



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO

JAIR FERNANDES DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS E MÉTODOS DE  
FABRICAÇÃO DE SENSORES QUÍMICOS/BIOQUÍMICOS BASEADOS  
EM SILÍCIO E NANOESTRUTURAS DE CARBONO (ISFET, CNTFET  
E GraFET)**

***DEVELOPMENT OF MATERIALS AND METHODS OF FABRICATION  
OF CHEMICAL/BIOCHEMICAL SENSORS BASED ON SILICON AND  
CARBON NANOSTRUCTURES (ISFET, CNTFET and GraFET)***

CAMPINAS  
2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO

JAIR FERNANDES DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS E MÉTODOS DE  
FABRICAÇÃO DE SENSORES QUÍMICOS/BIOQUÍMICOS  
BASEADOS EM SILÍCIO E NANOESTRUTURAS DE CARBONO  
(ISFET, CNTFET E GraFET)**

***DEVELOPMENT OF MATERIALS AND METHODS OF FABRICATION  
OF CHEMICAL/BIOCHEMICAL SENSORS BASED ON SILICON AND  
CARBON NANOSTRUCTURES (ISFET, CNTFET and GraFET)***

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

*Doctorate thesis presented to the Electrical Engineering Postgraduation Programm of the School of Engineering Electrical of the University of Campinas to obtain the Ph.D. grade in Engineering Electrical, in field of Electronics, Microelectronics and Optoelectronics.*

**Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch**

***Supervisor: Associate Professor Peter Jürgen Tatsch***

**Co-Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz**

***Co-Supervisor: Associate Professor José Alexandre Diniz***

CAMPINAS

2012

111

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

So89d Souza, Jair Fernandes de  
Desenvolvimento de materiais e métodos de  
fabricação de sensores químicos/bioquímicos baseados  
em silício e nanoestruturas de carbono (ISFET, CNTFET  
e GraFET) / Jair Fernandes de Souza. --Campinas, SP:  
[s.n.], 2012.

Orientador: Peter Jürgen Tatsch

Coorientador: José Alexandre Diniz.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação.

1. Sensores eletroquímicos. 2. Biosensores. 3.  
Transistores de efeito de campo. 4. Grafeno. 5.  
Nanotubos de carbono. I. Tatsch, Peter Jürgen, 1949-.  
II. Diniz, José Alexandre, 1964-. III. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica  
e de Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Development of materials and methods of fabrication of  
chemical/biochemical sensors based on silicon and carbon  
nanostructures (ISFET, CNTFET and GraFET)

Palavras-chave em Inglês: Electrochemical sensors, Biosensors, Field effect  
transistors, Graphene, Carbon nanotubes

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Sebastião Gomes dos Santos Filho, Nilton Itiro  
Morimoto, Ioshiaki Doi, Leandro Tiago Manera

Data da defesa: 20-07-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

**Candidato:** Jair Fernandes de Souza

**Data da Defesa:** 20 de julho de 2012

**Título da Tese:** "Desenvolvimento de Materiais e Métodos de Fabricação de Sensores Químicos/Bioquímicos Baseados em Silício e Nanoestruturas de Carbono (ISFET, CNTFET e GraFET)."

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch (Presidente): *Peter Jürgen Tatsch*

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho: *Sebastião Gomes dos Santos Filho*

Prof. Dr. Nilton Itiro Morimoto: *Nilton Itiro Morimoto*

Prof. Dr. Ioshiaki Doi: *Ioshiaki Doi*

Prof. Dr. Leandro Tiago Manera: *Leandro Tiago Manera*

---

# Homenagem

## Ao meu pai

Eis o grande homem da minha vida  
Aquele que já não esta mais comigo  
Seguiu o caminho das flores  
Onde o sol brilha todos os dias  
Onde a natureza é perfeita...  
Onde eu não posso matar minha saudade

O homem que me amou intensamente  
Fez o que pode para o meu benefício  
Me ensinou a ser alguém de valor  
Mas não ficou para ver mais este resultado

Um coração que já não bate mais  
E que levou muito de nossas vidas  
Que hoje ocupa um lugar especial  
Este em que um dia vamos nos encontrar novamente

Vou sufocando sua falta, mas feliz...  
Porque um dia, em minha vida  
Tive o melhor PAI ao meu lado  
Momentos inesquecíveis...  
Guardados em minha mente e em meu coração

Adaptado de Simone Luzzi

---

Dedico este trabalho aos meus pais, Eva e João de Souza pelas oportunidades que me deram; à minha esposa Jeovanka Tavares e filhos Diego Meneses, Jaisa Monique e Jeovana Pinheiro pela compreensão e apoio.

---

## **Agradecimentos**

- Aos professores Dr. Peter Jürgen Tatsch, Dr. Ioshiaki Doi, Dr. José Alexandre Diniz e Dr. Jacobus W. Swart, pela excelente orientação, amizade, ajuda constante para a realização deste trabalho e acima de tudo pela chance de realizar um sonho.
- Aos técnicos e funcionários do CCS, que contribuíram com o trabalho.
- E a todos que direta ou indiretamente contribuíram com o trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes instituições:

- Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação – FEEC/UNICAMP;
- Departamento de Semicondutores Instrumentos e Fotonica – DESIF/UNICAMP;
- Centro de Componentes Semicondutores – CCS/UNICAMP;
- FAPEAM;
- Instituto Federal do Amazonas – IFAM;
- INCT-NAMITEC;
- Centro de Ciência, Tecnologia e Inovação do Pólo Industrial de Manaus – CT-PIM;
- Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer – CTI;
- Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP.

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de materiais e métodos avançados de fabricação de sensores químicos/bioquímicos.

Utilizando equipamentos disponíveis no Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP, foram desenvolvidos e caracterizados filmes finos de alta constante dielétrica e filmes metálicos. Os materiais desenvolvidos foram empregados na fabricação de sensores baseados em transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFET) e em dispositivos de efeito de campo que incorporam nanoestruturas de carbono como elemento funcional [grafeno (GraFET) e nanotubos de carbono (CNTFET)]. A aplicação dos materiais como camada sensível, dielétrico de porta e eletrodos, assim como a utilização de nanoestruturas, tem por objetivo aumentar a sensibilidade e a biocompatibilidade dos dispositivos, construir dispositivos robustos que possam ser empregados em ambientes agressivos e obter sensores com resposta linear e estável com o tempo e temperatura. Foram fabricados, caracterizados e encapsulados ISFET's com camada sensível constituída por filmes finos de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ )/nitreto de alumínio (AlN) e com eletrodos formados por filmes metálicos de alumínio. Filmes finos de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) e óxido de tântalo ( $\text{TaO}_x$ ), cujas características são de interesse para aplicação como filme sensível em determinadas aplicações, também foram estudados. Os filmes foram obtidos pelas técnicas de deposição química em fase vapor (LPCVD), *sputtering dc* e oxidação térmica rápida (RTO). Foram desenvolvidas técnicas de fabricação de dispositivos de efeito de campo baseados em grafeno e nanotubos de carbono, utilizando como dielétrico de porta os filmes finos desenvolvidos para formar a camada sensível dos ISFET's. Entretanto, os eletrodos foram construídos empregando-se filmes finos de nitreto de tântalo (TaN) depositados por *sputtering dc*.

Filmes sensíveis de  $\text{SiN}_x$  são quimicamente estáveis e tornam os sensores robustos com sensibilidade em tensão próxima ao limite de Nernst (59 mV/pH). Entretanto, a grande sensibilidade em tensão obtida (50 mV/pH) não é transformada em alta sensibilidade em corrente (1,35  $\mu\text{A/pH}$ ), devido ao baixo valor de transcondutância observado (19  $\mu\text{S}$ ). Por outro lado, quando se utiliza AlN depositado a temperatura ambiente, tem-se um baixo valor de sensibilidade em tensão (20 mV/pH) que é transformado em uma alta sensibilidade em corrente (28  $\mu\text{A/pH}$ ), em razão da alta transcondutância dos dispositivos (329  $\mu\text{S}$ ). GraFET's e CNTFET's demonstraram a modulação da corrente entre os eletrodos de fonte e dreno pela ação do campo elétrico perpendicular, aplicado com o auxílio do eletrodo de porta. Entretanto, o efeito de campo observado é ambipolar, ou seja, existem dois regimes possíveis de operação dos dispositivos, um regime dominado pelo transporte de lacunas e outro dominado pelo transporte de elétrons. A característica ambipolar possibilita a detecção de moléculas carregadas positiva e negativamente, enquanto que o baixo coeficiente de temperatura do filme de TaN possibilita a utilização dos dispositivos em processos realizados em altas temperaturas.

**Palavras-chave:** Sensores eletroquímicos, Biosensores, Transistores de efeito de campo, Grafeno, Nanotubos de carbono.

## Abstract

The main aim of this work is the development of advanced materials and methods for the fabrication of chemical/biochemical sensors.

By using equipments available in the Center of Semiconductor Components of UNICAMP, high dielectric constant thin films and metallic films have been developed and characterized. The materials developed were employed in the fabrication of sensors based on ion-sensitive field effect transistors (ISFET) and in field-effect devices incorporating carbon nanostructures as functional elements [Graphene (GraFET) and carbon nanotubes (CNTFET)]. The application of these materials as sensitive layer, gate dielectric and electrodes, as well as the use of nanostructures, aims to increase the sensitivity and biocompatibility of the devices, to build robust devices that can be used in harsh environments and obtain sensors with linear and stable response over time and temperature. ISFET's with sensitive layer consisting of thin films of silicon nitride (SiN<sub>x</sub>)/aluminum nitride (AlN) and with electrodes formed by aluminum metallic films were fabricated, characterized and packaged. Thin films of titanium oxide (TiO<sub>x</sub>) and tantalum oxide (TaO<sub>x</sub>), whose characteristics are interesting in certain applications, were also studied. The films were obtained by chemical deposition techniques in vapor phase (LPCVD), **dc** sputtering and rapid thermal oxidation (RTO). Techniques have been developed for manufacturing field effect devices based on graphene and carbon nanotubes, the thin films developed to form the ISFET's sensitive layer were used as gate dielectric. However, the electrodes were built by using thin film of tantalum nitride (TaN) deposited by **dc** sputtering.

SiN<sub>x</sub> sensitive films are chemically stable and make sensors robust with sensitivity in voltage near to the Nernst limit (59 mV/pH). However, the great sensitivity in voltage (50 mV/pH) is not transformed into high current sensitivity (1.35  $\mu$ A/pH), due to the low value of transconductance (19  $\mu$ S). On the other hand, when AlN deposited at room temperature is used, a low voltage sensitivity value is obtained (20 mV/pH) that is transformed into a high sensitivity in current (28  $\mu$ A/pH), due to high transconductance of the devices (329  $\mu$ S). GraFETs and CNTFETs demonstrated the current modulation between the source and drain electrodes by the action of perpendicular electric field, applied with the aid of the gate electrode. However, the field effect observed is ambipolar, in other words, there are two possible operation regime, a regime dominated by the transport of holes and another dominated by transport of electrons. The ambipolar feature enables the detection of positively and negatively charged molecules, while the low temperature coefficient of TaN film allows the use of devices in processes carried out at high temperatures.

**Keywords:** Electrochemical sensors, Biosensors, Field effect transistors, Graphene, Carbon nanotubes.

## Lista de Figuras

Figura 1 – Evolução da tecnologia em silício.....	3
Figura 2 – Esquemático de um MOSFET e estruturas de porta com filmes de SiO <sub>2</sub> e de alto k de mesma capacitância. ....	5
Figura 3 – Diferentes formas de materiais de carbono obtidas a partir do grafeno. (a) Estruturas 0D formando esferas de carbono (fullerenes), (b) enrolado em estruturas 1D formando nanotubos de carbono ou (c) empilhado em estruturas 3D formando folhas de grafite [10]. ....	7
Figura 4 – Esquemático da rede de hexágonos característica do grafeno. Modificado de [12]. .	8
Figura 5 – Estrutura de bandas do grafeno. (i) Grafeno de grande área, (ii) Grafeno <i>nanoribbons</i> , (iii) Grafeno bicamada sem polarização, e (iv) Grafeno bicamada com um campo elétrico perpendicular aplicado. Modificado de [12]......	9
Figura 6 – Comparação da frequência de corte para diferentes FET's. A (InP HEMT E GaAs mHEMT), B (Si MOSFET) e C (GaAs pHEMT). Modificado de [12]. ....	11
Figura 7 - Performance em frequência de diferentes materiais. Modificado de [17]......	14
Figura 8 – Esquemático da seção transversal dos dispositivos (a) FET, e (b) ISFET.....	16
Figura 9 – Representação esquemática de um sensor químico que utiliza uma folha de grafeno como elemento sensor [34]......	17
Figura 10 – (a) Condutância versus tensão aplicada à porta superior de GraFET para eletrólitos de pH 4,0, 4,8, 5,8 e 7,8. (b) Condutância versus tempo com pH variando de 4,0 a 8,2. (c) Tensão da porta superior no ponto de Dirac versus pH. Modificado de [37]......	18
Figura 11 – (a) Condutância versus tempo para diferentes concentrações de BSA. (b) Variação da condutância versus concentração de BSA. (c) Concentração de BSA por variação de condutância versus concentração de BSA. Modificado de [37]......	18
Figura 12 – Esquemático dos dispositivos. (a) ISFET e (b) FET com bloco construtivo do canal formado nanoestruturas de carbono. ....	21
Figura 13 – Fluxograma de formação da camada empilhada Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> . ....	23
Figura 14 – Fluxograma de formação da camada empilhada AlN/SiO <sub>2</sub> . ....	25
Figura 15 – Fluxograma de formação da camada empilhada TaO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> ......	27

Figura 16 – Fluxograma de formação dos filmes de $TiO_x$ .	29
Figura 17 – Estrutura de Van der Pauw para medida da resistência de folha dos filmes de TaN.	31
Figura 18 – Esquemático do arranjo experimental de DEP.	32
Figura 19 – Arranjo de deposição por DEP.	35
Figura 20 – Representação esquemática da pastilha com diferentes estruturas de teste.	36
Figura 21 – Fluxo do processo de encapsulamento dos sensores baseados em ISFET.	37
Figura 22 – Substrato de alumina constituído de uma matriz de placas retangulares pré-cortadas. (a) Sem filme de ouro e (b) Com filme de ouro.	37
Figura 23 – Fluxograma do processo de fotolitografia para encapsulamento dos sensores baseados em ISFET.	41
Figura 24 – Detalhe das interconexões entre os <i>pads</i> da pastilha e as trilhas de ouro do substrato de alumina.	41
Figura 25 – (a) Dispositivo ISFET encapsulado com resina epóxi. (b) ISFET encapsulado com polímero biocompatível PDMS.	43
Figura 26 – Arranjo de caracterização dos ISFETs pós encapsulamento.	44
Figura 27 – Etapas do processo de fabricação dos GraFET's e CNTFET's.	45
Figura 28 – Estrutura de Van der Pauw para medida da resistência de folha da região implantada (ilhas $N^+$ ).	49
Figura 29 – (a) Processo automático de corte da lâmina para separação das pastilhas e (b) Lâmina após o corte para separação das pastilhas.	52
Figura 30 – Mini forno para tratamento térmico em ambiente de alto vácuo ( $10^{-6}$ Torr).	53
Figura 31 – Espectro FTIR de filmes de $SiN_x$ depositados por LPCVD a $740\text{ }^\circ\text{C}$ com $SiCl_2H_2$ e $NH_3$ .	55
Figura 32 – Imagem AFM - morfologia da superfície do filme de $SiN_x$ depositado sobre $SiO_2$ .	55
Figura 33 – Curvas características dos MISFET's, dielétrico de porta $SiN_x/SiO_2$ , $L=10\text{ }\mu\text{m}$ , $W=50\text{ }\mu\text{m}$ . (a) Curvas $I_{DS}$ e $g_m$ vs. $V_{GS}$ , (b) $\text{Log } I_{DS}$ vs. $V_{GS}$ e (c) Curvas $I_{DS}$ vs. $V_{DS}$ .	56
Figura 34 – Características físicas do filme de AlN. (a) Espectro XRD e (b) Espectro FTIR.	57

Figura 35 – Imagem AFM - morfologia da superfície do filme de AlN depositado sobre SiO <sub>2</sub> . .....	58
Figura 36 – Curvas C-V de alta frequência (1MHz) e densidade de corrente de fuga através do dielétrico (AlN/SiO <sub>2</sub> ). .....	59
Figura 37 – Curvas características dos MISFET's, dielétrico de porta AlN/SiO <sub>2</sub> , L=10 μm, W=100 μm. (a) Curvas I <sub>DS</sub> vs. V <sub>GS</sub> e g <sub>m</sub> , (b) Log I <sub>DS</sub> vs. V <sub>GS</sub> e (c) Curvas I <sub>DS</sub> vs. V <sub>DS</sub> . .....	59
Figura 38 – Índice de refração versus temperatura do processo RTP utilizado na oxidação do filme de Ta. .....	60
Figura 39 – Imagem AFM - morfologia da superfície dos filmes de TaO <sub>x</sub> . .....	61
Figura 40 – Espectro FTIR dos filmes de TaO <sub>x</sub> oxidados por processo RTP em diferentes temperaturas. .....	62
Figura 41 – Espectro XPS dos filmes de TaO <sub>x</sub> obtidos por processo RTP em temperaturas de 550, 800 e 1100 °C. (a) Espectro Ta 4f e (b) Espectro O 1s. .....	63
Figura 42 – Padrões XRD de amostras de filmes de óxido de tântalo. (a) Amostra oxidada a 550 °C, (b) Amostra oxidada a 800 °C e (c) Amostra oxidada a 1100 °C. .....	63
Figura 43 – Curvas C-V de alta frequência (1MHz), densidade de corrente de fuga através do dielétrico (TaO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> ) e curvas 1/C <sup>2</sup> versus V <sub>G</sub> . (a) TaO <sub>x</sub> obtido a 550 °C, (b) TaO <sub>x</sub> obtido a 650 °C, (c) TaO <sub>x</sub> obtido a 750 °C, (d) TaO <sub>x</sub> obtido a 800 °C, (e) TaO <sub>x</sub> obtido a 1100 °C, (f) Tensões de banda plana dos dispositivos. .....	64
Figura 44 – Curvas características dos MISFETs, dielétrico de porta TaO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> , L=10 μm, W=100 μm. (a) Curvas I <sub>DS</sub> vs. V <sub>DS</sub> , (b) Curvas I <sub>DS</sub> vs. V <sub>GS</sub> e g <sub>m</sub> , e (c) Log I <sub>DS</sub> vs. V <sub>GS</sub> . .....	65
Figura 45 – Espectros FTIR dos filmes de TiO <sub>x</sub> . .....	67
Figura 46 – Espectros Raman dos filmes de TiO <sub>x</sub> . (R=rutile e A=anatase) .....	67
Figura 47 – Imagem AFM - morfologia da superfície dos filmes de TiO <sub>x</sub> . .....	68
Figura 48 – Características elétricas e propriedades dielétricas dos filmes de TiO <sub>x</sub> . .....	69
Figura 49 – Características elétricas (R <sub>s</sub> e ρ) dos filmes de alumínio versus tempo de recozimento a 430 °C, em pressão atmosférica e ambiente de N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O deionizada (18 MΩ.cm). .....	70
Figura 50 – Imagem AFM - morfologia da superfície dos filmes de TaN. .....	71

Figura 51 – Imagem SEM dos filmes de TaN. (a) Vista de topo com ampliação de 500000 vezes e (b) Corte transversal do filme com ampliação de 100000 vezes. ....	71
Figura 52 – Espectro Raman dos filmes de TaN (300 K, $\lambda=473$ nm) antes e depois do recozimento (700 °C, $10^{-6}$ Torr, 1h). ....	72
Figura 53 – Características IxV dos filmes de TaN obtidas antes e depois do recozimento e utilizando-se estruturas de Van der Pauw.....	72
Figura 54 – Imagem SEM de nano estruturas depositadas. (a) e (b) nanotubos de carbono e (c) e (d) camadas de grafeno. ....	73
Figura 55 – Imagem AFM de um dispositivo com nanotubos de carbono depositados/alinhados com os eletrodos de fonte e dreno e acompanhando a topografia da superfície. ....	74
Figura 56 – Matriz de ISFET's.....	75
Figura 57 – Arranjo de caracterização DC dos ISFET's.....	76
Figura 58 – Características ( $I_{DS}$ , $g_m$ e $\text{Log } I_{DS}$ versus $V_{GS}$ ) do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de $\text{SiN}_x$ e solução <i>buffer</i> de pH 7 a 23 °C. ....	77
Figura 59 – Curvas características do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de $\text{SiN}_x$ , para soluções <i>buffer</i> de pH 4, 7 e 10, 23 °C. (a) Curvas $I_{DS}$ x $V_{GS}$ , sensibilidade e linearidade e (b) Curvas $I_{DS}$ x $V_{DS}$ , sensibilidade e linearidade.....	79
Figura 60 – Resposta do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de $\text{SiN}_x$ , para soluções <i>buffer</i> de pH 4, 7 e 10 e concentrações molares 1mM, 5 mM , 10 mM, 50 mM e 100 mM ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1 mM, $\text{KHPO}_4$ 1Mm e KCl 1, 5, 10, 50 e 100 mM), 23 °C.....	80
Figura 61 – Resposta em corrente do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de $\text{SiN}_x$ , para soluções <i>buffer</i> de pH 4, 7 e 10, 23 °C. ....	81
Figura 62 – Características ( $I_{DS}$ , $G_M$ e $\text{Log } I_{DS}$ versus $V_{GS}$ ) do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de AlN e solução <i>buffer</i> de pH 7 a 23 °C. ....	81
Figura 63 – Curvas características do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de AlN, para soluções <i>buffer</i> de pH 2, 7 e 10, 23 °C. (a) Curvas $I_{DS}$ x $V_{GS}$ , sensibilidade e linearidade e (b) Curvas $I_{DS}$ x $V_{DS}$ , sensibilidade e linearidade.....	82
Figura 64 – Amostra formada por dez medidas realizadas com $V_{GS}=V_{DS}= 2$ V, pH7 e 23 °C. ....	84

Figura 65 – Imagem AFM de um FET com elemento funcional formado por nanotubos de carbono. ....	85
Figura 66 – Mapa de caracterização dos poços $N^+$ em uma lâmina de 3 polegadas. ....	86
Figura 67 – Arranjo de caracterização $I_xV$ quatro terminais. ....	87
Figura 68 – Valores de $R_s$ medidos nos diversos pontos indicados na Figura 66. ....	87
Figura 69 – Características $I_xV$ de um CNTFET sem potencial aplicado ao eletrodo de porta. (a) Sem recozimento e (b) Com recozimento. ....	88
Figura 70 – Características $I_xV$ de um GrafFET sem potencial aplicado ao eletrodo de porta. (a) Sem recozimento e (b) Com recozimento. ....	88
Figura 71 – Arranjo de caracterização DC dos GrafFET's e CNTFET's. ....	89
Figura 72 – (a) Estrutura cristalina do grafeno e (b) Estrutura de bandas do grafeno [90]. ....	90
Figura 73 – Efeito de campo elétrico ambipolar em grafeno [10]. ....	91
Figura 74 – Características de transporte de portadores nos GrafFET's fabricados. (a) $I_{DS}$ e $R$ versus $V_{GS}$ , (b) $GM$ versus $V_{GS}$ , (c) $\log I_{DS}$ versus $V_{GS}$ e (d) $I_{DS}$ versus $V_{DS}$ , com $V_{GS}$ variando de -2 a 2 V (passo 400 mV). ....	93
Figura 75 – Diagrama de bandas do GrafFET para diferentes condições de polarização. (a) Ponto de neutralidade de cargas - $V_{GS} = V_{GS - Dirac}$ , $V_{DS} > 0$ e $V_{DS} < 0$ , (b) Regime dominado pelo transporte de lacunas ( $h^+$ ) - $V_{GS} < V_{GS - Dirac}$ , $V_{DS} > 0$ e $V_{DS} < 0$ e (c) Regime dominado pelo transporte de elétrons ( $e^-$ ) - $V_{GS} > V_{GS - Dirac}$ , $V_{DS} > 0$ e $V_{DS} < 0$ . ....	95
Figura 76 – Diferentes formas de enrolar camadas de grafeno para formar dois tipos diferentes de nanotubos de carbono. (a) Átomos A da célula unitária são posicionados sobre outro átomo A sem defasagem, resultando em um tubo metálico, e (b) Átomos A da célula unitária são posicionados sobre outros átomos A, porém com defasagem de $120^\circ$ ou $240^\circ$ , resultando em tubos semicondutores. Modificado de [90]. ....	95
Figura 77 – Diagrama de fase da função de onda do ponto $k$ . ....	97
Figura 78 – Características de transporte de portadores nos CNTFET's fabricados. (a) $I_{DS}$ e $R$ versus $V_{GS}$ , (b) $GM$ versus $V_{GS}$ , (c) $\log I_{DS}$ versus $V_{GS}$ e (d) $I_{DS}$ versus $V_{DS}$ . Com $V_{GS}$ variando de -1 a 1 V (passo 40 mV). ....	99
Figura 79 – Diagrama de bandas do CNTFET para diferentes condições de polarização. (a) Ponto de neutralidade de cargas - $V_{GS} = V_{GS - Dirac}$ , $V_{DS} > 0$ e $V_{DS} < 0$ , (b) Regime dominado	

pelo transporte de lacunas ( $h^+$ ) - $V_{GS} < V_{GS - Dirac}$ , $V_{DS} > 0$ e $V_{DS} < 0$ e (c) Regime dominado pelo transporte de elétrons ( $e^-$ ) - $V_{GS} > V_{GS - Dirac}$ , $V_{DS} > 0$ e $V_{DS} < 0$ .....	100
Figura 80 – Esquemático de um dispositivo sensor com elemento sensível constituído de nanoestrutura de carbono (Grafeno ou Nanotubo).....	101
Figura 81 – Arranjo de medida do ruído de baixa frequência em ISFET's, GraFET's e CNTFET's.....	104
Figura 82 – Densidade espectral de potência do ruído de corrente em um ISFET polarizado na região de saturação com camada sensível de $SiN_x$ , eletrodo de porta formado por solução de pH 7 mantida em 23 °C e eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 M/l).....	105
Figura 83 – Densidade espectral de potência do ruído de corrente em um GraFET.....	105
Figura 84 – Densidade espectral de potência do ruído de corrente em um CNTFET.....	106
Figura 85 – Fotografia de uma máscara para processo de fotolitografia (Euroasia Semiconductor Magazine, Janeiro 2012).....	123
Figura 86 – Fotografia do processo de aplicação e espalhamento do fotoresiste em uma centrífuga (Jacobus W. Swart, 2008).....	125
Figura 87 – Modos de operação da fotoalinhadora SUSS MicroTec MJB 4. Modificado de Manual mask aligner SUSS MicroTec MJB 4.....	126
Figura 88 – Desenhos de secções de corte da estrutura da lâmina com camada de $SiO_2$ , após as várias etapas do processo de fotolitografia: a) aplicação do fotoresiste, b) exposição do fotoresiste através da máscara, c) revelação do fotoresiste, d) corrosão da camada de $SiO_2$ , e) remoção do final fotoresiste (Jacobus W. Swart, 2008).....	126
Figura 89 – Fotografia de uma fotoalinhadora SUSS MicroTec, modelo MJB 4, UV 250 nm (CCS/UNICAMP).....	127
Figura 90 – Idem à Figura 88, com desenhos em três dimensões (Jacobus W. Swart, 2008).....	127
Figura 91 – Etapas do processo de Lift-off e perfil desejado do fotoresiste – FR.....	128
Figura 92 – Visualização de máscaras tipo campo claro e campo escuro.....	131
Figura 93 – Níveis 1 e 2 da máscara utilizada para encapsular os ISFET's baseados em n-MOSFET's.....	132
Figura 94 – Visualização de uma pastilha.....	133

Figura 95 – Máscara <u>Layer-1</u> . Vermelho é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são vermelhos. ....	134
Figura 96 – Máscara <u>Layer-2</u> . Preto é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são pretos. ....	134
Figura 97 – Máscara <u>Layer-3</u> . Verde é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são verdes. ....	134
Figura 98 – Máscara <u>Layer-4</u> . Preto é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são pretos. ....	134
Figura 99 – Máscara <u>Layer-5</u> . Azul é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são azuis. ....	134
Figura 100 – Máscara <u>Layer-6</u> . Roxo é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são roxos. ....	134
Figura 101 – Máscara <u>Layer-7</u> . Verde é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são brancos. ....	135
Figura 102 – Máscara <u>Layer-8</u> . Azul é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são brancos. ....	135
Figura 103 – Esquemático do Forno Térmico Convencional (M. A. Pereira, 2005). ....	138
Figura 104 – Esquemático da formação do filme sólido ( <a href="http://www.ccs.unicamp.br">www.ccs.unicamp.br</a> ). ....	139
Figura 105 – Esquemático de um reator LPCVD horizontal ( <a href="http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/reactors/tube_reactor.html">http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/reactors/tube_reactor.html</a> ) ....	141
Figura 106 – Esquemático de um reator LPCVD vertical ( <a href="http://www.ccs.unicamp.br">www.ccs.unicamp.br</a> ). ....	141
Figura 107 – Esquema da física de um processo DC de deposição por <i>sputtering</i> (S. K. Ghandhi, 1994). ....	144
Figura 108 – Esquemático do campo elétrico não uniforme aplicado (campo mais intenso próximo a abertura entre os eletrodos e menos intenso em regiões mais afastadas) e forças induzidas na nanoestrutura. Modificado de [109]. ....	145
Figura 109 – Relação entre $F_{DEP}$ , $K_f$ , condutividades ( $\sigma_1$ = condutividade do meio e $\sigma_2$ = condutividade da partícula), e permissividades ( $\epsilon_1$ = permissividade do meio e $\epsilon_2$ = permissividade da partícula). Modificado de [109]. ....	146

Figura 110 – Esquemático de arranjos de deposição de nanoestruturas por dielectroforese contendo uma gota de solução de NT's metálicos (azuis) e semicondutores (vermelhos) submetidos a campos elétricos AC. (a) Frequência do sinal AC é maior que a frequência de corte ( $\omega > \omega_c$ ), e (b) Frequência do sinal AC é menor que a frequência de corte ( $\omega < \omega_c$ ). Modificado de [109]. ..... 147

Figura 111 – Força dielectroforetica aplicada a nanofios de ouro versus frequência do campo aplicado (potencial aplicado 2,5 Vpp). Modificado de [111]. ..... 148

Figura 112 – Força dielectroforetica aplicada a nanofios de ouro versus potencial aplicado aos eletrodos. Modificado de [111]. ..... 148

Figura 113 – Imagem SEM mostrando a montagem de nanofios entre os eletrodos e usando-se diferentes potencias. (a) 1 Vpp, 150 KHz, (b) 2 Vpp, 150 KHz, (c) 3 Vpp, 150 KHz, e (d) 3,5 Vpp, 150 KHz. Modificado de [111]. ..... 149

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros de deposição dos filmes de SiN <sub>x</sub> .....	23
Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos filmes de AlN .....	26
Tabela 3 – Temperaturas dos processos RTP utilizados na formação dos filmes de óxido de tântalo. ....	27
Tabela 4 – Condições de deposição dos filmes de TiO <sub>x</sub> .....	29
Tabela 5 - Parâmetros de deposição dos filmes de Al.....	30
Tabela 6 - Parâmetros de deposição dos filmes de TaN.....	32
Tabela 7 – Parâmetros de deposição de nanoestruturas por DEP.....	35
Tabela 8 – Parâmetros do processo de oxidação – Etapa 01 da fabricação dos GraFET's /CNTFET's. ....	46
Tabela 9 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 02 da fabricação dos GraFET's /CNTFET's. ....	48
Tabela 10 – Parâmetros dos processos de implantação de íons e térmico. ....	48
Tabela 11 - Parâmetros do processo de oxidação – Etapa 05 da fabricação dos GraFET's/CNTFET's. ....	50
Tabela 12 - Parâmetros da etapa de fotolitografia do processo <i>Lift-off</i> – Etapa 05 da fabricação dos GraFET's/CNTFET's. ....	51
Tabela 13 - Espessura e índice de refração dos filmes de TaO <sub>x</sub> - obtidos por perfilometria e elipsometria .....	60
Tabela 14 – Espessura dos filmes de TiO <sub>x</sub> - medidas por perfilometria e elipsometria.....	67
Tabela 15 – Taxa de deposição e índice de refração ( $\eta$ ) das amostras medidos por elipsometria. ....	67
Tabela 16 – Principais características dos ISFET's.....	82
Tabela 17 – Valor médio e desvio padrão da resistência de folha nas ilhas N <sup>+</sup> . ....	87
Tabela 18 – Tabela comparativa das características do ruído de baixa frequência $1/f^\gamma$ .....	106
Tabela 19 – Descrição das máscaras fabricadas. ....	133
Tabela 20 – Descrição das pastilhas. ....	133
Tabela 21 – Aplicações e faixa de espessura de filmes de SiO <sub>2</sub> térmicos.....	137

---

Tabela 22 – Constantes físicas do SiO <sub>2</sub> térmico.....	137
Tabela 23 - Características e aplicações de reatores CVD.....	140
Tabela 24 - Vantagens e desvantagens do processo de deposição por <i>sputter</i> [107].....	143

## Lista de Símbolos

$\Omega$	ohm
$\lambda$	comprimento de onda
$\rho$	resistividade
$\upsilon$	constante dimensional da partícula
$\eta$	índice de refração
$\mu$	mobilidade de portadores
$\alpha$	parâmetro adimensional de sensibilidade
$\kappa$	vetor de onda
$\mu\Omega$	micro ohm
$\Delta\phi^j$	queda de potencial entre o eletrodo de referência e a solução
$\varepsilon_m^*$	permeabilidade complexa do meio
$\varepsilon_p^*$	permeabilidade complexa da partícula
$\Omega.cm$	ohm centímetro
$\mu A$	microampere
$\lambda_D$	comprimento de Debye
$\psi_{eo}$	parâmetro químico de entrada
$v_F$	velocidade de Fermi
$\mu l$	microlitro
$\mu m$	micrômetro
$\phi_{MS}$	função trabalho metal-semicondutor
$\mu S$	micro siemens
$\chi^{sol}$	potencial de dipolo da solução
1D, 2D, 3D	estruturas em uma dimensão, duas dimensões e três dimensões
$^{31}P^+$	íons de fósforo
A	constante de rede
Å	angstrom
A/dm <sup>2</sup>	ampér por decímetro quadrado
ac	corrente alternada

Al	alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alumina anódica
AlN	nitreto de alumínio
Ar	argônio
BHF	<i>buffer</i> de HF
C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> NSi <sub>2</sub>	hexametildisilazane (HMDS)
cm	centímetro
cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	centímetro quadrado por volt segundo
cm <sup>3</sup>	centímetro cúbico
CO	monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
C <sub>ox</sub>	capacitância do dielétrico de porta
dc	corrente contínua
D <sub>s</sub>	desvio padrão
E	campo elétrico
E	energia
eV	elétron-volt
f <sub>T</sub>	frequência de corte
G	condutância
g/l	grama por litro
GaAs	arseneto de gálio
GHz	gigahertz
g <sub>m</sub>	transcondutância
GS/s	giga <i>samples</i> por segundo
H <sup>+</sup>	próton hidrogênio
H <sub>2</sub> O	água
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ácido fosfórico
HCl	ácido clorídrico
He	hélio
HF	ácido fluorídrico
HfO <sub>2</sub>	dióxido de háfnio

HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico
I/I	implantação iônica
InP	fosfeto de índio
I <sub>off</sub>	corrente do transistor desligado
I <sub>on</sub>	corrente do transistor ligado
íons/cm <sup>2</sup>	íons por centímetro quadrado
K	momento
K	kelvin
k	constante de Boltzmann
k ou ε	constante dielétrica
KeV	quiloelétron-volt
KV	quilovolt
L	comprimento do canal do transistor de efeito de campo
l	litro
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de lantânio
L <sub>b</sub>	comprimento de ligação entre átomos adjacentes
L <sub>c</sub>	comprimento dos contatos do transistor de efeito de campo
<i>l<sub>e</sub></i>	livre caminho médio
MΩ	megaohm
m <sub>0</sub>	massa do elétron
MHz	megahertz
mJ/cm <sup>2</sup>	milijoule por centímetro quadrado
ml	mililitro
ml/l	mililitro por litro
mm	milímetro
mTorr	militorr
mV	milivolt
MV	megavolt
N <sub>2</sub>	nitrogênio
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	hipofosfito de sódio
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	acetato de sódio

NaOH	hidróxido de sódio
Ne	neônio
NH <sub>3</sub>	amônia
NH <sub>4</sub> Cl	cloreto de amônia
NH <sub>4</sub> F	fluoreto de amônia
Ni	níquel
NiCl <sub>2</sub>	cloreto de níquel
NiP	fosfato de níquel
nm	nanômetro
NO <sub>2</sub>	óxido nitroso
O <sub>2</sub>	oxigênio
°C	grau Celsius
OH <sup>-</sup>	íon hidroxila
P	erro provável
Pa	pascal
pA	picoampere
Pb[NO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	nitreto de chumbo
Pd	paládio
PdCl <sub>2</sub>	cloreto de paládio
pH	potencial de hidrogenioiônico
q	carga elementar do elétron
R <sub>a</sub>	rugosidade média
R <sub>contato</sub>	resistência de contato
rf	radio frequência
R <sub>rms</sub>	rugosidade média quadrática
R <sub>s</sub>	resistência de folha
R <sub>tubo</sub>	resistência do tubo
s	segundo
sccm	centímetro cúbico padrão por minuto
Si	silício
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	nitreto de silício

$\text{SiCl}_2\text{H}_2$	diclorosilana
$\text{SiO}_2$	dióxido de silício
$\text{SnCl}_2$	cloreto estanhoso
$S_t$	<i>subthreshold swing</i>
T	temperatura absoluta
Ta	tântalo
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	pentóxido de tântalo
TaN	nitreto de tântalo
$t_{\text{eq}}$	espessura equivalente
THz	terahertz
Ti	titânio
$\text{TiO}_2$	dióxido de titânio
Torr	torr
UV	ultravioleta
V	volt
V/cm	volt por centímetro
V/V	volume por volume
$V_{\text{FB}}$	tensão de banda plana
$V_{\text{ref}}$	tensão de referência
$V_{\text{th}}$	tensão de limiar de condução (tensão de <i>threshold</i> )
W	watt
$\text{Y}_2\text{O}_3$	óxido de Ítrio



## Lista de abreviaturas e siglas

AFM	microscopia de força atômica
Água DI	água deionizada
AO	dispositivos ópticos acústicos
BSA	soro de albumina bovina
CNT	nanotubo de carbono
CNTFET	transistor de efeito de campo baseado em nanotubo de carbono
C-V	características de capacitância versus tensão
CVD	deposição em fase vapor
DEP	dieletoforese
DMF	N-N-dimetilformamida
EOT	espessura equivalente do óxido
FET	transistor de efeito de campo
FTIR	espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
GraFET	transistor de efeito de campo baseado em grafeno
HEMTs	transistor de alta mobilidade de elétrons
ISFET	transistor de efeito de campo sensível a íons
LPCVD	deposição em fase vapor em baixa pressão
mHEMTs	transistor de alta mobilidade de elétrons metamórfico
MIF	livre de íons metálicos
MIS	metal isolante semicondutor
MISFET	transistor de efeito de campo metal isolante semicondutor
MOS	metal óxido semicondutor
MOSFET	transistor de efeito de campo metal óxido semicondutor
NWFET	transistor de efeito de campo baseado em nanofios
PDMS	polidimetilsiloxane
PECVD	deposição química em fase vapor enriquecido por plasma
pHEMTs	transistor de alta mobilidade de elétrons pseudomórfico
RPM	rotações por minuto
RTO	oxidação térmica rápida

---

RTP	processamento térmico rápido
SAW	dispositivos de ondas acústicas de superfície
SEM	microscopia eletrônica de varredura
TCE	tricloro etileno
TFR	ressonadores de filmes finos
TFTs	transistores de efeito de campo de filme fino
XPS	espectroscopia por fotoelétron de raios-X
XRD	espectroscopia de difração de raios-X

## Trabalhos afins publicados (Anexo G)

J. F. SOUZA; M. A. MOREIRA; I. DOI; J. A. DINIZ; P. J. TATSCH; J. L. GONÇALVES. Preparation and characterization of high-k aluminum nitride (AlN) thin film for sensor and integrated circuits applications. *Physica Status Solidi C*, v. 9, n. 6, p. 1454-1457, February 2012.

M. A. MOREIRA; I. DOI; J. F. SOUZA; J. A. DINIZ. Electrical characterization and morphological properties of ALN films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Microelectronic Engineering*. v. 88, n. 5, p. 802-806, May 2011.

J. F. SOUZA; M. B. LIMA; I. DOI; P. J. TATSCH; J. A. DINIZ; J. L. GONÇALVES.

SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Stacked Sensitive Thin Film for ISFET-Based Chemical and Biochemical Sensors -

*Preparation and Characterization of the Stacked Thin Films and Sensors*. In:

INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOMEDICAL ELECTRONICS AND DEVICES,

2012, Vilamoura – Algarve – Portugal. Copyright c SciTePress, p. 302-306, February 2012.



# Sumário

Descrição Geral do Trabalho.....	1
Objetivos.....	2
Introdução.....	3
Filmes finos de materiais dielétricos de alto-k.....	3
Novos materiais para dispositivos em nanoescala.....	6
Grafeno.....	7
Nanotubos de Carbono (CNT).....	12
Sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET's.....	15
Sensores químicos/bioquímicos baseados em nanotubos de carbono e grafeno.....	16
Organização da tese.....	19
1 – Processos de fabricação.....	21
1.1 Descrição geral dos dispositivos.....	21
1.2 Obtenção e caracterização de filmes finos dielétricos sensíveis e de alto-k.....	22
1.2.1 Nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ).....	22
1.2.2 Nitreto de alumínio.....	24
1.2.3 Óxido de tântalo.....	26
1.2.4 Óxido de titânio.....	28
1.3 Obtenção e caracterização de filmes finos condutores.....	29
1.3.1 Alumínio (Al).....	30
1.3.2 Nitreto de Tântalo (TaN).....	30
1.4 Deposição planar de nanoestruturas (grafeno e nanotubos de carbono).....	32
1.4.1 Preparação das suspensões de CNT's e grafeno.....	33
1.4.2 Deposição.....	34
1.5 Sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET's.....	36
1.5.1 Etapas do processo de encapsulamento:.....	37
1.6 FET's de grafeno e nanotubos de carbono – GraFET's e CNTFET's.....	44
2 – Resultados e discussões.....	55
2.1 Filmes finos dielétricos de alto-k.....	55
2.1.1 Nitreto de silício – $\text{SiN}_x$ .....	55
2.1.2 Nitreto de alumínio - AlN.....	57
2.1.3 Óxido de tântalo.....	60
2.1.4 Óxido de titânio.....	66
2.2 Filmes finos condutores.....	70
2.2.1 Alumínio (Al).....	70
2.2.2 Nitreto de Tântalo (TaN).....	70
2.3 Deposição planar de nanoestruturas (grafeno e nanotubos de carbono).....	73
2.4 Sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET's.....	75
2.4.1 Caracterização DC.....	76
2.4.2 Análise Estatística.....	84
2.5 GraFET's e CNTFET's.....	85

2.5.1	Resistência de folha das ilhas N <sup>+</sup> - Etapa 03 .....	85
2.5.2	Resistência dos dispositivos .....	88
2.5.3	Caracterização DC .....	89
2.5.4	GraFET .....	90
2.5.5	CNTFET's .....	95
2.5.6	Detecção química/bioquímica usando GraFET's e CNTFET's .....	100
2.6	Ruído .....	103
3	– Conclusões e perspectivas .....	107
	Referências bibliográficas .....	115
	Anexos .....	123
	Anexo A – Fotolitografia.....	123
	Anexo B – Descrição dos conjuntos de máscaras .....	131
	Anexo C – Oxidação térmica em forno convencional.....	137
	Anexo D – CVD – Chemical Vapor Deposition .....	139
	Reator LPCVD de tubo horizontal e paredes quentes .....	140
	Reator LPCVD vertical .....	141
	Anexo E – Deposição por Sputtering .....	143
	Anexo F – Dieletroforese .....	145
	Anexo G – Artigos publicados .....	151

---

## Descrição Geral do Trabalho

Neste trabalho, tecnologias relativas a processos de micro e nano-fabricação foram desenvolvidas e otimizadas, visando à obtenção e caracterização de materiais, a fabricação e caracterização de dispositivos sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET's e a fabricação e caracterização de dispositivos em nanoescala, propostos como uma plataforma para a obtenção de sensores químicos/bioquímicos mais sensíveis. O domínio das técnicas de fabricação de sensores químicos/bioquímicos é de primordial importância, pois nos permitirá participar da chamada terceira revolução: a convergência entre as ciências da vida, ciências físicas e engenharias [1].

Relata-se a fabricação, caracterização e encapsulamento de ISFET's, construídos em substrato de silício tipo p (100), com camada sensível constituída por filmes finos de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) e nitreto de alumínio (AlN) e eletrodos formados por filmes metálicos de alumínio.

Também foram estudados filmes finos de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) e óxido de tântalo ( $\text{TaO}_x$ ), cujas características são de interesse como filme sensível em aplicações que exigem biocompatibilidade e ou estabilidade química. Os filmes são obtidos pelas técnicas de deposição química em fase vapor (LPCVD), *sputtering* dc e oxidação térmica rápida (RTO). Mostra-se em especial o empilhamento do filme sensível sobre uma camada ultrafina de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), cujas propriedades eletrônicas são incomparáveis com outros materiais em se tratando de dispositivos MIS baseados em silício. O crescimento da camada ultrafina de  $\text{SiO}_2$  garante uma interface dielétrico-semicondutor de excelente qualidade, assim como, a alta constante dielétrica da camada empilhada aperfeiçoa a performance dos FET's pelo aumento da transcondutância. Como consequência, melhora-se o desempenho dos sensores, maximizando a sua sensibilidade e linearidade [2].

Dispositivos baseados em grafeno e nanotubos de carbono foram projetados e um conjunto de máscaras foi fabricado (descrito no Anexo B). O processo de fabricação dos dispositivos foi realizado em lâminas de silício tipo n (100) com três polegadas de diâmetros. Como dielétrico de porta foram empregados os mesmos filmes finos desenvolvidos para formar a camada sensível dos ISFET's. Entretanto, os eletrodos foram

---

construídos empregando-se filmes finos de nitreto de tântalo (TaN), depositados por *sputtering* dc, cujas propriedades físicas e elétricas foram obtidas através de diferentes técnicas de caracterização.

## **Objetivos**

### **Objetivo geral**

Desenvolver materiais e métodos avançados de fabricação de sensores químicos/bioquímicos. Os materiais desenvolvidos são empregados como camadas sensíveis e eletrodos em sensores tipo ISFET [3], e como dielétricos de porta e eletrodos em novos dispositivos que incorporam nanoestruturas (grafeno e nanotubos de carbono) como elemento funcional. A aplicação dos novos materiais como camada sensível, assim como a utilização de nanoestruturas, tem por objetivo aumentar a sensibilidade dos dispositivos, tornar os dispositivos biocompatíveis, construir dispositivos robustos que possam ser empregados em ambientes agressivos e obter sensores com resposta linear e estável com o tempo e temperatura.

### **Objetivos específicos**

1. Desenvolvimento de filmes finos: dielétricos  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlN}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_x$  e  $\text{TaO}_x/\text{SiO}_2$ ; condutores Al e TaN.
2. Fabricação e caracterização de sensores químicos baseados em MISFET's.
3. Desenvolvimento de um método de deposição planar de nanoestruturas (grafeno e nanotubos de carbono).
4. Fabricação e caracterização de FET's sub-micrométricos utilizando a técnica de fotolitografia, utilizando-se folhas de grafeno e nanotubos de carbono como elemento funcional (canal do transistor).

## Introdução

### Filmes finos de materiais dielétricos de alto-k

As excelentes propriedades estruturais, composicionais e dielétricas, fizeram do dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) um dos principais responsáveis pelo sucesso da tecnologia planar de fabricação de circuitos integrados em substratos de silício (Si), razão pela qual o  $\text{SiO}_2$ , juntamente com o Si, tornaram-se os materiais mais estudados da atualidade [4].

Em 1957 observou-se que o  $\text{SiO}_2$  constitui uma excelente barreira contra a difusão térmica de dopantes [5, 6], possibilitando a obtenção de junções difundidas com controle preciso das dimensões e da posição sobre a lâmina de silício. Na década de 60 constatou-se que o  $\text{SiO}_2$  poderia ser utilizado como máscara em processos de implantação iônica, obtendo-se conseqüentemente maior controle da concentração de dopantes quando comparado com a técnica de difusão. Ainda na década de 60 foi descoberta a propriedade passivante do  $\text{SiO}_2$ , minimizando a ocorrência de reações químicas na superfície dos dispositivos, melhorando a estabilidade, o desempenho e a reprodutibilidade.

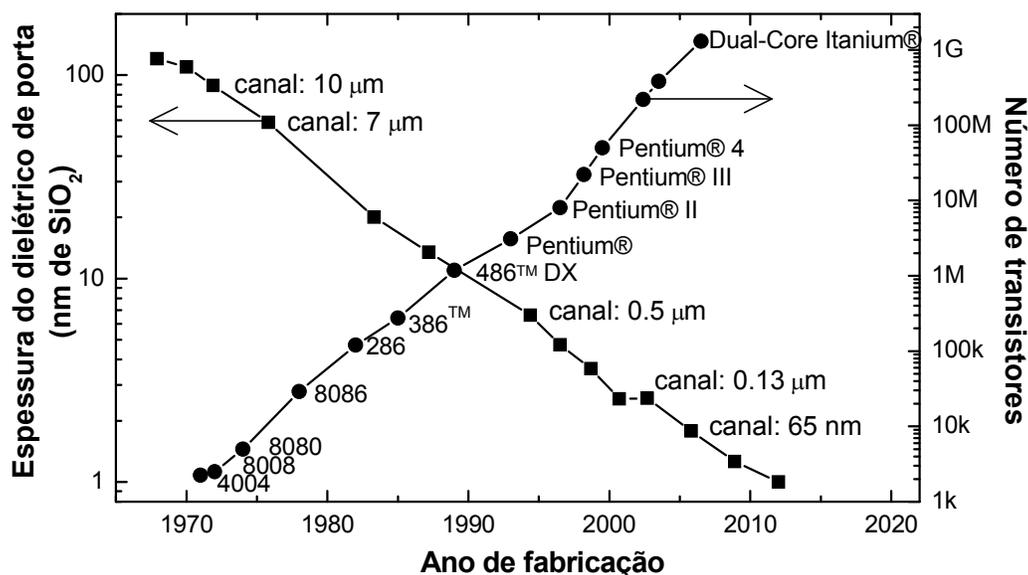


Figura 1 – Evolução da tecnologia em silício.  
 Fonte: <http://www.intel.com/technology/mooreslaw>

Em 1965 foram fabricadas as primeiras estruturas de Transistores de Efeito de Campo Metal Óxido Semicondutor (MOSFET's) com dielétrico de porta constituído de camada de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente [7, 8]. Na sua evolução, como se observa na Figura 1, o aumento do nível de integração, a necessidade de constante aumento do desempenho, bem como da redução de custo resulta em dispositivos cada vez menores.

A redução das dimensões requer maiores valores de capacitância por unidade de área para garantir o necessário efeito de campo [9]. Como a capacitância é inversamente proporcional à espessura do dielétrico, necessita-se de filmes de SiO<sub>2</sub> cada vez mais finos. Consequentemente, a espessura do SiO<sub>2</sub>, que nos anos setenta era da ordem de cem de nanômetros, nas tecnologias atuais seria da ordem de 1nanômetro (Figura 1).

O SiO<sub>2</sub> possui características ótimas para utilização como dielétrico de porta em MOSFET's: alta resistividade ( $\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ), alto campo elétrico de ruptura ( $\sim 10^7 \text{ V/cm}$ ), uma larga banda proibida (9 eV) e uma baixa densidade de defeitos na interface ( $\sim 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) [4]. Entretanto, os filmes finos de SiO<sub>2</sub> necessários aos dispositivos atuais passaram a apresentar diversos problemas, como [4, 9]:

- Alta corrente de fuga: em filmes dielétricos com espessura menor que 3 nm, a corrente de tunelamento direto passa a ser significativa. Existe uma dependência exponencial da corrente de tunelamento com o decréscimo da espessura do filme.
- Degradação do tempo de vida dos dispositivos: as tensões de polarização não são escaladas na mesma proporção das dimensões dos dispositivos. Consequentemente, o dielétrico de porta é submetido a campos elétricos mais intensos que causam danos aos dispositivos, como quebra de ligações covalentes no interior do dielétrico, com consequente geração de cargas no corpo do dielétrico, e estados de interface. Os danos aceleram a ruptura dielétrica do isolante reduzindo a vida útil dos dispositivos.
- Difusão de boro: o filme fino de SiO<sub>2</sub> não provê a necessária barreira contra a difusão de boro proveniente do silício policristalino da porta, fortemente

dopado. O boro difundido comporta-se como carga fixa negativa no óxido e altera a tensão de limiar dos MOSFET's.

A necessidade da solução dos problemas surgidos com a redução da espessura do dielétrico de porta impulsionou o estudo de novos materiais com alta constante dielétrica  $k$ . Desta forma podem-se utilizar filmes mais espessos, mantendo-se o valor da capacitância e da espessura equivalente, como ilustrado na Figura 2.

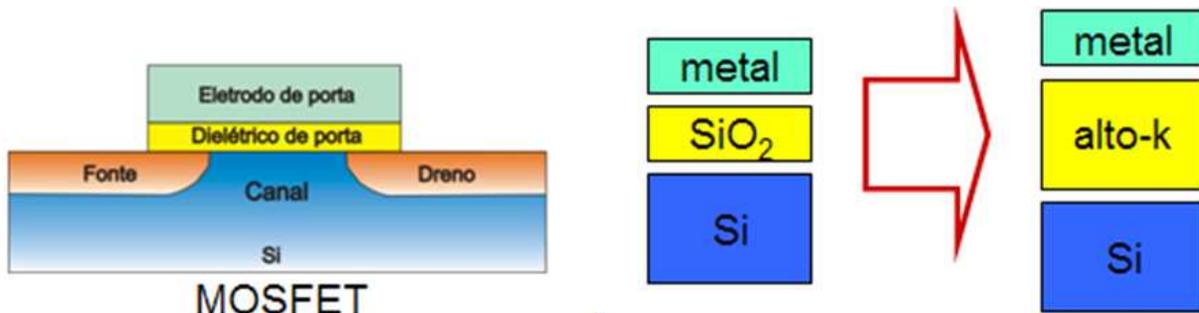


Figura 2 – Esquemático de um MOSFET e estruturas de porta com filmes de  $\text{SiO}_2$  e de alto  $k$  de mesma capacitância.

Utilizando-se uma camada mais espessa de material dielétrico de alto  $k$  e mantendo-se o valor de capacitância correspondente a um filme de  $\text{SiO}_2$  ultrafino, define-se a espessura equivalente de óxido (EOT), que é a espessura de  $\text{SiO}_2$  que produziria a mesma capacitância que o filme dielétrico de alto  $k$ . O valor da EOT pode ser calculado a partir da Equação (1) [9]:

$$EOT = \left( \frac{k_{\text{SiO}_2}}{k_{\text{alto-k}}} \right) \cdot t_{\text{alto-k}} \quad (1)$$

sendo,  $k_{\text{SiO}_2}$  e  $k_{\text{alto-k}}$  os valores das constantes dielétricas do dióxido de silício e do material de alto  $k$ , respectivamente, e  $t_{\text{alto-k}}$  a espessura do material de alto  $k$ .

No caso de se realizar o empilhamento de camadas de material de alto  $k$  e de  $\text{SiO}_2$ , temos que a EOT será dada pela Equação (2) [9]:

$$EOT = t_{\text{SiO}_2} + \left( \frac{k_{\text{SiO}_2}}{k_{\text{alto-k}}} \right) \cdot t_{\text{alto-k}} \quad (2)$$

Caso os dois dielétricos empilhados sejam materiais de alto k, a EOT será dada pela Equação (3) [9]:

$$EOT = \left( \frac{k_{SiO_2}}{k_{alto-k1}} \right) \cdot t_{alto-k1} + \left( \frac{k_{SiO_2}}{k_{alto-k2}} \right) \cdot t_{alto-k2} \quad (3)$$

sendo  $k_{alto-k1}$  e  $k_{alto-k2}$  as constantes dielétricas dos materiais empilhados.

O aumento da espessura física do dielétrico de porta obtido pelo uso de materiais de alto k reduz significativamente a corrente de tunelamento, garantindo a continuidade do escalamento com o conseqüente aumento na densidade de dispositivos e melhoria do desempenho.

