



"Benemérita Universidad Autónoma de Puebla"
Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores

Diseño, Modelado y Simulación de un Microsensor de Presión o Vibración Basado en Películas de ZnO

Tesis sometida como requisito para obtener el grado de Doctor en Dispositivos Semiconductores

Presentada por:

Héctor Eduardo Petlascalco Ramírez 219570199

Dirigida por:

Dr. Salvador Alcántara Iniesta
Director

Dra. Blanca Susana Soto Cruz
Co-Director

Dr. Jesús Israel Mejía Silva
Co-Director Externo

©BUAP, 29 de mayo del 2023.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT 666452

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.2 ANTECEDENTES.....	2
1.3 JUSTIFICACIÓN Y PERTINENCIA	5
REFERENCIAS.....	7
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1 ZNO.....	10
2.2 ESPRAY PIRÓLISIS	11
2.3 ZNO DOPADO CON FLÚOR POR LA TÉCNICA (SPU)	13
2.4 FOTOLITOGRAFÍA.....	15
2.5 GRABADO HÚMEDO ANISOTRÓPICO.....	17
2.6 PIEZORESISTIVIDAD.....	18
2.7 PIEZORESISTIVIDAD EN UN CANTILEVER (ESTRUCTURA TRAMPOLÍN)	20
2.8 PIEZORESISTIVIDAD EN UN DIAFRAGMA	24
2.9 SENSIBILIDAD Y ERROR DE NO LINEALIDAD	27
REFERENCIAS.....	29
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE ZNO:F MEDIANTE ESPRAY PIRÓLISIS ULTRASÓNICO (SPU).....	31
3.2 PROCESO TECNOLÓGICO DEL PROTOTIPO MICROSENSOR DE PRESIÓN DE ESTRUCTURA MEMBRANA-DIAFRAGMA Y BASTIDOR EN UN SOLO BLOQUE DE SI.....	31
3.2.1 Mascarillas.....	32
3.2.2 Procedimiento	38
3.3 SIMULACIÓN DEL PROTOTIPO MICROSENSOR DE PRESIÓN.....	44
3.3.1 Estructura mecánica	44
3.3.2 Transductor piezorresistivo “Picture-Frame”	48
3.4 SISTEMA DE MEDICIÓN.....	51
REFERENCIAS.....	55
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1 ESTRUCTURA, RESISTIVIDAD ELÉCTRICA Y ESPESOR DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO: F DEPOSITADAS POR SPU	57
4.2 GRABADO DE PATRONES EN SiO ₂	62
4.3 GRABADO ANISOTRÓPICO DEL SILICIO.....	64
4.4 FABRICACIÓN DE PIEZORRESISTORES “PICTURE-FRAME”.....	66
4.5 TÉCNICA DE “LIFT-OFF” PARA LA FORMACIÓN DE CONTACTOS	67
4.6 RESPUESTA DEL PROTOTIPO SENSOR DE PRESIÓN PIEZORRESISTIVO-TRANSDUCTOR “PICTURE-FRAME”	68
4.7 RESPUESTA DEL SENSOR FREESCALE-MOTOROLA MPX10DP.....	75
4.8 COMPARACIÓN RESPUESTA PROTOTIPO SIMULADO, EXPERIMENTAL, MPX10DP Y POSIBLES APLICACIONES A FUTURO.	78
REFERENCIAS.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL ZNO: (A) SAL DE ROCA, (B) BLENDA DE ZINC CÚBICA Y (C) WURTZITA HEXAGONAL. LAS ESFERAS EN COLOR GRIS REPRESENTAN A LOS ÁTOMOS DE ZN Y LAS DE COLOR NEGRO A LOS ÁTOMOS DE O [2]..... 11

FIGURA 2. SISTEMA ESPRAY PIRÓLISIS 12

FIGURA 3. PROCESO DE LITOGRAFÍA..... 17

FIGURA 4. GRABADO HÚMEDO DE UN DIAFRAGMA EN SILICIO <100>..... 18

FIGURA 5. DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZOS Y DEFORMACIÓN EN UN CANTILEVER..... 22

FIGURA 6. DISEÑOS DE CANTILEVERS CON PIEZORRESISTORES 23

FIGURA 7. CIRCUITO PUENTE DE WHEATSTONE 24

FIGURA 8. (A) PIEZORRESISTORES EN LA PARTE SUPERIOR DEL DIAFRAGMA. (B) COLOCACIÓN DE PIEZORRESISTORES Y DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZO EN LA SUPERFICIE DEL DIAFRAGMA..... 27

FIGURA 9. DIMENSIONES DE LA ESTRUCTURA MEMBRANA-DIAFRAGMA CUADRADA 32

FIGURA 10. (A) MEMBRANA CARA FRONTAL 1A, (B) DIAFRAGMA CARA POSTERIOR 1B 33

FIGURA 11. PIEZORRESISTORES “PICTURE-FRAME” 33

FIGURA 12. CONTACTOS METÁLICOS..... 34

FIGURA 13. MARCAS DE ALINEACIÓN EN FORMA DE CRUZ DE LAS MASCARILLAS..... 35

FIGURA 14. MARCAS DE ALINEACIÓN INDIVIDUALES PARA LOS DADOS..... 35

FIGURA 15. MECANISMO DE ALINEACIÓN SIMULTÁNEO POR AMBAS CARAS; (A) VISTA SUPERIOR; (B) VISTA LATERAL .. 36

FIGURA 16. CAMPOS MONOCROMÁTICOS DE LAS MASCARILLAS DE LITOGRAFÍA 37

FIGURA 17. DIAGRAMA GENERAL DE LAS MASCARILLAS DEL PROTOTIPO SENSOR DE PRESIÓN..... 37

FIGURA 18. OBLEA DE Si <100> OXIDADA POR AMBAS CARAS..... 38

FIGURA 19. FOTOLITOGRAFÍA 1. DEFINICIÓN DE VENTANAS DE CONTROL DE ESPESOR, MEMBRANA-DIAFRAGMA Y PISTAS DE SEPARACIÓN POR AMBAS CARAS DEL SUSTRATO 39

FIGURA 20. GRABADO DEL DIÓXIDO DE SILICIO CON DISOLUCIÓN BUFFER..... 40

FIGURA 21. MICROMAQUINADO EN ESPESOR DE 50 μm DEL Si EN AMBAS CARAS PARA LAS MARCAS DE CONTROL DEL ESPESOR DE LA MEMBRANA, PISTAS DE SEPARACIÓN DE DADOS Y DIAFRAGMA EN CARA POSTERIOR..... 41

FIGURA 22. TASA DE GRABADO DEL SILICIO <100> EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE KOH [3, 4]. 41

FIGURA 23. PIEZORRESISTORES “PICTURE FRAME” DE ZNO:F LITOGRAFADOS EN LA CARA FRONTAL DEL SUSTRATO. 42

FIGURA 24. CONTACTOS DE Au OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE METAL “LIFT-OFF” EN LA CARA FRONTAL DEL SUSTRATO 43

FIGURA 25. MICROMAQUINADO PROFUNDO PARA LA FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA MEMBRANA-DIAFRAGMA. 44

FIGURA 26. MODELO DE LA MEMBRANA CUADRADA DE SiO₂/Si DE LADO (2a = 4052 μm) Y ESPESOR TOTAL (htotal = hSi + hSiO₂ = 50 μm)..... 45

FIGURA 27. PERFIL DE DEFLEXIÓN EN EL CENTRO DE LA MEMBRANA 46

FIGURA 28. PERFIL DE ESFUERZO MECÁNICO EN LA MEMBRANA 47

FIGURA 29. VISTA SUPERIOR DEL SENSOR DE PRESIÓN PIEZORRESISTIVO: (A) PUENTE DE WHEATSTONE FORMADO POR CUATRO RESISTENCIAS DISTRIBUIDAS EN LOS CENTROS DE LOS BORDES DE LA MEMBRANA, (B) PIEZORRESISTOR “PICTURE-FRAME” COLOCADO EN EL CENTRO DE UN BORDE DE LA MEMBRANA..... 50

FIGURA 30. GEOMETRÍA DE LA ESTRUCTURA DE UNA MEMBRANA CUADRADA CON UN TRANSDUCTOR “PICTURE-FRAME” LOCALIZADO EN UN CENTRO DEL BORDE..... 51

FIGURA 31. (A) MUESTRAS DEL PROTOTIPO ADHERIDAS CON SILICONA A LA BASE ATORNILLABLE DE LA CÁMARA DE VACÍO (B) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL BANCO DE PRUEBAS DEL PROTOTIPO SENSOR DE PRESIÓN	52
FIGURA 32. DIAGRAMA NEUMÁTICO PARA LA MEDICIÓN Y APLICACIÓN DE PRESIÓN EN EL PROTOTIPO SENSOR DE PRESIÓN 53	
FIGURA 33. MONTAJE DEL DADO PROTOTIPO SENSOR EN LA ESTACIÓN DE PRUEBAS	54
FIGURA 34. CIRCUITO ELÉCTRICO PARA LA MEDICIÓN DE SALIDA DE VOLTAJE DEL PROTOTIPO SENSOR.....	54
FIGURA 35. ESTACIÓN DE PRUEBA PARA LA MEDICIÓN DE LA RESPUESTA DEL PROTOTIPO SENSOR DE PRESIÓN.....	54
FIGURA 36. ESPESORES Y RESISTIVIDADES DE LAS PELÍCULAS DE ZNO:F OBTENIDAS POR SPU.....	58
FIGURA 37. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO:F DEPOSITADAS MEDIANTE SPU 59	
FIGURA 38. ESFUERZO Y ÁNGULO DE DIFRACCIÓN DE LA ORIENTACIÓN (002) DE LAS PELÍCULAS DE ZNO:F.....	61
FIGURA 39. GRABADO CON SOLUCIÓN BUFFER HF DEL SiO ₂ PARA LA TRANSFERENCIA DE PATRONES DIAFRAGMA, PISTAS Y MARCA DE CONTROL DE ESPESOR.....	64
FIGURA 40. MICRO MAQUINADO PRELIMINAR DE 50 μM EN AMBAS CARAS DEL SUSTRATO.....	65
FIGURA 41. MICRO MAQUINADO PROFUNDO DE 230 μM EN CARA POSTERIOR DEL SUSTRATO DE SILICIO.	66
FIGURA 42. TRANSDUCTORES PIEZORRESISTIVOS DE ZNO:F GRABADO EN LA CARA FRONTAL DEL SUSTRATO	67
FIGURA 43. (A) DEPÓSITO DE AU POR SPUTTERING SOBRE LA RESINA CON PATRÓN FOTOLITOGRAFADO, (B) PATRÓN DE CONTACTOS Y PISTAS OBTENIDO TRAS LA REMOCIÓN DE LA FOTORESINA.....	67
FIGURA 44. RESPUESTA DEL PROTOTIPO SENSOR A LA APLICACIÓN DE PRESIÓN INCREMENTAL DE 0 A 44 KPA.....	69
FIGURA 45. RESPUESTA DEL PROTOTIPO SENSOR A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 16 KPA	70
FIGURA 46. RESPUESTA DEL PROTOTIPO SENSOR A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 23.5 KPA	71
FIGURA 47. RESPUESTA DEL PROTOTIPO SENSOR A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 34 KPA	71
FIGURA 48. RESPUESTA DEL PROTOTIPO SENSOR A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 44 KPA	72
FIGURA 49. SENSIBILIDAD VERSUS PRESIÓN	73
FIGURA 50. TIEMPO DE RESPUESTA Y RECUPERACIÓN DEL PROTOTIPO AL APLICAR Y LIBERAR UNA PRESIÓN DE 23.5 KPA EN LA ESTRUCTURA MEMBRANA	74
FIGURA 51. TIEMPO DE RESPUESTA Y RECUPERACIÓN DEL PROTOTIPO AL APLICAR Y LIBERAR UNA PRESIÓN DE 34 KPA EN LA ESTRUCTURA MEMBRANA	74
FIGURA 52. SENSOR DE PRESIÓN MOTOROLA-FREESCALE MPX10DP.....	75
FIGURA 53. RESPUESTA DEL SENSOR MPX10DP A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 2.4 KPA.....	76
FIGURA 54. RESPUESTA DEL SENSOR MPX10DP A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 5.4 KPA.....	77
FIGURA 55. RESPUESTA DEL SENSOR MPX10DP A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 7 KPA.....	77
FIGURA 56. RESPUESTA DEL SENSOR MPX10DP A LA APLICACIÓN DE UNA PRESIÓN DE 10 KPA.....	78
FIGURA 57. ESFUERZO A LO LARGO DE LOS PIEZORRESISTORES	81
FIGURA 58. CAMBIO DE RESISTENCIA A LO LARGO DE LOS PIEZORRESISTORES	82
FIGURA 59. (A) SALIDA DE VOLTAJE DEL PROTOTIPO EXPERIMENTAL-SIMULADO Y SENSOR MPX10DP; (B) NO LINEALIDAD DEL PROTOTIPO EXPERIMENTAL-SIMULADO Y EL SENSOR MPX10DP.....	83

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ZINC CON ESTRUCTURA WURTZITA A 300K.....	10
TABLA 2. DIMENSIONES DE LOS PIEZORRESISTORES.....	34
TABLA 3. DENSIDAD, MÓDULO DE YOUNG Y RELACIÓN DE POISSON DE SI Y SiO ₂ [5-7].....	45
TABLA 4. PARÁMETROS DE RED Y COEFICIENTES DE TEXTURA DE PELÍCULAS DE ZNO:F.....	60
TABLA 5. PARÁMETROS EMPLEADOS PARA LA SIMULACIÓN EN COMSOL.....	79

Agradecimientos:

A mis directores de tesis, el Dr. Salvador Alcántara Iniesta y la Dra. Blanca Susana Soto Cruz, por brindarme esta maravillosa oportunidad, su trato tan humano, acertada orientación, apoyo y valioso conocimiento en el campo de la micro tecnología y micro fabricación. De verdad muchas gracias por haber formado parte del sueño de un simple estudiante de la vida.

A la Dra. Maribel García Miranda cuya bondad, dedicación y apoyo formaron parte fundamental en este trabajo. Muchas gracias estoy seguro que esto no es un adiós...

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el soporte brindado para la realización de este proyecto por medio de la beca Núm. 666452.

A mi abuelita María Felix Cuatlapantzi y a mi madre Martha Elena Ramírez que me continúan enseñando que todo trabajo duro, sacrificio y perseverancia son el camino más correcto, satisfactorio y motivante que nos puede ofrecer esta vida. Gracias por ser mi fuerza.

1. INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo de la electrónica ha dado lugar a la aparición de nuevos microprocesadores cada vez más potentes y baratos para el tratamiento de señales y procesamiento de información, permitiendo innovar una multitud de aplicaciones industriales y de consumo doméstico para distintos campos como: la automatización de procesos, robótica, control medio-ambiental, vehículos terrestres o espaciales, biomedicina, entre otros. Sin embargo, estos requieren de dispositivos sensores para poder interactuar y recopilar datos del entorno. Por consecuencia, los sensores electromecánicos en específico los empleados para la medición de presión han experimentado a la par un acelerado progreso, debido a su adecuada adaptabilidad, causando que centros de investigación y compañías industriales busquen mejorar continuamente las prestaciones a través de la propuesta de nuevos diseños y procesos.

Dentro del amplio campo de tecnologías de sensores, se encuentran los denominados “MEMS” los cuales son sistemas electromecánicos desarrollados con tecnología de microfabricación planar, cuyas altas prestaciones, bajos costos (ocasionados por la fabricación en lote o batch) y reducido tamaño, permiten la integración de circuitos de tratamiento de señal en el mismo chip. Los componentes básicos que los conforman son derivados de la microelectrónica de circuitos integrados (CI) desarrollada para los CMOS [1], y diversas técnicas de micromaquinado de materiales (silicio, óxidos, nitruros, vidrios, polímeros, materiales orgánicos, compuestos de las familias III-IV y metales) para la formación de microestructuras tridimensionales [2-4].

Debido a lo anterior, el trabajo de tesis hizo uso de las técnicas de fotolitografía, depósito de películas delgadas por spray pirólisis ultrasónico (SPU) y micromaquinado anisotrópico con KOH para el desarrollo de un prototipo sensor de presión construido en un solo bloque, permitiendo que los sistemas eléctrico y mecánico interactúen en conjunto [5], cuyo desempeño experimental será comparado frente al ideal a través de herramientas analíticas de simulación. Por lo que, este trabajo se centra en el diseño, simulación y construcción de un prototipo microsensado de presión basado en películas de ZnO:F como elemento sensitivo piezorresistivo.

1.1 Objetivos

Objetivo general

- Diseñar, simular y construir un prototipo microsensar de presión basado en películas de ZnO:F, depositadas por espray pirólisis ultrasónico, como elemento sensitivo sobre una estructura membrana-diafragma de silicio.

Objetivos específicos

- Diseñar el proceso tecnológico
- Simular el prototipo mediante software FEM COMSOL Multiphysics para la obtención de los parámetros de sensibilidad y linealidad ideales.
- Modelar los patrones de las mascarillas en software AutoCAD para los procesos de litografía.
- Depositar ZnO:F por el método de espray pirólisis ultrasónico para la obtención de películas delgadas.
- Desarrollar la formación del piezorresistor de ZnO:F y ventana diafragma a través de litografía.
- Construir la microestructura membrana-diafragma de silicio vía micromaquinado anisotrópico.
- Caracterizar la respuesta eléctrica del prototipo sensor de presión

1.2 Antecedentes

Los sensores de presión piezorresistivos con tecnología microelectromecánica (MEMS) son actualmente los sensores más utilizados en aplicaciones comerciales e industriales. Estos poseen ventajas considerables sobre otros como: alta sensibilidad, bajo error de no linealidad, menor costo, alta eficiencia y tamaño reducido [6,7]. Por lo cual, una gran variedad de aplicaciones ha surgido para dispositivos biomédicos [8], micro-nano manipulaciones [9,10], automóviles [11], tecnología aeroespacial [12], robótica [13], entre otras.

Los elementos de importancia en un sensor de presión piezorresistivo son los transductores resistivos, los cuales comúnmente son ubicados en la parte superior de la estructura membrana-diafragma con mayor tensión mecánica para maximizar la sensibilidad del efecto piezorresistivo [14], sin embargo, otro factor de consideración para la mejora de la

linealidad y sensibilidad es la elección y optimización de dicha estructura, siendo entonces reportadas diversas investigaciones centradas en esta etapa de desarrollo. Por ejemplo, el diafragma cuadrado con una protuberancia central rectangular fue estudiado por Sandmaier y Kuhl, sin embargo, la sensibilidad del sensor estaba por debajo de 17.5 mV/kPa [15]; Otro sensor con la estructura de viga transversal colocada en la membrana fue introducido por Tian et al., los resultados experimentales mostraron que el error de no linealidad fue aceptable, siendo este de 0.09% a escala completa, mientras que la sensibilidad fue bastante baja teniendo un valor de 7.018 mV/kPa [16,17]; Sumados a lo anterior otro trabajo introducido por Yu et al., combinó una estructura de viga con una isla, mostrando una sensibilidad de 17.795 $\mu\text{V/V/Pa}$ sin embargo, tenía un gran error de linealidad en un chip demasiado grande [18,19]; Mientras tanto, Huang y Zhang, propusieron una estructura que presenta penínsulas en la membrana plana, sin embargo, la sensibilidad de este sensor fue bastante baja, siendo de 18.4 mV/kPa, para la presión de medición de 5 kPa [20]; A su vez Xu et al., diseñaron una isla de península combinada con una estructura de diafragma con una sensibilidad de 0.066 mV/V/Pa y una no linealidad de 0.33%, sin embargo, el tamaño del diafragma era de $3500 \times 3500 \mu\text{m}^2$ [21]; Por su parte Meng y Zhao desarrollaron una estructura de doble isla, el sensor mostró una sensibilidad de 17.339 $\mu\text{V/V/Pa}$ y una no linealidad de 2.559%; sin embargo, las dimensiones del sensor fueron $7000 \times 7000 \mu\text{m}^2$ [22]. Publicaciones más recientes como la de Guan et al., introdujeron un sensor de presión con un diafragma el cual mostró una sensibilidad de 23.6 mV/kPa y una no linealidad de 0.18% [23]. Otra propuesta actual desarrollada fue la de Tran et al., donde una nueva estructura basada en una combinación de una viga transversal, una membrana y una península mostró tener una sensibilidad de 25.7 mV/kPa para mediciones en el rango de 0–5 kPa [24]; A su vez Li et al., introdujeron un microsensado de presión de chip de tamaño grande de $3600 \times 3600 \mu\text{m}^2$ que incorpora una membrana de cuatro estrías combinada con un cantilever para medir presiones bajas con una alta sensibilidad de 30.9 mV/V/psi y no linealidad de 0.21% [25]. Contemporáneo a estos Yu y Huang reportaron una membrana de silicio que fue parcialmente grabada para formar una viga cruzada en su parte superior para concentrar la tensión con una sensibilidad obtenida de 0.328 mV/kPa y dimensiones de membrana de $900 \times 900 \mu\text{m}^2$ [26].

Si bien en estos trabajos, se han recomendado muchas estructuras de diafragma, la no linealidad y sensibilidad, siguen siendo factores de estudio por lo que en este trabajo se propone la construcción de una estructura cuadrada membrana-diafragma de Si/SiO₂ sobre la cual se deposita y modela un patrón piezorresistivo en configuración de puente de Wheatstone (con forma de marco de retrato - “Picture-Frame”) de una película de ZnO dopado con flúor mediante SPU y procesos de litografía así como también el desarrollo de un modelo del prototipo sensor de presión en software FEM COMSOL Multiphysics permitiendo la comparación del comportamiento ideal versus la respuesta obtenida por el prototipo.

Por otra parte, en cuanto a la piezoresistividad del óxido de zinc, Wellington y Leal depositaron películas delgadas de ZnO mediante pulverización catódica de magnetrón reactivo con RF sobre sustratos silicio tipo p (100), empleando fotolitografía para la formación de los piezorresistores, así como, técnica de cuatro puntas y método de “cantilever beam” para su caracterización. La resistividad de las películas fue alrededor de

los $0.072 \Omega \cdot \text{cm}$. Los patrones de difracción de rayos-X mostraron, una intensidad de pico bien definida en $2\theta = 34.6^\circ$ correspondiente a la orientación (002) del ZnO y otra muy disminuida en 25.3° de silicato de zinc, indicando una mayor cristalinidad en fase wurtzita. La resistencia de las películas cambio en función de la masa aplicada teniendo un factor sensor (relación del cambio relativo en la resistencia eléctrica a la deformación mecánica) de 2.6 a la deformación. Por otra parte, el módulo elástico obtenido mediante nanoindentación fue de 156 GPa. Además de esto el coeficiente de resistencia a la temperatura (TCR) se mantuvo constante hasta los 525 K. Por lo cual los autores consideraron al ZnO como un material alternativo para la realización de dispositivos piezorresistivos debido a su estabilidad térmica, similar a la del SiC, facilidad de síntesis y parámetros de depósito bien controlados [27].

En otro trabajo desarrollado por Cardoso y Leal se reportó el empleo de co-pulverización catódica de magnetrón de dc para crecer películas de ZnO dopadas con Al (AZO) sobre Si tipo p (100); la microestructura y composición química de éstas fue caracterizada por difracción de rayos-X y Rutherford backscattering spectrometry indicando presencia de aluminio, zinc y oxígeno en las películas; con un patrón intenso a los 34.4° correspondiente a ZnO (002-fase wurtzita); la técnica de cuatro puntas mostró una reducción gradual de la resistividad a medida que se aumentaba la potencia aplicada alcanzando un valor mínimo de $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; observando una linealidad en la variación de resistencia para diferentes fuerzas aplicadas [28].

