



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101993900329786
Data Deposito	05/11/1993
Data Pubblicazione	05/05/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	05	D		

Titolo

PERFEZIONAMENTI NEI DISPOSITIVI TRASDUTTORI CON STRUTTURA DEL TIPO LAPS.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Perfezionamenti nei dispositivi trasduttori con
struttura del tipo LAPS".

Di: MINISTERO DELL'UNIVERSITA' E DELLA RICERCA
SCIENTIFICA E TECNOLOGICA, nazionalità italiana,
L.go Tevere Thaon di Revel, 76, Roma.

Inventori designati: Leopoldo DELLA CIANA, Gugliel-
mo FORTUNATO, Alessandro PECORA, Silvio SACCO.

Depositata il: 5 novembre 1973.

TO 93A000330

* * *

TESTO DELLA DESCRIZIONE

Campo dell'invenzione

L'invenzione si riferisce ai trasduttori con
struttura del tipo LAPS (Light Addressable Poten-
tiometric Sensor, ossia sensore potenziometrico
fotoindirizzabile).

Descrizione della tecnica nota

Nelle loro forme di realizzazione ed impiego più
tipiche, i sensori del tipo sopra specificato rien-
trano nella categoria dei dispositivi a semicondut-
tore chemisensibili (CSSD, ossia Chemical Sensitive
Semiconductor Device): per una generale trattazione
di questo tipo di sensori si può far riferimento
alla descrizione del documento EP-A-0 471 269 e
alla letteratura citata nello stesso.

In generale i dispositivi CSSD si prestano a soddisfare in modo eccellente la crescente richiesta di sensori capaci di misurare concentrazioni di sostanze organiche, inorganiche, gassose ed elettroliti per applicazioni nel campo della medicina, della biologia, dei processi chimici e del controllo ambientale.

Notevole attenzione è stata rivolta, in questo ambito, verso i sensori ChemFET (Chemical Field Effect Transistor) dotati di opportune interfacce selettive agli ioni desiderati.

Al riguardo si possono utilmente consultare gli articoli di P. Bergveld, IEEE Trans. Biomed. Eng. **BME-17**, 70(1970); R. Buck e D. Hackleman, Anal. Chem. **49**(14), 2315(1977); R. Kelly, Electrochim. Acta **22**, 1 (1977); S.D. Moss., J. Janata e C.C. Johnson, Anal. Chem. **47** (13), 2238(1975) e K Tsukada et al., Sensors and Actuators B, **2** (1990) 291-295.

Nei sensori a ChemFET viene utilizzato come dispositivo di base un FET la cui tecnologia costruttiva è ormai perfettamente collaudata, mentre la produzione di sensori basati su questo trasduttore è ancora nella fase di ricerca a causa delle particolari condizioni ambientali nella quali tali

sensori devono operare. Nonostante alcuni significativi vantaggi rispetto ai più convenzionali elettrodi ionoselettivi (ISEs) come per esempio la bassa impedenza d'uscita, la rapidità di risposta, la possibilità di realizzare sensori multipli integrati su singolo chip, per questo tipo di dispositivi rimangono tuttora irrisolti una serie di problemi tra i quali la stabilità elettrica e l'incanalamento che serve a garantire al dispositivo la sopravvivenza in ambienti ostili quali un catetere o un recipiente contenente soluzioni acquose. Recentemente (si vedano al riguardo, ad esempio, gli articoli di D.G. Hafeman et al., Science, 240 (1988) 1182-1185) J.M. Parce et al., Science, 246 (1989) 243-247; L. Bousse et al., Sensors and Actuators, B1 (1990) 555-560; e M. Sartore et al., Sensors and Actuators, A, 32 (1992), 431-436), è stato proposto un dispositivo con una struttura alternativa, chiamato appunto Light-Addressable Potentiometric Sensor (LAPS), che presenta dei vantaggi rispetto agli altri tipi di sensori chimici a semiconduttore come per esempio:

- il processo di fabbricazione relativamente semplice;
- la possibilità di realizzare un sensore multiplex;

o un multisensore, senza addizionale complessità di processo (mediante l'utilizzo di diverse sorgenti di luce poste in diversi punti dello stesso substrato);

- l'incapsulamento più semplice e meno critico, rispetto ad altri tipi di dispositivi, per l'assenza di piste metalliche di collegamento elettrico.

Un dispositivo LAPS è essenzialmente costituito da una struttura del tipo MIS (Metallo Isolante Semiconduttore) in cui lo strato isolante o metallico, sensibile chimicamente, viene posto in contatto con l'ambiente esterno, mentre il semiconduttore è sottoposto, attraverso lo strato sensibile, o dal lato opposto, ad un flusso modulato di fotoni infrarossi. Il principio di funzionamento del LAPS sfrutta la tecnica di fotoeccitazione del semiconduttore (light-pulse technique) come descritta, ad esempio negli articoli seguenti: B.H. Yun, App. Phys. Lett., Vol. 21, No. 5 (1972) 194-195; O. Engström e A. Carlsson, J. Appl. Phys., 54 (9), (1983) 5245-5251; G. Fortunato et al., IEEE Trans. on El. Dev. 36 (12), (1989), 2825-2828; e G. Fortunato et al., Jou. of Non-Cyst. Solids, 114 (1989), 378-380. Tale tecnica è in grado di evidenziare le variazioni del potenziale di superficie, all'inter-

La possibilità di utilizzare il silicio amorfo, in particolare il silicio amorfo idrogenato, come strato di materiale attivo nella realizzazione dei dispositivi LAPS si rivela molto interessante sia per le proprietà fisiche del materiale sia per l'aspetto tecnologico. Il silicio amorfo è infatti un materiale fortemente fotosensibile nell'intervallo visibile della radiazione luminosa ($1.9 < h\nu < 4.0$ eV) con un coefficiente di assorbimento dell'ordine di 10^4 cm⁻¹ può essere infatti utilizzato nel campo del fotovoltaico, per la realizzazione di celle solari. Ma la scelta del silicio amorfo idrogenato come materiale semiconduttore risulta particolarmente vantaggiosa per la relativa semplicità realizzativa di questo materiale cresciuto con la tecnologia a film sottile. È noto che il silicio amorfo idrogenato trova applicazioni non solo nel campo delle celle fotovoltaiche ma anche per esempio nella realizzazione di sistemi di pilotaggio di display a cristalli liquidi. L'uso della tecnologia a film sottile presenta inoltre una serie di vantaggi quali l'elasticità nella modifica dei dispositivi, "processing" relativamente semplici, possibilità di realizzare strutture multistrati (come ad esempio Metallo-Isolante-Semiconduttore, Thin-Film-

L'invenzione verrà ora descritta, a puro titolo di esempio non limitativo, con riferimento ai disegni annessi, in cui:

- la figura 1 illustra una possibile configurazione di impiego di un dispositivo LAPS secondo l'invenzione;

- la figura 2 illustra una possibile configurazione alternativa d'impiego di un dispositivo LAPS secondo l'invenzione;

- la figura 3 è una sezione di una camera di deposizione utilizzabile per realizzare un dispositivo secondo l'invenzione con evidenziato il fissaggio del gas;

- la figura 4 è un diagramma che illustra la caratteristica corrente/tensione di un campione di ossido di silicio amorfo;

- le figure 5 e 6 illustrano le strutture di due dispositivi realizzati secondo l'invenzione;

- la figura 7 illustra la caratteristica corrente di drain I_d in funzione della tensione di

Descrizione particolareggiata dell'invenzione

Il basso costo di realizzazione, (300°C) ed infine, come non ultimo vantaggio, quarzo, kapton, ecc.), basse temperature di processo (Transistor, ecc.) su differenti substrati (vetro,

gate V_g , per un film sottile di silicio amorfo con diverso spessore dell'isolante,

- la figura 8 è una curva illustrativa della determinazione della tensione di soglia e della mobilità da effetto campo,

- la figura 9 illustra la caratteristica corrente di drain-source I_{ds} in funzione della tensione di drain-source V_{ds} a varie tensioni di gate V_g in un dispositivo secondo l'esempio,

- la figura 10 illustra la caratteristica corrente di drain I_d in funzione della tensione di gate V_g in un dispositivo secondo l'invenzione in diverse condizioni di funzionamento,

- la figura 11 illustra la caratteristica corrente di drain I_d in funzione della tensione di gate V_g dopo l'applicazione di una tensione di 5V al gate per un periodo di 1000s in un dispositivo secondo l'invenzione,

- la figura 12 illustra la caratteristica corrente/tensione misurata in una struttura secondo l'invenzione con strato isolante di nitruro di silicio,

- la figura 13 illustra la configurazione sperimentale adottata per le prove nel dispositivo secondo l'invenzione,



- la figura 14 illustra il tipico andamento dei segnali di fotoeccitazione e di risposta di un dispositivo secondo l'invenzione,

- la figura 15 illustra l'andamento della quantità di carica in funzione della tensione di gate in un dispositivo secondo l'invenzione per diversi valori della frequenza di fotoeccitazione,

- la figura 16 illustra l'andamento dell'ampiezza del segnale lock-in secondo l'invenzione per tensione di gate pari a zero,

- la figura 17 illustra l'andamento delle curve di dispersione in funzione della tensione di gate del segnale lock-in normalizzato per diversi valori della frequenza di fotoeccitazione,

- le figure 18 a 22 illustrano i diversi andamenti, rilevati in un dispositivo secondo l'invenzione, della variazione del segnale lock-in nel caso dell'impiego del dispositivo quale sensore di idrogeno,

- la figura 23 illustra un circuito elettrico di un potenziostato e di un convertitore corrente/tensione utilizzabili in una configurazione sperimentale per la caratterizzazione di un dispositivo secondo l'invenzione,

- la figura 24 illustra una curva caratteristica

to, con l'interposizione di uno strato di contatto
 Or trasparente o semitrasparente) su cui è applica-
 riormente uno strato conduttivo 3 (tipicamente di
 mente flessibile. Sul substrato 2 è previsto super-
 to, ad esempio, da vetro, quarzo, kapton, eventual-
 indica un substrato (o supporto laminare) costitui-
 Nell'ambito del dispositivo 1 il riferimento 2

piesso con 1.
 spositivo secondo l'invenzione, indicato nel com-
 tile di essere utilizzata per l'impiego di un di-
 disposizione circolate (di per se nota) suscetti-
 La figura 1 illustra schematicamente una tipica

do l'invenzione.
 prova di caratterizzazione di un dispositivo second-
 di una soluzione elettrolitica E, utilizzabile in
 rente/potenziale di bias per diversi valori di pH
 - la figura 26 illustra diverse curve fotocorr-
 con il calcolo della derivata seconda,

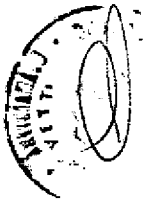
flesso della curva fotocorrente/potenziale di bias
 utilizzabile per la determinazione del punto di
 - la figura 25 illustra un sistema sperimentale
 sitivo secondo l'invenzione,

contatto con lo strato semiconduttore di un dispo-
 bias per un certo valore di pH di un elettrolita a
 della fotocorrente in funzione del potenziale di

4a di silicio drogato n+, almeno uno strato 4 di un semiconduttore amorfo - tipicamente silicio amorfo idrogenato a - Si:H). Sullo strato di silicio amorfo fo 4 si trovano uno o più strati 5 di materiale elettricamente isolante, quale SiN₄ e/o altri materiali semiconduttori. Nel caso specifico del nitru- ro di silicio il film isolante è destinato a formar- re una specie sensibile ad un particolare parametro (ad esempio il pH) di una soluzione di elettrolita- E che riempie un recipiente di cui il semicondutto- re è la specie sensibile ad esso associata, costituiscono la parete di fondo.

Con 6 è indicato un elettrodo di riferimento immerso nella soluzione di elettrolita E così come un altro elettrodo di controllo 7. Nell'esempio di situazione illustrata la soluzione di elettrolita E assicura, secondo criteri ben noti, il contatto elettrico fra i due elettrodi 6 e 7 ed il dispositivo

Gli elettrodi 6 e 7 fanno capo ad un potenzi- stato 8 destinato a stabilire la tensione di polar- rizzazione attraverso il complesso formato dal dispositivo 1 e dall'elettrolita E mentre la faccia posteriore (inferiore nella situazione di impiego illustrata) del dispositivo 1 viene illuminata



dalla luce pulsata prodotta da un LED 9 eccitato da una corrispondente sorgente in alternata 10. Per effetto dell'illuminazione pulsata almeno parzialmente (si suppone naturalmente che, in modo di per sé noto, il substrato E e lo strato G siano trasparenti rispetto alla radiazione del LED 9), attraverso il condensatore definito dal dispositivo 1 si stabilisce un passaggio di corrente alternata la cui intensità viene rilevata da un amperometro 11 interposto fra il dispositivo 1, al quale l'amperometro 10 è collegato attraverso un contatto chimico 12, e la terra 13. A parità di altri fattori, l'intensità della corrente rilevata dall'amperometro 11 è legata alla capacità del condensatore definito dal dispositivo 1, la quale capacità è a sua volta dipendente dalle modalità di interazione fra l'elettrolita E e la specie sensibile (isolante S e relativi estratti ad esso eventualmente associati), dunque, ad esempio, al pH dell'elettrolita E. Più in generale, la stessa soluzione si presta alla rilevazione di parametri quali il potenziale redox, il contenuto di idrogeno, di ammoniaca ed altre sostanze gassose, di elettroliti oppure la determinazione di anioni di interesse diagnostico in liquidi biologici (per

esempio: ormoni, steroidi, urea) attraverso la mediazione di uno strato attivo sensibile al parametro misurato, ecc., con la quale il dispositivo 1 viene fatto interagire.

Di conseguenza, attraverso la misura dell'intensità della corrente alternata che attraversa l'amperometro 11, è possibile effettuare una misura del pH (o dell'altro o degli altri parametri che si vogliono rilevare).

La soluzione di utilizzare in combinazione un elettrodo di riferimento 6 ed un elettrodo di controllo 7, collegati fra loro attraverso il potenziostato 8, deriva (in base a criteri noti, che non verranno richiamati in modo specifico in questa sede) dall'esigenza di far sì che l'insieme degli elementi conduttori che formano l'armatura del condensatore opposta al silicio 4 non influenzi e/o non sia influenzato dal parametro che si intende misurare, perturbando la misura.

Questa soluzione corrisponde ad un convincimento ben radicato nella tecnica nota, secondo cui le interazioni rilevanti ai fini dell'effettuazione della misura devono intervenire esclusivamente con una specie sensibile disposta a ridosso del semiconduttore.

gati attraverso rispettivi conduttori ohmici (di strati 3 e 4a) ed il film conduttivo 5a sono collegati
 In questo caso, il silicio 4 (attraverso gli

esempio, alluminio, palladio o iridio).
 tipicamente costituito da un metallo quale, ad
 sullo strato 5 è applicato un film conduttivo 5a, e
 tore in cui si trova l'elettrolita. In questo caso, non
 non costituisce in generale una parte del contenitore
 elettrolita-E, nel senso che il dispositivo 1 stesso
 in posizione genericamente remota rispetto all'elettrolita
 In tale soluzione, il dispositivo 1 è collocato

471 299.

ziatamente alla soluzione di cui al documento EP-A-0
 con riferimento alla figura 1) corrisponde essenzialmente
 funzionalmente equivalenti a quelli già descritti e
 rici sono stati utilizzati per indicare identici o
 La figura 2 (in cui gli stessi riferimenti numerici
 funzione di parete di confinamento dalla stessa.

disposto in stretta prossimità della soluzione, con
 avere lo strato semiconduttore immerso o comunque
 analiti, saggi immunologici, ecc.) nell'esigenza di
 razione di parametri di soluzione di elettroliti,
 di elezione del dispositivo in questione è la misura
 garanzia del caso (tenuto conto che l'applicazione
 Questa impostazione si traduce nell'ampia mag-



Lo studio dei processi per la realizzazione di transistor a effetto di campo (MOSFET) a film sot-

Produzione di film sottili di silicio amorfo

fo.

ad effetto di campo a film sottile di silicio amorfo
annessi, i principi di realizzazione di transistori
ficio riferimento alle figure 3 e 12 dei disegni
dell'invenzione appare utile richiamare, con specifi-
Come utile premessa ad un'esatta comprensione
nazione ternaria, Si-C-Ge, ovvero ancora GaAs.

quelli Si-C, Si-Ge, oppure germanio amorfo o combi-
amoro idrogenato (a - Si:H) o leghe del silicio,
zione, silicio amorfo quale ad esempio silicio
e, in una forma preferita di attuazione dell'inven-
un materiale amorfo, quale un semiconduttore amorfo
l'impiego, per la realizzazione dello strato 4, di
dispositivo 1, soprattutto per quanto riguarda
principale, alla tecnologia di realizzazione del
La presente invenzione si riferisce, in via
altri antigeni di interesse diagnostico.

ammoniacca, contenuto di urea, ormoni e steroidi ed
Na⁺, potenziale redox, contenuto di idrogeno di
metri chimico-fisici quali pH, elettroliti (K⁺ Ca²⁺
venzione) quale sensore per la rilevazione di para-
non rilevanti ai fini della comprensione dell'in-

essere ottenuta con la realizzazione di biossido di
 di carica. Un'alternativa al nitruro di silicio può
 lita dovuta alla sua tendenza all'intrappolamento
 ai sensori vi è lo svantaggio di una certa instabi-
 la impermeabilità all'acqua, ma per l'applicazione
 interessante vi sono l'alta costante dielettrica e
 amorto ($a-SiN_3$). Tra le proprietà che lo rendono
 al silicio amorto ($a-Si_3H_8$) è il nitruro di silicio
 diffuso tipo di isolante nel campo dei dispositivi
 di TFT idonei alle applicazioni come sensori. Il più
 stazione è un punto cruciale per la messa a punto
 La realizzazione di un isolante con buone pre-
 la loro caratterizzazione elettrica.