Óxidos metálicos como  $Ta_2O_5$ , AlN,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$  possuem elevado valor de constante dielétrica (entre 9,5 e 100) o que os torna fortes candidatos à substituição do  $SiO_2$  (de constante dielétrica 3,9). Entretanto, algumas características são necessárias a um bom dielétrico de porta:

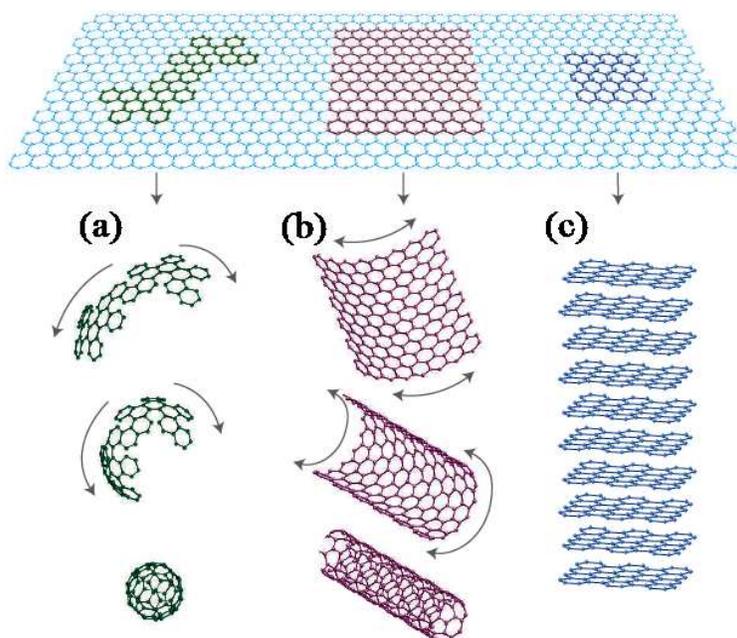
- Ser termicamente estável.
- Ser preferencialmente amorfo, de modo a evitar correntes através dos contornos de grãos característicos de materiais policristalinos.
- O material deve manter-se amorfo após todo o processo de integração.
- Apresentar uma alta barreira de potencial para elétrons e lacunas.
- Resistir a altos campos elétricos sem que ocorra ruptura.
- Boa qualidade de interface, com baixa densidade de estados.
- Oferecer boa barreira contra difusão de dopantes.
- Ser compatível com a tecnologia disponível.

## Novos materiais para dispositivos em nanoescala

Como a indústria de semicondutores está se aproximando do limite de desempenho da tecnologia tradicional dominada pelo silício, existe uma procura constante por novos materiais, cujas propriedades possam ser controladas por campo elétrico.

Importantes exemplos de tais materiais são condutores orgânicos (grafeno e nanotubos de carbono). Tem-se buscado ainda estender o uso de efeito de campo para metais, ou seja, desenvolver transistores metálicos que poderiam ser escalados para tamanhos menores, que consumiriam menos energia e operariam em frequências maiores que a dos dispositivos semicondutores tradicionais. Entretanto, isto requer filmes metálicos finos, tais como nano fios, dado que o campo elétrico é limitado a distâncias extremamente curtas ( $< 1$  nm) e a concentração de portadores no corpo de metais é grande comparada com a carga de superfície que pode ser induzida pelo campo elétrico.

## Grafeno



**Figura 3 – Diferentes formas de materiais de carbono obtidas a partir do grafeno. (a) Estruturas 0D formando esferas de carbono (fullerenes), (b) enrolado em estruturas 1D formando nanotubos de carbono ou (c) empilhado em estruturas 3D formando folhas de grafite [10].**

Grafeno é o nome dado a uma folha de átomos de carbono organizados em forma de uma colméia bidimensional, que constitui o bloco construtivo básico de materiais em grafite com outras formas e dimensões mostradas na Figura 3. Ele pode ser arranjado em estruturas 0D formando moléculas esféricas de carbono (fullerenes), enrolado em estruturas 1D formando nanotubos de carbono ou empilhado em estruturas 3D formando folhas de grafite [10].

Em outubro de 2004 um grupo de físicos de matéria condensada obteve folhas de Grafeno e observaram o efeito do campo elétrico em suas amostras [11]. O novo material atraiu a atenção da comunidade de dispositivos eletrônicos e atualmente um número crescente de grupos estão fabricando transistores de Grafeno com sucesso [12-16]. Grandes fabricantes de *chips* têm intensas pesquisas com Grafeno e o plano estratégico da indústria de semicondutores – *International Technology Roadmap for Semiconductor* – considera o Grafeno entre os materiais candidatos à eletrônica pós-silício.

A teoria de escalamento considera que um FET com uma fina barreira e uma fina região controlada pela porta será robusto contra efeitos de canal curto para portas de comprimento muito pequeno [12]. A possibilidade de termos canais formados por uma única camada atômica representa a característica mais atrativa para o uso do grafeno em transistores de efeito de campo.

Algumas propriedades do Grafeno são relevantes para aplicação em eletrônica. Uma única camada de Grafeno é um material puramente bidimensional. Sua rede consiste de hexágonos regulares com um átomo de carbono em cada canto. Conforme representado no esquemático da Figura 4, o comprimento da ligação entre dois átomos de carbono adjacentes,  $L_b$ , é 0,142 nm e a constante de rede,  $a$ , é 0,246 nm [12].

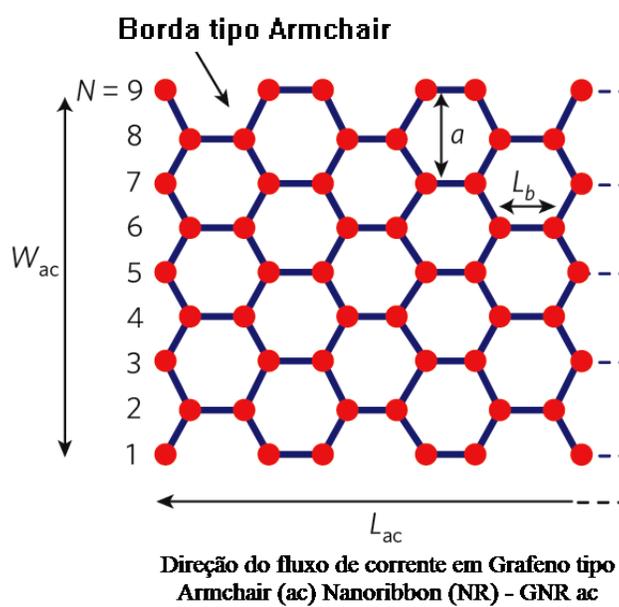


Figura 4 – Esquemático da rede de hexágonos característica do grafeno. Modificado de [12].

## Banda proibida

Folhas de Grafeno de grande área são semi-metais, ou seja, não existe banda proibida. Suas bandas de valência e condução, mostradas na Figura 5 (i) têm forma de cone. Os máximos da banda de valência e os mínimos da banda de condução ocorrem no mesmo ponto K, o seja, o Grafeno tem transição direta entre bandas.

Dispositivos com canais constituídos de grafenos de grande área não podem ser chaveados para o estado desligado (estado *off*) e, portanto não são adequados para aplicações lógicas. Entretanto, a estrutura de bandas do grafeno pode ser modificada, sendo possível abrir uma banda proibida de três modos: restringindo o grafeno de grande área em uma dimensão para formar grafenos denominados *nanoribbons*, polarizando grafenos bicamada, e tensionando o grafeno [12]. As estruturas de bandas modificadas estão mostradas nas Figura 5 (ii, iii e iv).

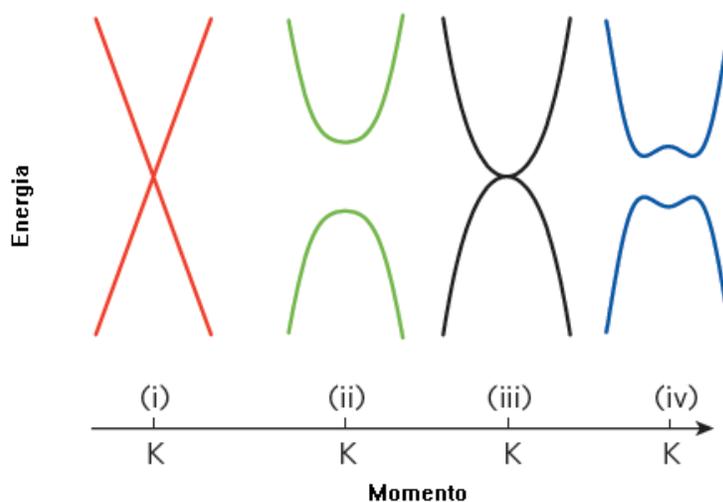


Figura 5 – Estrutura de bandas do grafeno. (i) Grafeno de grande área, (ii) Grafeno *nanoribbons*, (iii) Grafeno bicamada sem polarização, e (iv) Grafeno bicamada com um campo elétrico perpendicular aplicado. Modificado de [12].

## Mobilidade

A vantagem mais conhecida do grafeno é a alta mobilidade de portadores a temperatura ambiente. Estruturas MOS baseadas em grafeno têm demonstrado mobilidades da ordem de  $23.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [12].

A alta mobilidade mencionada refere-se ao grafeno de grande área que não possui banda proibida. Uma tendência geral para semicondutores convencionais é que a mobilidade dos elétrons diminua com o aumento da largura da banda proibida, e uma tendência similar é esperada para nanotubos de carbono e grafeno unidimensional (*nanoribbons*). Isto significa que a mobilidade em grafenos unidimensionais com uma banda proibida similar a do silício (1,1 eV) pode ser menor que no corpo do silício e não maior que a mobilidade no canal de silício de um dispositivo MOS convencional. Embora a alta mobilidade oferecida pelo grafeno possa aumentar a velocidade dos dispositivos, a dificuldade de chaveá-los para o estado *off* elimina a principal vantagem da configuração CMOS, ou seja, seu baixo consumo de potência estática [12].

### **Estado da arte de transistores de grafeno**

MOSFET's com porta superior baseados em grafenos têm sido fabricados usando-se grafeno crescido sobre metais como níquel e cobre, e os dielétricos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e HfO<sub>2</sub>. O canal destes transistores utiliza grafeno de grande área que não possuem banda proibida. Conseqüentemente, estes dispositivos não podem ser chaveados para o estado *off*.

Recentemente MOSFET's baseados em grafeno de grande área têm sido fabricados com frequência de corte da ordem de gigahertz. O transistor de grafeno mais rápido atualmente é um MOSFET com porta de 240 nm que apresenta uma frequência de corte ( $f_T$ ) de 100 GHz, maior que a frequência de corte dos melhores MOSFET's em silício com comprimento de porta ( $L$ ) similar [12].

A Figura 6 mostra a frequência de corte de diversos dispositivos incluindo MOSFET's baseados em grafeno, em nanotubos de carbono, e vários FET's de radiofrequência. O dispositivo baseado em nanotubo de carbono (CNTFET) mais rápido tem  $L=300$  nm e uma  $f_T=80$  GHz, enquanto que entre os MOSFET's baseados em grafeno o mais rápido tem  $L=240$  nm e  $f_T=100$  GHz. Em FET's de radiofrequência convencionais com  $L$  maior que  $0,2 \mu\text{m}$ , o valor da  $f_T$  para cada tipo de transistor varia diretamente com o parâmetro  $L^{-1}$  e aumenta com a mobilidade. MOSFET's em silício apresentam mobilidade da ordem de  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , pHEMT's em GaAs em torno de  $6.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , e HEMT's

em InP e mHEMT's em GaAs maior que  $10.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Porém, para pequenas larguras de porta a mobilidade se torna menos importante para a velocidade do transistor e a influência danosa das resistências parasitas e dos efeitos de canal curto aumentam. FET's baseados em nanotubos de carbono e em grafeno são mais lentos que os melhores FET's de radiofrequência convencionais, mas recentemente têm alcançado os melhores MOSFET's de silício com comprimento de porta acima de 200 nm e se aproximando do desempenho dos pHEMT's de GaAs [12].

Embora a baixa relação *on-off* torne inviável o uso de transistores de grafeno de grande área em dispositivos lógicos, para aplicações de radiofrequência, onde não é necessário chavear os dispositivos para a condição *off*, eles são promissores candidatos devido à alta mobilidade dos portadores. Entretanto, a ausência da saturação da corrente de dreno limitará o desempenho em radiofrequência.

Uma maneira de aumentar a banda proibida no grafeno para utilizá-lo em aplicações lógicas é utilizar grafenos *nanoribbons*. MOSFET's com grafenos *nanoribbons* de largura menor que 5 nm, apresentam relação *on-off* da ordem de  $10^6$  [13, 14].

As menores resistências de contato metal-grafeno estão na faixa de 500-1.000  $\Omega\cdot\text{cm}$ , o que é aproximadamente dez vezes a resistência de contato de MOSFET's de silício e de HEMT's III-V [12].

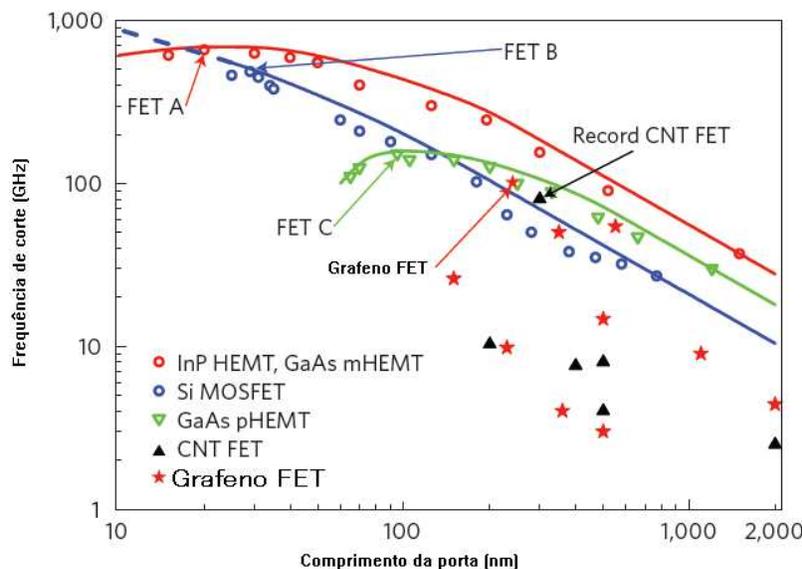


Figura 6 – Comparação da frequência de corte para diferentes FET's. A (InP HEMT E GaAs mHEMT), B (Si MOSFET) e C (GaAs pHEMT). Modificado de [12].

## Nanotubos de Carbono (CNT)

Dispositivos baseados em nanotubos de carbono são de grande interesse em nanotecnologia por oferecer uma combinação de características como: pequeno tamanho, alta mobilidade, grande densidade de corrente, baixa capacitância intrínseca e uma alta frequência de corte. As pesquisas em andamento buscam substituir dispositivos CMOS digitais em silício por dispositivos baseados em nanotubos de carbono, estendendo, como consequência, a lei de Moore. Porém, a aplicação mais realística no momento está relacionada com dispositivos analógicos de radiofrequência de alto desempenho. FET's baseados em nanotubos de carbono (CNTFET's) podem, em princípio, operar em frequências da ordem de terahertz (THz) [17].

No escalamento das dimensões de um transistor para aumentar a densidade de empacotamento em um *chip*, duas dimensões são mais críticas: o comprimento do canal ( $L$ , distância entre fonte e dreno) e o comprimento dos contatos ( $L_c$ , comprimento dos contatos de fonte e dreno). Se CNTFET's serão aplicados em tecnologias futuras, todas as limitações de desempenho associadas com o escalamento destas dimensões devem ser conhecidas [18].

Contudo, antes da implantação prática dos CNTFET's, alguns aspectos precisam ser resolvidos como: a grande resistência de contato metal-nanotubo e a estrutura dos dispositivos com canal de nanotubo de carbono [18].

Dependendo da forma como os nanotubos são alinhados podem ser obtidos diferentes resultados estruturais e de resistência de contato. Por esta razão, várias técnicas têm sido estudadas para resolver o problema do alinhamento de nanotubos. As duas principais técnicas são crescimento *in situ* e deposição a partir de uma solução.

### Crescimento *in situ* por deposição química em fase vapor (CVD)

O método mais utilizado para crescimento de nanotubos de carbono de parede única sobre um substrato tem sido o CVD. Um substrato contendo partículas metálicas catalisadoras é colocado no interior de um forno em temperatura superior a 900 °C, com um fluxo de gás contendo carbono e gás hidrogênio. Neste ambiente, nanotubos de carbono

crecerão a partir das partículas catalisadoras, com um diâmetro que está relacionado com o tamanho das partículas. Para alinhar os nanotubos de carbono durante o crescimento, diferentes métodos são usados como aplicação de campo elétrico e fluxo de gás.

Nanotubos crescidos por CVD com gás metano resultam tipicamente em uma mistura com dois terços de nanotubos semicondutores e um terço de nanotubos metálicos. A presença de nanotubos metálicos em paralelo com nanotubos semicondutores degrada o desempenho dos dispositivos, especialmente a relação *on/off* e a resistência de saída [17].

### **Deposição a partir de uma solução**

CNTFET's também podem ser feitos utilizando-se a técnica de deposição a partir de uma solução. Uma variedade de técnicas está sendo desenvolvida para selecionar os nanotubos de carbono produzidos como: seleção química, seleção cromatográfica e separação eletroforetica. Usando estas técnicas, ou uma combinação delas, no futuro próximo será possível preparar uma solução de nanotubos na qual todos os nanotubos tenham o mesmo comprimento, a mesma direção na qual uma hipotética folha de grafeno seria enrolada para formar o nanotubo, mesmo diâmetro e mesmo tipo, metálico ou semicondutor [19].

Quando se classificam nanotubos para aplicação em eletrônica os principais desafios são: a economia do processo, a habilidade para escolher nanotubos com grandes diâmetros ( $>1,5$  nm) e a habilidade para escolher nanotubos suficientemente longos (idealmente  $> 1$   $\mu\text{m}$ ), de modo que o comprimento seja maior que o espaçamento entre fonte e dreno. Uma vez resolvidos esses desafios, os desafios remanescentes serão depositar e organizar os nanotubos em uma matriz e entender como surfactantes residuais influenciam as propriedades eletrônicas da matriz.

Nanotubos podem ser alinhados entre dois eletrodos proximamente espaçados por dielectroforese, usando-se campo elétrico ac. Uma desvantagem deste processo é a tendência de acumular preferencialmente nanotubos metálicos devido à sua maior polarizabilidade comparada com nanotubos semicondutores. Outro desafio é ajustar o

processo para produzir lâminas em escala e combater a tendência dos nanotubos em formar aglomerados durante a deposição [17].

## Estado da arte em CNTFET's

O desempenho em frequência tem aumentado nos últimos anos. CNTFET's com um único nanotubo estão alcançando frequências superiores a 52 MHz em um oscilador em anel multiestágio, enquanto que CNTFET's com matrizes de nanotubos mostram frequência de corte superior a 10 GHz. O comprimento máximo dos nanotubos tem aumentado. O próximo desafio no caminho para altas frequências é aumentar a densidade de nanotubos e a percentagem de nanotubos semicondutores [17].

As maiores frequências são apresentadas por dispositivos baseados em nanotubos crescidos por CVD sobre quartzo, com aproximadamente dois terços de nanotubos semicondutores, um terço de nanotubos metálicos e densidade de 5 tubos  $\mu\text{m}^{-1}$ , ou a partir de amostras que são predominantemente (90-95%) metálicas, mas que tenham sido depositadas com densidades maiores usando dieletroforese. Ambos dispositivos alcançaram frequência de corte de  $\sim 10$  GHz com comprimento de porta  $\sim 3$   $\mu\text{m}$ , indicando que se a fração de nanotubos semicondutores ou a densidade pode ser aumentada, a frequência de corte pode também ser substancialmente aumentada [17].

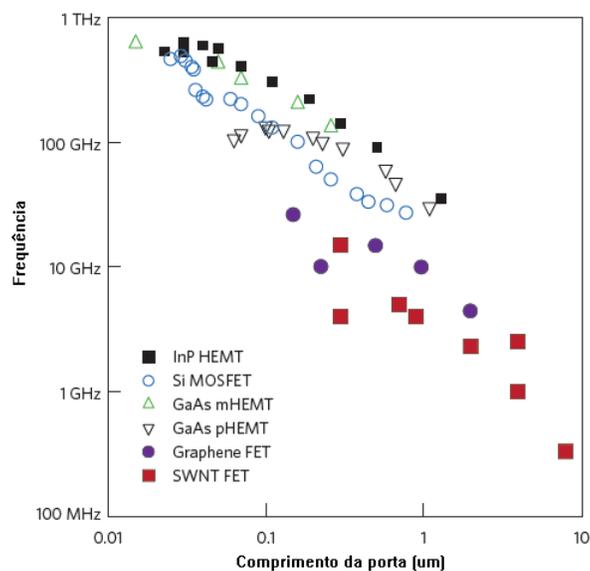


Figura 7 - Performance em frequência de diferentes materiais. Modificado de [17].

Na Figura 7 comparam-se os nanotubos com outros materiais, representando-se a frequência de corte versus comprimento do canal para nanotubos, grafenos e vários semicondutores [17].

## Sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET's

Atualmente, a medida de parâmetros químicos e bioquímicos tem se tornado muito importante em diferentes campos de aplicação como diagnóstico médico, farmacologia, meio ambiente, agricultura, e indústria alimentícia [20-23]. Um sensor de potencial de hidrogeniônio (pH), para medidas neurofisiológicas, baseado em Transistor de Efeito de Campo Sensível a Íons (ISFET), foi apresentado pela primeira vez por Bergveld (1970) [24]. No ano de 2004 foram publicados trabalhos propondo o encapsulamento de ISFET's em cateteres para monitoramento do pH *in-vivo*, bem como foi desenvolvido um sensor baseado em ISFET para detecção da atividade da bactéria *Lactobacillus Acidophilus* [25].

ISFET's são transistores de efeito de campo que utilizam filmes sensíveis como eletrodo de porta. O esquemático da Figura 8 (a) representa um FET canal n e com eletrodo de porta metálico. A transformação do FET em ISFET é mostrada na Figura 8 (b), onde substitui-se o eletrodo metálico da porta pelo conjunto eletrólito (solução sob análise ou analito) e eletrodo de referência [26]. Entretanto, a modificação do FET deve produzir transdutores sensíveis com alta qualidade elétrica, ou seja, alta transcondutância ( $g_m$ ), alta relação  $I_{on}/I_{off}$ , bem como tensão de *threshold* ( $V_{th}$ ) e *subthreshold swing* ( $S_t$ ) adequados à aplicação em circuitos eletrônicos [27]. Possibilita-se assim a integração do transdutor com circuitos de condicionamento e, como consequência, uma análise completamente eletrônica, rápida, em miniatura, robusta e de baixo custo [28]. Diferentes filmes sensíveis a íons hidrogênio são usados, como por exemplo,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ , e  $TiO_2$  [24, 29]. Estes filmes sensíveis são preparados usando-se diferentes técnicas como *sputtering*, sol-gel e evaporação térmica [30-33].

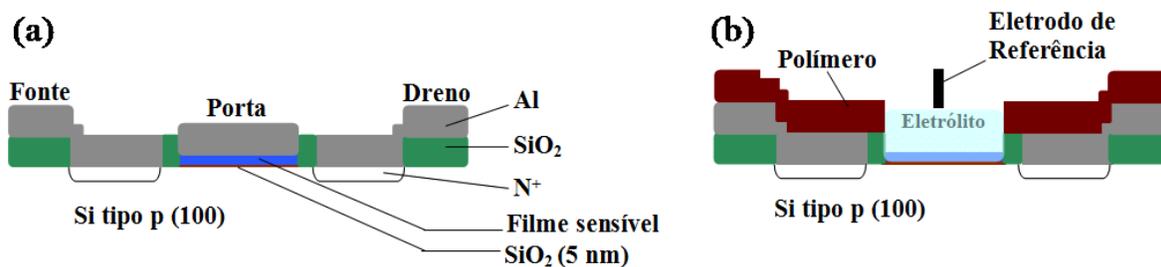


Figura 8 – Esquemático da seção transversal dos dispositivos (a) FET, e (b) ISFET.

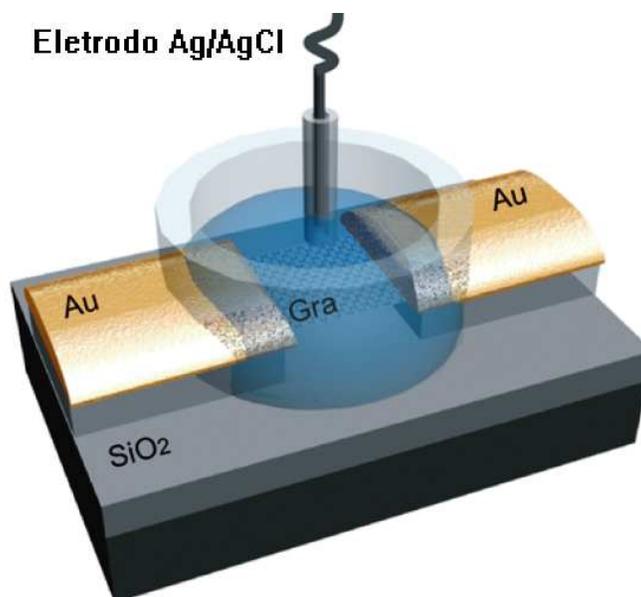
## Sensores químicos/bioquímicos baseados em nanotubos de carbono e grafeno

Materiais constituídos de carbono possuem excelentes propriedades relativas à adsorção de moléculas. Em nanotubos de carbono e em grafeno, por apresentarem uma grande relação área/volume e excepcional mobilidade de portadores, uma grande sensibilidade pode ser obtida, permitindo a detecção de analitos em baixas concentrações.

Na busca pela maximização da sensibilidade dos transdutores, estudos recentes estão sendo focados em ISFET's baseados em nanoestruturas como grafeno, nanotubo de carbono e nanofios. A alta relação área/volume das nanoestruturas possibilita uma alta sensibilidade. Neste sentido, Zengguang Cheng *et al.* (2010) propôs um sensor de pH com FET baseado em grafeno (GraFET's); Raquel A. Villamizar *et al.* (2008) desenvolveu um sensor para detecção de salmonela com FET's baseados em nanotubos de carbono (CNTFET's); e O. Knopfmacher *et al.* (2010) conseguiu ultrapassar o limite de Nernst (59 mV/pH) utilizando um sensor de pH com FET's baseados em nanofios de silício (NWFET's) [34-36].

Sensores químicos/bioquímicos baseados em nanoestruturas utilizam nanotubos de carbono e grafeno como bloco construtivo do canal dos FET's. A densidade de portadores no canal é modulada por um potencial eletrostático que pode ser aplicado através de um eletrodo de porta posicionado sob o canal e/ou através de um potencial eletrostático aplicado a um líquido condutivo que contenha o analito (Figura 9). Sensores baseados em nanotubos de carbono e grafeno são capazes de detectar pequenas concentrações de moléculas em meio aquoso e gasoso, podendo ser aplicados em atividades de monitoramento ambiental, controle de processos químicos, missões espaciais e de

segurança, e em aplicações médicas e de agropecuária. Por exemplo, o monitoramento do pH é de fundamental importância no monitoramento ambiental, no controle de processos químicos e em aplicações médicas; a detecção de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  é importante no monitoramento da poluição resultante da combustão ou da emissão automotiva; e a detecção de  $\text{NH}_3$  é extremamente necessária em atividades de avicultura.



**Figura 9 – Representação esquemática de um sensor químico que utiliza uma folha de grafeno como elemento sensor [34].**

Exemplos de aplicação de nanoestruturas de carbono em sensores químicos e bioquímicos são mostrados na Figura 10 e Figura 11. Os resultados foram obtidos por Yasuhide Ohno e seus colaboradores [37]. A Figura 10 (a) mostra a variação da condutância em função da tensão aplicada à porta superior de um GraFET. Foram utilizados eletrólitos com pH variando de 4,0 a 7,8. O aumento do valor do pH desloca o ponto de Dirac do GraFET na direção positiva da tensão de porta. Em (b) mostra-se a condutância ao longo do tempo para diferentes valores de pH. A cada dez minutos o pH do eletrólito é aumentado, observando-se como consequência o aumento da condutância. Mostra-se em (c) que o deslocamento do ponto de Dirac observado em (a) é linear na faixa de pH considerada. A variação da condutância está relacionada com a adsorção de íons hidroxila na superfície da nanoestrutura mantida em contato com o eletrólito.

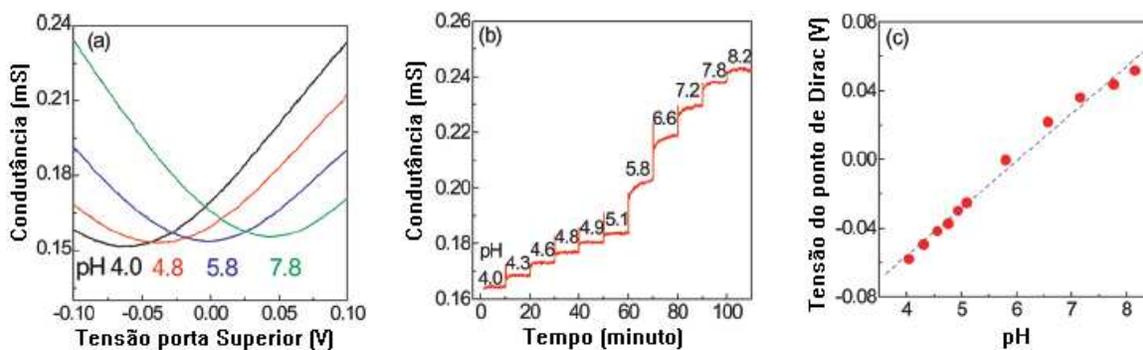


Figura 10 – (a) Condutância versus tensão aplicada à porta superior de GraFET para eletrólitos de pH 4,0, 4,8, 5,8 e 7,8. (b) Condutância versus tempo com pH variando de 4,0 a 8,2. (c) Tensão da porta superior no ponto de Dirac versus pH. Modificado de [37].

A detecção de biomoléculas é demonstrada na Figura 11. Foi utilizada uma solução contendo soro de albumina bovina (BSA) cujas moléculas são carregadas negativamente. Em (a) mostra-se a mudança da condutância do GraFET decorrente da adsorção de moléculas de BSA na superfície da nanoestrutura. A variação da condutância em função da concentração de BSA é mostrada em (b) e (c).

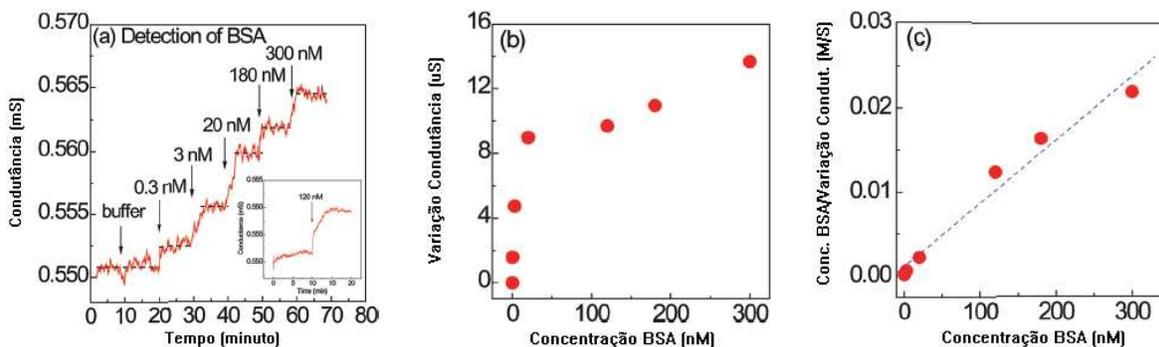


Figura 11 – (a) Condutância versus tempo para diferentes concentrações de BSA. (b) Variação da condutância versus concentração de BSA. (c) Concentração de BSA por variação de condutância versus concentração de BSA. Modificado de [37].

## Organização da tese

Esta tese foi dividida em três capítulos e sete anexos.

O capítulo 1 apresenta, em detalhes, as etapas dos processos de deposição e caracterização dos filmes finos, de deposição planar de nanoestruturas, de fabricação dos sensores baseados em ISFET, e de fabricação de FET's baseados em nanoestruturas.

No capítulo 2 são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos filmes finos desenvolvidos, bem como dos dispositivos fabricados.

O capítulo 3 apresenta as conclusões e as perspectivas futuras do trabalho.

No Anexo A descreve-se a técnica de fotolitografia empregada na fabricação dos dispositivos.

No Anexo B apresenta-se, resumidamente, uma descrição dos conjuntos de máscaras empregadas na fabricação dos dispositivos (capacitores MIS, ISFET's, GraFET's e CNTFET's). Os conjuntos de máscaras dos capacitores MIS e ISFET's são apenas referenciados, pois já foram descritos em trabalho anterior [3]. Entretanto, o conjunto de máscaras usado na fabricação dos dispositivos baseados em nanoestruturas (GraFET's e CNTFET's) é descrito mais detalhadamente, por ter sido projetado e fabricado durante a execução do trabalho.

No Anexo C descreve-se a técnica de oxidação térmica em forno convencional empregada na fabricação dos dispositivos.

No Anexo D descreve-se a técnica de deposição química em fase vapor empregada na fabricação dos dispositivos.

No Anexo E descreve-se a técnica de deposição por *sputtering* empregada na fabricação dos dispositivos.

No Anexo F descreve-se a técnica de dieletroforese utilizada na deposição de folhas de grafeno e nanotubos de carbono em dispositivos baseados em nanoestruturas.

Por fim, no Anexo G apresentam-se os trabalhos afins publicados.



# 1 – Processos de fabricação

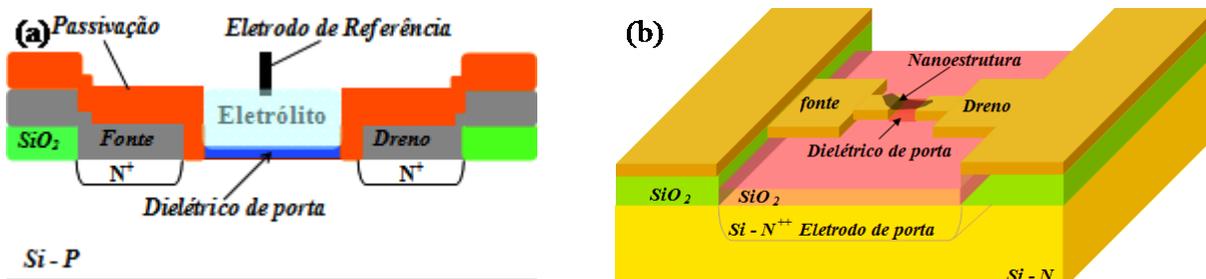


Figura 12 – Esquemático dos dispositivos. (a) ISFET e (b) FET com bloco construtivo do canal formado nanoestruturas de carbono.

## 1.1 Descrição geral dos dispositivos

As Figura 12 (a) e (b) mostram a representação esquemática dos dispositivos estudados. Em (a) temos uma estrutura padrão CMOS que permite a detecção completamente eletrônica, porém com sensibilidade limitada, enquanto que em (b) temos um FET com elemento funcional constituído de nanoestruturas de carbono, cuja grande relação área/volume pode permitir a construção de dispositivos com elevada sensibilidade.

Os ISFET's são fabricados utilizando-se um processo nMOS padrão, seguido de um pós-processamento para remoção do eletrodo metálico de porta e construção da camada de passivação [3]. Filmes finos dos materiais de alto k são empilhados sobre uma fina camada de SiO<sub>2</sub> formando o dielétrico de porta, e como consequência, a região dos sensores onde as espécies a serem detectadas serão adsorvidas (área sensível), enquanto que os filmes de Al são usados para construir os eletrodos de fonte, dreno e substrato.

A fabricação dos FET's com bloco construtivo formado por nanoestruturas (grafeno e nanotubos de carbono) não segue um procedimento padrão. Exige, portanto, o desenvolvimento de métodos que permitem a construção de estruturas com dimensões submicrométricas por processo de fotolitografia, bem como, a deposição das nanoestruturas alinhadas com os eletrodos de fonte e dreno e posicionadas sobre o dielétrico de porta. Nestes dispositivos, os materiais de alto k também foram utilizados como dielétrico de porta, e os eletrodos de fonte, dreno e porta foram construídos com filme fino de TaN, um material refratário que permite o tratamento térmico dos contatos metal-nanoestrutura em temperaturas

elevadas. Os procedimentos empregados para a obtenção e caracterização dos filmes dielétricos sensíveis de alto  $k$  e dos filmes metálicos, os métodos de fabricação e de deposição de nanoestruturas, bem como as técnicas utilizadas na caracterização dos dispositivos, serão apresentadas a seguir.

## 1.2 Obtenção e caracterização de filmes finos dielétricos sensíveis e de alto- $k$

Os filmes de nitreto de silício, nitreto de alumínio, óxido de titânio e óxido de tântalo foram depositados utilizando as técnicas de deposição química em fase vapor – LPCVD, em temperatura elevada (filmes de  $\text{SiN}_x$ ), *sputtering* dc em temperatura ambiente (filmes de  $\text{AlN}$  e  $\text{TiO}_x$ ), e oxidação térmica rápida – RTO (Filmes de  $\text{TaO}_x$ ). Na caracterização foram utilizadas diferentes técnicas para extrair parâmetros físicos, óticos, morfológicos, estruturais e a composição química. As propriedades elétricas foram obtidas realizando-se medidas do tipo capacitância versus tensão – C-V e corrente versus tensão – I-V.

### 1.2.1 Nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ )

Filmes de  $\text{SiN}_x$ , depositados por LPCVD (Anexo D), são usados como material sensível em sensores químicos e bioquímicos miniaturizados baseados em ISFET's. Tais dispositivos, quando submetidos a modificações da superfície do filme sensível, podem apresentar diferentes aplicações; por exemplo, em biosensores para detectar a interação anticorpo-antígeno [21, 22]. Estudos *in-vivo* classificam o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como um material biocompatível [38].

De acordo com o fluxograma da Figura 13, a camada empilhada foi formada utilizando substratos de silício tipo p, orientação (100) e resistividade 1-10  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Um filme de  $\text{SiO}_2$ , com espessura de 10 nm, foi crescido termicamente em um forno convencional a 1000  $^\circ\text{C}$  por 2 minutos (Anexo C), em uma atmosfera de oxigênio de alta pureza. Posteriormente, a camada de  $\text{SiN}_x$ , a membrana sensível, foi depositada por LPCVD em uma mistura dos gases diclorosilana e amônia ( $\text{SiCl}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ ) a uma temperatura de 740  $^\circ\text{C}$ . As pressões de base e de trabalho da câmara foram 10 mTorr e 0,57 Torr, respectivamente. O fluxo de  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$  foi

fixado em 23 sccm, enquanto que o fluxo de  $\text{NH}_3$  foi 60 sccm. Os parâmetros de deposição estão resumidos na Tabela 1.

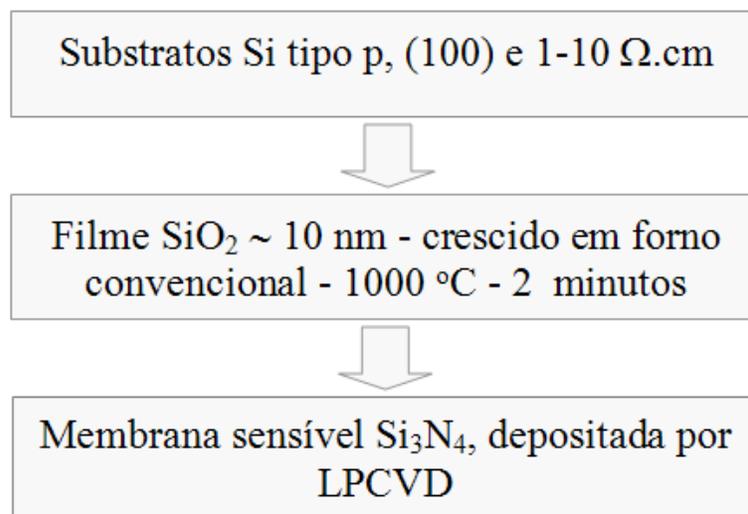


Figura 13 – Fluxograma de formação da camada empilhada  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ .

Os filmes de  $\text{SiN}_x$  foram caracterizados fisicamente por diferentes técnicas. As ligações químicas presentes nas amostras foram analisadas por espectrometria de absorção de infravermelho, utilizando-se um espectrômetro do tipo FTIR, *Fourier Transform Infra-Red* (marca Digilab, modelo Digilab-BIO-RAD FTS-4000, Holliston, USA). Aspectos morfológicos da superfície como rugosidade média e rugosidade média quadrática, foram obtidos utilizando-se um microscópio de força atômica – AFM (marca NT-MDT, modelo NTEGRA, Moscou, Rússia). As espessuras e os índices de refração dos filmes foram obtidos por elipsometria utilizando-se um elipsômetro (marca Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2, Denville, USA) com fonte de laser He-Ne de comprimento de onda  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  e de ângulo de incidência  $70^\circ$ .

Tabela 1 – Parâmetros de deposição dos filmes de  $\text{SiN}_x$

Fluxo de $\text{SiCl}_2\text{H}_2$	23 sccm
Fluxo de $\text{NH}_3$	60 sccm
Temperatura do substrato	740 °C
Pressão de base	10 mTorr
Pressão de trabalho	0,57 torr
Taxa de deposição	27 Å/min

Para estudar as propriedades elétricas e sensoras da camada empilhada ( $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ ) foram fabricados MISFET's e ISFET's. As curvas características  $I_{\text{DS}} \times V_{\text{DS}}$ ,  $I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}$ ,  $g_m \times$

$V_{GS}$ ,  $\log I_{DS} \times V_{GS}$  e  $I_{DS} \times \text{tempo}$  dos dispositivos foram extraídas utilizando-se um analisador de parâmetros semicondutores (Keithley, modelo 4200-SCS, Cleveland, Ohio, USA) e uma estação de ponteiros equipada com sistema óptico e mecanismo de posicionamento (Micromanipulator, modelo 450PM-A, Carson City, USA). A tensão de porta foi aplicada ao eletrodo de alumínio dos MISFET's e através de um pseudo-eletrodo de referência de ouro [26] nos ISFET's.

### 1.2.2 Nitreto de alumínio

Filmes de nitreto de alumínio (AlN), um componente III-V, tem um modelo de banda simétrico com uma larga banda proibida (6,2 eV), um índice de refração com valor em torno de 2,15, uma faixa de tensão de ruptura de 4-9 MV.cm<sup>-1</sup>, propriedades piezoelétricas, alta estabilidade química, boa condutividade térmica ( $k=0,31-1,4$  W/cmK) e um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do silício. Estas propriedades tornam o AlN um material usado em muitas aplicações como a passivação de semicondutores, ressoadores de filmes finos (TFR), dispositivos ópticos acústicos (AO), dispositivos de ondas acústicas de superfície (SAW), dispositivos micro-eletromecânicos, dispositivos sensores de pH e dispositivos metal isolante semicondutor (MIS) [39-43]. Além disto, o AlN é um dos nitretos emissores de luz azul e ultravioleta, o que dá a ele vantagens sobre outros dielétricos *high-k*.

A obtenção de estruturas MIS com qualidade aceitável abre a possibilidade da integração de nitretos emissores de luz com microeletrônica baseada em silício. Dentre as diferentes técnicas utilizadas na deposição de filmes de AlN, o processo de deposição por *sputtering magnetron* reativo dc é atrativo devido à combinação de muitas vantagens como compatibilidade com processos de microeletrônica, deposição em baixa temperatura, método de baixo custo e possibilidade de ajuste fino das características do material [44, 45].

A formação da camada empilhada AlN/SiO<sub>2</sub> segue o fluxograma da Figura 14. Utilizando substratos de silício tipo p, orientação (100) e resistividade 1-10  $\Omega$ .cm, um filme de SiO<sub>2</sub> foi crescido termicamente usando o procedimento descrito no item 1.2.1. Posteriormente, o filme de AlN foi depositado pela técnica de *sputtering magnetron* reativo dc (Anexo E) em um sistema marca Ulvac, modelo MCH-9000. Foi utilizado um alvo de Al com 99,99% de pureza e uma atmosfera composta pela mistura dos gases nitrogênio e argônio, ambos de alta

pureza ( $N_2$  6N e Ar 5N). O gás Ar produz os íons de bombardeamento, enquanto que o gás  $N_2$  fornece os íons reativos. As principais características do sistema sputtering são: pré-câmara, magnetron resfriado a água, alvo com 250 mm de diâmetro, distância alvo substrato de 55 mm e modo de descarga por potência constante.

Inicialmente o alvo é submetido a um processo de *sputtering* em Ar por 5 minutos para remover contaminações residuais de sua superfície; o fluxo de Ar foi fixado em 80 sccm, enquanto que o fluxo de  $N_2$  foi de 30 sccm; a potência de descarga foi fixada em 500 W; as pressões de base e de trabalho da câmara foram  $2 \times 10^{-6}$  Pa e  $3 \times 10^{-3}$  Pa, respectivamente; a espessura do filme depositado foi de 30 nm. Estas condições de processo foram definidas após a caracterização física e elétrica de filmes obtidos em diferentes condições de deposição [46]. Buscou-se obter filmes com baixa rugosidade superficial, alto grau de orientação no eixo-c (002), índice de refração compatível com filmes de AlN poli-cristalinos (entre 2,0 e 2,2) [47] e características adequadas para aplicação em dispositivos eletrônicos [48]. Os parâmetros de deposição estão resumidos na Tabela 2.

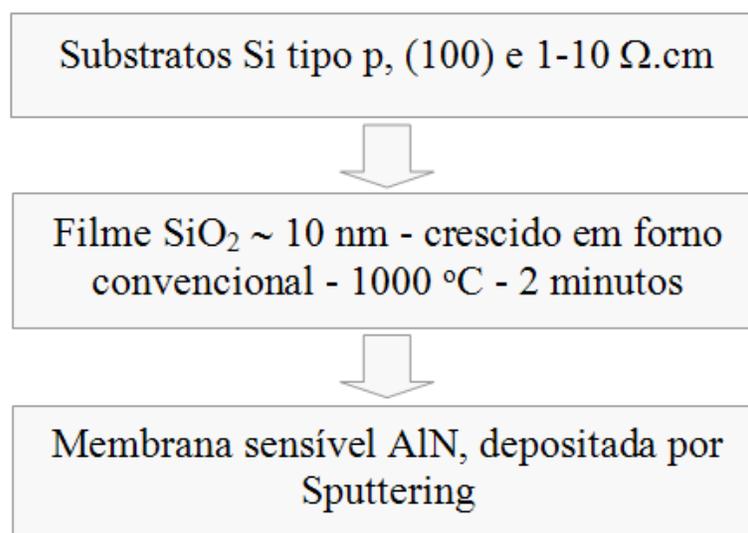


Figura 14 – Fluxograma de formação da camada empilhada AlN/SiO<sub>2</sub>.

Os filmes de AlN foram caracterizados fisicamente pelas as técnicas de espectrometria de absorção de infravermelho, microscopia de força atômica, elipsometria e difração de raio-X – XRD (difratômetro marca Philips, modelo X’Pert, radiação  $CuK\alpha$ ,

$\lambda=0,154060$  nm, velocidade de  $0,04$   $\theta$ /segundo, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA e  $2\theta$  na faixa de 20 a 60 graus).

**Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos filmes de AlN**

Fluxo de Ar	80 sccm
Fluxo de N <sub>2</sub>	30 sccm
Temperatura do substrato	Temperatura ambiente
Potência de descarga	500 W
Distância alvo-substrato	55 mm
Taxa de deposição	6 Å/segundos
Espessura do filme	30 nm
Características do alvo	Pureza 99,99% e 250 mm de diâmetro

As características elétricas e sensoras da camada empilhada (AlN/SiO<sub>2</sub>) foram obtidas dos parâmetros extraídos de MISFET's e ISFET's fabricados. Características de capacitância versus tensão (C-V) de alta frequência foram obtidas utilizando um analisador de parâmetros semicondutores marca HP, modelo 4145, e um capacitômetro marca Keithley, modelo 590.

### 1.2.3 Óxido de tântalo

Filmes finos de TaO<sub>x</sub> são usados em diversos campos como: capacitores, isolantes de porta em dispositivos MIS, e camadas ópticas e anti-refletivas. Filmes de TaO<sub>x</sub> apresentam alta constante dielétrica, alto índice de refração, estabilidade térmica e química, e compatibilidade com processos de microeletrônica. Sensores baseados em ISFET's usando TaO<sub>x</sub> como material sensível ao pH exibem uma resposta quase ideal (59 mV/pH) a temperatura ambiente [29]. Existem diversos métodos para depositar filmes finos de TaO<sub>x</sub>, como LPCVD, PECVD, deposição por *sputtering* usando laser pulsado, *sputtering* reativo rf e evaporação por feixe de elétrons [49-52].

Na Figura 15 mostra-se o fluxograma de formação da camada empilhada TaO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>. Como substrato foram utilizadas lâminas de silício tipo p com orientação (100) e resistividade na faixa de 1-10  $\Omega$ .cm. Inicialmente, um filme de SiO<sub>2</sub> foi crescido através do procedimento descrito no item 1.2.1. Então, um filme de Ta com espessura de 10 nm foi depositado por *sputtering* magnetron reativo dc, utilizando um alvo de Ta com 99,95 % de pureza e diâmetro de 250 mm, em uma atmosfera de Ar de alta pureza, com distância alvo-

substrato de 55 mm, potência de descarga fixada em 500 W, fluxo de Ar de 80 sccm, e com pressões de base e de trabalho de  $2 \times 10^{-6}$  Pa e  $3 \times 10^{-3}$  Pa, respectivamente. As amostras não foram aquecidas e permaneceram a uma temperatura próxima a ambiente durante todo o processo. O filme de  $TaO_x$  foi formado oxidando-se o filme fino de Ta por dois minutos, em diferentes temperaturas, na faixa de 550-1100 °C, usando um sistema de processamento térmico rápido (RTP) marca JIPELEC, modelo JetFirst 150, em uma atmosfera saturada com oxigênio de alta pureza ( $O_2$  6N). A Tabela 3 mostra as temperaturas dos processos RTP executados para as diferentes amostras.

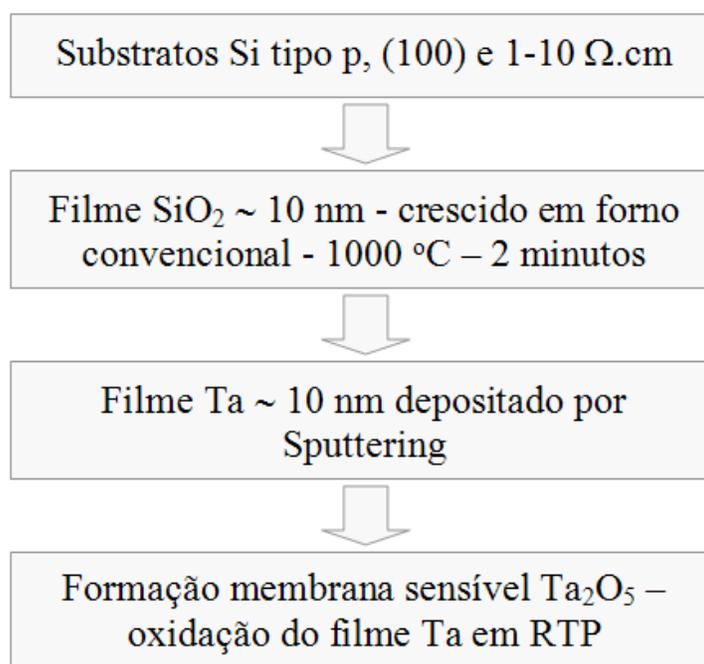


Figura 15 – Fluxograma de formação da camada empilhada  $TaO_x/SiO_2$ .

Tabela 3 – Temperaturas dos processos RTP utilizados na formação dos filmes de óxido de tântalo.

Amostras	Temperatura °C
5C e 6C	550
2D e 6D	650
2A e 6B	750
2C e 5D	800
6A	1100

Os filmes foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de espectrometria de absorção de infravermelho, microscopia de força atômica, elipsometria, difração de raios-X e espectroscopia por fotoelétron de raios-X – XPS para definir a composição e os estados químicos presentes.

As características elétricas da camada empilhada ( $\text{TaO}_x/\text{SiO}_2$ ) foram obtidas dos parâmetros extraídos de MISFET's fabricados, bem como, de medidas C-V de alta frequência realizadas em capacitores MIS com eletrodo circular de 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro, constituídos de filme de Al e definidos por fotolitografia.

### 1.2.4 Óxido de titânio

Filmes de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) depositados sobre substrato de silício têm sido utilizados como dielétrico de porta de alta constante dielétrica em dispositivos MIS. Filmes de  $\text{TiO}_2$  têm uma constante dielétrica em torno 80 e espessura do óxido equivalente abaixo de 2 nm; são transparentes a luz visível e termicamente estáveis; e podem ser depositados em temperatura ambiente. Como consequência, a transcondutância dos dispositivos é aumentada e pequenos valores de tensão de limiar são obtidos. Mais recentemente, devido à crescente necessidade de utilização de substratos termicamente sensíveis como polímeros e plásticos, tem se tornado importante o domínio de técnicas de deposição de filmes finos em substratos não aquecidos.

Os filmes foram obtidos conforme o fluxograma mostrado na Figura 16. Como substrato foram utilizadas lâminas de silício tipos p e n com orientação (100), e resistividade na faixa de 1 a 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Foram depositado pela técnica de *sputtering* magnetron reativo dc. Foi utilizado um alvo de Ti com 99,95% de pureza e uma atmosfera composta pela mistura dos gases oxigênio e argônio, ambos de alta pureza ( $\text{O}_2$  6N e Ar 5N). No processo, o gás Ar produz os íons de bombardeamento, enquanto que o gás  $\text{O}_2$  fornece os íons reativos. Inicialmente o alvo é submetido a um processo de *sputtering* em Ar por 5 minutos para remover contaminações residuais de sua superfície. Com o objetivo de aperfeiçoar as condições de deposição, a concentração de  $\text{O}_2$  na mistura de gases e a potência de descarga foram variadas, mantendo-se o fluxo de Ar constante em 65 sccm, constituindo nove

ambientes de deposição diferentes apresentados na Tabela 4. As pressões de base e de trabalho da câmara foram  $2 \times 10^{-6}$  Pa e  $5 \times 10^{-3}$  Pa, respectivamente.

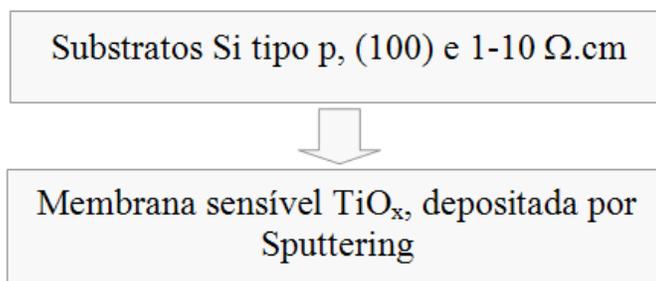


Figura 16 – Fluxograma de formação dos filmes de  $\text{TiO}_x$ .

Tabela 4 – Condições de deposição dos filmes de  $\text{TiO}_x$ .

Relação $\text{O}_2/\text{Ar}$		26 %	40 %	60 %
Potência de descarga	600 W	Amostra I	Amostra IV	Amostra VII
	800 W	Amostra II	Amostra V	Amostra VIII
	1000 W	Amostra III	Amostra VI	Amostra IX
Pressão de base		$2 \times 10^{-6}$ Pa		
Pressão de trabalho		$5 \times 10^{-3}$ Pa		
Fluxo Ar		65 sccm		
Temperatura do substrato		Temperatura ambiente		
Distância alvo-substrato		55 mm		
Tempo de deposição		15 minutos		
Características do alvo		99,95% de pureza e 250 mm de diâmetro		

Os filmes foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de espectrometria de absorção de infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica, elipsometria e perfilometria usando um perfilômetro marca Dektak e modelo 150.

As características elétricas foram obtidas dos parâmetros extraídos de MISFET's fabricados e através de medidas C-V de alta frequência realizadas em capacitores MIS.

### 1.3 Obtenção e caracterização de filmes finos condutores

Para construir os eletrodos e as linhas de interconexão dos dispositivos foram utilizados filmes metálicos de alumínio e nitreto de tântalo. Os filmes metálicos foram depositados por *sputtering* dc e caracterizados por diferentes técnicas.

### 1.3.1 Alumínio (Al)

Filme fino de Al é o material mais empregado na etapa de metalização em processos de micro-fabricação de dispositivos eletrônicos. O Al é adequado pela sua baixa resistividade e boa aderência aos filmes de SiO<sub>2</sub>. Entretanto, as principais desvantagens do Al em etapas de metalização são seu baixo ponto de fusão (~ 660 °C) e a baixa temperatura eutética da liga Al-Si (577 °C). Tais desvantagens restringem a máxima temperatura dos processos posteriores à deposição de uma camada de Al.

Os filmes de Al, com espessura de 500 nm, foram depositados por *sputtering magnetron* reativo dc, utilizando um alvo de Al com 99,99 % de pureza e diâmetro de 250 mm, em uma atmosfera de Ar de alta pureza, com distância alvo-substrato de 55 mm, potência de descarga de 1000 W, fluxo de Ar de 60 sccm, e com pressões de base e de trabalho de  $6 \times 10^{-6}$  Pa e  $4 \times 10^{-3}$  Pa, respectivamente. As amostras não foram aquecidas e permaneceram em temperatura próxima à ambiente durante todo o processo. Os parâmetros da deposição estão resumidos na Tabela 5.

