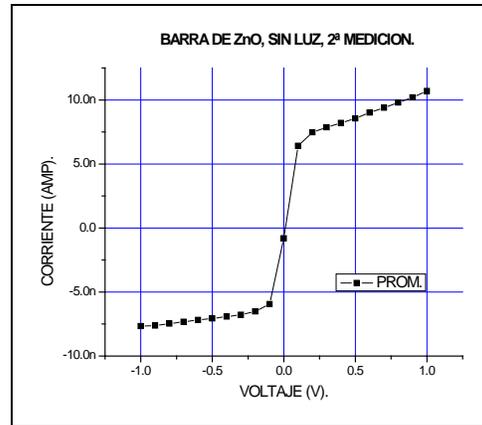
La figura 6.11 presenta las gráficas de las mediciones realizadas a la barra de ZnO, las estructuras H3 y POLI-ZnO; las mediciones con luz de las estructuras de la muestra presentaron un comportamiento aleatorio e irregular (Fig. 6.11a, c y e), esto es debido a que la aportación de la luz afecta el comportamiento de ZnO, el cual también es sensible a ésta. Lo anterior sólo se menciona, ya que el objeto de estudio de estos experimentos es la propiedad de sensado de gas del ZnO.

Para el caso de las mediciones hechas sin luz, para el comportamiento de las estructuras de ZnO, se observa un escalón con un ligero incremento de la corriente medida con una transición abrupta en el cambio de polaridad del voltaje aplicado. El comportamiento de la barra de ZnO es el más regular, con sólo una línea que se incrementa con la polarización positiva (Fig. 6.11b). La estructura H3 de ZnO, muestra el comportamiento más irregular, también con la polarización positiva (Fig. 6.11d). La estructura POLI-ZnO muestra el mismo comportamiento, aunque dos líneas se salen del comportamiento promedio (Fig. 6.11f), esta estructura es de especial interés, debido a que contiene la interfase de polisilicio-ZnO, y es importante que exista un buen contacto entre los materiales ya que se considera una unión semiconductor-semiconductor, que debe ser óhmica.

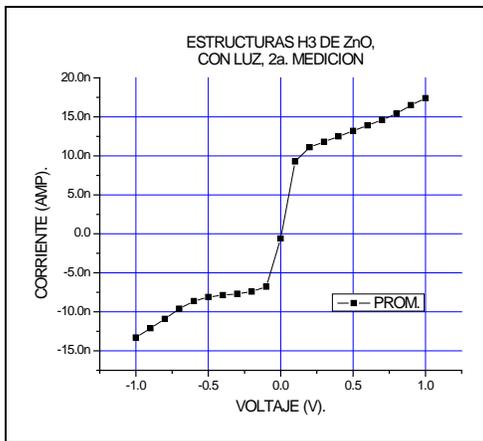
La aplicación de CO mencionada anteriormente, produjo la desorción del oxígeno superficial de ZnO y su re-oxidación, ahora la resistencia superficial se ha incrementado, lo cual se puede verificar debido a los valores de corriente de la estructura POLI-ZnO, mostrados en la figura 6.12, donde se observa la comparación de los valores promedio de la primera medición con la segunda realizada con y sin luz. Puede observarse claramente que los valores de la corriente en la primera medición son del orden de los microamperes, mientras que los valores de la segunda medición, con y sin luz, son del orden de los nanoamperes, por lo que se encuentran cercanos al cero en la gráfica. [6.29-6.31]



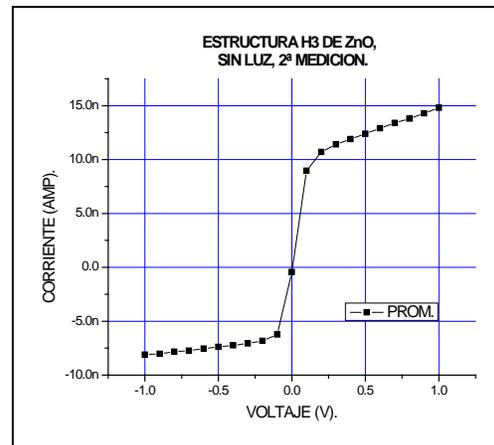
a). Gráfica I-V de la barra ZnO con luz, segunda medición.



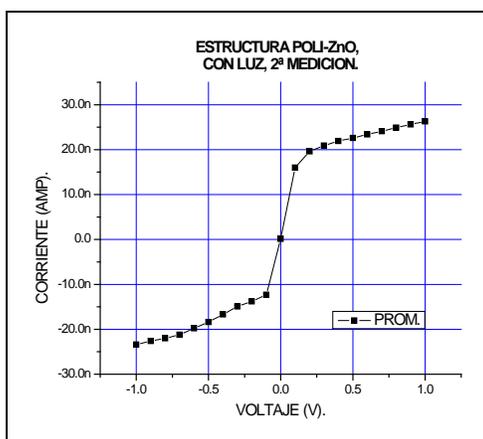
b). Gráfica I-V de la barra ZnO sin luz, segunda medición.



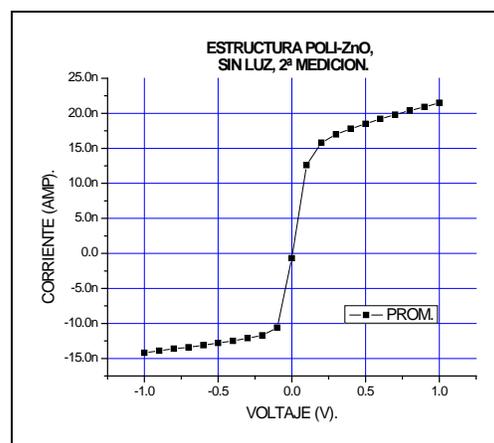
c). Gráfica I-V de la estructura H3 de ZnO con luz, segunda medición.



d). Gráfica I-V de la estructura H3 de ZnO sin luz, segunda medición.



e). Estructura POLI-ZnO con luz, segunda medición.



f). Estructura POLI-ZnO sin luz, segunda medición.

Figura 6.11. Gráficas I-V de las mediciones, con luz y sin luz, realizadas a las barras de ZnO, H3 y estructura POLI-ZnO a y b) barra de ZnO, c y d) estructura H3, e y f) estructura Poli-ZnO.

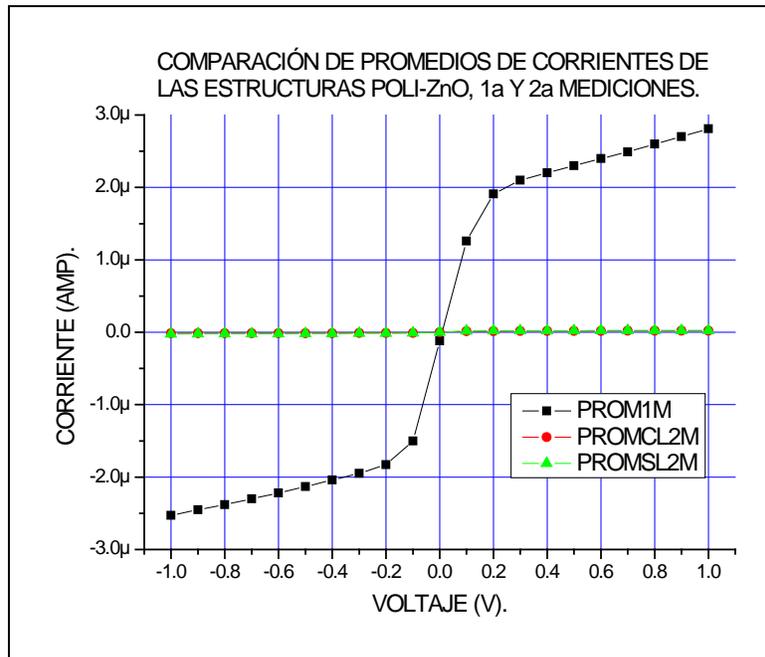


Figura 6.12. Comparación de los comportamientos de las mediciones, con luz y sin luz, realizadas a las estructuras de POLI-ZnO de la oblea III.

## 6.4 Conclusiones.

El uso de los microfijos micromaquinados es de gran utilidad para proveer aislamiento térmico en microestructuras que necesiten calentarse, para el caso del microsensar de gases, donde se utiliza una membrana, sobre la cual se depositan un MH y una MHP de polisilicio y además una película de ZnO. La caracterización de la interfase polisilicio-ZnO, se estudió, y conforme a los resultados de las caracterizaciones eléctricas, se puede apreciar que se trata de una unión semiconductor-semiconductor, puesto que al aplicar voltajes negativo y positivo, se aprecian corrientes, igualmente positiva y negativa. Las películas de ZnO fueron depositadas por medio de la técnica de sol-gel, con tres inmersiones y tres recocidos a 400°C por 20 min. para cada recocido.

---

La caracterización eléctrica se realizó en dos etapas; la primera fue realizada con las muestras recién fabricadas, donde se apreciaron comportamientos interesantes para la barra de polisilicio, con un comportamiento predominantemente lineal, el cual es lo esperado, y en algunos casos no lineal, lo cual es atribuible a problemas de contacto con el aluminio, con corrientes medias en el rango de miliamperes (Fig. 6.9a). Para los casos de la estructura POLI-ZnO y la barra de ZnO, el rango de corrientes es de los microamperes, debido a la alta resistencia de las películas de ZnO, donde presentan comportamientos similares. La estructura POLI-ZnO se puede considerar como dos resistencias en serie, pero debido a que la resistencia de la película de ZnO es tres órdenes de magnitud mayor, la resistencia de MHP se considera despreciable.

Para la segunda medición, la muestra fue expuesta a 100 ppm de CO a 250 °C por 5 minutos. La barra de polisilicio no mostró variación en su comportamiento eléctrico. Las estructuras con ZnO, POLI-ZnO, barra de ZnO y la estructura H3 de ZnO, mostraron valores de corrientes medidas en el rango de los nanoamperes en las mediciones con luz y sin luz, lo cual indica la alta resistencia de las películas sensoras de ZnO (Fig. 6.12).

La comparación de las mediciones realizadas a la estructura POLI-ZnO, muestra una variación considerable de la resistencia de la película de ZnO después de aplicar el CO, lo que demuestra la factibilidad de la interfase polisilicio-ZnO para la aplicación en microsistemas sensores de gases.