- la realizzazione di dispositivi funzionanti e
 tivi;

per le varie fasi della realizzazione dei dispositi-
 - lo sviluppo di processi tra loro compatibili
 proprietà elettriche;

$< x < z$) oppure nitruro di silicio SiN_x con buone
 - la messa a punto di strati isolanti (SiO_2 1.9

In modo specifico tale applicazione richiede:
 con struttura LAPS.
 al campo dei sensori chimici (CISD) in particolare
 è alla base dell'applicazione di un tale materiale
 tile di silicio amorto (TFT = Thin Film Transistor)

Il gas, prima di essere immessi nella camera 50, pareti della camera 50 che contiene gli elettrodi. riscaldamento non specificato dell'anodo e della (13.56 MHz), una rete di matching 65, un sistema di deposizione, un generatore di radiofrequenza 64 per la lettura della pressione durante le fasi di ed un vacuometro di tipo capacitivo (Baratron) 63 tipo Penning 62 per la misura dei vuoti preliminari a 60a, un vacuometro di tipo Pirani 61 ed uno di attuatori e di regolatori di flusso automatici 56a linee di gas (SiH₄, N₂, SiH₄+PH₃ (1%), He, NH₃, H₂) 55, 56, 57, 58, 59, 60 controllate da una serie di per il vuoto dinamico durante la deposizione, sei da una pompa turbomolecolare 53 ed una rotativa 54 verticalmente, un sistema di pompaggio costituito trodi piani circolari e paralleli 51 e 52 posti cipalmente di una camera di deposizione 50 ed elettrodi. Il sistema mostrato in figura 3 si compone prin-

strato schematicamente nella figura 3. deposizione (nella forma di attuazione al momento preferita) è possibile ricorrere all'impianto illustrato schematicamente nella figura 3. Vapour Deposition, PECVD). Per realizzare tale deposizione da plasma (Plasma Enhanced Chemical analogo a quella del silicio amorfo, ossia ben nota silicio amorfo (a-SiO₂) con tecnica di crescita

vengono miscelati in un apposito serbatoio (manifold) 66. Da qui vengono trasferiti mediante un'unica linea 67 ad una camera di espansione 68 ricavata nella zona posteriore dell'elettrodo portasubstrati 52, da cui mediante un sistema di fori praticati sull'elettrodo 52 possono diffondere uniformemente nella camera di deposizione 50. La linea di pompaggio 69, posta nel centro del piattello dell'elettrodo 52, assicura un flusso radiale del gas dai fori verso il centro. Le linee di pompaggio 69 e 69a sono collegate, mediante le valvole 70 e 71, alla camera di deposizione 50 ed al piattello dell'elettrodo 52. La pressione totale del gas, misurata con il vacuometro capacitivo (Baratron) 63, è mantenuta a valori inferiori ad un Torr per mezzo di una valvola throttle manuale.

Nel glow-discharge la deposizione avviene a causa delle reazioni chimiche tra le specie gassose che compongono il plasma la cui ionizzazione è mantenuta da un campo elettrico applicato esternamente. Nei plasmi di questo tipo le specie più energetiche sono gli elettroni che, avendo una mobilità elevata, acquistano energia dal campo elettrico più rapidamente di quanto non avvenga per gli ioni presenti.

In condizioni di bassa pressione (minore di 1 Torr), ovvero per basse densità del gas, il libero cammino medio degli elettroni è tale da fargli acquistare energia sufficiente ad innescare i processi di ionizzazione e dissociazione dei gas presenti. Per la forte differenza esistente tra massa elettronica e massa molecolare ($m_e/M_g \approx 10^{-4}$), si ha che nelle collisioni che avvengono tra elettroni e ioni il trasferimento di energia cinetica è bassissimo, l'effetto principale è un'interazione dell'elettrone con la nuvola elettronica dell'atomo o della molecola il che dà luogo ad un'abbondanza di specie reattive protagoniste dei processi chimici di deposizione. Ciò spiega perché nel PECVD è possibile ottenere materiali a temperature sensibilmente inferiori rispetto ad altre tecniche in cui le specie reattive necessitano di essere attivate termicamente (CVD).

Dal punto di vista elettrico il plasma viene sostenuto da un campo elettrico alternato applicato ai 2 elettrodi piani affacciati 51 e 52. La sorgente di potenza è costituita dal generatore di radiofrequenza 64 a 13.56 MHz. Il generatore è accoppiato all'elettrodo 51 attraverso rete di matching 65 e una capacità in serie. La rete di matching 65 è



UNIVERSITÀ DEL TORINO
DIPARTIMENTO DI FISICA APPLICATA

$V_p(t) = V_{p0} + V_p \sin \omega t$, quello del plasma definito

zione in cui il potenziale del catodo S1 è
 su un intero periodo. Si ottiene quindi una situa-
 continua (V_{p0}) tale da annullare la corrente nella
 segnale al catodo S1 acquista quindi una componente
 capacità L'eletrodo S1 alla sorgente RF 64, il
 nel semiperiodo successivo. Accoppiando con una
 della corrente ionica che passa nell'eletrodo S2
 mobilità, viene ad essere sensibilmente migliore
 rante un semiperiodo, a causa della diversità nella
 caduto S1 la corrente elettronica che fluisce dur-
 elettroni. Applicando una tensione alternata al
 vata differenza di mobilità esistente tra ioni ed
 relativamente a quella di un diodo a causa dell'ele-
 scarica nella zona di plasma è assimilabile qual-
 seguente meccanismo: la caratteristica I-V della
 dell'eletrodo S1 detta "self-bias" attraverso il
 sione applicata e produce un'autopolarizzazione
 corrente su un periodo di oscillazione della ten-
 re 64 e il catodo S1 annulla il flusso netto di
 La capacità introdotta in serie tra il generato-
 ratore al plasma.

scita ottimizzando la potenza trasferita dal gene-
 figura, ed ha lo scopo di adattare l'impedenza d'un-
 costituita da un filtro a Π , non rappresentato in

densità di elettroni è sufficientemente bassa i
 superfici della camera di deposizione SO. Se la
 troneione che avvengono nel volume del gas e sulle
 plasma bilancia i fenomeni di ricombinazione elet-
 sostenersi solo se la velocità di ionizzazione del
 E' importante ricordare che la scarica può auto-

10.

elettrodi S1 e S2 e sul substrato Z2 è trascurabi-
 l'azione di bombardamento sulle superfici degli
 energie in gioco sono sensibilmente inferiori e
 che volt o decine di volt, in questa maniera le
 tra cui lavora il sistema sono nell'ordine di qual-
 invece posto sull'anodo S2 e le tensioni di picco
 tering". Nel "glow-discharge" il substrato Z2 è
 catodale per sistemi di deposizione di tipo "sput-
 Questa azione altamente energetica è la base con-
 Si realizzando il bombardamento della superficie.
 della scarica che accelera gli ioni verso il catodo
 si crea quindi un potenziale medio all'interno
 mobilità e alla formazione del potenziale di bias
 riferito a massa). In seguito alla differenza di
 l'anodo S2 è costante ed uguale a zero (poiché
 un qualche valore $V(T)$, mentre il potenziale del-
 trodi S1 e S2, sarà anch'esso oscillante ed avrà
 come potenziale nella zona centrale tra i due elet-

0.9 whar. Misure di assorbimento infrarosso mostrate
 substrato 250°C, potenza r.f. 20 MW/cm² e pressione
 esitati sono stati ottenuti con temperatura del
 za applicata e flusso complessivo. I migliori ri-
 di He, ND e SiH₄ variando inoltre pressione, poten-
 cio) a partire da diversi rapporti di una miscela
 serie di materiali dielettrici (biossido di silic-
 In questo impianto è stata quindi prodotta una

dimensioni 3 x 3 cm.

700 cm² e di realizzare fino a dodici campioni di
 di depositare uniformemente su di un'area di circa
 cm² e 0. Le dimensioni degli elettrodi consentono
 back-etching mediante una scarica in una miscela di
 periodicamente la camera subisce un processo di
 durante la deposizione le pareti sono riscaldate
 processo. Onde evitare contaminazioni da polveri,
 degli strati prodotti e di controllabilità del
 studiato per ottenere il massimo di uniformità
 discharge a diodo con accoppiamento capacitivo,

L'impianto di figura 3 è un RF (13.56 MHz) glow-

ficie/volume del sistema.

della stabilità del plasma anche il rapporto super-
 pareti, in questo modo diviene importante ai fini
 ti e la ricombinazione avviene principalmente sulle
 processi nel volume del gas possono essere trascurate



Sono stati realizzati altresì film di silicio amorfo a partire da 100% SiH₄. Operando sui valori di potenza applicata alla scarica e di temperatura dei substrati, è stata messa a punto una ricetta che consente di ottenere un silicio amorfo intrinsecamente resistivo.

La caratterizzazione elettrica di questi ossidi consiste nella misura di rampe I-V e misure in funzione della temperatura in strutture metallo-ossido-metallo (MOM). Le caratteristiche elettriche sono molto simili a quelle del SiO₂ cresciuto per via termica, con campi di breakdown maggiori di 10 MV/cm e senza apprezzabile iniezione di carica fino a campi di 5-6 MV/cm, il tutto nei termini di cui al diagramma della figura 4, dove in ascissa è riportato il valore del campo elettrico (MV/cm) ed in ordinata il valore del log della densità di corrente espresso come log (J) dove J è la densità di corrente.

no che i migliori film sono caratterizzati dalla presenza di una banda a 1060 cm⁻¹ (stretching Si-O-Si) tipica dei materiali quasi stechiometrici, dall'assenza della banda dello stretching Si-H₂ e da una presenza minimale di assorbimento da gruppi Si-O-H, tutti indizi di buone proprietà strutturali.

Tutto questo secondo la ben nota tecnologia

- rimozione del resist;
- spinning, definizione e sviluppo del resist;
- spinning del resist;
- deposizione metallo;
- deposito ossido e silicio;
- rimozione resist;
- etching del metallo;
- esposizione e sviluppo;
- spinning del resist;
- deposito metallo;

operazioni quali:

ognuno di questi è a sua volta suddiviso in varie

- etching;
- definizioni fotografiche;
- deposizione dei materiali;

vari processi possono essere divisi in:

risultare incompatibili tra loro. Schematicamente i
 richiede una serie di processi diversi che possono
 La realizzazione di un dispositivo completo

SiH_2 e SiH_4 .

evidenziato l'assenza di picchi dovuti a gruppi
 10^4 cm^{-2} . Misure di assorbimento infrarosso hanno
 di attivazione 0.85 eV; numero di difetti nella gap
 maggiore di 10^4 cm^{-2} gap ottica 1.74 eV; energia

utilizzate, ad esempio, nella fabbricazione dei circuiti integrati. Tuttavia, come meglio si vedrà nel seguito, l'impiego, ad esempio, del silicio amorfo nella realizzazione di sensori di tipo LAPS consente di allentare le esigenze tradizionalmente imposte nella realizzazione delle operazioni sopra richiamate, soprattutto per quanto riguarda:

- la possibilità di utilizzare, quale substrato di deposizione del semiconduttore (substrato Z, nelle figure 1 e 2) un materiale quale vetro, quarzo o kapton, evitando di dover ricorrere, ad esempio, a silicio cristallino, ecc., e

- la possibilità di sostituire alla mascheratura con resist (con successiva fotoesposizione e sviluppo del resist, deposito dello strato desiderato e rimozione del resist) semplici tecniche di mascheratura meccanica (ad esempio per la realizzazione dello strato conduttivo).

Tutto ciò riduce notevolmente la complessità ed il costo di realizzazione del dispositivo, soprattutto quando nello stesso substrato si vogliono realizzare, in aree diverse, sensori destinati alla rilevazione di parametri differenti.

Tornando specificatamente alla valutazione delle caratteristiche dei film sottili di silicio amorfo,

* P. 10/11/12/13/14/15/16/17/18/19/20/21/22/23/24/25/26/27/28/29/30/31/32/33/34/35/36/37/38/39/40/41/42/43/44/45/46/47/48/49/50/51/52/53/54/55/56/57/58/59/60/61/62/63/64/65/66/67/68/69/70/71/72/73/74/75/76/77/78/79/80/81/82/83/84/85/86/87/88/89/90/91/92/93/94/95/96/97/98/99/100

La successiva fase di deposizione riguarda gli strati a-Si:H (intrinseco e drogato) e lo strato SiO₂ nell'ordine richiesto dal tipo di struttura. L'etching finale.

Viene attaccato dal plasma di CF₄ + O₂ usato per principalmente sul cromo, in quanto il cromo non Queste condizioni fanno sì che la scelta ricada e dell'ossido di silicio.

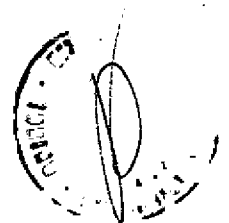
dall'ultimo etching che è quello del silicio amorfo soddisfare la condizione di non essere attaccato solito, il metallo di questo primo strato deve tivamente ai contatti di source-drain e di gate. Di quella dello strato metallico che da luogo rispet- free). In ambedue i casi la prima deposizione è composizionali (ad es. Corning Glass 7059 soda

costituito da vetro con buone proprietà ottiche e ribilmente idrogenato, a-Si:H). Il substrato S è duttore amorfo (tipicamente silicio amorfo, prefer- biossido di silicio amorfo a-SiO₂) ed il semicon- spettivamente - il metallo, l'isolante (tipicamente substrato, ed i riferimenti 100, 102 e 104 - ri- nelle figure 5 e 6; il riferimento 5 indica il e di tipo "bottom gate" (figura 6). Per chiarezza, SRET, rispettivamente di tipo "top gate" (figura 5) le figure 5 e 6 fanno vedere due strutture di MO-

Un limite alle condizioni di deposizione viene, in questo caso, dagli strati di a-Si:H che non possono superare la temperatura di $250 \pm 300^\circ\text{C}$ poiché a temperature superiori si ha evoluzione dell'idrogeno con peggioramento delle proprietà elettriche. Tutti gli strati depositati successivamente, quindi, devono essere ottenuti a temperature più basse, di qui l'impossibilità di usare i metodi tradizionali impiegati nell'industria elettronica per produrre strati isolanti poiché questi sono tutti contraddistinti da temperature di deposizione molto superiori.

Ultima deposizione è quella dello strato metallico per formare il contatto superiore. Anche in questo caso è stato depositato cromo ma spesso è stato usato anche alluminio per motivi di semplicità di processo (possibilità di depositarlo a brevissima distanza di tempo dalla deposizione dei materiali amorfi riducendo così al minimo le possibilità di contaminazione della superficie con conseguente peggioramento della qualità dell'interfaccia).

Per l'allineamento dei vari strati di transistor si ricorre a tecniche fotolitografiche, e gli etching necessari variano a seconda della struttura e



dei metalli impiegati. Il primo etching da fare è quello necessario a definire i contatti dello strato bottom. Se per questi si impiega cromo, si può usare sempre la stessa procedura che consiste in un wet etching in cerio ammonio nitrato (120 nm/min). L'etching successivo è quello del metallo dello strato top e quindi dipende dal metallo impiegato. Nel caso dell'alluminio è stato usato un wet etching in una miscela costituita da 4 parti di H₃PO₄, 4 parti di CH₃COOH, 1 parte di HNO₃ e 1 parte di acqua; tale etching è molto lento (35 nm/min), ma si è rivelato il migliore per la conservazione delle proprietà dei materiali.

Realizzati i contatti è necessario rimuovere l'ossido di silicio e il silicio. Se la struttura è top-gate, prima della deposizione del a-Si:H è necessario operare un etching del materiale drogato nella zona del canale con conseguente aggiunta di uno step nel processo. In questo caso, però, al termine delle deposizioni il gate può essere usato come maschera per il dry etching necessario alla separazione dei dispositivi. Nel caso della struttura bottom gate è necessario, invece, aggiungere uno step a questo punto del processo, depositando resist e definendo fotolitograficamente un'isola

per la protezione del canale del transistor. Come si è visto è possibile realizzare TFT sia in configurazione top gate (fig. 5), sia in configurazione bottom gate (fig. 6) ed il parametro che è stato variato è stato lo strato isolante. Sono stati impiegati ossidi di silicio ottenuti con ricette diverse e, determinata quella che assicurava le migliori caratteristiche elettriche, sono stati realizzati dispositivi con ossido di spessore diverso. In fig. 7 è riportata la caratteristica corrente di drain I_d (log I_d) in funzione della tensione di gate V_g a varie tensioni drain-source V_{ds} per due transistor con isolate di spessore (dox) diverso (18 nm e 40 nm). Questa caratteristica mostra come quei transistor abbiano una tensione di soglia (threshold-voltage) molto bassa e come si passi dall'interdizione alla saturazione in pochi volt. Il rapporto tra le correnti di on e off è maggiore di 5.102. In letteratura sono riportati pochissimi casi di transistor con caratteristiche similari e generalmente si tratta di dispositivi con strutture più complesse. Se si fa uso delle relazioni valide per i MOSFET cristallini (fig. 8) si ottengono valori di mobilità e di tensione di soglia (three-

shold voltage) riportati in Tab. 1. In fig. 9 è riportata una caratteristica I_{ds} in funzione della tensione di drain-source V_{ds} a varie tensioni di gate V_g .