Os filmes foram caracterizados por perfilometria, para determinar a espessura e a taxa de deposição. A resistência de folha  $R_s$  e a resistividade  $\rho$  foram medidas pela técnica de quatro pontas em um equipamento marca Jandel e modelo RM3. Os valores de  $R_s$  e  $\rho$  foram medidos para diferentes tempos de sinterização em forno convencional, a uma temperatura de 430 °C, em ambiente saturado com N<sub>2</sub> ultra puro e vapor d'água deionizada (água DI).

**Tabela 5 - Parâmetros de deposição dos filmes de Al.**

Pressão de base	$6 \times 10^{-6}$ Pa
Pressão de trabalho	$4 \times 10^{-3}$ Pa
Fluxo Ar	60 sccm
Taxa de deposição	830 Å/min
Potência de descarga	1000 W
Distância alvo-substrato	55 mm
Características do alvo	99,99 % de pureza e 250 mm de diâmetro

### 1.3.2 Nitreto de Tântalo (TaN)

O TaN é um material refratário quimicamente inerte. Filmes de TaN são utilizados como barreira de difusão entre o silício e camadas metálicas superiores de dispositivos eletrônicos, bem como em resistores de filmes finos, estáveis devido ao baixo coeficiente de

temperatura de sua resistividade. O alto ponto de fusão do TaN ( $\sim 3090$  °C) possibilita sua utilização na fabricação de dispositivos cujo processo exige a realização de etapas térmicas de altas temperaturas posteriores à metalização. A estabilidade química permite sua utilização em ambientes termicamente agressivos.

Os filmes de TaN foram depositados pela técnica de *sputtering magnetron* reativo de usando um alvo de Ta com 99,95 % de pureza, em uma atmosfera composta pela mistura dos gases nitrogênio e argônio, ambos de alta pureza ( $N_2$  6N e Ar 5N). Inicialmente o alvo foi submetido a um processo de *sputtering* em Ar por 5 minutos para remover contaminações residuais de sua superfície. O fluxo de Ar foi fixado em 60 sccm, enquanto que o fluxo de  $N_2$  foi de 20 sccm. A potência de descarga foi fixada em 1000 W, e as pressões de base e de trabalho da câmara foram  $8 \times 10^{-6}$  Pa e  $4 \times 10^{-3}$  Pa, respectivamente. Os parâmetros de deposição estão resumidos na Tabela 6.

Os filmes foram caracterizados fisicamente usando-se perfilometria, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura em um equipamento marca FEI. A estrutura cristalina foi verificada por espectroscopia Raman, em um espectrômetro marca NT-MDT, modelo NTEGRA, a uma temperatura de 300 K com laser de 473 nm.

A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de quatro pontas utilizando-se estruturas de Van der Pauw (Figura 17). Os valores de  $R_s$  e  $\rho$  foram medidos para filmes sem e com tratamento térmico (sinterização). A sinterização foi realizada em ambiente de alto vácuo ( $2 \times 10^{-5}$  Torr), a uma temperatura de 700 °C por uma hora.

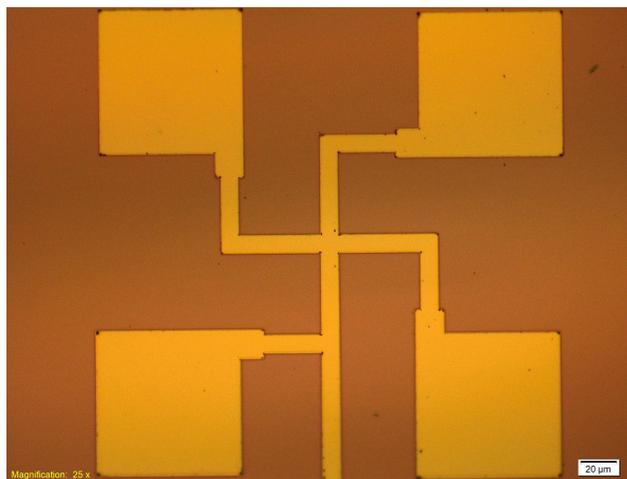


Figura 17 – Estrutura de Van der Pauw para medida da resistência de folha dos filmes de TaN.

**Tabela 6 - Parâmetros de deposição dos filmes de TaN**

Pressão de base	$8 \times 10^{-6}$ Pa
Pressão de trabalho	$4 \times 10^{-3}$ Pa
Fluxo de Ar	60 sccm
Fluxo de N <sub>2</sub>	20 sccm
Taxa de deposição	370 Å/min
Potência de descarga	1000 W
Distância alvo-substrato	55 mm
Características do alvo	99,95 % de pureza e 250 mm de diâmetro

## 1.4 Deposição planar de nanoestruturas (grafeno e nanotubos de carbono)

O posicionamento controlado de nanotubos de carbono (CNT's), grafenos e nanofios representa um desafio para a fabricação de dispositivos. Uma forma de superar esta barreira é pela deposição química em fase vapor (CVD). O processo CVD consiste da decomposição de uma fonte de carbono sobre uma partícula catalítica posicionada em um local específico da estrutura do dispositivo. Entretanto, dispositivos raramente suportam as temperaturas de crescimento por CVD e os nanotubos crescidos apresentam alta densidade de defeitos estruturais. Por outro lado, a síntese por sublimação de grafite por descarga a arco ou laser produz CNT's de alta qualidade e livres de defeitos estruturais. Contudo, não é possível crescer CNT's por descarga a arco diretamente sobre o dispositivo. CNT's crescidos por descarga a arco necessitam de diversas etapas subsequentes de dispersão e purificação, produzindo-se uma suspensão.

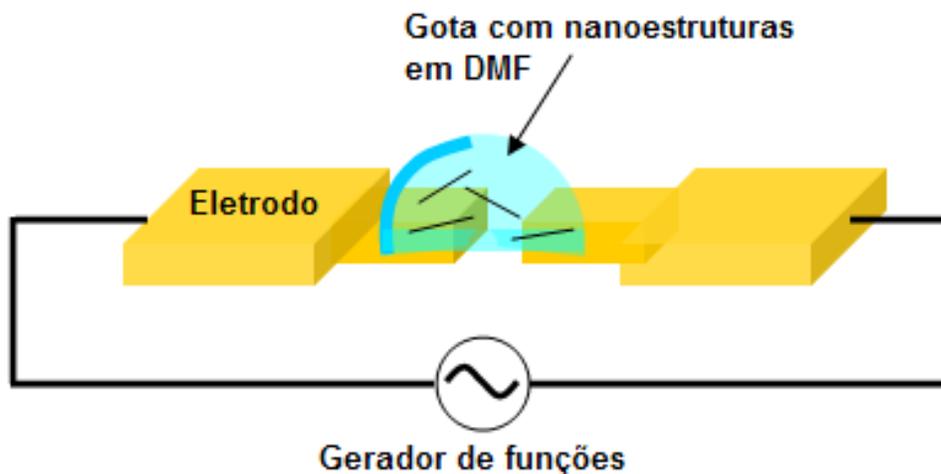


Figura 18 – Esquemático do arranjo experimental de DEP.

Existem diversos métodos para depositar as nanoestruturas. Porém, a grande maioria não permite o posicionamento preciso. O método de nano manipulação permite o preciso posicionamento e a construção de nano dispositivos individuais; porém, a pequena escala e o elevado tempo de processo inviabilizam a aplicação em toda uma lâmina. Uma técnica promissora de posicionamento de nanoestruturas individuais é a dielectroforese (DEP). Este método permite a deposição controlada das nanoestruturas disponíveis em uma suspensão. Na deposição por DEP, representada esquematicamente pela Figura 18 (Anexo F), uma gota da suspensão é posicionada entre dois microeletrodos submetidos a uma tensão ac. As nanoestruturas são atraídas para as extremidades dos eletrodos onde permanecem após a evaporação da fase líquida. Dependendo da geometria dos microeletrodos e do comprimento das microestruturas, são formadas pontes entre os eletrodos.

#### **1.4.1 Preparação das suspensões de CNT's e grafeno**

Uma grande barreira para a utilização industrial de CNT's e grafenos é a dificuldade de solubilização; eles são insolúveis em quase todos os solventes orgânicos e em água. A dispersão é possível em certos líquidos como N-N-dimetilformamida (DMF), isopropanol e água, porém utilizando-se intensa sonificação. Entretanto, o tempo de vida das suspensões é muito curto, ou seja, uma vez interrompida a sonificação inicia-se imediatamente a precipitação das nanoestruturas, exigindo uma nova etapa de sonificação. Processos sucessivos de ultrassom produzem defeitos nas nanoestruturas [53, 109]. Suspensões de CNT's e grafeno em DMF foram preparadas por processo de ultrassom e centrifugação, utilizando-se uma lavadora ultrassônica modelo Unique e uma centrífuga marca Eppendorf, modelo MiniSpin, respectivamente. Para separar as camadas de grafeno, flocos de grafite natural fornecidos pela empresa Nacional de Grafite foram esfolhados mecanicamente usando-se um processo de ultrassom por dez minutos. Após a separação das folhas de grafeno, a suspensão obtida foi purificada. A etapa de purificação consiste de uma sequência de centrifugação, realizada a 10.000 rpm, com duração de 30 minutos [54]. A centrifugação precipita as nanoestruturas mantendo as impurezas suspensas (sobrenadantes). Após cada etapa de centrifugação os sobrenadantes são removidos, repetindo-se o processo até que não se perceba mais a presença de impurezas. A preparação das suspensões de CNT's segue o mesmo

procedimento, alterando-se apenas o tempo de dispersão por ultrassom para 1 minuto, tempo necessário para dispersar as nanoestruturas, evitando danificá-las.

### 1.4.2 Deposição

Busca-se depositar as nanoestruturas em larga escala, ou seja, deseja-se realizar a deposição simultânea em um grande número de pares de eletrodos. Foi utilizada a técnica de deposição por DEP empregando-se um arranjo de deposição constituído de um microscópio óptico marca Carl Zeiss/Jena, modelo Citoval 2, um gerador de funções 50 MHz, marca Hewlett Packard, modelo 8116A, um osciloscópio marca Tektronics (100 MHz e 1,2 GS/s), modelo TDS3012 e um par de microposicionadores, como mostrado na Figura 19.

Utilizando-se uma micropipeta, micro-gotas ( $\sim 0,5 \mu\text{l}$ ) das suspensões foram depositadas sobre pastilhas contendo diferentes estruturas de teste especialmente projetadas e fabricadas, representadas na Figura 20. Os detalhamentos de projeto e fabricação das pastilhas são apresentados no Anexo B e no item 1.6, respectivamente. Através de agulhas posicionadas com auxílio dos microposicionadores, um sinal ac é aplicado, gerando um campo elétrico entre os eletrodos. Um momento dipolar é induzido nas nanoestruturas posicionadas sobre as linhas de campo. Como o campo elétrico é não uniforme, as forças exercidas sobre as nanoestruturas não serão iguais, fazendo com que elas se desloquem no meio. Deseja-se que a força resultante tenha a direção e o sentido do espaço existente entre os eletrodos representados na Figura 18. A força de DEP em uma partícula submetida a um campo ac é dada pela equação (1-1) [55, 56]:

$$F_{DEP} = \frac{1}{4} \nu R_e \left[ \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* - 2\epsilon_m^*} \right] \nabla |E|^2 \quad (1-1)$$

Sendo E o campo elétrico,  $\nu$  uma constante dimensional da partícula,  $\epsilon_p^*$  e  $\epsilon_m^*$  a permeabilidade complexa da partícula e do meio, respectivamente. Os valores dos campos elétricos e os tempos de aplicação foram definidos empiricamente. Na Tabela 7 estão resumidos os parâmetros de processo que produziram os melhores resultados para as suspensões utilizadas. Após a deposição, as pastilhas são observadas por microscopia eletrônica de varredura para visualizar e quantificar as nanoestruturas depositadas.

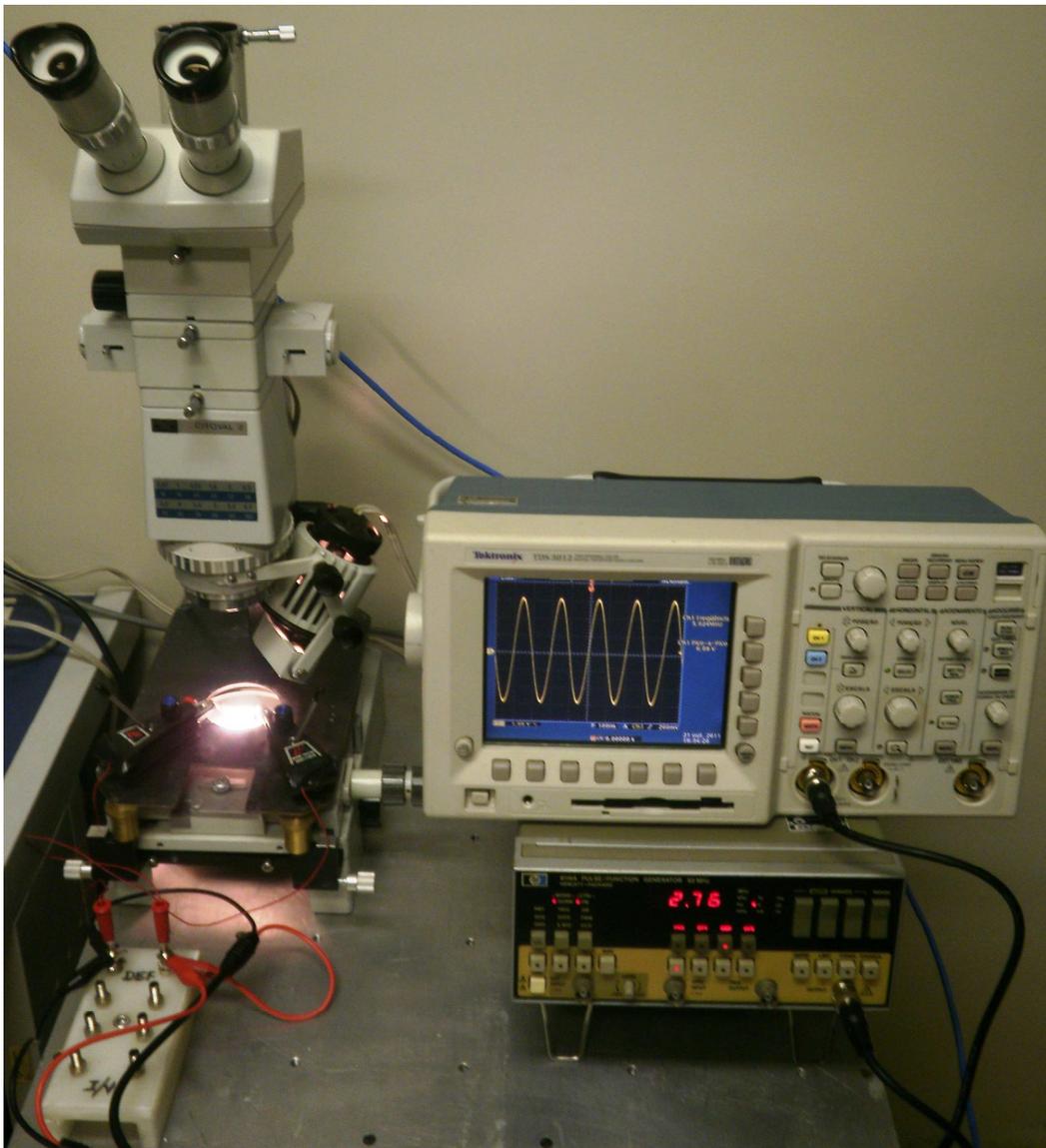


Figura 19 – Arranjo de deposição por DEP.

Tabela 7 – Parâmetros de deposição de nanoestruturas por DEP.

<b>Grafeno</b>	
Frequência	40 MHz
V <sub>pp</sub>	3 V
Tempo	3 min
<b>CNTs</b>	
Frequência	5 MHz
V <sub>pp</sub>	3 V
Tempo	3 min

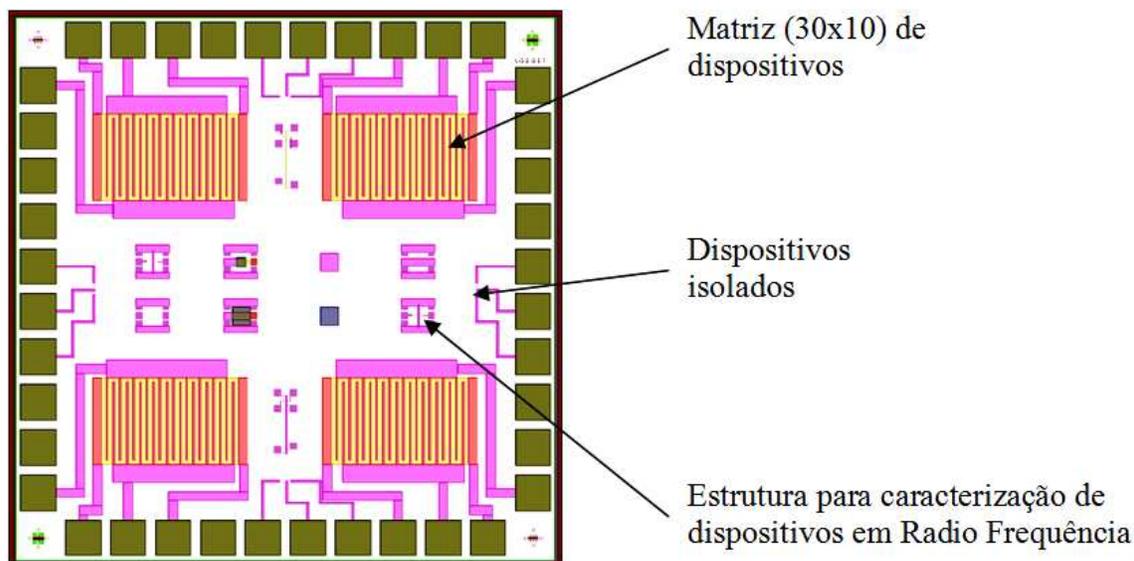


Figura 20 – Representação esquemática da pastilha com diferentes estruturas de teste.

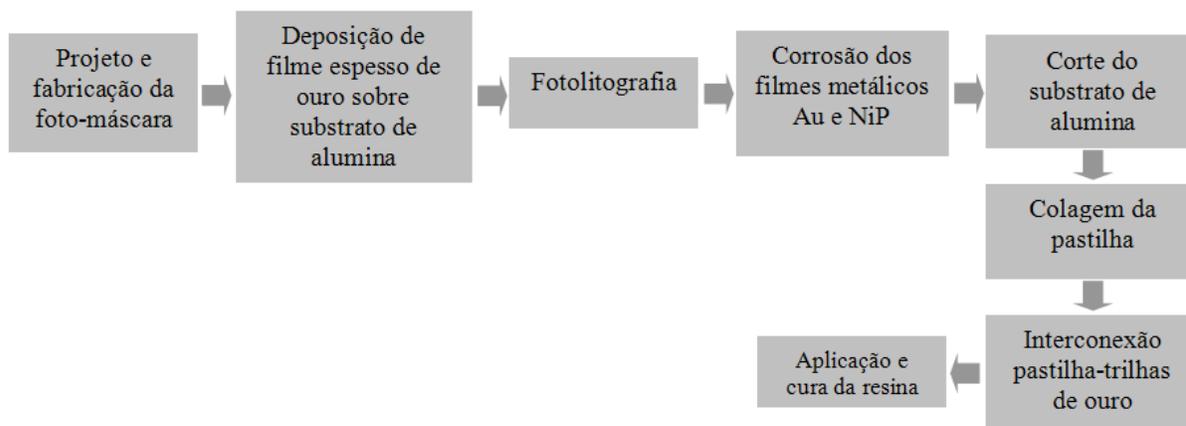
## 1.5 Sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET's

Os sensores baseados em ISFET foram fabricados por um processo padrão n-MOS [57], seguido de etapas de pós-processamento detalhadas em trabalho anterior [3]. Dando continuidade ao trabalho citado e tendo como objetivos maximizar a sensibilidade, a linearidade, minimizar a variação da resposta com tempo (*Drift*) e a influência da temperatura, e aumentar a robustez dos dispositivos, camadas empilhadas de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  e  $\text{AlN}/\text{SiO}_2$  foram utilizadas como filme sensível/dielétrico de porta. Foram utilizados substratos de Si (100) com resistividade na faixa de 1 a 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ . As etapas críticas do processo de fabricação são as seguintes:

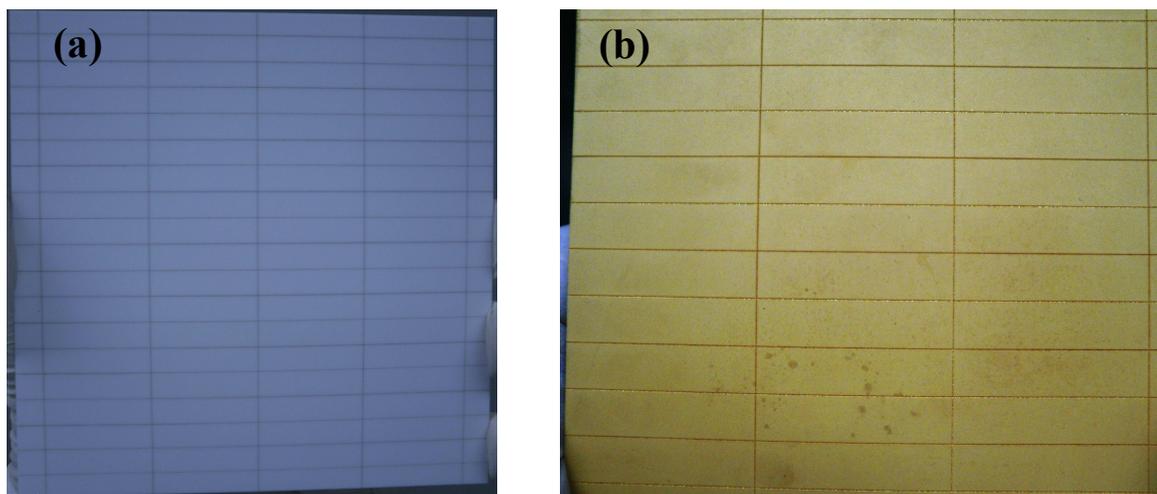
1. Oxidação térmica: espessura do óxido 10 nm;
2. Deposição dos filmes sensíveis ( $\text{SiN}_x$  por LPCVD e  $\text{AlN}$  por *sputtering*);
3. Corrosão do eletrodo de porta (Al); e
4. Construção de uma camada de passivação para evitar o curto-circuito iônico quando da exposição a uma solução.

Os dispositivos fabricados foram encapsulados para possibilitar o manuseio e para permitir a realização de testes de maior duração e em diferentes temperaturas. Conforme

ilustrado na Figura 21, o processo de encapsulamento consiste de sete etapas. Utiliza-se uma foto-máscara projetada e fabricada especificamente para esta atividade (Anexo B) e substratos de alumina que constituem uma matriz de placas retangulares pré-cortadas nas dimensões (2x1/2) polegadas, mostradas na Figura 22 (a).



**Figura 21 – Fluxo do processo de encapsulamento dos sensores baseados em ISFET.**



**Figura 22 – Substrato de alumina constituído de uma matriz de placas retangulares pré-cortadas. (a) Sem filme de ouro e (b) Com filme de ouro.**

### 1.5.1 Etapas do processo de encapsulamento:

#### Etapa 1 – Deposição de filme espesso de ouro sobre o substrato de alumina [58]

O filme espesso de ouro mostrado na Figura 22 (b) é depositado por processo eletroquímico. O procedimento adotado encontra-se descrito a seguir:

### ***Limpeza do substrato***

O substrato é lavado com detergente neutro (marca: MERCK, tipo: EXTRAN<sup>®</sup>), diluído em H<sub>2</sub>O (3% detergente, 97% H<sub>2</sub>O) e aquecido a 60 °C. Utilizando-se um béquer, um agitador magnético e uma placa quente, o substrato é mergulhado na solução por 5 minutos. Em seguida, mantendo-se o substrato mergulhado, aplica-se ultrassom por mais 5 minutos. Após o processo de sonificação o substrato é enxaguado e mantido em H<sub>2</sub>O.

### ***Ativação da superfície***

Para garantir a deposição apenas na face anterior do substrato, protege-se o lado oposto utilizando-se fita auto-adesiva marca 3M. Desta forma apenas a superfície de interesse será ativada permitindo, conseqüentemente, a deposição do filme de ouro. A ativação da superfície é realizada mergulhando-se o substrato em uma solução de fluoreto de amônia (NH<sub>4</sub>F) e ácido fluorídrico (HF) ( 100 g/l de NH<sub>4</sub>F e 100 ml/l de HF), em temperatura ambiente, por um tempo de 5 minutos (em béquer plástico com agitador magnético). Após a ativação as amostras são lavadas em água deionizada corrente, sob borbulhamento, por 30 minutos, seguido de processo de ultra-som em água deionizada por mais 5 minutos.

### ***Deposição química do filme de Níquel-Fósforo***

O filme de níquel-fósforo é depositado por processo Eletroless (sem uso de corrente elétrica). São empregadas soluções de fosfato de níquel (NiP), cloreto estanhoso (SnCl<sub>2</sub>) e cloreto de paládio (PdCl<sub>2</sub>), cujas composições são apresentadas a seguir:

Solução NiP – 15 g/l de cloreto de níquel (NiCl<sub>2</sub>), 30 g/l de hipofosfito de sódio (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>), 50 g/l de cloreto de amônia (NH<sub>4</sub>Cl), 10 g/l de acetato de sódio (NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 2 ppm de nitreto de chumbo (Pb[NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>). Temperatura do processo na faixa de 50 a 70 °C e pH mantido em 5,5 usando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20% volume por volume (V/V).

Solução de SnCl<sub>2</sub> – 1 grama de SnCl<sub>2</sub>, 1 litro de água deionizada (18 MΩ.cm) e 4 ml de ácido clorídrico (HCl). Inicialmente acidifica-se a água adicionando-se HCl e agitando-se por 1 minuto, a seguir acrescenta-se o cloreto estanhoso.

Solução PdCl<sub>2</sub> – 0,25 g/l PdCl<sub>2</sub> e 2,5 ml HCl.

*Procedimento de deposição:*

- Imersão do substrato na solução de cloreto estanhoso em temperatura ambiente, por 30 segundos, sem agitação;
- Enxágue do substrato em água;
- Imersão do substrato na solução de PdCl<sub>2</sub> em temperatura ambiente por 30 segundos;
- Remoção da proteção do lado posterior do substrato;
- Imersão do substrato na solução de NiP a uma temperatura de 62 °C, por 4 minutos.

***Eletr deposição do filme de ouro***

O filme de ouro é depositado pelo processo de eletr deposição. Emprega-se uma solução de cianeto duplo de ouro e potássio (fabricante: COIMPRA, Manaus-AM, Brasil e referência: AURUNA 553).

*Procedimento de deposição:*

- Imersão do substrato na solução;
- Aplica-se uma corrente elétrica com densidade de 0,2 A/dm<sup>2</sup> por um tempo de 10 minutos;
- Enxágue do substrato em água deionizada aquecida a 100 °C por 1 minuto;
- Secagem do substrato com jato de N<sub>2</sub>.

**Etapa 2 – Fotolitografia**

Os filmes metálicos depositados (ouro e NiP) foram corroidos seletivamente utilizando-se o processo de fotolitografia mostrado no fluxograma da Figura 23 e no Anexo A.

As estruturas das linhas de interconexão e das plataformas de contato (*pads*) foram transferidas para o substrato.

### **Etapa 3- Corrosão dos filmes de ouro e NiP [58]**

A remoção dos filmes metálicos das regiões não protegidas pelo processo de fotolitografia foi executada por corrosão úmida. O filme de ouro foi corroído em uma solução específica (fabricante: COIMPRA), a uma temperatura de 60 °C por um 1 minuto e 10 segundos. O filme de NiP foi corroído em uma solução composta por ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  – 82 %) e ácido nítrico ( $HNO_3$  – 18 %), a uma temperatura na faixa de 50 a 65 °C por 1 minuto e 10 segundos.

### **Etapa 4 – Corte do substrato de alumina**

Depois de concluídos os processos de fotolitografia e corrosão dos filmes metálicos, o substrato foi subdividido em placas retangulares.

### **Etapa 5- Colagem da pastilha**

Para a colagem utilizou-se um microscópio óptico para posicionar as pastilhas sobre a respectiva plataforma de contato do substrato (Si) dos sensores, e um adesivo condutor a base de prata marca LADD RESEARCH tipo 60805 CONDUCTING SILVER PAINT. Após o posicionamento da pastilha sobre uma gota de adesivo aplicada no *pad* de contato, o conjunto é submetido a um tratamento térmico em placa quente a 40 °C por 30 minutos.

### **Etapa 6 – Interconexão pastilha-trilha de ouro**

Conforme mostrado na Figura 24, por um processo termo-sônico executado em uma micro soldadora marca West Bond Inc. modelo 747677E-79, os *pads* de contato de fonte e dreno dos ISFET's foram conectados às trilhas de ouro do substrato de alumina através de fios de alumínio com 50  $\mu m$  de diâmetro.

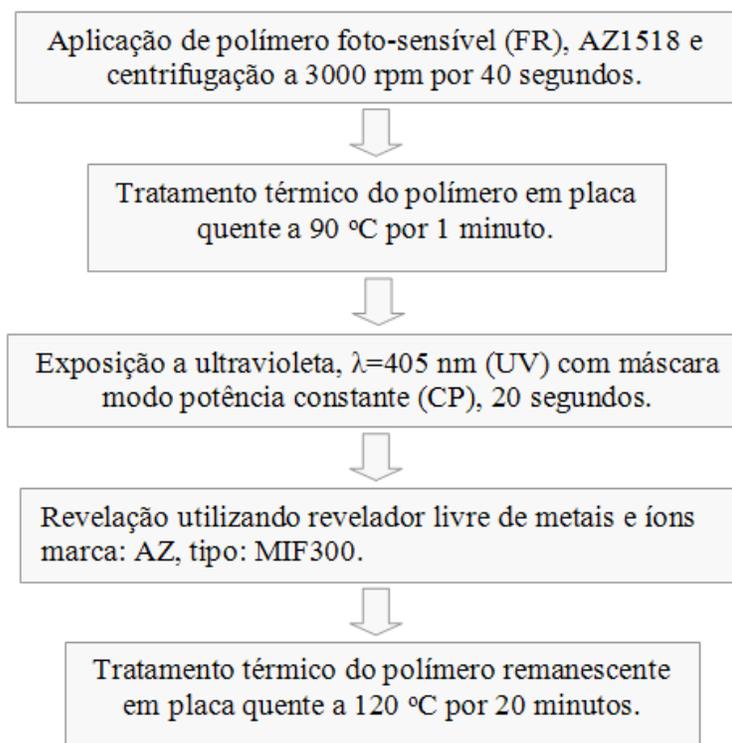


Figura 23 – Fluxograma do processo de fotolitografia para encapsulamento dos sensores baseados em ISFET.

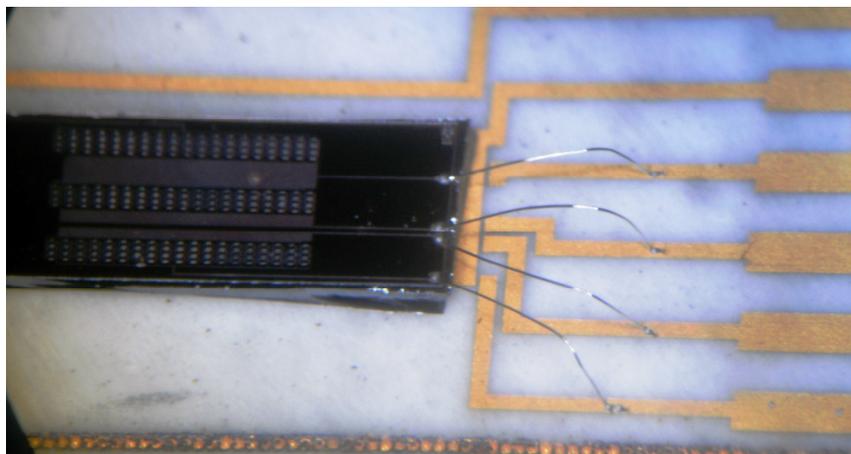


Figura 24 – Detalhe das interconexões entre os *pads* da pastilha e as trilhas de ouro do substrato de alumina.

### Etapa 7 – Aplicação e cura da resina

As linhas de interconexão e *pads* de contato foram cobertos manualmente por uma espessa camada de material isolante, mantendo-se a região das portas dos ISFET's e o eletrodo

de referência expostos para interação com o analito. As propriedades desejadas para um material isolante empregado no encapsulamento de ISFET's são:

- O material deve ser inerte e de difícil degradação;
- Não deve ser atacado por solventes orgânicos e inorgânicos comuns como água, acetona, isopropanol e metanol;
- Ter alta resistência e ser capaz de resistir a uma larga faixa de temperaturas e pressões;
- Ser biocompatível;
- Não deve misturar-se ou dissolver-se em comestíveis, produzindo substâncias nocivas e causando intoxicações;
- Não deve reagir com ingredientes de medicamentos, contaminando-os;
- Deve apresentar uma alta adesão com a superfície da pastilha e da placa de alumina;
- Não deve absorver água ou reter umidade;
- Deve ser barato e disponível.

Dois materiais de características diferentes foram testados. Uma resina epóxi bi-componente produzida pela empresa DNC Industrial Campinas LTDA e um polímero biocompatível também bi-componente, denominado polidimetilsiloxane (PDMS), fabricado pela empresa Dow Corning Corporation. Para encapsular o dispositivo com a resina epóxi, a pré-resina URETHAN 5026A é misturada ao agente de cura UREDUR 5026B na proporção 1:1, a mistura é aplicada cuidadosamente sobre o conjunto placa e pastilha e a cura é realizada em estufa a uma temperatura de 120 °C por 30 minutos. O polímero biocompatível é empregado de forma semelhante, entretanto o pré-polímero é misturado ao agente de cura na proporção de 10:1, aplicado e curado em estufa com temperatura ajustada em 95 °C durante 30 minutos. As Figura 25 (a) e (b) mostram os dispositivos encapsulados.

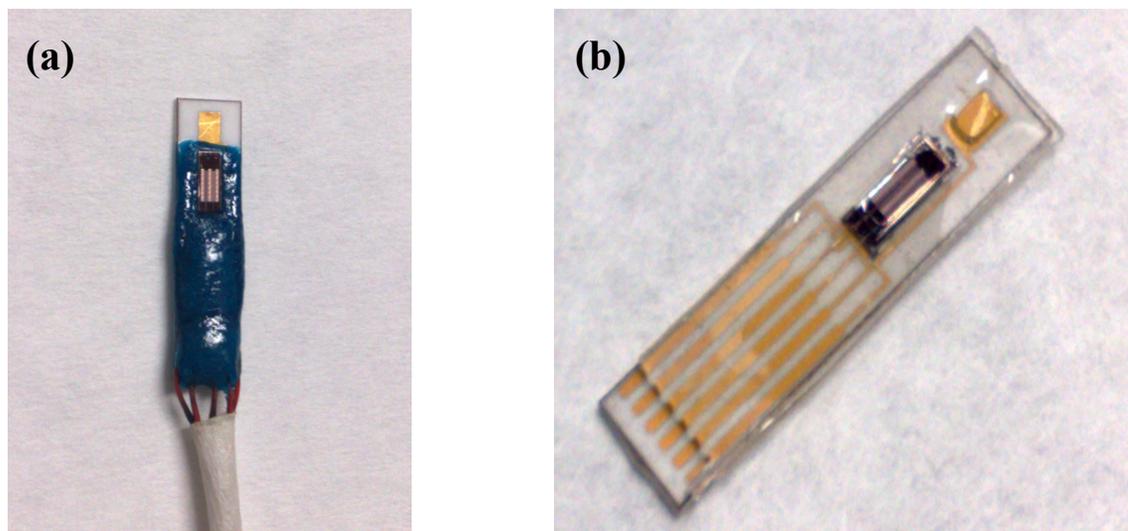


Figura 25 – (a) Dispositivo ISFET encapsulado com resina epóxi. (b) ISFET encapsulado com polímero biocompatível PDMS.

A caracterização dos ISFET's inicia-se pela medida das propriedades elétricas dos n-MISFET's, realizadas antes do pós-processamento. São medidas as características:  $I_{DS} \times V_{DS}$ ,  $I_{DS} \times V_{GS}$ ,  $(I_{DS})^{1/2} \times V_{GS}$ ,  $g_m \times V_{GS}$  e  $\text{Log } I_{DS} \times V_{GS}$  (característica de sublimiar – S). Após o pós-processamento, a caracterização elétrica é repetida para verificar se o ISFET apresenta comportamento semelhante ao do MISFET que lhe deu origem. Para tal, uma micro-gota de uma solução *buffer* com valor de pH conhecido é depositada sobre a região ativa dos dispositivos em substituição ao eletrodo de porta. Utiliza-se uma ponteira revestida com filme de ouro (pseudo-eletrodo de referência de ouro) colocada em contato com a micro-gota para se aplicar uma tensão de referência ( $V_{ref}$ ). Constatado o bom funcionamento dos ISFET's realiza-se o encapsulamento e inicia-se uma etapa de testes para medir a sensibilidade, a linearidade, a robustez e a influência da temperatura na resposta dos sensores.

Conforme ilustrado na Figura 26, na caracterização pós encapsulamento continuamos a utilizar o analisador de parâmetros semicondutores. Entretanto, a região ativa dos dispositivos é submersa em soluções *buffer* contidas em béquers, com diferentes valores de pH e mantidas a em temperatura constante. A área ativa dos sensores deve ser mantida no escuro para evitar a influência da luz nas medidas realizadas.



Figura 26 – Arranjo de caracterização dos ISFETs pós encapsulamento.

## 1.6 FET's de grafeno e nanotubos de carbono – GraFET's e CNTFET's

Os dispositivos baseados em nanoestruturas foram fabricados utilizando-se um conjunto de fotomascaras de alta resolução projetadas com o auxílio de um programa denominado Magic (Anexo B). O conjunto de fotomascaras é formado por oito níveis e foi fabricado pela empresa PHOTRONICS. Para garantir a reprodução das dimensões críticas do projeto (dimensões sub-micrométricas), foram utilizadas, como substrato, placas de quartzo de alta pureza 4"x4"x90 mil, com filme de óxido de cromo, processadas por litografia com escrita a laser em um equipamento marca ALTA modelo 3100. O padrão do fotoresiste foi transferido para a camada de óxido de cromo através de um processo de corrosão seca.

Na Figura 27 são apresentadas as diferentes etapas do processo de fabricação dos dispositivos de efeito de campo baseados em nanoestruturas de carbono. A estrutura dos dispositivos é do tipo *back gate*, ou seja, o eletrodo (difusão  $N^{++}$ ) e o dielétrico ( $SiN_x$ ,  $AlN$ ,  $TaO_x$  ou  $TiO_x$ ) de porta são posicionados sob a nanoestrutura. O campo elétrico perpendicular, aplicado através do eletrodo de porta, deve modular a corrente que flui através dos eletrodos

de fonte e dreno. Foram fabricados dispositivos com blocos construtivos constituídos de camadas de grafeno denominados GraFET's e com blocos construtivos constituídos de nanotubos de carbono denominados CNTFET's.

Os dispositivos foram fabricados em lâminas de silício tipo N (dopadas com fósforo) com resistividade na faixa de 2 a 4  $\Omega\cdot\text{cm}$  ( $10^{15}$  átomos. $\text{cm}^{-3}$ ), 3 polegadas de diâmetro, e 380  $\mu\text{m}$  de espessura, previamente submetidas a processo padrão de limpeza RCA.

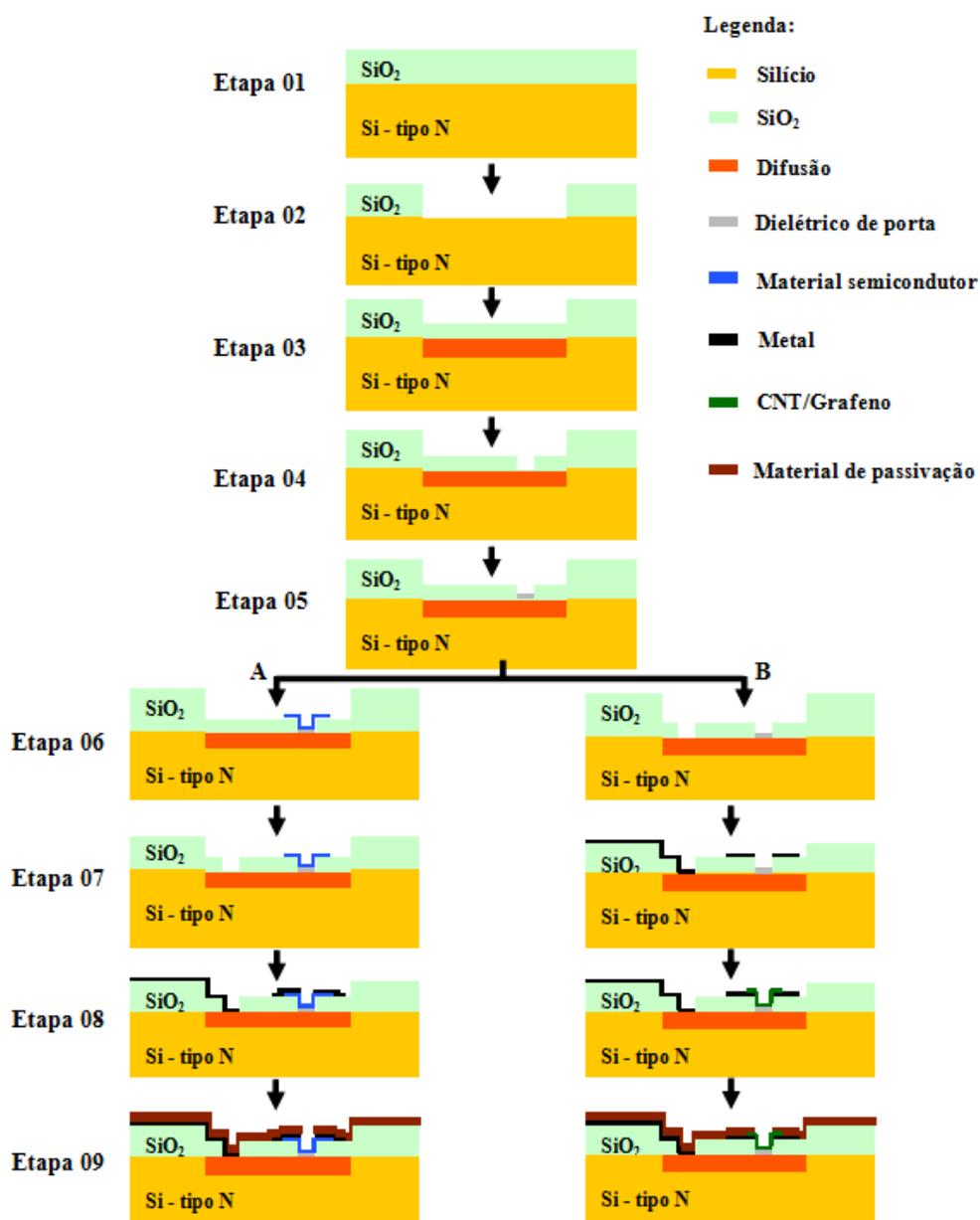


Figura 27 – Etapas do processo de fabricação dos GraFET's e CNTFET's.

**Etapa 01** - As lâminas foram oxidadas termicamente em um forno convencional em pressão atmosférica, com um fluxo de 1 litro/minuto de O<sub>2</sub> de alta pureza (6N) e água deionizada (18 MΩ.cm), a uma temperatura de 1000 °C e por um tempo 180 minutos. A camada de SiO<sub>2</sub> crescida foi densificada mantendo-se as lâminas no forno por mais 10 minutos, na mesma temperatura da oxidação, porém em ambiente de N<sub>2</sub>. Os parâmetros do processo de oxidação são resumidos na Tabela 8.

**Tabela 8 – Parâmetros do processo de oxidação – Etapa 01 da fabricação dos GraFET's /CNTFET's.**

Ambiente	Fluxo (l/min.)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
N <sub>2</sub>	1	300	5
O <sub>2</sub>	1	1000	10
O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1	1000	180
N <sub>2</sub>	1	1000	10
N <sub>2</sub>	1	300	5

O filme foi fisicamente caracterizado utilizando a técnica de elipsometria para obtenção da espessura e do índice de refração. O filme atua como isolamento entre os dispositivos e como máscara na etapa subsequente em que, por processo de implantação de íons (I/I), serão formadas ilhas N<sup>+</sup>.

**Etapa 02** - O filme de SiO<sub>2</sub> é removido seletivamente, definindo as regiões em que serão formadas as ilhas N<sup>+</sup>, por fotolitografia, utilizando-se o primeiro nível de máscara denominado LAYER-1, uma fotoalinhadora manual de alta resolução marca SUSS MicroTec modelo MJB4 e um fotoresiste marca Clariant tipo AZ 5206 E (Tabela 9). O processo de fotolitografia dos dispositivos consiste das seguintes etapas:

- a) Preparação do substrato** – esta etapa inicial deve garantir que a lâmina esteja livre de contaminantes orgânicos e da umidade excessiva fisicamente adsorvida na superfície (desidratação). A desidratação é realizada em uma placa quente a 150 °C por 30 minutos. Após a desidratação, usando-se uma centrífuga, aplica-se uma camada promotora de aderência formada por um filme de hexametildisilazane, C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>NSi<sub>2</sub>, 99,9 % (HMDS) marca ALDRICH;

- b) Aplicação do fotoresiste** - imediatamente após a preparação do substrato, também por centrifugação, espalha-se na superfície da lâmina uma camada de fotoresiste com espessura  $\sim 0,46 \mu\text{m}$ ;
- c) Pré-cura** - a camada de fotoresiste aplicada é densificada e o solvente residual é removido em uma etapa térmica realizada em placa quente a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 minuto. A temperatura e o tempo da pré-cura influenciam a adesão, a sensibilidade e o controle dimensional do fotoresiste;
- d) Exposição** - a lâmina recoberta com a camada de fotoresiste pré-curado é posicionada na fotoalinhadora com a máscara já instalada. É feito o alinhamento manual da máscara ao substrato e posteriormente a exposição à radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda  $\lambda=250 \text{ nm}$ , intensidade luminosa de  $6,2 \text{ mJ/cm}^2$  e modo de operação da fotoalinhadora ajustado em *Vacuum Contact*. O modo de operação *Vacuum Contact* permite obter resolução máxima porque o espaço entre a máscara e a lâmina é substancialmente reduzido;
- e) Revelação** – A revelação é feita imergindo-se o substrato no revelador marca Clariant tipo AZ 300 MIF puro (não diluído). O tempo de revelação e a qualidade da imagem obtida dependerão do grau de diluição do revelador. O revelador é mantido a uma temperatura constante ( $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na faixa de  $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- f) Pós-cura** – Etapa térmica realizada em placa quente a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. A pós-cura melhora a estabilidade e a adesão da estrutura gravada, bem como a resistência à corrosão química e por plasma.

A remoção do filme de  $\text{SiO}_2$  das regiões a serem implantadas para formação das ilhas  $\text{N}^{++}$  (regiões de difusão) foi realizada por corrosão química úmida em *Buffer* de HF (BHF) a temperatura ambiente por 7 minutos.

**Etapa 03** - As ilhas  $\text{N}^+$  foram formadas implantando-se íons de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com uma dose de  $10^{16}$  íons/ $\text{cm}^2$  e com energia de  $80 \text{ KeV}$ , posicionando-se o substrato com um ângulo de *Tilt* de  $7^\circ$  e rotação de  $22$  graus. Após a implantação as lâminas foram submetidas a

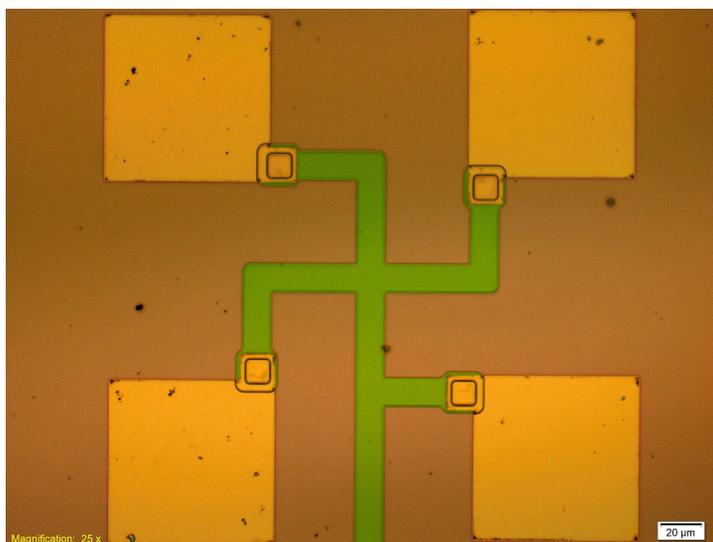
um processo de limpeza RCA padrão e posteriormente a um processo térmico para difundir e ativar os dopantes implantados, reconstruir a rede e crescer uma camada de aproximadamente 500 nm de SiO<sub>2</sub> sobre as regiões implantadas. Os parâmetros dos processos de implantação e térmico são resumidos na Tabela 10. A resistência de folha da região implantada foi obtida através de medida de quatro pontas utilizando-se estruturas de Van der Pauw (Figura 28).

**Tabela 9 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 02 da fabricação dos GraFET's / CNTFET's.**

Máscara: LAYER-1		
Promotor de aderência		HMDS
Centrifugação	Velocidade	6000 rpm
	Tempo	40 segundos
Fotoresiste		AZ 5206 E
Centrifugação	Velocidade	6000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-cura em placa quente	Temperatura	90 °C
	Tempo	60 segundos
Exposição à UV	Comprimento de onda	250 nm
	Modo	Potência constante (CP) e <i>vacuum contact</i>
	Intensidade luminosa	6,2 mJ/cm <sup>2</sup>
	Tempo	10 segundos
Revelação	Revelador	AZ 300 MIF
	Tempo	15 segundos
Pós-cura em placa quente	Temperatura	120 °C
	Tempo	30 minutos

**Tabela 10 – Parâmetros dos processos de implantação de íons e térmico.**

Implantação de íons			
Íon			<sup>31</sup> P <sup>+</sup>
Dose			10 <sup>16</sup> íons/cm <sup>2</sup>
Energia			80 KeV
Processo térmico			
Ambiente	Fluxo (l/min.)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
N <sub>2</sub>	1	300	5
N <sub>2</sub>	1	1000	30
O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1	1000	100
N <sub>2</sub>	1	1000	10
N <sub>2</sub>	1	300	5



**Figura 28** – Estrutura de Van der Pauw para medida da resistência de folha da região implantada (ilhas  $N^+$ ).

**Etapa 04** - O processo de fotolitografia detalhado na etapa 02 foi repetido para remover seletivamente a camada de 500 nm de  $SiO_2$  crescida na etapa 03 utilizando-se as máscaras denominadas LAYER-2 e/ou LAYER-3. O objetivo é definir as regiões ativas dos dispositivos (regiões em que serão construídas as portas dos dispositivos de efeito de campo). O filme de  $SiO_2$  foi removido por corrosão química úmida em BHF a temperatura ambiente.

**Etapa 05** - Tendo sido definidas as regiões de porta dos dispositivos, realiza-se o crescimento ou deposição do filme que constituirá o dielétrico de porta. Além do filme de  $SiO_2$ , obtido por oxidação térmica em forno convencional, os filmes ( $SiN_x$ ,  $AlN$ ,  $TaO_x$  e  $TiO_x$ ), cujas técnicas de obtenção foram apresentadas no item 1.2, também poderão ser utilizados. Entretanto, dependendo do dielétrico empregado, podem ser necessárias pequenas alterações no procedimento de execução da etapa 05 e em alguns casos em etapas subsequentes, como mostra a Figura 27.

Para dielétrico de porta constituído de filme fino de  $SiO_2$ , remove-se completamente o fotoresiste empregado na etapa 04 submetendo-se o substrato a um processo de limpeza orgânica em acetona e isopropanol aquecidos respectivamente a 90 °C e 100 °C e a um processo de limpeza RCA. O substrato é oxidado em um forno convencional em pressão atmosférica, a 1000 °C, em ambiente de  $O_2$  e Tricloroetileno (TCE). A camada de  $SiO_2$  crescida foi densificada após a oxidação, mantendo-se as lâminas no forno por mais 10

minutos, porém em ambiente de  $N_2$ . Os parâmetros do processo de crescimento do óxido de porta são resumidos na Tabela 11.

**Tabela 11 - Parâmetros do processo de oxidação – Etapa 05 da fabricação dos GraFET's/CNTFET's.**

Ambiente	Fluxo (l/min.)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
$N_2$	1	300	5
$O_2$	1	1000	5
$O_2$ +TCE	1	1000	30
$N_2$	1	1000	10
$N_2$	1	300	5

No caso do nitreto de silício, remove-se o fotoresiste pelo processo de limpeza orgânica e RCA, e em seguida deposita-se o filme pelo processo de LPCVD descrito no item 1.2.1. Neste caso, uma modificação será necessária na etapa 06.

Quando empregamos os filmes depositados por *sputtering* ( $AlN$ ,  $TaO_x$  e  $TiO_x$ ) o procedimento de execução da etapa 05 precisa ser modificado. Removido o fotoresiste empregado na etapa 04, realiza-se uma nova etapa de fotolitografia utilizando-se a máscara denominada LAYER-3. As regiões do substrato onde se deseja depositar os filmes dielétricos são definidas pelo processo de *lift-off* (Anexo A), repetindo-se a etapa de preparação do substrato descrita na etapa 02, utilizando-se o mesmo fotoresiste (AZ 5206 E) e o mesmo revelador (AZ 300 MIF). Os parâmetros da etapa de litografia para realização do processo *Lift-off* encontram-se sintetizados na Tabela 12.

**Etapa 06** - A partir da etapa 05 o processo de fabricação pode seguir dois caminhos distintos. Utilizando-se o caminho **A** da Figura 27 e depositando-se um filme fino de material semicondutor sobre a região ativa dos dispositivos, podemos fabricar transistores de efeito de campo de filme fino (TFT's), enquanto que, seguindo o caminho **B** e depositando-se nanotubos de carbono ou folhas de grafeno, fabricaremos CNTFET's ou GraFET's, respectivamente. Neste trabalho adotou-se o caminho **B**. Desta forma, na Etapa 06, deve-se novamente remover seletivamente a camada de 500 nm de  $SiO_2$  das regiões da lâmina em que se deseja acessar os poços  $N^+$ , ou seja, a região de contato da porta inferior dos dispositivos. O processo de fotolitografia da etapa 02 será repetido utilizando-se a máscara denominada LAYER-4 e o filme de  $SiO_2$  será removido por corrosão em BHF a temperatura ambiente.

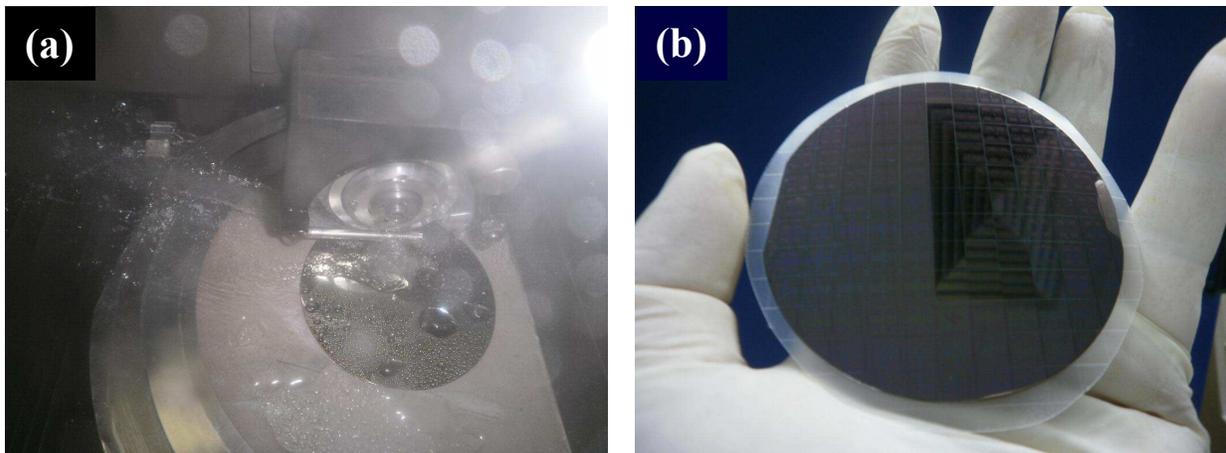
**Etapa 07** - São construídos os eletrodos de fonte, dreno e porta; as linhas de interconexão e as plataformas de contato para acesso externo aos diversos dispositivos que constituem as pastilhas. O metal utilizado foi o nitreto de tântalo cujas características e detalhes do processo de deposição foram apresentados no item 1.3.2. As regiões do substrato onde se deseja depositar o filme metálico foi definida pelo processo de *lift-off*, conforme descrito na etapa 05, e a máscara empregada foi a LAYER-5.