## **6.5 Bibliografía.**

1. Amit Gupta, John P. Denton, Helen McNally y Rashid Bashir, "Novel Fabrication Method for Surface Micromachined Thin Single-Crystal Silicon Cantilever Beams", *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 12, NO. 2, abril 2003, 185-192.
2. Azzam Yasseen, Christian A. Zorman y Mehran Mehregany, "Surface Micromachining of Polycrystalline SiC Films Using Microfabricated Molds of SiO and Polysilicon", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 8, N° 3, septiembre 1999, 237-242.
3. Byeong-Ui Moon, "Silicon bridge type micro-gas sensor array", *Sensors and Actuators B* 108 (2005), 271–277.
4. D. Vicenzi, et al, "Development of a Low-power thick Film Gas Sensor deposited by Screen-Printing Technique onto a micromachined Hotplate", *Sensors and Actuators B* 77 (2001), 95–99.
5. Danick Briand, Bart van der Schoot, Nicolaas F. de Rooij, Hans Sundgren, Ingemar Lundström, "A Low-Power Micromachined MOSFET Gas Sensor", *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 9, NO. 3, septiembre del 2000, 303-308.
6. F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, H. Moller, "A Modular System of SiC-Based Microhotplates for the Application Metal Oxide Gas Sensors", *Sensors and Actuators B* 64 (2000), 95–101.
7. H. Guckel, "Surface Micromachined Physical Sensors", *Sensors and Materials*, (4), N° 5, (1993), pp 251-264.
8. H. Guckel, D. W. Burns, "Fabrication Techniques for Integrated Sensor Microstructures", *Rec. of The IEEE Int. Electron Devices Meeting*, 1986, 176-179.
9. Huikai Xie, Lars Erdmann, Xu Zhu, Kaigham J. Gabriel, y Gary K. Fedder, "Post-CMOS Processing for High-Aspect-Ratio Integrated Silicon

- 
- Microstructures”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 11, N° 2, abril 2002, pp 93-101.
10. Muhammad Y. Afridi et all, “A monolithic CMOS Microhotplate-Based Gas Sensor System”, *IEEE Sensors Journal*, Vol. 2. N° 6, diciembre 2002, pp 644-654.
  11. Nick Yu-Min Shen, Zengtao Liu, Chungo Lee, Bradley A. Minch y Edwin Chih-Chuan Kan, *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol 50, N° 10, octubre 1997, pp 363-372.
  12. J. Wöllenstein, J.A. Plaza, C. Cane, Y. Min, H. Bo“ttner, H.L. Tuller, “A novel single chip thin film metal oxide array”, *Sensors and Actuators B* 93 (2003), 350–355
  13. Kraig D. Mitzner, Jason Sternhagen, David W. Galipeau, “Development of a Micromachined Hazardous Gas Sensor Array”, *Sensors and Actuators B* 93 (2003), 92–99.
  14. P. T. Moseley y B. C. Tofield, *Solid State Gas Sensors*, Ed. Adan Hilger, 1987.
  15. P. T. Moseley, Jow Norris y D. E. Willians, *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Ed. Adan Hilger, 1991.
  16. Rajnish K. Sharma, Philip C. H. Chan, Zhenan Tang, Guizhen yan, I-Ming Hsing, johnny K. O. Sin, “Investigation of Stability and reliability of Tin oxide Thin-Film for Integrated Micro-Machined Gas Sensor Devices”, *Sensors and Actuators B* 81 (2001), 9–16.
  17. Roger T. Howe, “Surface Micromachining for Microsensor and Microactuators”, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16 (1988), 1809-1813.
  18. Roger T. Howe, Kaigham J. Gabriel y William S. N. Trimmer, “Silicon Micromechanics: Sensors and Actuators on a chip”, *IEEE Spectrum*, Julio de 1990, 29-35.
  19. J. Watson. “The thin oxide gas sensor and its applications”, *Sensors and Actuators*, 5, 1984; 29-42.

20. L. Yu. Kupriyanov, *Semiconductor Sensors in Phsico-Chemical Studies*, Elsevier Science B. V., 1996.
21. P. Ciureanu y S. Middelhoek, *Thin films Resistive Sensors*, IOP Publishing Ltd. 1992.
22. P. T. Moseley y A. J. Crocker, *Sensor Materials*, Institute of Physics Publishing. Bristol y Filadelfia. 1996.
23. S. D. Centuria, *Microsystem Design*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
24. S. M. Sze, *Semiconductor Sensors*, John Wiley & Sons, 1994.
25. S. Semancil, et al, "Microhotplate Platforms for Chemical Sensor research", *Sensors and Actuators B* 77 (2001), 579–591.
26. Seung-Chul Ha, et al, "Integrated and microheater embedded gas sensor array based on the polymer composites dispensed in micromachined wells", *Sensors and Actuators B* 105 (2005), 549–555.
27. Stephen D. Senturia, *MicroSystem Desing*, Kluwer Academic Publishers, 2000.
28. Sangwoo Lee, Sangjun Park, and Dong-il (Dan) Cho, "The Surface/Bulk Micromachining (SBM) Process: A New Method for Fabricating Released MEMS in Single Crystal Silicon", *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 8, NO. 4, diciembre 1999, 409-416.
29. J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja Arriaga, "Technological processes for Micro-Heater and Micro-Hot-Plate in the implementation of a MEM gas sensor", 2nd International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE) and XI Conference on Electrical Engineering (CIE 2005), Mexico City, México, 7-9 de septiembre del 2005, 440-443.
30. J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja Arriaga, Juan Silva-F, I. Juárez, "Caracterización la interfase de Polisilicio-ZnO, para un microsensor de gases micromaquinado", *XXV Congreso Nacional Sociedad Mexicana De Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, Zacatecas, Zacatecas, 26-30 de septiembre del 2005.

- 
31. W. Calleja-Arriaga, et al, "CO Gas Sensor Based on a Doped ZnO Film with a Microhotplate/Floating-Gate MIS Structure", *MEMS and NEMS, AVS 52nd International Symposium*, Boston, MA, Estados Unidos, 30 de octubre-4 de noviembre del 2005.
  32. Marco Annese, Sara Carniello, and Stefano Manzini, "Design and Optimization of a Hot-Carrier Resistant High-Voltage nMOS Transistor", *IEEE TRANS. on Electron Devices*, VOL. 52, NO. 7, julio 2005, 1634-1639.
  33. Martin von Arx, Oliver Paul, Henry Baltes, "Process-Dependent Thin-Film Thermal Conductivities for Thermal CMOS MEMS *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 9, NO. |, marzo 2000, 136-145.
  34. Nick Y. Shen, Zengtao Liu, Blake C. Jacquot, Bradley A. Minch, Edwin C. Kan, "Integration of chemical sensing and electrowetting actuation on chemoreceptive neuron MOS (C\_MOS) transistors", *Sensors and Actuators B* 102 (2004), 35-43.
  35. Nick Yu-Min Shen,, Zengtao Liu, Chungo Lee, Bradley A. Minch, Edwin Chih-Chuan Kan, "Charge-Based Chemical Sensors: A Neuromorphic Approach With Chemoreceptive Neuron MOS (CvMOS), Transistors", *IEEE TRANS. on Electron Devices*, VOL. 50, NO. 10, octubre 2003, 2171-2178.
  36. Samuel Tuan Wang, "On I-V characteristics of Floating-Gate MOS Transistors", *IEEE TRANS. on Electron Devices*, VOL. ED-26, NO.9, septiembre 1979, 1634-1639. 1292-1294.
  37. J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, M. de la L. Olvera, Arturo Maldonado y Wilfrido Calleja Arriaga. "Gas Microsensing System whit a FG MOS on a MEM Microstructure", *Microthechnologies for the New Milenium 2005*, Sevilla, España, 9–11 Mayo 2005.
  38. R. K. Ellis, "Foewler-Nordheim Emission from Non-Planar Surfaces", *IEEE Electron Devices Letters*, VOL. EDL-3, NO. 11, noviembre 1982.julio 2005, 330-332.
  39. Yan Weiping, Du Liqunb, Wang Jing, Ma Lingzhi, Zhu Jianbo, "Simulation and Experimental Study of PCR Chip Based on Silicon", *Sensors and Actuators B* 108 (2005), 695–699.

---

# Capítulo 7

## Conclusiones generales.

### 7.1 Conclusiones generales.

- ❑ Se establece el uso de las herramientas de diseño de circuitos integrados, para el diseño de un sensor de gas basado en tecnología para MEM's, en la metodología de trabajo del Grupo de Sistemas VLSI de la SEES.
  - ❑ Se implementó una metodología para el uso de la tecnología de fabricación de circuitos integrados, en la fabricación del sensor de gas con estructura MEM, a través del Laboratorio de Microelectrónica del INAOE.
  - ❑ Se emplearon técnicas baratas y eficientes para el depósito de películas sensoras, desarrolladas por el Grupo de óxidos Semiconductores y Sensores de Gases, para la implementación de un sensor de gas empleando una capa sensora de ZnO, sobre la compuerta flotante de un transistor MOS, definidas mediante tecnología de microelectrónica.
  - ❑ Se estudiaron alternativas para las capas sensoras de ZnO, con diferentes catalizadores como Ga, Cu y Cr, comparadas con películas sin impurificar, para determinar tanto la viabilidad tecnológica de grabado fotolitográfico, como el aumento de sensibilidad a la respuesta del monóxido de carbono. Las películas sensoras a base de ZnO, son una muy buena opción para la fabricación de sensores, y con la adición de Cu y Cr como catalizadores, se comprobó que estos metales son una buena opción para mejorar sustancialmente la sensibilidad de las películas, los cuales presentaron cambios significativos de la sensibilidad de varios órdenes de magnitud a diversas temperaturas; el criterio que debe de tomarse para dicha selección es la función de trabajo, la cual debe de ser diferente a la del ZnO ( $W_{F(\text{ZnO})}=4.3$  eV), como es el caso del cobre ( $W_{F(\text{Cu})}=4.59$  eV) y el cromo ( $W_{F(\text{Cr})}=4.44$  eV).
-

- 
- ❏ Fue posible determinar el proceso de depósito recomendable de la película sensora, para la estructura diseñada, mediante la técnica de rocío químico, incluyéndose algunos experimentos con la técnica de sol-gel, que presentaron resultados prometedores. Ambas, son técnicas de depósito muy sencillas y económicas, que proporcionan películas de excelente calidad.
  - ❏ En cuanto a la caracterización eléctrica, fue posible determinar el rango de operación de la película sensora de ZnO y los catalizadores útiles, en función de la temperatura de la película (200-300 °C), la concentración de gas (1-100ppm), su porcentaje molar (2, 6 y 10 %) y su morfología. En los experimentos realizados se observó que presentaron un buen comportamiento, principalmente a temperaturas de 150°C y mayores. La máxima variación obtenida fue a 300 °C; también se observó que las mayores variaciones de resistencia se llevaron a cabo a las temperaturas más altas con concentraciones de CO bajas.
  - ❏ Con el objetivo de analizar el comportamiento de las películas en geometrías escaladas al rango de las micras, se estudiaron cuatro geometrías: 20x20  $\mu\text{m}^2$ , 20x40  $\mu\text{m}^2$ , 20x60  $\mu\text{m}^2$ , y 100x100  $\mu\text{m}^2$ . Se apreció, es que la resistencia es proporcional al área, es decir, el microsensor de 100x100  $\mu\text{m}^2$  presentó la resistencia de mayor magnitud, mientras que el microsensor de 20x20  $\mu\text{m}^2$  tiene la resistencia de menor magnitud. Esto es útil para conseguir el objetivo de la integración del sensor junto con el MOS de compuerta flotante.
  - ❏ Con respecto a las caracterizaciones térmicas del microcalefactor (MH) y la microplaca caliente (MHP), éstas mostraron el comportamiento lineal esperado y sus TCR's calculados fueron  $\alpha_{\text{MH}}=1.0835 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  y  $\alpha_{\text{MHP}}=8.23619 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$  respectivamente, ambos TCR's son positivos y se encuentran dentro del intervalo típico para el polisilicio. En la simulación del comportamiento térmico del MH y la MHP se observa que el incremento de la temperatura se concentra en el área de la membrana, lo cual coincide con el comportamiento esperado y con el reportado en la literatura. En la simulación del comportamiento térmico del MH y la MHP se observa que el incremento de la temperatura se concentra en el área de la membrana, lo cual coincide con el comportamiento esperado, y con el reportado en la literatura.
  - ❏ Para tener un aislamiento térmico de la región de la membrana, con respecto a la posición del transistor MOS de compuerta flotante en el chip, se logró realizar el micromaquinado del microfoso empleando como capas protectoras al ataque anisotrópico un sistema de  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ , considerando que el grabado al sustrato de silicio depende de la geometría del patrón del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado. Se observó que cuando el patrón cuenta con ángulos menores a

---

90°, el grabado anisotrópico también se lleva a cabo debajo del enmascarante debido a que no está en función del plano <111>; con base en este principio, la formación de los puentes que sostienen la membrana es mas rápida y la formación de la membrana es más lenta.

## **7.2 *Proyectos futuros propuestos:***

-  Estudio de las propiedades de sensado de microsensores basados en películas de ZnO puras e impurificadas con gases diversos.
-  Estudio de las propiedades de sensado de las películas de ZnO impurificadas con diversos metales (catalizadores) en otros gases.
-  Comparación de las características eléctricas y sensibilidades a diversos gases de las técnicas de depósito de ZnO, espray pirólisis y sol-gel.
-  Nariz electrónica en una microestructura con microsensores de gases micromaquinados.
-  Diseño de la electrónica para tratamiento de la señal eléctrica entregada por un microsensor de gas.
-  Diseño de microcalefactores de polisilicio para microsensores.