TABELLA 1		
Spessore ossido	Mobilità Effetto Campo	Tensione di soglia
180 Å	0.53 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	1.2 V
400 Å	0.47 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	1.5 V

Altro parametro importante per le applicazioni ai sensori è la stabilità. In figura 10 è riportata una caratteristica $I_{ds} - V_g$ per un transistor con spessore dell'isolante di gate di 180 Å in cui la tensione di gate è stata fatta variare ciclicamente tra -1 e 5 V (quindi oltre l'escursione prevista durante il normale funzionamento): si può notare come l'isteresi sia minore di 0.01 V. Questo dato è molto promettente. Misure delle caratteristiche, effettuate dopo che il dispositivo è stato tenuto per tempi prolungati in condizione di saturazione ($V_g = 5\text{V}$), indicano comunque una buona stabilità nel tempo (fig. 11). La stabilità nel tempo è un requisito essenziale per la realizzazione di dispo-

lizzare uno stadio differenziale con uno dei tran-
 taggio ultraregolo è dato dalla possibilità di rea-
 vi per un pre-condizionamento del segnale. Un van-
 sia come elementi sensori che come componenti attivi
 strutture sperimentali in cui siano presenti TFT
 comunque, tali da permettere la realizzazione di
 Le caratteristiche di questi transistor sono,
 (volte spessore).

stator mediante uno strato di a-SiN di considere-
 piante (p.es. passivando tutta la zona con i tran-
 menti attivi e proteggendoli adeguatamente dall'am-
 do questi dispositivi al silicio amorfo come compo-
 gnate direttamente sullo stesso substrato impiegat-
 integrare la parte di pre-condizionamento del se-
 una migliore resistenza ad ambienti ostili e por-
 elementi sensori con tecniche diverse che offrano
 vetro, ecc.). E' infatti possibile realizzare gli
 sui materiali su diversi substrati (c-Si, kapton,
 proprio dalle possibilità di depositare tutti que-
 connesse all'esposizione all'ambiente è offerta
 Una possibile soluzione a eventuali instabilità

fare a rispose del tutto errate.
 zione anche piccola delle caratteristiche può por-
 di potenziale aspettata (50-60 mV/pH) una varia-
 stivi affidabili; vista l'entità della variazione

CORRADO GOTTI & PARTNER
R.O.A.

tenza a r.f. di 0,02 W/cm²;
 tura del substrato di 250°C ed una densità di po-
 Chemical Vapour Deposition (PECVD) ad una tempera-
 sequenzialmente depositati, tramite Plasma Enhanced
 film metallico al substrato); in seguito sono stati
 usate permette di ottenere un'alta aderenza del
 deposizione di 10 nm/min (la tecnica di deposizione
 mbar con una potenza di 100 W, per una velocità di
 pressione di Argon durante la deposizione è di 10⁻²
 1000 Å di cromo semitrasparente (strato 3). La
 mediante magnetron sputtering uno strato di circa
 ratamente puliti, sui quali è stato depositato
 figure 1 e 2) di Corning Glass 7059 soda free accu-
 sono state realizzate su substrati (strato 2 delle
 strati particolarmente vantaggiosa tali strutture
 a strutture MIS. In una forma di attuazione dimo-
 Tali strutture sono sostanzialmente assimilabili
 base di semiconduttore amorfo.

procedere alla realizzazione di strutture LAPS a
 realizzazione del MOSFET di tipo TFT è possibile
 Sulla base delle esperienze acquisite nella

Realizzazione di sensori con struttura LAPS.

tecnologia CMOS.
 sono note in letteratura ma solo realizzate con
 sistor utilizzato come sensori; strutture simili

- 300 Å di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) drogato n⁺ (strato 4a) da una miscela SiH₄ + PH₃ all'1% in SiH₄ alla pressione di 0,3 Torr, tale materiale permette la realizzazione di un contatto ohmico con il cromo dello strato 3. Il materiale ha una conducibilità di buio di 7x10⁻⁹ Ωcm⁻¹, corrispondente ad un'energia di attivazione di 0,2 eV;

- 3000 Å di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) da SiH₄ alla pressione di 0,3 Torr come strato attivo del dispositivo (strato 4); e

- 1500 Å di nitruro di silicio amorfo (a-Si₃N₄) a partire da una miscela di gas alla pressione di 0,7 Torr composta da SiH₄ (ad un flusso di 6,5 cm³/min.) + He (200 cm³/min.) + NH₃ (flusso di 80 cm³/min.), come strato isolante di gate 5 ma che può essere anche utilizzato come membrana sensibile al pH.

La tabella 2 che segue riassume le principali caratteristiche del silicio amorfo realizzato.

TABELLA 2 Caratteristiche a-Si:H	
Conducibilità	2 x 10 ⁻¹⁰ Ωcm ⁻¹
Densità degli stati	10 ¹⁶ cm ⁻³
Coda di Urbach	58 meV
Livello di Fermi	0,85 eV
Gap ottica	1,72 eV

La formula composizionale del nitruro di silicio dello strato 5, ottenuta mediante RBS (Rutherford

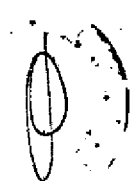
Backscattering Spectroscopy) è Si^{29}H^+ mentre la sua densità (ottenuta con misure ERDA = Elastic Recoil Detection Analysis) è 0.9×10^{22} at/cm². Nel campo della tecnologia a film sottili, il nitruro di silicio è noto come il materiale dielettrico di più vasto impiego, sebbene le sue caratteristiche elettriche siano ancora lontane dal rappresentare quelle di un film isolante e passivante ideale. Esso è sostanzialmente l'unico materiale impiegato nelle applicazioni di elettronica integrata dell'alta tecnologia disponibili in commercio. In particolare le prestazioni elettriche di questo genere di materiale sono limitate dall'elevata densità di trappole presente nella banda proibita; fenomeno questo che provocando forti livelli di iniezione di carica può rendere i dispositivi elettricamente instabili impedendo per esempio nel caso del Thin-Film Transistor (TFT) un controllo preciso della tensione di soglia del dispositivo stesso. Questo problema tuttavia non si presenta nel caso dei dispositivi LAPS grazie alle tensioni operative di bias relativamente basse. Il nitruro di silicio è comunque affermato grazie alla sua capacità di blocco nei confronti di impurezze ioniche ed alla sua impermeabilità nei confronti dell' H_2O . Facendo rifer-

rimento al dispositivo LAPS della figura 1 la struttura del trasduttore viene terminata con lo strato 5 di Si_3N_4 , materiale destinato a formare una specie sensibile al pH di una soluzione elettrolitica E contenuta in un recipiente di cui il dispositivo 1 e lo strato attivo 5 ad esso associato costituiscono la parte di fondo.

La variante di cui alla figura 2 dimostra caratteristiche di particolare flessibilità applicativa, sia per quanto riguarda le possibilità di realizzare trasduttori compatti, a sé stanti, suscettibili di essere collegati, al sito di misura (tramite i connettori C) soltanto all'atto dell'impiego, sia per la possibilità di realizzare trasduttori sensibili.

Ad esempio, per realizzare un dispositivo LAPS sensibile all'idrogeno, mediante una maschera posta sopra il film isolante di nitruro di silicio, vengono evaporati uno o più elettrodi circolari 5a (ad esempio con diametro di 1.5 mm) di Palladio semi-trasparente (circa 150 Å).

La possibilità di rendere il trasduttore selettivamente sensibile a diversi analiti consente poi di realizzare trasduttori multipli a schiera o array depositati (con tecnica nota) su unico sub-



carica totale indotta. La modifica della carica nella distribuzione del potenziale così come della in eccesso dei portatori produce una variazione senza nella regione di carica spaziale. La densità della luce sono separate dal campo elettrico pre-è illuminato, le coppie elettrone-lacuna generate lo esterno di un dispositivo LPS. Quando il a-Si:H della fotocorrente transiente osservata nei circuiti zione qualitativa del processo fisico responsabile. È opportuno innanzitutto dare una breve descri-

zione di ellittico.

10-isolante-semiconduttore con strato isolante di in eccesso, MV/cm) misurata su una struttura metal-
ta, in scala logaritmica)/tensione (rectus, campo, l'andamento della caratteristica corrente (ordina-

Si veda al riguardo la figura 12, che illustra > 5 MV/cm.

l'elettrodo che diventa apprezzabile solo per campi l'ordine di 8 MV/cm, con iniezione di carica dal-
elettrodi di breakdown (rigidità dielettrica) del-
plicate alle strutture MIS si sono ottenuti campi
Da misure di rampe corrente-tensione (I-V) ap-

Risultati sperimentali

sono per un diverso, rispettivo analita.
strato, comprendenti più elementi sensibili, cia-

C. COBACCIO G. CASSETTA J. PEREZ
S.P.A.

nella indotta da quindi luogo alla fotocorrente
 transiente positiva misurata nel circuito esterno.
 Quando la luce viene spenta, l'eccesso di cariche
 accumulate all'interfaccia semiconduttore/isolante,
 e principalmente localizzate negli stati di gap,
 vengono termalmente emesse e ricombinate nel semi-
 conduttore affinché il potenziale elettrostatico
 raggiunga l'equilibrio termico. Questo processo
 produce una corrente transiente di segno opposto ed
 una diversa evoluzione temporale comparata con
 quella prodotta dall'illuminazione. In condizione
 di bande piatte, non vi è campo elettrico nel semi-
 conduttore e quindi nessuna corrente sarà indotta
 nel circuito esterno.

L'indirizzamento di un LAPS secondo l'inven-
 zione può essere effettuato sia a retro, così come
 illustrato negli schemi delle figure 1 e 2, sia per
 mezzo di un LED 9 posto davanti all'elettrodo di
 palladio 5a. Nelle prove documentate dalla figure 9
 annessa il flusso di fotoni, di energia $h\nu = 1.96$
 eV, è stato modulato con un'onda quadra di 3 V_{pp} ed
 1.5 V di offset utilizzando, quale unità di pilot-
 taggio 10, un frequenzimetro programmabile HP 3245
 A. La fotocorrente alternata è stata misurata (nel-
 lo svolgimento della funzione amperometrica rappre-

sentata nelle figure 1 e 2 dall'ampmetro (1), con un oscilloscopio digitale (25), ad esempio del tipo HP 54120 A, o per mezzo della tecnica lock-in usando un amplificatore lock-in modello EG&G 5208, mentre la polarizzazione del gate (elettrodo 5a) veniva controllata mediante un generatore di tensione (22), ad esempio del tipo HP 4140B. Il contatto metallico di cromo era connesso ad un preamplificatore di corrente (23), ad esempio del tipo EG&G 181 con un fattore di guadagno di 10^4 A/V e collegato (nel caso delle misure effettuate con l'oscilloscopio) ad un amplificatore di tensione (24), ad esempio del tipo PAR 113 con guadagno 100. La configurazione sperimentale utilizzata è mostrata schematicamente nella figura 13, dove il riferimento Z1 indica un personal computer, ad esempio del tipo HP 95/10 che assicura la sincronizzazione fra gli impulsi di eccitazione del LED 9 generati dall'unità 10 e le tracce dell'oscilloscopio (25). In figura 14b è riportato, in funzione ed in condizione sincronizzata rispetto all'onda quadra di eccitazione del LED 9, rappresentata in figura 14a, l'andamento della fotocorrente transiente ottenuta per -5V di gate bias ad una frequenza di

modulazione del LED di 131 Hz. Il valore assoluto della carica che fluisce durante il transiente positivo e negativo praticamente coincide per fissato gate bias ed ha il valore di 2 nC/cm^2 a $V_g = -5 \text{ V}$. Come si può osservare dalla fig. 14b il transiente dopo il light-off mostra una costante di tempo considerevolmente lunga rispetto al transiente di light-on e ciò produce un segnale dipendente dalla frequenza di modulazione in quanto la carica totale indotta è limitata dal detrapping e dai processi di ricombinazione dell'eccesso dei portatori accumulati nella regione di carica spaziale. Questa descrizione è confermata dalla figura 15, in cui in ordinata è riportata la quantità di carica per cm^2 (Q , espressa in nC/cm^2), dedotta integrando la fotocorrente transiente nel semiperiodo di light-on, misurata, con l'oscilloscopio, per diverse frequenze di modulazione del LED in funzione del gate-bias V_g (in ascissa in volt).

Specificatamente, le curve a pallini, a quadrotti, a triangoli ed a rombi si riferiscono a valori della frequenza di modulazione del LED 9 rispettivamente pari a 1Hz, 11Hz, 131 Hz e 1131 Hz.

L'asimmetria nelle costanti di tempo dei due transienti (positivo e negativo) fa sì che compless-

sivamente il segnale della fotocorrente transiente aumenti al crescere della frequenza. Tale andamento è evidenziato in figura 16, che mostra in ordinata il segnale R (in mV) misurato con l'amplificatore lock-in, per gate-bias $V_g = 0$ V, in funzione della frequenza di modulazione (in ascissa): è possibile osservare due picchi, il primo centrato ad una frequenza di circa 4 kHz mentre il secondo, molto più piccato, si trova intorno ai 50 kHz; quest'ultimo è attribuibile ad un effetto di risonanza circuitale, per cui la frequenza ottimale di lavoro del LAPS realizzato risulta essere intorno a 4 kHz. In figura 17 sono mostrate inoltre le curve di dispersione in V_g (in ascissa, in volt) del segnale in ampiezza del lock-in normalizzato (in ordinata), per quattro diversi valori della frequenza di modulazione del LED 9 rispettivamente pari a 49273 Hz (linea continua), 4123 Hz (linea a trattini), 333 Hz (linea a tratto e punto) e 73 Hz (linea a puntini). Da questa figura si può osservare che per una frequenza di modulazione ν pari a circa 4 kHz la curva di dispersione in V_g ha una pendenza molto pronunciata nella zona lineare (-1V ; 1V), requisito molto importante per massimizzare la risposta, per fissata V_g , agli shift di tensione causati

LIBRERIA UNIVERSITARIA
FISICA
UNIVERSITÀ DI TRIESTE

dell'esposizione all'idrogeno un getto di ossigeno
 10^{-4} x 10^{-2} 500, 88 10 ppm di H₂ in N₂ in assenza
 strate le risposte del LAPS rispostivamente ad $1 \times$
 100°C. Nelle figure 18, 19, 20, 21 e 22 sono mo-
 mantenendo il substrato S ad una temperatura T =
 scritta nel paragrafo precedente) con $V_g = 0$ V,
 caratterizzazione in funzione della frequenza de-
 lazione del LED $\nu = 4123$ Hz (come suggerito dalla
 l'area di gate, utilizzando una frequenza di modu-
 idrogeno in azoto, localmente intellato vicino
 secondo l'invenzione a diverse concentrazioni di
 E' stata misurata la risposta di un sensore

mento della funzione lavoro.

- b) formazione di legami Pd-idrati con abbassa-
 nte,
- a) formazione di uno strato dipolare dovuto agli
 atomi di idrogeno nell'interfaccia metallo-isola-
 meccanismi:

terfaccia Pd/isolante indotta da uno dei seguenti
 alla variazione del potenziale di contatto all'in-
 E' noto che la sensibilità all'idrogeno è legata
 426.

Lundstrom, Sensors and Actuators, 1 (1981), 403-
 ESN, secondo la proprietà già messa in luce da In-
 dagli effetti dell'idrogeno all'interfaccia Pd/a-

veniva diretto sul dispositivo. Specificatamente le figure 18 a 22 sono grafici che riportano in ordinata la variazione del segnale lock-in (R, in mV) in funzione del tempo (in ascissa, in secondi).

Si può notare la rapidità della risposta (per le più alte concentrazioni d'idrogeno) e la reversibilità dell'effetto quando il dispositivo viene esposto all'ossigeno. Questa reversibilità in ossigeno è una prova del fatto che la variazione del segnale misurato è prodotta dalla presenza di idrogeno e non dalla variazione di altri parametri, ad esempio da una variazione della temperatura dovuta al getto di gas.

Ne consegue che, secondo l'invenzione, sono stati realizzati dei dispositivi LAPS con elettrodo di gate in palladio semitrasparente, sensibili all'idrogeno. La struttura LAPS si è rivelata particolarmente vantaggiosa soprattutto per quanto riguarda la massima semplicità del processo di fabbricazione rispetto ad altri tipo di sensori a stato solido come ad esempio gli CHEMFET; nel caso dei LAPS realizzati, infatti, non si è reso necessario alcun tipo di passaggio fotolitografico per definirne la struttura.

Le caratteristiche elettriche di questi disposi-



elemento sensibile al pH nella configurazione di un
strato semiconduttore δ di nitrato di silicio come
sono stati condotti esperimenti utilizzando lo
a 10 ppm. Riferendosi in particolare alla figura 1,
l'azione di concentrazioni di idrogeno in azoto fino
l'alto rapporto segnale/rumore ha permesso la rive-
idrogeno, come mostrano le figure 18 e 22, mentre
del segnale di risposta a diverse concentrazioni di
l'isolante. E' infatti ottima la riproducibilità
bias nulli e quindi senza iniezione di carica nel-
tutto alla possibilità di lavorare con valori di
bilite temporale di tali dispositivi grazie soprat-
menzione particolare va rivolta anche alla sta-

proporzionale all'intensità di luce del LED.
circuito esterno collegato in serie con il LAPS, e
rente transiente, e quindi del segnale misurato nel
inoltre tenuto presente che l'ampiezza della cor-
variazioni in ampiezza del segnale lock-in. Va
 V_0 danno luogo, per fissata V_0 , ad apprezzabili
modo shift rigidi della caratteristica lungo l'asse
una forte pendenza nella regione lineare; in tal
ratteristica di dispersione in V_0 (figura 17) di
lock-in (figura 16) sia per la presenza nella ca-
l'apprezzabile ampiezza del segnale misurato sul
tivi sono particolarmente interessanti sia per

Prodotto in Italia da
B.P.S.

dispositivo LPS. Lo strato 5, sensibile al pH, del dispositivo 1, è messo a contatto con la soluzione elettrolitica E, mentre gli elettrodi 6 e 7 fanno capo al potenziostato 8 destinato a stabilire la tensione di polarizzazione attraverso il complesso formato dal dispositivo 1 e dall'elettrolita E. La faccia posteriore del dispositivo 1 viene illuminata dal LED 9, eccitato da una sorgente pulsata 10. La fotocorrente generata dal LED 9 è misurata, come rappresentato dalla figura 23, per ciascun voltaggio di bias, tramite il convertitore corrente/voltaggio 201, connesso ad un voltmetro AC, indicato in figura con 302. Il grafico tipico della fotocorrente rispetto al potenziale di bias ottenuto come sopra descritto è mostrato nella figura 24. In particolare modulando l'intensità luminosa del LED infrarosso 9 a una frequenza compresa tra 1 e 10KHz, con forma d'onda sinusoidale si genera una corrente alternata egualmente sinusoidale, ma con offset nullo. Tale fotocorrente I scorre sia attraverso gli strati del dispositivo LPS 1 che attraverso lo strato di deplezione di portatori di carica al di sotto dello strato isolante 5.

Nel presente caso, lo strato semiconduttore 5 di nitruro di silicio è a contatto con la soluzione E

tamponata ha la caratteristica di aumentare il suo potenziale all'aumentare dei protoni legati ad essa. Pertanto, nel caso di una diminuzione del pH dell'elettrolita E, il potenziale di bias dovrà diminuire se si vuole mantenere lo stesso campo elettrico nel semiconduttore S e quindi, la stessa fotocorrente. Il potenziale del punto di flesso può essere individuato semplicemente determinando il valore del potenziale di bias per cui la derivata seconda cambia segno, come riportato nella figura 25. Il risultato, riportato in figura 26, è lo spostamento delle curve foto-corrente/potenziale di bias in direzione di valori più positivi di potenziale al variare del pH dell'elettrolita E a contatto con l'elemento sensibile S del dispositivo 1. I risultati sperimentali riportati nella figura 26 mostrano che esiste una relazione lineare fra punto di flesso e pH nell'intervallo 4 ± 10 con una pendenza Nernstiana di 59 mV/pH. Dai risultati sperimentali ottenuti con il dispositivo LAPS 1 è emersa la caratteristica principale del trasduttore, che è quella di effettuare misure potenziometriche tramite eccitazione con corrente alternata, prodotta per effetto fotovoltaico, anziché corrente continua.