**Tabela 12 - Parâmetros da etapa de fotolitografia do processo *Lift-off* – Etapa 05 da fabricação dos GraFET's/CNTFET's.**

Máscara: LAYER-3		
Promotor de aderência		HMDS
Centrifugação	Velocidade	6000 rpm
	Tempo	40 segundos
Fotoresiste		AZ 5206 E
Centrifugação	Velocidade	6000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-cura em placa quente	Temperatura	90 °C
	Tempo	60 segundos
Exposição à UV Sem máscara	Comprimento de onda	250 nm
	Modo	Potência constante (CP) e <i>vacuum contact</i>
	Intensidade luminosa	6,2 mJ/cm <sup>2</sup>
	Tempo	0,7 segundos
Cura pós-exposição	Temperatura	110 °C
	Tempo	45 segundo
Exposição à UV com máscara	Comprimento de onda	250 nm
	Modo	Potência constante (CP) e <i>vacuum contact</i>
	Intensidade luminosa	6,2 mJ/cm <sup>2</sup>
	Tempo	20 segundos
Revelação	Revelador	AZ 300 MIF
	Tempo	15 segundos
Cura pré- <i>sputtering</i>	Temperatura	110 °C
	Tempo	5 minutos

**Etapa 08** - Foram depositados os nanotubos de carbono e as folhas de grafeno. O processo de deposição utilizado foi a dieletroforese cujo procedimento foi abordado no item

1.4.2. Na deposição as diferentes pastilhas devem estar separadas, ou seja, o processo de dieletroforese é realizado em pastilhas isoladas. Portanto, um procedimento de corte do substrato anterior à etapa 08 é necessário. O corte é feito utilizando-se um equipamento automático marca Disco e modelo DAD 321. As Figura 29 (a) e (b) mostram o processo de corte da lâmina e a lâmina com dispositivos separados pelo corte, respectivamente.



**Figura 29 – (a) Processo automático de corte da lâmina para separação das pastilhas e (b) Lâmina após o corte para separação das pastilhas.**

A constatação da efetiva deposição das nanoestruturas é feita utilizando-se diferentes técnicas. Um analisador de parâmetros semicondutores marca Keithley, modelo 4200-SCS, e uma estação de ponteiros marca MicroZoom II, são usados para medir as características corrente versus tensão (curvas  $I \times V$ ) dos dispositivos, imediatamente antes e depois da deposição. Para visualizar e quantificar a eficácia do processo de deposição, as pastilhas são submetidas à microscopia óptica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM).

Realizada a deposição das nanoestruturas, para minimizar o valor da resistência total entre os eletrodos de fonte e dreno, faz-se necessário um tratamento térmico. O tratamento é feito a uma temperatura de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um tempo de uma hora. Para evitar a oxidação dos eletrodos, o processo térmico é realizado em ambiente de alto vácuo ( $10^{-6}$  Torr) e a temperatura é elevada gradualmente para minimizar os esforços mecânicos no corpo do filme metálico. Para a realização do tratamento térmico uma evaporadora térmica marca Edwards, modelo E19E, foi adaptada. A adaptação consistiu da implementação de um mini

forno com tubo de quartzo, aquecimento por filamento e termopar para controle da temperatura (Figura 30).

**Etapa 09** - Consistiu da construção de uma camada de passivação para proteger os dispositivos contra esforços mecânicos e contaminações. Após a deposição da camada passivante as regiões ativas e das plataformas de conexão ao meio externo podem ser abertas, utilizando-se um processo de fotolitografia similar ao descrito na etapa 02. A máscara utilizada nesta etapa é denominada LAYER-6.

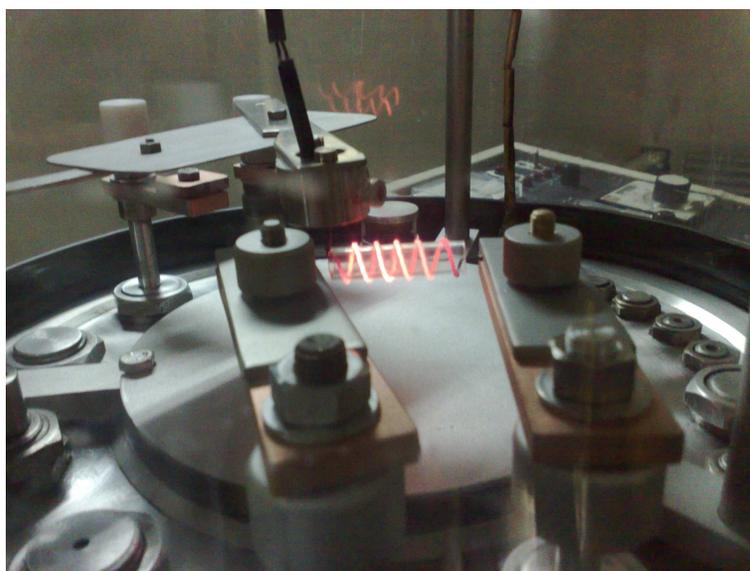


Figura 30 – Mini forno para tratamento térmico em ambiente de alto vácuo ( $10^{-6}$  Torr).



## 2 – Resultados e discussões

### 2.1 Filmes finos dielétricos de alto-k

#### 2.1.1 Nitreto de silício – SiN<sub>x</sub>

O espectro FTIR dos filmes de SiN<sub>x</sub>, mostrado na Figura 31, exibe um pico pronunciado de absorbância em 828 cm<sup>-1</sup> e um pico menor em 467 cm<sup>-1</sup>. Estes picos são característicos de ligações Si-N em filmes de nitreto de silício amorfo [59, 60]. A taxa de deposição do filme é de 27 Å/min e o índice de refração medido é de,  $n=2,0$ , indicando que os filmes são ricos em nitrogênio [61].

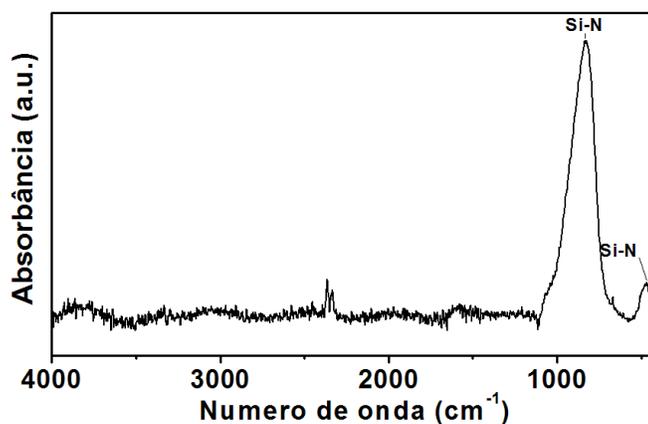


Figura 31 – Espectro FTIR de filmes de SiN<sub>x</sub> depositados por LPCVD a 740 °C com SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>.

A imagem AFM da Figura 32 mostra a formação de filmes de SiN<sub>x</sub> muito lisos e uniformes, com rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (Rrms) de 0,20 nm e 0,29 nm, respectivamente.

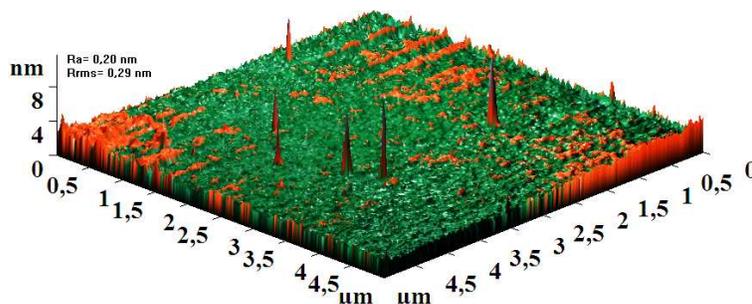


Figura 32 – Imagem AFM - morfologia da superfície do filme de SiN<sub>x</sub> depositado sobre SiO<sub>2</sub>.

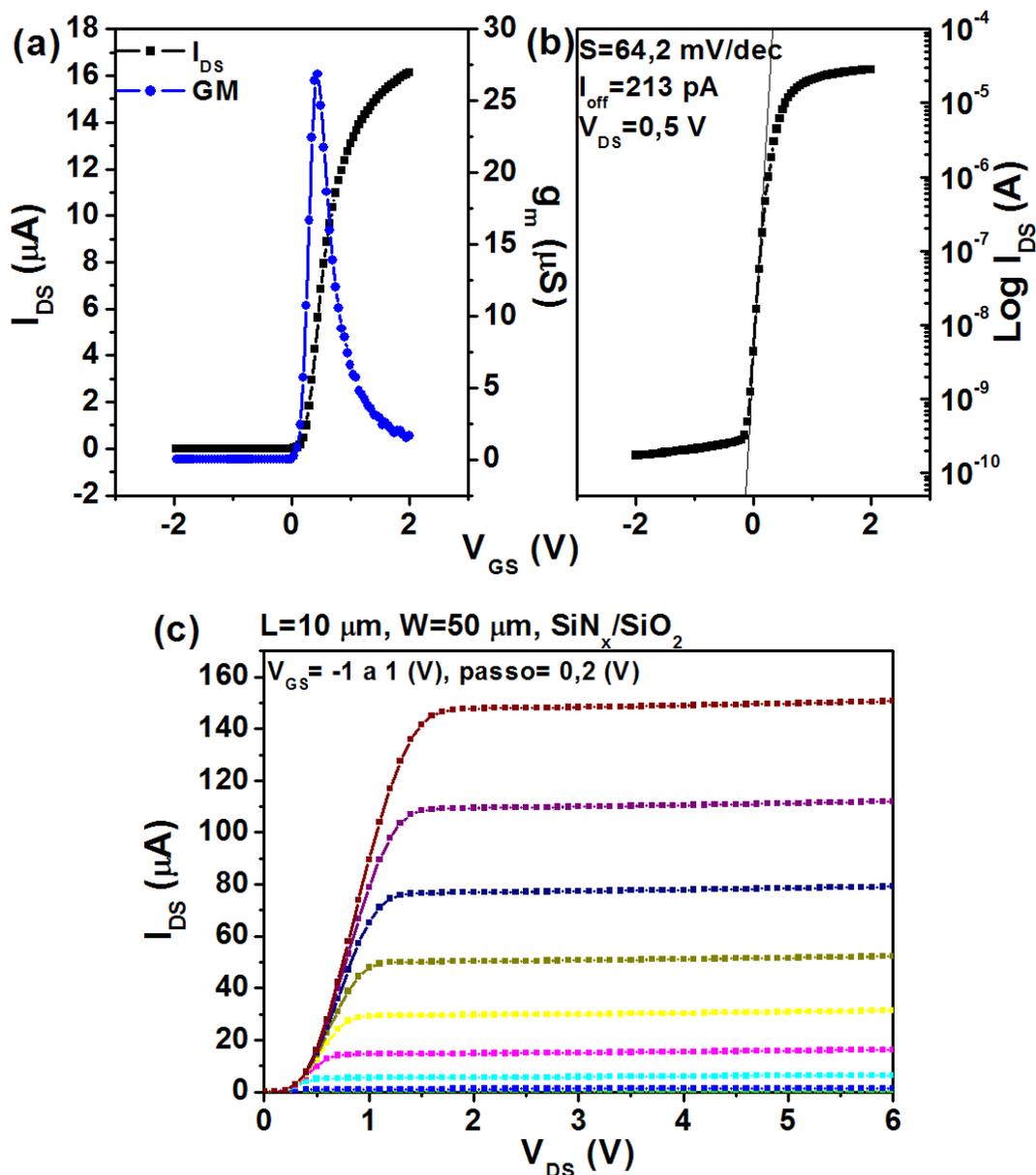


Figura 33 – Curvas características dos MISFET's, dielétrico de porta  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ ,  $L=10 \mu\text{m}$ ,  $W=50 \mu\text{m}$ . (a) Curvas  $I_{DS}$  e  $g_m$  vs.  $V_{GS}$ , (b)  $\text{Log } I_{DS}$  vs.  $V_{GS}$  e (c) Curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_{DS}$ .

A Figura 33 mostra as características dos dispositivos MISFETs fabricados utilizando-se como dielétrico de porta um filme de  $\text{SiN}_x$  (30 nm) empilhado sobre um filme de  $\text{SiO}_2$  (10 nm). O transistor tem um canal de comprimento  $L=10 \mu\text{m}$  e largura  $W=50 \mu\text{m}$ , uma camada empilhada  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  como dielétrico de porta e eletrodo formado por filme de Al. Mostra-se na Figura 33 (a), a corrente  $I_{DS}$  e a transcondutância versus  $V_{GS}$ , para  $V_{DS}=0,5 \text{ V}$ . A transcondutância máxima medida ( $g_{m,\text{máx}}$ ) foi de  $27 \mu\text{S}$  e a tensão de limiar de condução ( $V_{th}$ )

é 0,45 V. As características de sub-limiar podem ser vistas na Figura 33 (b). A inclinação da curva  $\text{Log } I_{\text{DS}}$  versus  $V_{\text{GS}}$  (*slop* – S) é de 64,2 mV/década e o valor de corrente do transistor quando cortado ( $I_{\text{off}}$ ) é de 213 pA para  $V_{\text{DS}} = 0,5$  V. Através das curvas de corrente entre dreno e fonte ( $I_{\text{DS}}$ ) em função da tensão aplicada nos respectivos terminais ( $V_{\text{DS}}$ ), para tensões entre porta e fonte ( $V_{\text{GS}}$ ) variando de -1 a 1 V com passo de 0,2 V (Figura 33 (c)), observa-se o perfeito funcionamento do dispositivo, medindo-se correntes da ordem de dezenas de  $\mu\text{A}$  e uma relação  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $1,38 \times 10^5$ .

### 2.1.2 Nitreto de alumínio - AlN

As medidas XRD obtidas para os filmes de AlN, mostrados na Figura 34 (a), exibem picos de difração de raios-X em  $2\theta = 35,9^\circ$  e  $2\theta = 37,8^\circ$ , correspondendo respectivamente aos planos cristalográficos (002) e (101) da fase hexagonal wurtzite dos filmes [46, 62]. O espectro FTIR, mostrado na Figura 34 (b), exibe um pico pronunciado de absorbância em  $669 \text{ cm}^{-1}$ . Este pico de absorbância é característico de ligações Al-N, confirmando que o filme obtido é nitreto de alumínio [46, 62]. A taxa de deposição foi de  $6 \text{ \AA}/\text{segundo}$  e o índice de refração, medido por elipsometria, resultou  $n = 2,0$ . Na Figura 35 mostra-se a morfologia superficial dos filmes de AlN. A imagem AFM demonstra que os filmes obtidos são muito lisos e uniformes, com rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (Rrms) de 0,21 nm e 0,28 nm, respectivamente.

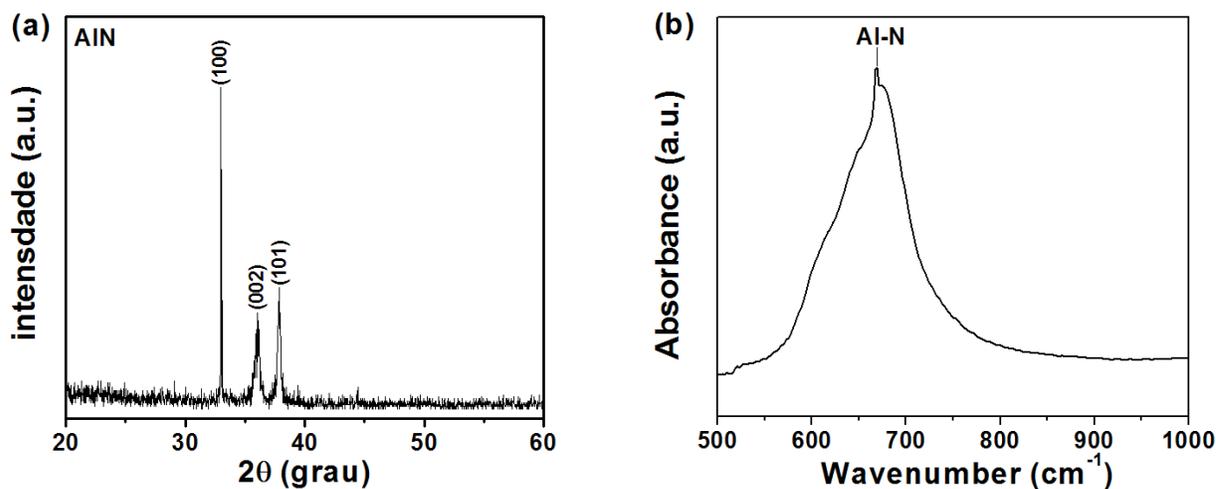


Figura 34 – Características físicas do filme de AlN. (a) Espectro XRD e (b) Espectro FTIR.

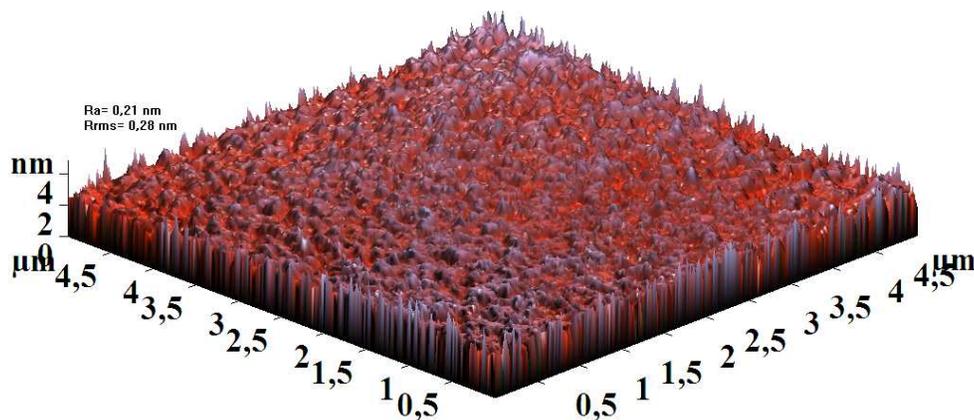


Figura 35 – Imagem AFM - morfologia da superfície do filme de AlN depositado sobre SiO<sub>2</sub>.

As características elétricas e as propriedades dielétricas da camada empilhada foram analisadas utilizando-se medidas de capacitância versus tensão (C-V) e de densidade de corrente versus tensão (J<sub>G</sub>-V), mostradas na Figura 36. O valor da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) observado é 10, correspondendo a uma espessura equivalente do óxido (EOT) de 16,2 nm. A corrente de fuga através do dielétrico foi extraída na condição de dispositivo polarizado na região de inversão, onde o mecanismo de fuga por tunelamento direto é observado [63], ou seja, para  $V_G = 1$  V para substrato tipo p. Todas as amostras apresentaram corrente de fuga da ordem de  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. Consequentemente, uma pastilha de circuito integrado com uma área total de 1 mm<sup>2</sup>, apresentaria uma corrente de fuga total da ordem de 100 Pa.

A Figura 37 mostra as características dos MISFET's. O transistor tem um canal de comprimento  $L=10$   $\mu\text{m}$  e largura  $W=100$   $\mu\text{m}$ , uma camada empilhada AlN/SiO<sub>2</sub> como dielétrico de porta e eletrodo formado por filme de Al. Mostra-se na Figura 37 (a) a corrente  $I_{DS}$  e a transcondutância versus  $V_{GS}$ , para  $V_{DS}=0,1$  V. A transcondutância máxima medida foi de 95  $\mu\text{S}$  e a tensão de limiar de condução ( $V_{th}$ ) é 1,4 V. As características de sub-limiar podem ser vistas nas curvas da Figura 37 (b). A inclinação da curva  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$  (*slope* – S) é de 103 mV/década e o valor de corrente do transistor quando cortado ( $I_{off}$ ) é de 51 pA para  $V_{DS} = 0,1$  V. Através das curvas de corrente entre dreno e fonte ( $I_{DS}$ ) em função da tensão aplicada nos respectivos terminais ( $V_{DS}$ ), para tensões entre porta e fonte ( $V_{GS}$ ) variando de 0 a 4 V com passo de 1 V (Figura 37 (c)), observa-se o perfeito funcionamento do dispositivo, medindo-se correntes da ordem de centenas de  $\mu\text{A}$ .

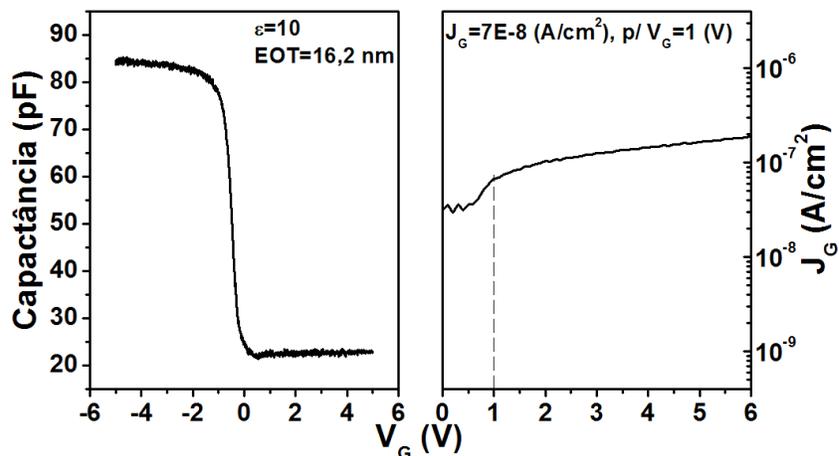


Figura 36 – Curvas C-V de alta frequência (1MHz) e densidade de corrente de fuga através do dielétrico (AlN/SiO<sub>2</sub>).

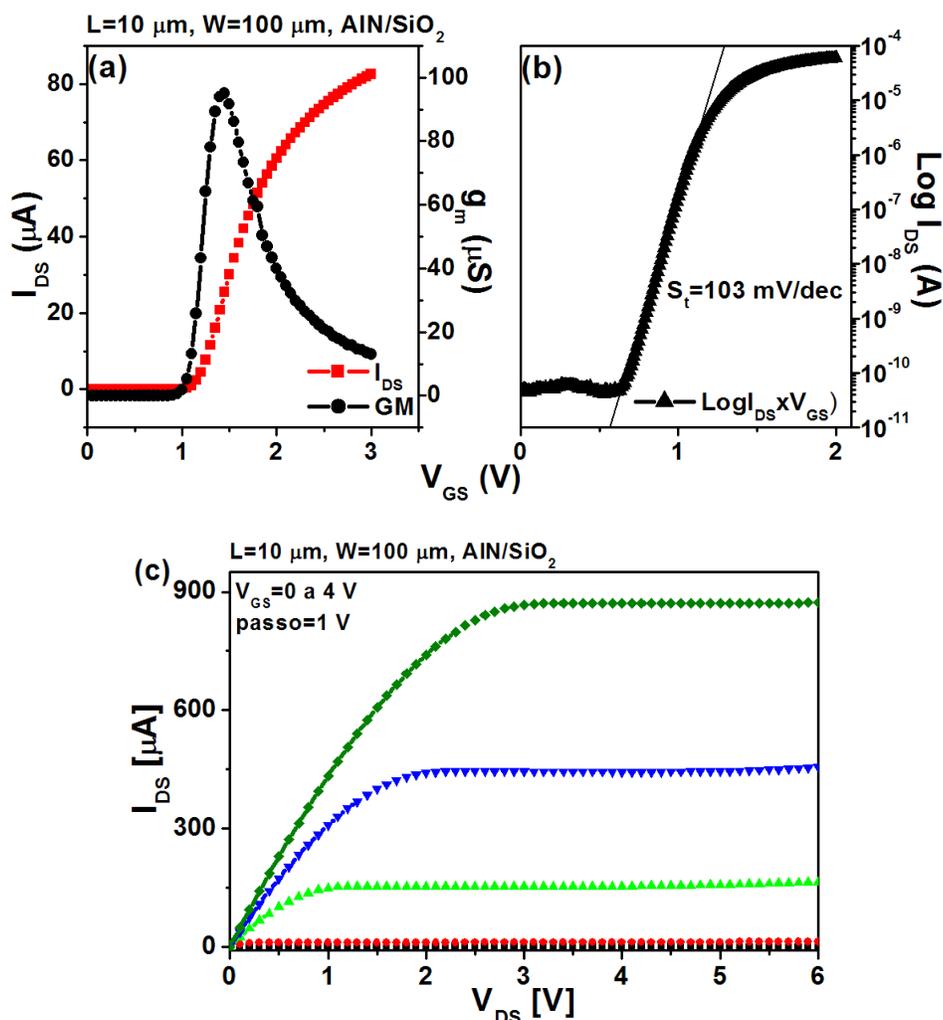


Figura 37 – Curvas características dos MISFET's, dielétrico de porta AlN/SiO<sub>2</sub>, L=10  $\mu m$ , W=100  $\mu m$ . (a) Curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_{GS}$  e  $g_m$ , (b)  $\log I_{DS}$  vs.  $V_{GS}$  e (c) Curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_{DS}$ .

### 2.1.3 Óxido de tântalo

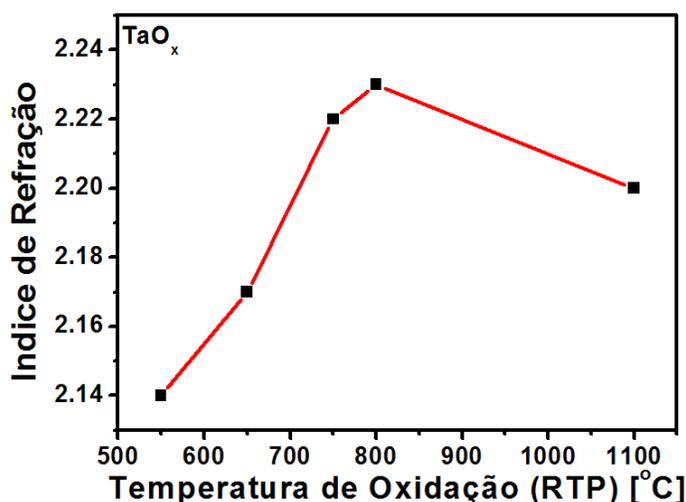
As diferentes condições de oxidação dos filmes de tântalo pelo processo RTP (ver Tabela 3) produzem filmes com diferentes características. A Tabela 13 mostra a espessura e o índice de refração dos filmes, obtidos por perfilometria e elipsometria.

O índice de refração aumenta com o aumento da temperatura devido ao aumento da densidade de empacotamento e a natureza policristalina dos filmes, ou seja, os filmes oxidados nas temperaturas de 750 °C e 800 °C, com índices de refração na faixa de 2,20 a 2,23 (Figura 38), apresentam melhores características do ponto de vista da densidade de empacotamento. Entretanto, para temperatura de oxidação de 1100 °C, o índice de refração volta a diminuir como consequência da deterioração da natureza policristalina e da redução da densidade de empacotamento do filme [64].

**Tabela 13 - Espessura e índice de refração dos filmes de TaO<sub>x</sub> - obtidos por perfilometria e elipsometria**

Amostras	Espessura (nm)		Índice de refração (η)	Amostras	Espessura (nm)		Índice de refração (η)
	Perfilometria	Elipsometria			Perfilometria	Elipsometria	
5C	21,3	22,0	2,14	6B	20,6	20,9	2,20
6C	21,9	22,6	2,15	2C	28,8	21,4	2,21
2D	19,8	18,9	2,17	5D	21,2	19,2	2,23
6D	22,6	20,2	2,17	6A	22,5	22,4	2,20
2A	25,0	19,0	2,22				

5C e 6C (550 °C), 2D e 6D (650 °C), 2A e 6B (750 °C), 2C e 5D (800 °C) e 6A (1100 °C)



**Figura 38 – Índice de refração versus temperatura do processo RTP utilizado na oxidação do filme de Ta.**

A morfologia de superfície dos filmes é mostrada nas imagens AFM da Figura 39. Os filmes são uniformes e apresentam baixa rugosidade. A rugosidade média ( $R_a$ ) observada está na faixa de 0,1 nm a 1,0 nm, enquanto que a rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ) varia de 0,2 nm a 1,3 nm.

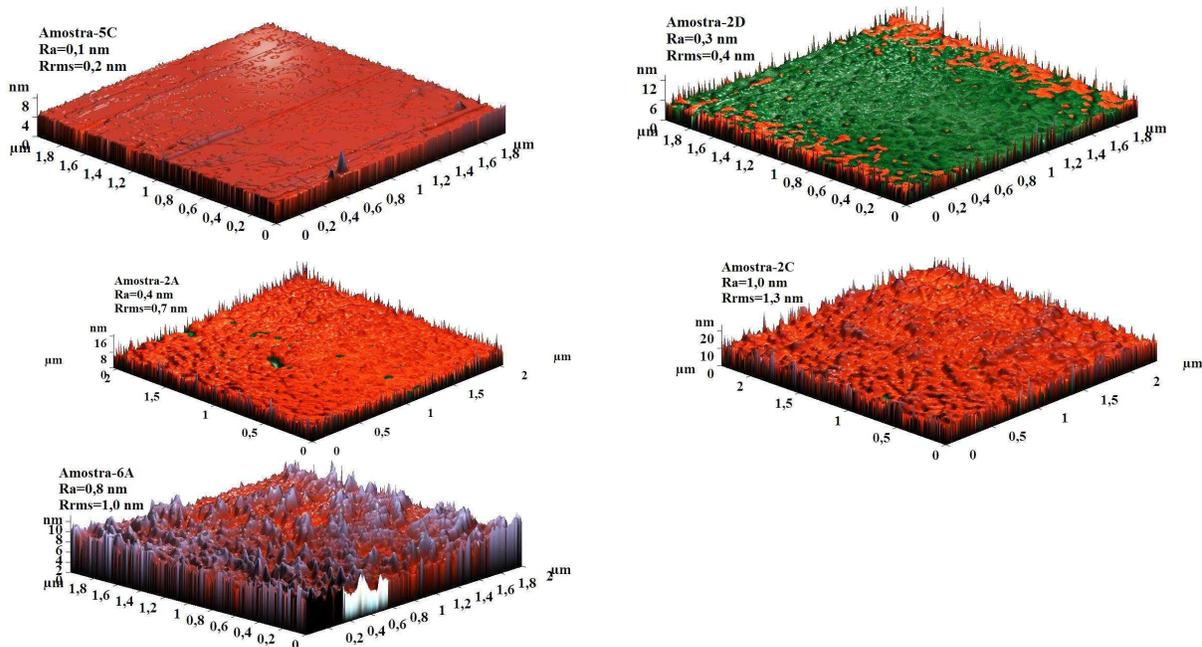


Figura 39 – Imagem AFM - morfologia da superfície dos filmes de  $TaO_x$ .

Os espectros FTIR são mostrados na Figura 40. Observa-se uma banda de absorção na região entre  $700$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a vibrações de alongamento de ligações Ta-O-Ta. O pico de absorção predominante, localizado em  $610\text{ cm}^{-1}$ , é consequência de vibrações de alongamento de ligações  $O\equiv Ta$  na fase amorfa [65]. Os espectros XPS Ta 4f e O 1s das amostras oxidadas nas temperaturas de  $550$ ,  $800$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  são mostradas na Figura 41. O espectro Ta 4f apresenta dois picos, o  $4f_{7/2}$  e o  $4f_{5/2}$ , cujas energias de ligação são respectivamente:  $34,9\text{ eV}$  e  $36,8\text{ eV}$  para os filmes obtidos em  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $29,0\text{ eV}$  e  $30,8\text{ eV}$  para  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $30,1\text{ eV}$  e  $31,7\text{ eV}$  para  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, o espectro O 1s apresenta apenas um pico com energia de ligação de  $539,0\text{ eV}$  para temperatura de oxidação de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $532,8\text{ eV}$  para  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $533,4\text{ eV}$  para  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Comparando-se os espectros observados para as diferentes amostras com o espectro XPS de filmes puros de  $Ta_2O_5$ , em que a energias de ligação dos picos  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$  são respectivamente  $24,7\text{ eV}$  e  $26,5\text{ eV}$  [66], podemos constatar:

os dois picos do espectro Ta 4f das amostras estudadas estão separados por uma energia de aproximadamente 1,9 eV. Os dois picos são deslocados na direção das linhas presentes no Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro quando a temperatura de oxidação é aumentada de 550 °C para 800 °C. A energia de ligação dos picos 4f<sub>7/2</sub> e 4f<sub>5/2</sub> das amostras oxidadas a 800 °C tem valores próximos aos apresentados em amostras de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estequiométrico. Entretanto, quando oxidamos as amostras em temperatura de 1100 °C, os picos voltam a ser deslocados na direção oposta, ou seja, para energias de ligação maiores, demonstrando a formação de estruturas de TaO<sub>x</sub> inferiores. O pico do espectro O 1s, característico de ligações Ta-O, foi deslocado para regiões do espectro com energias de ligação menores quando a temperatura de oxidação foi aumentada de 550 °C para 800 °C. Novamente, amostras oxidadas a 800 °C apresentam o pico do espectro O 1s com valor de energia de ligação próximo ao observado para Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estequiométrico. Em amostras oxidadas a 1100 °C, o pico volta a ser deslocado na direção do espectro de maiores energias e afasta-se da região em que é observado o pico para Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro.

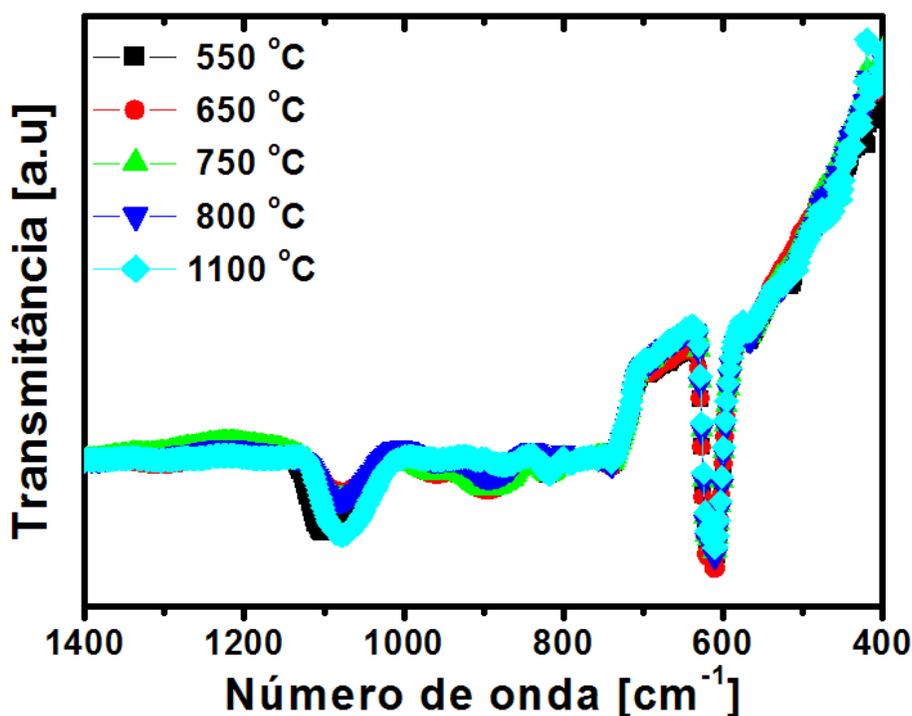


Figura 40 – Espectro FTIR dos filmes de TaO<sub>x</sub> oxidados por processo RTP em diferentes temperaturas.

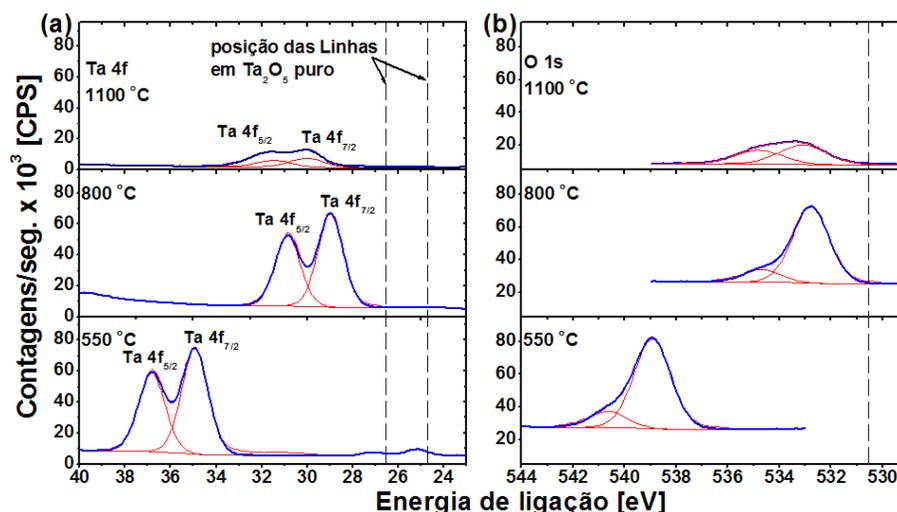


Figura 41 – Espectro XPS dos filmes de  $TaO_x$  obtidos por processo RTP em temperaturas de 550, 800 e 1100 °C. (a) Espectro Ta 4f e (b) Espectro O 1s.

A Figura 42 mostra as medidas XRD das amostras. Os filmes obtidos a 550 °C não exibiram nenhum pico de difração além do correspondente ao substrato de silício, indicando que os filmes são amorfos. A cristalização de filmes finos de  $Ta_2O_5$  ocorre para temperatura de processo superior a 700 °C [67]. Entretanto, nos filmes obtidos a 800 e 1100 °C observa-se picos de difração nos valores de  $2\theta$  22,88°, 28,77°, 36,66°, 46,64° e 50,60°, correspondentes aos planos cristalográficos (001), (200), (111), (002) e (021), fase ortorrômbica  $\beta$  [68, 69].

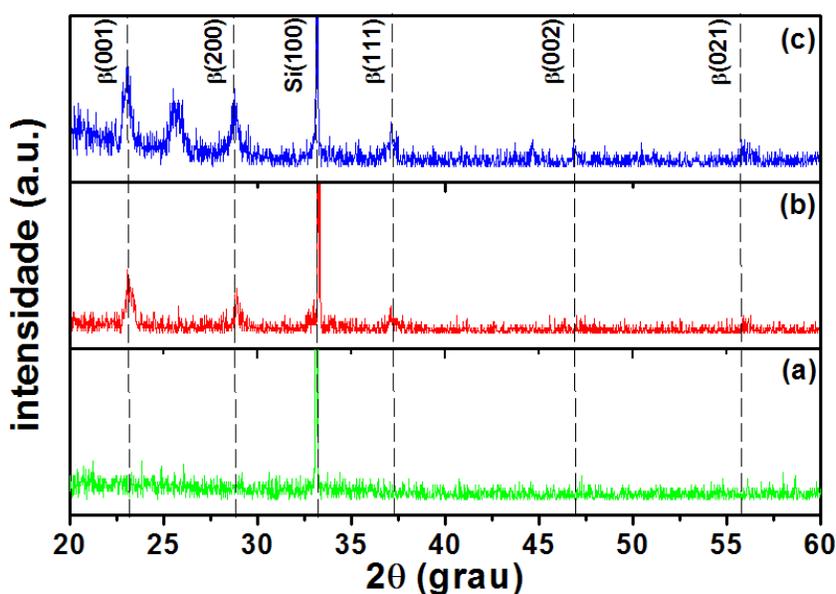


Figura 42 – Padrões XRD de amostras de filmes de óxido de tântalo. (a) Amostra oxidada a 550 °C, (b) Amostra oxidada a 800 °C e (c) Amostra oxidada a 1100 °C.

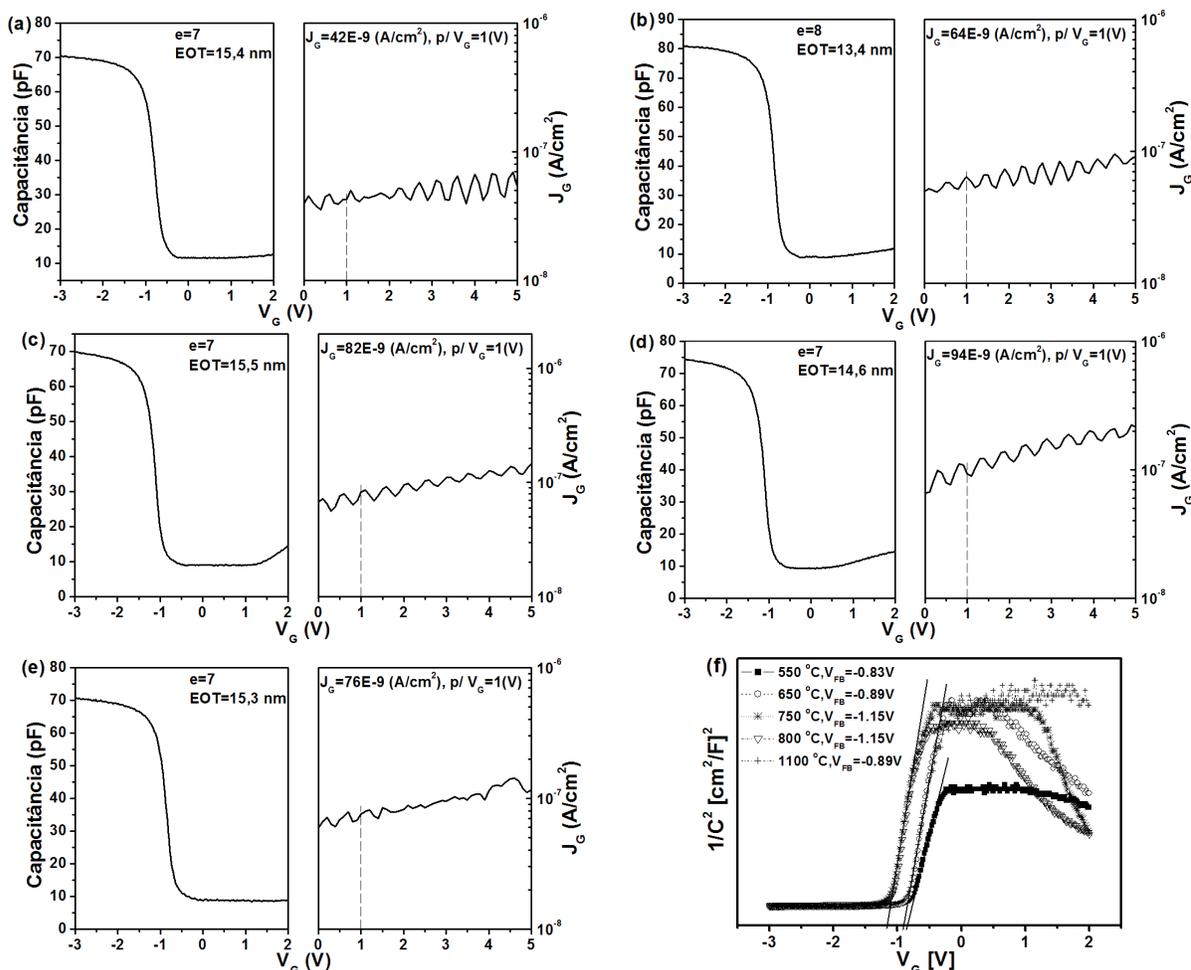


Figura 43 – Curvas C-V de alta frequência (1MHz), densidade de corrente de fuga através do dielétrico (TaO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>) e curvas 1/C<sup>2</sup> versus V<sub>G</sub>. (a) TaO<sub>x</sub> obtido a 550 °C, (b) TaO<sub>x</sub> obtido a 650 °C, (c) TaO<sub>x</sub> obtido a 750 °C, (d) TaO<sub>x</sub> obtido a 800 °C, (e) TaO<sub>x</sub> obtido a 1100 °C, (f) Tensões de banda plana dos dispositivos.

As características elétricas e as propriedades dielétricas da camada empilhada foram analisadas utilizando-se medidas de capacitância versus tensão (C-V) e de densidade de corrente versus tensão (J<sub>G</sub>-V), mostradas na Figura 43. Os valores da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) observados variam de 7 a 8, correspondendo a uma variação da espessura equivalente do óxido (EOT) na faixa de 15,5 a 13,4 nm, respectivamente. A corrente de fuga foi extraída na condição de dispositivo polarizado na região de inversão, onde o mecanismo de fuga por tunelamento direto é observado [63], ou seja, para V<sub>G</sub>= 1 V para substrato tipo p. Todas as amostras apresentaram corrente de fuga da ordem de 10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup>. Conseqüentemente, uma pastilha de circuito integrado com uma área total de 1 mm<sup>2</sup>, apresentaria uma corrente de fuga total da ordem de 10 pA.

Os valores de tensão de banda plana ( $V_{FB}$ ) mostrados na Figura 43 (f) demonstram (para função trabalho Al-Si-p igual a  $-1,05$  V) que os filmes oxidados em 550, 650 e 1100 °C possuem cargas negativas armadilhadas no corpo, enquanto que nos filmes oxidados a 750 e 800 °C existem cargas positivas.

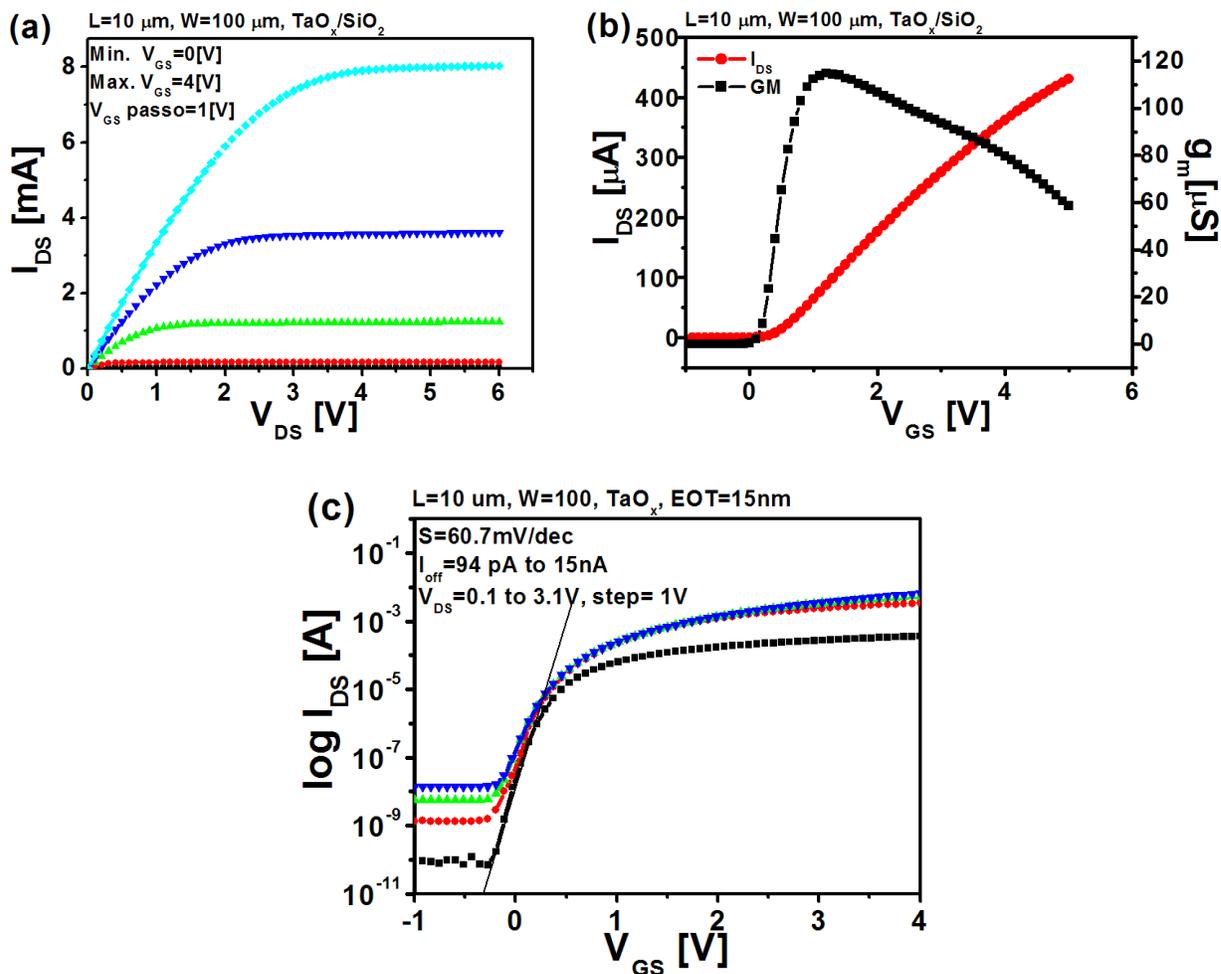


Figura 44 – Curvas características dos MISFETs, dielétrico de porta TaO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, L=10 μm, W=100 μm. (a) Curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_{DS}$ , (b) Curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_{GS}$  e  $g_m$ , e (c) Log  $I_{DS}$  vs.  $V_{GS}$ .

A Figura 44 mostra as características dos dispositivos MISFET's com espessura equivalente de 15 nm. O transistor tem um canal de comprimento  $L=10$  μm e largura  $W=100$  μm. Através das curvas de corrente entre dreno e fonte ( $I_{DS}$ ) em função da tensão aplicada nos respectivos terminais ( $V_{DS}$ ), para tensões entre porta e fonte ( $V_{GS}$ ) variando de 0 a 4 V com passo de 1 V (Figura 44 (a)), observa-se o perfeito funcionamento do dispositivo medindo-se correntes da ordem de mA. Mostra-se na Figura 44 (b), a corrente  $I_{DS}$  e a transcondutância

versus  $V_{GS}$ , para  $V_{DS}=0,1$  V. A transcondutância máxima medida foi de  $115 \mu\text{S}$  e a tensão de limiar de condução ( $V_{th}$ ) é  $1,2$  V. As características de sub-limiar podem ser vistas nas curvas da Figura 44 (c). A inclinação da curva  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$  ( $slop - S$ ) é de  $60,7$  mV/década e os valores de correntes do transistor quando cortado ( $I_{off}$ ) são de  $94$  pA,  $1$  nA,  $6$  nA e  $15$  nA, para tensões  $V_{DS}$  de  $0,1$ ,  $1,1$ ,  $2,1$  e  $3,1$  V, respectivamente.

### 2.1.4 Óxido de titânio

Diferentes condições de deposição produzem filmes com características distintas. Os resultados de perfilometria e elipsometria da Tabela 14 e Tabela 15 mostram a espessura dos filmes, as diferentes taxas de deposição, bem como os índices de refração obtidos para as diferentes amostras (Tabela 4). A taxa de deposição aumenta com o aumento da potência de descarga e diminui com o aumento da concentração de  $\text{O}_2$  [70]. Os espectros FTIR da Figura 45 mostram vários picos de absorção bem definidos na faixa de número de onda entre  $400$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  [71-75]. Os picos localizados em  $423$  e  $460 \text{ cm}^{-1}$  são característicos da fase cristalina rutilo [71]. Os picos de absorção observados em  $667 \text{ cm}^{-1}$  são devidos a ligações Ti-O-Si decorrente da formação de silicato de titânio na interface [75] e os pequenos picos observados no espectro em  $430 \text{ cm}^{-1}$  e  $590 \text{ cm}^{-1}$  devem-se à vibração de alongamento da ligação Ti-O-Ti e ao modo de vibração transversal óptico da ligação Ti-O, respectivamente [71, 75].

A Figura 46 mostra o espectro Raman das amostras onde pequenas ondulações são observadas em  $228$ ,  $435$ ,  $621$ ,  $672$  e  $822 \text{ cm}^{-1}$ . As ondulações localizadas em torno de  $228$ ,  $435$ ,  $621$  e  $822 \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao espalhamento produzido pela fase cristalina rutilo do filme de  $\text{TiO}_x$ , enquanto que a ondulação observada na região do espectro próxima a  $672 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o espalhamento produzido pela fase cristalina anatase do filme [76]. Espectros contendo suaves ondulações centradas na frequência de espalhamento são comuns em filmes depositados sobre substratos de silício [77]. As medidas Raman demonstram que foram produzidos filmes com estrutura predominantemente rutilo em todas as amostras.

As imagens AFM da Figura 47 mostram a morfologia da superfície das amostras. Observa-se que os filmes obtidos são lisos e uniformes, com rugosidade média ( $R_a$ ) na faixa de  $0,2$  nm a  $0,9$  nm e rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ) variando de  $0,3$  nm a  $1,2$  nm.

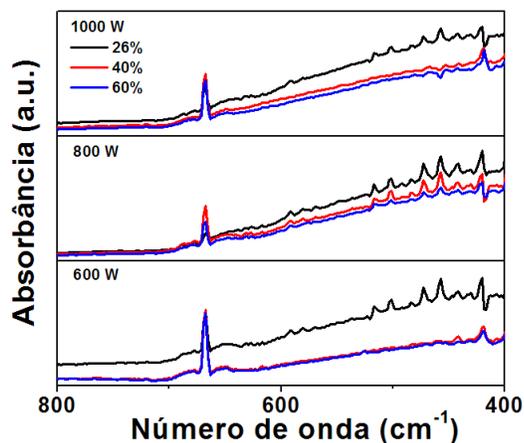


Figura 45 – Espectros FTIR dos filmes de TiO<sub>x</sub>.

Tabela 14 – Espessura dos filmes de TiO<sub>x</sub> - medidas por perfilometria e elipsometria

	Amostras								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Perfilometria	59,4 nm	86,2 nm	99,5 nm	55,9 nm	61,9 nm	89,3 nm	51,0 nm	65,1 nm	80,7 nm
Elipsometria	57,9 nm	85,0 nm	97,4 nm	53,6 nm	70,4 nm	87,4 nm	51,0 nm	67,6 nm	81,8 nm

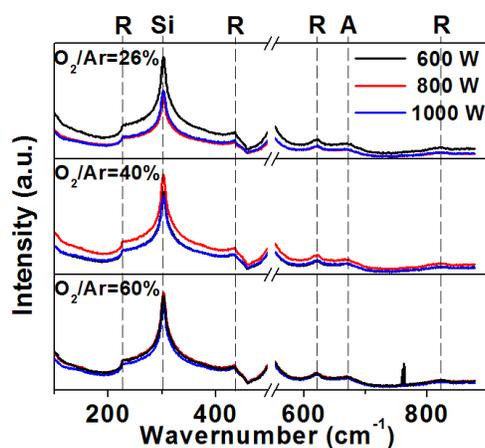


Figura 46 – Espectros Raman dos filmes de TiO<sub>x</sub>. (R=rutile e A=anatase)

Tabela 15 – Taxa de deposição e índice de refração ( $\eta$ ) das amostras medidos por elipsometria.

Potência	Amostra	Taxa	$\eta$	Amostra	Taxa	$\eta$	Amostra	Taxa	$\eta$
W	26 %	nm/min		40 %	nm/min		60 %	nm/min	
600	I	3,96	2,4	IV	3,73	2,4	VII	3,40	2,4
800	II	5,75	2,5	V	4,13	2,5	VIII	4,34	2,5
1000	III	6,63	2,5	VI	5,95	2,5	IX	5,38	2,5

Tempo de deposição: 15 minutos

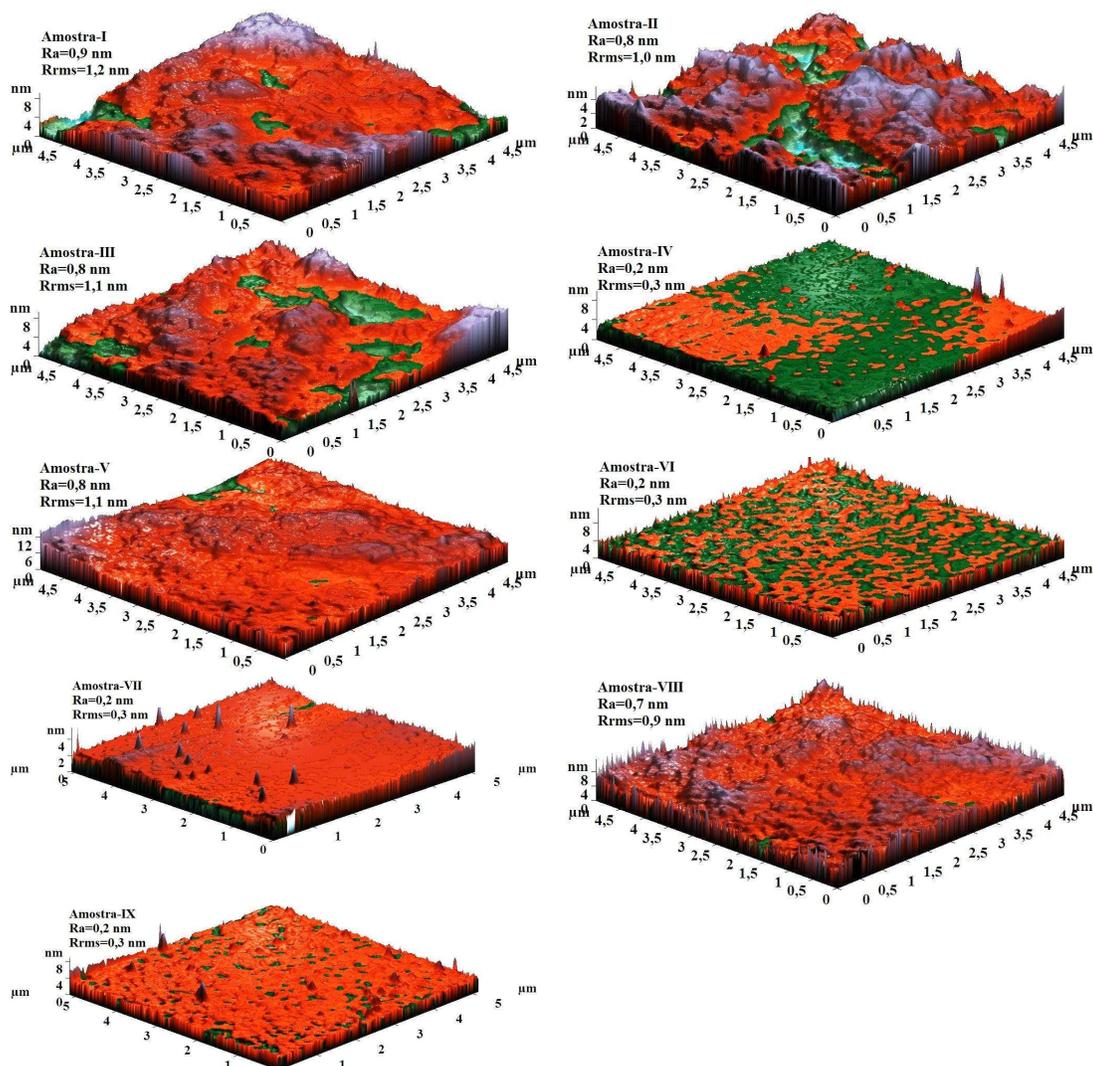


Figura 47 – Imagem AFM - morfologia da superfície dos filmes de  $\text{TiO}_x$ .