Sumado a esto, Ferreira y Silva informaron sobre la preparación y caracterización de óxido de zinc dopado con plata nanoestructurada (Ag) en zigzag para mejorar la respuesta piezorresistiva en aplicaciones de sensores de presión. Las películas delgadas de ZnO/Ag fueron realizadas por GLAD (Glancing Angle Deposition) a partir de un blanco de zinc metálico (Zn) DC pulverizado en atmósfera de Ar + O₂. El blanco se configuró con diferentes cantidades de gránulos de Ag, distribuidos simétricamente a lo largo del área de erosión preferencial, mostrando que el aumento de contenido de Ag de 0 a 36 en porcentaje atómico (at. %) en el sistema ZnO/Ag, conduce a una disminución de la resistividad eléctrica de $2.95 \Omega \cdot \text{cm}$ a $1.52 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, cambiando la estructura de las películas delgadas de un crecimiento preferencial de una estructura hexagonal con patrones de difracción dominantes de ZnO (002) y ZnO (101), a una estructura de Ag-cúbica, como lo demuestran los patrones de difracción (111), (200) y (220). Los valores del factor sensor variaron entre 19 y 122 para deformaciones bajas y altas respectivamente, mostrando una fuerte contribución tanto de Ag como de la nanoestructura en zigzag a la sensibilidad piezorresistiva de las películas, en particular para concentraciones de Ag inferiores al 30 por ciento atómico (at. %) [29].

Finalmente, otro trabajo reportado fue el de Inomata y Toan en donde evaluaron la propiedad piezorresistiva de una película de ZnO dopada con aluminio utilizando una estructura cantilever de silicio microfabricado. El depósito fue mediante ALD (Atomic Layer Deposition) con un dopaje de 5% de Al a una temperatura de 200 °C; La resistividad del AZO no presentó cambios lineales con la concentración del dopante (Al); El esfuerzo mecánico del ZnO se estimó a través de análisis FEM en COMSOL; Las mediciones I-V del AZO se realizaron con una fuente medidora (modelo 2410, Keithley, Cleveland);

mediante el método de dos puntas en donde la estructura en trampolín (viga en voladizo) fue desviada a través de un manipulador hidráulico tridimensional (MMO-203), lo anterior mostró la existencia de cambios de resistencia en función de la fuerza aplicada; El valor del factor sensor del ZnO dopado al 5% fue de 8.5 siendo más bajo que el de otros materiales semiconductores y similar al de los materiales metálicos, en donde de acuerdo con los autores generalmente éste es menos cristalino que el ZnO depositado por otros métodos como: pulverización catódica, pulsado con láser y recocido, sin embargo, los autores esperan que el AZO sea utilizado con éxito en nano dispositivos [30].

1.3 Justificación y pertinencia

El ZnO es un semiconductor que presenta interesantes características como adecuada estabilidad química y térmica, amplia banda prohibida de transición directa, estructura cristalográfica naturalmente bien definida (wurtzita con orientación preferencial (002)), alta transparencia, no es peligroso para el medio ambiente, además de ser compatible con las técnicas de microfabricación convencionales, el cual puede ser depositado por física de vapor (PVD), RF magnetron sputtering, capas atómicas (ALD), entre otros, Sin embargo, dichos procesos requieren hacer uso de equipo especializado de alto costo además de estrictas condiciones de entorno para lograr resultados adecuados; contrario a éstos, el método de spray pirólisis ultrasónico ofrece beneficios debido a que es un procesamiento más sencillo y flexible el cual tiene como virtud la posibilidad de variar distintos parámetros durante el proceso obteniendo resultados notables en atmósfera abierta.

Por otra parte, diversos trabajos relacionados con las propiedades piezorresistivas en materiales como SiC y diamante han sido reportados, en contraste con los estudios de piezoresistividad del ZnO, lo cual puede deberse a que su efecto mayormente empleado y documentado en la literatura es el piezoeléctrico y a que en comparación con el SiC y el diamante exhibe un efecto piezorresistivo más bajo. No obstante algunas investigaciones actuales han reportado resultados favorables para su aplicación como transductor piezorresistivo debido a la obtención de una estructura cristalográfica naturalmente bien definida de configuración ordenada y su adecuado proceso de dopaje, por el contrario del SiC el cual tiene más de 200 politipos con diferentes propiedades físicas y en el caso del diamante su estructura atómica altamente ordenada dificulta los procesos de dopaje necesarios para la modificación de las propiedades eléctricas, siendo entonces el ZnO un material alternativo innovador en dispositivos piezorresistivos, debido a su estabilidad térmica similar al SiC y facilidad de síntesis.

Adicionalmente, este proyecto plantea utilizar herramientas de simulación para determinar el comportamiento ideal así como, el empleo de técnicas de fabricación de circuitos integrados como el litografía y micromaquinado para el diseño y desarrollo del proceso tecnológico del prototipo microsensor de presión basado en un piezorresistor de película delgada de ZnO:F, el cual tiene como propuesta central la sustitución del proceso convencional de difusión de resistencias por el de depósito sobre una estructura membrana

diafragma de silicio; reduciendo el uso de laboratorios y equipos más sofisticados y costosos dándole una mayor viabilidad a este trabajo.

Referencias

- [1] Khoshnoud, F. & de Silva, C.W. (2012). "Recent advances in MEMS sensor technology-mechanical applications. IEEE Instrumentation & Measurement Magazine
- [2] Cuiti, G., Ricotti, L. & Menciassi, A. (2015). MEMS Sensor Technologies for Human Centred Applications in Healthcare, Physical Activities, Safety and Environmental Sensing: A Review on Research Activities in Italy. Pisa, Italy: The BioRobotics Institute, Scuola Superiore Sant'Anna
- [3] Singh, K., Joycem R. & Varghese, S. (2014). Fabrication of electron beam physical vapor deposited polysilicon piezoresistive MEMS pressure sensor. India: Sensors and Nanotechnology Group, CSIR-Central Electronics Engineering Research Institute
- [4] Warnat, S., King, H., Forbrigger, C. & Hubbard, T. (2015). PolyMUMPs MEMS device to measure mechanical stiffness of single cells in aqueous media. Journal of Micromechanics and Microengineering, Volume 25, Number 2
- [5] Madou, M.J. (2011). Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology. 3.a ed. CRC Press.
- [6] Ansari, M.Z, Cho, C., Choi, W., Lee, M., Lee, S. & Kim, J. (2013) Improving sensitivity of piezoresistive microcantilever biosensors using stress concentration region designs. J. Phys. D Appl. Phys.
- [7] Kumar, S.S. & Pant, B.D. (2014). Design principles and considerations for the 'ideal' silicon piezoresistive pressure sensor: A focused review. Microsyst. Technol.
- [8] O'Brien, E., Waeber, B., Parati, G., Staessen, J., Myers, M.G. (2001). Blood Pressure Measuring Devices: Recommendations of the European Society of Hypertension. Br.Med.
- [9] Lin, L. & Yun, W. (1998). Design, optimization and fabrication of surface micromachined pressure sensors. Mechatronics.
- [10] Chen, T., Chen, L., Sun, L. & Li, X. (2009). Design and Fabrication of a Four-Arm- Structure MEMS Gripper. IEEE Trans. Ind. Electron.
- [11] Fleming, W. J. (2001). Overview of automotive sensors. IEEE Sens. J.
- [12] Guo, Y., Schutz, S., Vaghi, A., Li, Y.H., Guo, Z., Chang, F.K., Barrettino, D. & Wang, S.X. (2017). Stand-Alone Stretchable Absolute Pressure Sensing System for Industrial Applications. IEEE Trans. Ind. Electron.
- [13] Dean Jr, R. & Luque, A. (2009). Applications of Microelectromechanical Systems in Industrial Processes and Services. IEEE Trans. Ind.
- [14] Zhu, B., Zhang, X., Zhang, Y. & Fatikow, S. (2016). Design of diaphragm structure for piezoresistive pressure sensor using topology optimization. Struct. Multi. Optim.
- [15] Sandmaier, H. & Kuhl, K. (1993). A square-diaphragm piezoresistive pressure

sensor with a rectangular central boss for low-pressure ranges. *IEEE Trans. Electron Devices*.

[16] Tian, B., Zhao, Y. & Jiang, Z. (2010). The novel structural design for pressure sensors. *Sens. Rev.* 2010.

[17] Tian, B., Zhao, Y., Jiang, Z. & Hu, B. (2012). The design and analysis of beam-membrane structure sensors for micro-pressure measurement. *Rev. Sci. Instrum.*

[18] Yu, Z., Zhao, Y., Sun, L., Tian, B. & Jiang, Z. (2013). Incorporation of beams into bossed diaphragm for a high sensitivity and overload micro pressure sensor. *Rev. Sci. Instrum.*

[19] Yu, Z., Zhao, Y., Li, L., Li, C., Liu, Y. & Tian, B. (2015). Realization of a micro pressure sensor with high sensitivity and overload by introducing beams and Islands. *Microsyst. Technol.*

[20] Huang, X. & Zhang, D. A. (2014). High sensitivity and high linearity pressure sensor based on a peninsula—structured diaphragm for low-pressure ranges. *Sens. Actuators A Phys.*

[21] Xu, T., Zhao, L., Jiang, Z., Guo, X., Ding, J., Xiang, W. & Zhao, Y. (2016). A high sensitive pressure sensor with the novel bossed diaphragm combined with peninsula-island structure. *Sens. Actuators A Phys.*

[22] Meng, X. & Zhao, Y. (2016). The Design and Optimization of a Highly Sensitive and Overload-Resistant Piezoresistive Pressure Sensor. *Sensors*.

[23] Guan, T., Yang, F., Wang, W., Huang, X., Jiang, B. & Zhang, D. (2017). The Design and Analysis of Piezoresistive Shuriken-Structured Diaphragm Micro-Pressure Sensors. *J. Microelectronmech. Syst.*

[24] Tran, A.V., Zhang, X. & Zhu, B. (2018). The Development of a New Piezoresistive Pressure Sensor for Low Pressures. *IEEE Trans. Ind. Electron.*

[25] Li, C., Cordovilla, F., Jagdheesh, R. & Ocaña, J.L. (2018). Design Optimization and Fabrication of a Novel Structural SOI Piezoresistive Pressure Sensor with High Accuracy.

[26] Yu, H. & Huang, J. (2015). Design and Application of a High Sensitivity Piezoresistive Pressure Sensor for Low Pressure Conditions.

[27] Alves, G. & Leal, G. (2014). Evaluation of Piezoresistivity Properties of Sputtered ZnO Thin Films

[28] Cardoso, W.A. & Leal, G. (2017). The influence of aluminum incorporation on the Structural and Electrical Properties of ZnO Thin Films For Applications in Piezoresistive Sensors. *IEEE*.

[29] Ferreira, A. & Silva, J. (2019). High performance piezoresistive response of nanostructured ZnO/Ag thin films for pressure sensing applications. *Elsevier*

[30] Inomata, N, et al. (2017). Piezoresistive Property of an Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Film Deposited via Atomic-Layer Deposition for Microelectromechanical

System/Nanoelectromechanical System Applications. IEEJ TRANSACTIONS ON
ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor, compuesto por elementos de los grupos II-VI, de amplia banda prohibida de transición directa (3.37 eV a temperatura ambiente) el cual a través de los años ha generado gran interés para su aplicación en el desarrollo de dispositivos debido a sus interesantes propiedades físicas a temperatura ambiente [1], véase Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del óxido de zinc con estructura wurtzita a 300K.

Propiedad	Valor
Parámetros de red	
a_0	3.2495 Å
c_0	5.2069 Å
Fase estable	Wurtzita
Densidad	5.606 gr/cm ³
Peso molecular	81.39 gr/mol
Conductividad térmica	60 W/m·K
Punto de fusión	1977 °C
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción (n)	2.008 – 2.029
Banda prohibida (E_g)	3.4 eV (directa)
Concentración intrínseca de portadores	10 ⁶ cm ⁻³
Masa efectiva de electrones	0.24
Movilidad de electrones (μ_n)	200 cm ² /V · s
Masa efectiva de huecos	0.59
Movilidad de huecos (μ_p)	50 cm ² /V · s

Este compuesto puede cristalizarse en tres diferentes estructuras: sal de roca, cúbica (blenda de zinc) y hexagonal (wurtzita), como se muestra en la Figura 1, siendo esta última la más estable termodinámicamente en condiciones ambientales a diferencia de la estructura blenda de zinc la cual puede ser estabilizada únicamente por crecimiento sobre sustratos cúbicos, en tanto que la estructura sal de roca (NaCl) puede obtenerse a presiones relativamente altas [2].

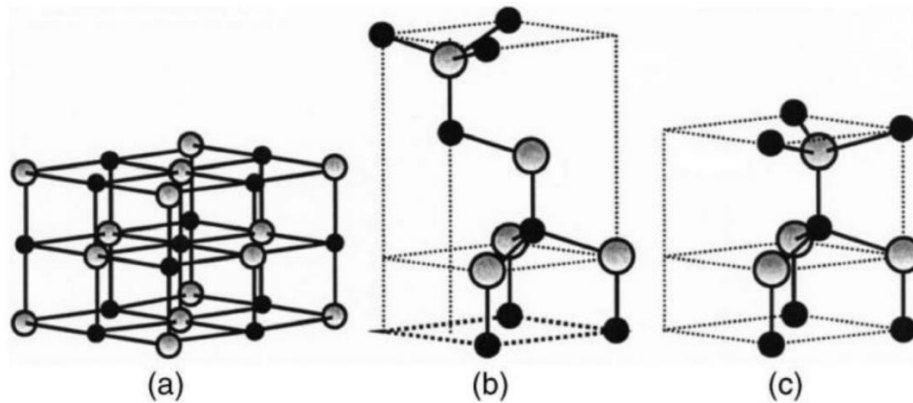


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas en color gris representan a los átomos de Zn y las de color negro a los átomos de O [2].

De manera natural, el óxido de zinc adopta una estructura hexagonal o wurtzita siendo un semiconductor tipo n debido a las desviaciones estequiométricas que se originan a partir de las vacancias de oxígeno y los átomos de zinc intersticial, por lo cual su conductividad puede ser modificada mediante [3]:

- Creación de donadores intrínsecos por defectos en la red, como el Zn intersticial.
- Introducción de un dopante extrínseco apropiado: Al, In y Ga.

De acuerdo con los antecedentes reportados, su concentración de portadores intrínseca puede variar con la calidad de las capas, alcanzando generalmente, valores de $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, en tanto que los valores de concentración de portadores más reportados para el óxido de zinc dopado son: tipo n, $\sim 10^{20}$ electrones por cm^{-3} y, para el tipo p, $\sim 10^{19}$ huecos por cm^{-3} [4], pudiendo este ser depositado sobre un sustrato empleando diferentes métodos, tales como erosión catódica (sputtering), láser pulsado (PLD), epitaxia por haces moleculares (MBE), química por vapor (CVD), espray pirólisis y sol-gel.

2.2 Espray pirólisis

El pirólisis por rocío es un método de depósito que tiene espesores en la región entre la película delgada y gruesa, en donde generalmente el resultado obtenido es una microestructura rugosa. El proceso de depósito se lleva a cabo por la nebulización y transporte de una solución, la cual contiene sales solubles orgánicas e inorgánicas (cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, etc.) de los átomos constituyentes del compuesto deseado hacia un sustrato caliente (típicamente 300-700 °C), formándose en la superficie un monocristalito o grupo de cristalitos del producto a causa de una descomposición pirolítica (endotérmica) generada por energía térmica, volatilizándose en fase vapor los otros subproductos y el exceso de disolvente. Por otra parte, parámetros como, la concentración

de la solución, caudal, temperatura, naturaleza del sustrato, distancia entre la punta del aplicador y el sustrato, así como sinterizaciones posteriores al depósito, pueden afectar las propiedades de la película debido a la recombinación de las especies constituyentes [5,6].

Generalmente el sistema se encuentra integrado por tres áreas fundamentales, véase Figura 2:

- Área de atomización: Módulo donde se introduce la solución precursora y mediante el uso de un nebulizador ultrasónico compuesto por un piezoeléctrico se generan vibraciones a alta frecuencia provocando la cavitación y diseminación de la solución [7,8].
- Área de transporte de aerosol: Trayecto donde la solución convertida en aerosol, es conducida hasta la superficie del sustrato por medio de un gas de arrastre, el cual puede ser oxígeno, aire, hidrógeno o argón, a una determinada presión de flujo [7, 8].
- Área de pirólisis: Zona donde se depositan las gotas de solución precursora en el sustrato, a una temperatura controlada, formándose la película sobre la superficie por nucleación química heterogénea vapor sólido [7,8].

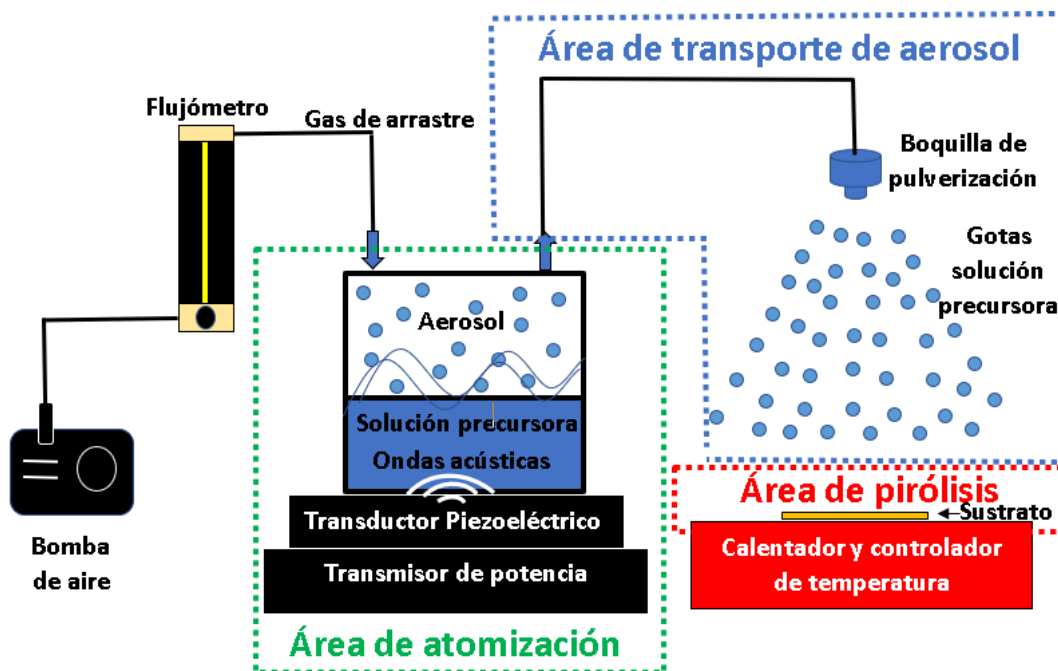


Figura 2. Sistema spray pirólisis

2.3 ZnO dopado con flúor por la técnica (SPU)

Uno de los primeros trabajos en donde se empleó la técnica de espray pirólisis para la obtención de películas delgadas de ZnO dopado con flúor fue el desarrollado por Sánchez et al. [9], en donde emplearon una solución de partida de 0.05 M (concentración molar) de acetato de zinc dihidratado disuelto en una mezcla de tres partes de metanol y una parte en volumen de agua desionizada, agregando NH_4F en diferentes relaciones atómicas F/Zn (iniciando de 0 hasta 1.0 con pasos incrementales de 0.1) y depositada a distintas temperaturas de sustrato en un rango de 300-500 °C [9]. En donde los autores observaron que el aumento en la relación atómica F/Zn no afectaba a los parámetros de la estructura cristalina del ZnO debido a que la incorporación de flúor en las películas estaba teniendo lugar en los sitios de oxígeno, límites de grano y superficie de la película causando esto a su vez, una disminución progresiva de la resistividad eléctrica hasta un valor crítico en donde comenzaba a aumentar siendo esto relacionado a una reducción del tamaño de grano y decremento en la velocidad de depósito [9]. Por otra parte los altos niveles de dopante evitaban el crecimiento de los granos en la dirección (002) así mismo la concentración de portadores aumentaba hasta un valor de relación atómica F/Zn de 0.7 a partir de lo cual se presentaba una fuerte disminución, mientras que la movilidad Hall tenía un comportamiento inverso, en cuanto a la temperatura todas las películas depositadas a 425 °C obtuvieron la conductividad eléctrica más alta [9]. Posterior a esto, trabajos como el desarrollado por: Rodríguez et al. [10], propusieron el estudio de diferentes concentraciones molares de acetato de zinc dihidratado en la solución de partida (0.05 M, 0.1 M, 0.15 M, 0.25 M, 0.3 M, 0.4 M) disueltas en una mezcla de agua desionizada, ácido acético y etanol (25:10:65, proporción en volumen) dopada con HF en una relación atómica F/Zn del 25 at. % con tres valores de temperatura de depósito (450, 475, 500 °C) [10]. Los resultados de los patrones de difracción de rayos-X depositados a 500 °C para todas las concentraciones molares mostraron ser de naturaleza policristalina con picos bien definidos ajustándose a una estructura wurtzita con orientación del eje c perpendicular a la superficie del sustrato y un tamaño de cristalito de 25 nm sin cambios para todos los casos [10]. En cuanto a la resistividad se vio disminuida por la sustitución de los iones de oxígeno por iones de flúor en la red, descartando como causante de esto al predominio de vacantes e intersticiales de zinc [10]. Por otra parte el empleo de la concentración 0.05 M mostró una resistividad alta de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ similar para todas las temperaturas, para el caso de concentraciones en el rango de 0.1-0.25 M se observó una disminución que va del 0.1 al 0.01 $\Omega\cdot\text{cm}$ siendo esto dependiente de la temperatura, mientras que para concentraciones superiores a 0.25 M se presentó una resistividad casi constante de $7.8 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, sumado a estos factores los autores sugirieron que el paso del tiempo en una solución en reposo era otro factor de importancia en la disminución de los valores de resistividad debido a que aumentaba la sustitución de los iones Zn con las especies de flúor [10]. Respecto a la morfología, las películas depositadas con una concentración de 0.05 M mostraron una superficie cubierta de plaquetas hexagonales bien

definidas apiladas en una estructura porosa con un notorio desorden, a partir de una solución 0.1 M se observa plaquetas hexagonales colapsadas produciéndose uniformidad con cobertura de granos planos irregulares manteniéndose la porosidad, en el caso de soluciones de 0.15 y 0.25 M una superficie más uniforme, compacta y porosa fue observada; para la mayor concentración empleada de 0.3 M la superficie fue descrita como lisa, de estructura compacta con pequeños granos irregulares [10]. Por su parte, Shinde et al. [11], presentaron la obtención de películas delgadas de ZnO:F vía una solución 0.1 M de acetato de zinc disuelta en agua desionizada, dopada con NH_4F a diferentes relaciones atómicas (0, 5, 10, 15, 20 at %) de F/Zn, depositadas a una temperatura de sustrato de 400 °C [11]. En donde las películas con y sin recocido para cualquier concentración de F presentaron zonas amorfas y nano cristalinas ajustándose a una estructura cristalina hexagonal (wurtzita) con orientación preferencial (002) sin fases adicionales que involucraran compuestos de flúor inclusive para películas con una alta relación porcentual atómica de F/Zn [11]. Para la película de 15% at., el ángulo de difracción del patrón (002) mostró estar casi de acuerdo con el monocristal de ZnO en bulto ($d= 2,6045 \text{ \AA}$), implicando la ausencia de tensión residual evidente o distorsión por la incorporación de F en la red [11]. Para el caso de las películas sin recocido la intensidad del patrón (002) disminuye y la de (101) aumenta progresivamente conforme el nivel de dopado aumenta, indicando los efectos de reorientación del cristal debido a la incorporación de más átomos de F; caso contrario al de las películas recocidas en donde el coeficiente de textura (TC) (101) para las películas recocidas disminuyó conforme aumenta la concentración de dopaje de F mientras que TC (coeficiente de textura) (002) se incrementó hasta la relación atómica del 15 % at, comenzando a decaer a partir de este porcentaje atómico, dicha disminución se debe a que los átomos de F ocupan sitios intersticiales de la red generando efectos de reorientación [11]. Por otra parte, el tamaño del cristalito disminuyó con el aumento del porcentaje de flúor debido a que los átomos de F dejaban de sustituir a los átomos de oxígeno y ocupaban sitios intersticiales resultando esto en una gran cantidad de dislocaciones [11]. Respecto a la morfología los estudios de SEM y AFM demostraron que el ZnO sin dopado y recocido tenía una naturaleza policristalina de superficie cubierta por granos distribuidos no uniformemente de diferentes tamaños (~ 250-280 nm), en cuanto a la película dopada al 15 at.% y recocida, una superficie nano cristalina más lisa de granos densos y pequeños de tamaño uniforme (~ 120 nm) fue observada confirmando lo obtenido por difracción de rayos-X [11]. En cuanto a la resistividad se observó una tendencia a disminuir conforme la concentración de dopaje aumentaba hasta el 15 at.%, luego de esto para porcentajes mayores un aumento en la resistividad fue observado debido a que el flúor excedía el límite de solubilidad máximo en ZnO, produciendo una segregación de las impurezas a los límites de granos generando la dispersión de los portadores así como un deterioro del crecimiento preferencial (002) [11]. Sumado a esto la concentración de portadores aumentó con la concentración de dopaje hasta alcanzar un valor máximo al 15 at.% F/Zn a partir de esto decrece, caso contrario para la movilidad que disminuye con el incremento de dopaje debido a que el mecanismo dominante de dispersión es por impurezas iónicas [11]. Así también Douayar et al. [12], depositaron una solución 0.05M de cloruro de zinc (ZnCl_2) y fluoruro de amonio (NH_4F) en agua destilada con diferentes contenidos de F