In sintesi, sono stati descritti microsensori

riale semiconduttore nella realizzazione del dispositi-
 il silicio amorfo idrogenato come strato di mate-
 La possibilità di utilizzare - in particolare -

di collegamento elettrico.

di dispositivi, per l'assenza di piste metalliche
 più semplice e meno critico, rispetto ad altri tipi
 - Il processo di incapsulamento è sicuramente

contatto dello strato semiconduttore di e

immuno-complessi catturati su una membrana posta a
 ad esempio l'urassio e la perossidasi, presenti in
 re, ad esempio, la concentrazione di enzimi, quali

planare del dispositivo, che permette di determina-
 la flessibilità di utilizzo dovuta alla geometria
 luce poste in diversi punti dello stesso substrato;

come mediante l'utilizzo di diverse sorgenti di
 senza addizionale complessità di processo, sempli-
 - la possibilità di realizzare un multisensore;

semplice;

- il processo di fabbricazione relativamente

mente citati:

conduttore. Tra i principali vantaggi vanno sicuram-
 spetto agli altri tipi di sensori chimici a semi-
 bilit di presentare un gran numero di vantaggi, ri-

(Light Addressable Potentiometric Sensor) suscetti-
 potenziometrici a semiconduttore del tipo LAPS

sitivi LAPS si rivela molto interessante sia per le proprietà fisiche del materiale che per l'aspetto tecnologico. Come già si è detto, il silicio amorfo è infatti un materiale fortemente fotosensibile nell'intervallo visibile della radiazione luminosa ($1.9 < h\nu < 4.0$ e V) con un coefficiente di assorbimento dell'ordine di 10^4 cm⁻¹. L'uso della tecnologia a film sottile presenta una serie di vantaggi quali la versatilità nella modifica dei dispositivi, "processing" relativamente semplice, possibilità di realizzare strutture multistrati (ad esempio Metallo-Isolante-Semiconduttore, Thin-Film-Transistors, ecc.), possibilità di usare differenti substrati (vetro, quarzo, kapton, ecc.), basse temperature di processo (< 300°C) ed infine, ma non ultimo il basso costo di realizzazione.

Con la tecnica di deposizione Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) sono stati ottimizzati i parametri di crescita sia del silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), ottenendo un materiale con proprietà optoelettroniche confrontabili ai dati riportati in letteratura con condizioni simili di deposizione, che dei materiali isolanti come il biossido di silicio amorfo (a-SiO₂) ed il nitruro di silicio amorfo (a-Si₃N₄) ottenendo anche in que-



sto caso materiali con eccellenti proprietà dielettriche: elevata tensione di breakdown (> 10 MV/cm) e senza apprezzabile iniezione di carica fino a campi di 5-6 MV/cm, condizioni quest'ultime necessarie per il corretto funzionamento di dispositivi con struttura MIS su cui sono basati i trasduttori del tipo L.A.P.S. I problemi di drift che nel caso dei CHEMFET al silicio amorfo sono legati alle variazioni della tensione di soglia spiegabili in termini di iniezione di carica nell'isolante di gate e la creazione di difetti metastabili nello strato di a-Si:H, non si verificano nei dispositivi L.A.P.S. grazie alla possibilità di operare con tensioni di polarizzazione basse o anche nulle.

Naturalmente, fermo restando il principio dell'invenzione, i particolari di realizzazione e le forme di attuazione potranno essere ampiamente variati rispetto a quanto descritto ed illustrato senza per questo uscire dall'ambito della presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Dispositivo sensore potenziometrico fotoindirizzabile (LAPS) comprendente almeno uno strato di materiale semiconduttore (4), caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore è di tipo amorfo.

2. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore è scelto nel gruppo costituito da: silicio e sue leghe quali Si-Ge e Si-C, germanio amorfo; combinazione ternaria di Si-C-Ce o GaAs.

3. Dispositivo secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore è silicio amorfo.

4. Dispositivo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore è silicio amorfo idrogenato ($a\text{-Si:H}$).

5. Dispositivo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che comprende inoltre almeno uno strato di materiale elettricamente isolante (5) associato a detto strato di materiale semiconduttore (4).

6. Dispositivo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto materiale isolante è

- nitruro di silicio (SiN₂).
7. Dispositivo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore amorfo (4) è applicato su un substrato (2).
8. Dispositivo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto substrato (2) è costituito da un materiale scelto nel gruppo costituito da vetro, quarzo e kaptan.
9. Dispositivo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che fra detto almeno uno strato di semiconduttore amorfo (4) e detto substrato (2) è interposto uno strato di materiale conduttore (3).
10. Dispositivo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che detto materiale conduttore è almeno parzialmente trasparente.
11. Dispositivo secondo la rivendicazione 8 o la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che detto materiale conduttore (3) è costituito da cromo.
12. Dispositivo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 9 a 11, caratterizzato dal fatto che detto materiale conduttore (3) presenta uno spessore dell'ordine di 1000 angstrom.

13. Dispositivo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 9 a 11, caratterizzato dal fatto che detto materiale conduttore è applicato su detto substrato (2) tramite sputtering.

14. Dispositivo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 9 a 13, caratterizzato dal fatto che fra detto strato di materiale semiconduttore amorfo (4) e detto strato di materiale conduttore (3) è interposto uno strato di materiale semiconduttore drogato (4a).

15. Dispositivo secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore drogato (4a) è costituito da materiale semiconduttore sostanzialmente identico a detto materiale semiconduttore amorfo (4).

16. Dispositivo secondo la rivendicazione 3 ed la rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore drogato (4a) è costituito da silicio amorfo drogato.

17. Dispositivo secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore drogato (4a) è silicio amorfo idrogenato drogato con una miscela $\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$ in SiH_4 .

18. Dispositivo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 14 a 17, caratterizzato dal fatto che



isolante (5) è formato tramite deposizione da fase detto almeno uno strato di materiale elettricamente rivendicazione 22, caratterizzato dal fatto che 23. Dispositivo secondo la rivendicazione 5 o la tore amoro (4).

su detto almeno uno strato di materiale semiconduttore materiale elettricamente isolante (5) è depositato terizzato dal fatto che detto almeno uno strato di 22. Dispositivo secondo la rivendicazione 5, caratteri- 3000 angstrom.

amoro (4) presenta uno spessore dell'ordine di detto almeno uno strato di materiale semiconduttore dicazioni 1, 19 o 20, caratterizzato dal fatto che 21. Dispositivo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni (PECVD).

tramite plasma enhanced chemical vapour deposition di materiale semiconduttore amoro (4) è formato terizzato dal fatto che detto almeno uno strato 20. Dispositivo secondo la rivendicazione 19, caratteri- 19, ca- mite deposizione da fase vapore.

materiale semiconduttore amoro (4) è formato tramite deposizione da fase vapore. terizzato dal fatto che detto almeno uno strato di 19. Dispositivo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato da un spessore di circa 300 angstrom.

detto ulteriore strato di materiale semiconduttore

materiale scelto nel gruppo costituito da palladio, detto almeno un elettrodo (5a) è costituito da un rivestimento 27, caratterizzato dal fatto che 28. Dispositivo secondo la rivendicazione 26 o la (5a) è di materiale semitrasparente.

27. Dispositivo secondo la rivendicazione 26, caratterizzato dal fatto che detto almeno un elettrodo (5a) è di materiale semiconduttore amorfo (4).

26. Dispositivo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che comprende inoltre almeno un elettrodo (5a) e dal fatto che detto almeno uno strato di materiale elettricamente isolante (5) è interposto fra detto almeno un elettrodo (5a) e detto almeno uno strato di materiale semiconduttore amorfo (4).

25. Dispositivo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 5 e 22 a 24, caratterizzato dal fatto che detto almeno uno strato di materiale elettricamente isolante (5) presenta uno spessore dell'ordine di 1500 angstrom.

24. Dispositivo secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che detto almeno uno strato di materiale elettricamente isolante (5) è formato tramite plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD).

vapore.

iridio ed allumino.

29. Dispositivo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 26 a 28, caratterizzato dal fatto che comprende una pluralità di dotti elettrodi (6) ricavati su zone diverse di detto almeno un materiale isolante (5).

30. Dispositivo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che porta associata una sorgente di fotoeccitazione (9) di detto almeno uno strato di materiale semiconduttore amorfo (4) e dal fatto che detto substrato (7) è sostanzialmente trasparente (5a) alla radiazione emessa da detta sorgente di fotoeccitazione (9); per cui, nell'impiego, detto substrato è suscettibile di essere in-terposto fra detta sorgente di fotoeccitazione (9) e detto almeno uno strato di materiale semiconduttore amorfo (4).

31. Impiego di un materiale semiconduttore amorfo (4) in un dispositivo LAPS.

32. Impiego secondo la rivendicazione 30, in cui detto materiale semiconduttore amorfo è silicio amorfo.

33. Impiego secondo la rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che detto materiale semiconduttore amorfo è silicio idrogenato (a-Si:H).

Il tutto sostanzialmente come descritto ed illustrato e per gli scopi specificati.

PER INCARICO

Dott. Francesco SERPA
N. Iscri. 1460/10
(In proprio e per gli altri)

JACOBACCI CASSETTA & PERANI
S.p.A.



FIG. 1

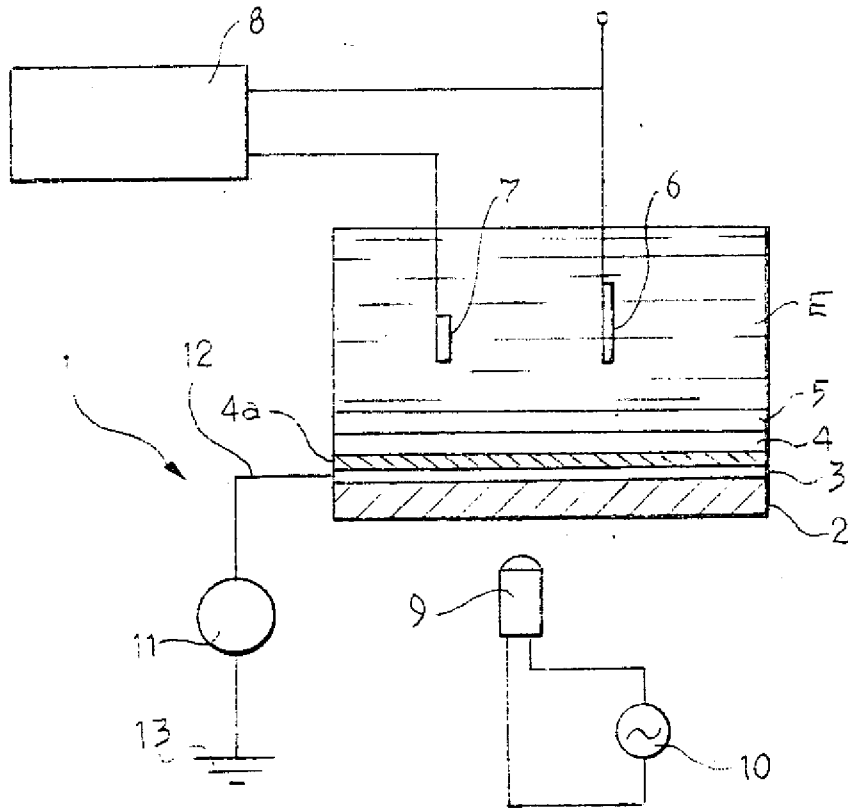
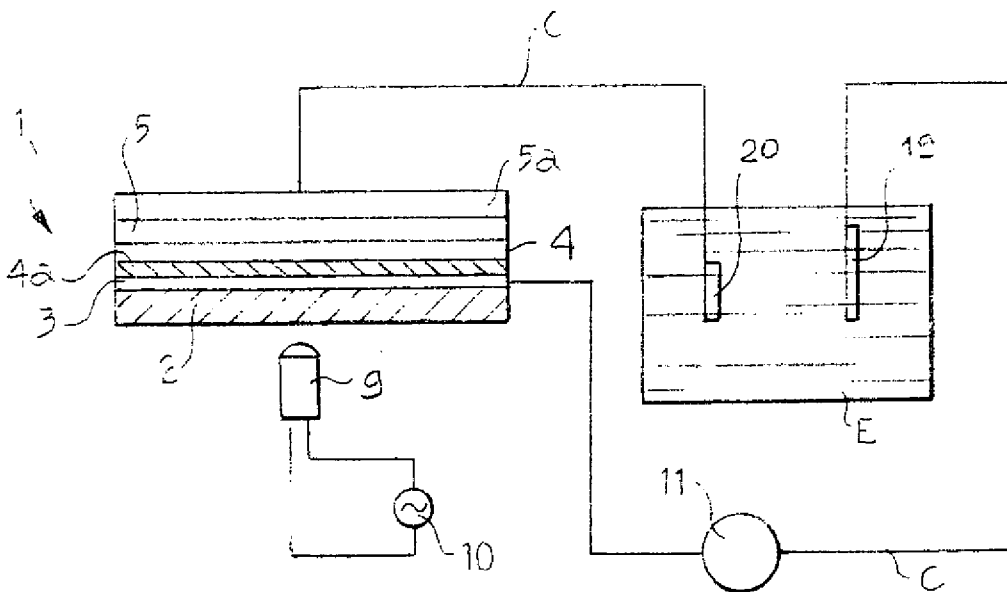


FIG. 2



Dott. Francesco SERRA
 N. Iscritt. A.P.O. 690
 (In proprio e per gli altri)

1/17

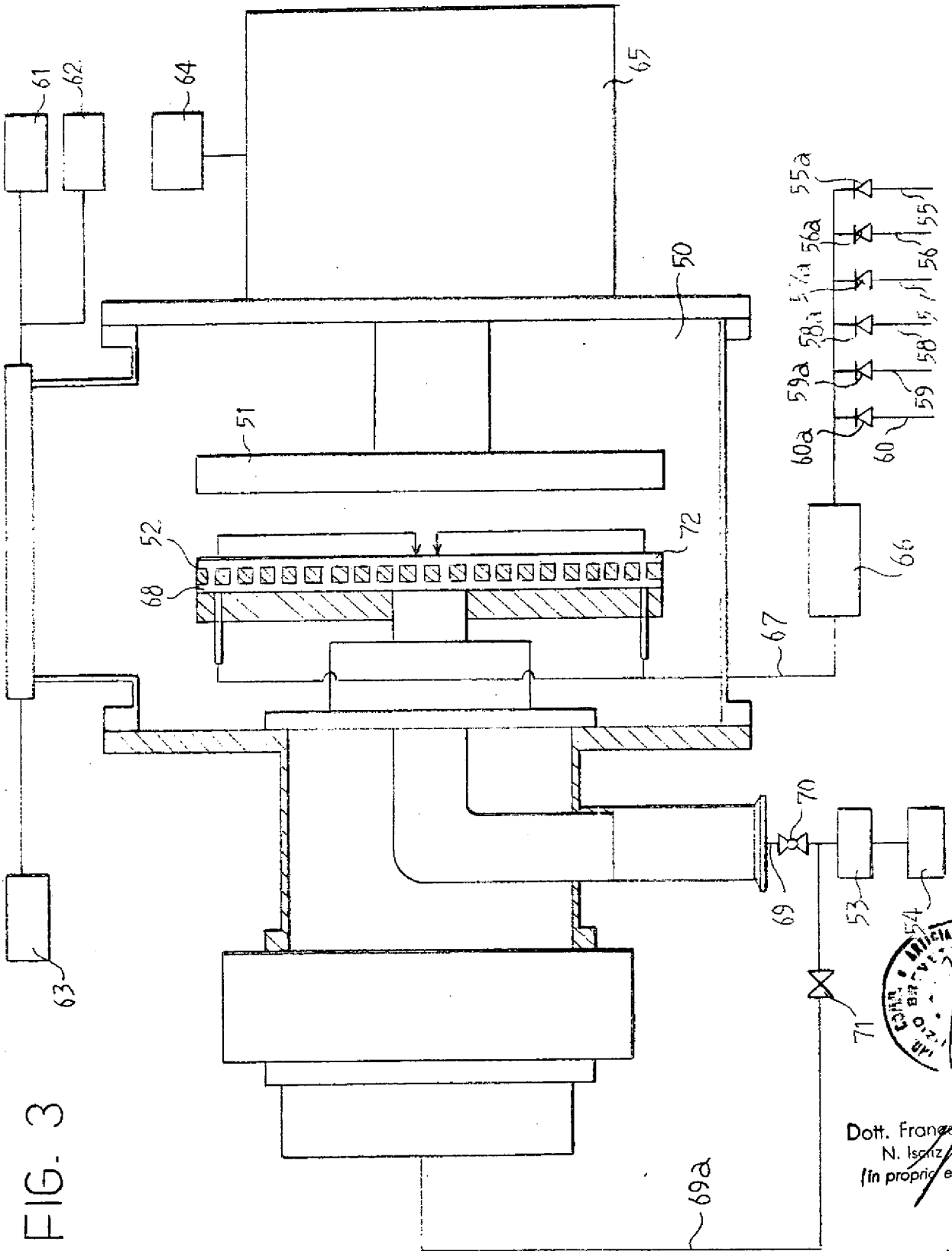


FIG. 3

Dott. Francesco SERRA
 N. Iscritt. A.I.P.E. 90
 (in proprio e per gli altri)