As características elétricas e as propriedades dielétricas foram analisadas utilizando-se medidas de capacitância versus tensão (C-V) e de densidade de corrente versus tensão ( $J_G$ -V) mostradas na Figura 48. Os valores da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) observados variam de 22 a 148, correspondendo a uma variação da espessura equivalente do óxido (EOT) na faixa de 8,9 a 2,3 nm, respectivamente. A corrente de fuga foi extraída na condição de dispositivo polarizado na região de inversão onde o mecanismo de fuga por tunelamento direto é observado [63], ou seja, para  $V_G = -1$  V quando o substrato empregado é do tipo n e  $V_G = 1$  V para substrato tipo p. Todas as amostras apresentaram corrente de fuga da ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Consequentemente, uma pastilha de circuito integrado com uma área total de 1 mm<sup>2</sup>,

apresentaria uma corrente de fuga total da ordem de 10 nA. Na região de acumulação das curvas C-V da Figura 48 pode-se observar o efeito da depleção das cargas existentes no corpo do dielétrico [78]. Os resultados apresentados foram obtidos para filmes depositados diretamente sobre o silício, ou seja, não foi utilizada a camada de SiO<sub>2</sub> para corrigir a interface e os filmes não foram submetidos a tratamento térmico.

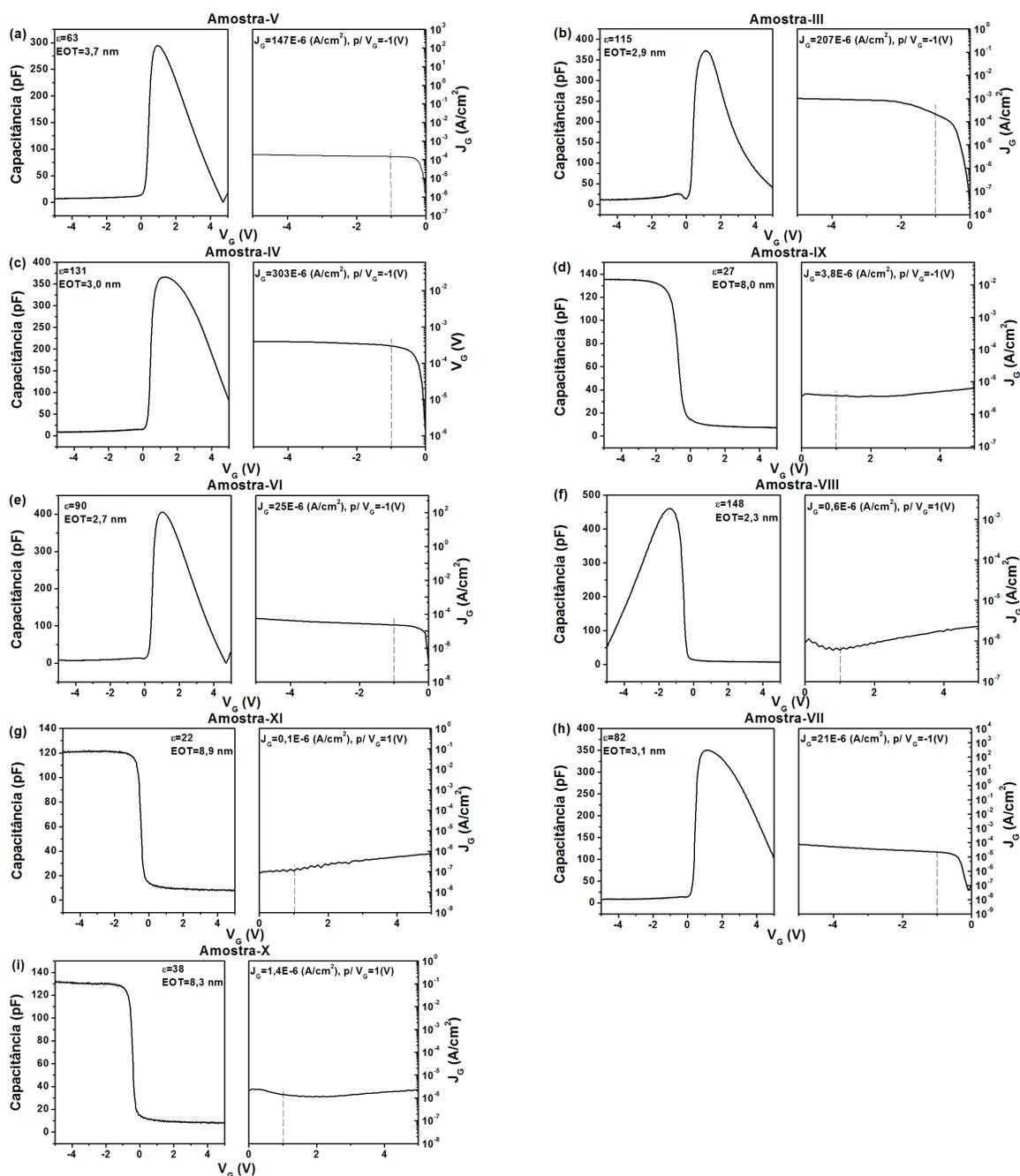


Figura 48 – Características elétricas e propriedades dielétricas dos filmes de TiO<sub>x</sub>

## 2.2 Filmes finos condutores

### 2.2.1 Alumínio (Al)

As características elétricas dos filmes de Al foram medidas utilizando-se uma amostra de controle com uma camada condutora de 600 nm de espessura medida por perfilometria. A resistência de folha ( $R_s$ ) e a resistividade ( $\rho$ ) foram medidas aplicando-se a técnica de quatro pontas para eliminar o efeito da resistência de contato. Na Figura 49 mostra-se o comportamento de  $R_s$  e de  $\rho$  em função do tempo de recozimento realizado em forno convencional, a 430 °C, pressão atmosférica e em ambiente saturado com  $N_2$  e água deionizada (18 M $\Omega$ .cm). Observa-se que os valores de  $R_s$  e  $\rho$  diminuem a medida que se aumenta o tempo de recozimento, tendendo a estabilizar após 20 minutos. Os valores mínimos observados são  $R_s=47$  m $\Omega$ /quadrado e  $\rho=2,8$   $\mu\Omega$ .cm.

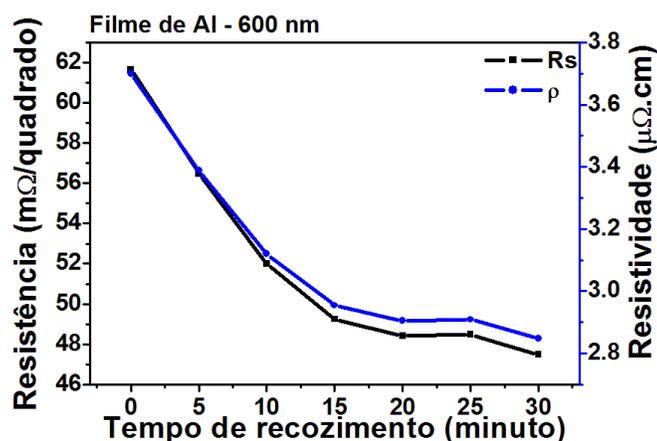


Figura 49 – Características elétricas ( $R_s$  e  $\rho$ ) dos filmes de alumínio versus tempo de recozimento a 430 °C, em pressão atmosférica e ambiente de  $N_2$  e  $H_2O$  deionizada (18 M $\Omega$ .cm).

### 2.2.2 Nitreto de Tântalo (TaN)

A imagem AFM da Figura 50 e a imagem SEM da Figura 51 (a) mostram a morfologia da superfície dos filmes de TaN. Observa-se que os filmes são lisos e uniformes, com rugosidade média ( $R_a$ ) de 2,1 nm e rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ) de 3,0 nm. Na imagem SEM da Figura 51 (b) pode-se observar a espessura das linhas de interconexão de

TaN utilizadas, cujo valor é 925,8 nm, confirmando os resultados de perfilometria também realizada.

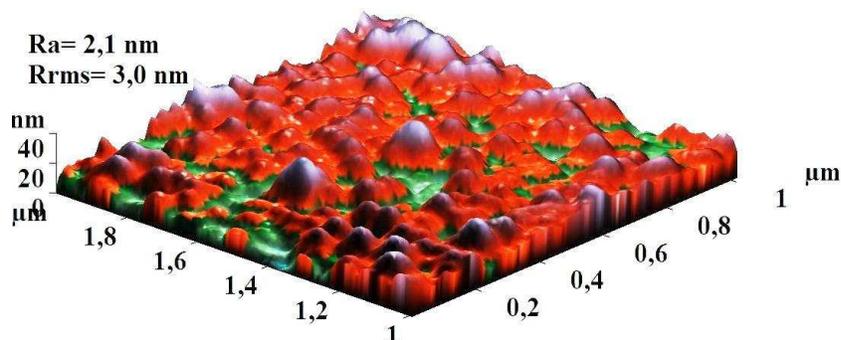


Figura 50 – Imagem AFM - morfologia da superfície dos filmes de TaN.

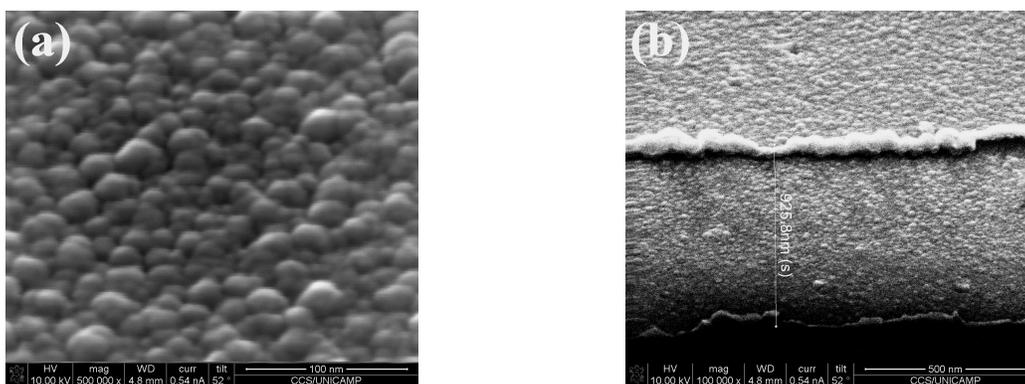


Figura 51 – Imagem SEM dos filmes de TaN. (a) Vista de topo com ampliação de 500000 vezes e (b) Corte transversal do filme com ampliação de 100000 vezes.

O espectro Raman obtido antes e depois do recozimento ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-6}$  Torr, 1 h) é mostrado na Figura 52. A espectroscopia Raman foi realizada a uma temperatura de 300 K utilizando-se um laser com comprimento de onda de 473 nm. Observa-se que não existem diferenças entre os dois espectros, indicando que a estrutura dos filmes não é alterada pelo processo térmico. Os picos de espalhamento observados em  $250 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados com o modo acústico longitudinal, enquanto que picos que ocorrem entre  $580$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao modo óptico. O espectro Raman indica a formação de filmes de TaN não estequiométricos com orientação (001) devido à presença de vacâncias de Ta e N na rede [79].

As características IxV dos filmes, mostradas na Figura 53, foram obtidas utilizando-se estruturas de Van der Pauw. A medida foi realizada antes e depois do recozimento, obtendo-se os valores de resistividades de  $193$  e  $185\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , respectivamente. A

resistividade obtida é menor que  $400 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , valor máximo admitido para aplicação em dispositivos eletrônicos [80, 81]. O resultado da caracterização elétrica confirma o baixo coeficiente de temperatura da resistividade dos filmes na faixa de temperatura testada (0 a  $700^\circ\text{C}$ ), decorrente da não alteração de sua estrutura constatada pela espectroscopia Raman. Estas características credenciam o filme de TaN para utilização em sensores que possam ser empregados em ambientes termicamente agressivos.

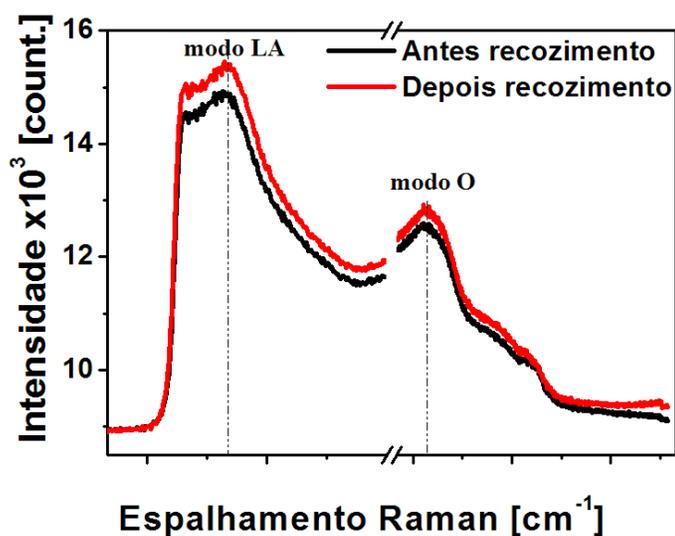


Figura 52 – Espectro Raman dos filmes de TaN ( $300 \text{ K}$ ,  $\lambda=473 \text{ nm}$ ) antes e depois do recozimento ( $700^\circ\text{C}$ ,  $10^{-6} \text{ Torr}$ , 1h).

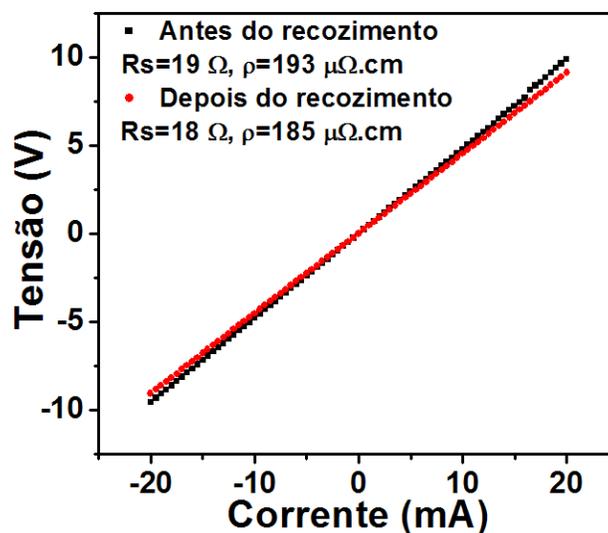


Figura 53 – Características IxV dos filmes de TaN obtidas antes e depois do recozimento e utilizando-se estruturas de Van der Pauw.

### 2.3 Deposição planar de nanoestruturas (grafeno e nanotubos de carbono)

Pelas técnicas descritas no capítulo 1 item 1.4, depositou-se folhas de grafeno e nanotubos de carbono na região ativa dos dispositivos, ou seja, entre os eletrodos de fonte e dreno e sobre o dielétrico de porta. Na Figura 54 podemos observar quatro resultados de deposições distintas; em (a) temos um filme de nanotubos, em (b) um único nanotubo, em (c) uma fina folha de grafeno, e em (d) múltiplas folhas de grafeno sobrepostas. As imagens SEM e AFM da Figura 54 e da Figura 55 mostram que quando se deposita nanotubos de carbono e folhas finas de grafeno obtém-se uma configuração em que as nanoestruturas depositadas assumem a forma do dispositivo, encostando-se ao dielétrico de porta. Entretanto, quando a nanoestrutura é formada pelo empilhamento de um grande número de folhas de grafeno, forma-se uma ponte entre os eletrodos, ou seja, a nanoestrutura não encosta no dielétrico de porta.

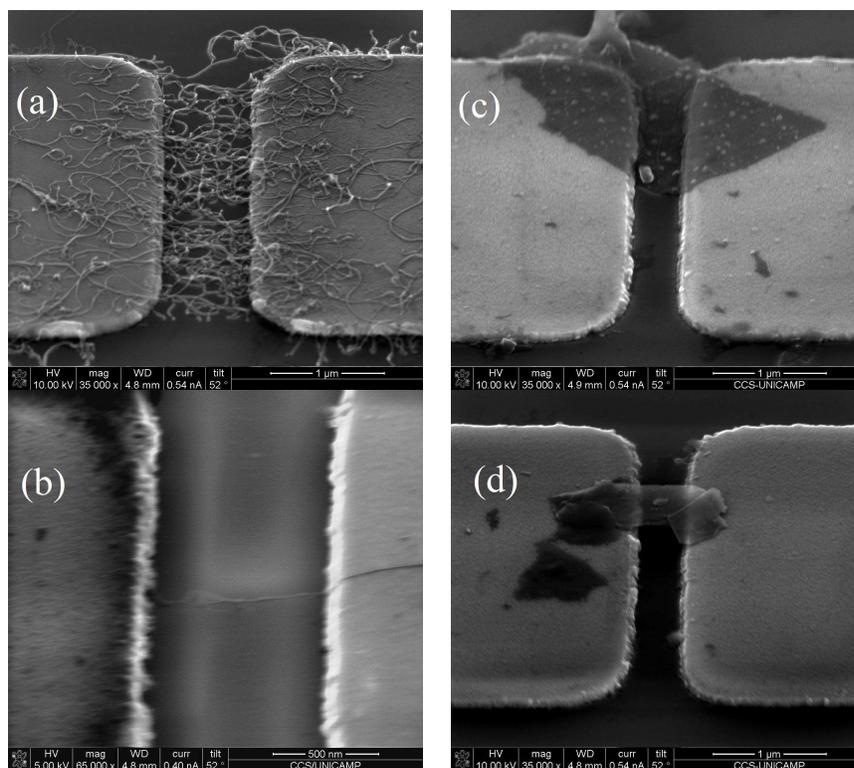


Figura 54 – Imagem SEM de nano estruturas depositadas. (a) e (b) nanotubos de carbono e (c) e (d) camadas de grafeno.

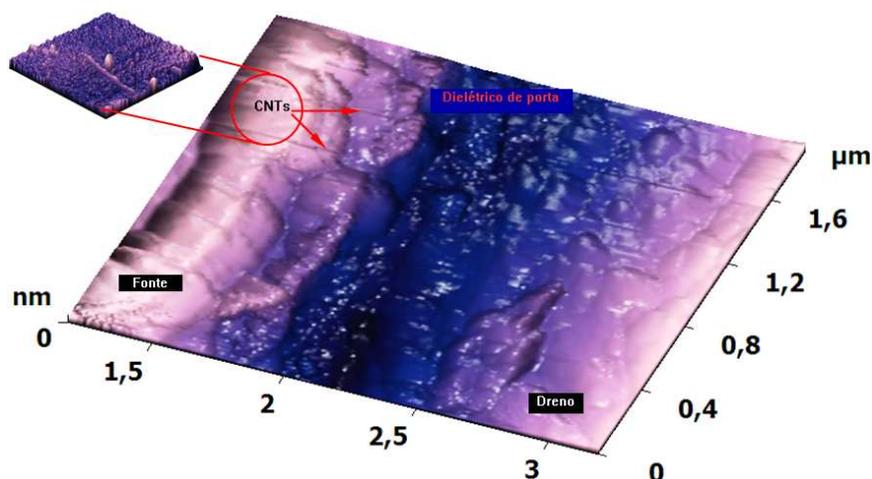


Figura 55 – Imagem AFM de um dispositivo com nanotubos de carbono depositados/alinhamos com os eletrodos de fonte e dreno e acompanhando a topografia da superfície.

A diferença dos resultados de deposição está relacionada com a concentração das suspensões de nanoestruturas (nanotubos de carbono e grafeno) utilizadas. Quando se utilizam suspensões com alta concentração tem-se como consequência a formação de filmes e aumenta-se a reprodutibilidade do processo de deposição. Por outro lado, a utilização de suspensões com baixa concentração propicia a deposição de nanoestruturas isoladas, porém a reprodutibilidade é reduzida. Quando depositamos folhas de grafeno, o resultado obtido também é limitado pelo processo de desfolhamento dos blocos de grafite, ou seja, as diferentes estruturas obtidas devem-se a não homogeneidade das suspensões, que podem conter nanoestruturas constituídas de poucas folhas de grafeno e nanoestruturas formadas pelo empilhamento de um grande número de folhas.

As diferentes configurações obtidas influenciam de forma determinante no comportamento dos dispositivos. Nanoestruturas encostadas no dielétrico de porta estarão sujeitas a um campo elétrico mais intenso, enquanto que aquelas que formam pontes entre os eletrodos pouco serão afetadas pelo efeito de campo elétrico.

Considerando-se que na síntese um terço dos nanotubos produzidos são metálicos e dois terços são semicondutores, mesmo que sejam utilizadas técnicas de separação, não se pode garantir que uma suspensão é formada única e exclusivamente por nanotubos semicondutores. Quando se deposita um filme, uma grande quantidade de nanotubos é posicionada entre os eletrodos, aumentando a probabilidade de encontrarmos nanoestruturas com características metálicas. Filmes formados por poucas camadas de grafeno tendem a ter

comportamento semiconductor e, estando encostado ao dielétrico de porta, sofrerão acentuado efeito de campo elétrico. Por outro lado, blocos formados por um grande número de folhas de grafeno comportam-se como metais e, por apresentarem maior rigidez, não encostam-se ao dielétrico de porta, sofrendo como consequência menor influência do campo elétrico.

## 2.4 Sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET's

Na imagem da Figura 56 mostra-se um sensor fabricado. A conjugação de uma grande área sensível com uma relação W/L que possibilite um alto valor de transcondutância

( $g_m = \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} = \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{TH})$ ) deve aumentar a sensibilidade do dispositivo. Por esta

razão o sensor é constituído de matrizes de ISFET's com duas configurações. Os elementos sensores podem ser associados para formar matrizes compostas de 57 ou 114 transistores. Os ISFET's estão conectados em paralelo e a região sensível tem forma quadrada com aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de lado, ou seja, 2500  $\mu\text{m}^2$ .

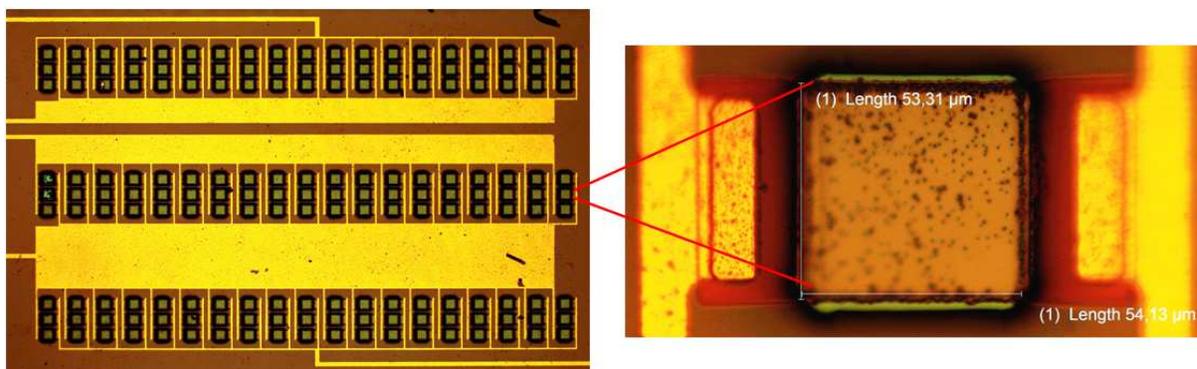


Figura 56 – Matriz de ISFET's.

Os filmes dielétricos cujas características são apresentadas no item 2.1 são empregados como elemento sensível depositados na porta dos FET's. Os materiais depositados por diferentes técnicas (item 1.2) podem ser empregados em aplicações específicas, com diferentes exigências relativas aos aspectos biocompatibilidade, sensibilidade, linearidade e estabilidade química (robustez).

Para exemplificar o comportamento diferente do sensor quando se emprega diferentes materiais, apresenta-se a seguir as características elétricas de dispositivos fabricados

como indicado na Figura 56, porém empregando-se camada sensível constituída de filmes finos de nitreto de silício e nitreto de alumínio.

### 2.4.1 Caracterização DC

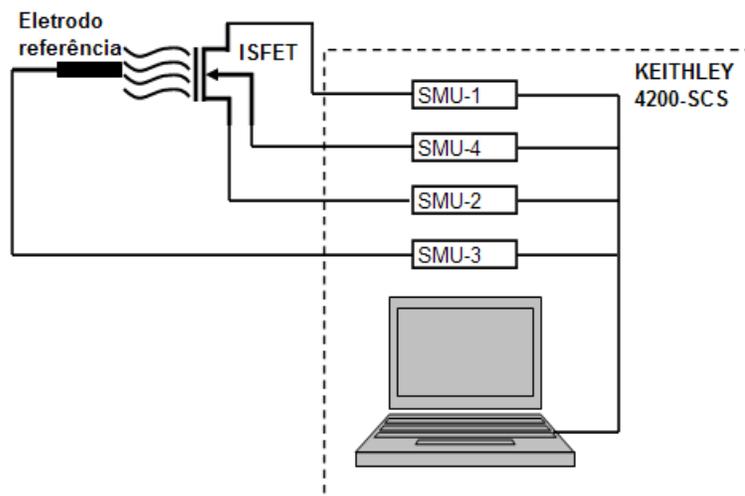


Figura 57 – Arranjo de caracterização DC dos ISFET's.

A caracterização DC dos sensores foi realizada utilizando-se o sistema mostrado na Figura 57. As medidas foram obtidas polarizando-se os dispositivos em uma configuração fonte-comum, e modificando-se os parâmetros do sistema como descrito a seguir:

- Medidas  $I_{DS} \times V_{GS}$ ,  $g_m \times V_{GS}$ ,  $\text{Log } I_{DS} \times V_{GS}$  – As unidades de fonte e medida SMUs 1, 2 e 4 são mantidas com nível de tensão constante ( $V_{SMU1} \neq 0$ ,  $V_{SMU2} = V_{SMU4} = 0$ ) enquanto que a SMU 3 aplica uma variação contínua de tensão no eletrodo de referência. A corrente que flui do terminal de fonte para o dreno ( $I_{DS}$ ) é medida pela SMU 1. Os dados coletados são analisados pelo *software* KTEI versão 8.0, que gera um arquivo de saída do tipo planilha Excel e traça simultaneamente o gráfico desejado na tela do monitor. O gráfico produzido pode ser salvo como figura para posterior visualização. Os valores de  $g_m$  ( $g_m = \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}}$ ) e de  $V_{TH}$  ( $V_{TH} =$  ponto de intersecção entre o eixo  $V_{GS}$  e uma reta que tangencia a curva  $I_{DS} \times V_{GS}$  para  $V_{GS}$  igual ao  $V_{GS}$  de máxima transcondutância, ou seja, para transistor em inversão fraca) são obtidos através de funções matemáticas inseridas no *software*.

- b. Medidas  $I_{DS} \times V_{DS}$  – As SMUs 2 e 4 são mantidos com nível de tensão constante ( $V_{SMU2}=0$  e  $V_{SMU4}=0$ ), através da SMU 1 é aplicada uma variação de tensão no dreno dos dispositivos e, usando-se a SMU-3, aplica-se diferentes níveis de tensão no eletrodo de referência. A corrente  $I_{DS}$  é medida na SMU-1 e os dados são analisados e armazenados em arquivos de saída.

### 2.4.1.1 Camada sensível de $SiN_x$

As curvas da Figura 58 foram obtidas conforme procedimento descrito no item 1.5 e representam o comportamento dos ISFET's com filme fino de  $SiN_x$ . Utilizou-se como analito uma solução *buffer* de pH 7 mantida a 23 °C, depositada na região ativa do sensor.

Observa-se que os FET's modificados pelo pós-processamento operam normalmente, podendo ser empregados na detecção eletrônica da concentração iônica do analito. A transcondutância máxima medida foi de 19  $\mu S$  e a tensão de limiar de condução ( $V_{TH}$ ) para a solução analisada (pH 7,  $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$ , 23°C) é 2,0 V (Figura 58 (a)). A característica de sub-limiar observada na curva  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$  (Figura 58 (b)) apresenta uma inclinação (S) de 278 mV/década e o valor de corrente do transistor quando cortado ( $I_{off}$ ) é de 0,76 nA com uma relação  $I_{on}/I_{off}= 3,17 \times 10^4$ .

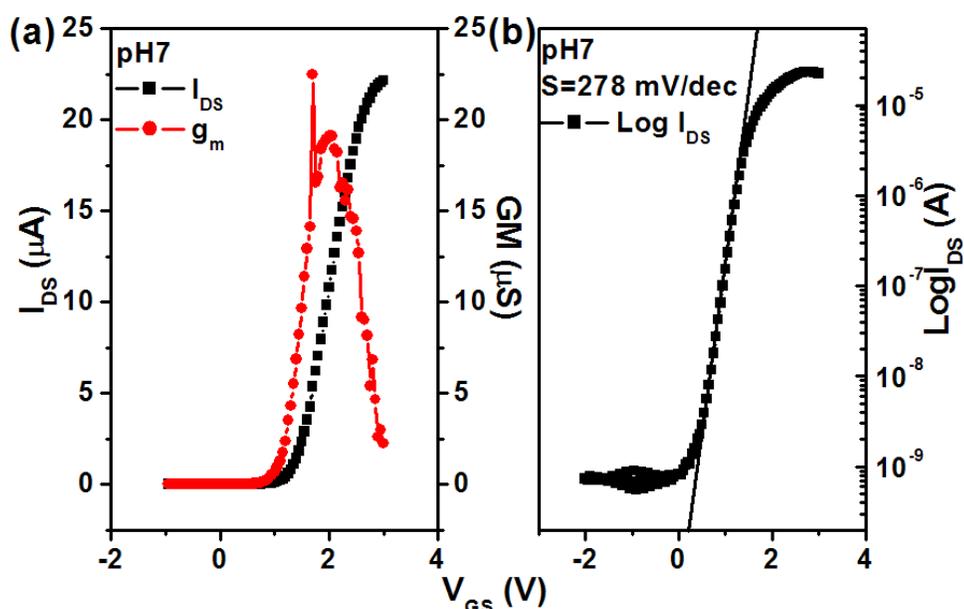


Figura 58 – Características ( $I_{DS}$ ,  $g_m$  e  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$ ) do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de  $SiN_x$  e solução *buffer* de pH 7 a 23 °C.

As curvas das Figura 59 (a) e (b) foram obtidas utilizando-se como eletrólito soluções *buffer* de pH 4, 7 e 10 mantidas a 23 °C.

As correntes  $I_{DS}$  dos FET's nas regiões linear e de saturação são calculadas pelas equações (2-1) e (2-2), respectivamente:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{OX} \left[ (V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad (2-1)$$

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_{OX} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (2-2)$$

Sendo  $\mu$  a mobilidade dos elétrons na camada de inversão,  $C_{OX}$  a capacitância do dielétrico de porta por unidade de área,  $W/L$  a relação entre a largura e o comprimento do canal e  $V_{TH}$  a tensão de limiar de condução do ISFET calculada pela equação (2-3) [83].

$$V_{TH(ISFET)} = V_{TH(Química)} + V_{TH(MOS)} \quad (2-3)$$

A tensão de limiar química ( $V_{TH(Química)}$ ) é obtida através da equação (2-4) [83]:

$$V_{TH(Química)} = V_{ref} + \Delta\phi^{lj} - \psi_{eo} + \chi^{sol} \quad (2-4)$$

Sendo  $V_{ref}$  o potencial aplicado ao eletrodo de referência,  $\Delta\phi^{lj}$  a queda de potencial entre o eletrodo de referência e a solução, cujo valor depende do eletrodo utilizado,  $\chi^{sol}$  o potencial de dipolo da solução, cujo valor típico é 50 mV, e  $\psi_{eo}$  o único parâmetro químico de entrada, responsável pela sensibilidade do ISFET, definido pela variação de  $\psi_{eo}$  com relação à variação do valor do pH da solução. O valor de  $\psi_{eo}$  é calculado pela equação (2-5) [83]:

$$\frac{\partial \psi_{eo}}{\partial pH} = -2.303 \frac{kT}{q} \alpha \quad (2-5)$$

Sendo  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $q$  a carga elementar do elétron e  $\alpha$  um parâmetro adimensional de sensibilidade, cujo valor varia de 0 a 1. A tensão de limiar

MOS ( $V_{TH(MOS)}$ ) é similar a de um MOSFET convencional, exceto pela ausência do termo relativo à função trabalho metal semiconductor  $\phi_{MS}$  [82, 83].

Os ISFET's são capazes de detectar a adsorção de moléculas carregadas na interface eletrólito/dielétrico de porta. Nas soluções *buffer* testadas os prótons  $H^+$  presentes modificam a carga aplicada na porta do ISFET, modulando a tensão de limiar de condução do sensor e, como consequência, os valores da corrente  $I_{DS}$  na região linear, como observado na equação (2-1) e na Figura 59 (a).

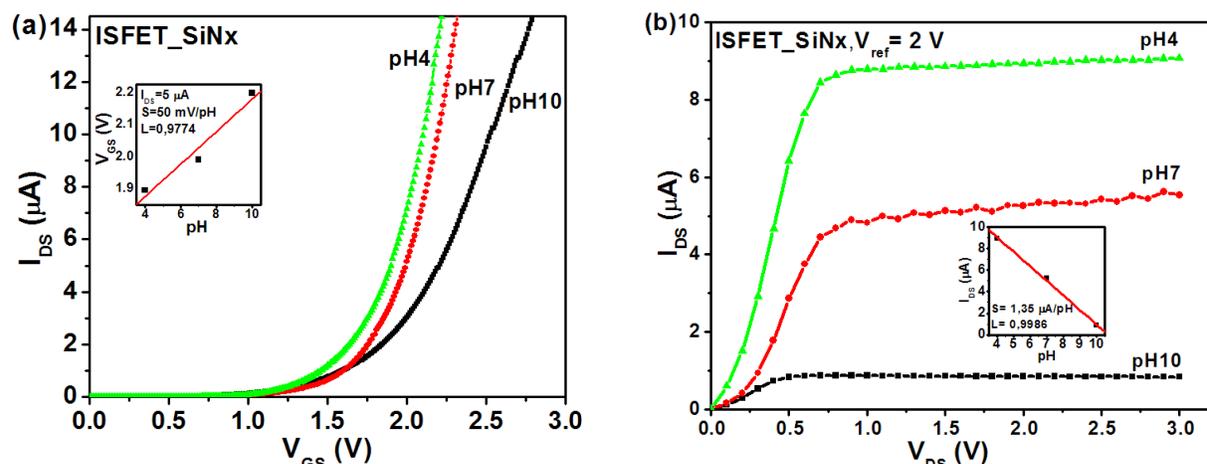


Figura 59 – Curvas características do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de  $SiN_x$ , para soluções *buffer* de pH 4, 7 e 10, 23 °C. (a) Curvas  $I_{DS}$  x  $V_{GS}$ , sensibilidade e linearidade e (b) Curvas  $I_{DS}$  x  $V_{DS}$ , sensibilidade e linearidade.

Somente mudanças de densidade de carga que ocorrem diretamente na superfície do dielétrico de porta, ou a uma distância  $\lambda_D$  denominada *Debye length*, podem ser detectadas como um sinal mensurável. Segundo A. POGHOSSIAN. *et al.* (2007), com o aumento da força iônica do eletrólito ocorre uma redução da população de prótons que permanece adsorvida, ou a uma distância menor ou igual a  $\lambda_D$ , e que, por consequência, irá ser espelhada na região de carga espacial do ISFET formando o canal de elétrons [82].

Na Figura 60 mostra-se a resposta dos dispositivos fabricados para soluções *buffer* de pH 4, 7 e 10 e diferentes forças iônicas. A força iônica em uma solução pode ser calculada pela equação (2-6):

$$I = 0,5 \sum (C_i Z_i^2) \tag{2-6}$$

Sendo  $\Sigma$  o somatório para cada íon  $i$  presente na solução,  $C_i$  a concentração molar do íon  $i$  e  $Z_i$  a carga do íon  $i$ .

Considerando que a força iônica é proporcional à concentração molar para um dado íon, foram utilizadas soluções compostas de difosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 1 mM, monofosfato de potássio ( $\text{KHPO}_4$ ) 1 mM e cloreto de potássio 1 mM, 5 mM, 10 mM, 50 mM e 100 mM, respectivamente, mantidas a 23 °C. Conforme será demonstrado na análise estatística apresentada a seguir, as variações observadas nas medidas estão dentro da margem de erro das medidas, não podendo, portanto, ser atribuídas à variação da força iônica nas soluções. Observa-se, porém, que o desvio padrão (Ds) das medidas é diferente para diferentes valores de pH. Em (a) para pH4 temos  $D_s=0,3599$ , em (b) para pH7 temos  $D_s=0,8183$  e em (c) para pH10 observa-se  $D_s=0,55$ . Constata-se, portanto, que a imprecisão das medidas aumenta para soluções com valor de pH próximos a 7.

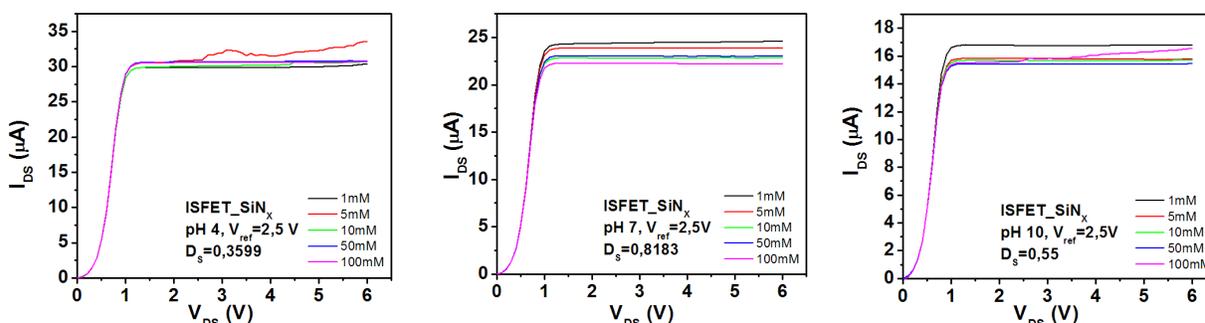


Figura 60 – Resposta do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de  $\text{SiN}_x$ , para soluções *buffer* de pH 4, 7 e 10 e concentrações molares 1mM, 5 mM , 10 mM, 50 mM e 100 mM ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 mM,  $\text{KHPO}_4$  1mM e  $\text{KCl}$  1, 5, 10, 50 e 100 mM), 23 °C.

De acordo com a equação (2-2), variações ocorridas no valor de  $V_{TH(\text{química})}$  também produzem variações na corrente de saturação dos ISFET's, efeito que pode ser constatado na Figura 59 (b).

O sinal detectado no ISFET pode ser condicionado utilizando-se a resposta em tensão ou a resposta em corrente do dispositivo. A resposta em tensão é obtida pelo deslocamento do valor de  $V_{TH}$  (região linear). Para o ISFET com camada sensível formada por um filme fino de  $\text{SiN}_x$  a sensibilidade (variação do valor do  $V_{GS}$  para um dado valor de  $I_{DS}$  em mV/pH) e a linearidade (ajuste linear dos valores de  $V_{GS}$  para um dado valor de  $I_{DS}$ ) medidas na região linear com temperatura do analito mantida em 23 °C são  $S= 50$  mV/pH e  $L= 97,74$

%, respectivamente (Figura 59 (a)). A resposta em corrente é medida pelo deslocamento da corrente de saturação, e os valores de sensibilidade e linearidade medidos são  $S= 1,35 \mu\text{A}/\text{pH}$  e  $L= 99,86 \%$ , respectivamente (Figura 59 (b) e Figura 61).

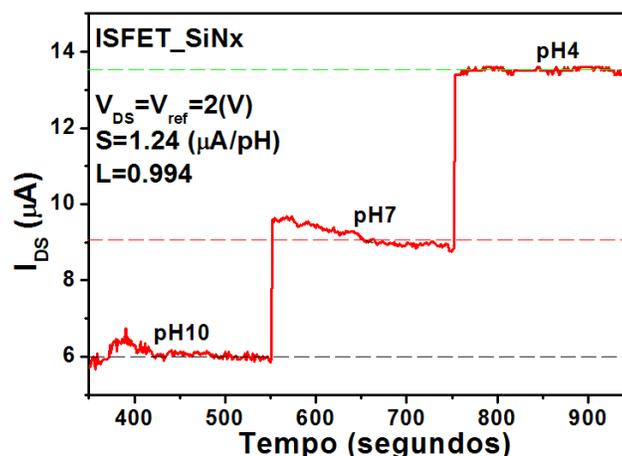


Figura 61 – Resposta em corrente do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de  $\text{SiN}_x$ , para soluções *buffer* de pH 4, 7 e 10, 23 °C.

### 2.4.1.2 Camada sensível de AlN

Repetindo o procedimento de caracterização para uma matriz de ISFET's semelhante, porém utilizando uma camada sensível formada por um filme fino de AlN empilhada sobre  $\text{SiO}_2$ , obtivemos as curvas mostradas na Figura 62.

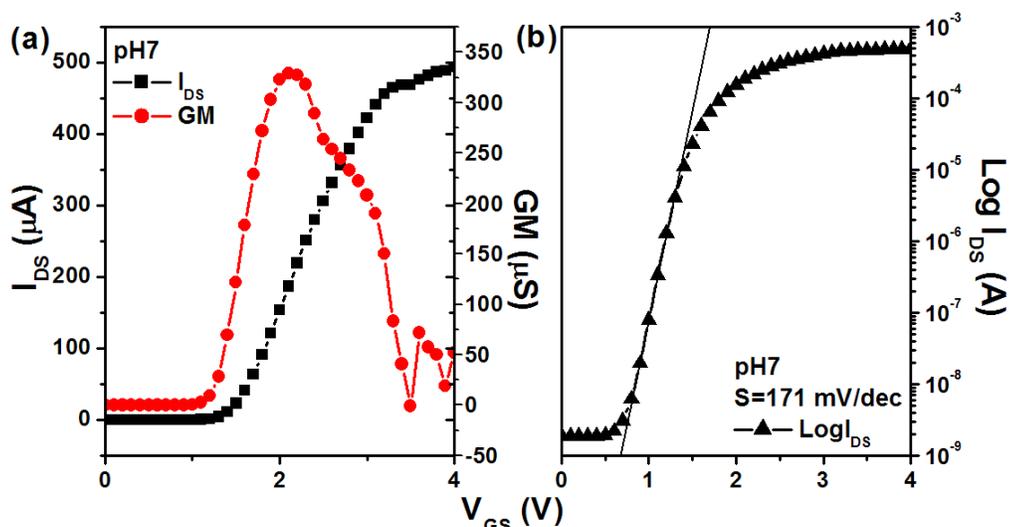


Figura 62 – Características ( $I_{DS}$ , GM e  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$ ) do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de AlN e solução *buffer* de pH 7 a 23 °C.

Assim como observado para ISFET's de SiN<sub>x</sub>, os FETs modificados pelo pós-processamento operam normalmente, podendo ser empregados na detecção eletrônica da concentração iônica do analito. Porém, a transcondutância máxima medida foi de 329 μS e a tensão de limiar de condução (V<sub>th</sub>) para a solução analisada (pH 7, [H<sup>+</sup>]=[OH<sup>-</sup>]=10<sup>-7</sup>, 23 °C) é 2,1 V (Figura 62 (a)). A característica de sub-limiar observada na curva Log I<sub>DS</sub> versus V<sub>GS</sub> (Figura 62 (b)) apresenta uma inclinação (S) de 171 mV/década e o valor de corrente do transistor quando cortado (I<sub>off</sub>) é de 1,82 nA com uma relação I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub>= 2,74x10<sup>5</sup>.

A sensibilidade e a linearidade do ISFET medidas na região linear com temperatura do analito mantida em 23 °C são S= 20 mV/pH e L= 94,86 %, respectivamente (Figura 63 (a)). A resposta em corrente medida na saturação apresenta sensibilidade S= 28 μA/pH com linearidade L= 100 % (Figura 63 (b)).

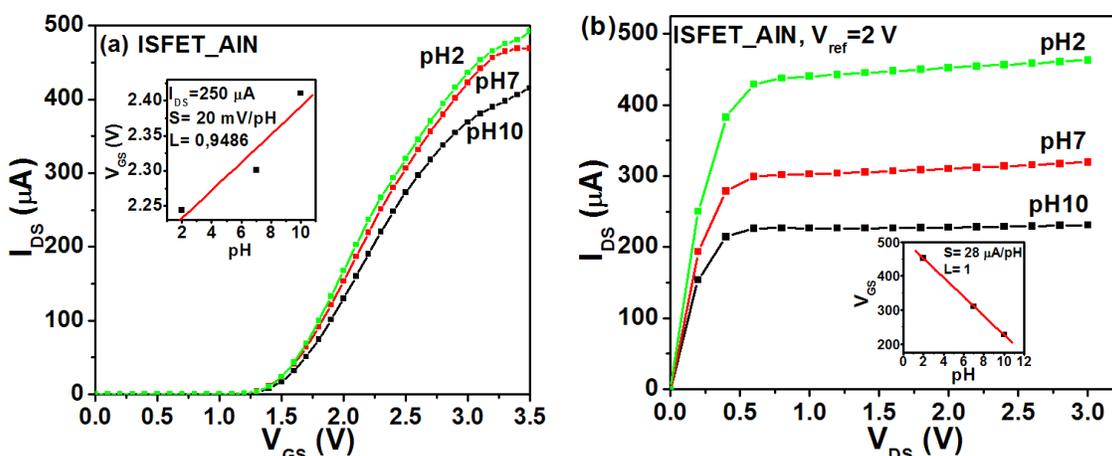


Figura 63 – Curvas características do ISFET com elemento sensível constituído de filme fino de AlN, para soluções *buffer* de pH 2, 7 e 10, 23 °C. (a) Curvas I<sub>DS</sub> x V<sub>GS</sub>, sensibilidade e linearidade e (b) Curvas I<sub>DS</sub> x V<sub>DS</sub>, sensibilidade e linearidade.

Para facilitar a comparação do desempenho, as principais características dos ISFET's encontram-se listadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Principais características dos ISFET's

ISFET_Filme Sensível	g <sub>m,máx</sub> (μS)	V <sub>TH</sub> (V)	I <sub>ON</sub> /I <sub>OFF</sub>	Resposta em Tensão		Resposta em Corrente		Ref.
				S (mV/pH)	L (%)	S (μA/pH)	L (%)	
ISFET SiN <sub>x</sub>	19	2,0	3,17E4	50	97,74	1,35	99,86	Este trab.
ISFET AlN	329	2,1	2,74E5	20	94,86	28	100	Este trab.
ISFET SiN <sub>x</sub>	-	-	-	46-56	-	-	-	[2, 88]
ISFET AlN	-	-	-	48-57,25	-	-	-	[2, 89]
ISFET PMT	-	-	-	59,3	99,81	24,3	99,95	[32]

Observando o  $g_{m,máx}$  para os dispositivos de mesma relação  $W/L$ , constata-se que o ISFET com dielétrico de porta formado por filme fino de AlN apresenta um valor de transcondutância máxima muito superior ao do dispositivo equivalente cujo dielétrico é  $SiN_x$ . O resultado observado pode ser explicado considerando os seguintes aspectos:

- O valor de  $C_{OX}$  para o dispositivo fabricado com AlN é superior ao do fabricado com  $SiN_x$  devido ao mais alto  $k$  do filme de AlN, ou seja,  $\epsilon_{AlN}$  maior que  $\epsilon_{SiN_x}$  resulta em  $C_{OX(AlN)}$  maior que  $C_{OX(SiN_x)}$  ( $g_m \propto C_{OX}$ );
- Os materiais utilizados como filme sensível/dielétrico de porta foram depositados através de diferentes técnicas. O  $SiN_x$  foi depositado por LPCVD a uma temperatura de 700 °C, enquanto que o AlN foi depositado por *sputtering* em temperatura ambiente. Muito embora os dois filmes sejam nitretos, o fato do AlN ser depositado em baixa temperatura faz com que a densidade de armadilhas produzidas na interface dielétrico/semicondutor ( $AlN/SiO_2$ ) seja baixa. Por outro lado, para o  $SiN_x$ , em razão da alta temperatura do processo, átomos de nitrogênio difundem através da fina camada de  $SiO_2$ , nitridando a interface e produzindo defeitos [84, 85]. A alta densidade de armadilhas na interface dielétrico/semicondutor ( $SiN_x/Si$ ) reduz a população de portadores no canal do ISFET, reduzindo como consequência a mobilidade e a transcondutância dos dispositivos [86]. Conseqüentemente, para uma dada condição de polarização, o número de portadores no canal dos ISFET's de AlN é muito maior que o número de portadores no canal dos ISFET's de  $SiN_x$ .
- Os dois dielétricos de porta utilizados têm característica de alto  $k$ , porém o EOT do  $SiN_x$  é maior que o do AlN ( $EOT_{SiN_x} > EOT_{AlN}$ ). A diferença dos valores de EOT é compensada pela diferença de densidade de cargas de interface dos dispositivos, fazendo com que o valor do  $V_{TH}$  permaneça praticamente constante.

A relação  $I_{ON}/I_{OFF}$  do ISFET com  $SiN_x$  é inferior a do ISFET com AlN. Entretanto os valores observados são satisfatórios por estarem dentro da faixa de  $10^4$  a  $10^7$  onde os dispositivos são considerados com excelente capacidade de chaveamento [87].

A resposta dos sensores confirma os valores de  $g_m$  obtidos. Na resposta do ISFET com  $SiN_x$  uma sensibilidade em tensão relativamente grande não se transforma em uma

grande sensibilidade em corrente devido ao baixo valor de  $g_m$  obtido. Por outro lado, na resposta do ISFET com AlN observa-se uma pequena sensibilidade em tensão, que é transformada em uma grande sensibilidade em corrente, provocada pelo alto valor de  $g_m$ .

Resultados reportados na literatura normalmente apresentam apenas a sensibilidade em tensão (Tabela 16). Matsuo *et al.* (1981) desenvolveu ISFET's com filme sensível de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com resposta em tensão na faixa de 46 mV/pH a 56 mV/pH; Chiang *et al.* (2003) obteve a sensibilidade de 48 mV/pH a 57,25 mV/pH utilizando ISFET's com filme de AlN como camada sensível; e Jan *et al.* (2005) obteve sensibilidades de 59,3 mV/pH e 24,3  $\mu\text{A}/\text{pH}$  usando uma liga manganês-titânio (PMT) como filme sensível. Observa-se que os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes aos reportados. Entretanto, os dispositivos fabricados com filme de AlN podem ser melhorados [2, 89], aumentando-se a sensibilidade em tensão e como consequência a resposta em corrente e, desta forma, o resultado que já é melhor do que o mostrado para o ISFET\_PMT ficará ainda melhor.

#### 2.4.2 Análise Estatística

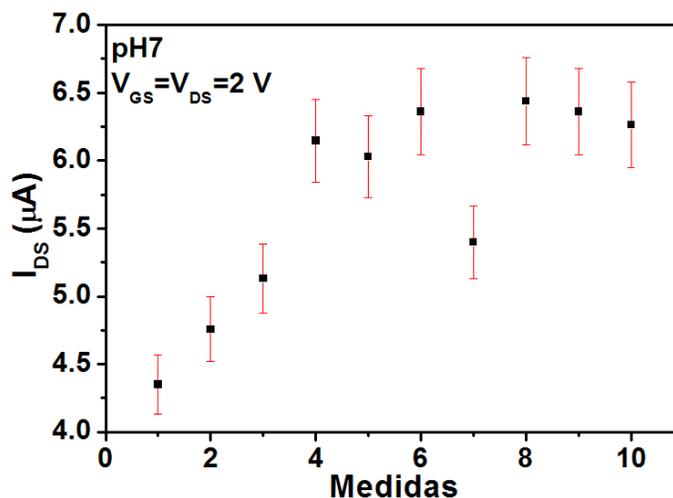


Figura 64 – Amostra formada por dez medidas realizadas com  $V_{GS}=V_{DS}=2 \text{ V}$ , pH7 e 23 °C.

A precisão das medidas realizadas foi verificada utilizando-se um conjunto de medidas obtidas para uma dada condição de polarização e mantendo-se fixo o valor do pH e a temperatura do eletrólito. Na Figura 64 mostra-se o resultado obtido para uma amostra, formado por dez medidas ( $N=10$ ) realizadas com  $V_{GS}=V_{DS}=2 \text{ V}$ , pH 7 e 23 °C. As medidas

apresentaram um valor médio  $\overline{I_{DS}} = 5,72\mu A$ , desvio padrão  $D_S = 0,757\mu A$  e erro provável

$$P = \frac{D_S}{\sqrt{N}} = \pm 0,239\mu A.$$

## 2.5 GraFET's e CNTFET's

A imagem AFM da Figura 65 permite uma visualização 3D de um CNTFET. É possível verificar o filme de TaN, que forma os eletrodos de fonte e dreno, o filme espesso de SiO<sub>2</sub> utilizado para isolar eletricamente os dispositivos, e o dielétrico depositado na porta do dispositivo. Muito embora os nanotubos estejam depositados a magnitude da imagem não permite visualizá-los com clareza.

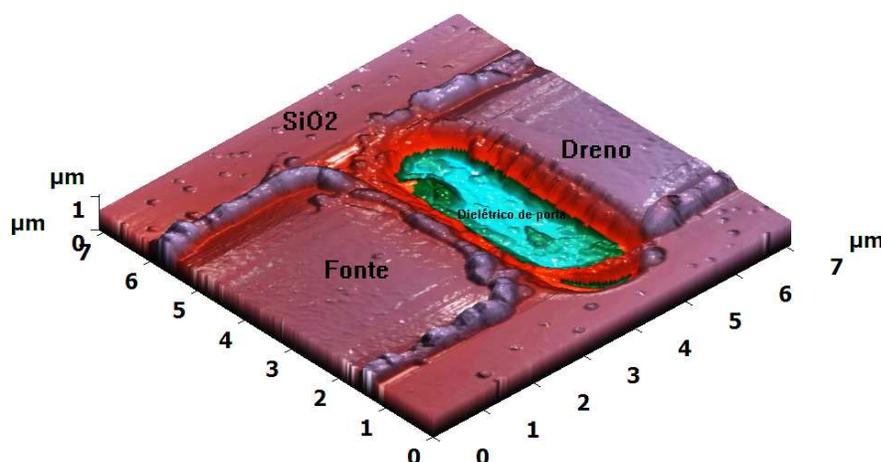


Figura 65 – Imagem AFM de um FET com elemento funcional formado por nanotubos de carbono.

### 2.5.1 Resistência de folha das ilhas N<sup>+</sup> - Etapa 03

As ilhas N<sup>+</sup> (Etapa-3 do item processo de fabricação) constituem o eletrodo da porta inferior dos GraFET's/CNTFET's. A resistência de folha  $R_s$  das ilhas foram medidas para verificar o comportamento dos dispositivos no que se refere ao potencial efetivamente aplicado nas portas dos FET's. São extraídas as características IxV em estruturas de Van der Pauw distribuídas nos quatro quadrantes das lâminas, conforme indicado no mapa de caracterização da Figura 66. As pastilhas testadas foram identificadas de acordo com os quadrantes, sendo representadas pelos números 0.6, 0.8, 1.0 e 1.2, correspondentes ao

comprimento em  $\mu\text{m}$  do espaço existente entre os eletrodos de fonte e dreno (comprimento do canal) dos dispositivos fabricados nas diferentes regiões.

As curvas IxV foram obtidas polarizando-se as estruturas Van der Pauw como mostrado na Figura 67. Entre as SMUs 1 e 3 é aplicada uma corrente variável (I) na faixa de 20 mA a -20 mA com um passo de 0.5 mA. As SMUs 2 e 4 são programadas para medir a tensão (V) nos respectivos terminais. A característica IxV é obtida traçando-se um gráfico da corrente aplicada versus a diferença entre os potenciais medidos nas SMUs 2 e 4, respectivamente. Os valores de R e  $R_s$  são obtidos através de funções matemáticas inseridas no *software*.