---

# Anexo 1

## Procedimiento para medición de películas sensoras de ZnO sin impurificar e impurificadas.

Para la medición de las películas delgadas de ZnO puras e impurificadas, se realizaron los siguientes pasos:

- a) Se aplica pintura de plata a los extremos de cada muestra con las películas de ZnO sin impurificar e impurificadas y se recocen a 120°C por 10 minutos, esto con el fin de asegurar un buen contacto óhmico de la pintura de plata con la película.
- b) Se posicionan las puntas de tungsteno del sistema de vacío sobre los puntos de la pintura de plata de una muestra (sólo se puede medir una a la vez).
- c) Se cierra la campana del sistema de vacío.
- d) Se hace vacío para eliminar todo el aire del interior del sistema.
- e) Una vez alcanzada la presión requerida para la caracterización, se introduce el CO (esto a una temperatura dada de calentamiento del sustrato de vidrio) y se mide la concentración del gas, conforme a los valores de la tabla A1.1, y se registran los valores de la resistencia de la película sensora, haciendo esto cuando el indicador de presión marque los valores escogidos, en este caso: 0 mbar, 1.6 mbar, 5.1 mbar, 45 mbar y 89 mbar (tabla A1.1).
- f) Una vez que se llega a 89 mbar de presión de CO, se cierra el suministro de gas y se hace vacío nuevamente para extraer el CO.
- g) Ya eliminado el gas a medir, se incrementa la temperatura de la resistencia al siguiente valor de medición hasta que se estabilice y se repiten los pasos e al f. Cuatro fueron las temperaturas de caracterización: temperatura ambiente, 100, 200 y 300°C.

---

**Tabla A1.1. Presiones del indicador, correspondientes a las concentraciones de CO deseadas.**

<b>Nomenclatura</b>	<b>Concentración de CO (ppm).</b>	<b>Presión del indicador.</b>
pres1	0	0 mbar
pres2	1	1.6 mbar
pres3	5	5.1 mbar
pres4	50	45 mbar
pres5	100	89 mbar

Este procedimiento fue desarrollado en el Laboratorio de la Planta Piloto de la Sección de Electrónica del Estado Sólido, Departamento de ingeniería Eléctrica del CINVESTAV-IPN, Unidad Zacatenco, en México, D. F.

---

## Anexo 2

### Procedimiento de fabricación de los microsensores de ZnO-Ga.

Para la elaboración de los microsensores se realizaron los siguientes pasos:

- a) Limpieza de sustratos de vidrio.
- b) Metalización de aluminio sobre el sustrato de vidrio, mediante el método de evaporación, para crear los contactos eléctricos (Fig. A3.1a).
- c) Proceso fotolitográfico para definir los contactos, éste consiste en aplicación de resina (+) (Fig. A3.1b).
- d) Cocido de la resina por 20 min a 90°C y exposición a rayos UV colocando una mascarilla sobre el vidrio con el aluminio, para delinear la forma de los contactos (Fig. A3.1c).
- e) Revelado la resina quedando únicamente resina sobre las áreas que conforman los contactos. Inmediatamente después recocido de los vidrios con la resina durante 20 min a 120°C. (Fig. A3.1d)
- f) Grabado del aluminio con ácido fosfórico ( $H_3PO_3$ ) a 60 °C (Fig. A3.1e).
- g) Eliminación de la resina excedente con acetona (Fig. A3.1f).
- h) Depósito sobre toda la superficie de vidrio de una película delgada de ZnO por el método de espray pirólisis (Fig. A3.1g).
- i) Aplicación de resina (Fig. A3.1h), y recocido por 20 min a 90°C y a continuación exposición a rayos UV de la muestra con la mascarilla con los motivos de los sensores (Fig. A3.1i).
- j) Grabado de la resina y de nuevo a recocido por 20 min a 120°C, (Fig. A3.1j).
- k) Grabado del ZnO con HCl (Fig. A3.1k), para eliminar el ZnO excedente.

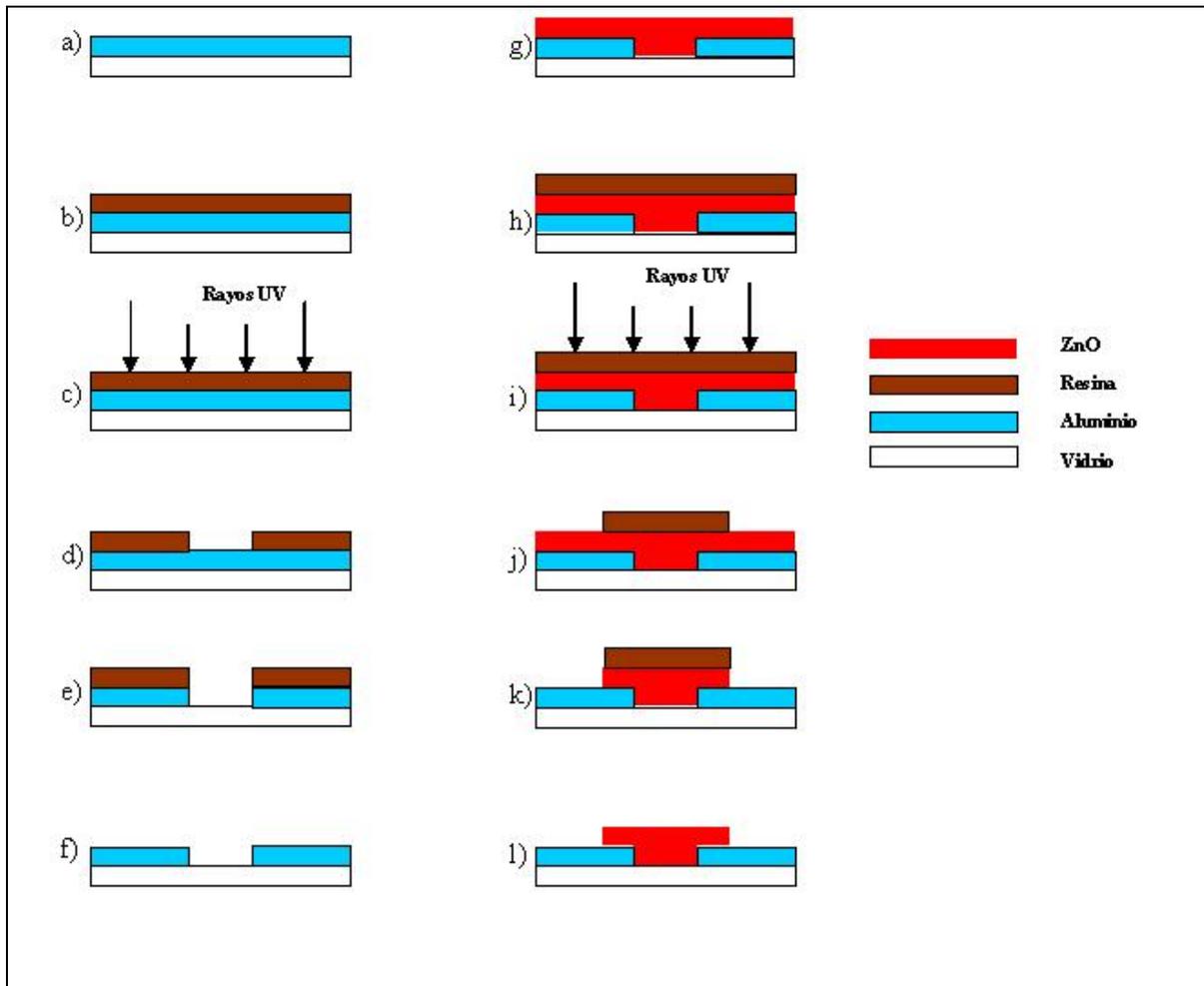


Figura A3.1. Proceso de fabricación del microsensor de gas, a) Evaporación de aluminio sobre muestra de vidrio, b) Aplicación de resina, c) Exposición de muestra a rayos UV, d) Revelado de resina, e) Grabado del aluminio, f) eliminación de resina, g) Depósito de ZnO, h) Aplicación de resina, i) exposición a rayos UV, j) Revelado de resina, k) Grabado del ZnO y l) Eliminación de resina.

- l) Eliminación de la resina que se encuentra encima del ZnO con área efectiva de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \times 60 \mu\text{m}^2$  y  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (Fig. A3.1l).

El diseño, fabricación y caracterización de los microsensores de gases a base de ZnO, se realizaron en el Laboratorio de VLSI, Cuarto Limpio y Planta Piloto de la Sección de Electrónica del Estado sólido de CINVESTAV IPN, Unidad Zacatenco, México, D. F.

Los microsensores se diseñaron con el programa de diseño electrónico LASI V6.

---

## Anexo 3

### Mascarillas del microsensor de gases.

Las mascarillas del microsensor de gases **ELISA 2005**, fueron realizadas con el programa L-EDIT de Tanner EDA V8 y V11.

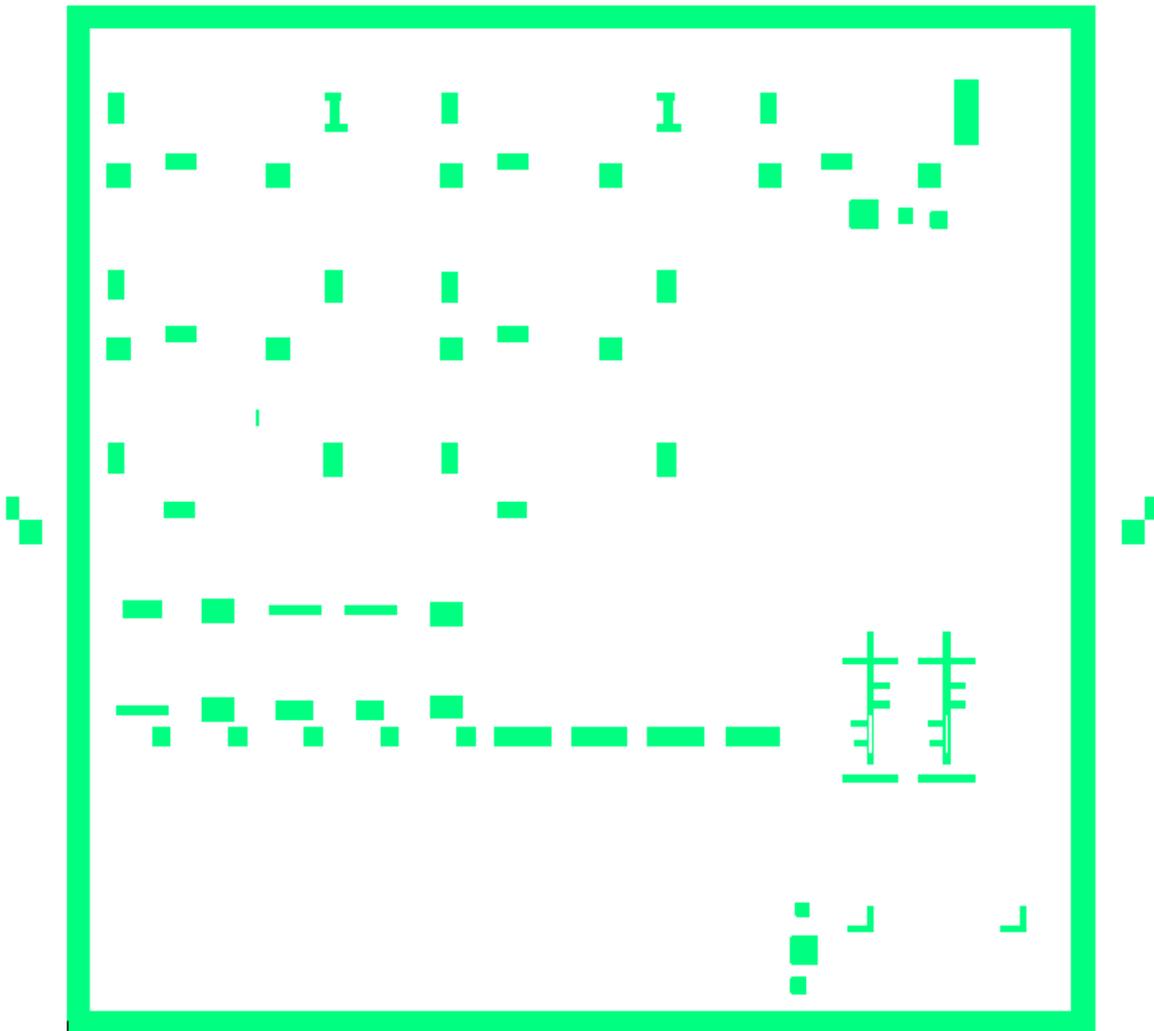


Figura A3.1. Mascarilla 1, Active (área activa para contacto a sustrato y fuente/drenador).