(en el rango de 0-15 at.%) a una temperatura de 350 °C durante 77 min con un caudal de la solución fijado en 2,6 mL/min [12]. El estudio de difracción de rayos-X reveló en todas las películas con diferentes concentraciones de F una fase única policristalina, correspondiente a una estructura wurtzita, variando la intensidad de los picos en función de la cantidad de dopante F [12]. Los parámetros y el tamaño de la red no variaron con el porcentaje de dopante de F en solución debido a que el ion F^- que sustituye al ion O^{2-} en la red presentan un tamaño similar [12]. De acuerdo con los coeficientes de textura (TC) las películas sin dopar tienen una orientación preferencial a lo largo de la dirección (002) mientras que las muestras con alto dopado están a lo largo del plano (101) con un tamaño de grano alrededor a los 30 nm independiente del contenido de dopante [12]. Respecto a la morfología el estudio de SEM mostró para la película sin dopar una superficie con granos hexagonales con un tamaño de grano de 200 a 580 nm, por otro lado para las películas con bajo contenido de F (<5 at %) se presentó una disminución del tamaño de grano mientras que las muestras con alto contenido de F (> 10 at %) presentaron superficies muy diferentes con granos similares a varillas de diferentes longitudes (300-700 nm) las cuales estaban compuestas por granos redondeados más pequeños de varias dimensiones [12]. Sumado a esto los autores comentaron que el tamaño de grano medido por SEM era correspondiente al tamaño de grano paralelo al sustrato, además de ser mucho mayor al valor calculado a partir de la difracción de rayos-X, lo que indicaba que los granos estaban conformados por varios cristales [12]. Por otra parte, los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de FZO exhibieron un rango de longitud de onda de 400 a 2000 nm con una alta transmitancia entre 75% y 85% en el rango visible, muy similar al de las muestras no dopadas por lo que las propiedades ópticas no presentaron variación [12]. Respecto al aumento en la generación de los portadores fueron asociados a donadores intrínsecos causados por defectos en la red (vacantes de oxígeno y átomos de Zn^{2+}) y al dopado extrínseco dado por la sustitución de iones de F^- por iones de O^{2-} en la red de ZnO produciéndose electrones libres, en cuanto a la densidad de portadores las mediciones mostraron un aumento conforme se incrementaba el nivel de dopaje mientras que como caso contrario a esto, la movilidad μ disminuía debido al aumento de dopaje e incremento de los mecanismo de dispersión [12]. Si bien distintos autores además de los mencionados han continuado reportando trabajos, los resultados continúan teniendo muchas congruencias entre sí por lo cual es posible concluir que el empleo del flúor actúa como impureza donadora mejorando la conductividad de las películas sin afectar la estructura de ZnO debido a que los iones de flúor que sustituyen a los de oxígeno poseen un radio iónico similar.

2.4 Fotolitografía

El proceso consiste en la transferencia de patrones geométricos sobre una superficie plana (sustrato, película delgada) mediante el depósito de una película uniforme de fotoresina (positiva o negativa), sobre la cual se alinea una fotomáscara con regiones clara y oscuras exponiendo la resina fotosensible a luz UV de manera selectiva. En el caso de

resina positiva, las secciones expuestas rompen sus enlaces químicos volviéndolas solubles en el revelador por el contrario las no expuestas permanecen insolubles dotando de protección ante ataques químicos [13, 14].

La secuencia típica para la definición de patrones está conformada por los siguientes procesos, véase Figura 3:

- Limpieza del sustrato y horneado para la eliminación de humedad: El propósito consiste en mejorar la adhesión de la resina fotosensible para reducir ataques laterales y aparición de huecos permitiendo un mejor control dimensional [13, 14].
- Aplicación de foto resina: Diversos métodos pueden ser empleados algunos de estos son por medio de rodillo, depósito por spray y centrifugado, siendo este último en la mayoría de los casos el más empleado debido a su sencillo proceso el cual consiste en mantener la oblea horizontal en el aplicador rotatorio (spinner) a una cierta velocidad constante, alrededor de las 1000 a 10 000 rpm dependiendo de la consistencia de la resina, para remover a través de la fuerza centrífuga generada el excedente de resina, formando una película uniforme cuyo grosor es controlado por la tensión superficial y viscosidad [13, 14].
- Precocido a 75 ó 80°C: Tiene como finalidad reducir la concentración de disolvente evitando así la contaminación y adhesión de la máscara, así como reforzar la adherencia de la resina al sustrato [13, 14].
- Exposición a luz UV a través de una foto máscara, convirtiendo las regiones desprotegidas en un ácido carboxílico alcalino soluble [13, 14].
- Revelado: Consiste en la disolución de la resina no polimerizada, este proceso define la imagen formada durante la exposición la cual sirve como máscara protectora para procesos de ataques químicos y formación de estructuras. Las resinas positivas se revelan típicamente sumergiéndolas por un periodo de tiempo en soluciones alcalinas como el hidróxido de sodio NaOH [13, 14].
- Recocido a 180 °C: En este proceso los sustratos con el patrón transferido en su superficie son calentados con el objetivo de remover residuos del solvente revelador, así como de promover la adhesión y dureza de los patrones transferidos [13, 14].

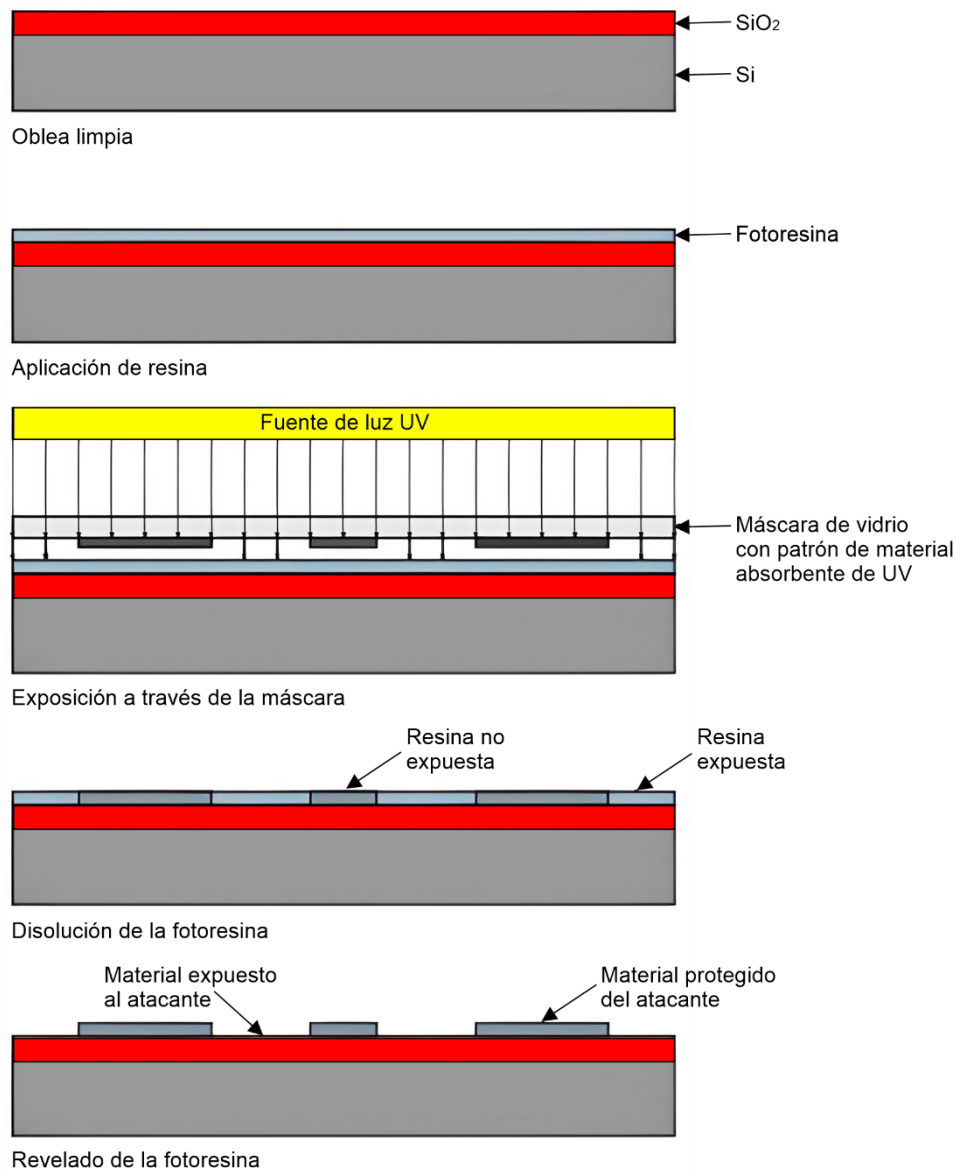


Figura 3. Proceso de litografía

2.5 Grabado húmedo anisotrópico

El micro maquinado es la técnica más popular para la formación de micro/nanoestructuras mecánicas independientes (trampolines y membranas) o características tridimensionales (cavidades/ranuras, orificios y protuberancias) mediante el grabado selectivo de un sustrato, siendo el silicio el material más empleado debido a sus excelentes propiedades mecánicas, para su empleo en sistemas microelectromecánicos (MEMS) [15, 16].

Una vertiente de este proceso es el grabado húmedo anisotrópico, el cual generalmente emplea soluciones alcalinas acuosas, como la solución de hidróxido de potasio (KOH), en donde la tasa de grabado es dependiente de la orientación del plano cristalográfico del sustrato siendo los planos $\langle 111 \rangle$ los más lentos de grabar mientras que los planos $\langle 110 \rangle$

y $\langle 100 \rangle$ son más rápidos, esta diferencia de velocidad de grabado es atribuida a la energía de enlace de los átomos de silicio la cual varía de acuerdo a la superficie cristalina y diferentes números de vecinos facilitando o dificultando según sea el caso su eliminación, por lo que el grabado es controlado por la cinética de la reacción [15, 16].

En el caso de la oblea de Si $\langle 100 \rangle$, se presenta la aparición de planos $\langle 111 \rangle$ en los bordes alineados a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ formándose una cavidad/ranura con forma de pirámide invertida cuya profundidad está determinada por la tasa de grabado $R_{\langle hkl \rangle}$, la cual es una medida del espesor eliminado a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie $d_{\langle hkl \rangle}$ por unidad de tiempo t , véase Figura 4.

$$R_{\langle hkl \rangle} = \frac{d_{\langle hkl \rangle}}{t} \quad (1)$$

en donde esta relación varía en función de la orientación, tipo de grabador, concentración y temperatura de grabado [15].

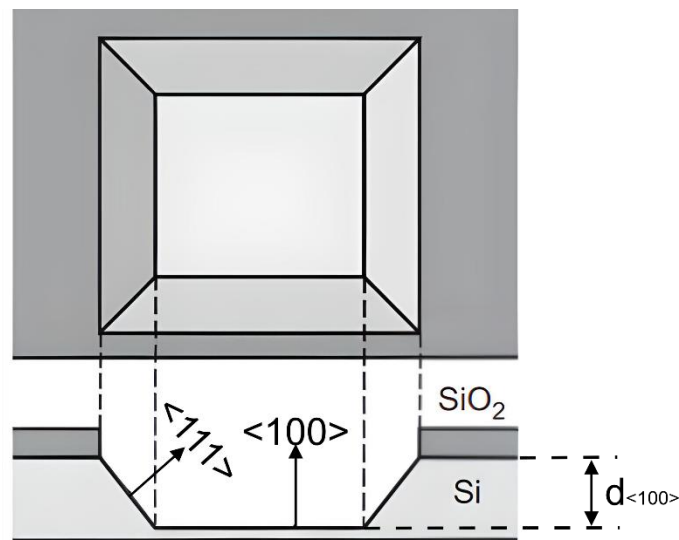


Figura 4. Grabado húmedo de un diafragma en silicio $\langle 100 \rangle$

2.6 Piezoresistividad

La piezoresistividad es un fenómeno físico electromecánico en el que la resistividad eléctrica de un material cambia reversiblemente debido a la deformación momentánea de la estructura cristalina por la aplicación de una fuerza externa. A diferencia del efecto piezoeléctrico, el efecto piezorresistivo se relaciona con el comportamiento de

conducción eléctrica y no con el comportamiento dieléctrico. Sin embargo, ambos efectos son empleados para la detección de tensiones mecánicas en numerosas aplicaciones [17-19].

La resistencia eléctrica de un material se puede definir en función de la resistividad y las dimensiones del material, como se indica en la siguiente ecuación [17-19]:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2)$$

donde l es la longitud, A es el área de la sección transversal y ρ es la resistividad eléctrica. Por lo que el cambio en la resistividad ($\Delta\rho/\rho$), así como los cambios dimensionales $(1 + 2\nu)\varepsilon$ contribuyen al cambio de resistencia ($\Delta R/R$), siendo esto descrito por la siguiente expresión [17-19]:

$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu) \varepsilon + \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (3)$$

donde ν es la relación de poisson y ε es la deformación.

De modo que la sensibilidad de detección G_F (factor sensor) de un material, se encuentra definida como el cambio fraccionario de resistencia por unidad de deformación, dado por [17-19]:

$$G_F = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon} = 1 + 2\nu + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (4)$$

y generalmente está relacionado con el coeficiente piezorresistivo del material (π) por la siguiente expresión del cambio de resistividad [17-19]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \pi E \varepsilon \quad (5)$$

donde E es módulo de Young.

Para el caso de materiales metálicos los cambios de resistividad causados por la aplicación de tensión mecánica son despreciables ($\Delta\rho/\rho \approx 0$), siendo los cambios de resistencia simplemente ocasionados por variaciones dimensionales y no por una manifestación de la piezoresistividad, por consecuencia la magnitud máxima del (G_F) es 2.0, lo cual es considerado un valor pequeño. Por el contrario, a los metales el efecto piezorresistivo en los semiconductores es mucho más fuerte debido principalmente a la alta contribución de los cambios que ocurren en la conductividad, o equivalentemente en la resistividad, y en donde la parte geométrica aporta aproximadamente lo mismo que para los metales por lo que el factor sensor (G_F) también puede ser expresado por los cambios de conductividad, $\sigma = qn\mu$, o bien cambios en la concentración de portadores n (electrones libres) y movilidad μ inducidos por la deformación de la red cristalina [17-19]:

$$G_F = 1 + 2\nu - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 1 + 2\nu - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta(n\mu)}{n\mu} \quad (6)$$

Estos grandes cambios de magnitud en la conductividad para materiales semiconductores pueden explicarse mediante el modelo de estructura de bandas de “muchos valles” en donde una banda consta de varios mínimos de energía equivalentes o “valles” ubicados en puntos simétricos en la zona de Brillouin los cuales están ocupados por igual número de portadores de carga que al momento de aplicar una fuerza externa o bien tensiones mecánicas provoca cambios ligeros en las constantes de red del cristal y consecuentemente esto provoca modificaciones momentáneas en los “valles” cuyas superficies de energía constante pueden estar orientadas ya sea a lo largo de la dirección de la tensión mecánica aumentando o disminuyendo la energía o bien puede estar orientadas perpendicularmente a la tensión mecánica cambiando en la dirección opuesta, dando como resultado de este cambio de energía redistribuciones en los “valles” de las poblaciones de portadores de carga lo cual se ve reflejado en alteraciones de la masa efectiva y por tanto de la movilidad media por lo que son observados cambios de resistividad en función de la tensión mecánica aplicada [17-19].

2.7 Piezoresistividad en un cantilever (estructura trampolín)

El cantilever consiste en una estructura trampolín la cual es sometida a una carga transversal de una fuerza puntual en el extremo libre, cuya distribución del momento flector a lo largo de la viga no es uniforme, siendo cero en el extremo libre y alcanzando un máximo en el extremo fijo. Como consecuencia de esto, los esfuerzos longitudinales generados cambian su signo y magnitud para cualquier punto de la sección transversal, siendo esto proporcionalmente lineal respecto de la distancia del plano neutro en donde

los valores máximos son presentados en las superficies superior e inferior por lo cual comúnmente la ubicación de los piezorresistores se encuentran en la zona superior o inferior más cercana al extremo fijo [20].

De modo que, considerando una longitud de cantilever L y un eje x que se origina desde el extremo libre hasta el extremo fijo, Figura 5, el esfuerzo normal en cualquier sección transversal dada ubicado en x a una distancia h del plano neutro puede ser denotado como $\sigma(x, h)$ mientras que el momento flector total asociado a una sección transversal es el área integral de la fuerza normal que actúa sobre cualquier área dada dA , llamada $dF(x, h)$ multiplicado por la distancia del brazo entre la fuerza y el plano neutral [20]:

$$M = \iint_A dF(x, h)h = \int_w \int_{h=-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} (\sigma(x, h)dA)h \quad (7)$$

Bajo el supuesto de que la magnitud del esfuerzo está relacionada linealmente con h (distancia al plano neutro) y es la mayor en la superficie (indicada) en cualquier sección transversal, la ecuación de equilibrio de momento flector en cualquier sección transversal está dada por:

$$M = \int_w \int_{h=-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \left(\sigma_{max}(x) \frac{h}{\left(\frac{t}{2}\right)} dA \right) h \quad (8)$$

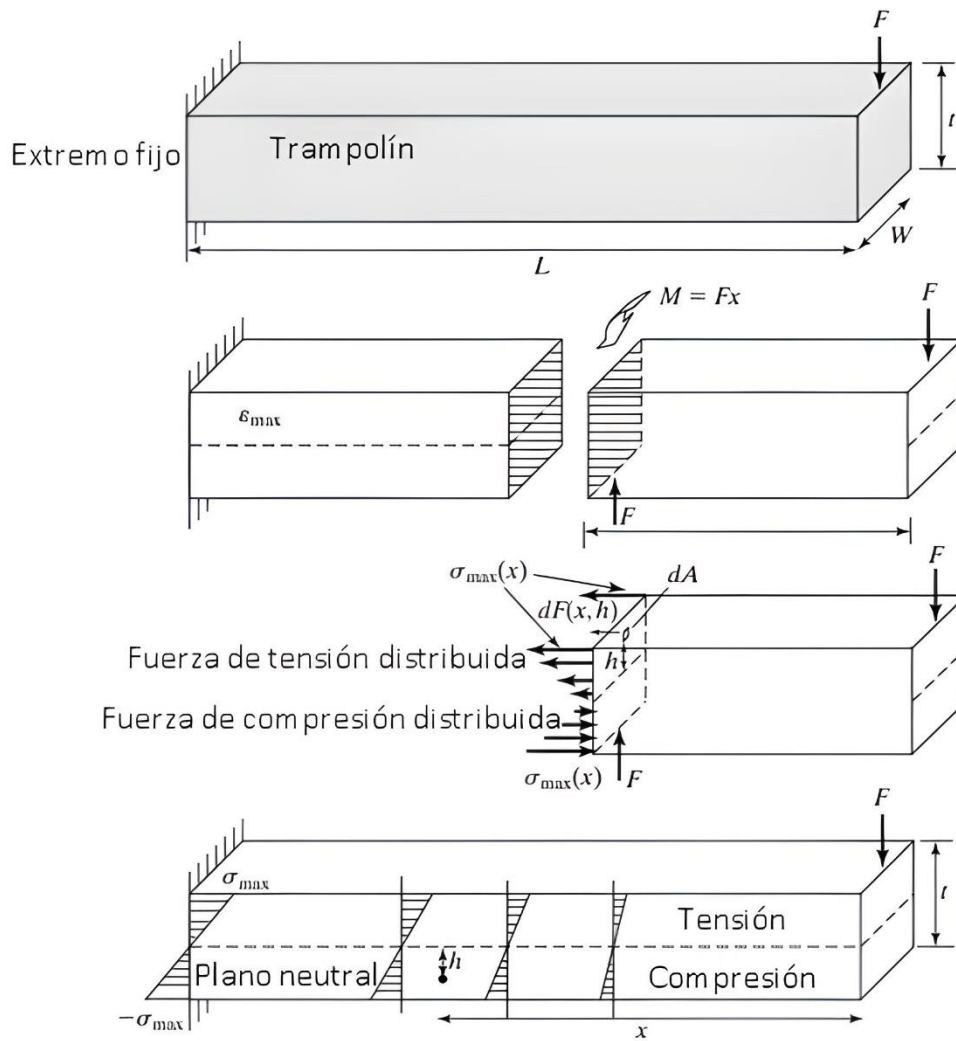


Figura 5. Distribución de esfuerzos y deformación en un cantilever

Siendo entonces la deformación máxima para todo el cantilever presentada en el extremo fijo, donde $x = L$, una función del momento flector total $M(x)$:

$$\epsilon_{max} = \frac{M(x) t}{2EI} = \frac{FL t}{2EI} \quad (9)$$

Por ende, para los casos en donde la formación de resistencias sea por difusión en un cantilever de silicio, ocasionando que los elementos piezorresistivos se encuentren debajo de la superficie, Figura 6 (a), o bien sean formados por depósito de películas en donde los elementos se encontrarán por encima de la superficie, Figura 6 (b), su deformación máxima se puede aproximar mediante la Ecuación (9), siempre que la longitud y espesor de los piezorresistores sean cortos y relativamente delgados, respecto a la longitud y espesor del cantilever [20]. Caso contrario a esto, si los piezorresistores son demasiado

gruesos complicando sus diseños véase Figura 6 (c) y (d), la aproximación dada por la Ecuación (9) no será válida, debido a que el espesor del piezorresistor (ya sea dopado o depositado) es grande, causando que los piezorresistores dopados en el cantilever se extiendan por debajo de la superficie a una profundidad significativa por debajo del eje neutro reduciendo la sensibilidad y en casos más extremos, si el piezorresistor cubriera todo el espesor del cantilever, el cambio de resistencia debido a las regiones de compresión y tracción se cancelarían entre sí, Figura 6 (d). Mientras que para los piezorresistores depositados demasiado gruesos debe considerarse como una parte integrada de la sección transversal causando esto que la posición del eje neutro cambie, por tanto, el término EI en la Ecuación (9) debe considerar tanto los materiales del piezorresistor como del cantilever, Figura 6 (c)[20]. Además, desde otro punto de vista (eléctrico), las resistencias gruesas no proporcionan ventajas operativas significativas ya que presentan una resistencia disminuida requiriendo de un mayor tiempo de procesamiento [20].



Figura 6. Diseños de cantilevers con piezorresistores

De manera similar a la deformación, el esfuerzo en la superficie del cantilever inducido por una fuerza aplicada F en el extremo libre a una cierta distancia x desde la base, puede ser calculado mediante:

$$\sigma_l = \frac{12 F(L-x) z}{W t^3} = \frac{6F (L-x)}{W t^2} \quad (10)$$

donde el esfuerzo inducido por una carga puntual varía linealmente a través del espesor del cantilever, siendo este independiente de las propiedades mecánicas y cambiado únicamente en función de las propiedades geométricas [20]. Por consecuencia, suponiendo un esfuerzo uniforme y un espesor delgado, el cambio de resistencia para un piezorresistor en función del esfuerzo superficial, viene dado por [21, 22]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \pi_l \sigma_l = \frac{6\pi_l L}{W t^2} F \quad (11)$$

donde π_l y σ_l son el coeficiente piezorresistivo y el esfuerzo, respectivamente.