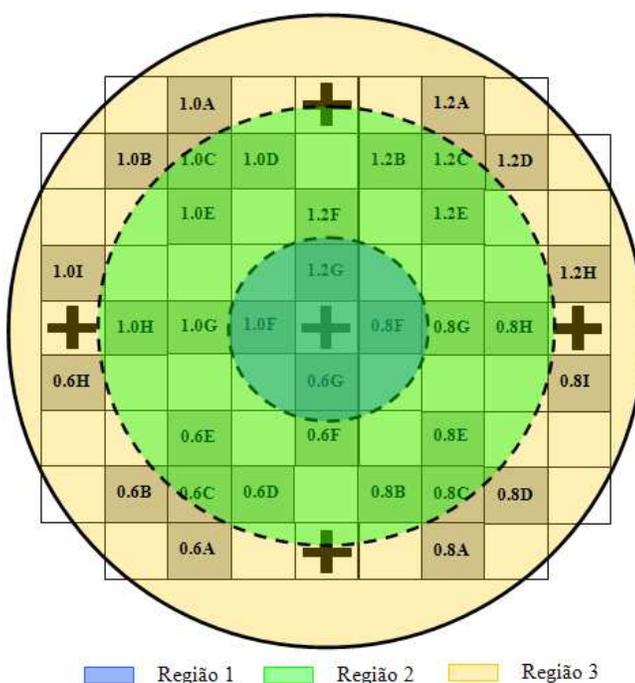


Figura 66 – Mapa de caracterização dos poços  $N^+$  em uma lâmina de 3 polegadas.

Na Figura 68 mostra-se o resultado obtido para uma amostra, formada por trinta e quatro medidas realizadas ( $N=34$ ). As medidas apresentaram um valor médio  $\overline{R_s} = 8,93\Omega/\text{quadrado}$ , desvio padrão  $D_s = 0,859\Omega/\text{quadrado}$  e erro provável

$$P = \frac{D_s}{\sqrt{N}} = \pm 0,147\Omega/\text{quadrado}.$$

Observa-se que o valor de  $R_s$  medido nas ilhas  $N^+$  é menor que o valor de  $R_s$  dos eletrodos de

TaN. A resistência de folha das ilhas  $N^+$  aumenta para os dispositivos afastados do centro da lâmina. Entretanto, o desvio padrão observado pode ser considerado desprezível quando comparado com as dimensões e a resistividade do filme de TaN utilizado nos eletrodos, linhas de interconexão e plataformas de contato ( $R_s=18 \Omega/\square$ ).

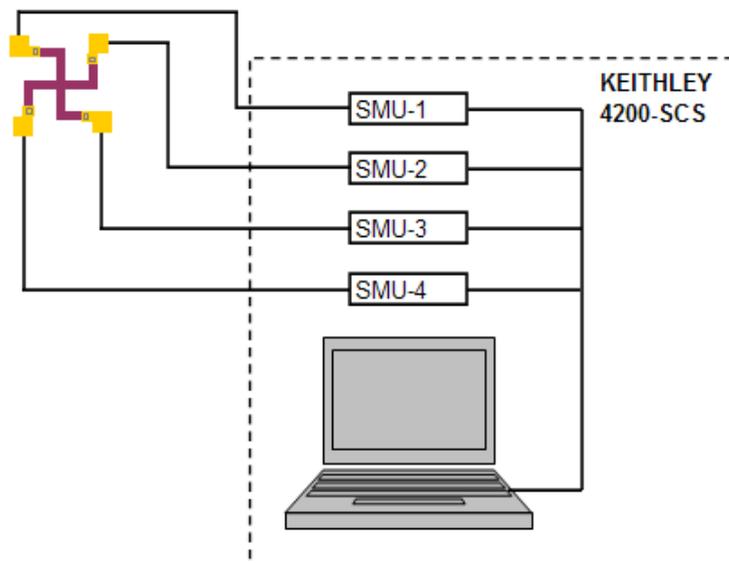


Figura 67 – Arranjo de caracterização IxV quatro terminais.

Tabela 17 – Valor médio e desvio padrão da resistência de folha nas ilhas  $N^+$ .

Região	$R_{S,MÉDIO} (\Omega/\square)$	Média ( $\Omega/\square$ )	Desvio padrão ( $\Omega/\square$ )	Erro provável ( $\Omega/\square$ )
1	7,83	8,93	0,859	$\pm 0,147$
2	8,85			
3	10,12			

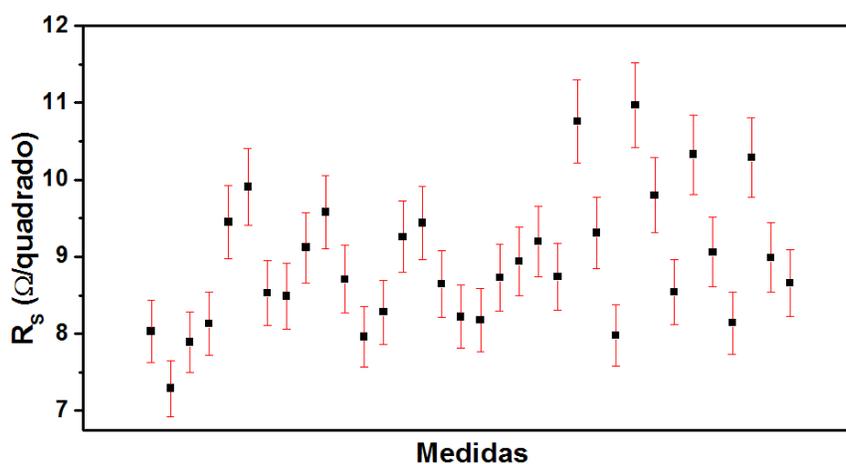


Figura 68 – Valores de  $R_s$  medidos nos diversos pontos indicados na Figura 66.

## 2.5.2 Resistência dos dispositivos

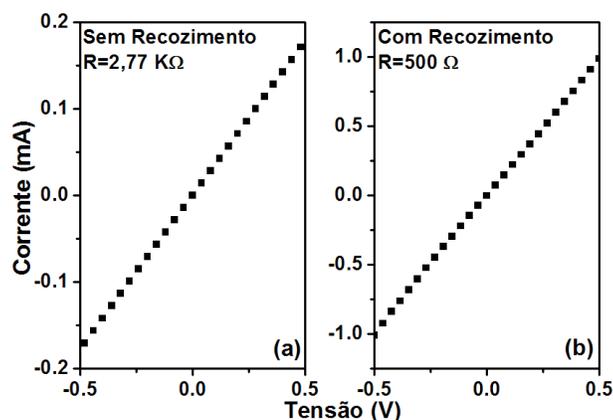


Figura 69 – Características  $I \times V$  de um CNTFET sem potencial aplicado ao eletrodo de porta. (a) Sem recozimento e (b) Com recozimento.

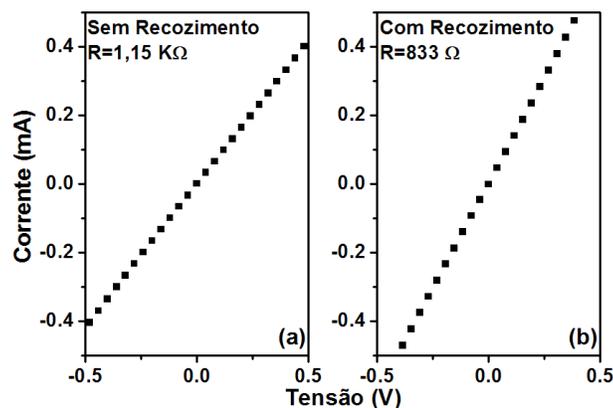


Figura 70 – Características  $I \times V$  de um GraFET sem potencial aplicado ao eletrodo de porta. (a) Sem recozimento e (b) Com recozimento.

As curvas da Figura 69 e Figura 70 mostram o comportamento da corrente entre a fonte e o dreno, sem a aplicação de potencial no eletrodo de porta dos dispositivos com nanotubos de carbono e grafeno, respectivamente. O arranjo de caracterização mostrado na Figura 71 foi programado de modo que a SMU-3 é mantida desabilitada, na SMU-1 é aplicada uma variação de tensão medindo-se a corrente que flui através dos eletrodos de fonte e dreno (SMUs 1 e 2) e o valor de  $R$  é obtido matematicamente. Na Figura 69 (a) e na Figura 70 (a) observa-se o comportamento do dispositivo logo após a deposição das nanoestruturas de carbono, ou seja, sem tratamento térmico (recozimento). O elevado valor de resistência medido ( $2,77 \text{ K}\Omega$  para nanotubos de carbono e  $1,15 \text{ K}\Omega$  para grafeno) deve-se à resistência de contato entre as nanoestruturas de carbono e os eletrodos. Realizando-se o tratamento térmico,

como descrito no capítulo 1 (item 1.6, etapa 8), minimiza-se a resistência de contato, reduzindo-se a resistência total dos dispositivos para  $500 \Omega$  para nanotubos de carbono e  $833\Omega$  para grafeno (Figura 69 e Figura 70 (b)).

### 2.5.3 Caracterização DC

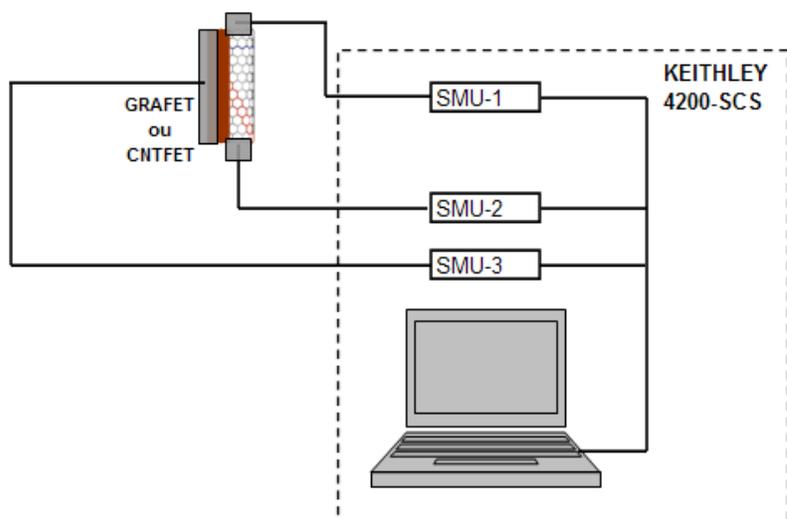


Figura 71 – Arranjo de caracterização DC dos GraFET's e CNTFET's.

A caracterização DC dos FET's de nanotubos de carbono e grafeno também foi realizada utilizando-se o sistema de caracterização mostrado na Figura 71. As curvas foram obtidas polarizando-se os dispositivos em configuração fonte comum e modificando-se os parâmetros do sistema como descrito a seguir:

- Medidas  $I_{DS} \times V_{GS}$  e  $g_m \times V_{GS}$  – As SMUs 1 e 2 são mantidas com nível de tensão constante ( $V_{SMU1} \neq 0$ ,  $V_{SMU2} = 0$ ) enquanto que a SMU 3 aplica uma variação contínua de tensão no eletrodo de porta. A corrente que flui do terminal de fonte para o dreno ( $I_{DS}$ ) é medida pela SMU 1 e os dados são analisados e armazenados em arquivos de saída. O valor de  $g_m$  é obtido através de funções matemáticas inseridas no *software*.
- Medidas  $I_{DS} \times V_{DS}$  – A SMU 2 é mantida com nível de tensão constante ( $V_{SMU2} = 0$ ), através da SMU 1 é aplicada uma variação de tensão no dreno dos dispositivos e usando-se a SMU-3 aplica-se diferentes níveis de tensão na porta. A corrente  $I_{DS}$  é medida na SMU-1 e os dados são analisados e armazenados em arquivos de saída.

### 2.5.4 GraFET

Folhas de grafeno são formadas por uma rede hexagonal, com dois átomos de carbono por célula unitária; os átomos A e B representados na Figura 72 (a). A estrutura de bandas, mostrada na Figura 72 (b), é composta por duas bandas em forma de cones denominados Cones de Dirac. A denominação Cones de Dirac deve-se a dispersão relativística  $E = \hbar v_F k$  [90]. A energia  $E$  e o vetor de onda  $k$  são medidos no centro do cone e  $v_F \approx 8 \times 10^5$  m/s é a velocidade de Fermi. Dos seis pontos de toque entre as duas bandas, dois são fundamentais. Eles são conhecidos como os pontos  $k$  e  $k'$ . Para entender as propriedades eletrônicas do grafeno e dos nanotubos é suficiente considerar estes dois cones [90].

Grafenos multicamadas em sua forma primitiva são materiais semicondutores, sem banda proibida separando as bandas de valência e de condução. Porém, uma banda proibida pode ser induzida por ação de um campo elétrico aplicado perpendicularmente às camadas. O campo elétrico produz dois efeitos; o deslocamento do nível de Fermi ( $E_F$ ) e a geração de uma banda proibida decorrente da quebra da simetria entre as camadas. A banda proibida induzida pode ser modificada pela varredura da tensão elétrica que produz o campo elétrico. Grafenos apresentam um efeito de campo elétrico ambipolar, ou seja, dependendo do campo elétrico aplicado o grafeno pode estar eletronicamente dopado tipo N (elétrons como portadores majoritários) ou eletronicamente dopado tipo P (lacunas como portadores majoritários).

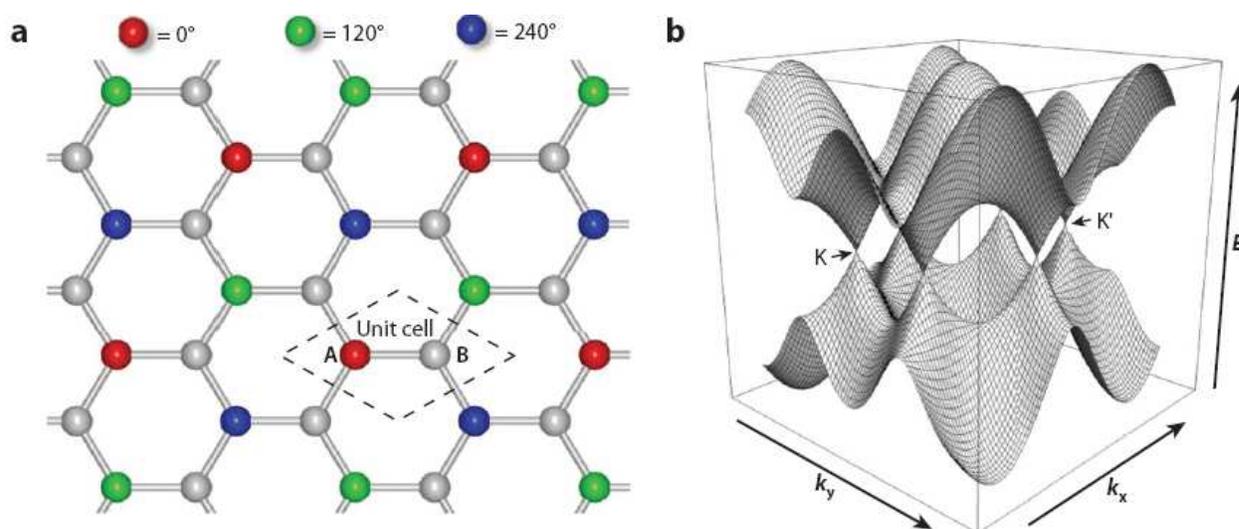


Figura 72 – (a) Estrutura cristalina do grafeno e (b) Estrutura de bandas do grafeno [90].

Em física de matéria condensada, as equações de Schrödinger usualmente são suficientes para descrever as propriedades eletrônicas do material. O grafeno é uma exceção, seus portadores imitam partículas relativísticas e são mais facilmente descritos pelas equações de Dirac. A interação dos elétrons com o potencial periódico da rede de grafeno dá origem a quase-partículas que em baixas energias são precisamente descritas pela equação de Dirac. Estas quase-partículas, chamadas *massless Dirac fermions*, podem ser vistas como elétrons que perderam a massa  $m_0$  ou como neutrinos que adquiriram a carga  $e$  do elétron [10].

A Figura 73 representa o efeito de campo elétrico ambipolar: os espectros cônicos de baixa energia  $E(k)$  são mostrados, indicando mudança na posição da energia de Fermi  $E_F$  com a mudança da tensão aplicada à porta  $V_g$  de um dispositivo de efeito de campo. Tensões  $V_g$  positivas induzem elétrons, enquanto que  $V_g$  negativas induzem lacunas. A concentração dos portadores induzidos é proporcional ao valor de  $V_g$  ( $n = \alpha V_g$ ). A velocidade de redução da resistividade para valores positivos e negativos de  $V_g$  indicam a alta mobilidade dos portadores [10, 91, 92].

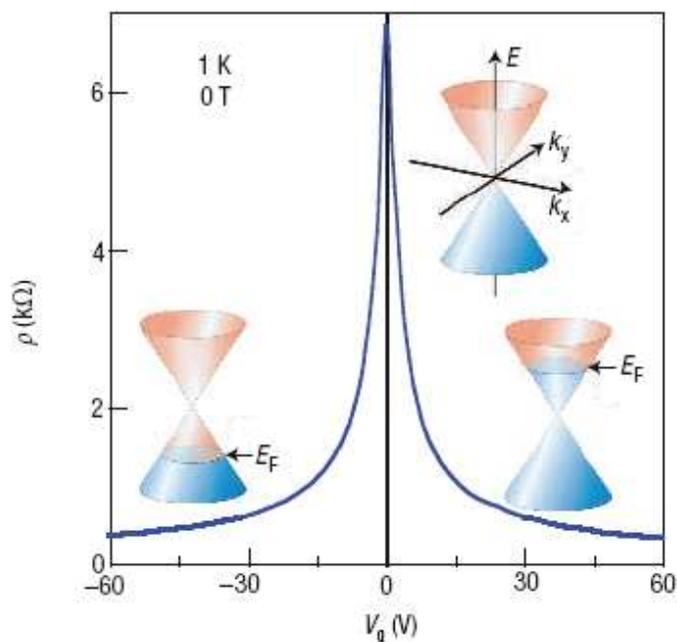


Figura 73 – Efeito de campo elétrico ambipolar em grafeno [10].

As curvas da Figura 74 mostram as características de transporte de portadores nos GraFET's fabricados. O comportamento da corrente entre os eletrodos de fonte e dreno  $I_{DS}$

modulada pela tensão aplicada à porta dos dispositivos ( $V_{GS}$ ) pode ser observado em (a), evidenciando o efeito de campo. A modulação da corrente resulta do deslocamento do nível de Fermi no grafeno, que por sua vez, controla a densidade e o tipo de portador.

Filmes de grafeno podem ser divididos em duas regiões. Uma região formada por poucas camadas próximas à interface, onde os portadores podem ser induzidos pelo efeito de campo elétrico, e outra região, o *bulk* do filme, onde a condutividade é constante. A condutividade total pode ser calculada pela equação (2-7) [93].

$$\sigma_{TOTAL}(V_{GS}) = \sigma_{FET}(V_{GS}) + \sigma_{BULK} \quad (2-7)$$

para  $\sigma_{FET} > \sigma_{BULK}$  a modulação da condutividade pode ser medida, enquanto que para  $\sigma_{FET} < \sigma_{BULK}$  a condutividade total é constante, ou seja, a densidade de portadores induzidos é desprezível [93]. Nas curvas da Figura 74 observa-se claramente o efeito de campo. Consequentemente, para os GraFET's fabricados  $\sigma_{FET} > \sigma_{BULK}$  e o ponto  $I_{DS-MIN}$  ( $R_{MAX}$ ) corresponde à condutividade mínima medida ( $\sigma_{MIN}$ ), sendo denominado ponto de Dirac e considerado uma referência para o valor de  $\sigma_{BULK}$ .  $I_{DS-MIN} = 0$  significa  $\sigma_{BULK} = 0$  e  $\sigma_{TOTAL}(V_{GS}) = \sigma_{FET}(V_{GS})$ . O valor de  $\sigma_{MIN}$  aumenta com o aumento do número de camadas do grafeno, enquanto que a resistividade do grafeno aumenta com a redução do número de camadas [93].

O pico na curva da resistência mostrado na Figura 74 (a) identifica o ponto de neutralidade de carga. Os valores medidos  $I_{DS-MIN} \approx 0$  e  $R_{MAX} = 182 \text{ M}\Omega$  indicam que o elemento funcional dos GraFET's fabricados é formado por folhas de grafeno de poucas camadas. Para  $V_{GS} < V_{GS} - \text{ponto Dirac}$  e  $V_{GS} > V_{GS} - \text{ponto Dirac}$  a curva da resistência satura e a resistência do canal torna-se muito pequena, decorrente da grande densidade de portadores induzidos.

A resistência de saturação é denominada resistência residual, ou seja, a resistência medida para uma condição de polarização que garanta uma alta concentração de portadores nas nanoestruturas ( $\sigma_{BULK} > \sigma_{MIN}$ ). Nesta condição o valor de resistência medido aproxima-se do somatório das resistências de contato entre os eletrodos de fonte e dreno e o grafeno [94]. As resistências residuais medidas para  $V_{GS} = V_{GS - \text{Dirac}} \pm 1,5\text{V}$  ( $V_{GS - \text{Dirac}}$  é a tensão  $V_{GS}$  para a

qual o dispositivo apresenta condutividade mínima) são 643 K $\Omega$  e 549 K $\Omega$ , respectivamente. A curva de transcondutância –  $g_m$ , mostrada na Figura 74 (b), é obtida derivando-se  $I_{DS}$  em relação à  $V_{GS}$ . Este parâmetro é especialmente importante para a aplicação de GraFET's em sensores. Ele define a resposta do dispositivo a uma pequena modulação da tensão da porta, estando diretamente relacionado com a sensibilidade. A curva de  $g_m$  é crescente nos regimes dominados pelo transporte de elétrons e de lacunas (comportamento ambipolar). Para  $V_{GS} = V_{GS - Dirac} \pm 1,5V$ , ou seja, para  $\sigma_{BULK} > \sigma_{MIN}$ , observa-se  $g_{m,elétrons} = g_{m,lacunas} \approx 1,0 \mu S$ . A curva de  $g_m$  apresenta um comportamento simétrico em relação ao ponto de Dirac, com  $g_{m,MAX} = 2,5 \mu S$ . Os valores medidos de  $g_m$  (sensibilidade) podem ser maximizados reduzindo-se a resistência residual observada [95].

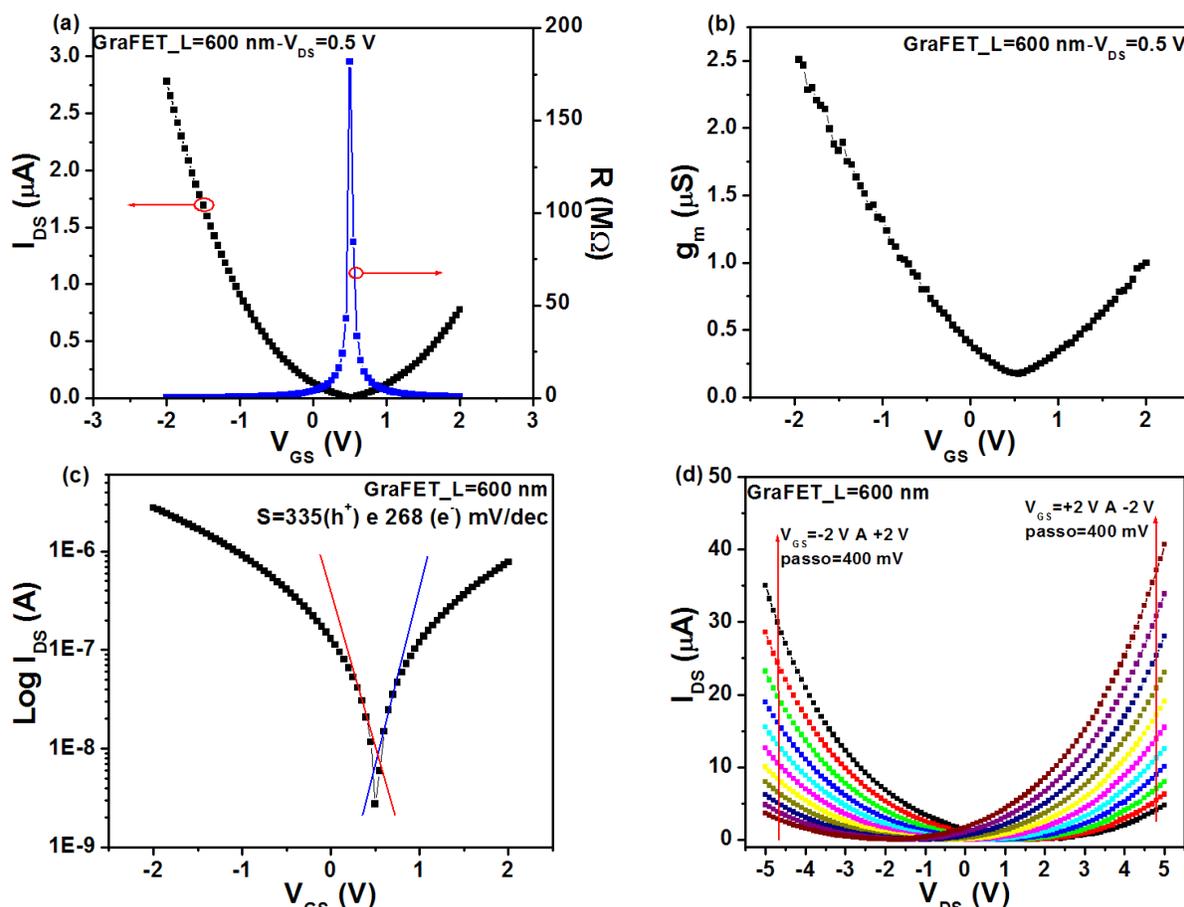


Figura 74 – Características de transporte de portadores nos GraFET's fabricados. (a)  $I_{DS}$  e  $R$  versus  $V_{GS}$ , (b)  $GM$  versus  $V_{GS}$ , (c)  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$  e (d)  $I_{DS}$  versus  $V_{DS}$ , com  $V_{GS}$  variando de -2 a 2 V (passo 400 mV).

A Figura 74 (c) mostra a característica de sub-limiar do GraFET entre os estados *on* e *off*. Para que o dispositivo possa operar com pequenos valores de tensão de limiar ( $V_{TH}$ ) e baixo consumo de potência, deseja-se um pequeno valor para parâmetro  $S$  obtido do inverso da inclinação da curva  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$  na região de sub-limiar. Em MOSFET's convencionais, baseados em silício, com contatos ôhmicos nos eletrodos de fonte e dreno, o limite teórico de  $S$  é definido pela emissão termiônica através do canal, sendo  $\approx k_B T/q$ , com valor 60 mV/década para  $T= 300$  K. O valor medido de  $S$  para o GraFET é 335 ( $h^+$ ) e 268 ( $e^-$ ) mV/década [96].

O efeito de modulação da corrente também é observado na curva característica  $I_{DS}$  versus  $V_{DS}$ , para diferentes valores de  $V_{GS}$ , mostrada na Figura 74 (d). No ponto de neutralidade de cargas, observado para  $V_{GS} = V_{GS - Dirac}$ , todos os estados da banda de valência estão ocupados, todos os estados da banda de condução estão vazios e o nível de Fermi ( $E_F = 4,6$  eV) posiciona-se na interface entre os dois cones de Dirac. Conforme ilustrado pelo diagrama de bandas de energia da Figura 75 (a), o valor de  $I_{DS}$  medido ( $I_{DS-MIN} \approx 0$ ) justifica-se pela simetria e pela altura da barreira existente para elétrons e lacunas. No regime dominado pelo transporte de lacunas ( $V_{GS} < V_{GS - Dirac}$ ), os estados da banda de valência estão parcialmente ocupados, todos os estados da banda de condução estão vazios e o nível de Fermi posiciona-se no interior da banda de valência. O diagrama de bandas da Figura 75 (b) mostra a existência de uma grande altura de barreira para elétrons, enquanto que para lacunas a altura da barreira é pequena. Consequentemente, a corrente  $I_{DS}$  decorre do fluxo de lacunas, modulado pelos diferentes níveis de tensão aplicados na porta do GraFET ( $V_{GS}$ ). Para o regime dominado pelo transporte de elétrons ( $V_{GS} > V_{GS - Dirac}$ ), os estados da banda de valência estão todos ocupados, os estados da banda de condução são parcialmente ocupados e o nível de Fermi localiza-se no interior da banda de condução. No diagrama de bandas da Figura 75 (c) observa-se a existência de uma grande altura de barreira para lacunas e uma pequena altura de barreira para elétrons.  $I_{DS}$  é produzido pelo fluxo de elétrons modulado pela variação de  $V_{GS}$  [97].

Os valores medidos do parâmetro  $S$  são muito maiores que o limite mínimo teórico (60 mV/década), demonstrando que fluxo de portadores através do canal do GraFET não é

limitado pela emissão termiônica, sendo modulado pelo tunelamento decorrente da variação de espessura da barreira metal-grafeno [98, 99].

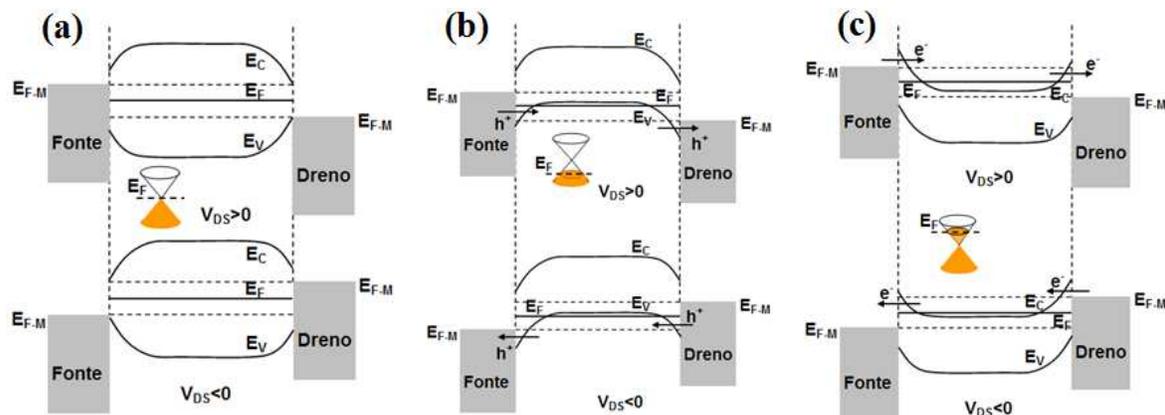


Figura 75 – Diagrama de bandas do GraFET para diferentes condições de polarização. (a) Ponto de neutralidade de cargas -  $V_{GS} = V_{GS - Dirac}$ ,  $V_{DS} > 0$  e  $V_{DS} < 0$ , (b) Regime dominado pelo transporte de lacunas ( $h^+$ ) -  $V_{GS} < V_{GS - Dirac}$ ,  $V_{DS} > 0$  e  $V_{DS} < 0$  e (c) Regime dominado pelo transporte de elétrons ( $e^-$ ) -  $V_{GS} > V_{GS - Dirac}$ ,  $V_{DS} > 0$  e  $V_{DS} < 0$ .

### 2.5.5 CNTFET's

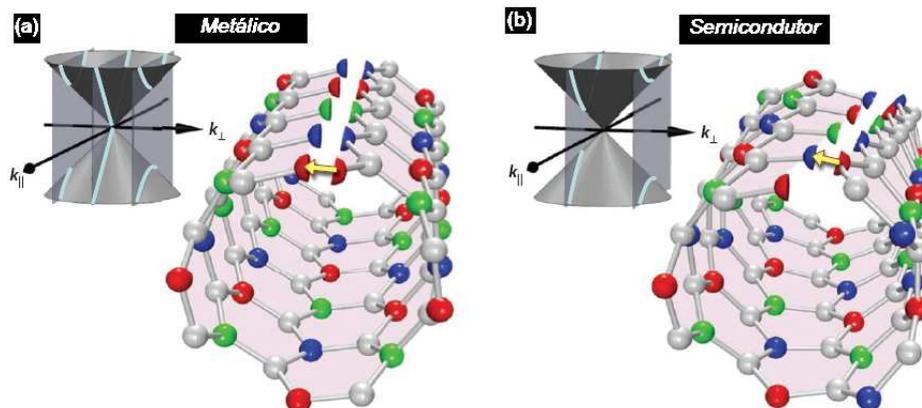


Figura 76 – Diferentes formas de enrolar camadas de grafeno para formar dois tipos diferentes de nanotubos de carbono. (a) Átomos A da célula unitária são posicionados sobre outro átomo A sem defasagem, resultando em um tubo metálico, e (b) Átomos A da célula unitária são posicionados sobre outros átomos A, porém com defasagem de  $120^\circ$  ou  $240^\circ$ , resultando em tubos semicondutores. Modificado de [90].

Nanotubos de carbono podem ser vistos como uma ou múltiplas camadas de grafeno que se enrolam formando tubos. Do ponto de vista do transporte de portadores, dependendo do modo como as camadas são enroladas, os tubos formados podem ser metálicos ou semicondutores. Portanto, a estrutura eletrônica do grafeno é o ponto de partida para o

entendimento dos nanotubos. Para enrolar o grafeno e formar tubos, algumas condições de contorno periódicas da função de onda são impostas. O atendimento a tais condições de contorno leva à quantização do momento do cristal na direção da circunferência ( $k_{\perp}$ ):

$$\Delta k_{\perp} \pi d = 2\pi \quad (2-8)$$

sendo  $d$  o diâmetro do tubo. A quantização produz fatias discretas da estrutura bidimensional do grafeno, dando origem a diferentes sub-bandas unidimensionais (1D). Quando uma fatia ocorre através das pontas dos cones de Dirac, surge um nanotubo metálico [Figura 76 (a)]. Porém, se todas as fatias ocorrem fora das pontas, todas as sub-bandas são separadas e o nanotubo formado é semicondutor [Figura 76 (b)].

Quando se produz nanotubos verifica-se que um terço dos tubos formados é metálico. Por que isto ocorre? Na Figura 77 representa-se o diagrama de fase da função de onda do ponto  $k$ . Cada cor representa a fase do átomo **A**, integrante das diferentes células unitárias do cristal de grafeno. Existem três fases possíveis:

$$0 \text{ (átomo vermelho), } +\frac{2\pi}{3} \text{ ou } 120^{\circ} \text{ (átomo verde) e } +\frac{4\pi}{3} \text{ ou } 240^{\circ} \text{ (átomo azul).}$$

Quando a função de onda é girada cilíndricamente, duas situações são possíveis:

1. Um átomo vermelho (fase 0) rola sobre outro átomo vermelho. Neste caso a função de onda automaticamente satisfaz as condições de contorno, implicando que a função de onda no ponto  $k$  é uma solução possível para um cilindro. Consequentemente, a fatia passa através do ponto  $k$  e o tubo é metálico. Uma sub-banda similar existe no ponto  $k'$ .
2. Um átomo verde ou azul rola sobre um átomo vermelho. Nesta situação existe uma defasagem de  $\frac{2\pi}{3}$  que deve ser compensada para satisfazer as condições de contorno da função de onda. Isto pode ser resolvido escolhendo-se uma função de onda que não esteja no ponto  $k$ , mas a uma distância  $k_{\perp}^0$  fora dele. Tal função de onda tem um pacote adicional de  $\exp(ik_{\perp}^0 r_1)$ , que produz uma lenta modulação de fase ao longo da direção da circunferência,  $r_1$ . Se esta lenta modulação gera uma fase que compensa exatamente a defasagem original sobre

uma revolução em torno da circunferência, ou seja,  $k_{\perp}^0 \pi d = -\frac{2\pi}{3}$ , então a função de onda resultante torna-se um valor único. Para este tubo, a função de onda fracamente quantizada estará fora do ponto  $k$  e o tubo será semicondutor.

Percebe-se, portanto, o porquê de 1/3 dos tubos sintetizados serem metálicos e os outros 2/3 semicondutores. Nanotubos formados quando um átomo vermelho rola sobre outro átomo vermelho serão metálicos, enquanto que nanotubos formados quando átomos verdes e azuis rolam sobre átomos vermelhos serão semicondutores. Dado que cada uma das cores aparece exatamente 1/3 das vezes, tubos metálicos correspondem exatamente a 1/3 do total de tubos sintetizados [90].

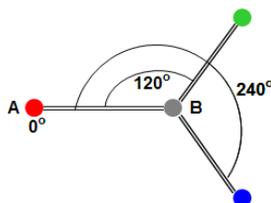


Figura 77 – Diagrama de fase da função de onda do ponto  $k$ .

O mecanismo de transporte em nanotubos de carbono pode ser modelado pela equação de Landauer para a condutância em sistemas quase-1D:

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_i \mathfrak{T}_i(E_F) \quad (2-9)$$

sendo  $\mathfrak{T}(E_F)$  a transmissão do  $i$ -ésimo estado da sub-banda 1D na energia de Fermi.

Dispositivos com elemento funcional formado por nanotubos de carbono e grafeno podem operar no modo fortemente difusivo, quando  $l_e \ll L$ , ou no modo balístico, quando  $l_e \gg L$ . Sendo  $l_e$  o livre caminho médio dos portadores e  $L$  a distância entre os pontos de contato entre os eletrodos e o nanotubo. Se o transporte é balístico e o tubo tem contatos perfeitos a equação de Landauer produz uma condutância quantizada dada por  $G = 4e^2/h$ . Nanotubos metálicos, com livre caminho médio da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , frequentemente apresentam este valor de condutância, até mesmo em temperatura ambiente. Nanotubos semicondutores também podem aproximar deste limite. Condutâncias menores que o valor

quantizado podem ser causadas por resistências adicionais, devidas a contatos ou ao próprio nanotubo. Em temperatura ambiente, estas duas contribuições somam-se, e a resistência total  $R = G^{-1}$  de um dispositivo pode ser escrita como  $R = R_{contatos} + R_{tubo}$  (2-10).

Na prática  $R_{contatos} \geq h/4e^2$  [90], e para um nanotubo longo com espalhamento difuso uniforme a resistência do tubo é  $R_{tubo} = (h/4e^2)(L/l_e)$  (2-1) [90].

Dois tipos de barreiras podem ser formados na interface metal-tubo, aumentando a resistência de contato para valores além do valor ideal  $h/4e^2$ . A primeira barreira é criada por uma interface imperfeita entre o metal de contato e o tubo, cuja resistência é uma função da limpeza da interface e da sobreposição entre os estados eletrônicos metal-nanotubo. A segunda, e mais importante barreira, é a barreira Schottky que pode ser formada na interface entre um metal e um nanotubo semicondutor. De maneira similar ao apresentado para dispositivos baseados em grafeno, ilustrado na Figura 75, quando o nível de Fermi do metal está no meio da banda proibida do nanotubo existirá uma barreira Schottky, tanto para a injeção de lacunas quanto para a injeção de elétrons. Por outro lado, quando o nível de Fermi se alinha com a banda de valência, haverá uma pequena barreira para a injeção de lacunas e uma grande barreira para a injeção de elétrons. O fenômeno oposto ocorre quando se alinha o nível de Fermi do metal com a banda de condução do tubo.

Metais com alta função trabalho tais como Pd, Rh, TaN e Ni, produzem bons contatos tipo **p** com tubos semicondutores. Por outro lado, metais de baixa função trabalho, tais como Al, Ti e Ta, produzem melhores contatos tipo **n**.

Conhecida a resistência do nanotubo por unidade de comprimento, pode-se obter o livre caminho médio utilizando-se a equação (2-10). Em temperatura ambiente o espalhamento de elétrons em nanotubos é frequentemente dominado por fônons. O livre caminho médio é de poucas centenas de nanômetros para tubos semicondutores a quase um micro para tubos metálicos. Nanotubos suspensos normalmente mostram características de transporte quase ideal, indicando que uma grande parcela do espalhamento é decorrente da interação com o substrato. Em dispositivos do tipo CNTFET, entretanto, os nanotubos necessariamente estarão sobre o substrato, apresentando forte espalhamento elástico provocado pela interação substrato-nanotubo.

O efeito de campo elétrico ambipolar, representado na Figura 73, também é observado em dispositivos que utilizam nanotubos de carbono como elemento funcional. As curvas das Figura 78 mostram as características do transporte de portadores nos CNTFET's fabricados. Em (a) observa-se o comportamento da corrente entre os eletrodos de fonte e dreno  $I_{DS}$ , modulada pela tensão aplicada à porta dos dispositivos ( $V_{GS}$ ) e o ponto de neutralidade de carga ( $I_{DS-MIN} \approx 0$ ), indicado pelo pico na curva da resistência ( $R_{MAX} = 55 \text{ M}\Omega$ ). As resistências residuais ( $\approx$  somatório das resistências de contato) medidas para  $V_{GS} = V_{GS - Dirac} \pm 0,1 \text{ V}$ , ou seja, para  $\sigma_{BULK} > \sigma_{MIN}$ , são  $235 \text{ K}\Omega$  e  $266 \text{ K}\Omega$ , respectivamente. Em (b) observa-se que a curva de GM apresenta um comportamento simétrico em relação ao ponto de Dirac, com  $GM_{MAX} = 21 \mu\text{S}$ .

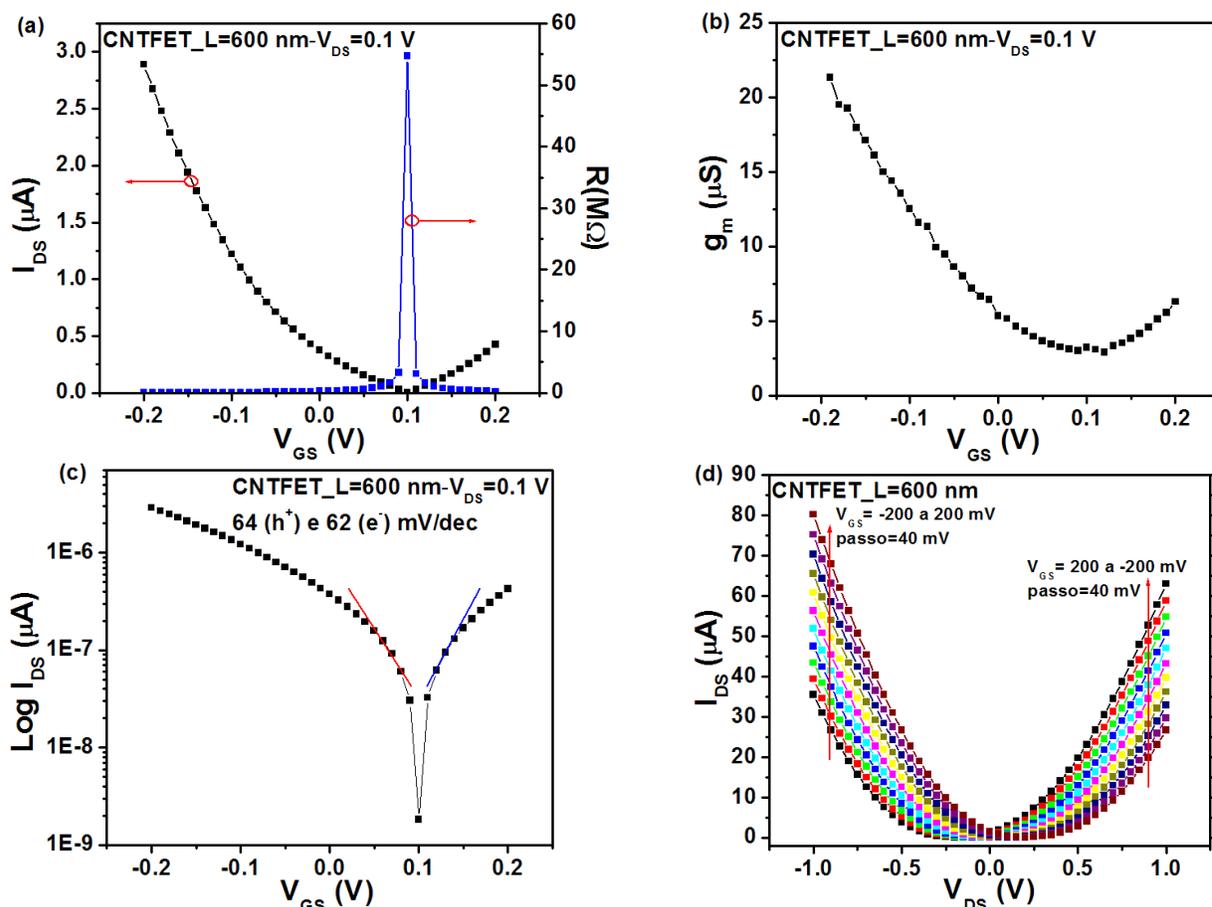
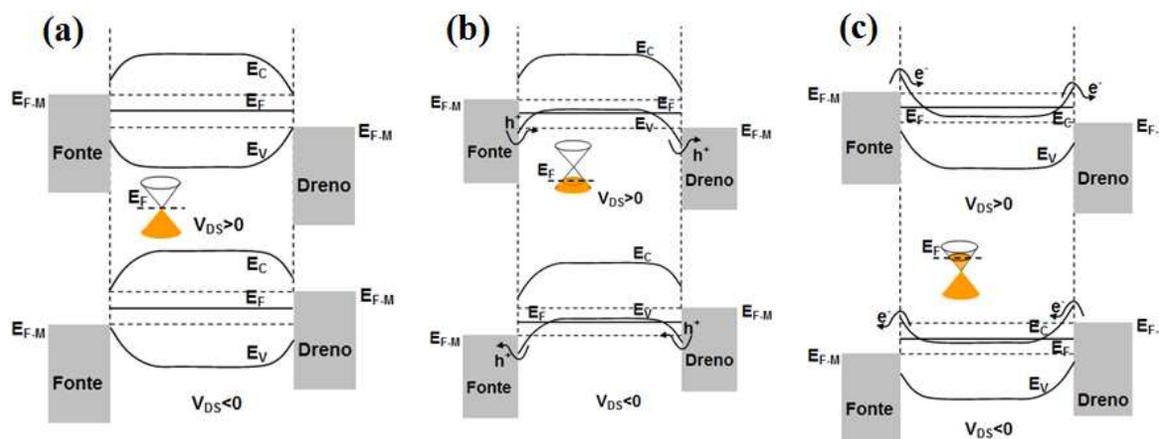


Figura 78 – Características de transporte de portadores nos CNTFET's fabricados. (a)  $I_{DS}$  e  $R$  versus  $V_{GS}$ , (b)  $GM$  versus  $V_{GS}$ , (c)  $\text{Log } I_{DS}$  versus  $V_{GS}$  e (d)  $I_{DS}$  versus  $V_{DS}$ . Com  $V_{GS}$  variando de  $-1$  a  $1 \text{ V}$  (passo  $40 \text{ mV}$ ).

A Figura 78 (c) mostra a característica de sub-limiar do CNTFET entre os estados *on* e *off*. Os valores medidos de  $S$ ,  $64 (h^+)$  e  $62 (e^-)$  mV/década, são muito próximos do limite mínimo teórico ( $60$  mV/década), demonstrando que o fluxo de portadores através do canal do CNTFET é limitado pela emissão termiônica representada no diagrama de bandas de energia da Figura 79. O efeito de modulação da corrente nos regimes dominados pelo transporte de lacunas e elétrons é mostrado na curva característica  $I_{DS}$  versus  $V_{DS}$  da Figura 78 (d).



**Figura 79 – Diagrama de bandas do CNTFET para diferentes condições de polarização. (a) Ponto de neutralidade de cargas -  $V_{GS} = V_{GS} - \text{Dirac}$ ,  $V_{DS} > 0$  e  $V_{DS} < 0$ , (b) Regime dominado pelo transporte de lacunas ( $h^+$ ) -  $V_{GS} < V_{GS} - \text{Dirac}$ ,  $V_{DS} > 0$  e  $V_{DS} < 0$  e (c) Regime dominado pelo transporte de elétrons ( $e^-$ ) -  $V_{GS} > V_{GS} - \text{Dirac}$ ,  $V_{DS} > 0$  e  $V_{DS} < 0$ .**

### 2.5.6 Detecção química/bioquímica usando GraFET's e CNTFET's

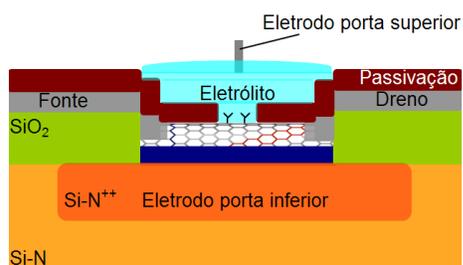
Os resultados apresentados demonstram o funcionamento dos dispositivos de efeito de campo com grafeno e nanotubos fabricados neste trabalho. Entretanto, testes de sua aplicação como sensores químicos e bioquímicos encontram-se em desenvolvimento. Resultados iniciais foram obtidos visando à aplicação dos dispositivos na detecção de biomoléculas de benzoilmetilecgonina (cocaína), objetivo de um projeto de doutoramento intitulado “Desenvolvimento e Aplicação de Sensores Unidimensionais na Detecção Elétrica de Espécies de Interesse Forense”, desenvolvido nos laboratórios LEEDS-IQ/UNICAMP e CCS/UNICAMP.

O domínio das técnicas de fabricação permitirá a aplicação dos dispositivos na detecção sensível da interação de diferentes biomoléculas como, por exemplo, iterações

anticorpo antígeno e a hibridização em moléculas de DNA. A viabilidade das aplicações propostas é ilustrada a seguir através de resultados reportados na literatura, confirmando as tendências apontadas pelos resultados preliminares já obtidos.

A detecção química/bioquímica utilizando-se GraFET's e CNTFET's baseia-se no efeito do campo induzido eletroquimicamente. Busca-se um nível de sensibilidade que permita a detecção de um quantum de analito, ou seja, um átomo ou uma molécula. Esta resolução não é alcançada pelos dispositivos convencionais mais sensíveis. O principal fator limitante da resolução são flutuações causadas por defeitos e pelo movimento térmico das cargas, ou seja, pelo ruído que pode exceder em muito o sinal produzido pela adsorção de um átomo ou molécula. A utilização de estruturas 2D (Grafeno) e 1D (nanotubo de carbono) como elementos sensíveis, tem por objetivo aumentar a relação sinal-ruído. Grafenos e nanotubos com baixa densidade de defeitos cristalinos apresentam baixo ruído elétrico e alta sensibilidade. Tal sensibilidade, que pode permitir a desejada detecção de um quantum, decorre da grande relação superfície/volume que acarreta características elétricas fortemente influenciadas pelas condições da superfície, bem como da excepcional mobilidade de seus portadores, que apresentam transporte balístico ou fortemente difusivo. A característica ambipolar dos GraFET's e CNTFET's permite a detecção de moléculas carregadas positiva e negativamente.

### Princípio de funcionamento



**Figura 80** – Esquemático de um dispositivo sensor com elemento sensível constituído de nanoestrutura de carbono (Grafeno ou Nanotubo).

Um dispositivo para detecção utiliza dois eletrodos de porta: um eletrodo superior (constituído por um eletrólito e um eletrodo de referência) e um eletrodo inferior como mostrado na Figura 80. A operação do sensor consiste de chavear o segmento da nano

estrutura posicionada sob o eletrodo superior, enquanto que nas regiões posicionadas fora da porta superior os dois segmentos da nanoestrutura são eletrostaticamente dopados pela porta inferior e atuam efetivamente como eletrodos de fonte e dreno. A característica ambipolar permite que as nanoestruturas sejam dopadas tipo  $n$  ou tipo  $p$ , enquanto que a tensão aplicada ao eletrodo superior define um ponto de operação para o dispositivo, ou seja, uma corrente de base ( $I_{DS-base}$ ).

Devido à ausência de impurezas dopantes, a dopagem eletrostática garante a inexistência de centros de espalhamento pelo potencial Coulombiano na rede das nanoestruturas de carbono, e a baixa densidade de defeitos faz com que o espalhamento por fônons longitudinais acústicos (LA) seja muito fraco. Portanto, os principais fatores de espalhamento dos portadores são o espalhamento pelo potencial Coulombiano causado pelas cargas das impurezas que existem na interface, entre a nanoestrutura e o dielétrico da porta inferior, e aquelas localizadas na superfície que entra em contato com o eletrólito. Conseqüentemente, a utilização de FET' de grafeno e nanotubos de carbono como sensor está relacionada com o controle do efeito de impurezas presentes no eletrólito, que são intencional e seletivamente adsorvidas. A adsorção produz espalhamento, modificando como consequência as propriedades de transporte na nanoestrutura (mobilidade dos portadores, resistividade, condutividade e o ponto de neutralidade de carga) [93, 100].

Caso uma tensão positiva seja aplicada ao eletrodo de porta superior representado na Figura 80, a interface nanoestrutura-eletrólito será polarizada pela atração de cátions e repulsão de ânions. A região de depleção formada no eletrólito entre a folha de cátions e a folha ânions atua como dielétrico da porta superior, cuja espessura depende da força iônica e pode ser calculada pela equação de Debye-Hückel. Em eletrólitos com concentrações de vários milimolares, a espessura da região de depleção pode variar de 1 a 5 nm, produzindo como consequência uma grande capacitância de porta [37].

Conforme exemplificado no final da introdução deste trabalho, o princípio de funcionamento descrito tem sido observado pela variação das características de transferência dos GraFET's e CNTFET's quando submetidos a eletrólitos com diferentes valores de pH e diferentes concentrações de biomoléculas.

## 2.6 Ruído

O estudo do ruído nos dispositivos fabricados é importante, pois as fontes de ruído presentes no sensor impõem limitações na resolução e precisão das medidas, ou seja, a sensibilidade é limitada pelo ruído.

Os componentes mais importantes do ruído em dispositivos MIS são: o ruído térmico decorrente de mudanças aleatórias no movimento de portadores, causadas por choques com átomos da rede cristalina; o ruído *shot* gerado quando portadores atravessam uma barreira de potencial formada na junção entre materiais; o ruído de geração e recombinação devido a flutuações do número de portadores livres no dispositivo; e o ruído *flicker* ou  $1/f$  que está associado à captura e emissão de portadores por armadilhas existentes na interface dielétrico/semicondutor [101].

Nos dispositivos de efeito de campo com elemento funcional constituído de nanotubos de carbono e grafeno os mecanismos de geração de ruído são semelhantes, sendo gerado em parte nas barreiras de potencial formadas nas junções entre os eletrodos e a nanoestrutura (ruído *shot*). Uma parcela é produzida pelo espalhamento de portadores na própria nanoestrutura e uma terceira, considerada dominante no ruído de baixa frequência (ruído  $1/f$ ), é provocada por perturbações decorrentes da interação das nanoestruturas com o dielétrico de porta e com o analito quando o dispositivo opera como elemento sensor [102-104].

A utilização de nanoestruturas como elemento sensor justifica-se pela alta sensibilidade proporcionada pela elevada relação entre superfície e volume. Entretanto, é necessário que o ruído destes dispositivos seja menor ou da mesma ordem de grandeza do ruído observado em dispositivos MIS. Desta forma teremos uma relação sinal/ruído favorável.

Uma análise comparativa preliminar do ruído dos dispositivos MIS e dos dispositivos com nanoestruturas foi realizada com o auxílio do arranjo da Figura 81. A polarização dos dispositivos foi realizada utilizando-se as SMU's 1, 2, 3 e 4 do analisador de parâmetros semicondutores Keithley 4200-SCS. Os sinais de ruído são amplificados por um pré-amplificador de baixo ruído modelo SR570 da Stanford Research Systems. O amplificador eleva o nível do sinal mantendo-o algumas ordens de grandeza superior ao ruído de fundo do

analisador. A saída do amplificador é conectada à entrada do analisador dinâmico de sinais modelo HP35660A, onde o sinal é convertido do domínio do tempo para o domínio da frequência utilizando-se a técnica de Transformada de Fourier. A coleta de dados é realizada por um microcomputador conectado ao analisador através de uma interface GPIB [105].

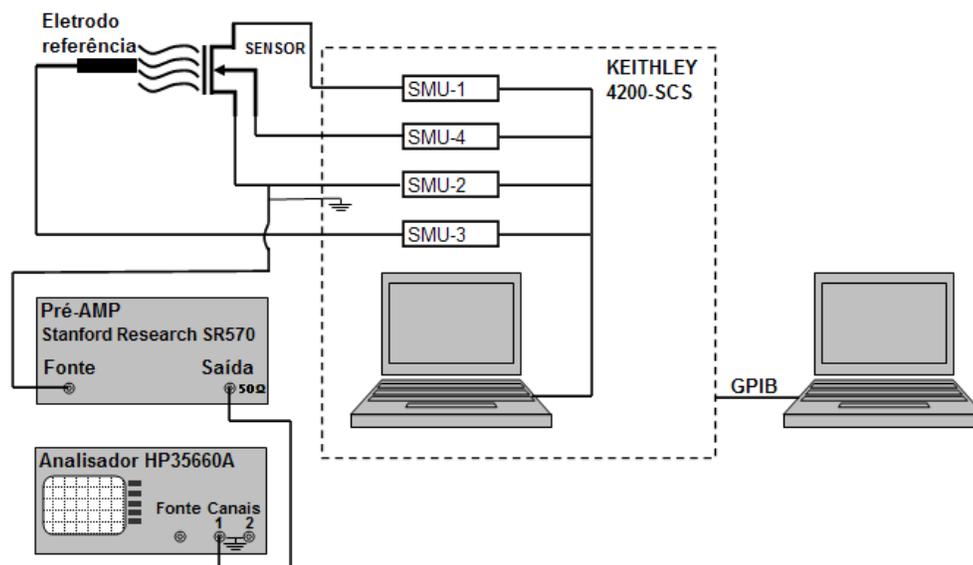


Figura 81 – Arranjo de medida do ruído de baixa frequência em ISFET's, GraFET's e CNTFET's.