FIG. 4

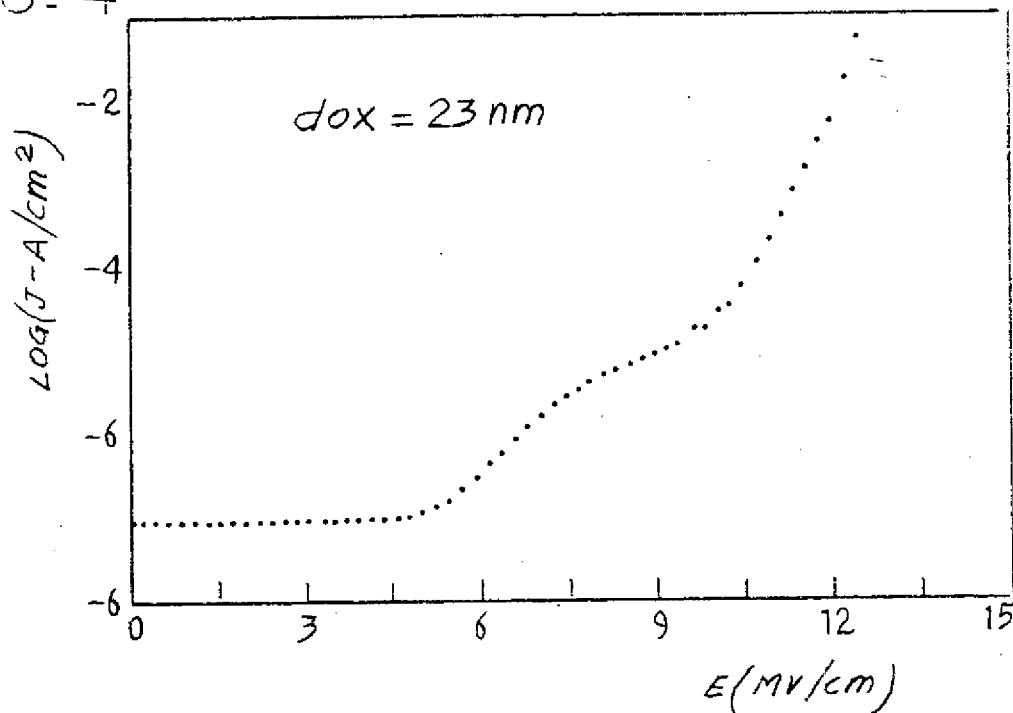


FIG. 5

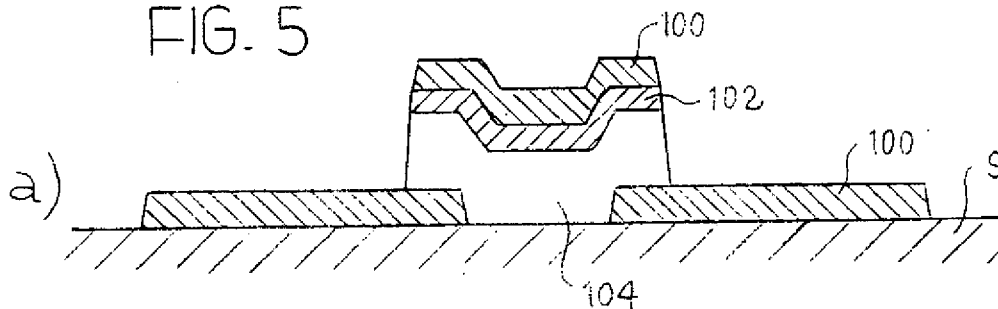
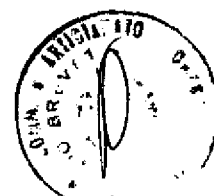
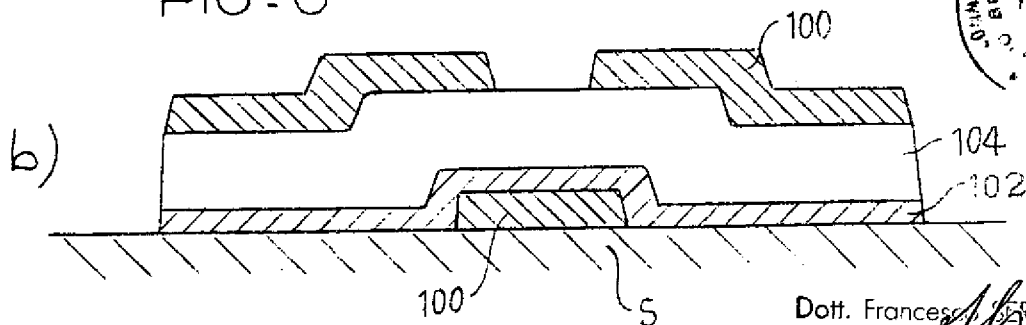


FIG. 6



Dott. Francesco FERRA
 N. Iscriz. AL/3/90
 (in proprio e per gli altri)

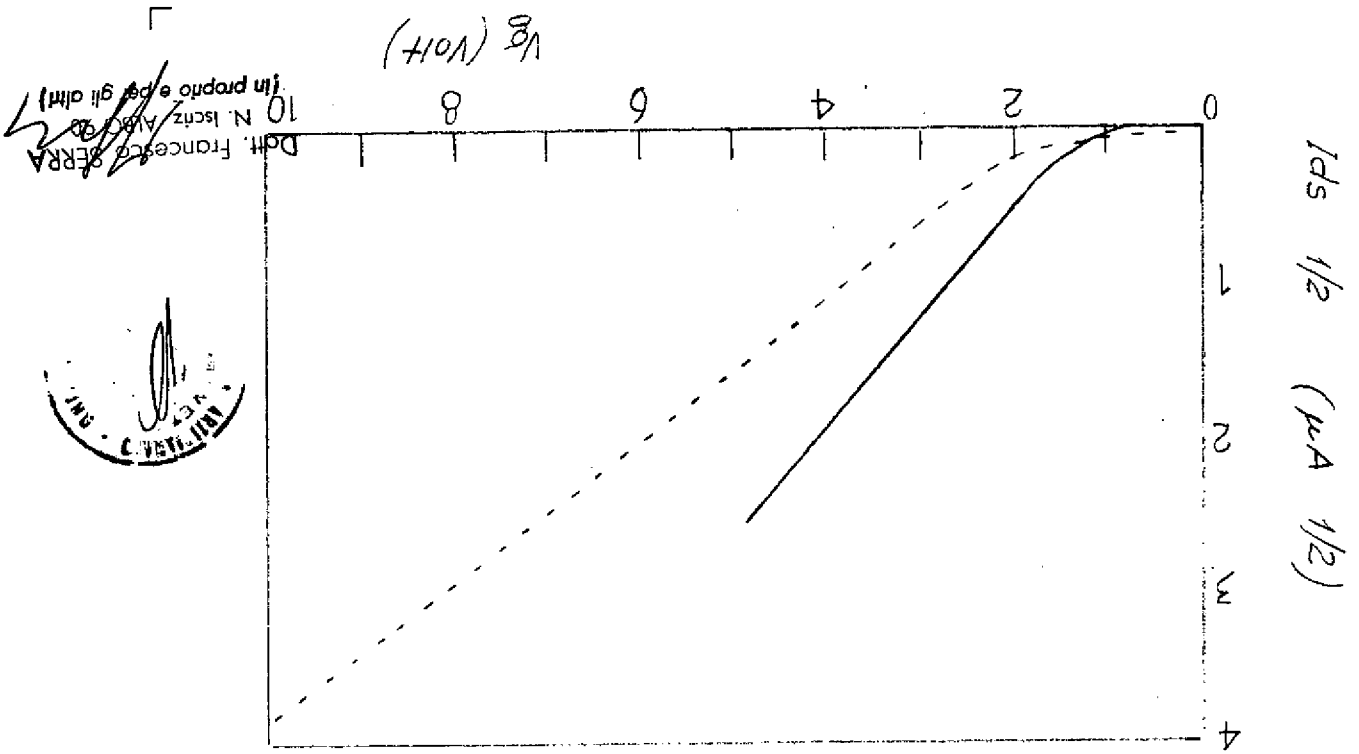


FIG. 8

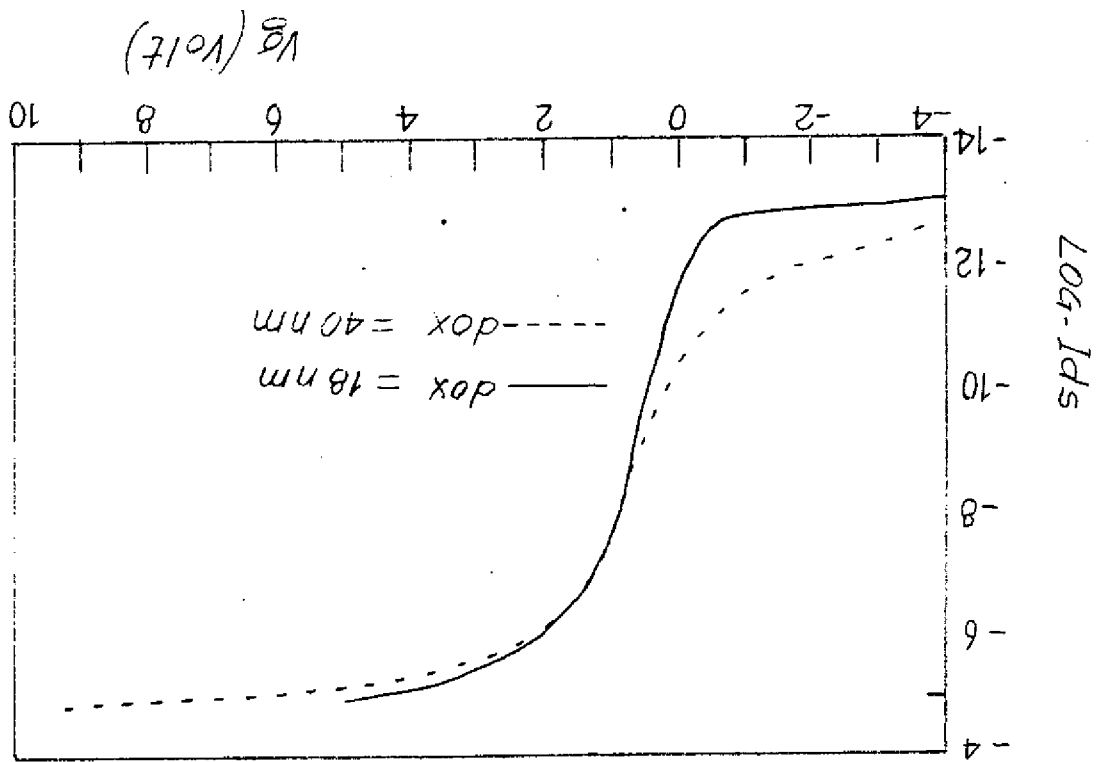


FIG. 7

Dom. Francesco SERRA
N. Iscritt. Albo G. 10
(in proprio e per gli altri)



FIG. 9

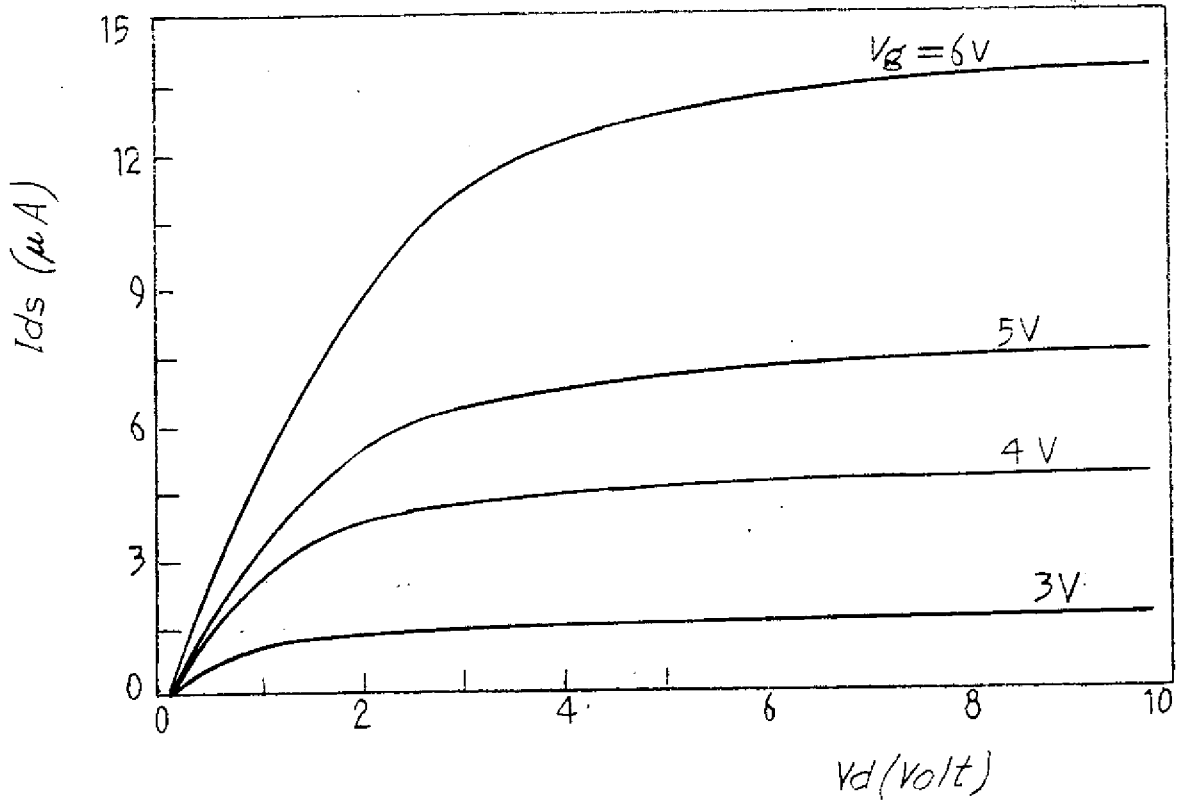
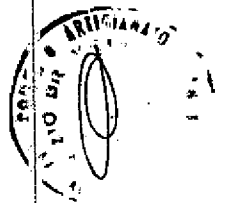
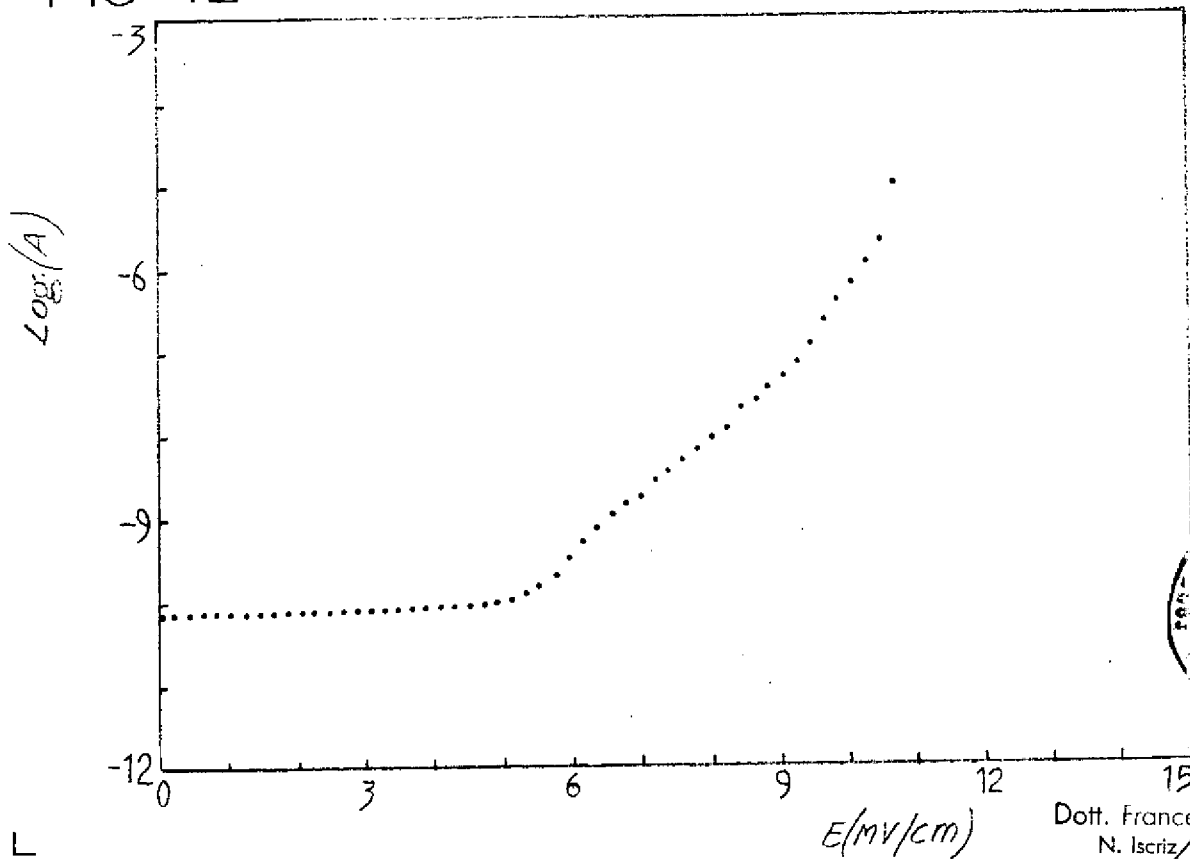
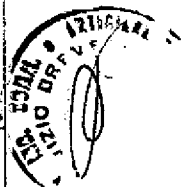
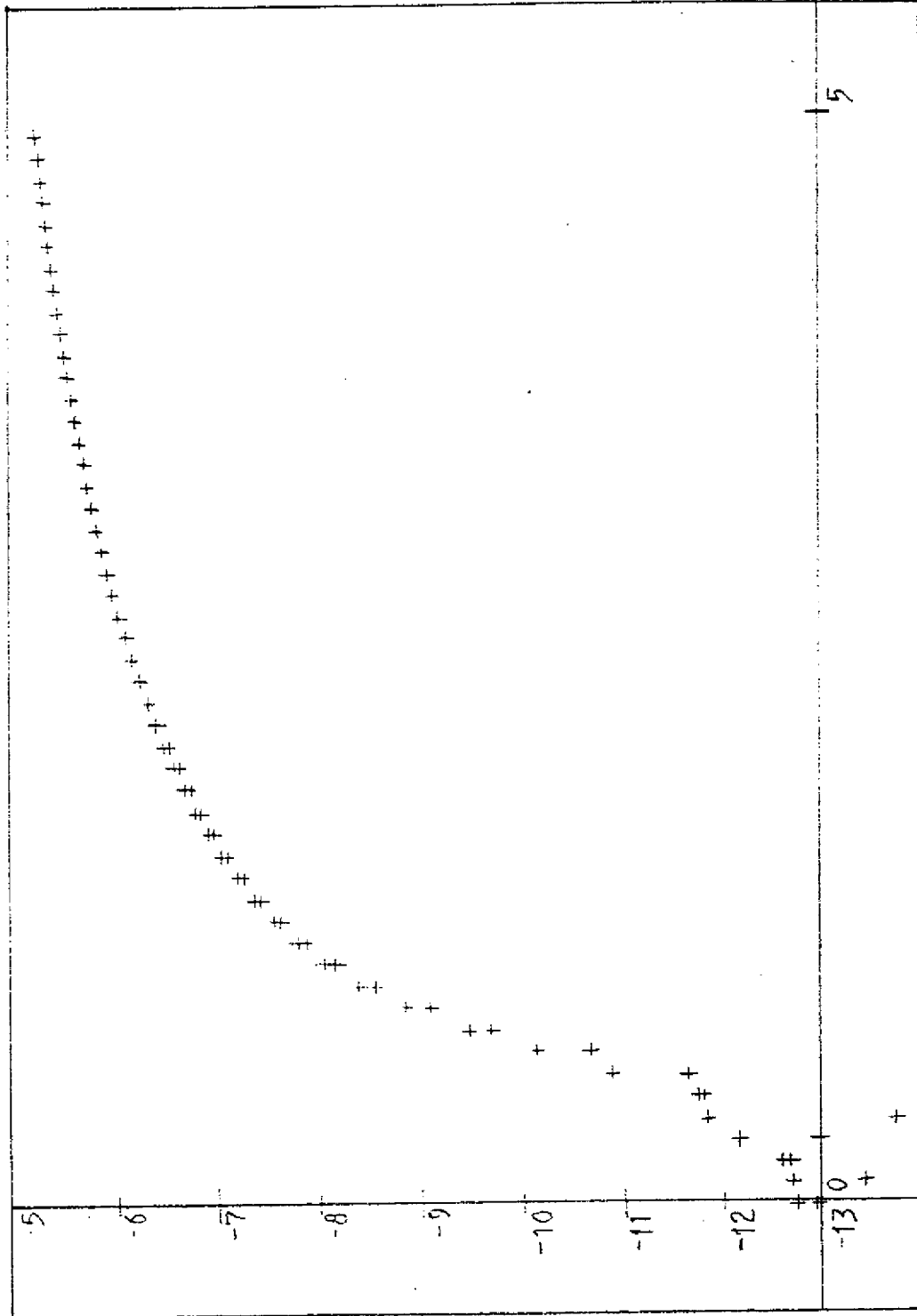