2.8 Piezoresistividad en un diafragma

El circuito puente de Wheatstone es un método común para detectar y medir pequeños cambios en la resistencia tanto en los sensores de presión piezorresistivos de diafragma de silicio, así como los basados en galgas extensiométricas [23].

La configuración del puente de Wheatstone se encuentra definida por cuatro resistencias, R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 , las cuales son suministradas de voltaje por una fuente V_s entregando como respuesta un voltaje diferencial de salida V_o , como se muestra en la Figura 7.

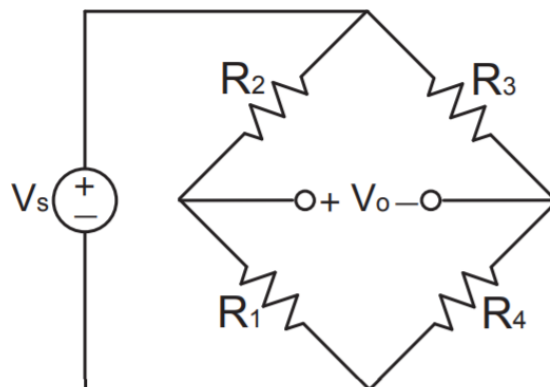


Figura 7. Circuito puente de Wheatstone

De manera que la relación entre el voltaje de salida y el voltaje de la fuente puede ser expresado mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}\frac{V_0}{V_s} &= \frac{R_1}{R_1 + R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4} \quad (12) \\ &= \frac{R_1 R_3 - R_2 R_4}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4)}\end{aligned}$$

En el caso de un puente de Wheatstone piezorresistivo ubicado en la superficie de un diafragma sin presión aplicada, el circuito permanecerá balanceado debido a que las cuatro resistencias tienen aproximadamente el mismo valor R_0 , causando que $R_1 R_3 \approx R_2 R_4$, por lo que el voltaje diferencial de salida será casi cero $V_0 \approx 0$. Por el contrario, cuando el diafragma está siendo sometido a presión, Figura 8, se presentará un desbalance en los valores de las resistencias a causa de los esfuerzos mecánicos generados, por lo cual, el voltaje diferencial mostrará cambios [23].

Siendo, los valores de las resistencias bajo esfuerzo aplicado expresados como [23]:

$$\begin{aligned}R_i &= (1 + \alpha_i) R_i \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (13) \\ &= (1 + \alpha_i) R_0\end{aligned}$$

donde por simetría el cambio relativo de resistencia ocasionado por el esfuerzo longitudinal σ_l y σ_t transversal experimentado en R_1 y R_3 está dado por [23]:

$$+\alpha_3 = +\alpha_1 = \frac{\Delta R_2}{R_2} = \pi_l \sigma_l + \pi_t \sigma_t \quad (14)$$

mientras que para R_2 y R_4 experimentan los esfuerzos rotados en un ángulo de 90° [23]:

$$-\alpha_4 = -\alpha_2 = \frac{\Delta R_1}{R_1} = \pi_l \sigma_t + \pi_t \sigma_l \quad (15)$$

correspondiendo entonces π_l y π_t a los coeficientes piezorresistivos longitudinal y transversal, respectivamente.

Por consiguiente, sustituyendo los nuevos valores de R_i sometidos a esfuerzos mecánicos en la Ecuación (12), la relación del voltaje de entrada y de salida bajo esfuerzo aplicado está dada por [23]:

$$\begin{aligned}
 \frac{V_0}{V_s} &= \frac{(1 + \alpha_1)R_0 (1 + \alpha_1)R_0 - (1 - \alpha_2)R_0 (1 - \alpha_2)R_0}{[(1 + \alpha_1)R_0 + (1 - \alpha_2)R_0] [(1 + \alpha_1)R_0 + (1 - \alpha_2)R_0]} & (16) \\
 &= \frac{[(1 + \alpha_1)^2 - (1 - \alpha_2)^2]R_0^2}{(2 + \alpha_1 - \alpha_2)^2 R_0^2} \\
 &= \frac{1 + 2\alpha_1 + (\alpha_1)^2 - 1 + 2\alpha_2 - (\alpha_2)^2}{(2 + \alpha_1 - \alpha_2)^2} \\
 &= \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2) + (\alpha_1)^2 - (\alpha_2)^2}{(2 + \alpha_1 - \alpha_2)^2} \\
 &\approx \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)}{(2)^2} \approx \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2}
 \end{aligned}$$

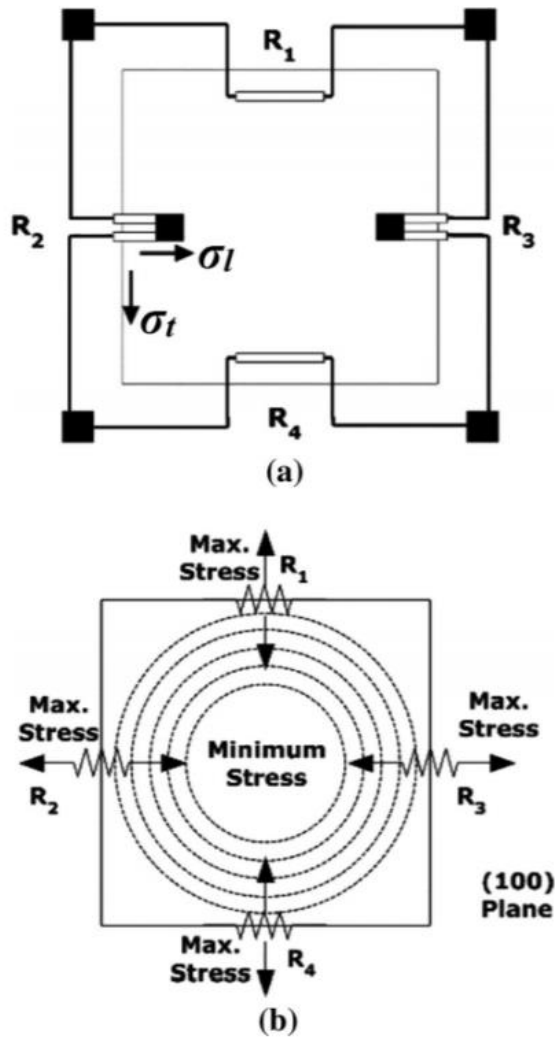


Figura 8. (a) Piezorresistores en la parte superior del diafragma. (b) Colocación de piezorresistores y distribución de esfuerzo en la superficie del diafragma.

2.9 Sensibilidad y error de no linealidad

La sensibilidad de un sensor de presión se define como el cambio relativo en el voltaje de salida por unidad de presión aplicada [24]:

$$S = \frac{V_{FS}}{p_m - p_{min}} = \frac{V_o(p_m) - V_o(p_{min})}{p_m - p_{min}} \quad (17)$$

donde p_m y p_{min} son las presiones máxima y mínima aplicadas en el diafragma del sensor de presión y V_{fs} (salida de voltaje a escala completa) es la diferencia de las salidas de voltaje para p_m y p_{min}

Por otra parte, la no linealidad se define como la desviación de la curva de calibración especificada de la salida determinada experimentalmente o simulada del sensor. Para cada uno de los puntos de calibración, existe una desviación específica. El error de no linealidad de un punto de calibración específico se define como la desviación porcentual en ese punto. La desviación máxima se denomina no linealidad del sensor. La no linealidad en un punto particular se define como [24]:

$$N_{Li} = \frac{V_o(p_i) - \frac{V_o(p_m)}{p_m}(p_i)}{V_o(p_m)} \times 100\% \quad (18)$$

donde p_i es la presión en los puntos calibrados, p_m es la presión máxima de operación y V_o es la salida de voltaje correspondiente. La no linealidad a diferentes valores de presión para todos los pasos de presión se encuentra usando esta fórmula. En donde el valor absoluto máximo entre los valores de no linealidad calculados en diferentes pasos de presión es la no linealidad del sensor [24].

Referencias

- [1] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, "ZnO: growth, doping & processing", *Materials Today*, 34, pp. 7, June 2004.
- [2] U. Ozgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoç," A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys*, 98, 41301, 2005.
- [3] H. Hartnagel, "Semiconducting Transparent Thin Films", *IOP Publishing Ltd*, pp.1-358, 1995
- [4] V. A. Coleman and C. Jagadish, Zinc Oxide Bulk, "Thin Films and Nanostructures, Processing", Properties and Applications, edited by C. Jagadish and S. Pearton, Elsevier Ltd., 14, 2006.
- [5] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, 14, pp. 103–111, 2005.
- [6] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, and F. Schrank, "Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques," *Microelectronic Engineering*, vol. 117, pp. 57–66, 2014
- [7] P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, pp. 185–198, 1999.
- [8] M. Liu, M. L. Zhou, L. H. Zhai, D. M. Liu, X. Gao, and W. Liu, "A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes," *Phys. C Supercond. its Appl.*, vol. 386, pp. 366–369, 2003
- [9] A. Sanchez , et al., "Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis", *Elsevier*, 1998.
- [10] J. Rodriguez, et al., "Influence of the molar concentration and substrate temperature on fluorine-doped zinc oxide thin films chemically sprayed", *Materials letters*. Elsevier, 2005.
- [11] S. Shinde, et al., "Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films", *Solid state sciences Elsevier*, 2007.
- [12] A. Douayar, et al, "Fluorine-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique", *The European physical journal applied physics*, 2011.
- [13] M.J. Madou, "Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology", CRC Press, 2011.
- [14] T.M. Adams & R.A Layton, "Introductory MEMS: Fabrication and Applications", Springer , 2010.
- [15] H. Seidel, et al., "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions II. Influence of dopants". *Journal of Electrochemical Society*, 37(11) 3626–3632, 1990.
- [16] S.-J. Ahn, W.-K. Lee, and S. Zauscher. "Fabrication of stimulus-responsive polymeric nanostructures by proximal probes. in *Bioinspired Nanoscale Hybrid Systems*". Materials Research Society, 2003.

- [17] M.-H. Bao, “*Micro Mechanical Transducers, Pressure Sensors, Accelerometers and Gyroscopes*”, The Netherlands: Elsevier Science, 2000.
- [18] A.S. Fiorillo, C.D. Critello, and A.S. Pullano. “Theory, Technology and Applications of Piezoresistive Sensors: a Review”. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018.
- [19] O.N. Tuftu, and D. Long. “Recent developments in semiconductor piezoresistive devices”. *Solid-State Electronics*, 1963.
- [20] L. Chang, “*Foundation of MEMS*”, Upper Saddle River, New Jersey. Illinois ECE series, Pearson Education, 2006.
- [21] S.D. Senturia, *Microsystem Design*. New York Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [22] M. Tortonese, “Force sensors for scanning probe microscopy,” Ph.D. dissertation, Stanford University, 1993
- [23] S.K. Clark and K.D. Wise, “Pressure sensitivity in anisotropically etched thin-diaphragm pressure sensors”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26(12):1887–1896, December 1979.
- [24] M. Bao, “Analysis and Design Principles of MEMS Devices”, Elsevier Science, Amsterdam, 2005.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Depósito de películas de ZnO:F mediante spray pirólisis ultrasónico (SPU)

La obtención de películas delgadas de ZnO:F se realizó por medio de un sistema de spray pirólisis ultrasónico (SPU), empleando un nebulizador para generar una neblina de la solución precursora la cual lentamente es transportada a través de un ducto, por medio de un gas portador (aire generado por una bomba) hacia el sustrato precalentado, provocándose la evaporación del solvente y la descomposición de la mezcla.

La solución precursora empleada fue acetato de zinc dihidratado [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Aldrich), disuelto en metanol [CH_3OH] (Baker) a 0.2 M en un volumen de 100 ml, la cual, fue dopada con ácido fluorhídrico (HF) (48%, Baker), en una relación atómica [F/Zn] de 15 at. %, con la finalidad de obtener películas de mayor conductividad. Las condiciones de depósito fueron: un tiempo de pulverización de 8 min, una temperatura de 450 °C, un flujo de gas portador de 540 mL/min y una distancia entre la boquilla del sustrato de 5 mm.

Para la selección del nivel de dopaje fueron considerados los trabajos reportados por Douayar et al. y Shinde et al., en donde se mostró que las películas ZnO dopadas en un rango de relación atómica [F/Zn] del 0 al 15 at. % fueron policristalinas con estructura hexagonal wurtzita - orientación preferencial (002), mostrando un aumento en la conductividad, sin presentar distorsión en sus parámetros de red (a, c) por la sustitución de los iones de O^{2-} por iones F^- (debido a que presentan un tamaño de radio iónico similar). Mientras que para dopajes mayores al 15 at. % se muestran efectos adversos en la conductividad atribuidos a que el flúor excedía el límite de solubilidad máxima en ZnO produciendo segregación de las impurezas a los límites de grano causado la dispersión de los portadores, así como un deterioro del crecimiento preferencial (002) [1,2].

3.2 Proceso tecnológico del prototipo microsensor de presión de estructura membrana-diafragma y bastidor en un solo bloque de Si

3.2.1 Mascarillas

El diseño de las mascarillas para la construcción del prototipo sensor de presión fue desarrollado en dimensiones reales en software AutoCAD para su impresión en una película fotográfica, cuya resolución mínima alcanzada fue de $50\ \mu\text{m}$ partiendo de un sustrato de silicio $\langle 100 \rangle$ de características: diámetro de 2 pulgadas, $280\ \mu\text{m}$ de espesor y $1\ \mu\text{m}$ de SiO_2 crecido por oxidación térmica por ambas caras, el cual está conformado de cuatro mascarillas descritas a continuación:

Mascarillas 1A-1B - para el proceso de micromaquinado de la estructura membrana- diafragma (cara frontal y posterior)

Debido a la selectividad que posee el KOH hacia ciertos planos cristalinos del silicio, la estructura planteada, consiste en un prisma trapezoidal delimitado por cuatro paredes de diafragma coincidentes con los planos $\langle 111 \rangle$ y una membrana de caras frontal y posterior orientada en el plano $\langle 100 \rangle$, cuya longitud de la cavidad del diafragma (X) está en función del tamaño de la membrana (M) y una distancia (Z) entre la membrana y el bastidor, véase Figura 9:

$$X = M + 2Z \quad (19)$$

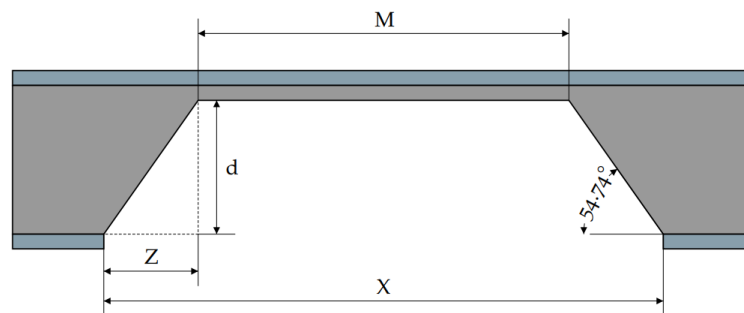


Figura 9. Dimensiones de la estructura membrana-diafragma cuadrada

Por consiguiente, con base en la Ecuación (19) y considerando para este trabajo la obtención de una membrana cuadrada de longitud $4052\ \mu\text{m}$ con espesor de $50\ \mu\text{m}$, así como una oblea Si $\langle 100 \rangle$ con $280\ \mu\text{m}$ de espesor inicial, se determinó que la apertura de la ventana cuadrada por la cara posterior del sustrato debía tener una longitud de $4377\ \mu\text{m}$ y micromaquinarse hasta una profundidad de diafragma de $230\ \mu\text{m}$, véase en Figura 10 el diseño de la mascarilla 1A cara frontal y mascarilla 1B de la cara posterior para la alineación del micromaquinado.

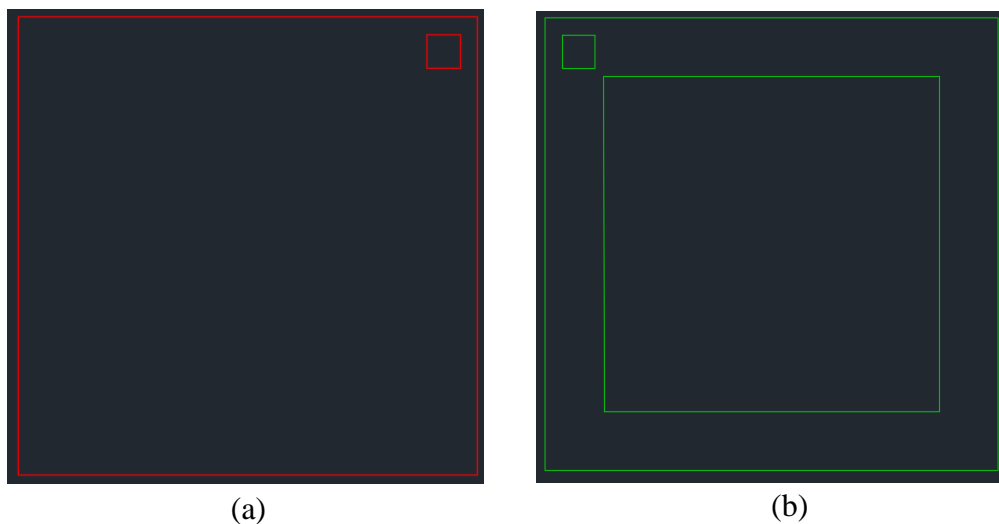


Figura 10. (a) Membrana cara frontal 1A, (b) Diafragma cara posterior 1B

Mascarilla 2 – Piezorresistor marco de retrato “Picture-Frame”

El planteamiento de la mascarilla 2 propone la formación de tres diferentes escalas de piezorresistores independientes; los cuales, están localizados en los centros de los bordes de la membrana; lugar en donde se presentan los mayores esfuerzos mecánicos, véase Figura 11, cuyas dimensiones de marcos exteriores e interiores se muestran en la Tabla 2.

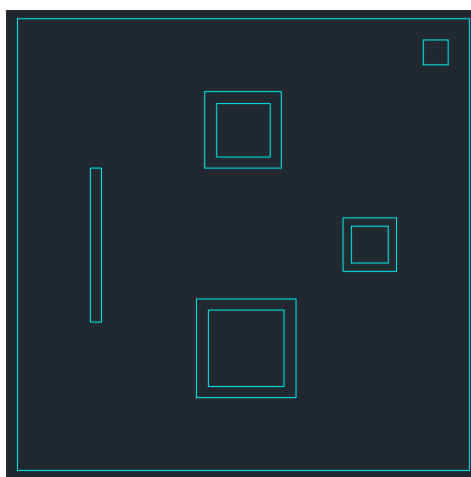


Figura 11. Piezorresistores “Picture-Frame”

Tabla 2. Dimensiones de los piezorresistores

Piezorresistor "Picture-Frame"	Longitud (μm)	
	Externa	Interna
Escala 1	1310	1010
Escala 2	1010	710
Escala 3	710	490

Mascarilla 3 - Contactos metálicos

El diseño de la mascarilla 3 consiste en la formación de cuatro contactos para cada piezorresistor, el cual posee un funcionamiento análogo al puente de Wheatstone, en donde por dos terminales se provee de voltaje, mientras que por los otros dos contactos restantes se mide el voltaje diferencial entregado a diferentes cambios de presión en la membrana, véase Figura 12.

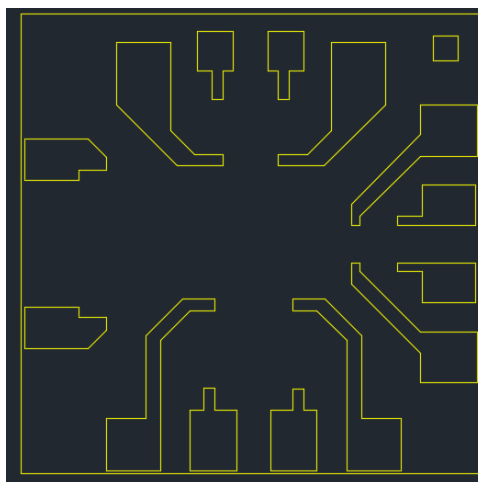


Figura 12. Contactos metálicos

Alineación de las mascarillas

La alineación precisa entre mascarillas es un conjunto de procesos los cuales garantizan que las geometrías diseñadas se superpongan de manera adecuada lográndose una correcta fabricación y funcionamiento del prototipo, debido a esto, se ubicaron marcas de alineación cercanas a la circunferencia de la oblea en forma de una cruz conformada por

cuatro cuadrados de área de $430\ \mu\text{m} \times 430\ \mu\text{m}$, Figura 13, además de marcas de alineación individuales en la parte superior derecha de cada dado cuyas dimensiones son de $330\ \mu\text{m} \times 330\ \mu\text{m}$, Figura 14

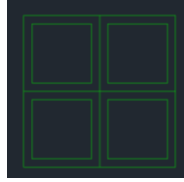


Figura 13. Marcas de alineación en forma de cruz de las mascarillas

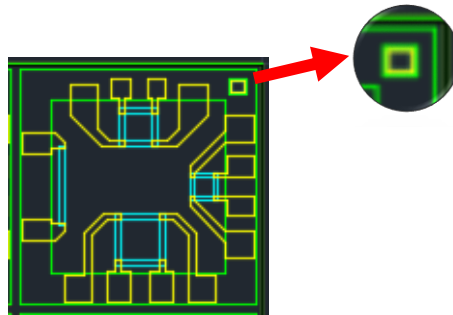


Figura 14. Marcas de alineación individuales para los dados

Estos procesos de alineación son realizados en conjunto con la técnica de fotolitografía; partiendo de una primera alineación simultánea del sustrato por ambas caras de las mascarillas 1A-1B, Figura 16 (a), correspondientes a la cara frontal y cara posterior de la ventana diafragma; para lo cual, se emplea un sistema mecánico junto con la asistencia de un microscopio para incrementar el zoom de los patrones geométricos y lograr un ajuste más fino y preciso, véase Figura 15.