A Figura 82 mostra a densidade espectral de potência do ruído de corrente ( $S_{ID}$ ) em um ISFET polarizado na saturação, com nitreto de silício como camada sensível, eletrodo de porta formado por uma solução de pH 7 e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 M/l). A linha tracejada sobreposta ao espectro para frequências inferiores a 1,3 kHz tem uma inclinação  $1/f^\gamma$ , enquanto que para frequências superiores, o ruído é preponderantemente branco. O valor medido do expoente de  $f$  é aproximadamente  $\gamma=1,3$ , estando no limite do intervalo  $0,8 < \gamma < 1,3$ , ou seja, na faixa usualmente observada para o ruído  $1/f$  em MOSFET's [102] em que o mecanismo predominante é a variação da mobilidade causada pela flutuação da densidade de portadores no canal causada pelo armadilhamento em defeitos de interface.

As  $S_{ID}$  de dispositivos de efeito de campo do tipo GraFET e CNTFET são mostradas na Figura 83 e na Figura 84, respectivamente. As medidas apresentam comportamento predominantemente  $1/f^\gamma$ , confirmado os resultados reportados na literatura para ruído de baixa frequência [103-106]. Entretanto, para CNTFET's o valor medido do

expoente de  $f$  é aproximadamente  $\gamma=1,4$ , indicando que o mecanismo de geração dominante refere-se às perturbações decorrentes da interação da nanoestrutura com o dielétrico de porta. Porém, para GraFET's o valor medido do expoente de  $f$  é aproximadamente  $\gamma=2$ , indicando que outros mecanismos devem estar sobrepostos. Muito provavelmente o tunelamento decorrente da variação de espessura da barreira metal-grafeno observado no item 2.5 deste capítulo.

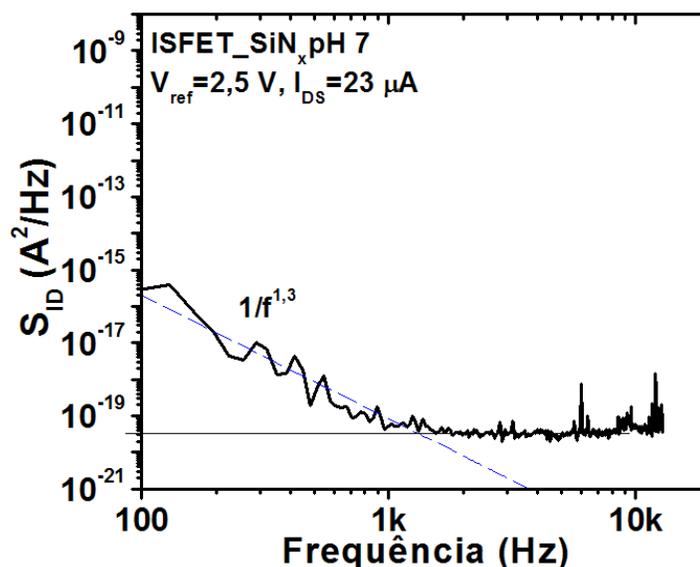


Figura 82 – Densidade espectral de potência do ruído de corrente em um ISFET polarizado na região de saturação com camada sensível de  $\text{SiN}_x$ , eletrodo de porta formado por solução de pH 7 mantida em  $23^\circ\text{C}$  e eletrodo de referência  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl}$  3 M/l).

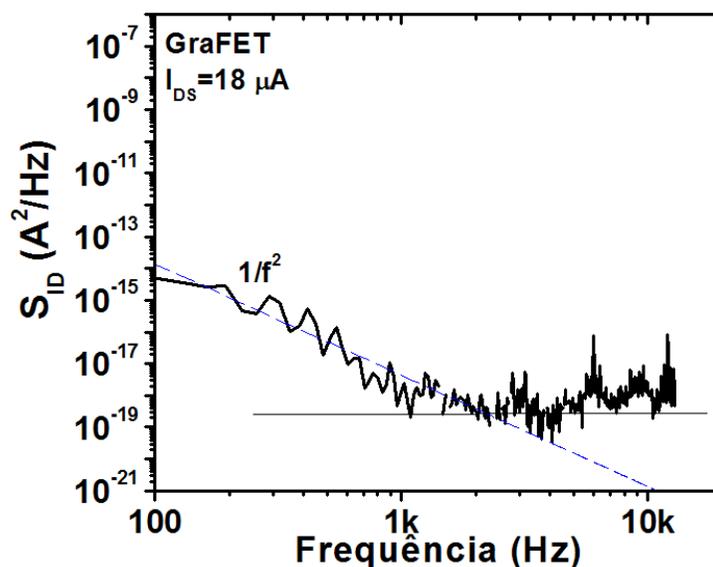


Figura 83 – Densidade espectral de potência do ruído de corrente em um GraFET.

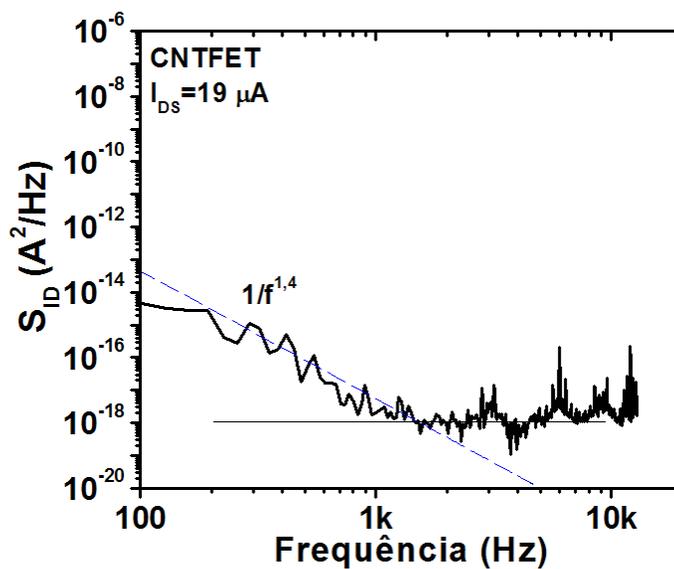


Figura 84 – Densidade espectral de potência do ruído de corrente em um CNTFET.

Uma síntese das características do ruído de baixa frequência  $1/f^\gamma$  para os dispositivos estudados é apresentada na Tabela 18.

Tabela 18 – Tabela comparativa das características do ruído de baixa frequência  $1/f^\gamma$ .

DISPOSITIVO	$\gamma$	MECANISMO PREDOMINANTE
ISFET	1,3	$\Delta\mu f (\Delta N_{\text{canal}})$
GraFET	2	$\Delta\mu f (\Delta N_{\text{canal}}) + \text{tunelamento}$
CNTFET	1,4	$\Delta\mu f (\Delta N_{\text{canal}})$

Comparando-se a intensidade da  $S_{ID}$  nos dispositivos fabricados (ISFET, GraFET e CNTFET) observa-se que os ruídos têm a mesma ordem de grandeza. Conseqüentemente, considerando a maior sensibilidade dos sensores com nanoestruturas como elemento sensível podemos esperar um aumento considerável da relação sinal/ruído.

### 3 – Conclusões e perspectivas

Este trabalho teve como objetivo desenvolver materiais e métodos de fabricação de sensores químicos/bioquímicos baseados em silício e em nanoestruturas de carbono (grafeno e nanotubo de carbono).

Foram produzidos filmes finos de alta constante dielétrica ( $\text{SiN}_x$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{TaO}_x$  e  $\text{TiO}_x$ ) e metálicos ( $\text{Al}$  e  $\text{TaN}$ ). Os filmes dielétricos de alto  $k$  foram utilizados como dielétrico de porta e como camada sensível dos sensores, enquanto que os filmes metálicos constituem os eletrodos de fonte e dreno de estruturas FET. O desenvolvimento dos materiais foi realizado utilizando-se os processos de deposição química em fase vapor e baixa pressão - LPCVD, *sputtering* e processamento térmico rápido - RTP. Diferentes técnicas foram empregadas na caracterização física dos materiais. As características elétricas foram obtidas dos parâmetros extraídos de dispositivos n-MISFET's fabricados com base em um processo padrão do Centro de Componentes Semicondutores - CCS-UNICAMP, substituindo-se o dióxido de silício normalmente utilizado como dielétrico de porta pelos filmes dielétricos de alto  $k$  desenvolvidos. As características elétricas dos filmes metálicos foram obtidas a partir de medidas IxV de quatro pontas.

Os filmes de nitreto de silício depositados por LPCVD, quando submetidos à espectroscopia de absorção de infravermelho – FTIR, apresentaram picos de absorção centrados em  $828 \text{ cm}^{-1}$  e  $467 \text{ cm}^{-1}$ , relativos a ligações Si-N, caracterizando a formação de filme amorfo; resultados de elipsometria indicaram filmes com índice de refração  $\eta=2,0$  para  $\lambda=632,8 \text{ nm}$ , indicando que o filme é rico em nitrogênio; e a análise de microscopia de força atômica – AFM demonstrou que o filme depositado é liso e uniforme com rugosidade média de  $0,20 \text{ nm}$ . A caracterização elétrica dos n-MISFET's fabricados resultou em um valor relativamente baixo de transcondutância ( $27 \mu\text{S}$ ); uma tensão de limiar de condução adequada para aplicação em circuitos ( $0,45 \text{ V}$ ); um baixo valor de corrente para a condição de dispositivo cortado ( $213 \text{ pA}$ ); uma elevada relação  $I_{on}/I_{off}$  ( $1,38 \times 10^5$ ); e uma característica de sub-limiar próxima do limite teórico de  $S = 60 \text{ mV/década}$  ( $S = 64 \text{ mV/década}$ ).

Os filmes de nitreto de alumínio, depositados por *sputtering*, apresentaram um espectro de difração de raios-X com picos em  $2\theta=35,9^\circ$  e  $2\theta=37,8$ , correspondentes aos planos cristalinos (002) e (101), respectivamente, característicos da fase Wurtzite; o espectro FTIR apresentou pico centrado em  $669\text{ cm}^{-1}$ , relativo a ligações Al-N; o índice de refração medido foi de  $\eta=2,0$  para  $\lambda=632,8\text{ nm}$ ; e a análise AFM apontou rugosidade média de  $0,21\text{ nm}$ , ou seja, filmes lisos e uniformes. Medidas de capacitância versus tensão – CxV demonstraram que o filme (espessura =  $30\text{ nm}$ ) tem constante dielétrica  $\varepsilon=10$  e espessura equivalente a de um filme de dióxido de silício – EOT =  $10,2\text{ nm}$ . Os parâmetros do n-MISFET fabricado demonstram alta transcondutância ( $95\text{ }\mu\text{S}$ ); tensão de limiar de condução com valor aceitável ( $1,4\text{ V}$ ); baixa corrente de dispositivo cortado ( $51\text{ pA}$ ); e característica de sub-limiar elevada ( $S = 103\text{ mV/década}$ ), porém aceitável para aplicação em circuitos.

Os filmes de óxido de tântalo foram obtidos em duas etapas de processo. Inicialmente um fino filme de tântalo, depositado por *sputtering*, sendo posteriormente submetido a um tratamento térmico rápido para formar o óxido. A caracterização física indica que o índice de refração dos filmes aumenta com aumento da temperatura de oxidação em consequência do aumento da densidade de empacotamento e da natureza policristalina. Filmes oxidados a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\eta=2,2$ ,  $\lambda=632,8\text{ nm}$ ) e  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\eta=2,3$ ,  $\lambda=632,8\text{ nm}$ ) apresentam melhores características de empacotamento; de acordo com dados obtidos da análise AFM, o aumento da temperatura produz aumento da rugosidade dos filmes, cujo valor médio varia de  $0,1\text{ nm}$  ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $1,0\text{ nm}$  ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ); bandas de absorção de infravermelho, observadas na região do espectro com número de onda variando de  $700\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , estão relacionadas com vibrações de alongamento de ligações Ta-O-Ta, enquanto que picos de vibração centrados em  $610\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de alongamento de ligações O≡Ta, característicos da fase amorfa do filme; resultados de espectroscopia por fotoelétron de raios-X – XPS mostram que o espectro das amostras aproxima-se do espectro do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  puro quando a temperatura de oxidação aumenta de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Entretanto, para temperaturas superiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ), o espectro XPS volta a afastar-se da condição ideal, produzindo filmes de  $\text{TaO}_x$  inferiores; a amostra oxidada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  não apresentou picos de difração de raios-X comprovando que o filme é amorfo, entretanto, as amostras oxidadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

apresentaram picos de difração para  $2\theta$  22,88°, 28,77°, 36,66°, 46,64°, e 50,60°, relativos aos planos cristalinos (001), (200), (111), (002) e (021), respectivamente, característicos da fase ortorrômbica  $\beta$ . Medidas CxV e IxV demonstraram que o filme de TaO<sub>x</sub> depositado sobre fina camada de SiO<sub>2</sub> apresenta  $\epsilon=8$ , EOT= 13,4, e corrente de fuga  $\approx 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>. Dispositivos n-MISFET's que utilizam a camada empilhada TaO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> apresentaram transcondutância máxima 115  $\mu$ S, tensão de limiar de condução 1,2 V, corrente de dispositivo cortado 94 pA, e característica de sub-limiar muito próxima ao limite teórico, S=60,7 mV/década.

Os filmes finos de óxido de titânio foram depositados por *sputtering* utilizando-se diferentes condições de deposição. Resultados de elipsometria mostraram que a taxa de deposição aumenta com o aumento da potência de descarga utilizada e diminui com o aumento da concentração de O<sub>2</sub> na mistura de gases (Ar+O<sub>2</sub>). O aumento da potência produz íons de maior energia, favorecendo o processo de *sputtering*, aumentando como consequência a taxa de deposição. Por outro lado, um incremento da concentração de O<sub>2</sub> leva a maior ocorrência de choques dos átomos de O<sub>2</sub> com íons Ar<sup>+</sup>, aumenta a oxidação da superfície do alvo de Ti e como consequência reduz a taxa de deposição. Os filmes obtidos têm índice de refração 2,5 ( $\lambda=632,8$  nm); o espectro de infravermelho apresentou picos de absorção na região compreendida entre 400 e 700 cm<sup>-1</sup>, decorrentes de vibrações de ligações Ti-O; o espectro Raman, com pequenos picos de espalhamento localizados em 228, 435, 621, 822 (fase rutilo) e 672 cm<sup>-1</sup> (fase anatase), demonstra que os filmes produzidos têm estrutura predominantemente rutilo; e a análise AFM mostra que os filmes são lisos e uniformes com rugosidade média variando de 0,2 a 0,9 nm. Medidas CxV demonstraram que os filmes apresentam valores elevados de constante dielétrica, com  $\epsilon$  variando de 22 a 148; entretanto, as correntes de fuga observadas através de medidas IxV apresentam valores relativamente elevados ( $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>), dificultando sua utilização como dielétrico de porta em dispositivos MISFET's.

Os filmes de alumínio foram depositados pelo processo de *sputtering*. Sua espessura foi determinada pela técnica de perfilometria, permitindo estimar a taxa de deposição ( $\approx 100$  nm/minuto). Através de medidas IxV de quatro pontas foi medida a resistência de folha  $R_S$  e a resistividade  $\rho$  do filme como depositado, bem como para

diferentes tempos de recozimento realizado a 430 °C, pressão atmosférica e ambiente saturado com N<sub>2</sub> e água DI. Observou-se que R<sub>S</sub> e ρ diminuem com o tempo de recozimento, estabilizando após 20 minutos com R<sub>S</sub>=47 mΩ/quadrado e ρ=2,8 μΩcm, valores considerados adequados para aplicação em microeletrônica.

Os filmes de nitreto de tântalo foram depositados pelo processo de *sputtering*. Sua espessura e taxa de deposição foram determinadas pela técnica de perfilometria. A análise AFM demonstrou que os filmes são lisos e uniformes com rugosidade média de 2,1 nm. As amostras foram tratadas termicamente a 700 °C, por uma hora e em ambiente de vácuo (10<sup>-6</sup> Torr). A espectroscopia Raman demonstrou que a estrutura do filme não se altera com o recozimento, apresentando picos de espalhamento em 250 cm<sup>-1</sup> (modo acústico longitudinal) e entre 580 e 700 cm<sup>-1</sup> (modo óptico); o espectro observado caracteriza a formação de filme não estequiométrico com orientação (001), decorrente da existência de vacâncias de Ta e N na rede. R<sub>S</sub> e ρ foram medidos através de medidas IxV de quatro pontas. Os valores medidos são ρ=193 μΩcm (antes do recozimento) e ρ=185 μΩcm (após recozimento). Os valores medidos de ρ são menores que o valor máximo admitido para aplicação em circuitos eletrônicos (400 μΩcm). O baixo coeficiente de temperatura do filme de TaN, comprovado pela manutenção da estrutura e de ρ ao longo do tratamento térmico, credencia-o para utilização em sensores que necessitem ser empregados em ambientes termicamente agressivos.

Os filmes metálico de Al e dielétricos de SiN<sub>x</sub> e AlN foram empregados na fabricação de sensores químicos/bioquímicos baseados em ISFET. Os elementos sensores foram conectados em paralelo formando matrizes compostas por 57 e ou 114 FET's, cada FET com 2500 μm<sup>2</sup> de região sensível.

ISFET's com camada sensível formada por filme fino de SiN<sub>x</sub> foram testados eletricamente utilizando-se uma solução tampão de pH 7 mantida a 23 °C como eletrólito. As características obtidas demonstraram que o sensor tem transcondutância máxima g<sub>m,máx</sub>= 19 μS, tensão de limiar de condução V<sub>th</sub>=2,0 V, característica de sub-limiar S= 278 mV/década, corrente de dispositivo cortado I<sub>off</sub>= 0,76 nA, e relação I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> = 3,17x10<sup>4</sup>. Os valores relativamente altos de S e I<sub>off</sub> estão relacionados com a grande área da região ativa dos

dispositivos, não comprometendo, entretanto a operação dos dispositivos como elemento sensor. As características elétricas mostram que os FET's operam normalmente, podendo ser empregados na detecção eletrônica da concentração iônica do eletrólito. As características de sensibilidade e linearidade dos dispositivos foram medida utilizando-se soluções tampão com diferentes valores de pH e temperatura mantida constante em 23 °C. Para a resposta em tensão obteve-se sensibilidade  $S= 50 \text{ mV/pH}$  e linearidade  $L=97,74 \%$ , enquanto que para resposta em corrente obteve-se  $S= 1,35 \text{ } \mu\text{A/pH}$  e  $L= 99,86 \%$ .

ISFET's com camada sensível formada por filme de AlN, para a solução de pH 7 mantida a 23 °C apresentaram  $g_{m,m\acute{a}x}= 329 \text{ } \mu\text{S}$ ,  $V_{th}=2,1 \text{ V}$ ,  $S= 171 \text{ mV/d\acute{e}cada}$ ,  $I_{off}= 1,82 \text{ nA}$ , e  $I_{on}/I_{off}= 2,74 \times 10^5$ . A resposta em tensão dos dispositivos apresentou sensibilidade  $S= 20 \text{ mV/pH}$  e  $L= 94,86 \%$ , enquanto que para a resposta em corrente obteve-se  $S= 28 \text{ } \mu\text{A/pH}$  e  $L=100 \%$ . Dispositivos com alta sensibilidade em corrente facilitam o condicionamento do sinal obtido, permitindo a utilização de circuitos mais simples e menos susceptíveis a ruído.

Os dispositivos que utilizam filme de  $\text{SiN}_x$  apresentam alta sensibilidade em tensão. Entretanto, a grande sensibilidade em tensão não é transformada em alta sensibilidade em corrente, devido ao baixo valor de  $g_{m,m\acute{a}x}$  decorrente da degradação da mobilidade dos portadores nos canais dos FET's, produzida por defeitos de interface gerados no processo de deposição do filme realizado em alta temperatura, e pelo stress decorrente do descasamento dos parâmetros de rede. Por outro lado, quando se utiliza AlN depositado a temperatura ambiente, a densidade de defeitos de interface gerados no processo é baixa, proporcionando uma alta transcondutância, e como consequência a transformação do baixo valor de sensibilidade em tensão em uma alta sensibilidade em corrente.

Visando a fabricação de dispositivos com nanoestruturas de carbono foram depositadas folhas de grafeno e nanotubos pela técnica de dieletroforese. Esta técnica permite a deposição de nanoestruturas em posições previamente definidas. Imagens de microscopia eletrônica de varredura – SEM mostram que diferentes resultados podem ser obtidos. A concentração, a classificação e o grau de pureza da suspensão utilizada na deposição, podem produzir dispositivos formados por um único tubo ou uma rede de tubos, tubos estes que

podem ser metálicos e ou semicondutores. O processo de desfolhamento do grafite natural em geral produz dispersões heterogêneas, contendo flocos formados por poucas folhas de grafeno e flocos com muitas folhas (grafite). A deposição de nanoestruturas distintas produz dispositivos com características elétricas distintas.

Foram produzidos dispositivos de efeito de campo – FET's com nanoestruturas de carbono como elementos sensíveis para posterior utilização em sensores químicos/bioquímicos. Busca-se aumentar a relação sinal detectado/ruído pela maximização da sensibilidade, possibilitada pela alta relação superfície/volume das nanoestruturas, bem como pela minimização do ruído em consequência da baixa densidade de defeitos na rede cristalina das nanoestruturas. A caracterização elétrica dos dispositivos de grafeno (GraFET's) e de nanotubos (CNTFET's) demonstrou a modulação da corrente entre os eletrodos de fonte e dreno ( $I_{DS}$ ) pela ação do campo elétrico perpendicular, aplicado com o auxílio do eletrodo de porta ( $V_{GS}$ ). Entretanto, o efeito de campo é ambipolar, ou seja, existem dois regimes possíveis de operação dos dispositivos. Um regime dominado pelo transporte de lacunas e o outro dominado pelo transporte de elétrons. Nos GraFET's os valores medidos de  $\sigma_{MIN}$ ,  $I_{DS-MIN}$  e  $R_{MÁX}$  indicam que o elemento funcional é formado por poucas camadas de grafeno, porém, um elevado valor de resistência residual foi medido (643 K $\Omega$  para transporte de elétrons e 549 K $\Omega$  para transporte de lacunas). Como consequência, a curva  $I_{DS}$  dos dispositivos não satura e a transcondutância/sensibilidade dos dispositivos é baixa. Do ponto de vista da característica de sub-limiar, os GraFET's apresentaram  $S= 335$  mV/década quando do transporte de lacunas e  $S= 268$  mV/década quando do transporte de elétrons. Os valores medidos de  $S$  são bem superiores ao limite teórico de 60 mV/década que caracterizam a injeção térmica de portadores sobre uma barreira [98, 99], indicando que o mecanismo predominante na modulação da corrente  $I_{DS}$  é o tunelamento de portadores controlado pela variação da largura da barreira metal-grafeno. Os CNTFET's também apresentaram elevados valores de resistência residual (235 K $\Omega$  para transporte de elétrons e 266 K $\Omega$  para transporte de lacunas), não saturando a curva  $I_{DS}$  e apresentando uma transcondutância ainda baixa. Porém, a característica de sub-limiar dos CNTFET's é próxima do limite teórico, com  $S= 64$  mV/década para transporte de lacunas e  $S= 62$  mV/década para transporte de elétrons,

indicando que o fluxo de portadores é controlado pela emissão termiônica sobre a barreira nanotubo-metal.

A detecção de um quantum de analito deve ser possível pela otimização da relação sinal/ruído do sensor. Em dispositivos baseados em nanoestruturas uma alta sensibilidade é obtida: pela grande relação superfície/volume, pela grande influência que as condições de superfície exercem sobre as características de transporte e pela alta mobilidade dos portadores que podem apresentar transporte balístico ou fortemente difusivo. O baixo ruído intrínseco é garantido pela inexistência de espalhamento produzido por impurezas, dado que a dopagem é eletrostática, e pela baixa densidade de defeitos da estrutura cristalina, ou seja, fraco espalhamento por fônons. A característica ambipolar dos dispositivos possibilita a detecção de moléculas carregadas positiva e negativamente. Respostas de dispositivos de efeito de campo baseados em nanoestruturas submetidos a soluções com diferentes pH's e diferentes concentrações de biomoléculas foram demonstradas por Yasuhide Ohno e colaboradores [37].

Durante a realização do presente trabalho diversos aspectos complementares foram detectados, configurando perspectivas de trabalhos futuros. O desenvolvimento de tais trabalhos, cujos tópicos são citados abaixo, permitirá a complementação dos resultados obtidos e o aprimoramento das técnicas de fabricação e caracterização.

Dando continuidade ao trabalho desenvolvido varias atividades podem ser realizadas:

- Fabricar e caracterizar ISFET's utilizando como camada sensível os filmes finos de  $TaO_x$  e  $TiO_x$  desenvolvidos;
- Desenvolver novas técnicas de encapsulamento dos ISFET's, bem como novos arranjos de caracterização;
- Teste dos FET's com elemento funcional constituído de nanoestruturas, como sensor de gás e de analitos aquosos;
- Comparar as relações sensibilidade/ruído de ISFET's com ISGraFET's e ISCNTFET's;

- Formação de filme contínuo e uniforme de nanoestruturas, viabilizando fabricação em escala de lâmina;
- Definição de padrões nos filmes de nanoestrutura por processo de fotolitografia;
- Desenvolvimento de eletrodos com menor resistividade e com diferentes funções trabalho;
- Classificação e purificação de nanotubos;
- Desenvolvimento de técnicas que aumentem a uniformidade do desfolhamento dos blocos de grafite.

## Referências bibliográficas

- 1– MIT- MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY REPORT. The Third Revolution: The Convergence of the Life Sciences, Physical Sciences, and Engineering. Washington, 2011.
- 2– YI-HUNG LIAO; JUNG-CHUAN CHOU. Fabrication and Characterization of a Ruthenium Nitride Membrane for Electrochemical pH Sensors. *Sensors*, v. 9, p. 2478-2490, April 2009.
- 3– FERNANDES DE SOUZA, Jair. Transistor de Efeito de Campo (FET) para Detecção Química e Bioquímica utilizando Dielétrico de Porta Constituído de Camada Empilhada  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{N}_y$ . 2005. 175 p. Dissertação (Mestrado) – FEEC – DSIF – UNICAMP, 2005.
- 4– FRANKLIN ALBERTIN, Katia. Estudo de Camadas Dielétricas para aplicação em capacitores MOS. 2007. 152 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica – USP, 2007.
- 5– C. J. FROSCHE; L. DERICK. Surface Protection and Selective Masking during Diffusion in Silicon. *Journal of Electrochemical Society*, v. 104, n. 9, p. 547-552, September 1957.
- 6– E. H. NICOLLIAN; J. R. BREWS. *MOS Physics and Technology*. New York, Wiley-Interscience Publication, 2002. 928 p.
- 7– SHULZ MAX. The end of the road for silicon. *Nature*, v. 399, p. 729-730, June 1999.
- 8– LAYO, M.I. Deposição e Caracterização de Filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos pela técnica de PECVD a baixa Temperatura. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica - USP, 1996.
- 9– M. L. GREEN. *et al.* Ultrathin (< 4 nm)  $\text{SiO}_2$  and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, September 2001.
- 10– A. K. GEIM; K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature materials*, v. 6, p. 183-191, March 2007.
- 11– K. S. NOVOSELOV. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, p. 666-669, October 2004.
- 12– FRANK SCHWIERZ. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, v. 5, p. 487-496, July 2010.
- 13– XIAOLIN LI. *et al.* Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*, v. 319, p. 1229-1232, February 2008.
- 14– XINRAN WANG. *et al.* Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors. *Physical Review Letters*, v. 100, article: 206803, May 2008.
- 15– LEI LIAO. *et al.* High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature Letters*, v. 467, p. 305-308, September 2010.

- 16– LEI LIAO. *et al.* Sub-100 nm Channel Length Graphene Transistors. *Nano Letters*, v. 10, p. 3952-3956, September 2010.
- 17– CHRIS RUTHERGLEN; DHEERAJ JAIN; PETER BURKE. Nanotube electronics for radiofrequency applications. *Nature Nanotechnology*, v. 4, p. 811-819, December 2009.
- 18– AARON D. FRANKLIN; ZHIHONG CHEN. Length scaling of carbon nanotube transistors. *Nature Nanotechnology*, v. 5, p.858-862, December 2010.
- 19– TAKESHI TANAKA. *et al.* From metal/semiconductor separation to single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes using gel. *Physica Status Solidi RRL*, v. 5, n. 9, p. 301-306, July 2011.
- 20– YU ISHIGE; MAKI SHIMODA; MASAO KAMAHORI. Extended-gate FET-based enzyme sensor with ferrocenyl-alkanethiol modified gold sensing electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, n. 5, p. 1096-1102, January 2009.
- 21– SAMIT GUPTA. *et al.* Detection of clinically relevant levels of protein analyte under physiologic buffer using planar field effect transistors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, n. 4, p. 505-511, December 2008.
- 22– D. GONÇALVES. *et al.* Detection of DNA and proteins using amorphous silicon ion-sensitive thin-film field effect transistors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, n. 4, p. 545-551, December 2008.
- 23– M. L. POURCIEL-GOUZY. *et al.* Development of pH-ISFET sensors for the detection of bacterial activity. *Sensors and Actuators B*, v. 103, p. 247-251, June 2004.
- 24– P. BERGVELD. Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements. *IEEE Transactions on bio-medical engineering*, v. 17, p. 70-71, January 1970.
- 25– LIBY SUDAKOV-BOREYSHA; URI DINNAR; YAEL NEMIROVSKY. ISFET catheters encapsulation techniques for brain pH in-vivo monitoring. *IEEE*, p. 424-426, 2004.
- 26– SCAFF, Robson. Caracterização Elétrica de Dispositivos tipo ISFET com Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para Medição de pH Utilizando Pseudoelrodos de Pt, Ag, e Au. 2008. 151 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica – USP, 2008.
- 27– CHAO-SUNG LAI. *et al.* Body effect minimization using single layer structure for pH-ISFET applications. *Sensors and Actuators B*, v. 143, p. 494-499, January 2010.
- 28– PAUL A. HAMMOND; DANISH ALI; DAVID R. S. CUMMING. Design of a Single-Chip pH Sensor Using a Conventional 0.6- $\mu$ m CMOS Process. *IEEE Sensors Journal*, v. 4, n. 6, p. 706-712, December 2004.
- 29– TADAYUKI MATSUO; MASAYOSHI ESASHI. Method of ISFET fabrication. *Sensor and Actuators B*, v. 1, p. 77-96, 1981.
- 30– JUNG-LUNG CHIANG. *et al.* Study on the temperature effect, hysteresis and drift of pH-ISFET devices based on amorphous tungsten oxide. *Sensors and Actuators B*, v. 76. p. 624-628, 2001.

- 31– JUNG CHUAN CHOU; YII FANG WANG. Preparation and study on the drift and hysteresis properties of the tin oxide gate ISFET by the sol-gel method. *Sensors and Actuators B*, v. 86, p. 58-62, August 2002.
- 32– SHIUN-SHENG JAN; YING-CHUNG CHEN; JUNG-CHUAN CHOU. Effect of  $Mg^{2+}$ -dopant on the characteristics of lead titanate sensing membrane for ion-sensitive field-effect transistors. *Sensors and Actuators B*, v. 108, p. 883-887, July 2005.
- 33– LI-TE YIN. *et al.* Analysis of nanocrystalline coatings of tin oxides on glass by atomic force microscopy. *Sensors and Actuators B*, v. 71, p. 106-111, November 2000.
- 34– ZENGGUANG CHENG. *et al.* Suspended Graphene Sensors with Improved Signal and Reduced Noise. *Nano Letter*, v. 10, p. 1864-1868, April 2010.
- 35– RAQUEL A. VILLAMIZAR. *et al.* Fast detection of *Salmonella Infantis* with carbon nanotube field effect transistors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, p. 279-283, October 2008.
- 36– O. KNOPFMACHER. *et al.* Nernst Limit in Dual-Gated Si-Nanowire FET Sensors. *Nano Letter*, v. 10, p. 2268-2274, May 2010.
- 37– YASUhide OHNO. *et al.* Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistors for Detecting pH and Protein Adsorption. *Nano Letters*, v. 9, n. 9, p. 3318-3322, July 2009.
- 38– JOHAN GUSTAVSSON. *et al.* Surface modifications of silicon nitride for cellular biosensor applications. *Journal of Materials Science: Mater Med*, v. 19, n. 4, p. 1839-1850, January 2008.
- 39– ALVARO ARTIEDA; PAUL MURALT. High-Q AlN/SiO<sub>2</sub> Symmetric Composite Thin Film Bulk Acoustic Wave Resonators. *IE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, v. 55, no. 11, p. 2463-2468, November 2008.
- 40– G. E. STAN. *et al.* Highly Textured (001) AlN Nanostructured Thin Films Synthesized by Reactive Magnetron Sputtering for SAW and FBAR Applications. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v. 5, n. 4, p. 1041-1054, October 2010.
- 41– FREDRIK ENGELMARK. *et al.* Electrical Characterization of AlN MIS and MIM Structures. *IEEE Transactions Electron Devices*, v. 50, n.5, p. 1214-1219, May 2003.
- 42– W. BUNJONGPRU. *et al.* The innovative AlN-ISFET based pH sensor. *Proceedings of ECTI-CON*, v. 2, p. 833-836, May 2008.
- 43– K. S. STEVENS. *et al.* Demonstration of a silicon field-effect transistor using AlN as the gate dielectric. *Applied Physics Letters*, v. 66, n. 23, p. 3179-3181, March 1995.
- 44– R.THAPA. *et al.* Study of field emission and dielectric properties of AlN films prepared by DC sputtering technique at different substrate temperatures. *Indian Journal of Physics*, v. 84, n. 10, p. 1347-1354, 2010.
- 45– I. C. OLIVEIRA. *et al.* Dielectric characteristics of AlN films grown by d.c.-magnetron sputtering discharge. *Diamond and Related Materials*, v. 10, p. 1317-1321, March 2001.

- 46– M. A. MOREIRA. *et al.* Electrical characterization and morphological properties of AlN films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Microelectronic Engineering*, v. 88, n. 5, p. 802-806, May 2011.
- 47– V. DIMITROVA; D. MANOVA; E. VALCHEVA. Optical and dielectric properties of dc magnetron sputtered AlN thin films correlated with deposition conditions. *Materials Science and Engineering B*, v. 68, p. 1-4, December 1999.
- 48– J. F. SOUZA. *et al.* Preparation and characterization of high-k aluminum nitride (AlN) thin film for sensor and integrated circuits applications. *Physica Status Solidi C*, v. 9, n. 6, p. 1454-1457, February 2012.
- 49– YI-SHENG LAI; JEN SUE CHEN. Characterization of Tantalum Pentoxide Dielectric Films Grown by Low-Pressure and Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal Applied Physics*, v. 40, n. 7, p. 4593- 4598, July 2001.
- 50– JUN-YING ZHANG; QI FANG; IAN W. BOYD. Growth of tantalum pentoxide film by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, v. 138–139, p. 320-324, January 1999.
- 51– S. BOUGHABA. *et al.* Synthesis of tantalum pentoxide films by pulsed laser deposition: material characterization and scale-up. *Thin Solid Films*, v. 358, n. 1-2, p. 104-113, January 2000.
- 52– HSIN-YI LEE. *et al.* Surface morphology of sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films on Si substrates from X-ray reflectivity at a fixed angle. *Journal of Applied Crystallography*, v. 41, n. 2, p. 356-362, April 2008.
- 53– DIMITRIOS TASIS. *et al.* Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, v. 106, p. 1105-1136, February 2006.
- 54– FRANCISCO P. ROUXINOL. *et al.* Low contact resistivity and strain in suspended multilayer graphene, *Applied Physics Letters*, v. 97, article: 253104, December 2010.
- 55– HEE-WON SEO. *et al.* Controlled assembly of single SWNTs bundle using dielectrophoresis. *Microelectronic Engineering*, v. 81, n. 1, p. 83-89, July 2005.
- 56– M. DUCHAMP. *et al.* Controlled Positioning of Carbon Nanotubes by Dielectrophoresis: Insights into the Solvent and Substrate Role. *American Chemical Society Nano*, v. 4, n. 1, p. 279-284, January 2010.
- 57– TIAGO MANERA, Leandro. Determinação de Regra de Projeto e de Parâmetros de Simulação de um Processo nMOS para Fabricação de Circuitos Integrados. 2002. 127 p., Dissertação (Mestrado) – FEEC – DSIF – UNICAMP, 2002.
- 58– JUVENIL S. DA COSTA; ALEXANDER FLACKER; FABIANO FRUETT. A new fabrication technique of planar metallic microstructures on alumina substrate. *Electrochemical Society Transactions*, v. 23, n. 1, p. 327-334, 2009.
- 59– KIE JIN PARK; GREGORY N. PARSONS. Bulk and interface charge in low temperature silicon nitride for thin film transistors on plastic substrates. *Journal of Vacuum Science Technology A*, v. 22, n. 6, p. 2256-2260, October 2004.

- 60– G. BESHKOV. *et al.* IR and Raman absorption spectroscopic studies of APCVD, LPCVD and PECVD thin SiN films. *Vacuum*, v. 69, n. 1-3, p. 301-305, December 2003.
- 61– MARCUS A. PEREIRA. *et al.* Silicon nitride deposited by ECR–CVD at room temperature for LOCOS isolation technology. *Applied Surface Science*, v. 212-213, p. 388-392, May 2003.
- 62– C. BALASUBRAMANIAN. *et al.* Characterization of aluminum nitride nanostructures by XANES and FTIR spectroscopies with synchrotron radiation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, p. S2095-S2104, August 2006.
- 63– KAUSHIK ROY; SAIBAL MUKHOPADHYAY; HAMID MAHMOODI-MEIMAND. Leakage Current Mechanisms and Leakage Reduction Techniques in Deep-Submicrometer CMOS Circuits. *Proceedings of the IEEE*, v. 91, n. 2, p. 305-327, February 2003.
- 64– CHENG-CHUNG LEE; JIN-CHERNG HSU; DAW-HENG WONG. The characteristics of some metallic oxides prepared in high vacuum by ion beam sputtering. *Applied Surface Science*, v. 171, n. 1-2, p. 151-156, February 2001.
- 65– S. V. JAGADEESH CHANDRA; G. MOHAN RAO; S. UTHANNA. Heat treatment induced structural and optical properties of rf magnetron sputtered tantalum oxide films. *Crystal Research and Technology*, v. 42, n. 3, p. 290-294, February 2007.
- 66– YUE KUO. Reactive Ion Etching of Sputter Deposited Tantalum Oxide and Its Etch Selectivity to Tantalum. *Journal of Electrochemical Society*, v. 139, n. 2, p. 579-583, February 1992.
- 67– CHUNG-HSIN LU; CHUNG-HAN WU. Low-temperature crystallization of tantalum pentoxide films under elevated pressure. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 13, p. 2753-2759, September 2005.
- 68– N. DHARMARAJ. *et al.* Nanometer sized tantalum pentoxide fibers prepared by electrospinning. *Materials Research Bulletin*, v. 41, n. 3, p. 612-619, March 2006.
- 69– RUPESH S. DEVAN. *et al.* X-ray Diffraction Study of a Large-Scale and High-Density Array of One-Dimensional Crystalline Tantalum Pentoxide Nanorods. *Crystal Growth & Design*, v. 8, n. 12, p. 4465-4468, October 2008.
- 70– H. TOKU. *et al.* The effect of oxygen concentration on the low temperature deposition of TiO<sub>2</sub> thin films. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 2126-2131, September 2008.
- 71– V.G. ERKOV. *et al.* Si–TiO<sub>2</sub> interface evolution at prolonged annealing in low vacuum or N<sub>2</sub>O ambient. *Applied Surface Science*, v. 166, p. 51-56, October 2000.
- 72– L. CASTAÑEDA. *et al.* Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, p. 938-944, n. 30, January 2002.
- 73– JUNG-YING ZHANG. *et al.* Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 303, n. 1, p. 134-138, May 2002.

- 74– DONGSUN YOO, *et al.* Effects of annealing temperature and method on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by RF magnetron sputtering at room temperature. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 8, p. 3888-3892, February 2007.
- 75– D.K. SARKAR, *et al.* Dielectric properties of sol–gel derived high-k titanium silicate thin films. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 4788–4793, January 2007.
- 76– M. P. MORET. *et al.* Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, v. 366, n. 1-2, p. 8-10, May 2000.
- 77– SWATI S. PRADHAN; S. K. PRADHAN; P. K. BARHAI. Structure and morphology evolution of TiO<sub>2</sub> films grown by sputtering. *IEEE*, 2011, Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=6111786>. Acesso em: 14 jun. 2012.
- 78– RODRIGUES, Michele. Caracterização Elétrica de Capacitores Obtidos Através de Tecnologia Ultra-submicrométrica. 2006. 97 p., Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica – USP, 2006.
- 79– M. STOEHR. *et al.* Raman scattering from epitaxial TaN<sub>x</sub> (0.94≤x≤1.37) layers grown on MgO (001). *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 12, article: 123509, June 2007.
- 80– M. S. R. N. KIRAN; M. GHANASHYAM KRISHNA; K. A. PADMANABHAN. Growth, surface morphology, optical properties and electrical resistivity of ε-TiN<sub>x</sub> (0.4<x≤0.5) films. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 5, p. 1934-1941, December 2008.
- 81– G. SJÖBLOM; J. WESTLINDER; J. OLSSON. Investigation of the Thermal Stability of Reactively Sputter-Deposited TiN MOS Gate Electrodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 52, n. 10, p. 2349-2352, October 2005.
- 82– A. POGHOSSIAN. *et al.* Label-free detection of charged macromolecules by using a field-effect-based sensor platform: Experiments and possible mechanisms of signal generation. *Applied Physics A*, v. 87, n. 3, p. 517-524, March 2007.
- 83– D. Y. CHEN; P. K. CHAN. *IEEE*. An Intelligent ISFET Sensory System with Temperature and Drift Compensation for Long-Term Monitoring. *IEEE Sensors Journal*, V. 8, n. 12, p. 1948-1959, December 2008.
- 84– JOHN ROBERTSON; MARTIN J. POWELL. Gap states in silicon nitride. *Applied Physics Letter*, v. 44, n. 4, p. 415-516, February 1984.
- 85– MUKESH KHARE; X. W. WANG; T. P. MA. Transconductance in Nitride-Gate or Oxynitride-Gate Transistors. *IEEE Electron Device Letters*, v. 20, n. 1, p. 57-59, January 1999.
- 86– MUKESH KHARE; X. W. WANG. Transconductance in Nitride-Gate or Oxynitride-Gate Transistors. *IEEE Electron Device Letters*, v. 20, n. 1, p. 57-59, January 1999.
- 87– THE INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION, 2009, Disponível em <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>. Acesso em: 14 June 2012.

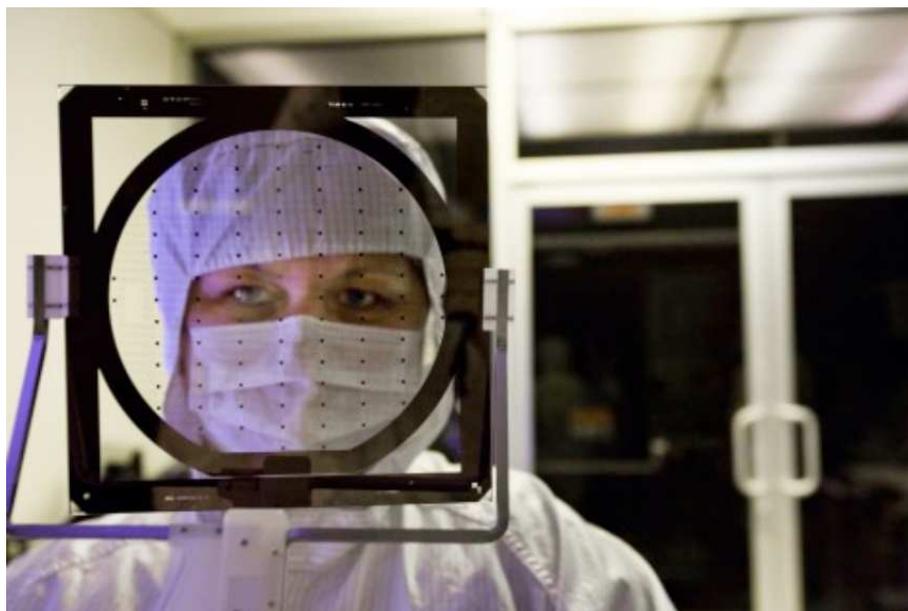
- 88– MATSUO, T.; ESASHI, M. Method of ISFET fabrication. *Sensors and Actuators B*, v. 1, p. 77-96, 1981.
- 89– CHIANG, J.L. *et al.* Drift and hysteresis effects on AlN/SiO<sub>2</sub> gate pH ion-sensitive field-effect transistor. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 42, p. 4973-4977, March 2003.
- 90– SHAHAL ILANI; PAUL L. MCEUEN. Electron Transport in Carbon Nanotubes. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, v. 1, p. 1–25, June 2010. Disponível em <http://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103928>. Acesso em: 14 June 2012.
- 91– FENGNIAN XIA. *et al.* Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature. *Nano Letters*, v. 10, p. 715-718, January 2010.
- 92– YUANBO ZHANG. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, v. 459, p. 820-823, June 2009.
- 93– KOSUKE NAGASHIO. Systematic Investigation of the Intrinsic Channel Properties and Contact Resistance of Monolayer and Multilayer Graphene Field-Effect Transistor. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 49, article: 051304, May 2010.
- 94– A. VENUGOPAL; L. COLOMBO; E. M. VOGEL. Contact resistance in few and multilayer graphene devices. *Applied Physics Letters*, v. 96, article: 013512, January 2010.
- 95– KRISTEN N. PARRISH; DEJI AKINWANDE. Impact of contact resistance on the transconductance and linearity of graphene transistors. *Applied Physics Letters*, v. 98, article: 183505, May 2011.
- 96– YOUNGKI YOON; SAYEEF SALAHUDDIN. Inverse temperature dependence of subthreshold slope in graphene nanoribbon tunneling transistors. *Applied Physics Letters*, v. 96, article: 013510, January 2010.
- 97– HUILONG XU. *et al.* Top-Gated Graphene Field-Effect Transistors with High Normalized Transconductance and Designable Dirac Point Voltage. *acsNano*, v. 5, n. 6, p. 5031-5037, April 2011.
- 98– T. DÜRKOP. *et al.* Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, v. 4, n. 1, p. 35-39, November 2003.
- 99– CHANGXIN CHEN. *et al.* Multichannel Carbon-Nanotube FETs and Complementary Logic Gates With Nanowelded Contacts. *IEEE Electron Device Letters*, v. 27, n. 10, October 2006.
- 100– ALI JAVEY. Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Integrated Ohmic Contacts and High-K Gate Dielectrics. *Nano Letters*, v. 4, n. 3, p. 447-450, February 2004.
- 101– TIAGO MANERA, Leandro. Desenvolvimento de Sistemas e Medida de Ruído de Alta e Baixa Frequência em Dispositivos Semicondutores. 2010. 151 p., Tese (Doutorado) – FEEC – DSIF – UNICAMP, 2010.

- 102– C. G. JAKOBSON; Y. NEMIROVSKY. 1/f Noise in Ion Sensitive Field Effect Transistors from Subthreshold to Saturation. IEEE Transactions on Electron Devices, v. 46, n. 1, p. 259-260, January 1999.
- 103– FEI LIU; KANG L. WANG. Noise in carbon nanotube field effect transistors. Applied Physics Letters, v. 89, article: 063116, August 2006.
- 104– YU-MING LIN. *et al.* Electrical transport and 1/f noise in semiconducting carbon nanotubes. Physica E, v. 37, p. 72-77, January 2007.
- 105– TIAGO MANERA, Leandro. Caracterização de ruído de baixa frequência em dispositivos e sensores térmicos. Campinas: CCS-UNICAMP, 2011. 20 p. (Relatório Final de pós-doutoramento).
- 106– IDDO HELLER. *et al.* Charge Noise in Graphene Transistors. Nano Letters, v. 10, n. 5, p. 1563-1567, April 2010.
- 107– STANLEY WOLF; RICHARD N. TAUBER. Silicon Processing for the VLSI Era, v.1: Process technology, Sunset Beach – California, Lattice Press, 1987.
- 108– J.D. PLUMMER; M.D. DEAL; P.B. GRIFFIN. Silicon VLSI Technology Fundamentals, Practice and Modeling. NJ, Prentice Hall, 2000.
- 109– HENRIQUE ACAUAN, Luiz. Desenvolvimento e otimização de um método de deposição planar de nanotubos de carbono alinhados em solução. 2009. 58 P., Dissertação (Graduação) – Engenharia de Materiais URGS, 2009.
- 110– RALPH KRUPKE, *et al.* Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. Nano Letters, v. 4, n. 8, p. 1395-1399, July 2004.
- 111– J. J. BOOTE; S. D. EVANS. Dielectrophoretic manipulation and electrical characterization of gold nanowires. Nanotechnology, v. 16, n. 9, p. 1500-1505, June 2005.

## Anexos

### Anexo A – Fotolitografia

Fotolitografia é a técnica usada para imprimir estruturas geométricas e abrir janelas em camadas na superfície de substratos, dentro do processo de fabricação de dispositivos e circuitos. A técnica pode ser dividida em três passos:



**Figura 85 – Fotografia de uma máscara para processo de fotolitografia (Euroasia Semiconductor Magazine, Janeiro 2012).**

1º Passo: Fabricação da máscara:

A máscara é constituída por uma placa de material transparente e superfície plana. O material da placa pode ser quartzo ou outro. Inicialmente a placa deve ser coberta por um filme de material opaco, por exemplo, Cr ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e sobre este deposita-se um filme de emulsão foto sensível ou eletro-sensível. Imprime-se neste filme de emulsão a estrutura geométrica, idealizada pelo projetista do dispositivo ou circuito, por um dos seguintes processos:

- Projeção óptica a partir de um desenho em folha com alto contraste (mylar com rubilit);
- Escrita direta sobre a emulsão por flashes de luz, comandado por computador, a partir de um sistema CAD - *Computer Aided Design*;
- Escrita direta sobre a emulsão por feixe de elétrons, comandado por computador.

Os últimos dois processos são os mais usuais. Após esta etapa é realizada a revelação química da emulsão; dissolve-se a área exposta e sensibilizada da emulsão. Em seguida, uma etapa de corrosão química ou física remove o metal das áreas não mais cobertas por emulsão. Depois, o restante da emulsão é removido por um solvente. Desta forma conclui-se a fabricação da máscara, que possui agora regiões opacas e regiões transparentes, de acordo com a geometria desejada. A Figura 85 mostra a fotografia de uma máscara.

2º Passo – Transferir as estruturas da máscara para os substratos:

Um processo semelhante ao descrito no 1º passo é utilizado para transferir as estruturas da máscara para a superfície dos substratos ou lâminas.

- a) Aplica-se um filme fotossensível, chamado de fotoresiste, sobre a lâmina que contém a camada a ser gravada. O fotoresiste é uma resina orgânica, dissolvida em solvente e, portanto líquido. Ele é aplicado na superfície da lâmina e espalhado uniformemente em uma centrífuga, com rotação de alguns milhares de rpm. A Figura 86 mostra uma fotografia desta etapa de aplicação do fotoresiste. Após a aplicação é realizada uma cura em estufa ou placa quente, a aproximadamente 90 °C, para a evaporação do solvente e solidificação do fotoresiste. A Figura 88 (a) mostra um desenho de secção em corte da lâmina após esta etapa, em um processo de fotolitografia de um filme de SiO<sub>2</sub>;
- b) Expõe-se a lâmina com o fotoresiste à luz ultravioleta, através da máscara, como ilustra a Figura 88 (b). Caso já exista uma estrutura anterior na lâmina, deve-se alinhar a nova estrutura em relação a esta. As máquinas de exposição, chamadas de fotoalinhadoras, possuem sistemas óticos e uma mesa móvel de microposicionamento

para fazer o alinhamento. A fotografia de uma fotoalinhadora marca SUSS MicroTec modelo MJB 4, UV 250 nm é apresentada na Figura 89;

c) Após a exposição à luz UV, faz-se a revelação química do fotoresiste. No caso de fotoresiste positivo o revelador dissolve as partes que foram expostas (em fotoresiste negativo ocorre o inverso), como mostrado na Figura 88 (c).



**Figura 86 – Fotografia do processo de aplicação e espalhamento do fotoresiste em uma centrífuga (Jacobus W. Swart, 2008).**

A fotoalinhadora MJB 4 pode ser operada em diferentes modos de exposição, representados na Figura 87. No modo *Soft Contact* o contato entre a máscara e a lâmina é controlado apenas pela pressão mecânica aplicada; a máxima resolução que se pode obter neste caso é de 2,0  $\mu\text{m}$ . No modo *Hard Contact*, um jato de nitrogênio é aplicado nas costas da lâmina empurrando-a contra a máscara, reduzindo o espaço existente. Neste modo pode ser obtida resolução de 1  $\mu\text{m}$ . Uma resolução submicrométrica é obtida através do modo *Vacuum Contact*. O espaço entre a máscara e a lâmina fica ainda mais reduzido fazendo-se vácuo no espaço selado entre o suporte da lâmina e a máscara e aplicando-se um jato de nitrogênio nas costas da lâmina. Resolução de 0,5  $\mu\text{m}$  pode ser obtida, otimizando-se a espessura do fotoresiste.



Figura 87 – Modos de operação da fotoalinhadora SUSS MicroTec MJB 4. Modificado de Manual mask aligner SUSS MicroTec MJB 4.

3º Passo – Corrosão da camada e remoção do fotoresiste:

A corrosão da camada de filme exposta na região onde o fotoresiste foi removido pode ser feita por solução líquida, por exemplo, *buffer* de HF para a corrosão de  $SiO_2$ , ou por um plasma, por exemplo, de  $CF_4$  com  $H_2$  para corroer o  $SiO_2$ . A Figura 88 (d) mostra um desenho em corte da estrutura após a etapa de corrosão da camada. Em seguida todo o fotoresiste é removido. A estrutura final é como ilustrada na Figura 88 (e).

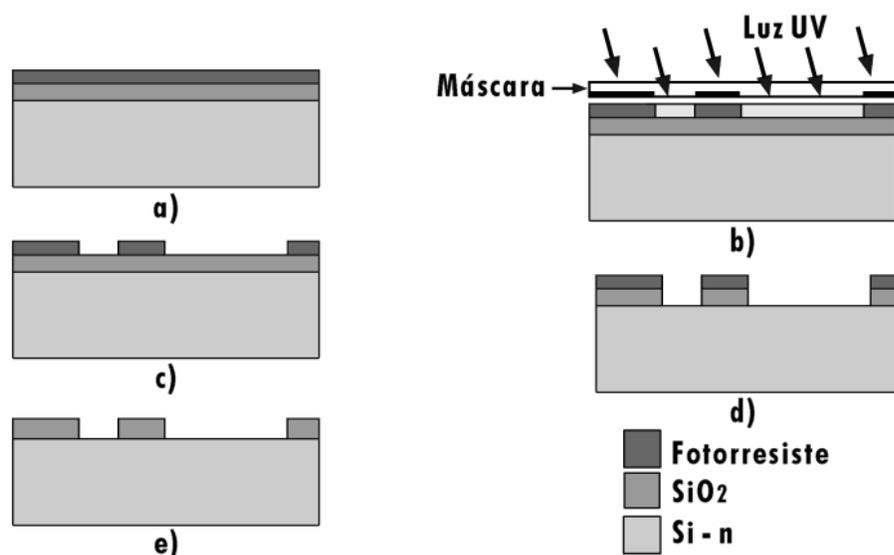


Figura 88 – Desenhos de seções de corte da estrutura da lâmina com camada de  $SiO_2$ , após as várias etapas do processo de fotolitografia: a) aplicação do fotoresiste, b) exposição do fotoresiste através da máscara, c) revelação do fotoresiste, d) corrosão da camada de  $SiO_2$ , e) remoção do final fotoresiste (Jacobus W. Swart, 2008).

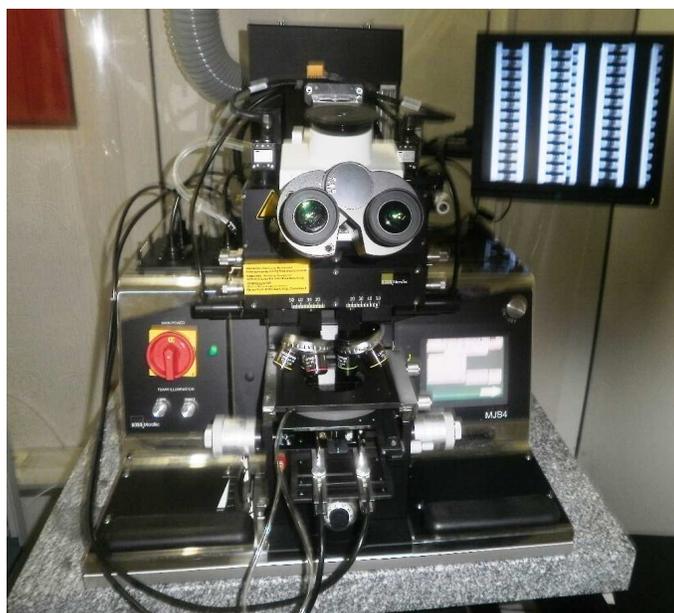


Figura 89 – Fotografia de uma fotoalinhadora SUSS MicroTec, modelo MJB 4, UV 250 nm (CCS/UNICAMP).