FIG. 12



Dott. Francesco SERRA
 N. Iscrizione 00000
 (in proprio e per gli altri)

FIG. 10



Dott. Francesco SERRA
N. Iscri. 100/10
(In proprio e per gli altri)

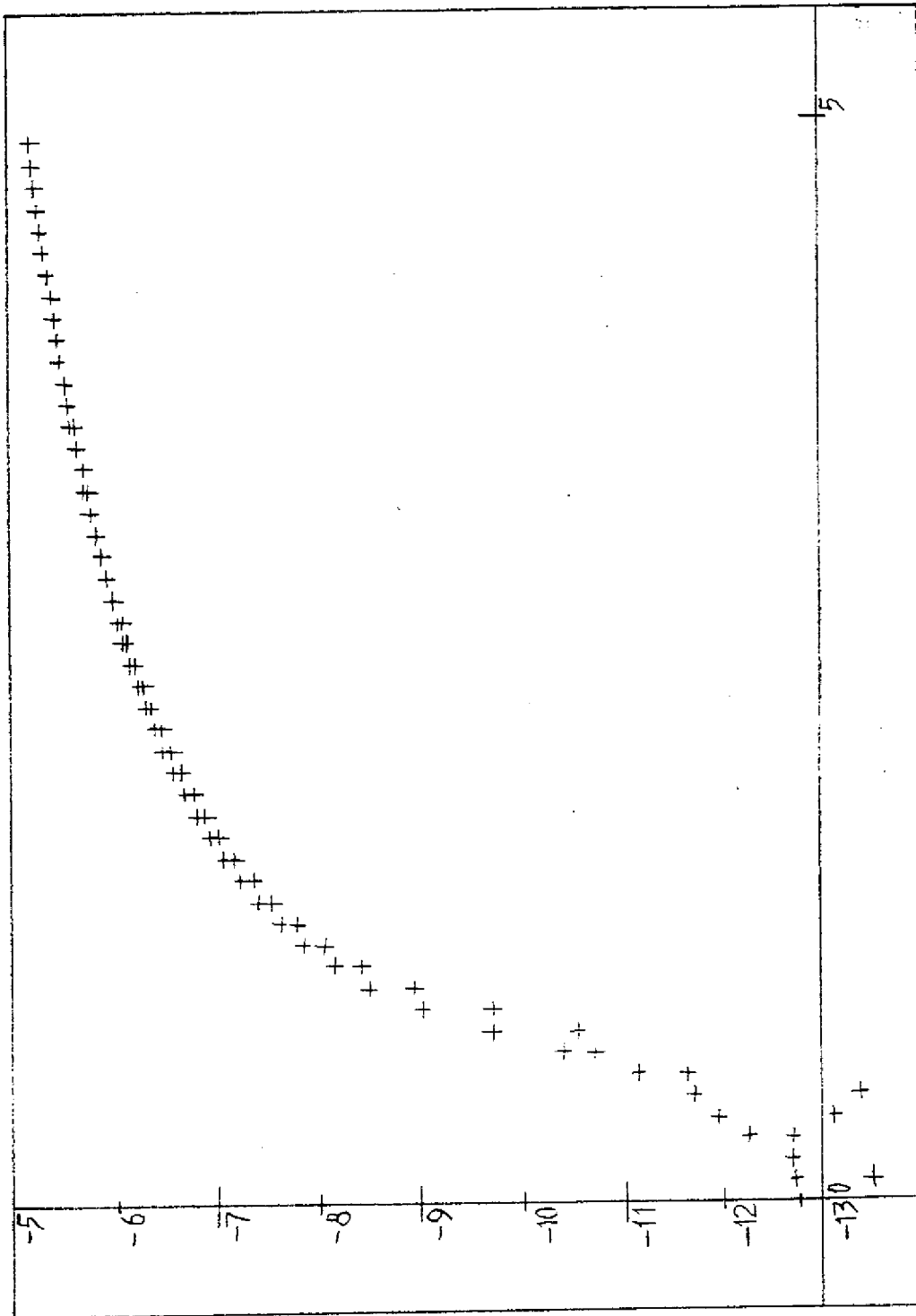
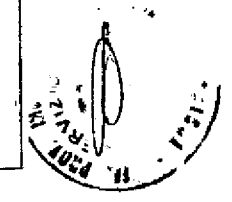
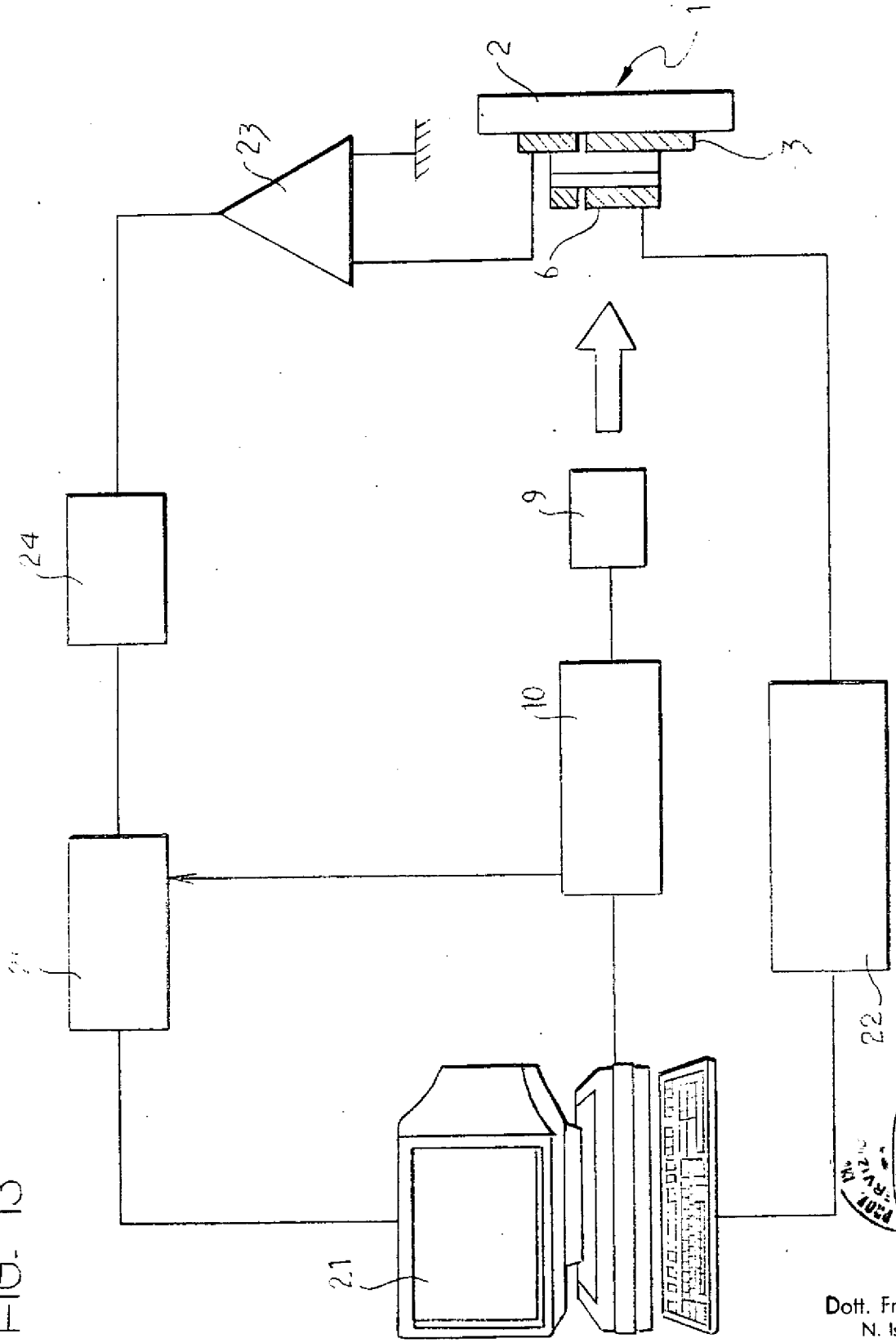


FIG-11



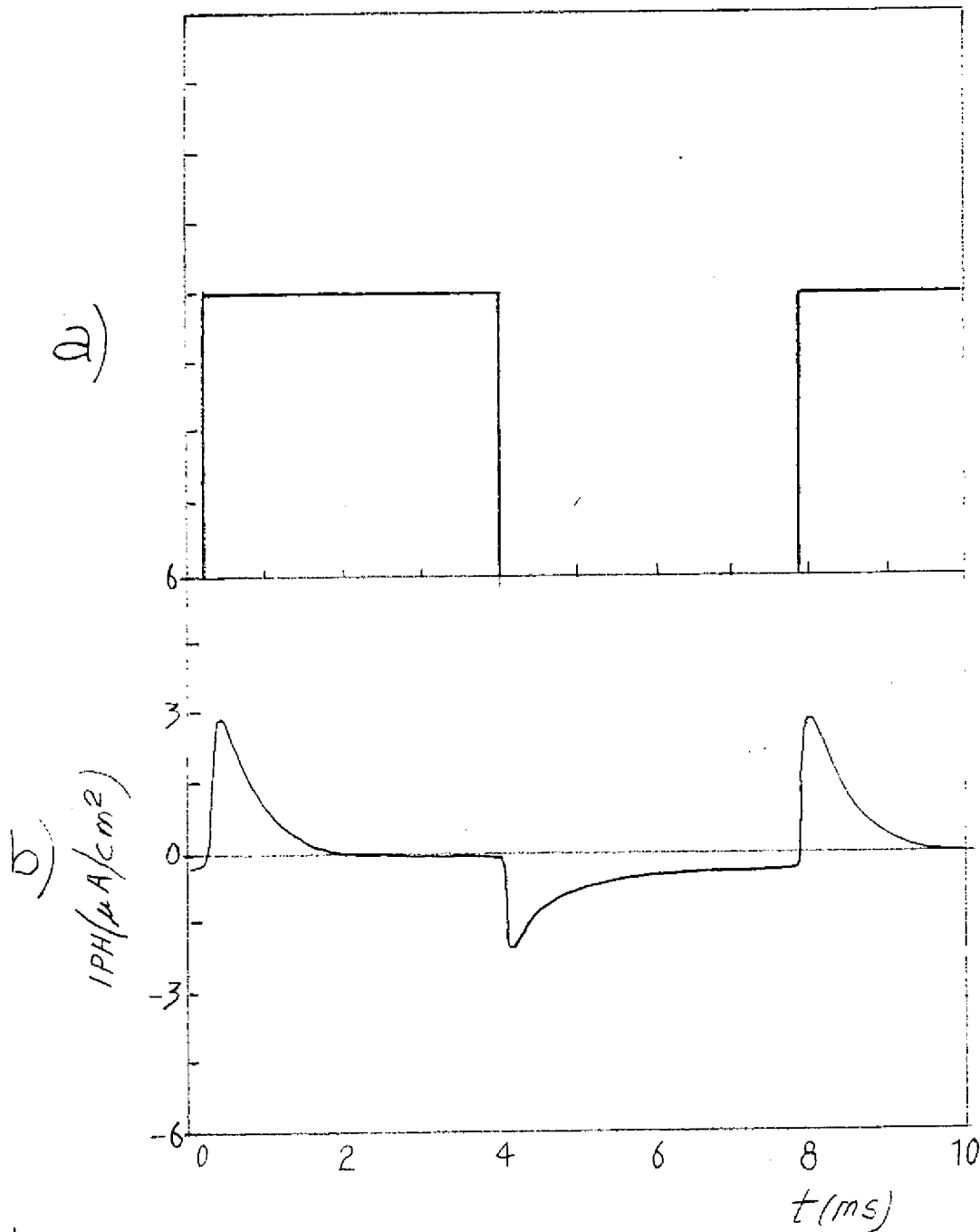
Dott. Francesco SERRA
N. Ischiz. 10/02/90
(In proprio e per gli altri)

FIG. 13

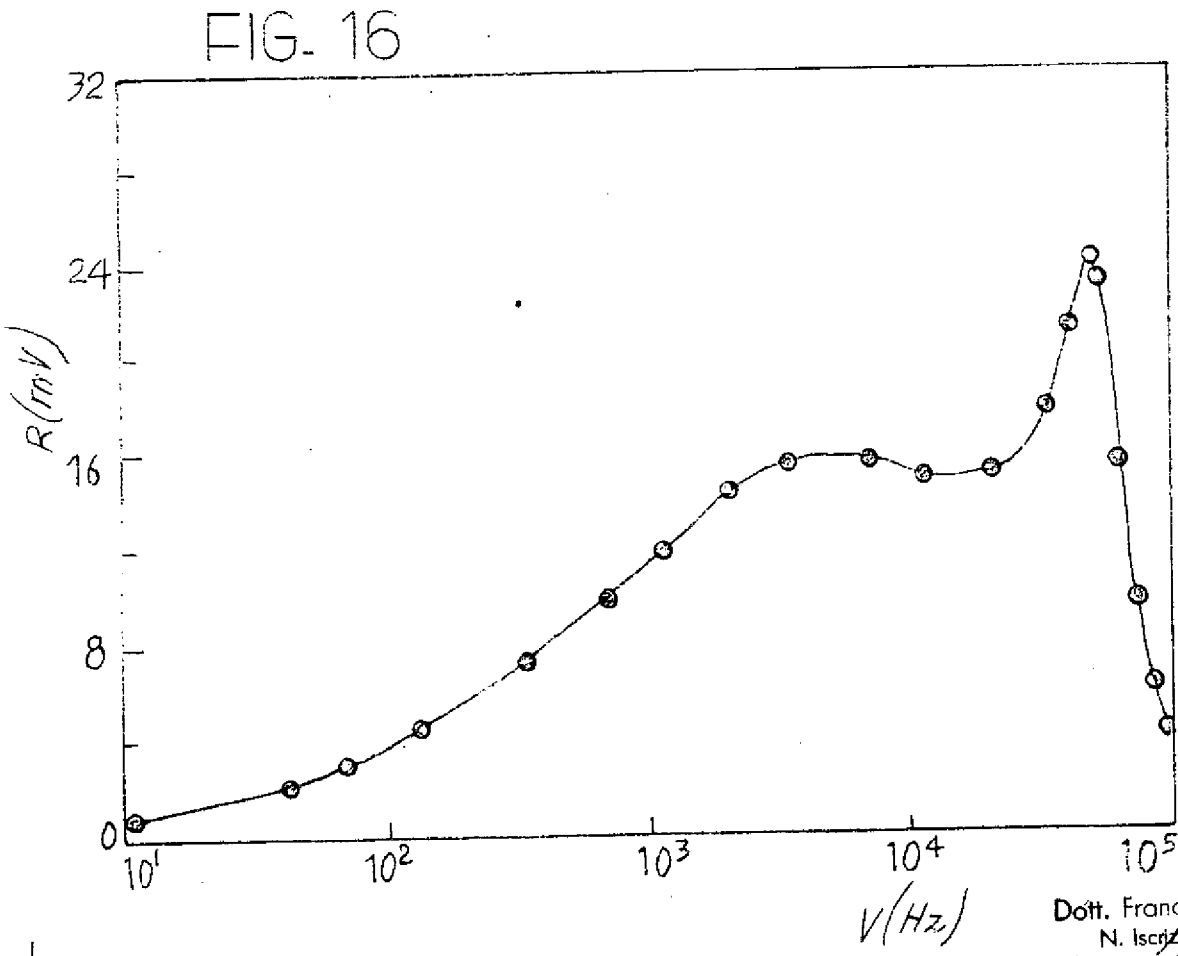
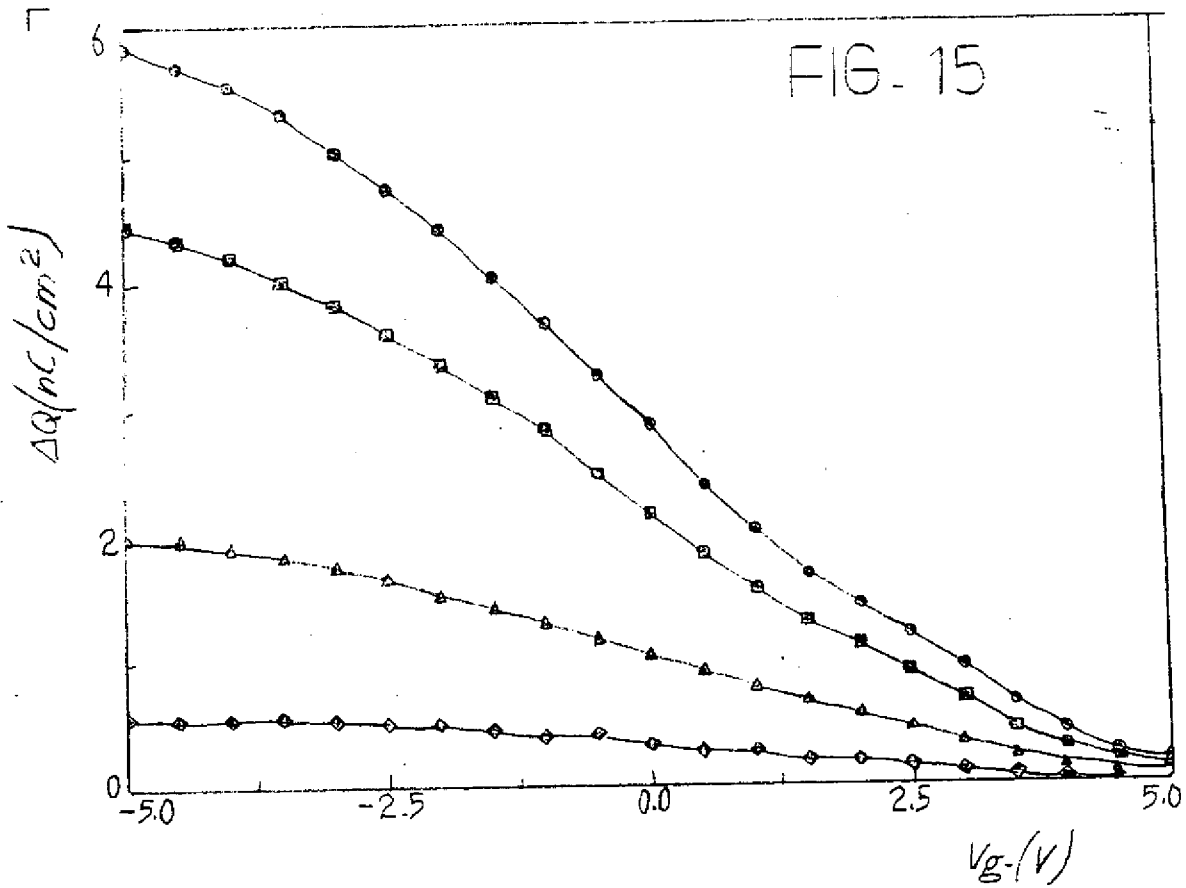