---

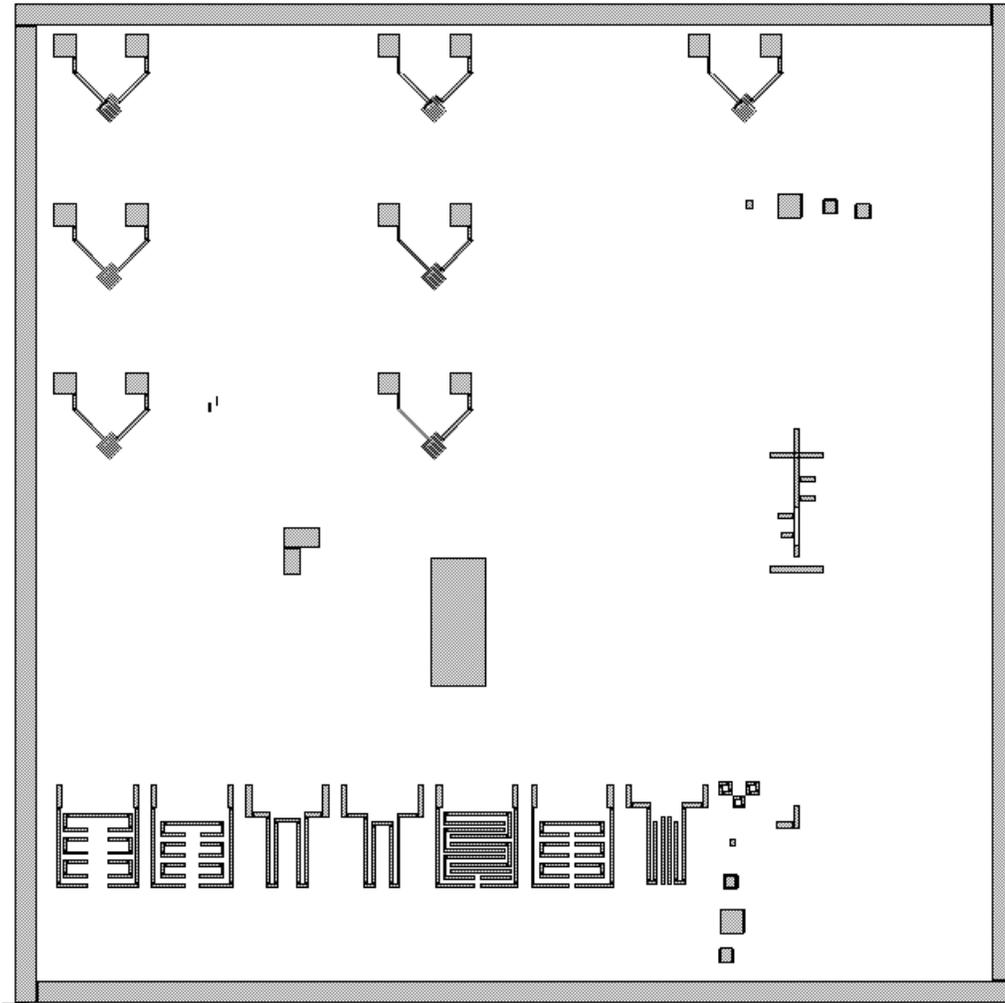


Figura A3.2.Mascarilla 2, Poli\_1 (microcalefactor).

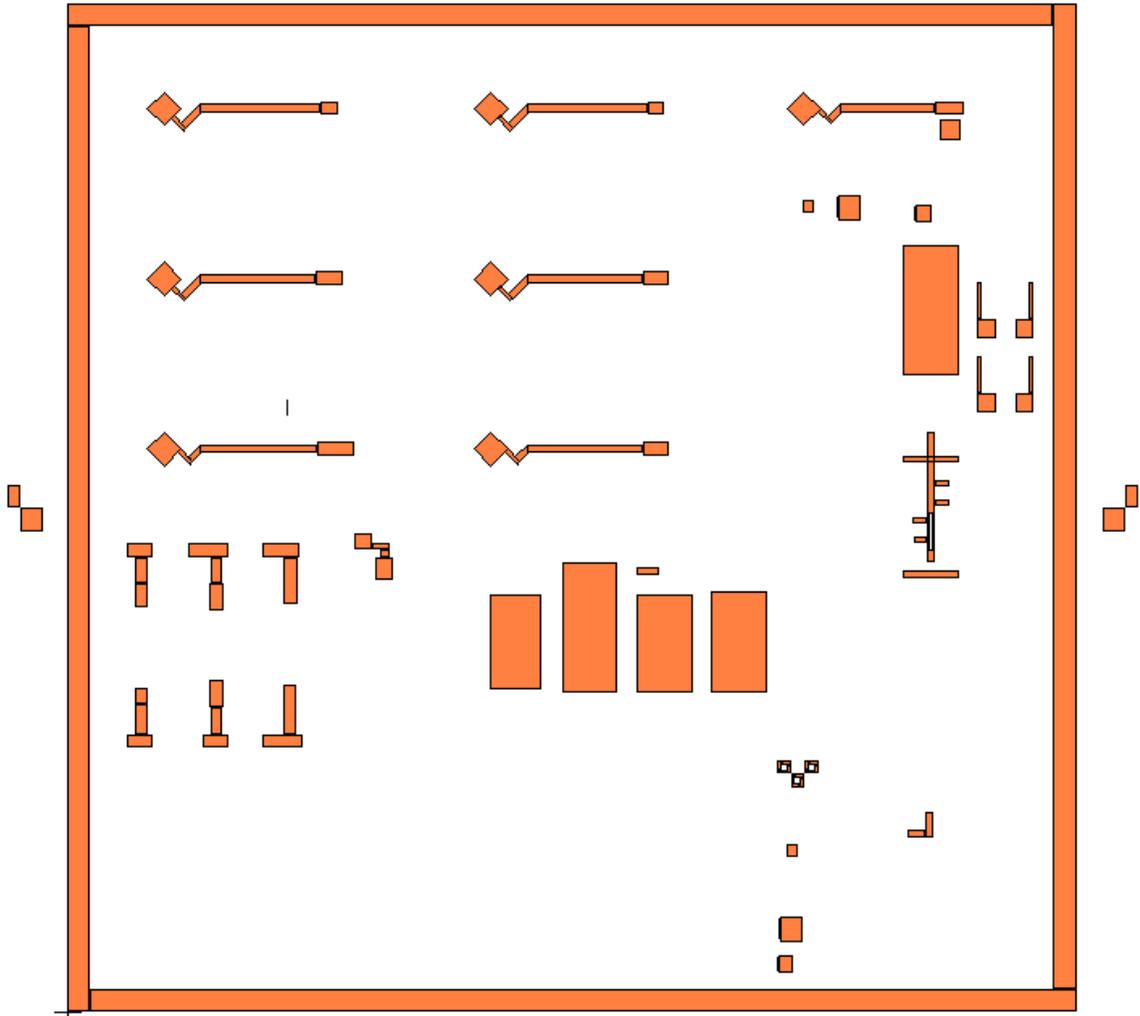


Figura A3.3. Mascarilla 3, Poli\_2 (MHP y compuerta flotante).

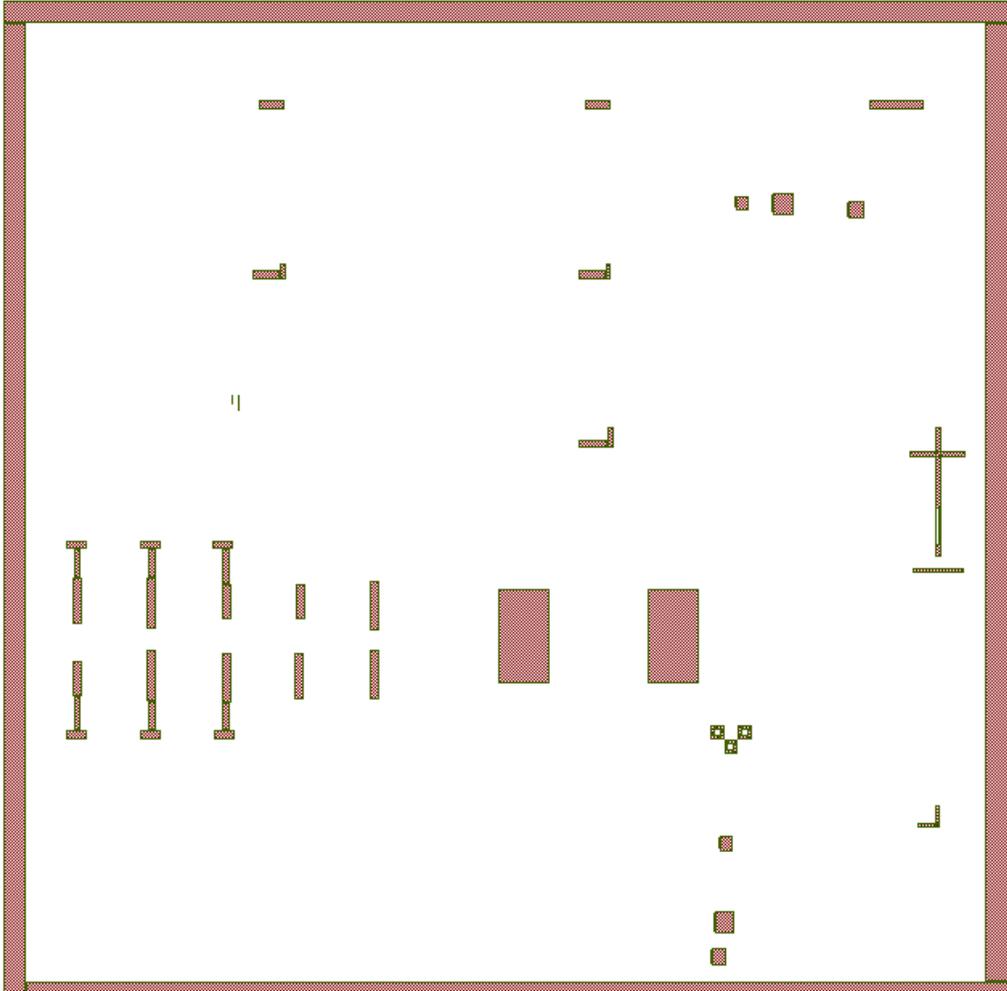


Figura A3.4. Mascarilla 4, Poli\_3 (compuerta de control).