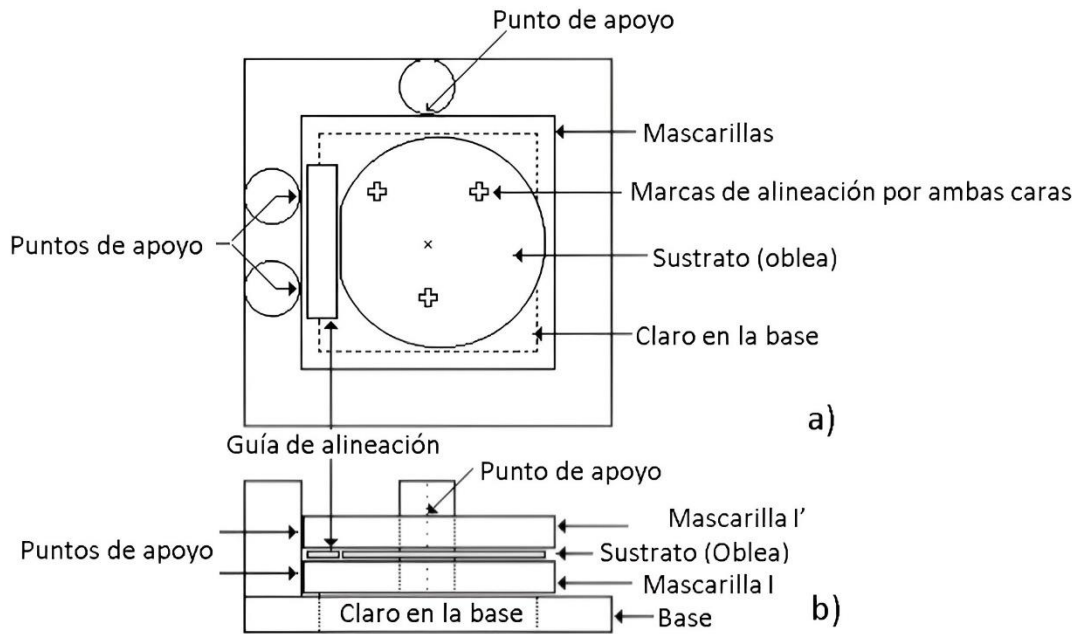
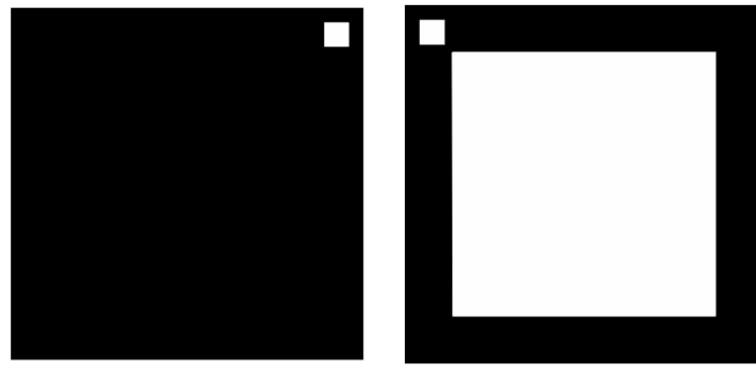


Figura 15. Mecanismo de alineación simultáneo por ambas caras; (a) Vista superior; (b) Vista lateral

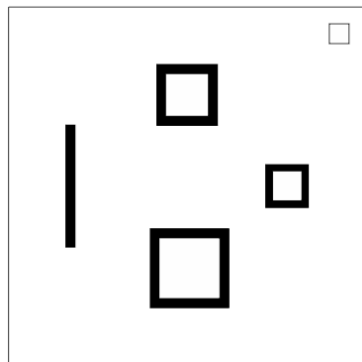
Subsiguiente a este, una segunda alineación con la mascarilla de los piezorresistores “Picture-Frame” (Mascarilla 2, Figura 16 (b)) es realizada, la cual tiene como propósito ubicarlos dentro del área de cada membrana.

A continuación, una tercera alineación con la mascarilla de contactos metálicos (Mascarilla 3, Figura 16 (c)) sobre los resistores fabricados por depósito de ZnO:F por spray pirólisis ultrasónico en la cara frontal de la membrana de SiO₂/Si, es realizada colocando simplemente el patrón para que se superpongan al de la Mascarilla 2.

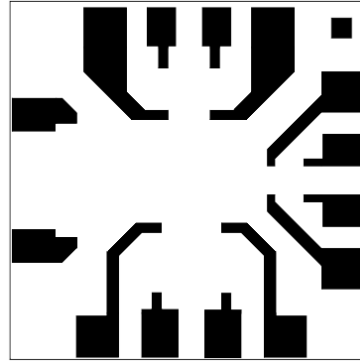
Finalmente, en la Figura 17 a manera de ejemplificar se muestra el diagrama general de las mascarillas alineadas y superpuestas para un área delimitada por ¼ de diámetro de oblea, así como la vista superior y sección transversal del dado prototipo sensor de presión



(a) Mascarillas 1A-1B: Membrana-Diafragma

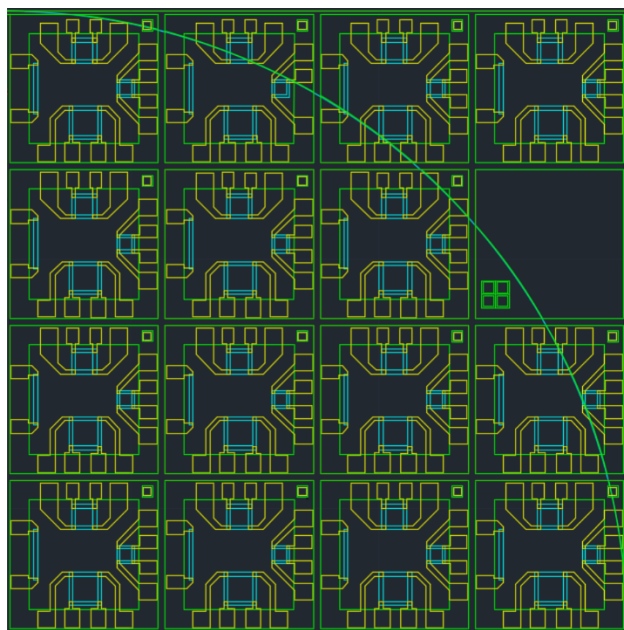


(b) Mascarilla 2: Piezorresistores
"Picture-Frame"

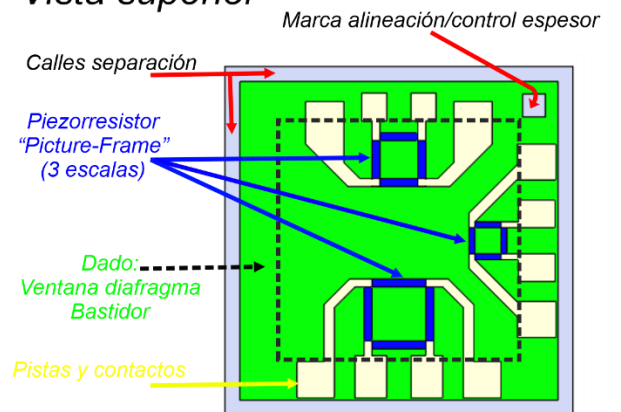


(c) Mascarilla 3: Contactos
metálicos

Figura 16. Campos monocromáticos de las mascarillas de litografía



Vista superior



Sección transversal



Figura 17. Diagrama general de las mascarillas del prototipo sensor de presión

3.2.2 Procedimiento

La fabricación de los prototipos sensor de presión se realizó en un cuarto de oblea de dos pulgadas con las siguientes características: espesor de 280 μm , orientación $\langle 100 \rangle$, conductividad tipo n y crecimiento de capas de SiO_2 por ambas caras de 1 μm , Figura 18.

El proceso inicia con una limpieza tipo semiconductores la cual consiste en:

- Inmersión del sustrato en disolución de relación 3:1 de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), denominada solución piraña, por 10 min a 80 °C para la eliminación de material orgánico o metales en la superficie.
- Tres enjuagues en H_2O DI y secado
- Eliminación de óxido nativo: se realiza en una disolución de $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ al 10% en volumen por 5 segundos
- Tres enjuagues en H_2O DI y secado
- Limpieza estándar RCA1 para la eliminación de residuos orgánicos, algunos metales (i.e. Au, Ag, Cu, Ni, Cd y Cr), y partículas. La solución que se usa es 5:1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ a 70 °C durante 10 min.
- Tres enjuagues en H_2O DI y secado
- Limpieza estándar RCA2 para la eliminación de iones inorgánicos, alcalinos y metales pesados la cual está conformada por una disolución 6:1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ a 70 °C durante 10 min.
- Tres enjuagues en H_2O DI y secado

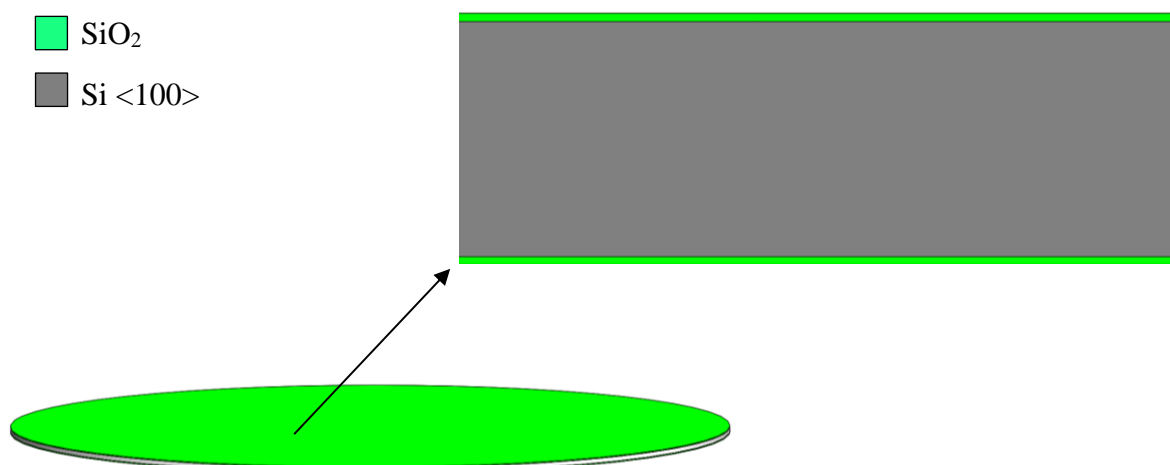


Figura 18. Oblea de $\text{Si} \langle 100 \rangle$ oxidada por ambas caras

Una vez que, las obleas están limpias se realiza la litografía para la definición de las ventanas de alineación-control de espesor, diafragma y pistas de separación por ambas caras a través de las mascarillas 1A-1B, véase Figura 19. A continuación, se describen los pasos involucrados en el proceso:

- Recocido del sustrato por 15 minutos a 120 °C para la eliminación de humedad del ambiente
- Aplicación de foto resina positiva en cara frontal a 2000 rpm por 20 segundos mediante un spinner.
- Precocido a 80 °C por 8 minutos para la evaporación del solvente y mejora de la adhesión de la resina positiva
- Aplicación de foto resina positiva en cara posterior a 2000 rpm por 20 segundos mediante un spinner.
- Precocido a 80 °C por 16 minutos para la evaporación del solvente y mejora de la adhesión de la resina positiva
- Alineación simultánea (tipo sándwich) de las mascarillas 1A-1B por ambas caras, véase Figura 15.
- Exposición a luz ultravioleta (UV) durante 6 minutos por ambas caras.
- Revelado a través de inmersión en una solución de hidróxido de sodio-agua desionizada (NaOH:H₂O) al 1% durante 12 segundos, realizando inspecciones cada 4 segundos en el microscopio
- Recocido por 20 minutos a 120 °C para el endurecimiento y adhesión de la resina al sustrato

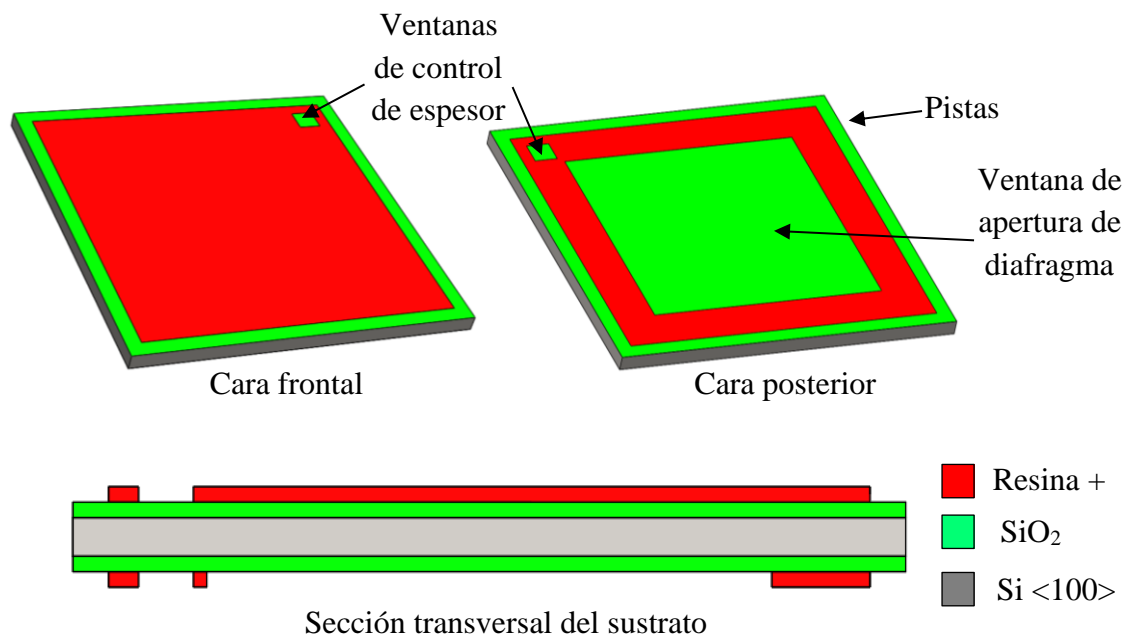


Figura 19. Fotolitografía 1. Definición de ventanas de control de espesor, membrana-diafragma y pistas de separación por ambas caras del sustrato

A continuación, se graban los patrones en el dióxido de silicio a través de las ventanas abiertas en la resina positiva por vía inmersión en una disolución buffer (15 gr NH_4F , 25 ml H_2O , 7 ml de HF al 40 %) por un tiempo de 15 minutos, véase Figura 20.

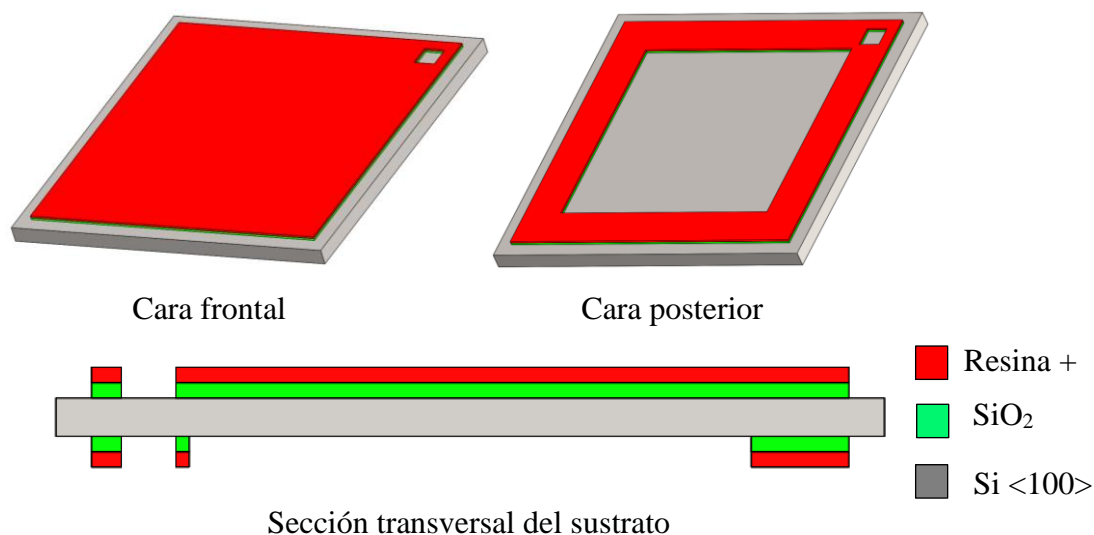
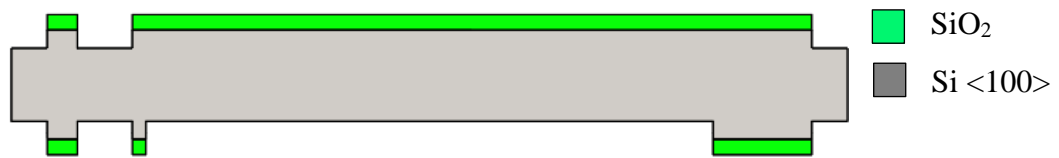


Figura 20. Grabado del dióxido de silicio con disolución buffer

Posterior al grabado del dióxido de silicio, se remueve con acetona la resina y se realiza un micromaquinado anisotrópico preliminar, de $50 \mu\text{m}$ de profundidad, en las marcas de control del espesor de la membrana, pistas de separación de dados y diafragma en cara posterior, Figura 21. El proceso consiste en los siguientes pasos:

- Tres limpiezas por inmersión en acetona para retirar la resina positiva
- Tres enjuagues en H_2O DI y secado
- Inmersión en HF al 10 % por 3 segundos para la eliminación de óxidos nativos presentes en la superficie del silicio
- Tres enjuagues en H_2O DI
- Ataque húmedo anisotrópico con KOH: La velocidad de grabado se encuentra en función de la orientación cristalina, concentración y temperatura, Figura 22. de acuerdo con [3,4], la tasa de avance promedio de una disolución de KOH al 40 % a 80°C para las orientaciones del silicio $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ son aproximadamente de $0.8333 \mu\text{m}/\text{min}$ y $1.5 \mu\text{m}/\text{min}$, respectivamente. Por tanto, el tiempo necesario para obtener un micro maquinado con profundidad de $50 \mu\text{m}$ en la orientación $\langle 100 \rangle$ es 1 hora



Sección transversal del sustrato

Figura 21. Micromaquinado en espesor de 50 μm del Si en ambas caras para las marcas de control del espesor de la membrana, pistas de separación de datos y diafragma en cara posterior

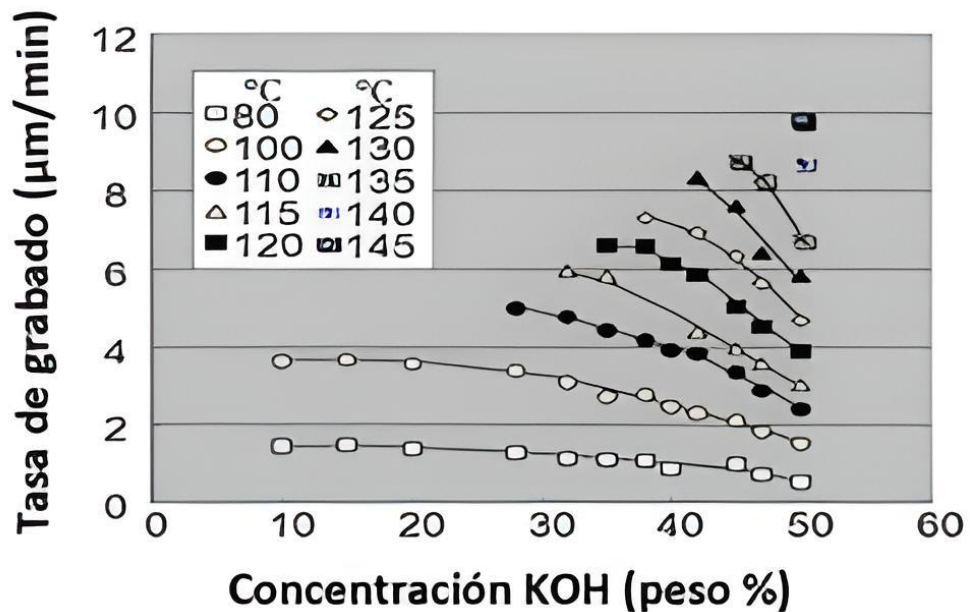


Figura 22. Tasa de grabado del Silicio <100> en función de la concentración de KOH [3, 4].

Finalizado el proceso de micromaquinado preliminar se procede a realizar el depósito en la cara frontal por el método de spray pirólisis ultrasónico, seguido de una litografía a la película delgada de ZnO:F para la formación de los piezorresistores, véase Figura 23, lo cual consiste en:

- Tres enjuagues en H_2O DI y secado
- Depósito de ZnO:F por espray pirólisis ultrasónico: Los parámetros y sus condiciones experimentales para la obtención de las películas delgadas aplicados en este proceso consisten en una distancia boquilla-sustrato de 5 mm, control de temperatura del sustrato a 450 °C, caudal de gas portador (aire generado por nebulizador) a 100 mL/min, tiempo de depósito de 8 min y concentración de solución precursora 0.2M acetato de zinc dihidrato dopada con HF en una relación de porcentaje atómica F/Zn del 15%.

- Precocido de la película de ZnO:F a 120 °C para eliminar el agua y evitar la hidrólisis de la película mejorando la adherencia de la foto resina.
- Aplicación de foto resina positiva en cara frontal sobre ZnO:F, a 2000 rpm por 20 segundos mediante spinner.
- Precocido a 80 °C por 24 minutos para la evaporación del solvente y mejora de la adhesión de la resina positiva
- Alineación de la mascarilla 2 - piezorresistores “Picture-Frame”
- Exposición a luz ultravioleta (UV) durante 6 minutos.
- Revelado a través de inmersión en una solución de hidróxido de sodio-agua desionizada (NaOH:H₂O) al 1% durante 12 segundos, realizando inspecciones cada 4 segundos en el microscopio
- Recocido por 20 minutos a 120 °C para el endurecimiento y adhesión de la resina al sustrato
- Ataque selectivo del ZnO:F con solución grabante de H₃PO₄+HAc+H₂O en una relación 1:1:50 durante 4 segundos para la formación de los piezorresistores

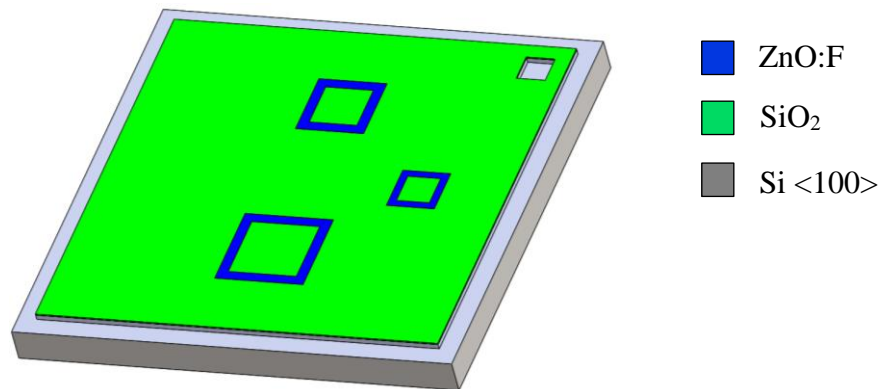


Figura 23. Piezorresistores “Picture Frame” de ZnO:F litografiados en la cara frontal del sustrato

Subsiguiente a la formación de los piezorresistores se realiza el depósito de Au por pulverización catódica, y se emplea un método denominado “lift-off” en la cara frontal para la formación de contactos, véase Figura 24, debido a que la mayoría de las soluciones grabantes de patrones metálicos atacan fácilmente las películas de ZnO, el procedimiento es el siguiente:

- Tres enjuagues en acetona
- Enjuague rápido a chorro en H₂O DI para evitar una posible degradación de las películas de ZnO:F
- Secado y pre recocido a 120 °C por 25 min para eliminar el agua y evitar la hidrólisis del ZnO:F mejorando la adherencia de las películas posteriores
- Aplicación de foto resina positiva en cara frontal a 2000 rpm durante 20 segundos mediante spinner.

- Precocido a 80 °C por 24 minutos para la evaporación del solvente y mejora de la adhesión de la resina positiva
- Alineación de la mascarilla 3: Contactos metálicos
- Exposición a luz ultravioleta (UV) durante 6 minutos.
- Revelado a través de inmersión en una solución de hidróxido de sodio-agua desionizada (NaOH:H₂O) al 1% durante 12 segundos, realizando inspecciones cada 4 segundos en el microscopio
- Recocido por 20 minutos a 120 °C para el endurecimiento y adhesión de la resina al sustrato
- Depósito de Au por sputtering
- Agitación manual en un vaso de precipitado con acetona y enjuagues en H₂O DI para el desprendimiento del metal depositado sobre la fotoresina y el revelado de los patrones de pistas y contactos de Au sobre el SiO₂

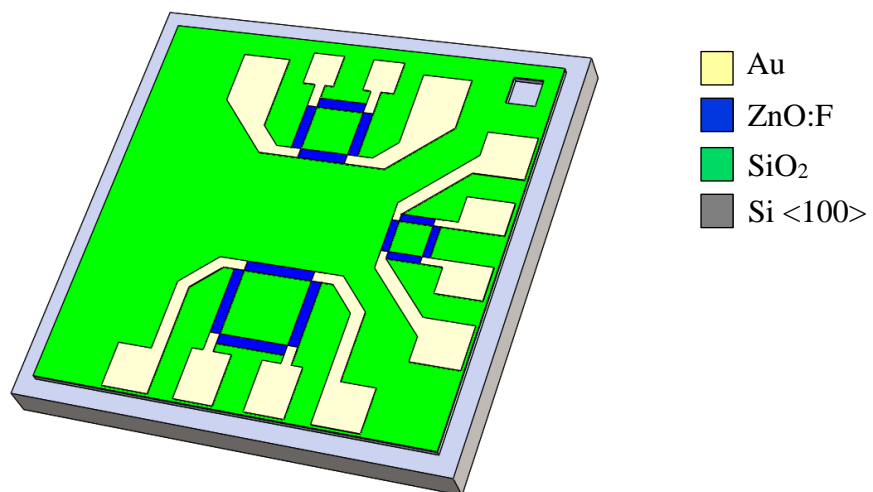


Figura 24. Contactos de Au obtenidos por la técnica de metal “lift-off” en la cara frontal del sustrato

Al termino de la litografía de los contactos se realiza un ataque químico anisotrópico profundo $\cong 230 \mu\text{m}$ por la cara posterior con KOH al 40 % a 60°C para la formación de una membrana cuadrada de 50 μm de espesor, véase Figura 25, el cual consistió en el siguiente desarrollo:

- Tres enjuagues en acetona
- Enjuague rápido a chorro suave en H₂O DI para evitar una posible degradación de las películas de ZnO:F
- Protección con placa de vidrio de la cara frontal del sustrato, por medio de cera a 65°C por 1 min para evitar el ataque químico del KOH.