Dott. Francesco SERRA
 N. Iscriz. 4260/90
 (In proprio e per gli altri)

FIG. 14



Dott. Francesco SERRA
N. Iscriz. *[signature]*
(In proprio *[signature]* per gli altri)



Dott. Francesco SERRA
 N. Iscrizione: ABC 490
 (In proprio e per gli altri)

FIG. 18

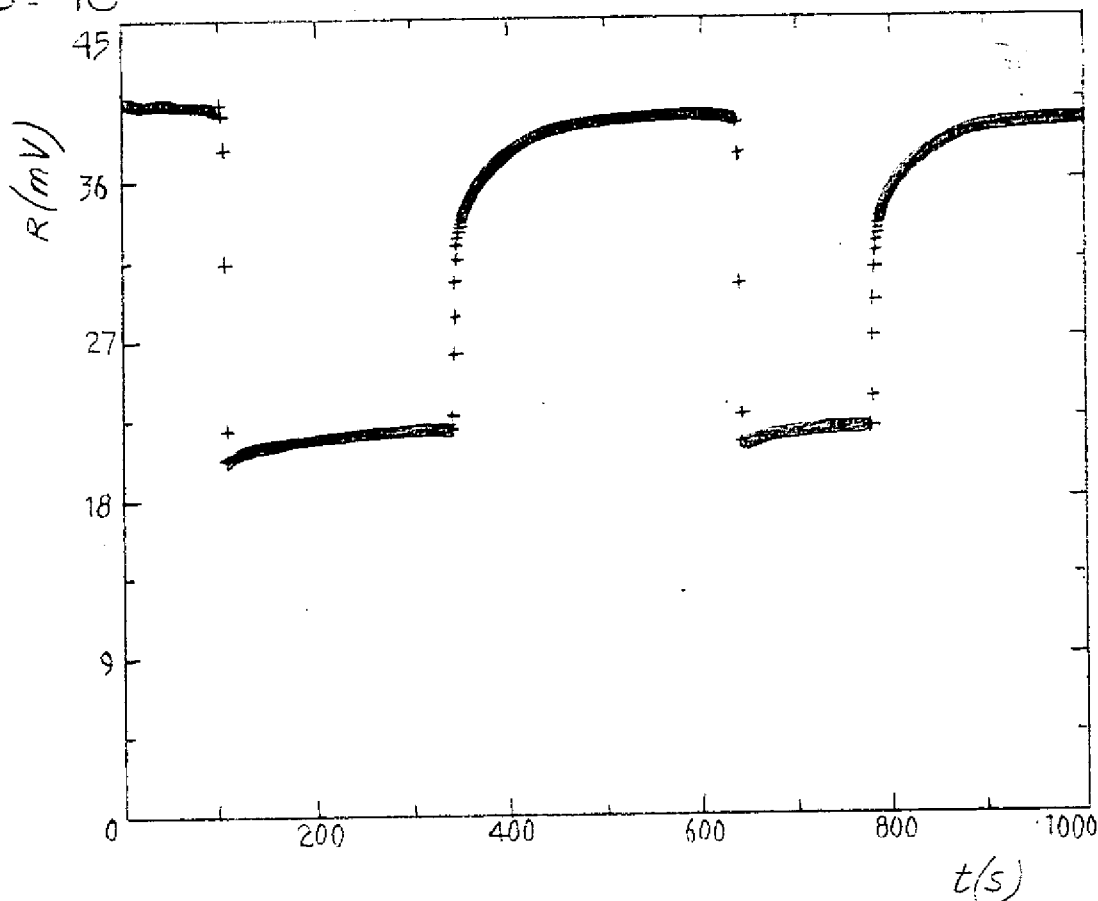
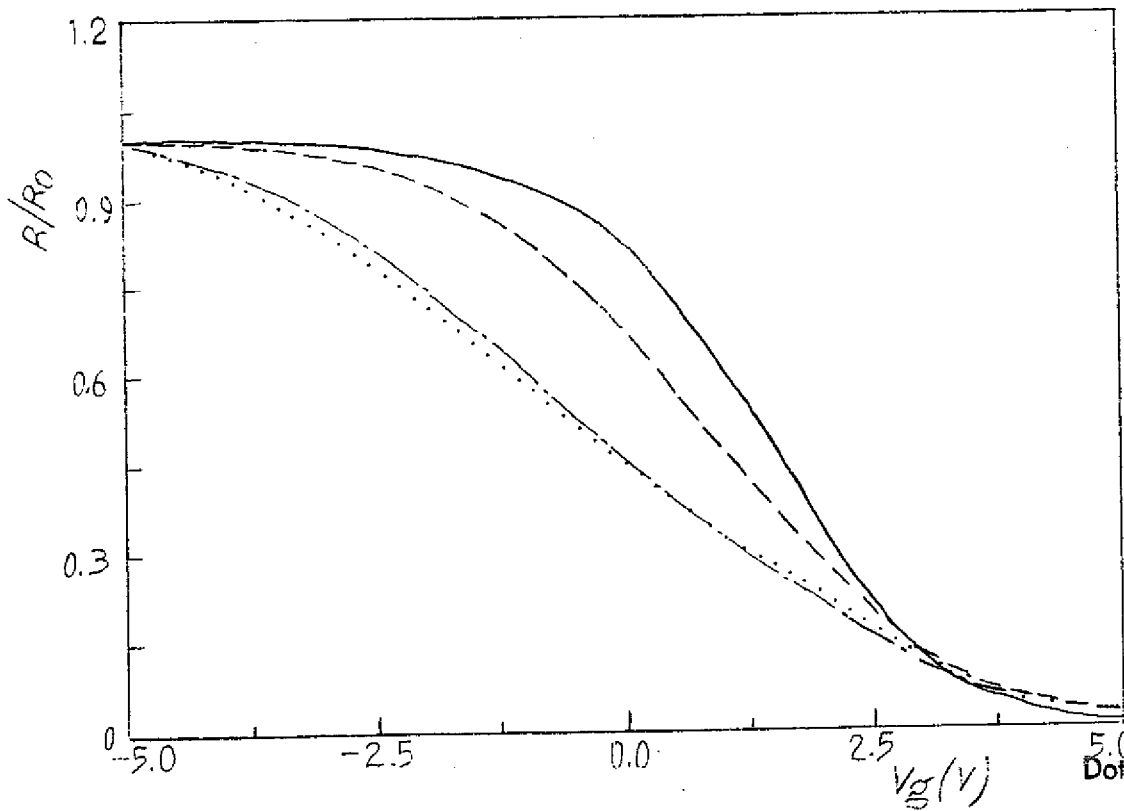


FIG. 17



Dott. Francesco SERRA
N. Iscluz. ABC/50
(in proprio e per gli altri)

Dot. Frings
N. Iscr. 1000
(in proprio, per gli altri)

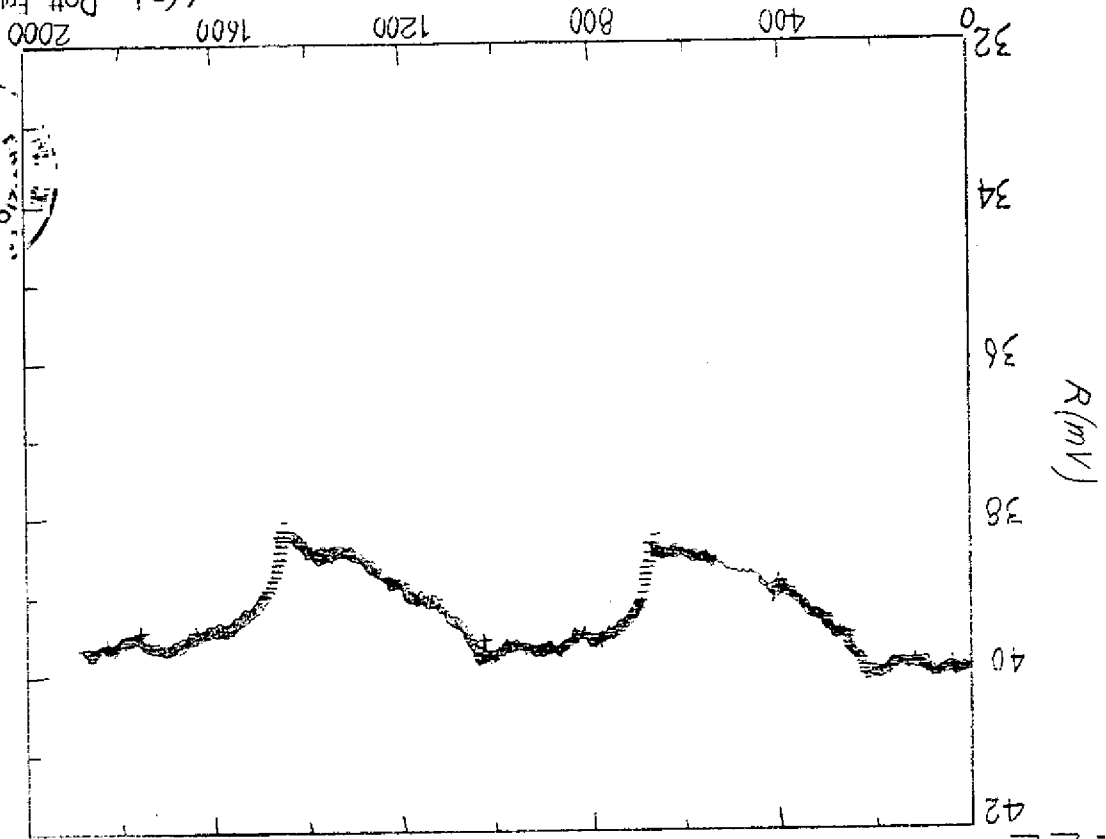


FIG. 22

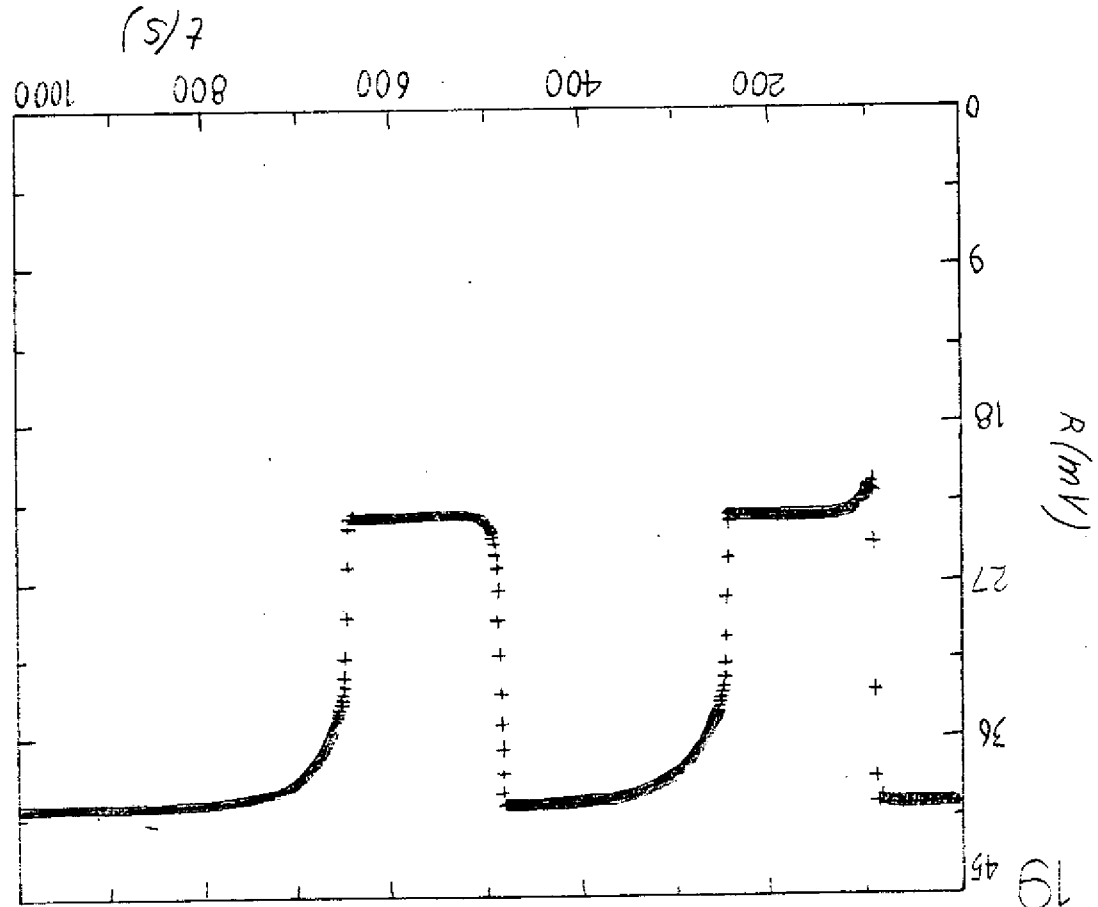


FIG. 19

TO 93A000383

FIG. 20

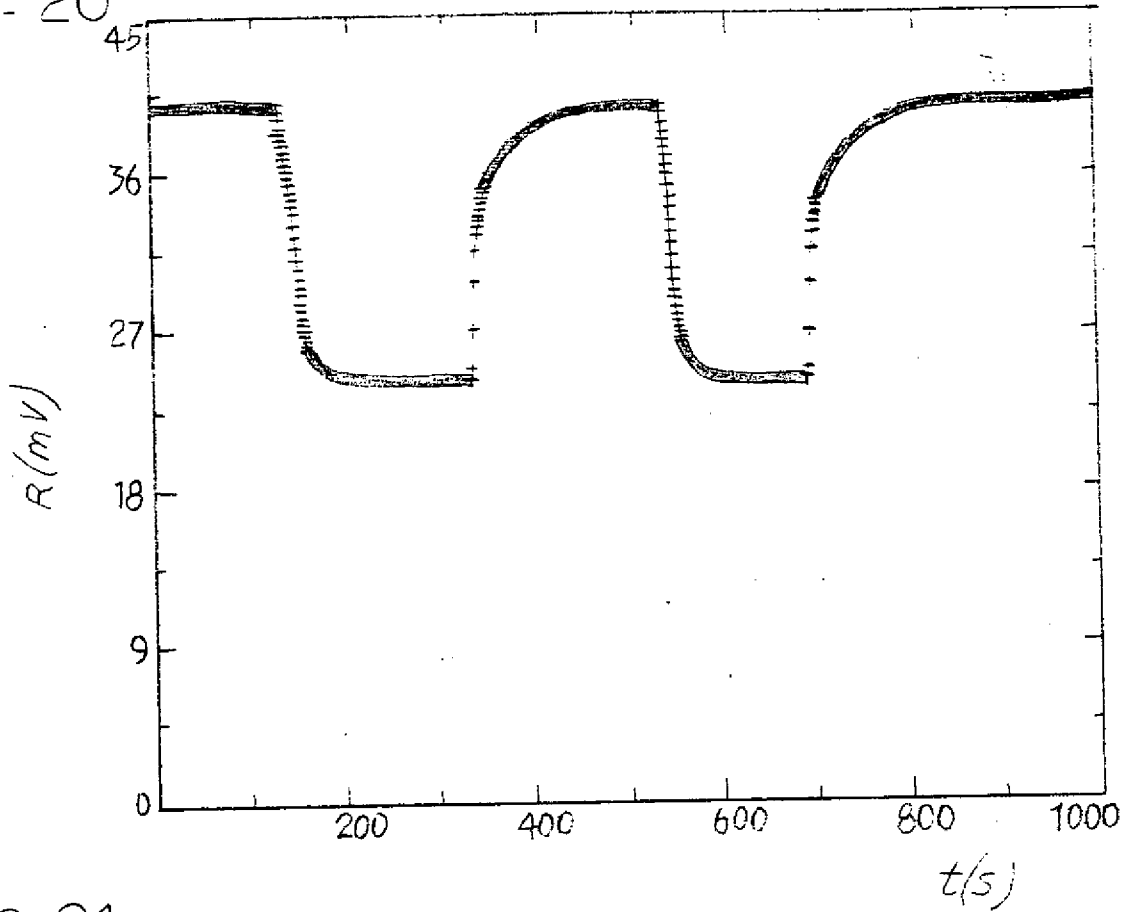
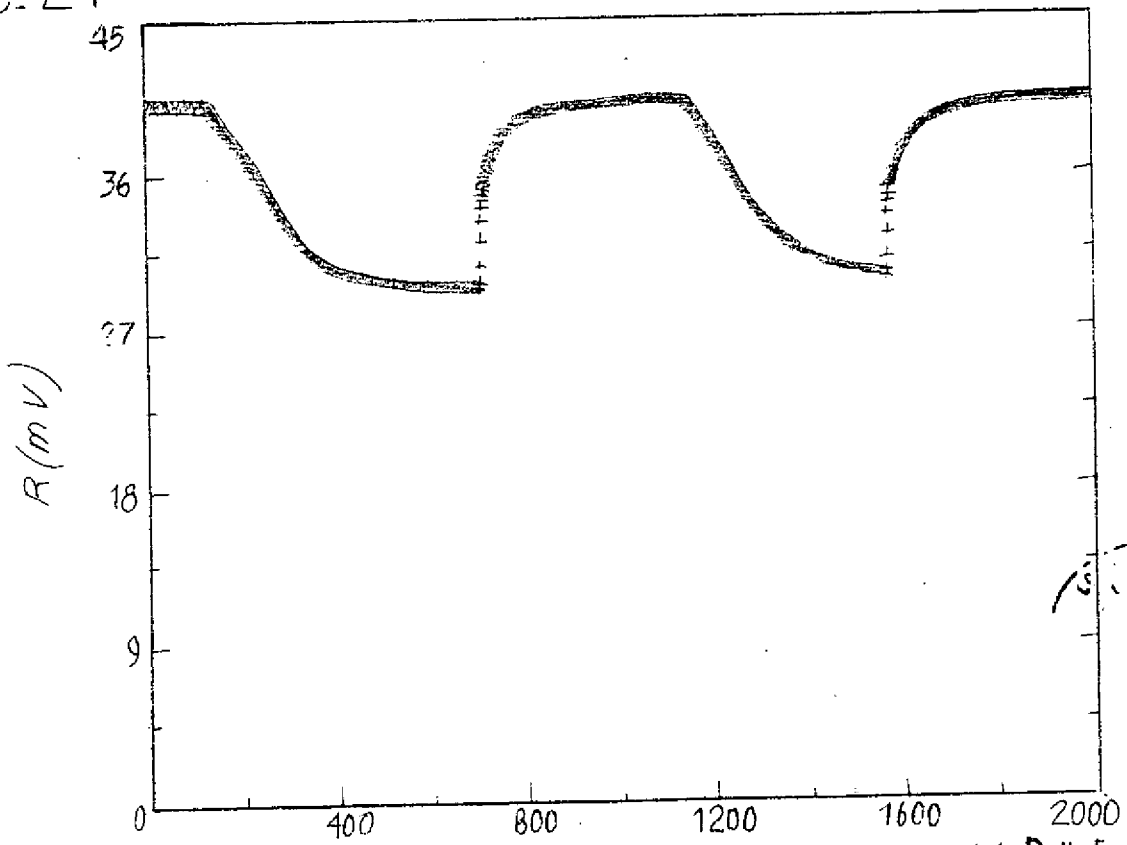