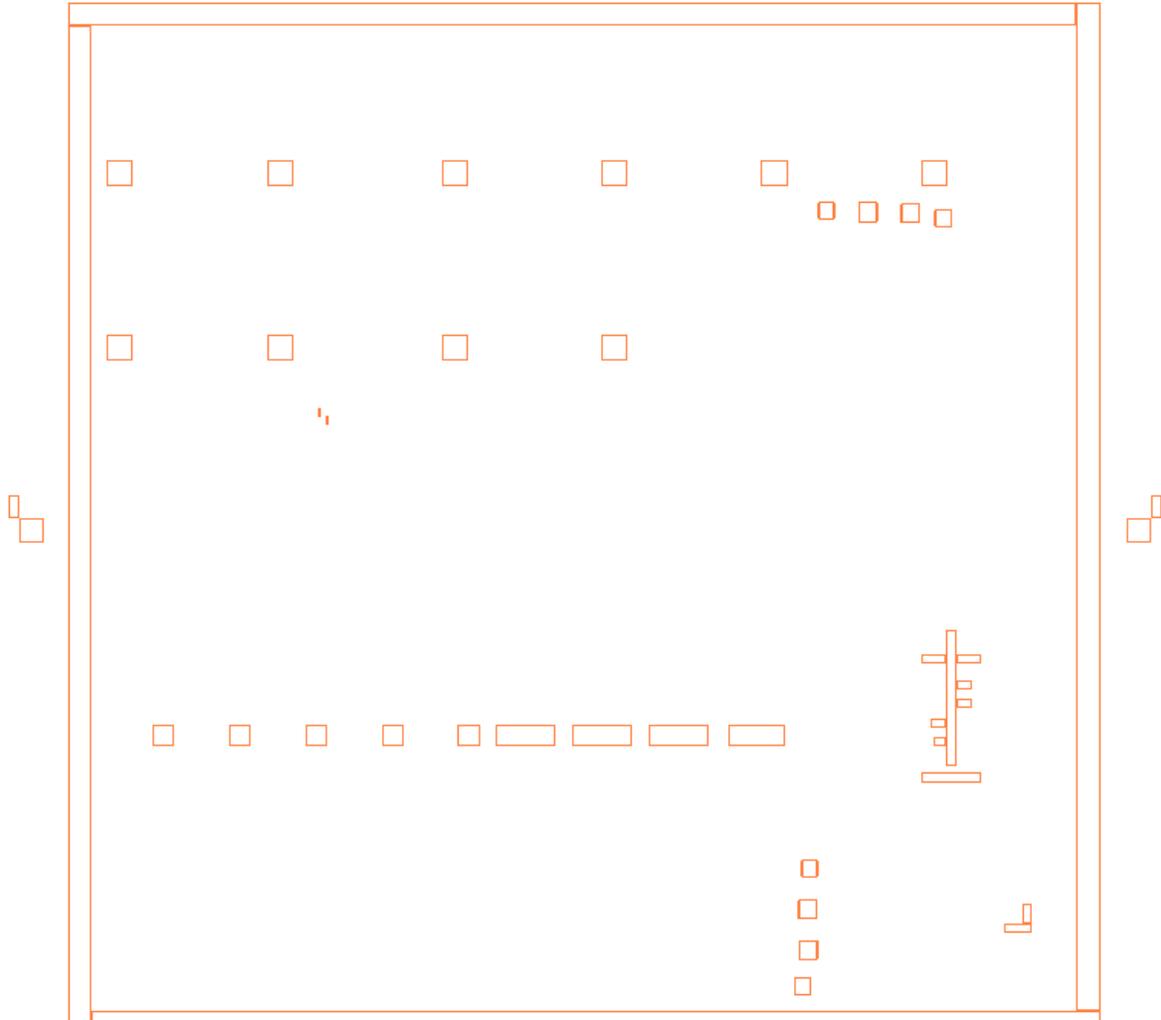


Figura A3.5. Mascarilla 5, p-select (contacto a sustrato, implantación de especies "+").

---

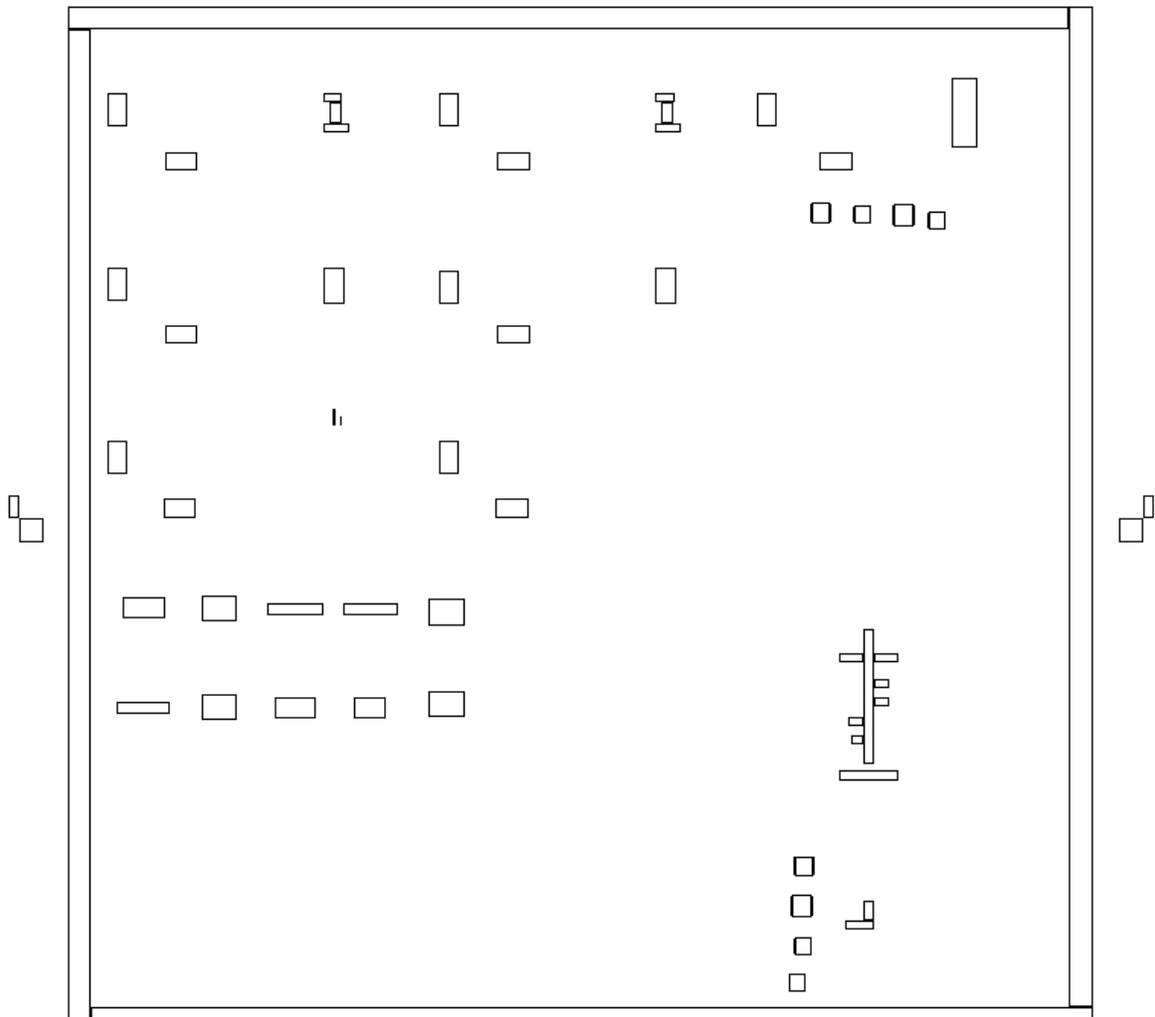


Figura A3.6. Mascarilla 6, n-select (S/D, implantación de especies “-”).

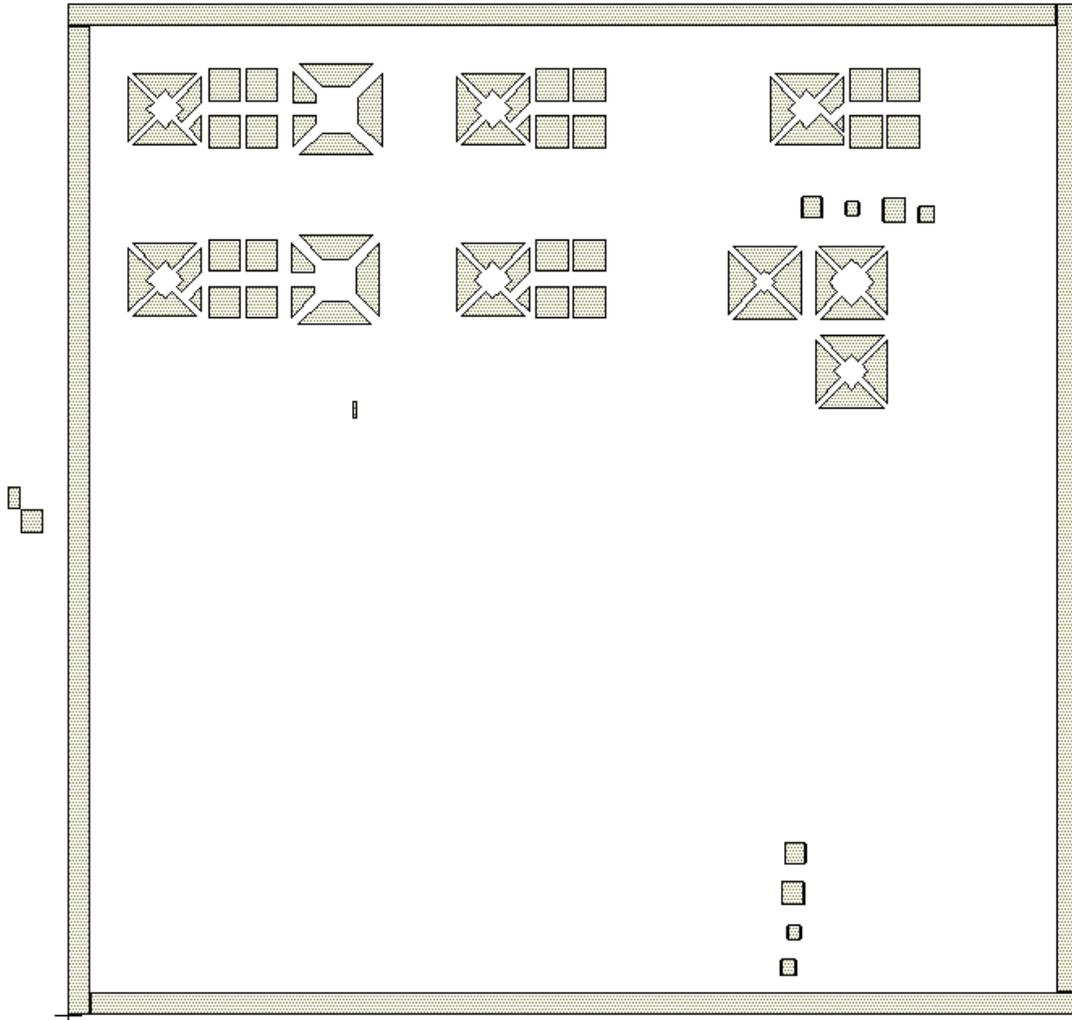


Figura A3.7. Mascarilla 7, Microfosos (cavidades).