- Ataque húmedo anisotrópico con KOH en la cara posterior e inspección continua con microscopio del espesor de la membrana a través de la marca de control colocada en la cara frontal

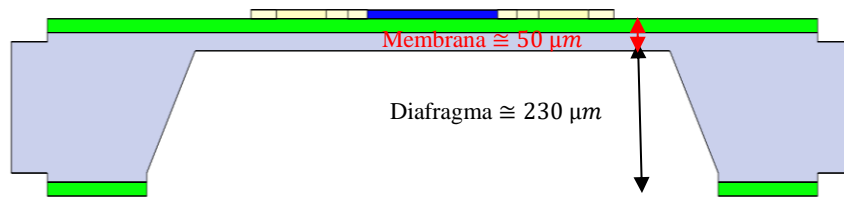


Figura 25. Micromaquinado profundo para la formación de la estructura membrana-diafragma.

3.3 Simulación del prototipo microsensor de presión

Las simulaciones de interfaces físicas ofrecen una visión de un modelo tridimensional el cual representa las propiedades mecánicas, eléctricas y geométricas en conjunto de un dispositivo bajo condiciones ideales; su naturaleza de método de análisis de esta herramienta computacional permite la simplificación de los modelos cuando se introducen las condiciones de este en forma adecuada.

La base del método computacional por elementos finitos es la representación de un cuerpo mediante el ensamble de subdivisiones llamadas “elementos” las cuales se encuentran interconectadas a través de puntos llamados “nodos” formándose un “mallado”, de manera que se discretiza un cuerpo o estructura dividiéndola en un sistema equivalente de cuerpos pequeños, tal que su ensamble representa el cuerpo original. Por consecuencia, la solución que se obtiene para cada unidad se combina para obtener la solución total. Por ende, la solución del problema consiste en encontrar los desplazamientos de estos puntos y a partir de ellos, las deformaciones y los esfuerzos del sistema analizado, siendo las propiedades de los elementos que unen a los nodos dadas por el material asignado al elemento, por lo que las deformaciones y las fuerzas externas se relacionan entre sí mediante la rigidez y las relaciones constitutivas del elemento.

3.3.1 Estructura mecánica

El modelo mecánico planteado, está constituido por una membrana cuadrada bicapa (SiO_2/Si) de espesor total h_{total} y longitud $2a$, la cual se encuentra sujeta por los cuatro lados a un bastidor y bajo la acción de una presión p , cuyas dimensiones planteadas son

las mismas para el proceso tecnológico del prototipo a desarrollar, véase Figura 26. A continuación en la Tabla 3 se muestran las propiedades consideradas.

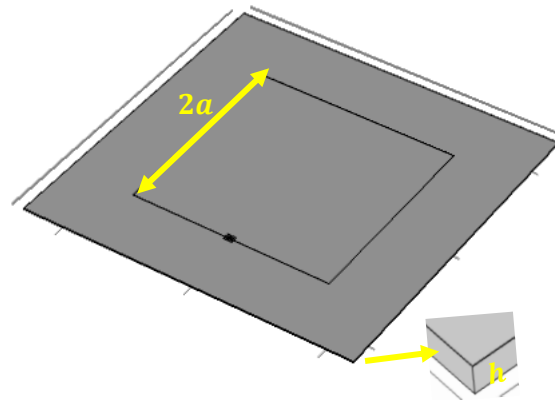


Figura 26. Modelo de la membrana cuadrada de SiO₂/Si de lado ($2a = 4052 \mu\text{m}$) y espesor total ($h_{total} = h_{Si} + h_{SiO_2} = 50 \mu\text{m}$)

Tabla 3. Densidad, módulo de Young y relación de Poisson de Si y SiO₂ [5-7].

Propiedades	Si	SiO ₂
Módulo de Young (GPa)	160	70
Relación de Poisson	0.22	0.17
Densidad (kg/m ³)	2330	2200

Deflexión y esfuerzo máximo en la membrana

La selección de un rango de presión de operación es una característica determinante para el desempeño adecuado del prototipo, debido a que un exceso de presión ocasionará grandes deflexiones; las cuales, en caso de ser mayores a una quinta parte del espesor, resultarán en una relación no lineal entre la deflexión y la presión, lo cual es considerado un comportamiento “indeseable”. Por lo que, para lograr una disminución significativa en la no linealidad, la deflexión máxima (W_{max}) debe mantenerse en la teoría de pequeñas deflexiones la cual está dada por [8, 9]:

$$W_{max} < \left(\frac{1}{5}\right) h \quad (20)$$

Debido a esto, a través del desarrollo de la simulación en COMSOL Multifísicas se obtuvo el perfil de deflexión máxima del plano medio de la membrana, véase Figura 27,

en donde se observó que la presión máxima para el cumplimiento de este criterio se presentó a los 50 kPa.

Sumado a lo anterior, otra propiedad básica para obtener una respuesta significativa a la presión aplicada, es el tamaño de los resistores colocados en la membrana del sensor, siendo entonces las dimensiones un compromiso entre la reproducibilidad del proceso, la cual aumenta incrementando el tamaño del resistor y la sensibilidad a la presión, la cual disminuye al aumentar el tamaño de los resistores, debido a que sus posiciones se encuentran más alejadas de los bordes de la membrana. Por consecuencia, a través del perfil de esfuerzo trazado en el centro de la superficie de la membrana, se observó un valor máximo de $7 \times 10^7 \text{ N/m}^2$, inducido por la aplicación de la presión de operación máxima (50 kPa), el cual disminuía conforme se incrementaba la distancia respecto de los bordes centrales. Por lo que la ubicación más adecuada para que el piezorresistor “Picture-Frame” logre un mejor efecto piezorresistivo y por consecuencia un mejor desempeño en sensibilidad es en el área más próxima al centro de los bordes, véase Figura 28.

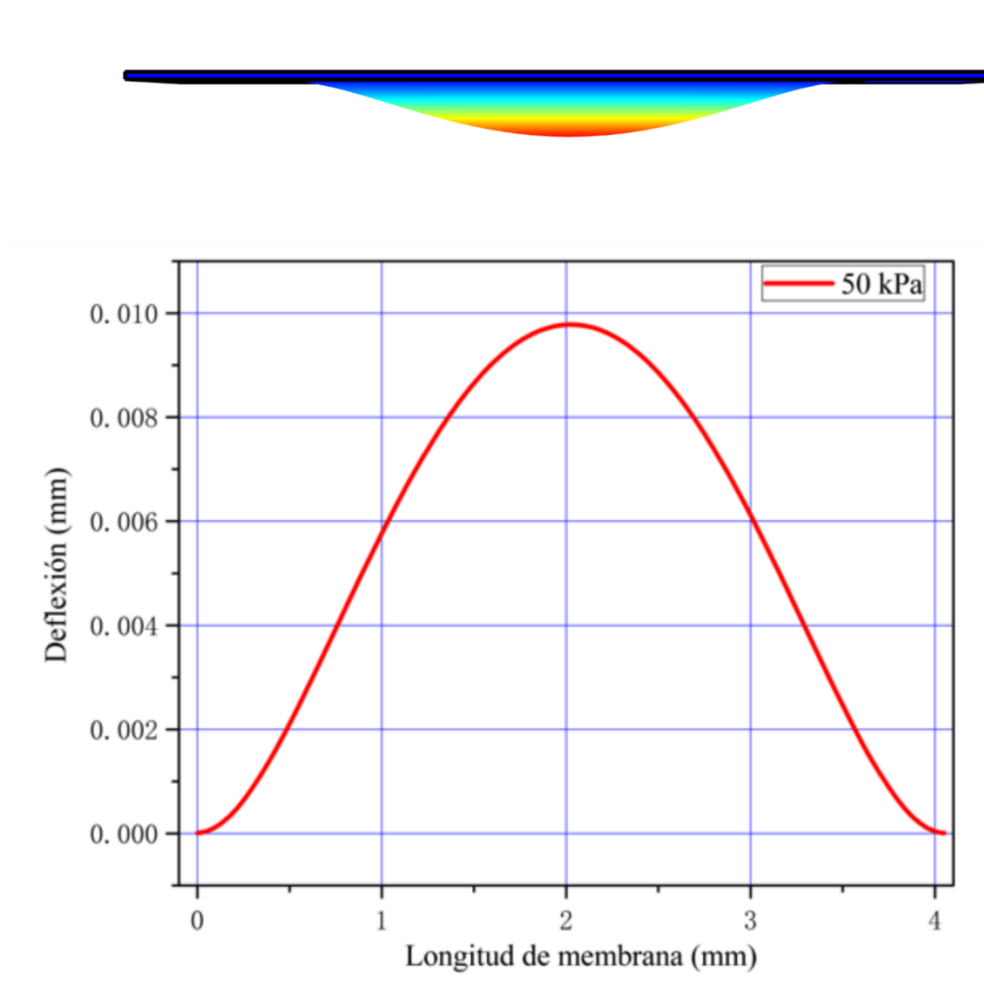


Figura 27. Perfil de deflexión en el centro de la membrana

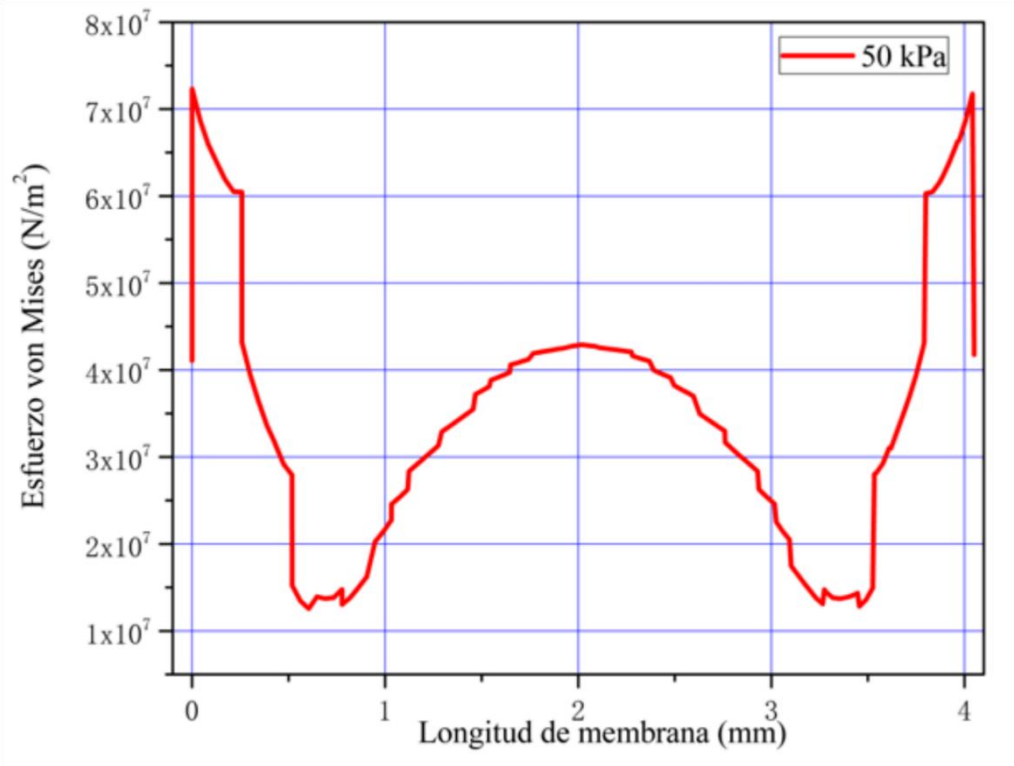
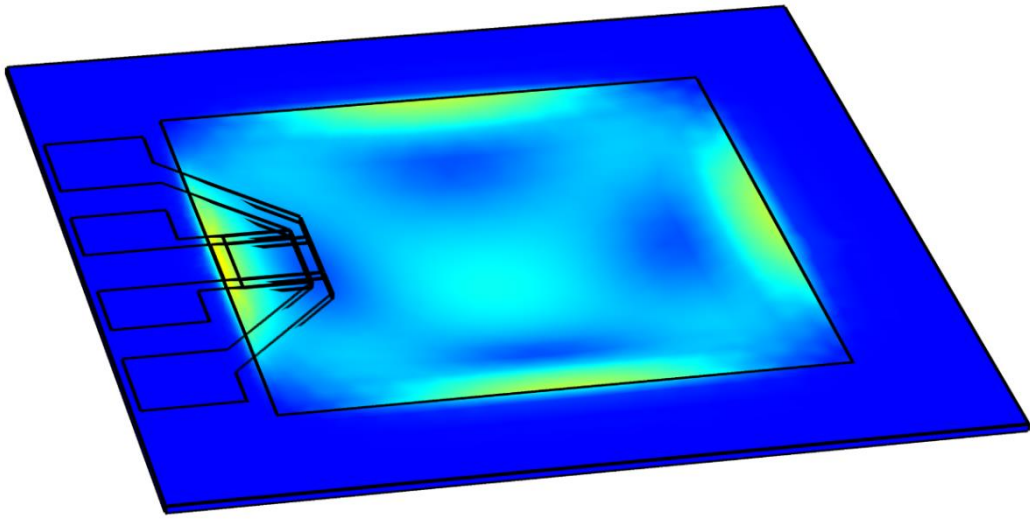


Figura 28. Perfil de esfuerzo mecánico en la membrana

3.3.2 Transductor piezorresistivo “Picture-frame”

El transductor piezorresistivo “Picture-Frame” planteado para este prototipo sensor de presión funciona de manera análoga al puente de Wheatstone convencional utilizado en los sensores de presión, siendo la diferencia la ubicación de los resistores como se muestra en la Figura 29, en donde los cuatro resistores para este caso están ubicados en un solo centro del borde de la membrana los cuales por cuestiones de diseño no es posible ubicarlo a todos en la tensión máxima, siendo dos de ellos (R_1 y R_3) orientados de forma perpendicular, experimentando por simetría el mismo esfuerzo degradado, mientras que para los resistores paralelos, R_4 es sometido al mayor esfuerzo debido a su cercanía con el borde y R_2 al encontrarse más lejano experimenta una menor magnitud [6,10].

El “Picture-Frame” posee ventajas sobre el diseño convencional, debido a que se colocan los cuatro piezorresistores en un solo sitio, reduciéndose los problemas de alineación y simplificándose el área dedicada a las conexiones de los cuatro contactos (siendo comúnmente estas regiones formadas por materiales de mucho mayor conductividad como la plata (Ag) o el oro (Au)), en donde por dos de estos se suministra la corriente a través de los resistores, en tanto los otros contactos restantes proporcionan derivaciones de voltaje, las cuales son posibles de medir conectadas a una entrada de un amplificador operacional de alta impedancia [6,10].

De acuerdo con Chiou et al. y Senturia et al., el comportamiento del micro puente de Wheatstone o transductor “Picture-Frame” se encuentra descrito por la siguiente ecuación [6,10]:

$$V_o = (V_i)(\pi) \left[\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sigma_{l_i} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sigma_{t_i} \right] \quad (21)$$

en donde V_o , V_i y π son el voltaje diferencial de salida, voltaje de alimentación y coeficiente piezorresistivo, respectivamente; mientras que los términos dentro del corchete representan la diferencia entre el esfuerzo promedio perpendicular y el esfuerzo promedio paralelo al borde de la membrana en las cuatro resistencias del transductor bajo una presión aplicada, cuyos esfuerzos promediados de acuerdo con Chiou et al., pueden ser representados con precisión por los dos valores puntuales en el centro del transductor mediante la mecánica de una membrana cuadrada sujeta por sus cuatro bordes, véase Figura 30, en donde considerando la dimensiones de la membrana y el transductor de escala 3 planteados para este trabajo, se encuentran expresados por la siguiente ecuación [10, 11]:

$$\left[\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sigma_{l_i} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sigma_{t_i} \right] = 0.5 p \left(\frac{a}{h} \right)^2 (1 - \nu) \quad (22)$$

siendo el esfuerzo promedio en función de la presión (p), relación de poisson (ν), ancho ($2a$) y espesor (h) de la membrana.

El efecto piezorresistivo y la mejora de la movilidad de los portadores inducida por deformación en semiconductores monocristalinos de red cubica ha sido bien establecida por Kanda et al., siendo caracterizada la piezorresistencia en el silicio como anisotrópica [12,13]. Sin embargo para el caso del ZnO:F al ser un material relativamente nuevo en este campo de investigación no ha sido posible encontrar reportes con las mismas o similares condiciones experimentales desarrolladas por este trabajo de tesis, por lo que para llevar a cabo la simulación multifísica es necesario primero estimar el coeficiente piezorresistivo a través de la respuesta entregada por el prototipo sensor de presión experimental y las características planteadas anteriormente en la sección 3.2 (Proceso tecnológico del prototipo microsensar de presión), el cual debido a que el ZnO es un material policristalino de acuerdo con Werner et al. es un valor promedio de todas las diferentes orientaciones posibles del cristal, compartiendo el fenómeno de piezoresistividad isotrópico de la estructura cristalina hexagonal wurtzita con otros materiales como el 4H-SiC, 6H-SiC [14-17].

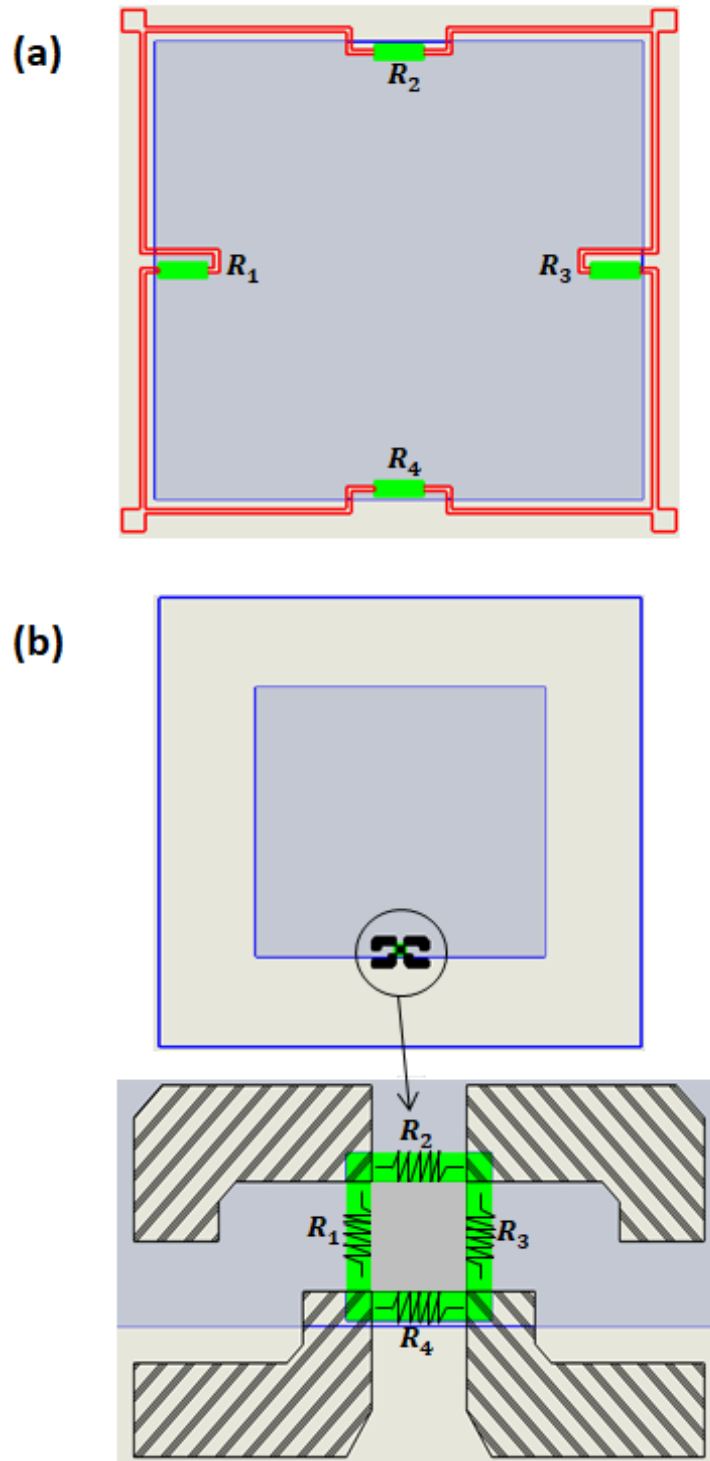


Figura 29. Vista superior del sensor de presión piezorresistivo: (a) puente de Wheatstone formado por cuatro resistencias distribuidas en los centros de los bordes de la membrana, (b) Piezorresistor “Picture-Frame” colocado en el centro de un borde de la membrana

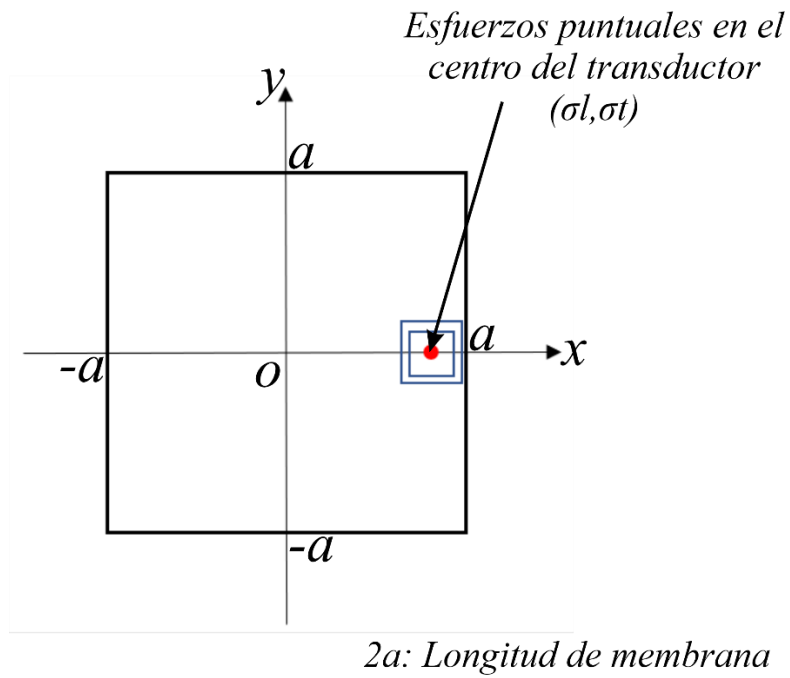


Figura 30. Geometría de la estructura de una membrana cuadrada con un transductor “Picture-Frame” localizado en un centro del borde.