FIG. 21



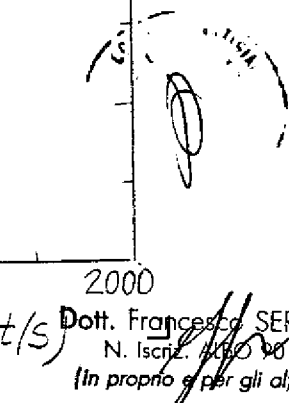
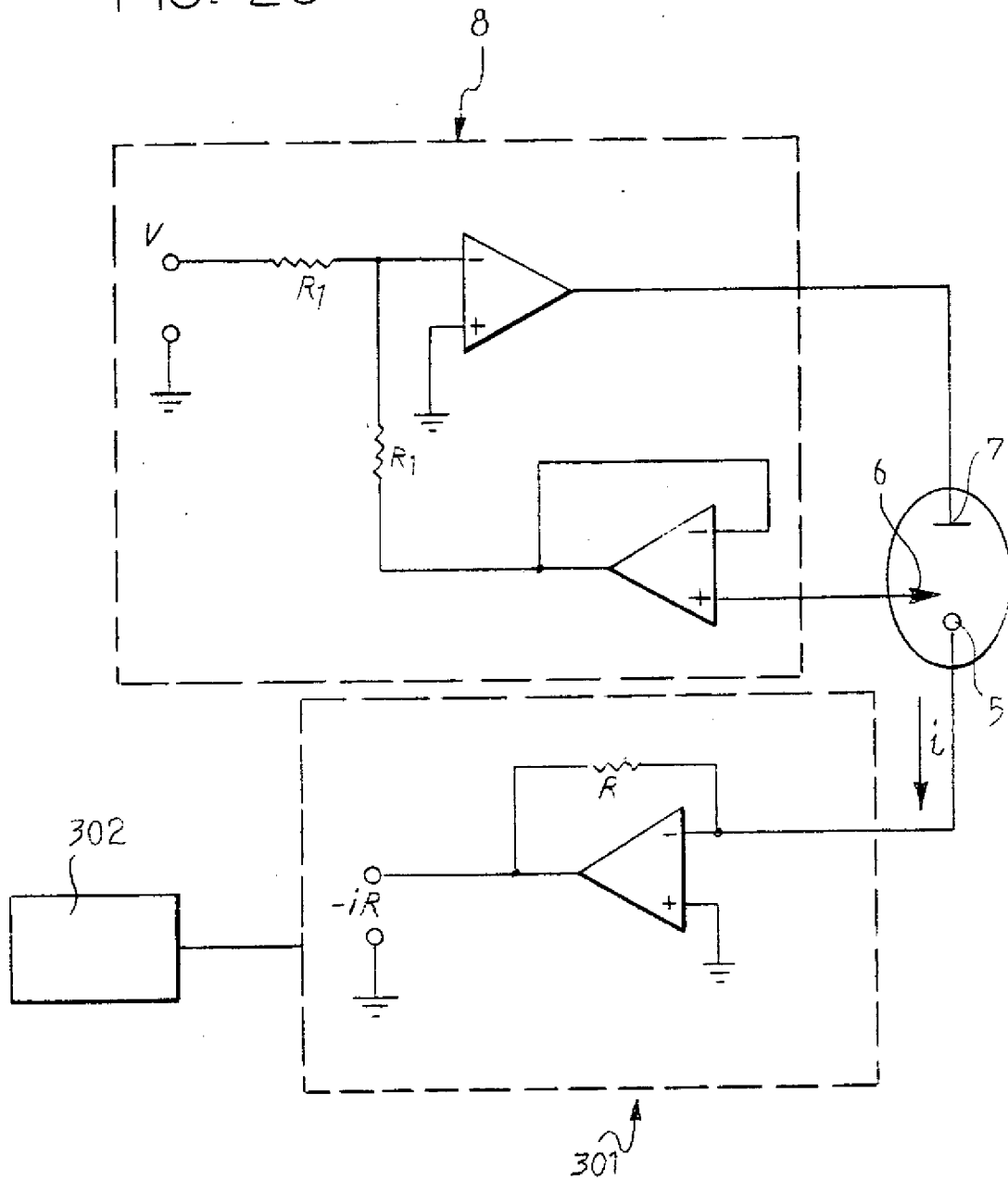

 Dott. Francesco SERRA
 N. Iscriz. 4450/90
 (in proprio e per gli altri)

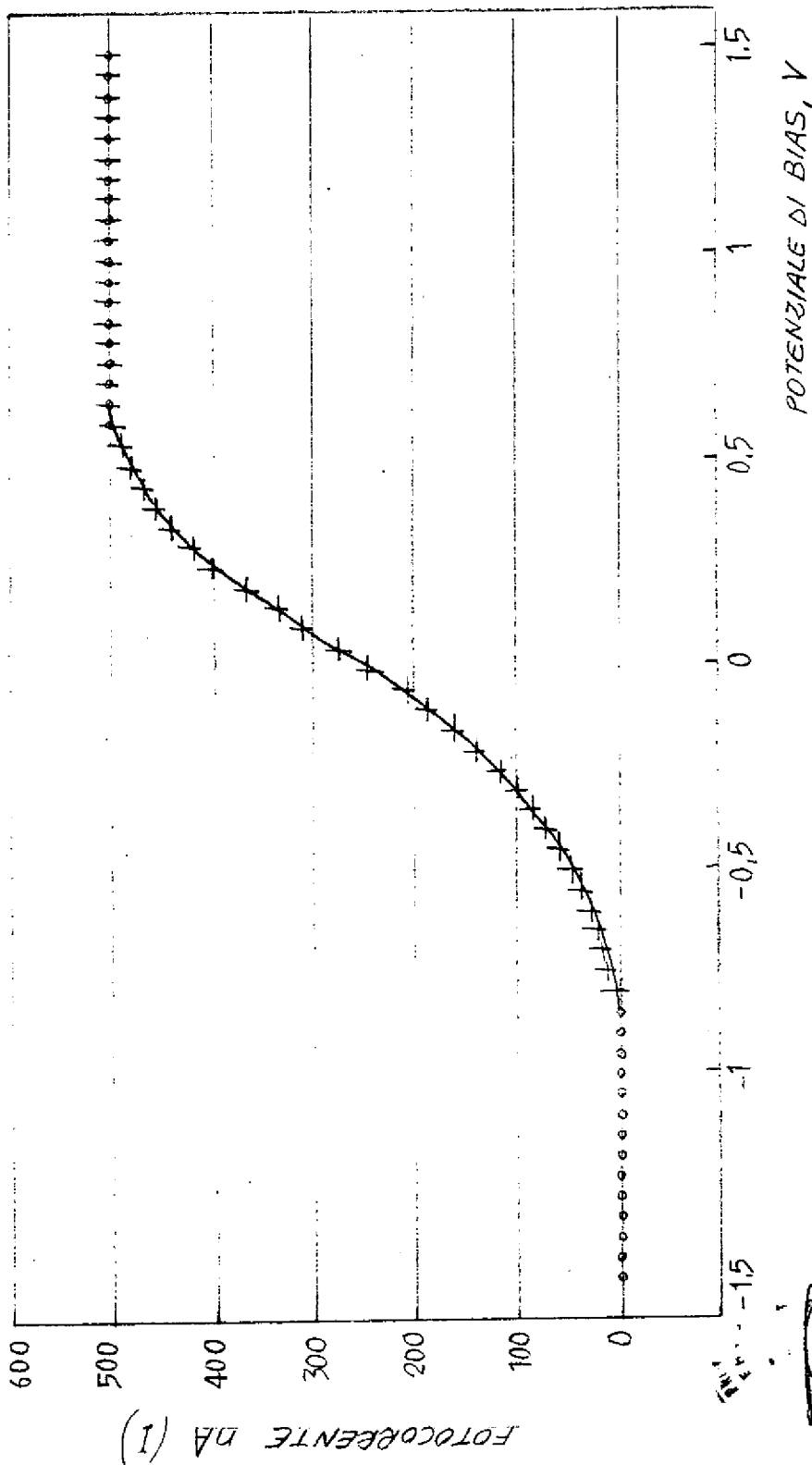
FIG. 23



[Handwritten signature]

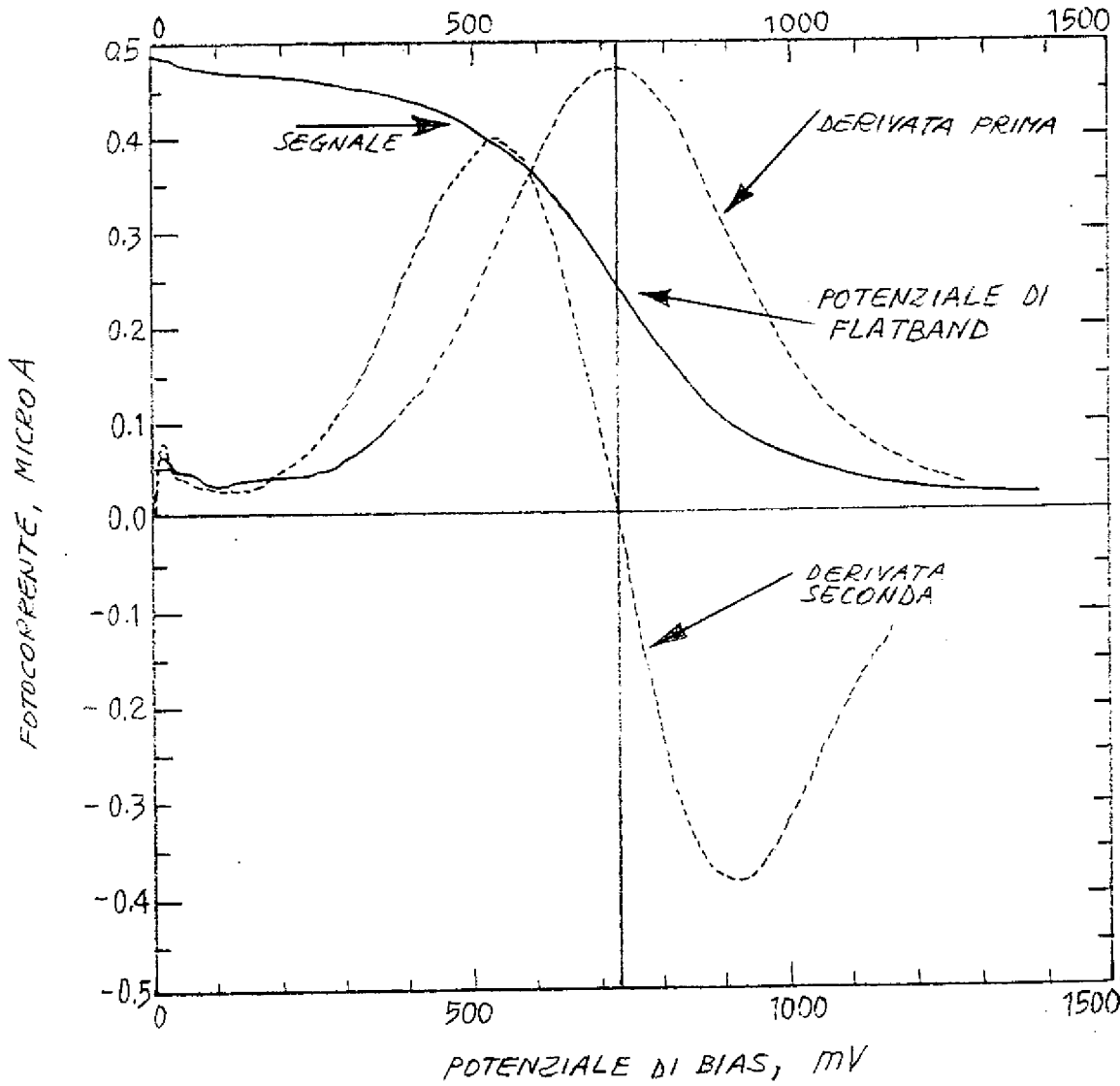
Dott. Francesco SEPPA
 N. Iscriz. 11/12/70
 (in proprio e per gli altri)

FIG. 24



Dott. Francesco SERRA
 N. Isciz. 1970-90
 (in presenza di altri)

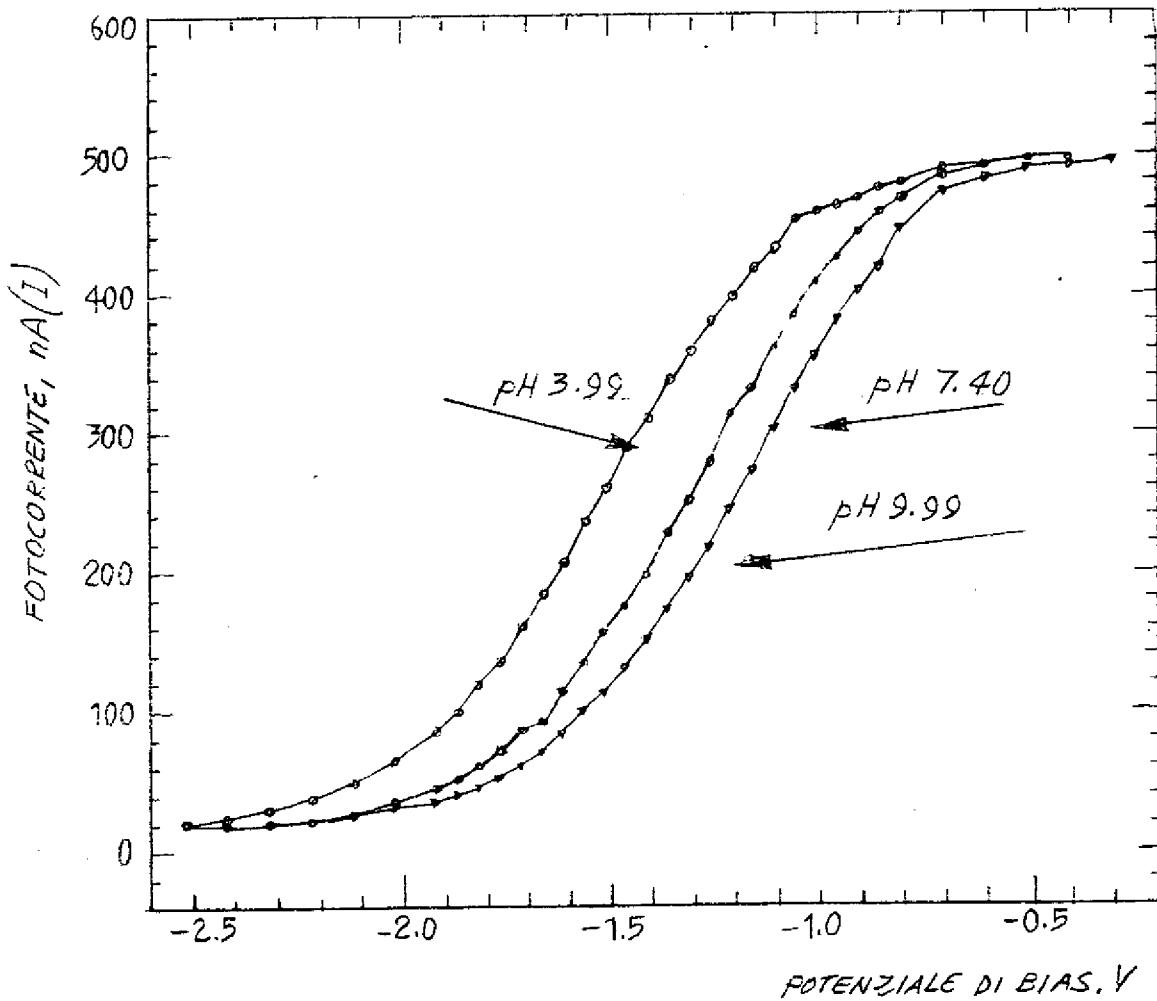
FIG. 25



COPIA
0 UR
MIRIAM

Dott. Francesco BERRA
N. Iscrij
(B. 1900-...)

FIG. 26



[Handwritten signature]

Dott. Francesco SERRA
 N. Iscrizione 7/100/77
 (In proprio per gli atti)
 17/17