Terminada a fotolitografia, a superfície está pronta para a próxima etapa da fabricação, como por exemplo, a dopagem por difusão ou por implantação iônica. Neste caso do exemplo, a dopagem ocorre apenas nas regiões não cobertas por óxido. Sequência semelhante é usada para fabricar trincheiras no semicondutor, abrir vias para contatos ou ainda para definir linhas nos metais de interconexões.

A Figura 90 mostra mais uma vez a seqüência de etapas do processo de fotogração, com ilustrações em três dimensões.

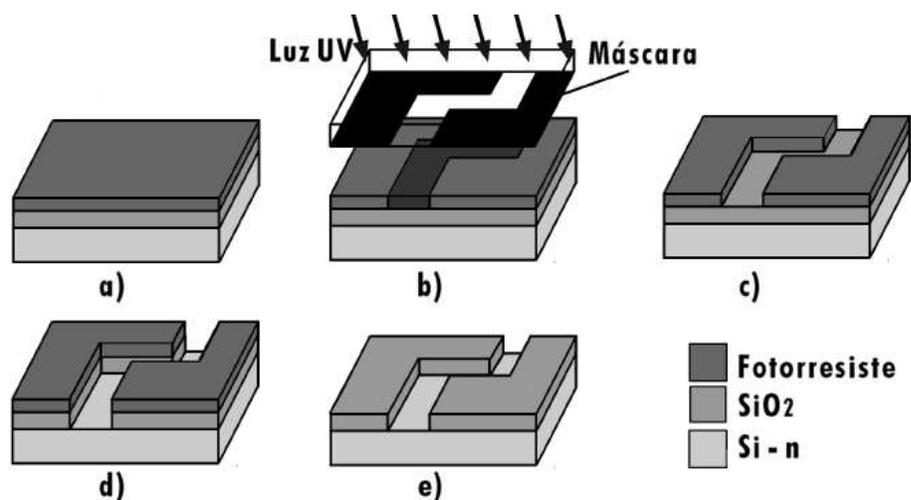


Figura 90 – Idem à Figura 88, com desenhos em três dimensões (Jacobus W. Swart, 2008).

## Processo Lift-off de remoção de filmes

Lift-off é uma técnica comumente utilizada para definir padrões em filmes metálicos ou dielétricos com espessura micrométrica e sub-micrométrica. Na Figura 91 mostram-se as etapas do processo, juntamente com uma imagem do perfil desejado do fotoresiste – FR, para garantir que o padrão seja transferido para o filme com sucesso. Na primeira etapa, o substrato é submetido a um processo padrão de limpeza e recebe uma camada de FR por processo de centrifugação. A seguir transfere-se o padrão desejado para a camada de FR pelo processo fotolitográfico.

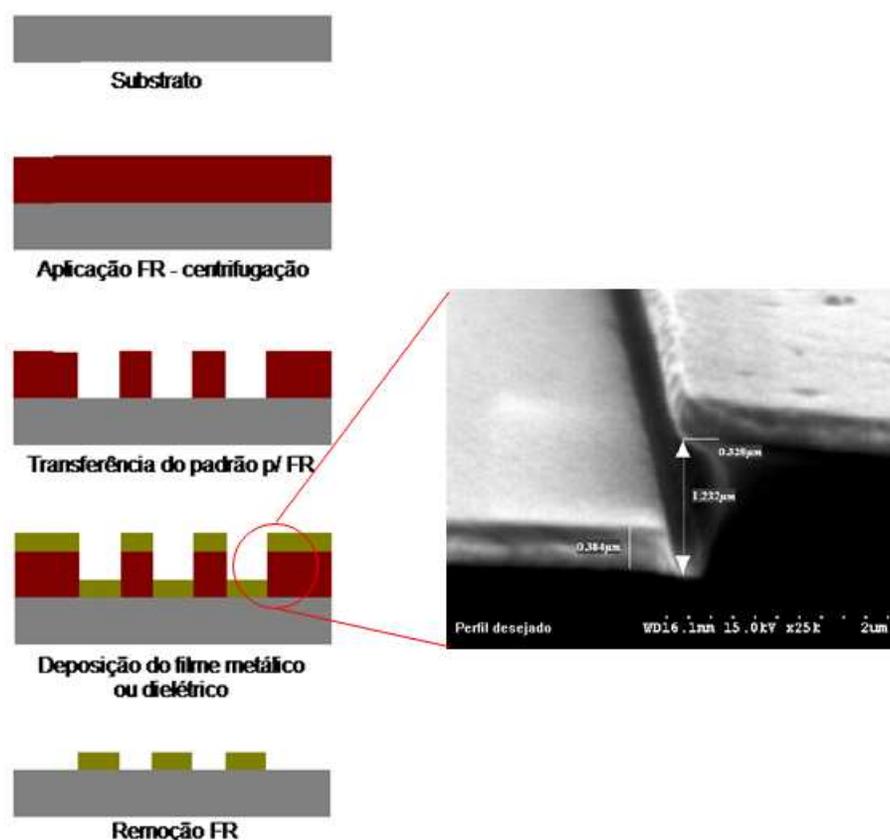


Figura 91 – Etapas do processo de Lift-off e perfil desejado do fotoresiste – FR.

O perfil desejado deve ter paredes laterais com ângulo negativo. Desta forma elas não serão cobertas pelo filme metálico ou dielétrico que será depositado na sequência. Mostra-se a seguir procedimentos necessários para se obter o perfil desejado, a imagem formada será uma imagem reversa, ou seja, o negativo do padrão gravado na máscara.

- Inicialmente realiza-se um tratamento térmico pré-exposição em 90 °C por um minuto;
- Realiza-se uma primeira exposição do FR com máscara, expondo as áreas que permanecerão sobre o substrato após a revelação. A dose de exposição deve ser ajustada de modo a garantir que o FR próximo ao substrato seja menos exposto, para que tenha uma taxa de revelação mais alta do que as camadas superficiais, produzindo como consequência um pronunciado *undercut*, e, portanto o ângulo negativo das paredes laterais;
- Um tratamento térmico pós exposição fará com que as áreas expostas do FR se tornem insolúveis no revelador, enquanto que as regiões não expostas permanecerão inalteradas, podendo ser expostas na próxima etapa. Parâmetros típicos de tratamento térmico pós exposição são 110-130 °C por poucos minutos;
- Uma segunda exposição denominada *Flood* deve ser realizada. Nesta etapa o filme inteiro é exposto sem máscara, fazendo com que as áreas até então não expostas sejam modificadas para posterior revelação. A dose deve ser suficientemente alta de modo a garantir que as camadas de FR próximas ao substrato sejam expostas;
- Finalmente realiza-se a revelação para remoção das regiões solúveis do FR.

Definido o padrão, deposita-se o filme metálico ou dielétrico, mergulha-se a lâmina em acetona para remoção do FR, faz-se enxágue em isopropanol/água DI e secagem em N<sub>2</sub>. O filme depositado sobre o FR é removido, restando o filme depositado sobre o substrato.



## Anexo B – Descrição dos conjuntos de máscaras

Neste trabalho foram utilizados cinco conjuntos de máscaras. Um conjunto para fabricar os capacitores MIS, empregados na caracterização elétrica dos filmes finos de alta constante dielétrica, o conjunto de máscara do *chip* didático n-MOS do CCS, para fabricar n-MISFET's utilizando os filmes desenvolvidos, um jogo de máscaras projetado para fabricar os ISFET's baseados em n-MISFET's [3], um conjunto projetado para encapsular os ISFET's, e ainda um conjunto projetado especialmente para a fabricação dos dispositivos de efeito de campo que utilizam os filmes desenvolvidos e são baseados em nanoestruturas (Grafeno e Nano Tubos de Carbono).

As máscaras empregadas são de campo claro e campo escuro. Conforme representado na Figura 92, as máscaras de campo claro têm área digitalizada clara, ou seja, em quartzo ou vidro, e a área não digitalizada é recoberta por cromo, óxido de cromo ou emulsão fotográfica. Por outro lado, máscaras de campo escuro são o negativo da máscara de campo claro.

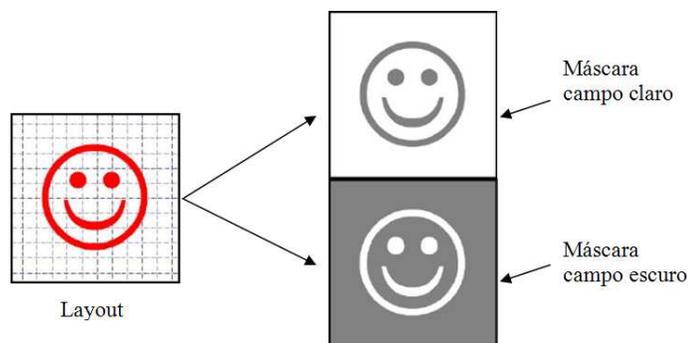


Figura 92 – Visualização de máscaras tipo campo claro e campo escuro.

Os capacitores MIS, os n-MISFET's e os ISFET's foram fabricados utilizando-se máscaras existentes no CCS-UNICAMP. Na fabricação dos capacitores, um padrão contendo eletrodos metálicos circulares com 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro é transferido para a superfície dos filmes finos sob análise. Utiliza-se um único nível de máscara [3]. O conjunto de máscaras didáticas do CCS foi utilizado para fabricar os n-MISFET's usados para extrair os parâmetros dos dispositivos que utilizam os filmes desenvolvidos. Para fabricar os ISFET's, utilizou-se

um conjunto formado por seis níveis de máscaras, fabricadas em quartzo e filme de óxido de cromo [3].

Dois níveis de máscara foram projetados e construídos em substrato de vidro e emulsão, para realizar o encapsulamento dos sensores baseados em ISFETs. Os padrões mostrados na Figura 93 foram transferidos para um filme de ouro depositado sobre um substrato de alumina e posteriormente para uma resina fotosensível.

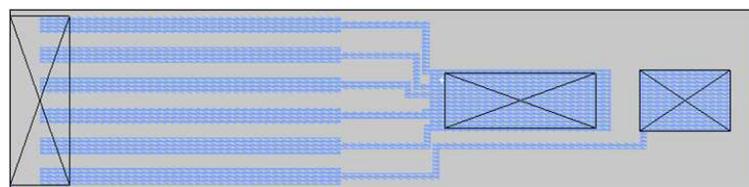


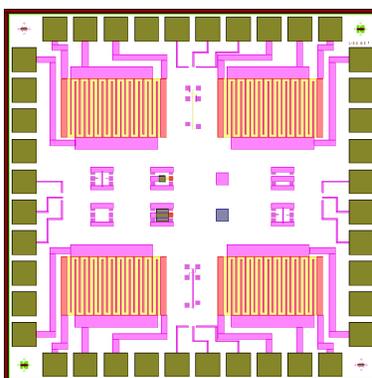
Figura 93 – Níveis 1 e 2 da máscara utilizada para encapsular os ISFET's baseados em n-MOSFET's.

Para a fabricação dos dispositivos de efeito de campo utilizando nanoestruturas como elemento funcional, foi projetado e fabricado um conjunto formado por oito níveis de máscaras, constituídas de substrato de quartzo anti-reflectivo com dimensões 4 polegadas x 4 polegadas x 90 milésimos de polegadas e filme de cromo. Para garantir o tamanho das dimensões críticas do projeto, com tolerância de  $\pm 0,1 \mu\text{m}$ , as máscaras foram fabricadas utilizando-se uma ferramenta de escrita a laser tipo ALTA 3100. O projeto das máscaras foi realizado utilizando-se um *software* livre, específico para desenho de máscaras denominado Magic. A Tabela 19 apresenta uma descrição das máscaras fabricadas.

As máscaras representam as diferentes camadas necessárias à fabricação dos dispositivos, sendo constituídas de uma matriz de pastilhas. Como pode ser visto na Figura 94, cada pastilha contém quatro matrizes de dispositivos de efeito de campos conectados em paralelo, quatro dispositivos de efeito de campo dispostos isoladamente, dois dispositivos de efeito de campo inseridos em estruturas tipo *Ground-Signal-Graund* (G-S-G), dois capacitores tipo Metal-Isolante-Metal (MIM) inseridos em estruturas G-S-G, uma estrutura G-S-G em circuito-aberto, uma estrutura G-S-G em curto-circuito e duas estruturas de Van der Pauw, sendo que uma é formada pela camada de metal e a outra pela camada de implantação/difusão. A matriz de pastilhas é formada por oito tipos diferentes de pastilhas que se distinguem pela largura da região de porta e pela dimensão da separação entre os eletrodos de fonte e dreno. Na Tabela 20 temos uma descrição das diferentes pastilhas.

**Tabela 19 – Descrição das máscaras fabricadas.**

Nome da máscara	Tipo e função
Layer 1 (ver <b>Figura 95</b> )	Campo escuro – corrosão de camada de SiO <sub>2</sub> para formação de ilhas N <sup>+</sup> .
Layer 2 (ver <b>Figura 96</b> )	Campo escuro – corrosão de camada dielétrica para definir região de porta dos dispositivos.
Layer 3 (ver <b>Figura 97</b> )	Campo escuro – deposição de filme fino dielétrico e ou semiconductor – Lift-off.
Layer 4 (ver <b>Figura 98</b> )	Campo escuro – corrosão de camada de SiO <sub>2</sub> nas regiões de contato com os poços N <sup>+</sup> (contato da porta inferior).
Layer 5 (ver <b>Figura 99</b> )	Campo escuro – deposição do metal de interconexões e “pads” – Lift-off.
Layer 6 (ver <b>Figura 100</b> )	Campo escuro – deposição de material de passivação – Lift-off.
Layer 7 (ver <b>Figura 101</b> )	Campo claro – deposição/corrosão de filme fino dielétrico e ou semiconductor.
Layer 8 (ver <b>Figura 102</b> )	Campo claro – deposição/corrosão do metal de interconexões e “pads”.

**Figura 94 – Visualização de uma pastilha.****Tabela 20 – Descrição das pastilhas.**

Tipo da pastilha	Descrição
06a	Região da porta com 0,6 µm de largura e separação de 0,6 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.
06b	Região da porta com 0,6 µm de largura e separação de 1,2 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.
08a	Região da porta com 0,8 µm de largura e separação de 0,8 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.
08b	Região da porta com 0,8 µm de largura e separação de 1,4 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.
10a	Região da porta com 1,0 µm de largura e separação de 1,0 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.
10b	Região da porta com 1,0 µm de largura e separação de 1,6 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.
12a	Região da porta com 1,2 µm de largura e separação de 1,2 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.
12b	Região da porta com 1,2 µm de largura e separação de 1,8 µm de separação entre os eletrodos de fonte e dreno.

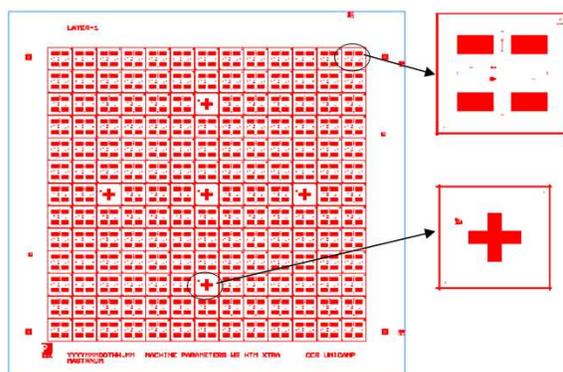


Figura 95 – Máscara Layer-1. Vermelho é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são vermelhos.

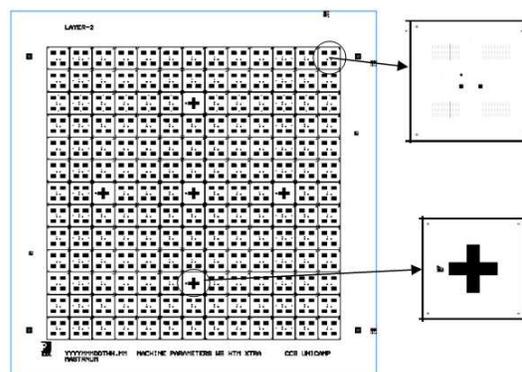


Figura 96 – Máscara Layer-2. Preto é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são pretos.

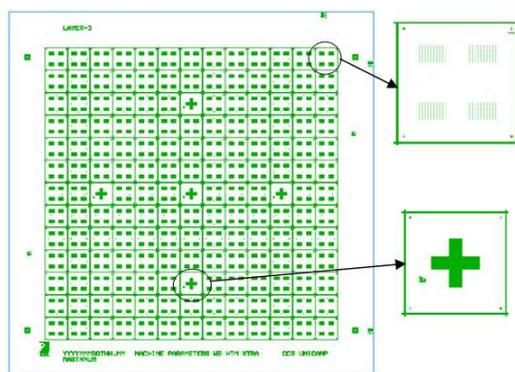


Figura 97 – Máscara Layer-3. Verde é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são verdes.

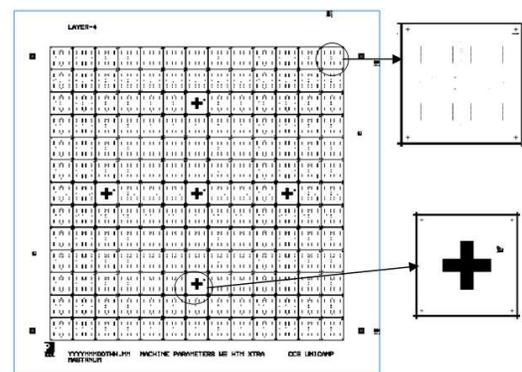


Figura 98 – Máscara Layer-4. Preto é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são pretos.

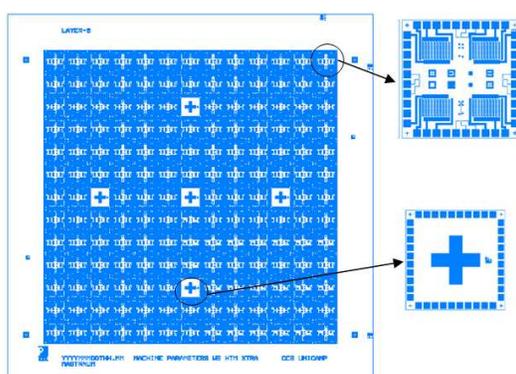


Figura 99 – Máscara Layer-5. Azul é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são azuis.

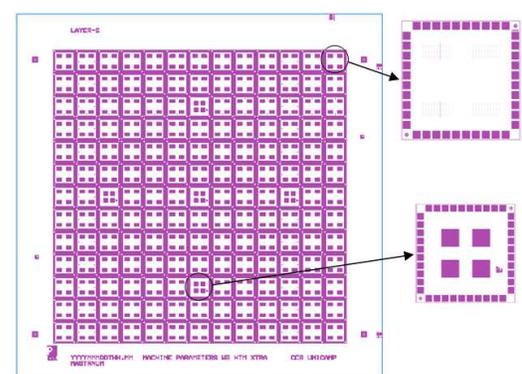


Figura 100 – Máscara Layer-6. Roxo é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são roxos.

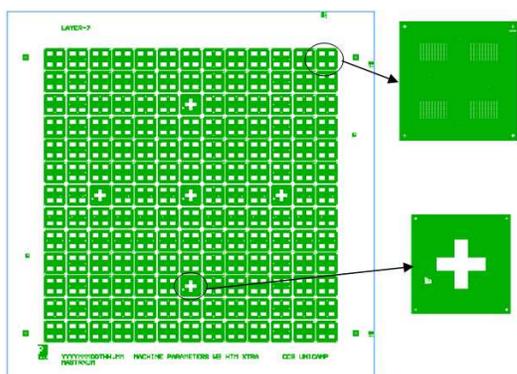


Figura 101 – Máscara Layer-7. Verde é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são brancos.

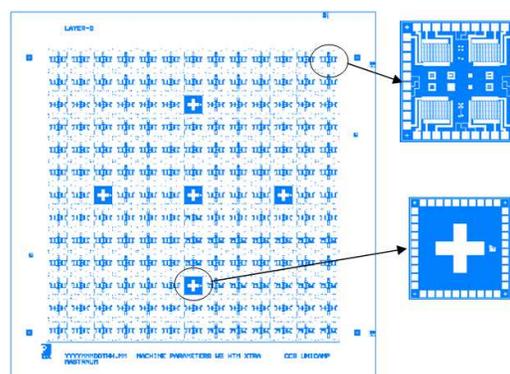


Figura 102 – Máscara Layer-8. Azul é quartzo, branco é cromo e dados digitalizados são brancos.



## Anexo C – Oxidação térmica em forno convencional

O óxido de silício térmico é crescido através de uma reação química entre o silício do substrato e a espécie oxidante,  $O_2$  e/ou  $H_2O$ , em temperaturas elevadas. As espécies oxidantes são inseridas em uma extremidade do tubo, e os gases não usados são removidos por exaustão através da extremidade oposta. A energia é fornecida pelo calor irradiado pelas bobinas de resistência aquecidas que envolvem o tubo. Com oxidação térmica podem-se obter filmes com espessura e propriedades da interface Si/SiO<sub>2</sub> controlados.

Em processos de microfabricação são utilizados filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente com espessuras variando de 6 nm a 1000 nm. As diferentes aplicações e respectivas faixas de espessura são listadas na Tabela 21.

**Tabela 21 – Aplicações e faixa de espessura de filmes de SiO<sub>2</sub> térmicos.**

Aplicações	Espessura do filme de SiO <sub>2</sub>
Oxido de porta e dielétrico de capacitor	15 a 500 nm
Óxido de almofada em processo LOCOS para isolamento de dispositivos individuais	20 a 50 nm
Máscara contra implantação e difusão de íons e passivação da superfície de silício	200 a 500 nm
Óxidos de campo	300 a 1000 nm
Óxido de tunelamento usado em ROMs alterável eletricamente	6 a 10 nm

Na Tabela 22 são listadas as principais constantes físicas do SiO<sub>2</sub> térmico.

**Tabela 22 – Constantes físicas do SiO<sub>2</sub> térmico.**

Resistividade DC a 25 °C [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$10^{14} - 10^{16}$	Ponto de fusão °C	~1700
Densidade [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.27	Peso molecular	60,08
Constante dielétrica	3.8 -3.9	Moléculas/ $\text{cm}^3$	$2,3 \times 10^{22}$
Rigidez dielétrica [ $\text{V}/\text{cm}$ ]	$5 - 10 \times 10^6$	Índice de refração	1.46
Energia da banda proibida [eV]	~ 8	Calor específico [ $\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$ ]	1,0
Taxa de corrosão em BHF [ $\text{\AA}/\text{min}$ ]	1000	Stress no filme sobre Si [ $\text{dina}/\text{cm}^2$ ]	$2 - 4 \times 10^9$ Compress.
Pico de absorção de IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	930	Condutividade térmica [ $\text{W}/\text{cm}^\circ\text{C}$ ]	0,014
Coefficiente de expansão linear [ $\text{cm}/\text{cm}^\circ\text{C}$ ]	$5,0 \times 10^{-7}$		

Um sistema básico de oxidação térmica consiste dos seguintes módulos:

- Gabinete dos tubos de processo;
- Elementos de aquecimento;

- Conjunto de termopares;
- Tubo de processo de quartzo;
- Suporte de quartzo para amostras;
- Gabinete dos gases;
- Sistema de controle de temperatura.

Um forno convencional, como ilustrado esquematicamente na Figura 103, é constituído de um tubo de quartzo, disposto horizontalmente, que permite o processamento de uma grande quantidade de lâminas em um espaço reduzido. Os elementos de aquecimento do forno são envolvidos em material cerâmico de alta pureza. Os elementos são distribuídos ao longo do comprimento do tubo, constituindo três zonas de aquecimento. Cada zona é monitorada por um termopar conectado a um sistema de controle que possibilita um ajuste preciso do perfil de temperatura no tubo [107].

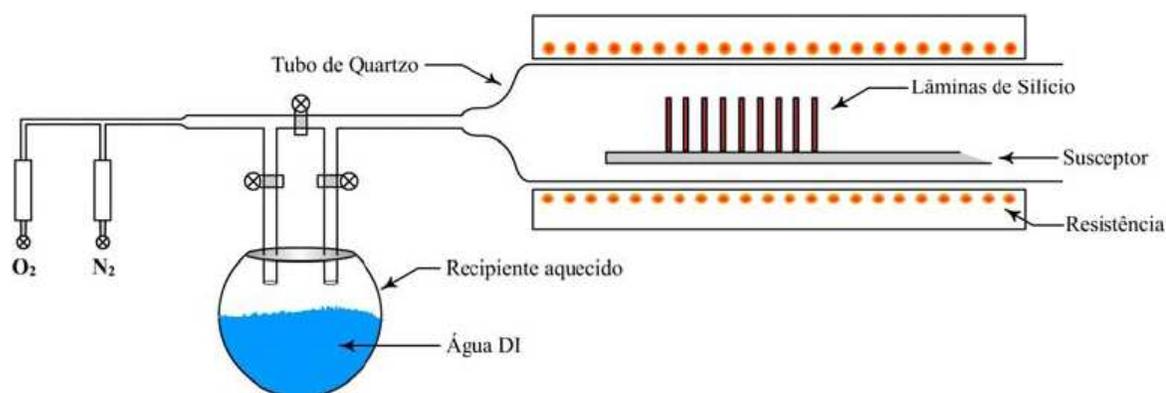


Figura 103 – Esquemático do Forno Térmico Convencional (M. A. Pereira, 2005).

## Anexo D – CVD – Chemical Vapor Deposition

No processo CVD deposita-se um filme sólido, não volátil, sobre um substrato, pela reação de espécies em fase vapor. A Figura 104 ilustra o processo de formação do filme. Os gases reagentes são introduzidos em uma câmara e reagem sobre a superfície do substrato para formar o filme. Processos CVD são frequentemente utilizados, pois oferecem as seguintes vantagens [107]:

- a) Alta pureza dos filmes depositados;
- b) Permitem a deposição de filmes com grande variedade de composições químicas;
- c) Alguns filmes não podem ser depositados por outros métodos com as propriedades desejadas; e
- d) Economia e bom controle de processo.

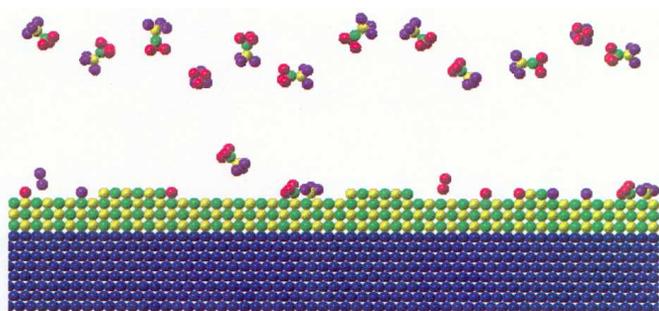


Figura 104 – Esquemático da formação do filme sólido ([www.ccs.unicamp.br](http://www.ccs.unicamp.br)).

Existem diversos reatores CVD, classificados de acordo com as pressões de processo e pelo uso ou não de plasma. A Tabela 23 sintetiza as vantagens, desvantagens e aplicações dos diferentes tipos de reatores CVD [107].

### LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)

As características dos reatores LPCVD, mostradas na Tabela 23, devem-se ao fato deles operarem sob médio vácuo, 0,25 – 2,0 torr, e altas temperaturas,  $\approx 700$  °C. Portanto operam no regime limitado pela taxa de reação. Com a baixa pressão, o livre caminho médio das moléculas do gás reagente aumenta e, portanto a transferência de massa para o substrato não limita a taxa de crescimento do filme. A baixa pressão da câmara também diminui a

ocorrência de reações na fase vapor, reduzindo a formação de partículas e produzindo filmes uniformes e com excelente grau de pureza.

As desvantagens dos reatores LPCVD poderiam ser eliminadas pelo aumento das pressões parciais dos reagentes, para aumentar a taxa de deposição, e pela redução da temperatura de operação. Entretanto, aumentando-se a pressão parcial dos reagentes desencadeiam-se reações na fase vapor degradando a uniformidade e a pureza dos filmes. A redução da temperatura do processo resulta em taxas de deposição inaceitavelmente baixas.

**Tabela 23 - Características e aplicações de reatores CVD.**

PROCESSO	VANTAGENS	DESvantagens	APLICAÇÕES
APCVD	Reator simples, deposição rápida e baixa temperatura.	Pobre cobertura de degrau e contaminação por partículas.	Óxidos de baixa temperatura dopados e não dopados e filmes epitaxiais.
LPCVD	Excelente pureza, uniformidade, cobertura de degrau e grande capacidade de lâminas.	Alta temperatura e baixa taxa de deposição.	Óxidos de alta temperatura dopados e não dopados, nitreto de silício, silício policristalino, tungstênio e siliceto de tungstênio.
PECVD	Baixa temperatura, deposição rápida e boa cobertura de degrau.	Contaminação química e por partículas.	Isolantes de baixa temperatura sobre metais e camadas de passivação.

APCVD - *Atmospheric Pressure CVD*, PECVD *Plasma Enhanced CVD*

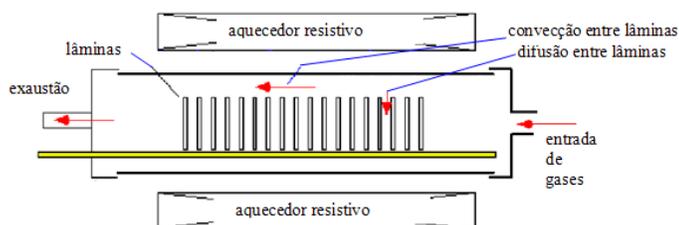
### Reator LPCVD de tubo horizontal e paredes quentes

É um reator amplamente empregado para deposição de filmes de silício policristalino, nitreto de silício e óxido de silício dopado e não dopado. O emprego de reatores LPCVD deve-se a características como: processo econômico, uniformidade dos filmes depositados e possibilidade de processar lâminas de grande diâmetro [107].

Conforme ilustrado na Figura 105, as lâminas são aquecidas por bobinas resistivas posicionadas em volta do tubo que compões a câmara de reação. Gases reagentes são dosados em um dos lados da câmara enquanto que pelo lado oposto ocorre a exaustão dos subprodutos das reações. Uma bomba de vácuo é usada para produzir a baixa pressão necessária. Como os processos LPCVD operam em regime limitado pela reação, ou seja, o transporte de massa para a superfície das lâminas não necessita ser exatamente igual, as lâminas podem ser

posicionados verticalmente, permitindo o processamento de um grande número de lâminas em um único ciclo de processo.

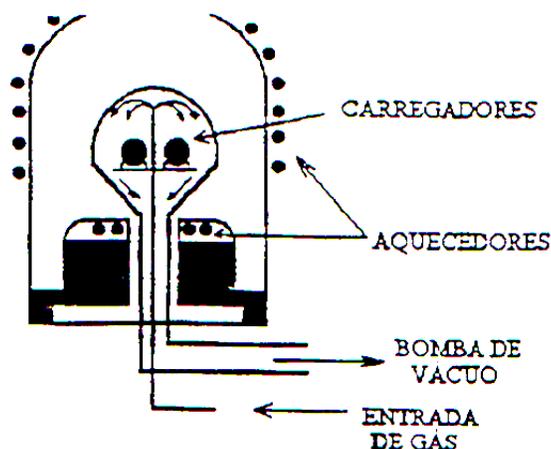
Dado que a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura, um aumento linear de temperatura ao longo da câmara é necessário para reduzir o efeito de depleção; lâminas posicionadas próximo à entrada dos gases estão expostas a uma maior concentração de reagentes, resultando em taxas de reação maiores em relação às lâminas mais afastados.



**Figura 105 – Esquemático de um reator LPCVD horizontal**  
([http://www.timedomaincvd.com/CVD\\_Fundamentals/reactors/tube\\_reactor.html](http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/reactors/tube_reactor.html))

### Reator LPCVD vertical

Nos reatores LPCVD verticais todas as lâminas estão expostas à mesma concentração de gases reagentes. Como ilustrado na Figura 106, as lâminas são colocados em carregadores de quartzo posicionados em torno dos tubos injetores de gases. O fluxo de gás oriundo dos tubos injetores passa sobre a superfície das lâminas que recebem quantidades idênticas de reagentes. Evita-se desta forma o efeito de depleção, não sendo necessário aumentar linearmente a temperatura no interior da câmara.



**Figura 106 – Esquemático de um reator LPCVD vertical** ([www.ccs.unicamp.br](http://www.ccs.unicamp.br)).



## Anexo E – Deposição por *Sputtering*

*Sputtering* consiste de uma técnica onde átomos são removidos da superfície de um alvo quando ele é bombardeado por partículas de alta energia. Em um sistema de *sputtering* um gás inerte como o argônio é introduzido em uma câmara em baixa pressão. Conforme ilustrado na Figura 107, um campo elétrico **dc** é aplicado entre dois eletrodos e um plasma é criado pela ruptura dielétrica do gás, no caso argônio. O eletrodo superior, catodo, onde a tensão **dc** negativa é aplicada, é a fonte do material a ser depositado, sendo chamado de alvo. O eletrodo inferior, anodo, é um disco metálico, sobre o qual são posicionadas as amostras [108].

Os íons positivos do plasma são acelerados para o alvo polarizado negativamente. O choque provoca a ejeção de partículas do alvo, que podem viajar através do plasma até a superfície das amostras onde condensam formando um filme. Em processos **dc** o alvo deve ser necessariamente de material condutivo. Para deposição de materiais não condutivos devem ser empregadas fontes do tipo **rf** ou **ac**.

A Tabela 24 apresenta as principais vantagens e desvantagens do processo de deposição por *sputtering* em relação ao processo de deposição por evaporação.

**Tabela 24 - Vantagens e desvantagens do processo de deposição por *sputter* [107].**

VANTAGENS	DESvantagens
O processo de <i>sputter</i> pode ser realizado em uma grande área do alvo o que permite a deposição de um filme com espessura uniforme sobre uma amostra grande.	Alto custo dos equipamentos envolvidos nos processos de <i>sputter</i> .
O controle da espessura do filme é facilmente obtido ajustando-se o set-up do equipamento.	Como os processos são realizados em baixo ou médio vácuo existe grande possibilidade de incorporação de impurezas no filme depositado.
A composição de ligas pode ser controlada mais rigidamente e com maior facilidade.	Em geral melhores coberturas de degrau são obtidas por processos CVD.
Importantes propriedades do filme podem ser controladas, tais como: cobertura de degrau, estrutura dos grãos, estresse e adesão.	
A superfície das amostras pode ser limpa por <i>sputtering</i> antes da deposição do filme.	
A quantidade de material existente nos alvos permite muitas rodadas de deposição.	
Os danos no dispositivo provocados por raios-X são eliminados.	

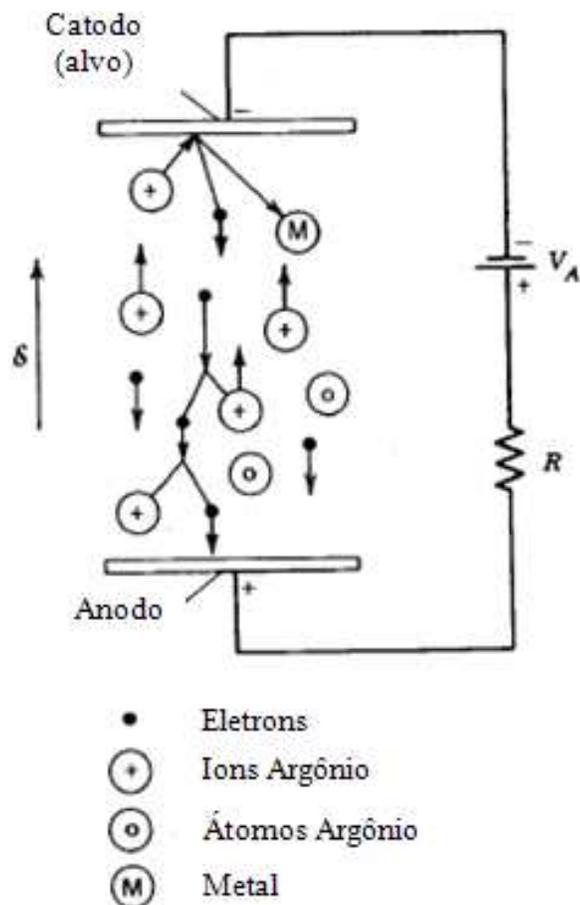


Figura 107 – Esquema da física de um processo DC de deposição por *sputtering* (S. K. Gandhi, 1994).

Uma grande variedade de filmes metálicos pode ser depositada pelo processo de *sputtering*, como por exemplo: ligas de alumínio, titânio, titânio/tungstênio, nitreto de titânio, tântalo e cobalto [107]. A deposição por *sputtering* exige vácuo menos intenso que no processo de evaporação, 1-100 mtorr para *sputtering* e 1-10 mtorr para evaporação. Com a disponibilidade de gases ultra puros e com o uso de uma baixa pressão de base o problema de contaminação dos filmes tem sido minimizado nos processos de deposição por *sputtering* [108].

## Anexo F – Dieletroforese

Dieletroforese é uma técnica de deposição onde um campo elétrico não uniforme exerce uma força sobre o dipolo induzido em uma nanoestrutura. As nanoestruturas são polarizáveis e quando estão posicionadas sobre as linhas de um campo elétrico um momento dipolar é nelas induzido (Figura 108). Um campo elétrico não uniforme faz com que as forças exercidas sobre cada extremidade da nanoestrutura não sejam iguais, fazendo-a se deslocar.

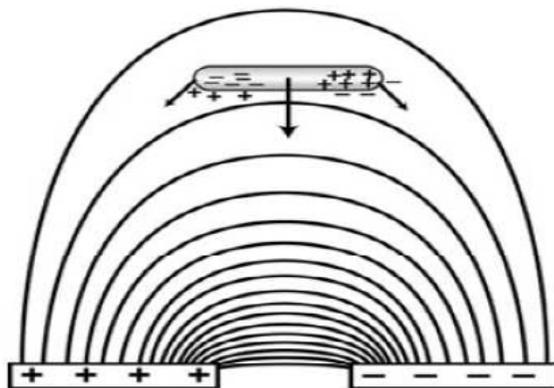


Figura 108 – Esquemático do campo elétrico não uniforme aplicado (campo mais intenso próximo a abertura entre os eletrodos e menos intenso em regiões mais afastadas) e forças induzidas na nanoestrutura. Modificado de [109].

A força aplicada por um campo elétrico  $\mathbf{E}$  sobre um dipolo  $\mathbf{p}$  é calculada através da equação F-1.

$$F = (\mathbf{p} \cdot \nabla) E \quad \text{F-1}$$

Em um processo de dieletroforese, quando se considera a forma e a polarização da nanoestrutura, bem como um campo elétrico  $\mathbf{ac}$ , a força de dieletroforese ( $F_{DEP}$ ) é dada pela equação F-2.

$$F_{DEP} = \Gamma \cdot \varepsilon_m R_e [K_f] |\nabla| E|^2 \quad \text{F-2}$$

Sendo que  $\Gamma$  é um fator que depende da geometria da partícula,  $\varepsilon_m$  é a permissividade do meio,  $K_f$  é um fator que depende da permissividade do meio e da partícula, e  $\nabla E$  é o gradiente do campo elétrico. Para a forma dos nanotubos  $\Gamma$  e  $K_f$  são definidos pelas equações F-3, F-4 e F-5.

$$\Gamma = \frac{\pi}{6} r^2 l \quad \text{F-3}, \quad K_f = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad \text{F-4}, \quad \text{e } \varepsilon^* = \varepsilon + \frac{\sigma}{j\omega} \quad \text{F-5},$$

sendo  $r$  e  $l$  o raio e o comprimento do nanotubo, respectivamente,  $\omega = 2\pi f$  a frequência,  $\sigma$  a condutividade,  $j$  um número imaginário e  $\varepsilon_p^*$  e  $\varepsilon_m^*$  a permissividade complexa da partícula e do meio, respectivamente. O fator  $K_f$  define o módulo e o sinal de  $F_{DEP}$ . Quando  $F_{DEP}$  é positiva as partículas são atraídas para a região do campo mais intenso, ou seja, para o espaço entre os eletrodos, enquanto que quando  $F_{DEP}$  é negativa as partículas são repelidas para longe do espaço. Dependendo da frequência o fator  $K_f$  pode ser definido pela condutividade ou pela permissividade do meio e da partícula.

$$K_f = \begin{cases} \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m} & , \omega \rightarrow 0 \\ \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} & , \omega \rightarrow \infty \end{cases} \quad \text{F-6}$$

No limite inferior de frequências ( $\omega \rightarrow 0$ ) a força dieletroforetica é determinada pela condutividade relativa da partícula e do meio, enquanto que em altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ) dependerá das permissividades relativas.

Consequentemente, a  $F_{DEP}$  depende da frequência e existe uma frequência crítica ( $\omega_c$ ) onde o sinal da força muda (Figura 109).  $\omega_c$  depende dos valores da condutância e permissividade da partícula e do meio.

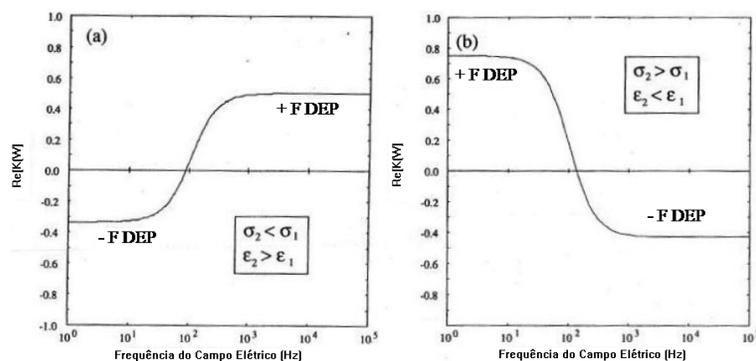


Figura 109 – Relação entre  $F_{DEP}$ ,  $K_f$ , condutividades ( $\sigma_1$ = condutividade do meio e  $\sigma_2$ = condutividade da partícula), e permissividades ( $\varepsilon_1$ = permissividade do meio e  $\varepsilon_2$ = permissividade da partícula). Modificado de [109].

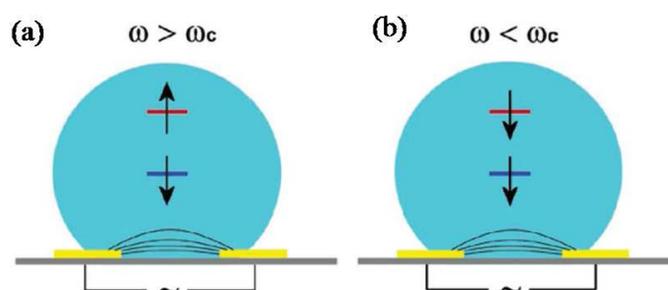
A técnica de dieletroforese pode seletivamente atrair nanoestruturas para o espaço entre eletrodos, bem como repelir partículas cujas dimensões são maiores que o espaçamento entre eletrodos.

### Nanotubos metálicos (NT's-m) versus nanotubos semicondutores (NT's-s)

No processo de sintetização 1/3 dos NT's produzidos são metálicos e 2/3 são semicondutores, logo, em uma dispersão, geralmente temos uma mistura de NT's.

Os NT's-m possuem condutividade e permissividade extremamente grandes, maiores que da maioria dos solventes. Com base nas equações F-2 a F-6 observa-se que a  $F_{DEP}$  para um NT's-m, será sempre positiva, atraindo conseqüentemente os NT's para o espaço entre eletrodos, independentemente da frequência do sinal **ac** aplicado. Por outro lado, NT's-s possuem uma permissividade muito menor e condutividade maior que a dos solventes, fazendo com que a  $F_{DEP}$  possa assumir valores positivos e negativos.

Na Figura 110 mostra-se que NT's-m serão atraídos para o espaço entre eletrodos independentemente da frequência do sinal **ac**. Porém, NT's-s submetidos a sinais de frequência menor que  $\omega_c$  estarão sujeitos a uma  $F_{DEP}$  positiva e serão atraídos para os eletrodos, enquanto que para sinais com frequência maior que  $\omega_c$  a  $F_{DEP}$  será negativa e os NT's serão repelidos [109, 110].



**Figura 110** – Esquemático de arranjos de deposição de nanoestruturas por dieletroforese contendo uma gota de solução de NT's metálicos (azuis) e semicondutores (vermelhos) submetidos a campos elétricos AC. (a) Frequência do sinal AC é maior que a frequência de corte ( $\omega > \omega_c$ ), e (b) Frequência do sinal AC é menor que a frequência de corte ( $\omega < \omega_c$ ). Modificado de [109].

A curva da Figura 111 representa a transição entre os regimes de força dieletroforetica aplicada a nanofios (potencial aplicado 2,5 Vpp) dominados pela

condutividade e pela permissividade. Abaixo de 10 KHz não existe dependência entre a força dieletroforetica e a frequência do campo aplicado. Neste regime o fator  $R_e[K_f]$  da equação F-2 é dominado pela diferença entre as condutividades dos nanofios e do meio. Para frequências acima de 20 GHz a componente de permissividade faz com que a  $F_{DEP}$  torne-se negativa.

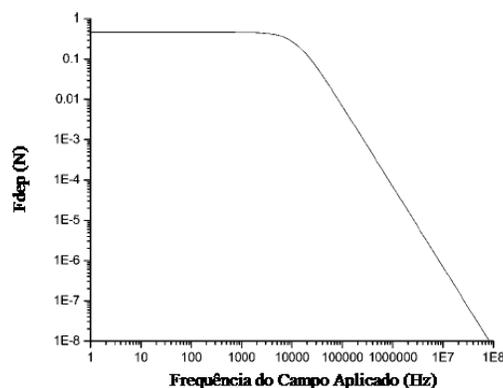


Figura 111 – Força dieletroforetica aplicada a nanofios de ouro versus frequência do campo aplicado (potencial aplicado 2,5 Vpp). Modificado de [111].

De acordo com a equação F-2, a  $F_{DEP}$  depende do gradiente de campo elétrico ( $\nabla E$ ) aplicado entre os eletrodos, variando consequentemente com o potencial aplicado e com a geometria dos eletrodos. A curva da Figura 112 mostra a  $F_{DEP}$  aplicada a nanofios de ouro dispersos em metanol (diâmetro = 150 nm, comprimento = 4  $\mu$ m de comprimento,  $\epsilon_{\text{metanol}} = 32,6\epsilon_0$ ,  $\sigma_{\text{metanol}} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{Au}} = 6,9\epsilon_0$ ,  $\sigma_{\text{Au}} = 4,5 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$ ) com potencial aplicado variando entre 0 e 5 Vpp. A dependência quadrática observada mostra que a deposição melhora quando se aumenta o potencial aplicado.

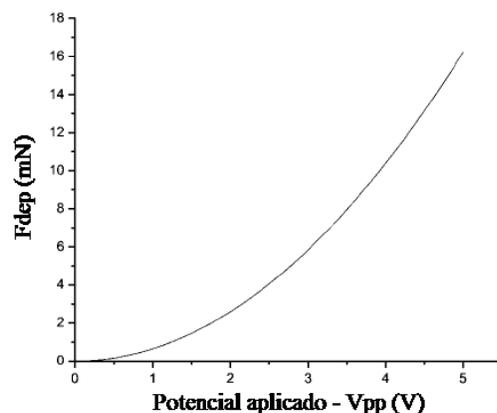
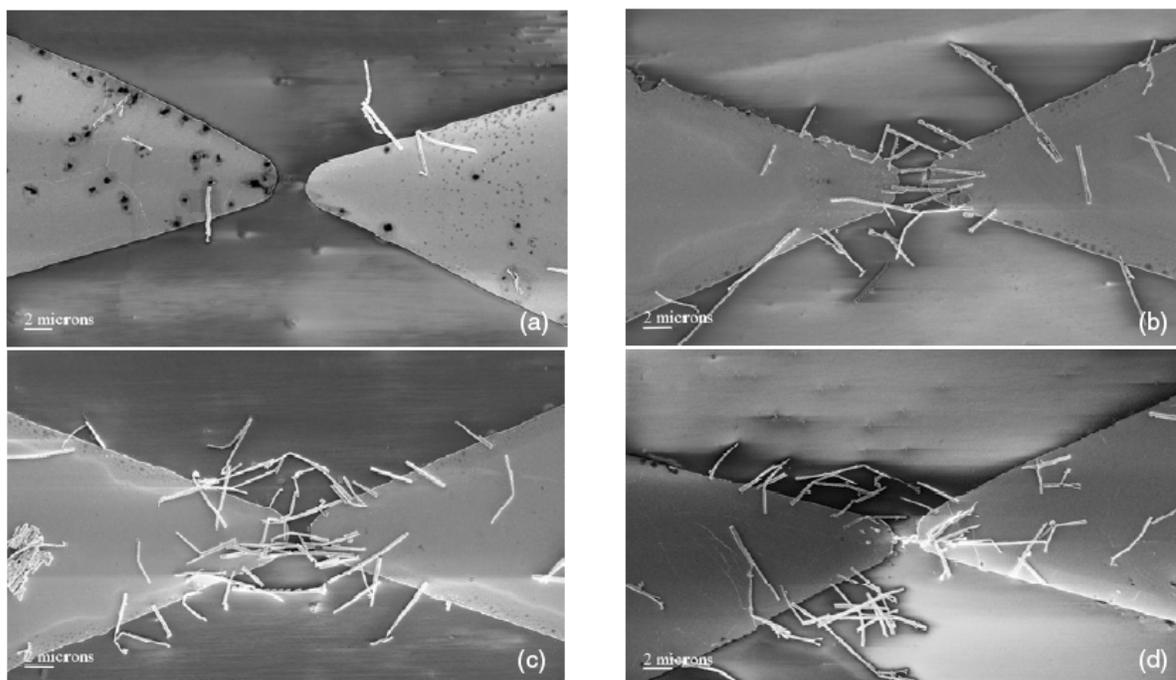


Figura 112 – Força dieletroforetica aplicada a nanofios de ouro versus potencial aplicado aos eletrodos. Modificado de [111].

A Figura 113 mostra a deposição de nanofios realizada aplicando-se potenciais de 1 Vpp, 2 Vpp, 3 Vpp e 3,5 Vpp, com frequência constante de 150 KHz. Em (a) observa-se que para o potencial de 1 Vpp não ocorre a deposição de nanoestruturas entre os eletrodos. Para potenciais de 2 Vpp e 3 Vpp múltiplas nanoestruturas são depositadas, como pode ser observado nas Figura 113 (b) e (c). Portanto, o número de nanofios depositados aumenta com o aumento do potencial. Quando se aplica potenciais maiores que 3 Vpp (Figura 113 (d)) muitos nanofios são depositados sobre os eletrodos, mas não se observa a deposição entre os eletrodos. Porém, observando-se atentamente a região, constata-se a presença de pedaços de nanofios e resíduos de nanofios derretidos em decorrência de uma corrente excessiva provocada pelo potencial de 3,5 Vpp [111].



**Figura 113 – Imagem SEM mostrando a montagem de nanofios entre os eletrodos e usando-se diferentes potenciais. (a) 1 Vpp, 150 KHz, (b) 2 Vpp, 150 KHz, (c) 3 Vpp, 150 KHz, e (d) 3,5 Vpp, 150 KHz. Modificado de [111].**



## Anexo G – Artigos publicados

### Physica Status Solidi C

Phys. Status Solidi C 9, No. 6, 1454–1457 (2012) / DOI 10.1002/pssc.201100461



### Preparation and characterization of high-k aluminium nitride (AlN) thin film for sensor and integrated circuits applications

J. F. Souza<sup>1,2,3</sup>, M. A. Moreira<sup>1,2</sup>, I. Doi<sup>1,12</sup>, J. A. Diniz<sup>1,2</sup>, P. J. Tatsch<sup>1,2</sup>, and J. L. Gonçalves<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas, Av. Albert Einstein 400, 13.083-852 Campinas-SP, Brazil

<sup>2</sup> Center for Semiconductor Components (CCS), University of Campinas, João Pandiá Calógeras 90, 13.083-870 Campinas-SP, Brazil

<sup>3</sup> Center for Information Technology Renato Archer (CTI), Rodovia D. Pedro I (SP – 65) Km 143,6, 23.069-901 Campinas-SP, Brazil

Received 25 July 2011, revised 12 September 2011, accepted 14 September 2011  
Published online 20 February 2012

**Keywords** high-k, aluminium nitride, thin films, dc reactive magnetron sputtering, MISFET, EISFET

\* Corresponding author: e-mail doi@ccs.unicamp.br

In last years considerable interest has been shown in aluminium nitride (AlN) films because of their optical, electrical, dielectric and acoustic properties. Owing to these characteristics, AlN thin films are suitable for the use in micro-electronic applications. In this work, AlN thin films were deposited on p-Si(100) and SiO<sub>2</sub>/p-Si(100) substrates by dc reactive magnetron sputtering technique under the same deposition conditions (500 W of discharge power, 30 sccm N<sub>2</sub> flow, 80 sccm Ar flow and deposition pressure of 3x10<sup>-3</sup> Pa). These conditions were defined by prior analysis in order to achieve films with smooth surface morphology, hexagonal wurtzite phase, and refractive index compatible with polycrystalline AlN films (between 2.0 and 2.2). The films were

physically characterized using a variety of techniques such as atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FTIR) and ellipsometry. Electrical characteristics of films were compared by using metal-insulator-semiconductor (MIS) structures. Using a set of metal insulator semiconductor field effect transistors (MISFETs) and electrolyte-insulator-semiconductor field effect transistors (EISFETs) fabricated, electrical characteristics and sensing properties were investigated. The electrical quality of the AlN film and AlN/SiO<sub>2</sub>/p-Si interface obtained suggests that AlN is an adequate insulator on silicon device and pH sensors application.



## Microelectronic Engineering

Microelectronic Engineering 88 (2011) 802–806



Contents lists available at ScienceDirect

Microelectronic Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mee](http://www.elsevier.com/locate/mee)



Accelerated Publication

### Electrical characterization and morphological properties of AlN films prepared by dc reactive magnetron sputtering

M.A. Moreira, I. Doi\*, J.F. Souza, J.A. Diniz

*School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas, Av. Albert Einstein 400, 13.083-852 Campinas, SP, Brazil*  
*Center for Semiconductor Components, University of Campinas, P.O. Box 6061, 13.083-870 Campinas, SP, Brazil*

#### ARTICLE INFO

*Article history:*  
 Available online 25 June 2010

*Keywords:*  
 Aluminum nitride thin films  
 Reactive DC sputtering  
 Surface morphology  
 Electrical properties  
 MIS devices

#### ABSTRACT

Aluminum nitride (AlN) films were deposited by dc reactive magnetron sputtering on p-Si-(1 0 0) substrate in Ar–N<sub>2</sub> gas mixtures. The effects of nitrogen concentration and sputtering power on AlN films deposition rate, crystallographic orientation, refractive index, and surface morphology are investigated by means of several characterization techniques. The results show that AlN films reasonably textured in (0 0 2) orientation with low surface roughness can be obtained with the deposition rate as high as 70 nm/min by the control of either target power or N<sub>2</sub> concentration in the gas mixture. Increasing the dc discharge power, Al atoms are not completely nitridized and the Al phases appear, as well as the AlN phases. MIS (Metal–Insulator–Semiconductor) structures were fabricated and electrically evaluated by *I*–*V* (current–voltage) and *C*–*V* (capacitance–voltage) measurements at high frequency (1 MHz). The results obtained from *C*–*V* curves indicate that charges at the dielectric/semiconductor interface occur, and the dielectric constant values (extracted under strong accumulation region) are compatible with those found in literature.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.



Proceedings: International Conference on Biomedical Electronics and Devices - 2012,  
Vilamoura – Algarve – Portugal

**SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> STACKED SENSITIVE THIN FILM  
FOR ISFET-BASED CHEMICAL AND BIOCHEMICAL SENSORS**

*Preparation and Characterization of the Stacked Thin Films and Sensors*

J. F. Souza<sup>1,2,3</sup>, M. B. Lima<sup>4</sup>, I. Doi<sup>1,2</sup>, P. J. Tatsch<sup>1,2</sup>, J. A. Diniz<sup>1,2</sup> and J. L. Gonçalves<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas, Av. Albert Einstein 400, Campinas, SP, Brazil

<sup>2</sup>Center for Semiconductor Components, University of Campinas, R. João Pandiá Calógeras 90, Campinas, SP, Brazil

<sup>3</sup>Center for Information Technology Renato Archer, Rod. D. Pedro I (SP – 65) Km 143, 6, Campinas, SP, Brazil

<sup>4</sup>Superior School of Sciences of the Health, University of Amazonas, Av. Carvalho Leal, 1777, Manaus, AM, Brazil

**Keywords:** SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, Silicon nitride thin film, ISFET, Chemical sensor, Biochemical sensor.

**Abstract:** In this work, nitrogen rich SiN<sub>x</sub> thin film was deposited on SiO<sub>2</sub>/p-Si (100) substrate by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD). The film was physically characterized using techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM) and ellipsometry. The biocompatibility of such film was investigated by FTIR. Using a set of metal insulator semiconductor field effect transistors (MISFETs) and ion sensitive field effect transistors (ISFETs) fabricated, electrical characteristics and sensing properties were investigated. The biocompatibility of the SiN<sub>x</sub> film and the electrical quality of the SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si interface obtained suggests that SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> is an adequate insulator on ISFET based chemical and biochemical sensors.