3.4 Sistema de medición

La caracterización de la estructura membrana-diafragma se realizó a través de la implementación de un sistema de pruebas; el cual, está conformado por una pequeña cámara de acero; a la cual, se le adhirió en su superficie el prototipo sensor y se generó en esta, con una bomba de vacío, una presión estática en la parte posterior de la membrana. A continuación, en la Figura 31, se ilustra el banco de pruebas.

a)



b)

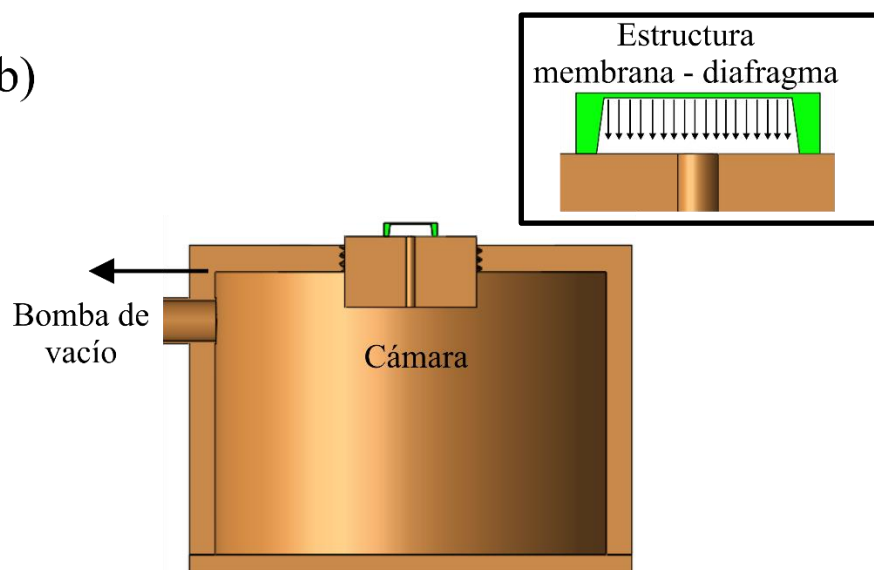


Figura 31. (a) Muestras del prototipo adheridas con silicona a la base atornillable de la cámara de vacío (b) Diagrama esquemático del banco de pruebas del prototipo sensor de presión

Para la medición y aplicación de presión en la estructura del sensor, se desarrolló un circuito neumático de vacío, el cual emplea un manómetro de tubo en U de mercurio y dos válvulas manuales de tres vías como se puede observar en la Figura 32. El funcionamiento del circuito, parte de la generación de vacío con la bomba bloqueando las vías 1 y 6 de las válvulas para la medición de la presión a aplicar; obteniéndose la presión deseada, se bloquea la vía 2 manteniéndose el valor de presión medido estático; seguido de esto, se bloquea la vía 4 y de manera simultánea se libera la vía 6 para generar la presión en la estructura membrana diafragma. Finalmente, para regresar a las condiciones iniciales antes de la aplicación de presión, se apaga la bomba de vacío y se libera la presión de todas las vías de ambas válvulas. Este proceso se repitió y válido aplicando aumentos de presión hasta llegar al valor operación máxima de 44 kPa.

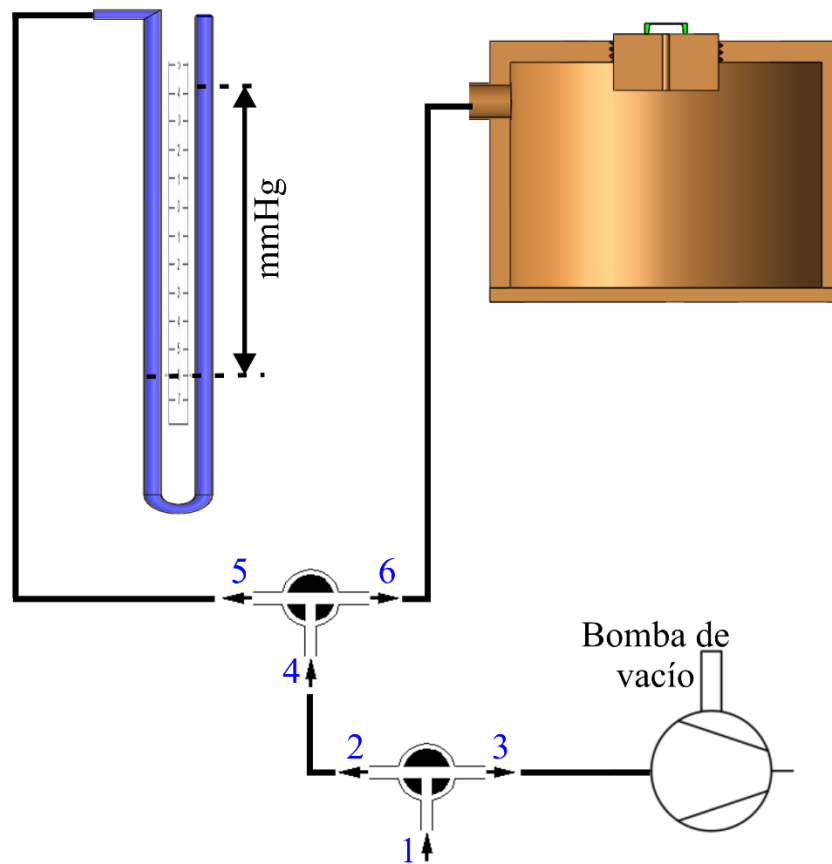


Figura 32. Diagrama neumático para la medición y aplicación de presión en el prototipo sensor de presión

Consecuente a esto, se fijó el banco de pruebas del prototipo sensor sobre una estación de pruebas; la cual consiste en una mesa móvil de tres ejes con cuatro micro posicionadores manuales, que en conjunto con un microscopio permiten el ajuste de las conexiones entre los contactos del prototipo sensor y las micropuntas de tungsteno con sondas para la medición de la respuesta eléctrica, véase Figura 33. A continuación, con pasos incrementales de presión hasta su rango operación máxima (44 kPa), se implementó un circuito eléctrico de tres fases: la primera parte consiste en el transductor piezorresistivo de ZnO:F, el cual, funciona como micropuente de Wheatstone para la detección de pequeñas señales diferenciales de voltaje ($\Delta V = V_+ - V_-$); la segunda fase consiste en realizar la amplificación de dichas señales empleando un amplificador Tektronix ADA400A, por último, en la etapa final se procede a la adquisición de la señal a través de un osciloscopio Tektronix TDS3032, como se observa en las Figuras 34 y 35.

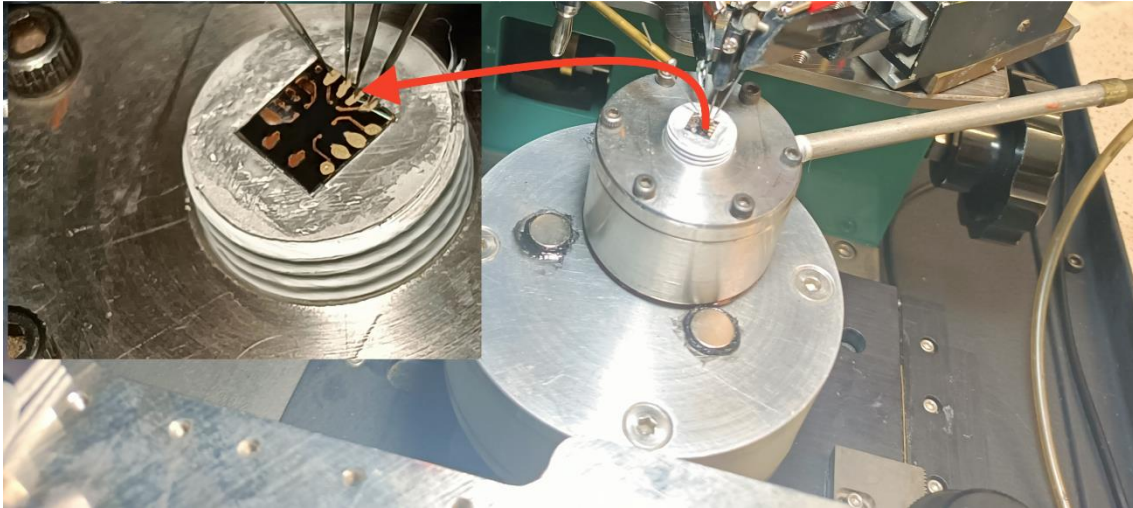


Figura 33. Montaje del dado prototipo sensor en la estación de pruebas

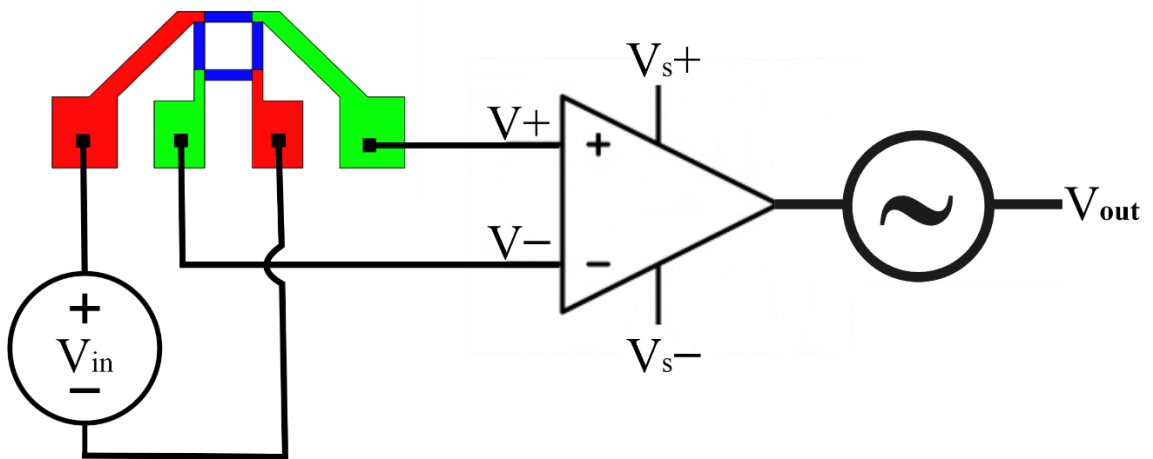


Figura 34. Circuito eléctrico para la medición de salida de voltaje del prototipo sensor

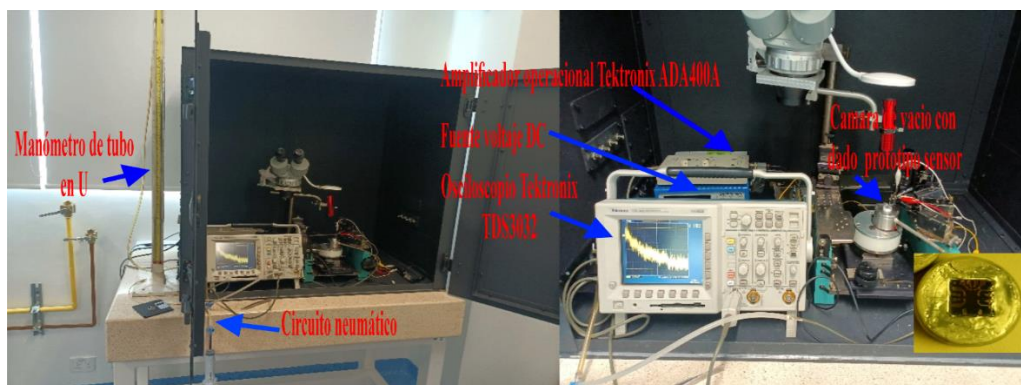


Figura 35. Estación de prueba para la medición de la respuesta del prototipo sensor de presión

Referencias

- [1] A. Douayar, et al, “Fluorine-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique”, The European physical journal applied physics, 2011.
- [2] S. Shinde, et al., “Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films”, Solid state sciences Elsevier, 2007.
- [3] H. Tanaka, S. Yamashita, Y. Abe, M. Shikida, K. Sato, “Fast etching of silicon with a smooth surface in high temperature ranges near the boiling point of KOH solution”. Sens Actuators A 114:516–520 (2004).
- [4] H. Tanaka, “High-speed anisotropic wet etching of silicon and the effects of metal impurities in KOH solution”. Ph.D thesis, Nagoya University Japan (2005).
- [5] Farhath, M.; Samad, M.F. Design and simulation of a high sensitive stripped-shaped piezoresistive pressure sensor. J. Comput. Electron. 2020, 19, 310–320.
- [6] Senturia, S.D. *Microsystem Design*; Springer: Boston MA, USA, 2002.
- [7] Bannikoppa, S.; Katageri, A.C.; Balavalad, K.B.; Sheeparamatti, B.G. Design of piezoresistive pressure sensor for enhanced sensitivity. In Proceedings of the 2016 International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability, Nagercoil, India, 7–8 April 2016.
- [8] Li, T., Shang, H., Wang, W.: Simulation and Nonlinearity Optimization of a High-Pressure Sensor. Sensors 20, (2020).
- [9] Kumar, S.S., Pant, B.D.: Design principles and considerations for the 'ideal' silicon piezoresistive pressure sensor: a focused review. Microsystem Technologies 20, 1213–1247(2014).
- [10] Chiou, J.A.; Chen, S. Pressure nonlinearity of micromachined piezoresistive pressure sensors with thin diaphragms under high residual stresses. Sensors and Actuators A: Physical. 147(1), 332–339, 2008.
- [11] Bao, M.-H.: *Micro Mechanical Transducers: Pressure Sensors, Accelerometers and Gyroscopes*. Elsevier Science, Amsterdam (2000).
- [12] Kanda, Y. A Graphical Representation of the Piezoresistance Coefficients in Silicon. IEEE Trans. Electron Devices 29, 64 (1982).
- [13] Kanda, Y.; Suzuki, K. Origin of the shear piezoresistance coefficient π_{44} of n-type silicon. Physical Review B, 43(8), 6754–6756, (1991).

- [14] Werner, M., Gluche, P., Adamschik, M., Kohn, E., & Fecht, H.-J. (n.d.). Review on diamond based piezoresistive sensors. IEEE International Symposium on Industrial Electronics. Proceedings. ISIE'98.
- [15] Shor, J. S., Bemis, L., & Kurtz, A. D. Characterization of monolithic n-type 6H-SiC piezoresistive sensing elements. IEEE Transactions on Electron Devices, 41(5), 661–665, (1994).
- [16] Nguyen, T.-K., Phan, H.-P., Dinh, T., Toriyama, T., Nakamura, K., Foisal, A. R. M., Dao, D. V. Isotropic piezoresistance of p-type 4H-SiC in (0001) plane. Applied Physics Letters, 113(1), 012104, (2018)
- [17] Toriyama, T. Piezoresistance consideration on n-type 6H SiC for MEMS-based piezoresistance sensors. Journal of Micromechanics and Microengineering, 14(11), 1445–1448, (2004)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estructura, resistividad eléctrica y espesor de películas delgadas de ZnO: F depositadas por SPU

A continuación se muestran las características obtenidas para las películas de ZnO:F dopadas al 15% at., las cuales se depositaron por la técnica de SPU sobre sustratos de vidrio de borosilicato de 25,4×25,4 mm (S1 y S2) y sobre silicio con crecimiento de SiO₂ por ambas caras de 50,8 mm de diámetro (S3 y S4). En donde se observó variaciones en el espesor y resistividad durante las mediciones de perfilometría y técnica de cuatro puntas, Figura 36, debido al empleo del método de spray pirólisis ultrasónico el cual presentó limitaciones para la obtención de espesores regulares y repetibles entre cada ciclo de depósito, a causa de complicaciones para el control del flujo de la neblina de solución precursora, siendo esta intermitente y de comportamiento turbulento, por lo que las películas variaron entre los 234 y 295 nm, dando esto a su vez cambios en los valores de resistividad (ρ) a causa de su relación con el espesor [1]; a pesar de ello, se observó que para áreas pequeñas como la del piezorresistor, la diferencia de espesor tiende a disminuir. Sumando a lo anterior, las resistividades presentadas en las muestras se aproximaron al orden de 10^{-2} Ω .cm, lo cual está de acuerdo con los valores reportados en la literatura de películas delgadas de ZnO:F que oscilan entre 10^{-1} y 10^{-3} Ω .cm [2–4]. Siendo esta disminución de la resistividad atribuida en distintos trabajos principalmente a la mayor facilidad de sustitución de los iones de F en los sitios de O en la estructura de ZnO debido a su tamaño de radio iónico similar ($F^{-1}=1,31$ Å; $O^{-2}=1,38$ Å) y menor energía de formación necesaria para que los átomos de F ocupen los sitios vacantes de oxígeno. Teniendo los átomos de flúor una gran afinidad con siete electrones de valencia, requiriendo un electrón para una configuración de octeto por lo que al momento de la sustitución y formación del enlace Zn-F se produce un exceso de electrones en los sitios de Zn aumentándose así la concentración de portadores [4-12]. Como contraparte a esto los átomos de flúor en sitios intersticiales son reportados como los causantes del aumento de la resistividad eléctrica debido a que su ubicación da lugar a una gran cantidad de defectos cristalinos así como a la formación de compuestos como el ZnF₂ que crecen en la superficie de la película al mismo tiempo que el ZnO:F dando todo esto lugar a una mayor dispersión y disminución de los portadores efectivos [4-12].

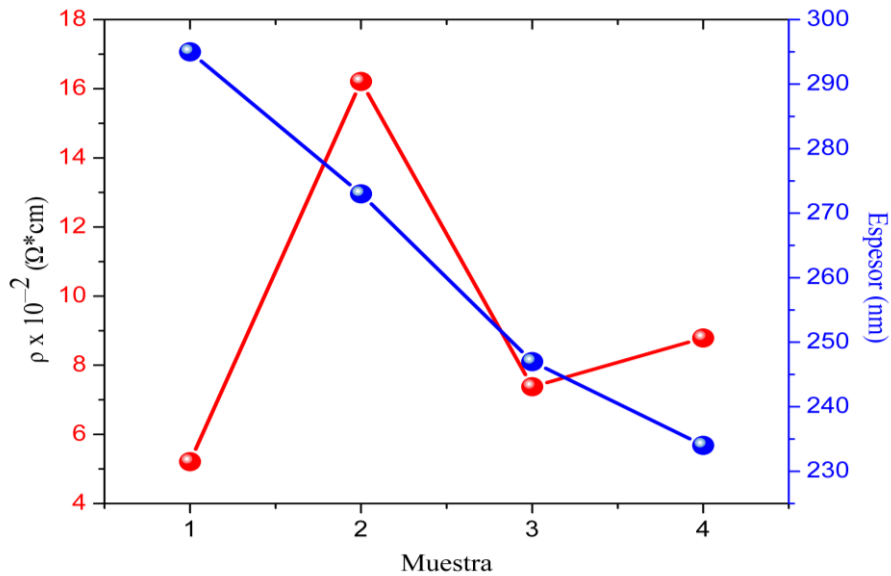


Figura 36. Espesores y resistividades de las películas de ZnO:F obtenidas por SPU

Subsiguiente a lo anterior, en la Figura 37, se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnO:F (S1, S2, S3 y S4), en donde todas las películas fueron de naturaleza policristalina, con sus posiciones de picos correspondientes a una estructura wurtzita hexagonal de ZnO. Mostrando desplazamiento de la posición del pico (002) hacia ángulos 2θ mayores en un rango de 34.43° – 34.46° , en comparación con el valor estándar ($2\theta = 34.422^\circ$) para una película de ZnO de wurtzita hexagonal (tarjeta 36-1451 del Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvo, JCPDS), indicando la existencia de esfuerzo con componente de tensión en el plano de las películas. Así también no se encontraron fases adicionales correspondientes a compuestos de flúor (ZnF_2) reportándose esto en diversos trabajos como una implicación de que la concentración de dopante está por debajo del límite de solubilidad, sustituyendo el flúor al oxígeno en la red hexagonal y contribuyendo con electrones libres, siendo esto consistente con las mediciones obtenidas de resistividad por el método de cuatro puntas [2,3,7–20].

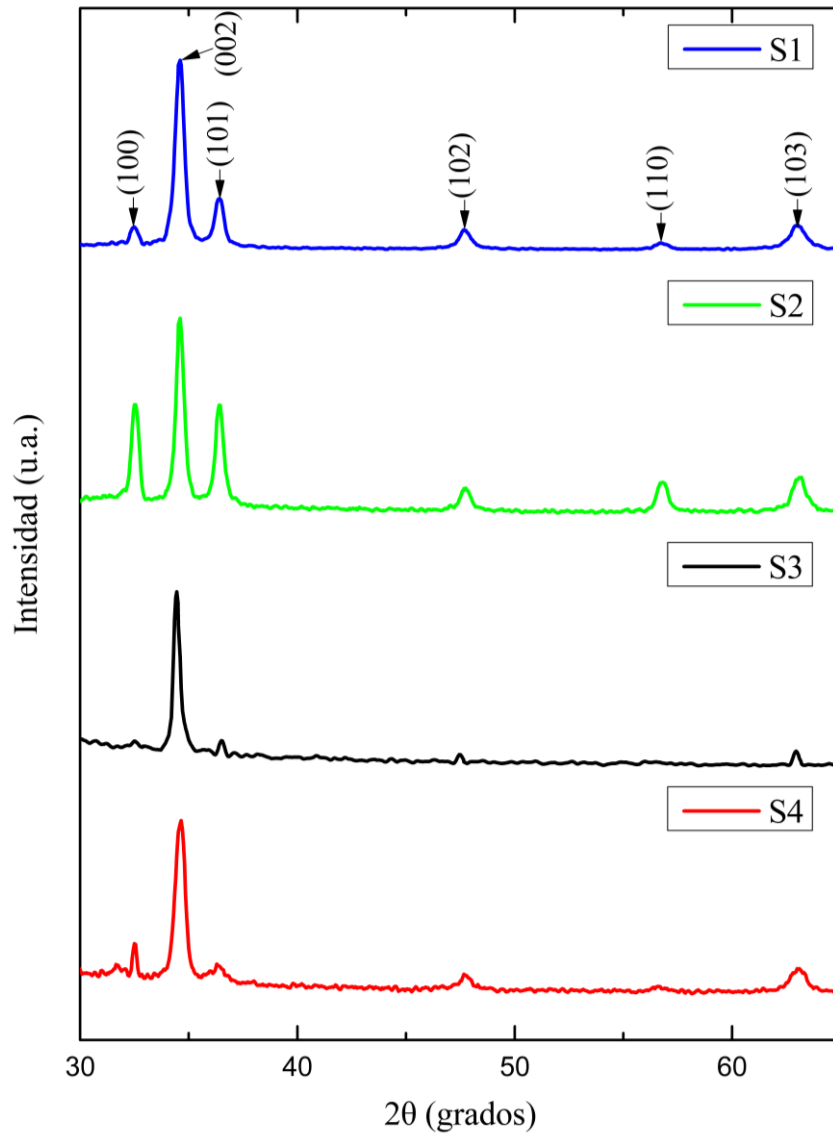


Figura 37. Patrones de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnO:F depositadas mediante SPU

A manera de ver como el desplazamiento del pico (002) hacia ángulos 2θ mayores influye en los parámetros de red de las películas delgadas de ZnO:F obtenidas, se calcularon sus valores haciendo uso de la siguiente ecuación correspondiente a una estructura hexagonal [21]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (23)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar de los índices de Miller h, k, l dados y puede calcularse por medio de la ley de Bragg la cual está descrita como:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (24)$$

siendo:

- n , un número entero.
- λ , la longitud de onda de los rayos-X
- θ , el ángulo entre los rayos-X y los planos.

Debido a que el radio iónico del flúor (1,31 Å) es menor que el del oxígeno (1,38 Å), la ley de VEGARD señala que, si el proceso de incorporación se produce por sustitución, la adición de flúor debería contraer la red. Por otro lado, si la incorporación ocurre en los sitios intersticiales entre los átomos de zinc y oxígeno un efecto de expansión en la red es producido [22-26]. Por lo cual de acuerdo con lo anterior y los resultados obtenidos dados en la Tabla 4, los cuales mostraron que los parámetros de red disminuyeron en promedio alrededor de 0.067% para (c) y 0.661% para (a), respecto a los valores estándar ($a = 3.249$ Å; $c = 5.206$ Å) para una película de ZnO de wurtzita hexagonal (tarjeta 36-1451 JCPDS), es posible relacionar el estrechamiento de la red de ZnO en sus dos direcciones principales (a, c) como una consecuencia de la sustitución de los átomos de flúor por los átomos de oxígeno [22-26].