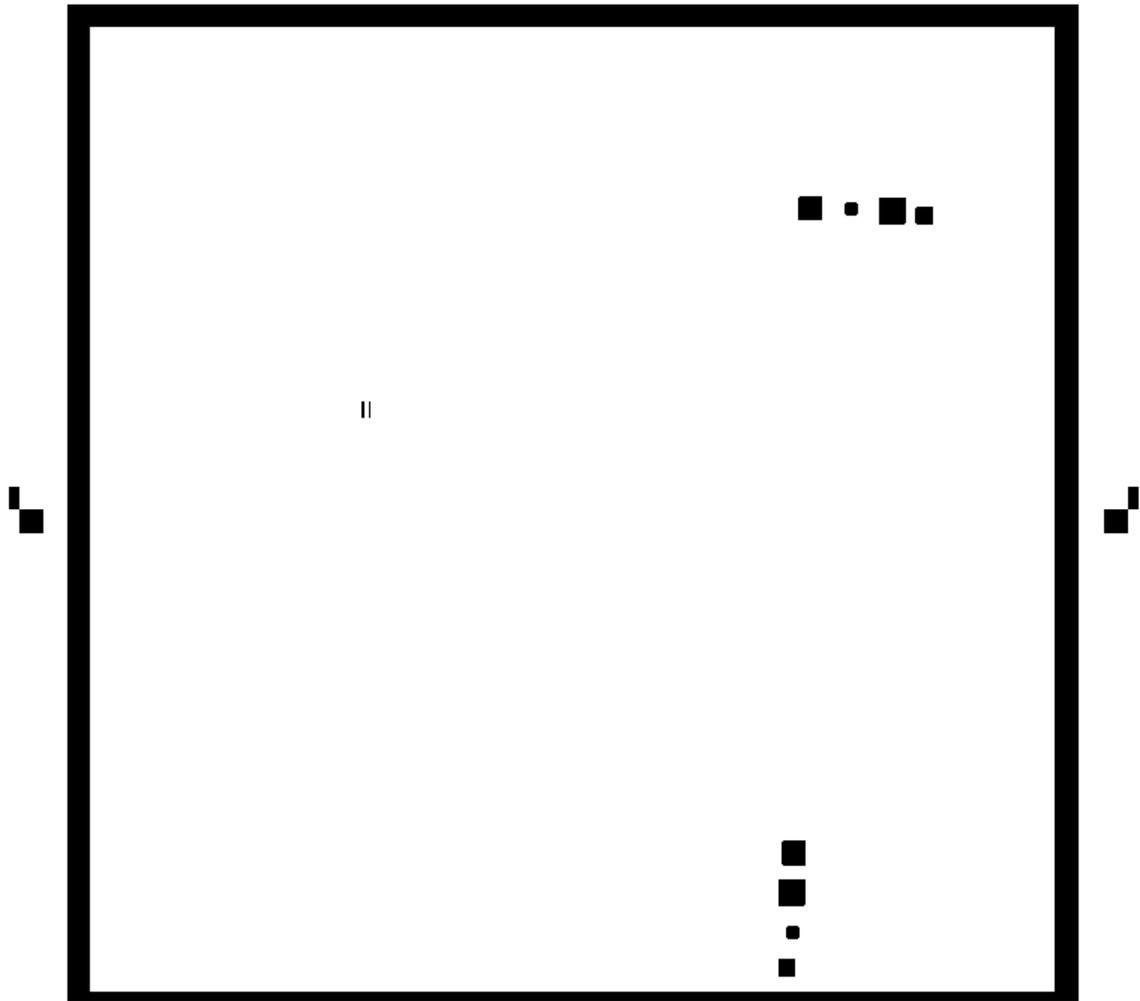


Figura A3.8. Mascarilla 8, Via (ventanas para contactos de metal a polisilicios). ACTUALIZAR.

---

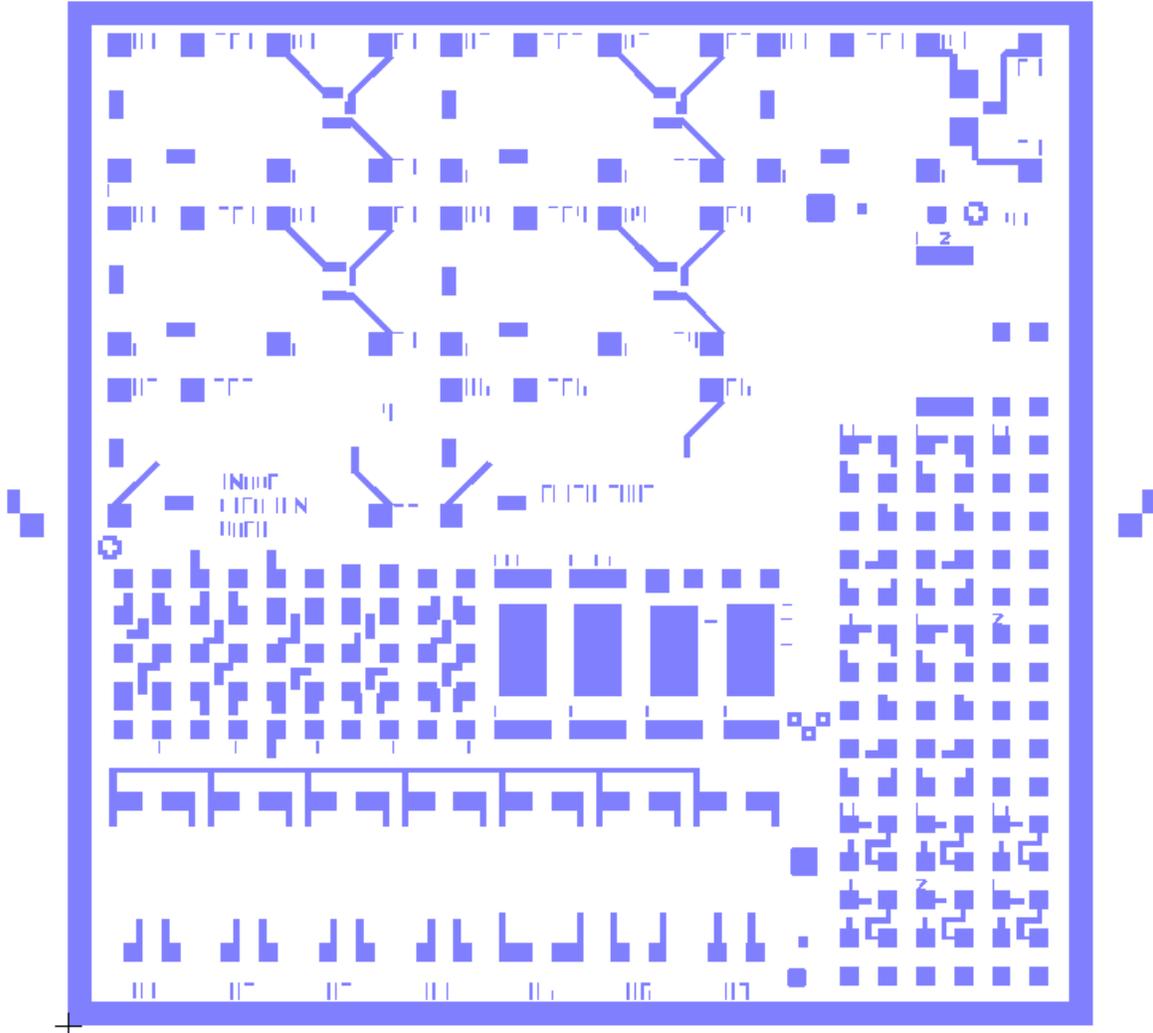


Figura A3.9. Mascarilla 9, Metal (Aluminio).

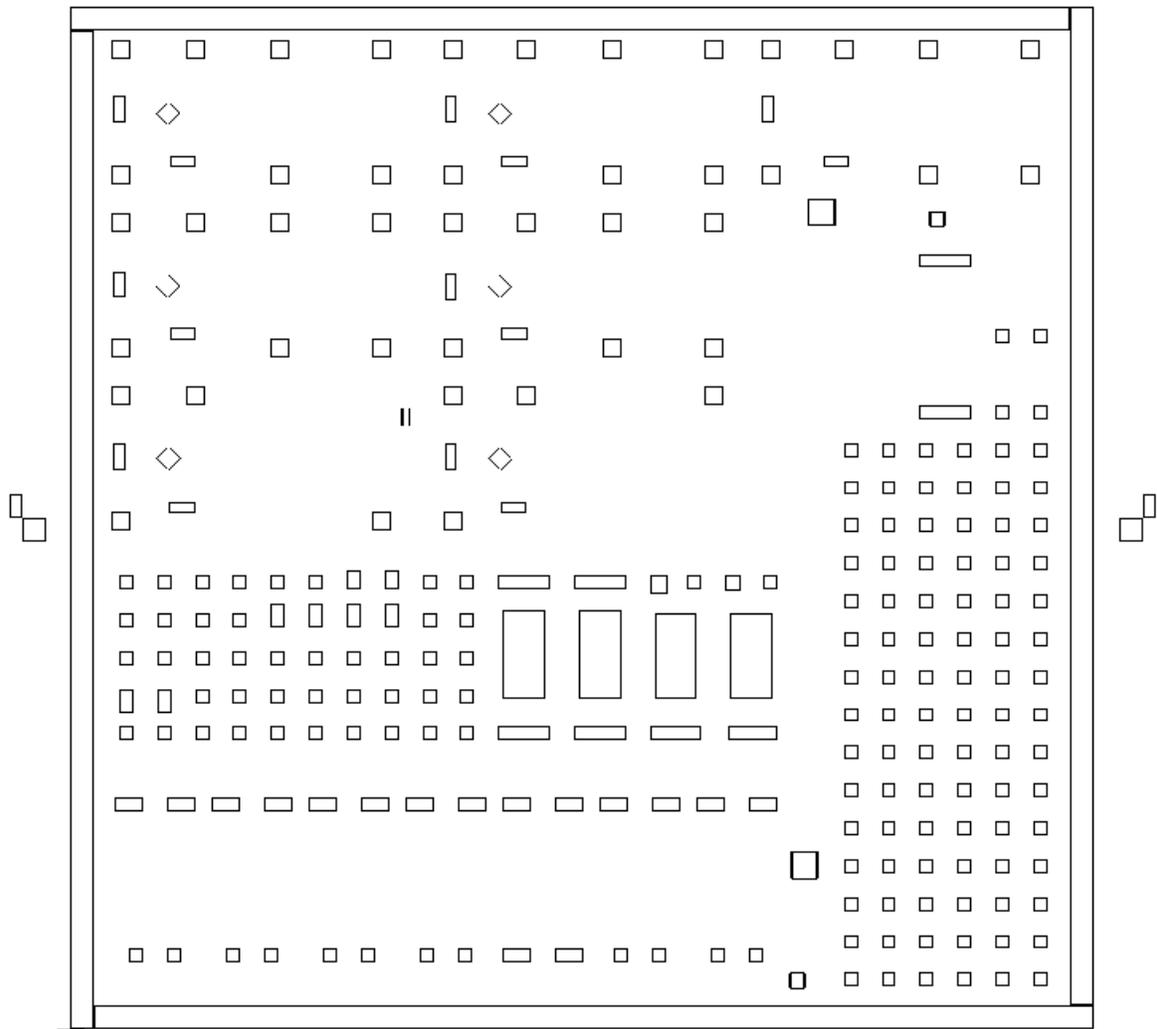


Figura A3.10. Mascarilla A, Ventanas 2 (ventanas para contacto de ZnO a Poli\_2 y ventanas a metal para mediciones).

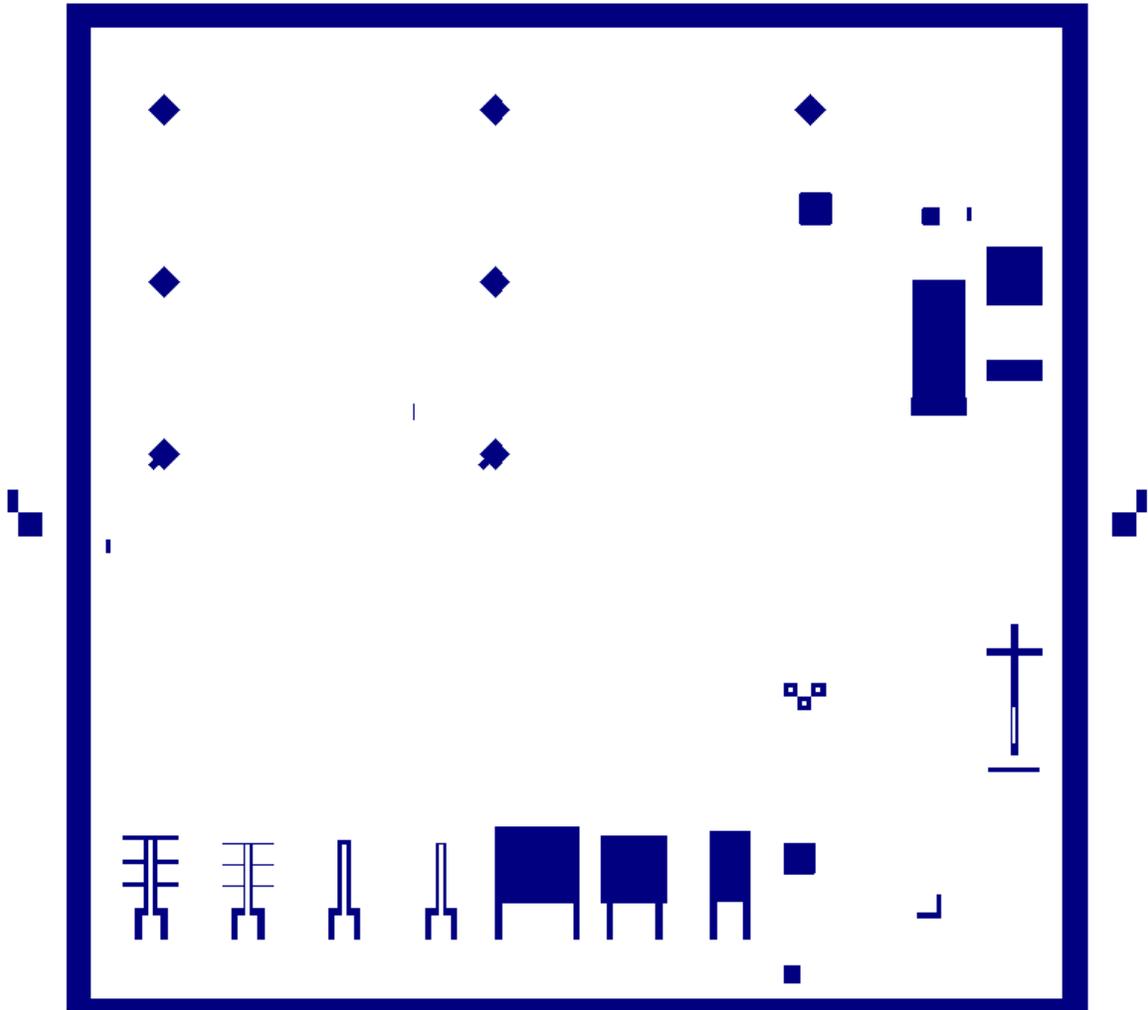


Figura A3.11. Mascarilla B, Sensores (película sensora de ZnO).

---

## Proceso de fabricación de las mascarillas para el microsensar de gases.

La fabricación de las mascarillas para el microsensar de gases se utilizaron mascarillas de 3",

Para la fabricación de las mascarillas se realizaron los siguientes pasos

Exposición de la mascarilla por 3 min.

Revelado (en el cuarto oscuro).

Inmersión en:

Revelador x 2 min.

Agua x 2 min.

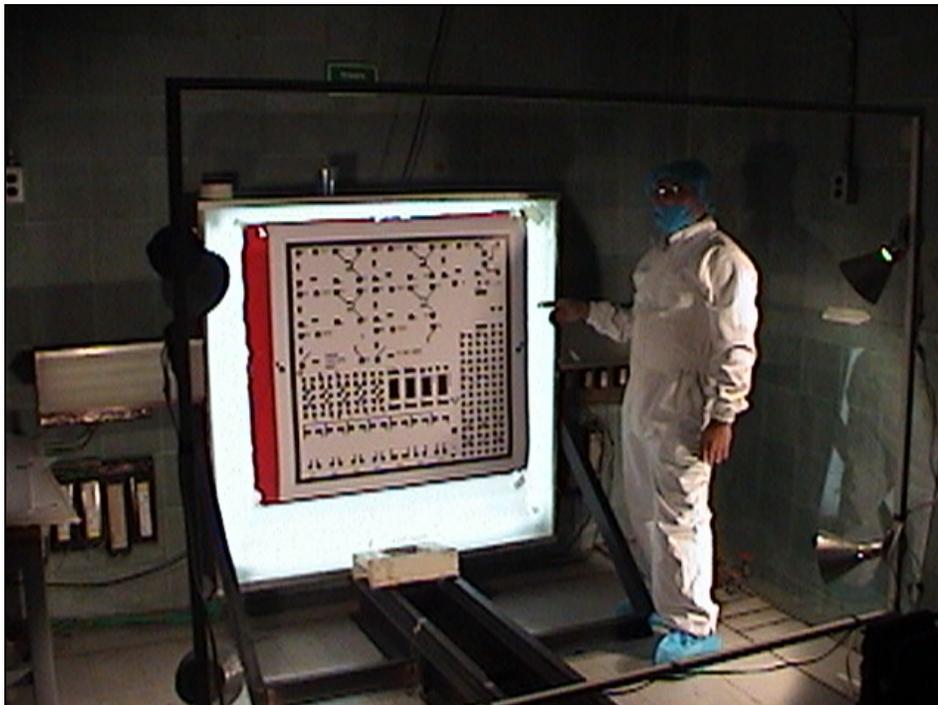
Fijador x 2 min.

Agua x 2 min.

Hidróxido de sodio (sosa) x 1 min.

Agua x 1 min.

Alcohol (metanol) x 1 min.



Pantalla para exposición del diseño sobre las mascarillas.

Colocación de la mascarilla en el marco de aluminio. Una vez que se revela la mascarilla, se coloca en un marco de aluminio, para realizar una reducción del patrón (primera reducción),

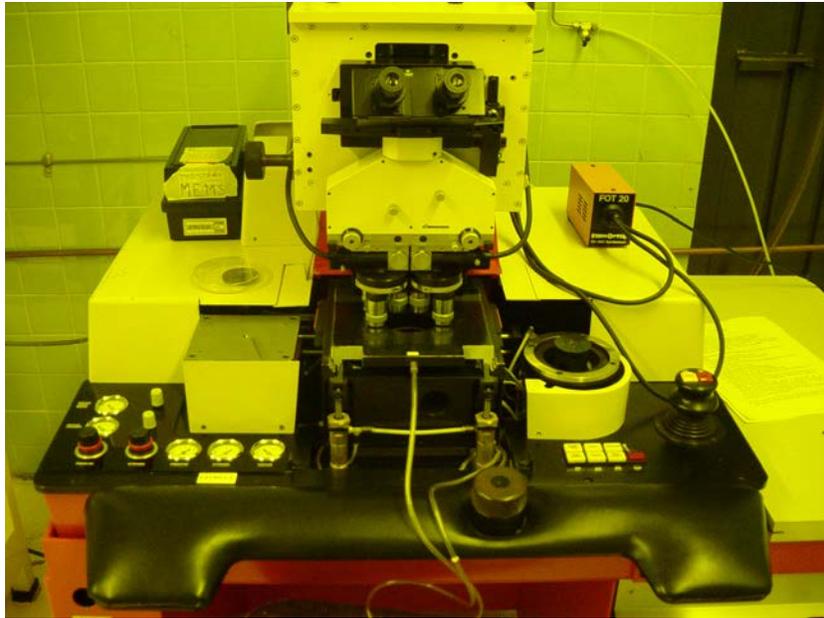


Máquina para colocación de marcos de aluminio en las mascarillas.

Máquina para contactos.

Fotorepetidora.

---



Alineadora.

Spinner (para colocación de resinas positiva y negativa).



Horno para cocido de resina.

---



## Anexo 4

# Proceso de Fabricación de Puentes de Polisilicio.

### Limpieza General

Solución 7:1, H<sub>2</sub>O:HF.

Enjuague y Secado (Centrifugadora).

TCE, CICH:CCl<sub>2</sub>.

t = 10 min.

Acetona (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO.

t = 10 min.

Enjuague.

RCA I, H<sub>2</sub>O: NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

t = 17 min., Enjuague.

RCA II, H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: HCl.

t = 17 min.

Enjuague en Super Q.

t = 8 min.

---

---

Secado en Centrifugadora.

### **Crecimiento del óxido aproximadamente 1200 Å**

Se enciende el horno dos horas antes con flujo de TCE = 115ss y O<sub>2</sub> = 44ss.

Horno 2

T = 1100°C, Diales: 590 742 510.

O<sub>2</sub> = 44ss.

t = 5 min.

TCE = 115ss y O<sub>2</sub> = 44ss.

t = 210 min. aproximadamente.

### **POLISILICIO 1**

#### **Depósito de polisilicio 1 por LPCVD, 6000 Å.**

Horno de LPCVD.

T = 722°C, Diales : 500 262 500.

t = 20 min.

Presión = 2.00 torr.

Silano = 130 ss.

#### **Dopado de Polisilicio 1.**

Horno 3.

T = 1000°C Diales: 525 653 525.

t = 20 min.

Fosfina = 100 ss.

Oxígeno = 10 ss.

Nitrógeno = 25 ss

### **Medición Resistencia de cuadro ( $\Omega/\square$ ) del Polisilicio 1**

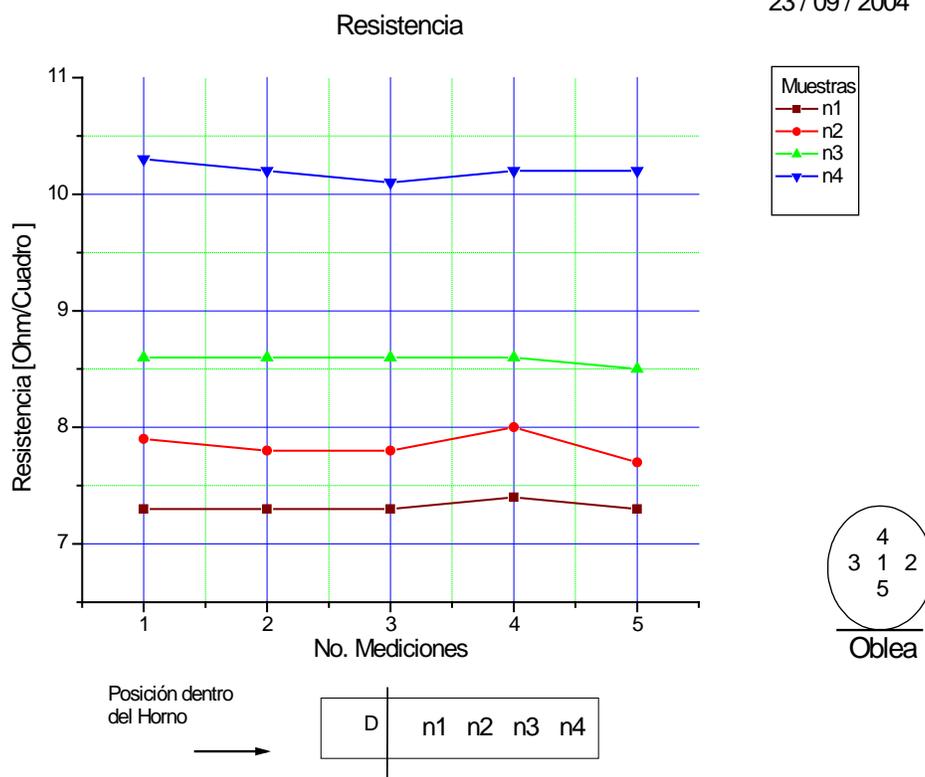
Solución 7:1

Enjuague

Secado

**Tabla A4.1. Resistencia ( $\Omega/\square$ ) del polisilicio 1.**

No. Medición	Muestra			
	n1	n2	n3	n4
1	7.3	7.9	8.6	10.3
2	7.3	7.8	8.6	10.2
3	7.3	7.8	8.6	10.1
4	7.4	8.0	8.6	10.2
5	7.3	7.7	8.5	10.2



**Figura A4.1. Resistencia ( $\Omega/\square$ ) del polisilicio 1.**

### Oxidación del polisilicio 1

RCA I.

t = 17 min., Enjuague.

RCA II.

t = 17 min.

Enjuague en Super Q.

t = 8 min.

Secado (Centrifugadora)

Horno 1.

T = 1100°C, Diales: 590 710 495.

t = 20 min.

O<sub>2</sub> = 44 ss.

### **Litografía de Polisilicio 1.**

- Aplicar Resina Positiva (+).  
2000 rpm, t = 20 seg.  
Cocido  
T = 85 a 90°C, t = 17 min.
  
- Exposición a luz UV.  
t = 7seg.  
Mascarilla #3 Poly\_1 (MEMS).
  
- Revelado.  
Inmersión en revelador @ 5 seg.  
Enjuague en agua. t = 5 seg.  
Enjuague en agua. t = 5 seg.  
Recocido.  
T = 100 a 110°C.  
t = 25 min.

### **Grabado de Polisilicio 1.**

Solución 7:1.

Enjuague.

Grabado de Resina Positiva.

Acetona, t = 2 min.

- 
- 
- Grabado del óxido de silicio.  
KOH 45%.  
Tiempo total de grabado 15 min.

### **PSG (phosphosilicate glass)**

Horno Silox.  
(Trabajar por lo menos con una oblea piloto).  
T = 400°C.  
N<sub>2</sub> = 35 ss.  
T = 5 min.

### **Depósito de fosfosilicato de 2000Å.**

- Nitrógeno = 35 ss.  
Silano = 9-10 ss.  
Oxígeno = 8ss.  
Complementar hasta tener 10,000Å con Fosfina = 15 ss + ¼ de vuelta.  
Tiempo total de depósito 20 min.

### **Reflujo**

- Horno 1.  
T = 1100°C, Diales: 590 710 495.  
Vapor de H<sub>2</sub>O.  
t = 15 min.  
N<sub>2</sub> = 60ss.  
t = 15 min.

### **Litografía de Contactos Poly-Poly**

- Aplicar Resina Negativa (-).  
5000 a 7000 rpm.  
t = 25seg.  
Cocido.  
T = 85 a 90°C.  
t =17 min.
  
- Exposición a luz UV.  
t = 1.5 seg.  
Mascarilla #4 Poly\_Poly (MEMS).
  
- Revelado.  
Xileno.  
t = 1 min.  
2-Propanol.  
t = 15 seg.  
Recocido.  
T = 130 a 140°C.  
t =25 min.

### **Grabado de Contactos Poly-Poly**

- Grabado de óxido de silicio.  
Se calienta la solución 7:1.  
T = 130 a 140°C.  
t =10 min.  
inmersiones  
t = 30 seg.

---

---

t = 45 seg.

t = 1 min.

t = 1.30 min.

t = 1.30 min.

Tiempo total de grabado 5.15 min.

## **POLISILICIO 2**

### **Depósito de polisilicio 2 por LPCVD, 10000 Å.**

Horno de LPCVD.

T = 722°C.

Diales : 500 262 500.

t = 30 min.

Presión = 2.00 torr.

Silano = 130 ss.

### **Dopado de Polisilicio 2.**

- Horno 3

T = 1000°C Diales: 525 653 525.

t = 30 min.

Fosfina = 100 ss.

Oxígeno = 10 ss.

Nitrógeno = 25 ss

### **Medición resistencia de cuadro del Polisilicio 2**

Solución 7:1

Enjuague

Secado

Tabla A4.2. Resistencia ( $\Omega/\square$ ) del polisilicio 2.

No. Medición	Muestra		
	n1	n2	n3
1	3.9	4.0	4.3
2	3.8	4.0	4.4

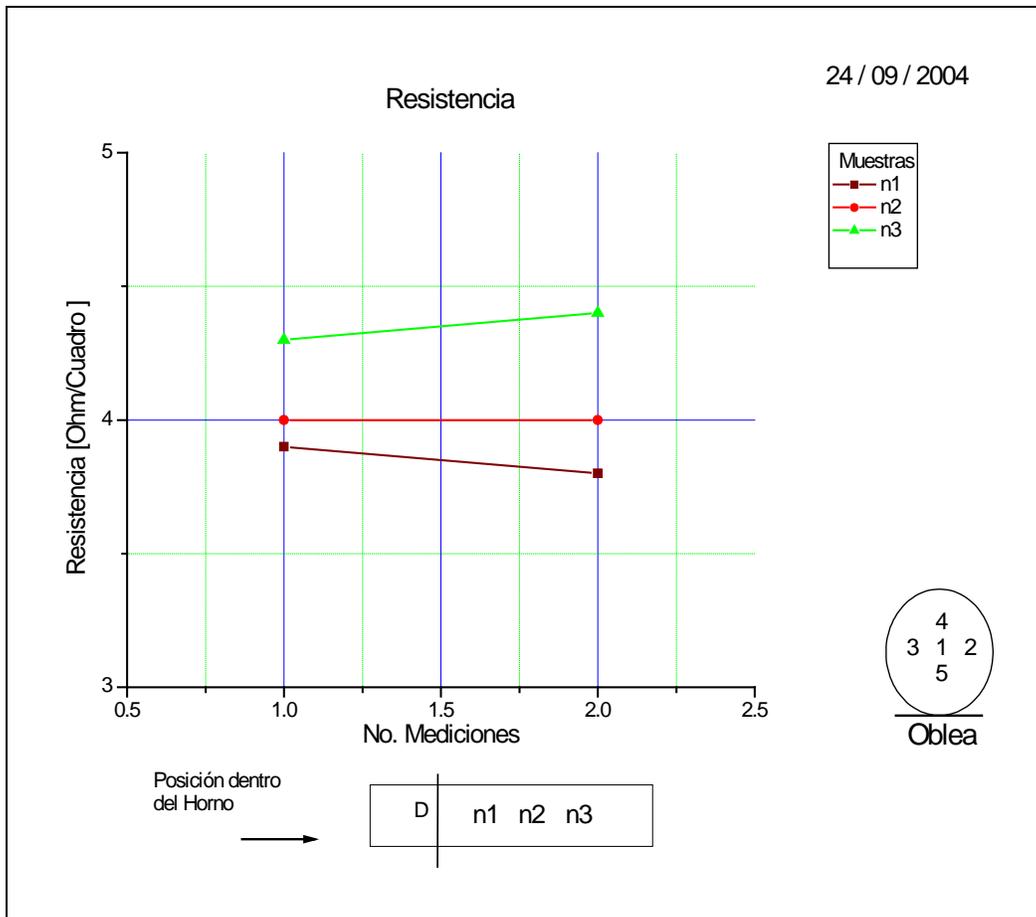


Figura A4.2. Resistencia ( $\Omega/\square$ ) del polisilicio 2.

---

---

## Oxidación del polisilicio 2.

RCA I.

t = 17 min., Enjuague.

RCA II.

t = 17 min.

Enjuague en Super Q.

t = 8 min.

Secado (Centrifugadora)

Horno 1.

T = 1100°C, Diales: 590 710 495.

t = 30 min.

O<sub>2</sub> = 44 ss.

## Litografía de Polisilicio 2.

- Aplicar Resina Positiva (+).  
2000 rpm, t = 20seg.  
Cocido.  
T = 85 a 90°C, t = 17 min.
  
- Exposición UV.  
t = 6seg.  
Mascarilla #5 Poly\_2 (MEMS)
  
- Revelado.  
Inmersión en Revelador, t = 5 seg.  
Enjuague en agua, t = 5 seg.

Enjuague en agua, t = 5 seg.

Aplicar Resina (+) con hisopo de algodón en la parte posterior de la oblea (superficie rugosa).

Recocido.

T = 100 a 110°C, t = 25 min.

### **Grabado de Polisilicio 2.**

- Grabado de óxido de silicio.  
Solución 7:1.  
Enjuague.  
Grabado de Resina Positiva.  
Acetona, t = 2 min.
  
- Grabado de Polisilicio 2.  
KOH 45%.  
Tiempo total de grabado 31 minutos
  
- Grabado de PSG.  
Solución 7:1, t = 1 min.  
Enjuague en agua, t = 30 seg.  
Enjuague en agua, t = 30 seg.  
Inmersión en metanol.

## **ALUMINIO**

- Deposito de aluminio por evaporación (2000Å).

---

---

## **Litografía de Polisilicio 2.**

- Aplicar Resina Positiva (+).  
2000 rpm, t = 20seg.  
Cocido.  
T = 85 a 90°C, t = 17 min.
  
- Exposición UV.  
t = 6 seg.  
Mascarilla Aluminio (MEMS)
  
- Revelado.  
Inmersión en Revelador, t = 5 seg.  
Enjuague en agua, t = 5 seg.  
Enjuague en agua, t = 5 seg.  
Recocido.  
T = 100 a 110°C, t = 25 min.

## **Grabado de aluminio.**

- Grabado de aluminio.  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 80°C.

---

---

## **Anexo 5**

### **Productos.**

Los resultados obtenidos de éste trabajo de tesis son:

***Publicación:***

1. **“CO SENSITIVITY OF UNDOPED-ZnO, Cu-ZnO AND Cr-ZnO THIN FILMS OBTAINED BY SPRAY PYROLISYS”**, José Luis González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, María. de la Luz. Olvera y Arturo Maldonado, **Revista Mexicana de Física**, 2005, aceptado para su publicación.

***Trabajos presentados en congresos o eventos científicos:***

1. **“CO GAS SENSOR BASED ON A DOPED ZNO FILM WITH A MICROHOTPLATE/FLOATING-GATE MIS STRUCTURE”**, Wilfrido Calleja Arriaga\*, J. De la Hidalga-Wade, J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, M. de la L Olvera y Arturo Maldonado, **AVS 52nd International Symposium**, Boston, MA, E. U., 30 de octubre al 4 de noviembre del 2005.

- 
- 
2. **“CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE DE POLISILICIO-ZNO, PARA UN MICROSENSOR DE GASES MICROMAQUINADO”**. J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja Arriaga, Juan Silva-F. e I. Juárez, **XXV Congreso Nacional de La Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales**, Zacatecas, Zacatecas, MEXICO, 26-30 de septiembre del 2005.
  
  3. **“TECHNOLOGICAL PROCESSES FOR MICRO-HEATER AND MICRO-HOT-PLATE IN THE IMPLEMENTATION OF A MEM GAS SENSOR”**, J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, Wilfrido Calleja-Arriaga., **2<sup>nd</sup> International Conference on Electrical and Electronics Engineering**, México, D. F., 7-9 de septiembre del 2005. 440-443.  
  
IEEE Catalog Number: 05EX1097.  
  
ISBN: 0-7803-9230-2.
  
  4. **“GAS MICROSENSING SYSTEM WITH AN FGMOS ON A MEM MICROSTRUCTURE”**, J. L. González-Vidal, Alfredo Reyes-Barranca, María de la Luz. Olvera, Arturo Maldonado y Wilfrido Calleja Arriaga, **Congreso: Microtechnologies for the New Millennium, Proceedings of SPIE** Vol. 5836, 2005, Sevilla, España, 9-11 de mayo del 2005.

5. **“CO SENSITIVITY OF UNDOPED-ZnO, Cu-ZnO AND Cr-ZnO THIN FILMS OBTAINED BY SPRAY PYROLISYS”**, J. L. González-Vidal, A. Reyes-Barranca, M. de la L. Olvera, A. Maldonado. **IV congreso Iberoamericano de Sensores, Libro de Resúmenes**, Puebla, Puebla, México, 27-29 de octubre del 2004, pp 91.
  
6. **“GAS MICROSENSORS BASED ON SEMICONDUCTOR THIN FILMS OF ZnO:Ga”**, J. L. González-Vidal, A. Reyes-Barranca, M. de la L. Olvera, A. Maldonado. **Proceedings of 2004 1<sup>st</sup> International Conference on Electrical and Electronics Engineering**, Acapulco, Guerrero, Mexico. September 8-10, 2004, pp 272-275.  
  
ISBN: 0-7803-8532-2  
  
IEEE Catalog Number: 04EX865C ©2004 IEEE,
  
7. **“MICROSENSOR DE GAS DE ZnO OBTENIDO POR ESPRAY PIRÓLISIS”**, J. L. González-Vidal, M. De la L. Olvera, A. Maldonado, Mario Alfredo Reyes. **Novena Conferencia de Ingeniería Eléctrica**, México, D. F., 3-5 de septiembre del 2003. pp 407-411.

---

---