Tabla 4. Parámetros de red y coeficientes de textura de películas de ZnO:F

Muestras	a (Å)	c (Å)	TC (100)	TC (002)	TC (101)
S1	3.233	5.201	0.227	2.476	0.275
S2	3.222	5.200	0.767	1.893	0.439
S3	3.233	5.205	0.314	2.501	0.184
S4	3.233	5.201	0.419	2.303	0.177

A fin de evaluar el efecto del estrechamiento de la red se calculó el esfuerzo de las películas de ZnO:F ($\sigma_{ZnO:F}$) empleado la siguiente fórmula basada en el modelo de deformación biaxial, válida para el ZnO [27]:

$$\sigma_{ZnO:F} = -233 \frac{c_{ZnO:F} - c_{std}}{c_{std}} \text{ (GPa)} \quad (25)$$

Donde el esfuerzo está en función de la variación de la constante de red de la película de ZnO:F ($\sigma_{ZnO:F}$) respecto del valor estándar de tomado de la tarjeta 36-1451 JCPDS de una película de ZnO de wurtzita hexagonal libre de esfuerzo residual (c_{std}) [27].

Los valores de esfuerzo calculados mostraron tener un valor positivo, indicando componente de tensión en el plano de las películas, véase Figura 38, lo cual de acuerdo con los trabajos reportados por Pham et al., Cao et al., Yoon et al., Anusha et al., se debe a que el radio iónico del flúor es más pequeño que el del oxígeno por lo que al momento de la sustitución de F^- por O^{2-} se disminuyen los parámetros de red, aumentando el valor de difracción 2θ e indicando que la celda unitaria es estrechada, causando esto a su vez que actúe la fuerza repulsiva en el plano de las películas, lo cual los autores han atribuido a una mejor sustitución del flúor en los sitios de oxígeno, siendo esto consistente con los resultados obtenidos mediante la técnica de cuatro puntas y los parámetros de red calculados para las películas obtenidas de ZnO:F. Por el contrario, a este fenómeno el esfuerzo de valor negativo, el cual no fue presentado, se debe a la expansión de las constantes de red y está relacionado con la disminución en el valor 2θ del pico de difracción (002), causando como efecto la generación de esfuerzo compresivo y siendo relacionado con una gran cantidad de átomos de flúor intersticiales en la red de ZnO [8,10,13,17,27].

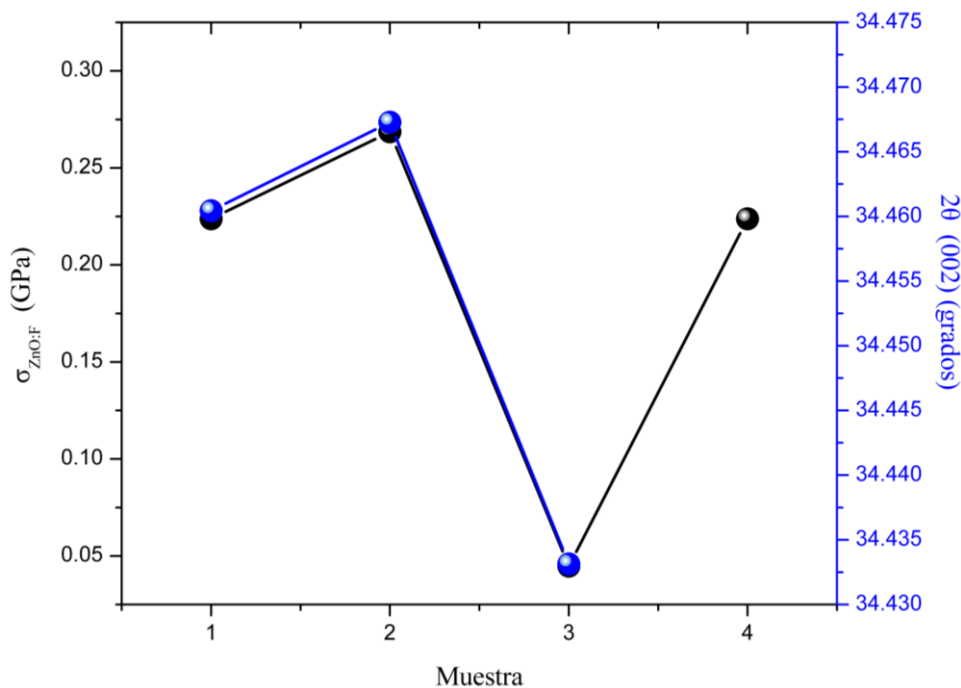


Figura 38. Esfuerzo y ángulo de difracción de la orientación (002) de las películas de ZnO:F

Sumado a esto, la orientación preferencial de las películas de ZnO:F fue determinada a partir de los coeficientes de textura (TC) (hkl) definidos como [25]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/n) \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (26)$$

donde $I(hkl)$ es la intensidad relativa medida de un plano ($h k l$), $I_0(hkl)$ es la intensidad estándar del plano (hkl) tomada de los datos JCPDS (tarjeta No. 36-1451), y n es el número de picos de difracción considerados en el cálculo. Los resultados de los coeficientes de textura calculados para los planos (100), (002), (101) (véase Tabla 4) muestran que la orientación preferencial es en la dirección (002) en todas las películas con una predisposición del eje c de los cristalitas a ser perpendicular a la superficie del sustrato [24,26].

4.2 Grabado de patrones en SiO₂

El SiO₂ en este trabajo es un material multipropósito el cual cumple la función de un dieléctrico entre capas (ZnO:F/SiO₂/Si) y a su vez es empleado en el proceso tecnológico como un protector ante el ataque químico ocasionado para el micromecanizado de la estructura membrana-diafragma.

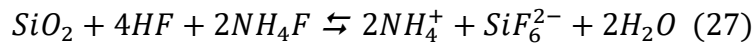
Entre los ácidos conocidos, solo las soluciones que contienen especies hidrofúricas son capaces de romper el fuerte enlace Si-O debido a la alta electronegatividad del flúor, por lo cual se empleó una solución Buffer de HF con NH₄F (BHF) para el grabado.

Fundamentalmente la química y mecanismos de reacción del SiO₂ en soluciones HF [28,29] y BHF [28,30], pueden ser sintetizadas en tres pasos que rigen la velocidad de grabado:

1. Adsorción de especies de reacción en la superficie
2. Reacción química
3. Desorción de los productos de reacción

Por lo que, para este caso, las moléculas de HF principalmente reaccionan en la superficie por adsorción a los enlaces Si-O de la red, no teniendo adsorción a los grupos de hidroxilos de silicio (SiOH) ubicados en la parte superficial más externa del SiO₂ [31].

En el Buffer HF (BHF), el fluoruro de amonio se disocia de acuerdo $NH_4F \rightleftharpoons NH_4^+ + F^-$, y la reacción química general del BHF con la superficie del SiO₂ puede ser descrita como [31]:



En la Figura 39 se muestra el grabado de los patrones diafragma, pistas y marcas de control de espesor en el SiO₂ en ambas caras del sustrato mediante fotolitografía, en donde se puede observar que las zonas sin fotoresina forman las ventanas de silicio, siendo esto un paso previo para el micromaquinado. Además, se observó que la morfología del sustrato de silicio muestra una superficie atómicamente suave, atribuida a la adición de NH₄F en la disolución de HF, manteniéndose la concentración de iones de F libres, por consecuencia una tasa de grabado constante, controlable, y una considerable disminución del ataque de la foto protección por el ácido fluorhídrico [32]. Por otro lado, el silicio monocristalino (Si <100>) presentó una tasa de grabado prácticamente despreciable, debido a que el HF logra la pasivación del Si a altas concentraciones por lo que este únicamente sería grabado si se adicionará a la solución BHF un oxidante fuerte, así como también de requerirse altas temperaturas [32].

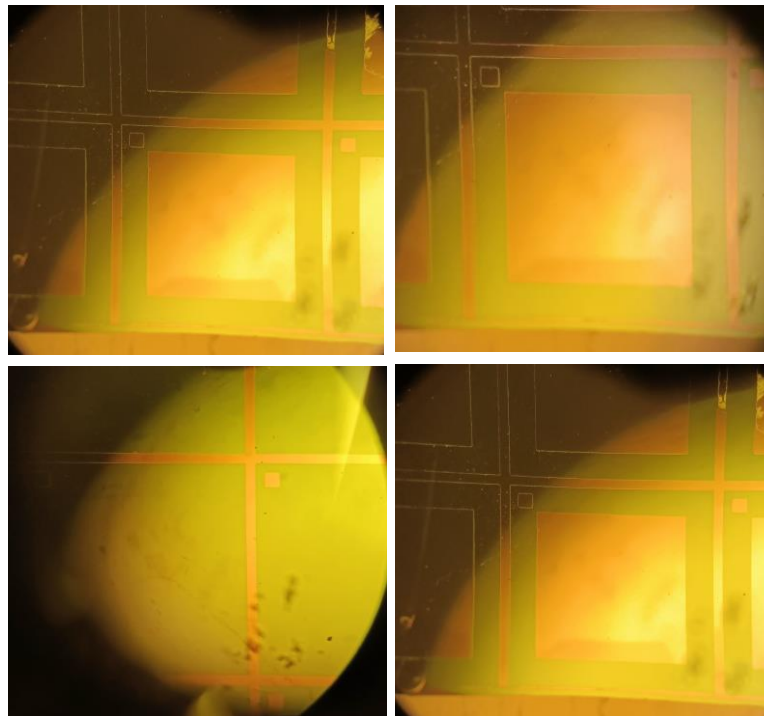


Figura 39. Grabado con solución buffer HF del SiO₂ para la transferencia de patrones diafragma, pistas y marca de control de espesor.

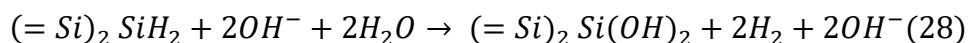
4.3 Grabado anisotrópico del silicio

Para la fabricación de la estructura membrana-diafragma de silicio, se utilizó la técnica de grabado húmedo para la obtención de una membrana delgada de silicio de 50 μm de espesor. El proceso de grabado se realizó mediante una disolución de hidróxido de potasio (KOH) al 40% la cual, ataca al silicio de forma altamente anisotrópica, exhibiendo una excelente selectividad sobre las máscaras o patrones de SiO₂, por lo que previamente a este proceso se retiró el óxido nativo con HF al 10% durante 5 segundos.

De acuerdo con Gosalvez et al. el modelo que rige el mecanismo de grabado de una solución alcalina consta de dos reacciones químicas alternadas [33]:

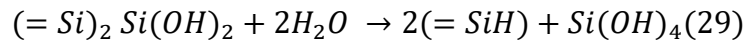
1. Oxidación
2. Grabado con la peculiaridad de que la oxidación es muy lenta en comparación con el grabado

Para el caso de una solución alcalina (KOH) los iones de hidróxido (OH⁻) y las moléculas de agua (H₂O) son las especies químicamente reactivas. Generalmente, los átomos de la superficie de silicio terminan en hidrógeno, por lo que en la oxidación química estos átomos de hidrógeno que forman enlaces superficiales Si-H son reemplazados por iones OH⁻, debido a la mayor electronegatividad del oxígeno en comparación con el hidrógeno. Siendo los iones OH⁻ los que actúan como catalizadores, mientras que las moléculas de H₂O son reactivas. Como resultado, los átomos de Si de la superficie se oxidan. La reacción química para el proceso en Si (100), que tiene dos enlaces colgantes y dos enlaces traseros, viene dada por la siguiente ecuación [33]:



Debido a la mayor electronegatividad del oxígeno el enlace superficial posterior Si-Si se debilita, causando que las moléculas polares de agua en la solución ataquen los enlaces Si-Si debilitados, auto disociándose las moléculas H₂O en iones H⁺ y OH⁻. Por lo que los iones OH⁻ formados se unen al átomo de Si para formar ácido orto silícico (Si (OH)₄) causando la separación del silicio en la superficie, mientras los iones H⁺ forman un enlace

Si-H con los átomos de Si en la siguiente capa del sustrato como se describe en la siguiente ecuación [33]:



Sin embargo, este mecanismo de grabado comentado anteriormente en su aplicación, presenta dificultades causadas por algunos productos como gas de hidrógeno H_2 y silicatos Si(OH)_4 , los cuales pueden permanecer en la superficie del Si generándose micro enmascaramientos y promoviéndose la formación de micro pirámides o montículos, obstaculizando el grabado con reactivos frescos. Por lo anterior, el proceso se sometió a agitación mecánica con el objetivo de desprender la mayor cantidad de productos posibles [34]. En la Figura 40 se muestran los resultados obtenidos en el micro maquinado preliminar por ambas caras del sustrato, el cual cumple la función de tener la profundidad deseada de la membrana en las marcas de control, así como también de grabar las pistas por la cara frontal para facilitar la posterior separación de los dados. Finalmente, en la Figura 41 se muestra el micro maquinado profundo de $230 \mu\text{m}$, el cual únicamente se realizó por la cara posterior protegiendo con cera y vidrio la cara frontal del sustrato, para la formación de las estructuras membrana-bastidor-diafragma.

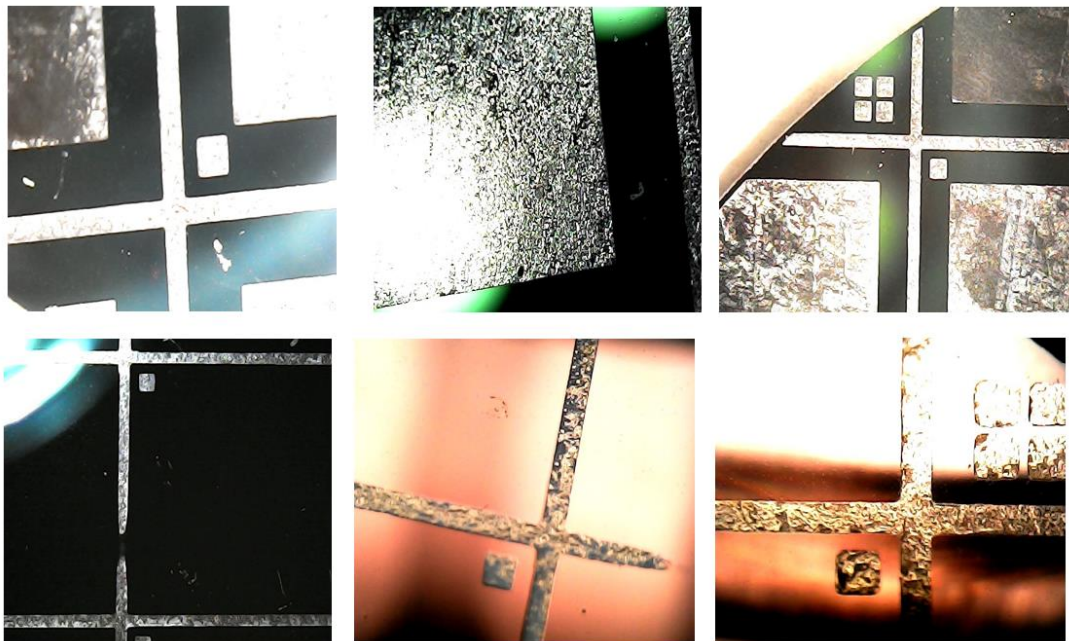


Figura 40. Micro maquinado preliminar de $50 \mu\text{m}$ en ambas caras del sustrato

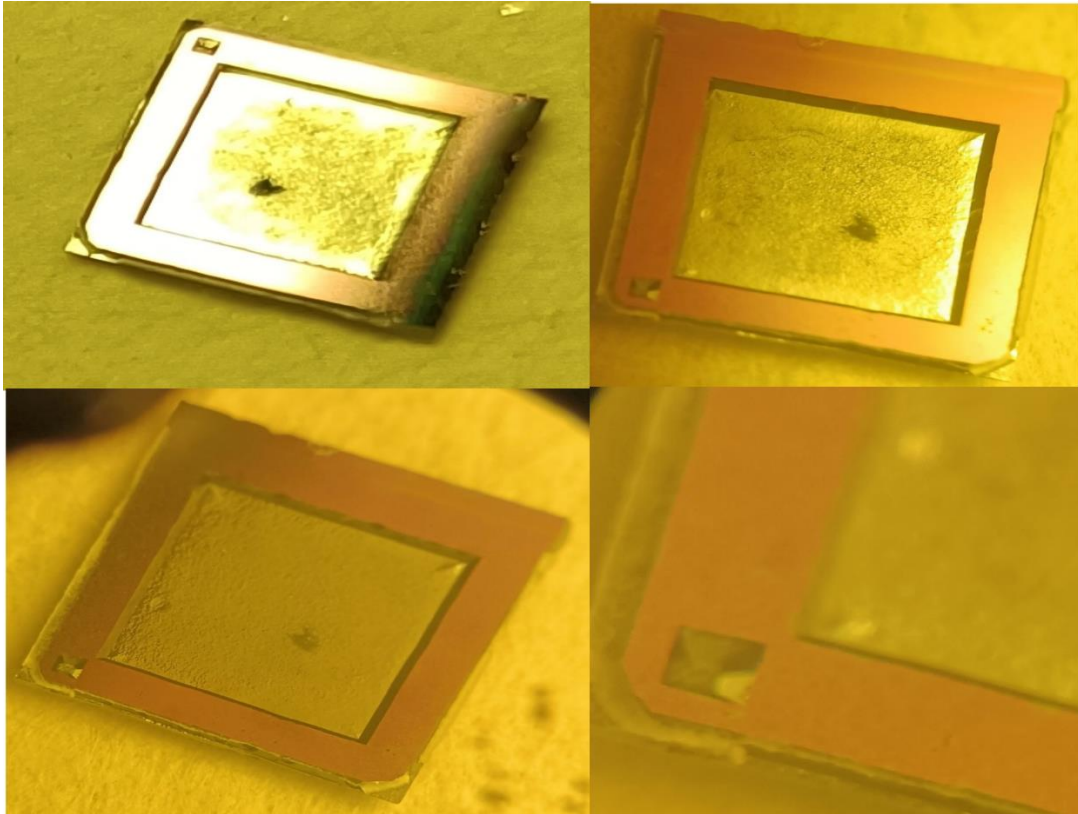


Figura 41. Micro maquinado profundo de 230 μm en cara posterior del sustrato de silicio.

4.4 Fabricación de piezorresistores “Picture-Frame”

La Figura 42 muestra los resistores los cuales se obtuvieron satisfactoriamente tomándose como base, la solución grabante de $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{HAC}+\text{H}_2\text{O}$ (1:1:50), reportada en el estudio realizado por Xu. et al, en donde diferentes ácidos: 9% BHF, 1% HF y $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{HAC}+\text{H}_2\text{O}$, se evalúan mostrándose que la relación empleada en este trabajo de tesis para la formación de los transductores piezorresistivos es la de mejores resultados para el modelado de patrones en películas de ZnO [35].

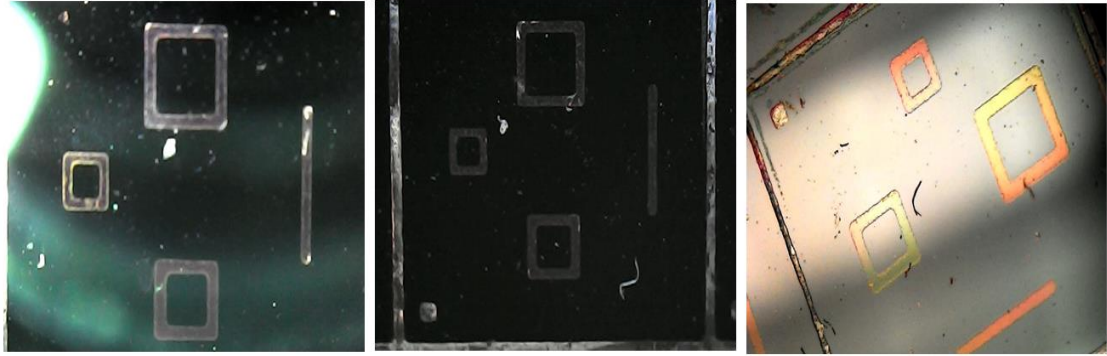


Figura 42. Transductores piezorresistivos de ZnO:F grabado en la cara frontal del sustrato

4.5 Técnica de “lift-off” para la formación de contactos

La mayoría de soluciones gravantes de patrones metálicos atacan fácilmente las películas ZnO, por lo que se optó por el proceso de “lift-off” en donde se emplearon acetona y H₂O DI permitiendo la formación de contactos óhmicos, preservando las películas de ZnO. La Figura 43 muestra el depósito de Au por sputtering sobre la resina fotolitografiada y el resultado de los patrones finales obtenidos mostrando una adecuada formación para su aplicación como contactos.

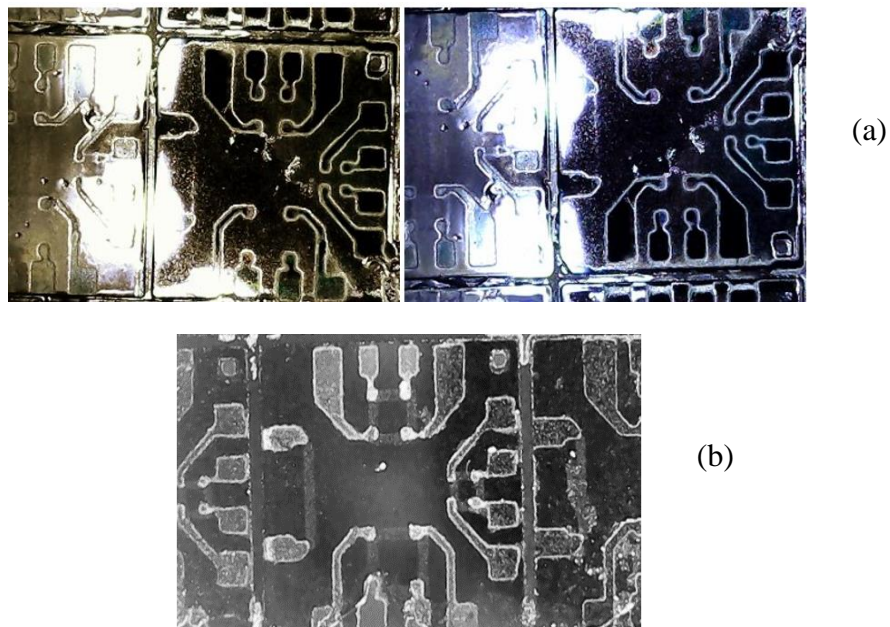


Figura 43. (a) Depósito de Au por sputtering sobre la resina con patrón fotolitografiado, (b) Patrón de contactos y pistas obtenido tras la remoción de la fotoresina

4.6 Respuesta del prototipo sensor de presión piezorresistivo-transductor “Picture-Frame”.

Las mediciones de respuesta del prototipo sensor, se realizaron por medio de la implementación de los diagramas de los circuitos neumáticos y eléctricos de la sección 3.4. La presión aplicada para las pruebas se generó con una bomba de vacío cuyo valor es controlado a través de un circuito neumático el cual consistió de un manómetro de tubo de mercurio en u, conectado a dos válvulas manuales de tres vías. La presión aplicada en la membrana se limitó a ser $< 50 \text{ kPa}$ para el cumplimiento del criterio de la teoría de pequeñas deflexiones con la finalidad de mejorar el comportamiento lineal. Para el funcionamiento del circuito eléctrico se proporcionó un voltaje constante de 5V al piezorresistor “Picture-Frame” utilizando una fuente de alimentación modelo 2400 Keithley. El voltaje de salida del prototipo sensor a diferentes cargas de presión se obtuvo a través de un Opamp Tektronix ADA400A y un osciloscopio Tektronix TDS3032.

La Figura 44 presenta la respuesta del prototipo sensor a incrementos de presión progresiva en un rango de 0 a 44 kPa, a través de aplicar vacío por medio de un embolo de forma lenta y suave. Por consiguiente, se observó una variación de voltaje decreciente en función de la presión partiendo de +0.3758 mV hasta llegar a -4.2 mV con respecto al eje vertical de voltaje de la gráfica, dando como resultado un voltaje diferencial (ΔV) de 4.576 mV y una sensibilidad de $104 \mu\text{V/kPa}$.

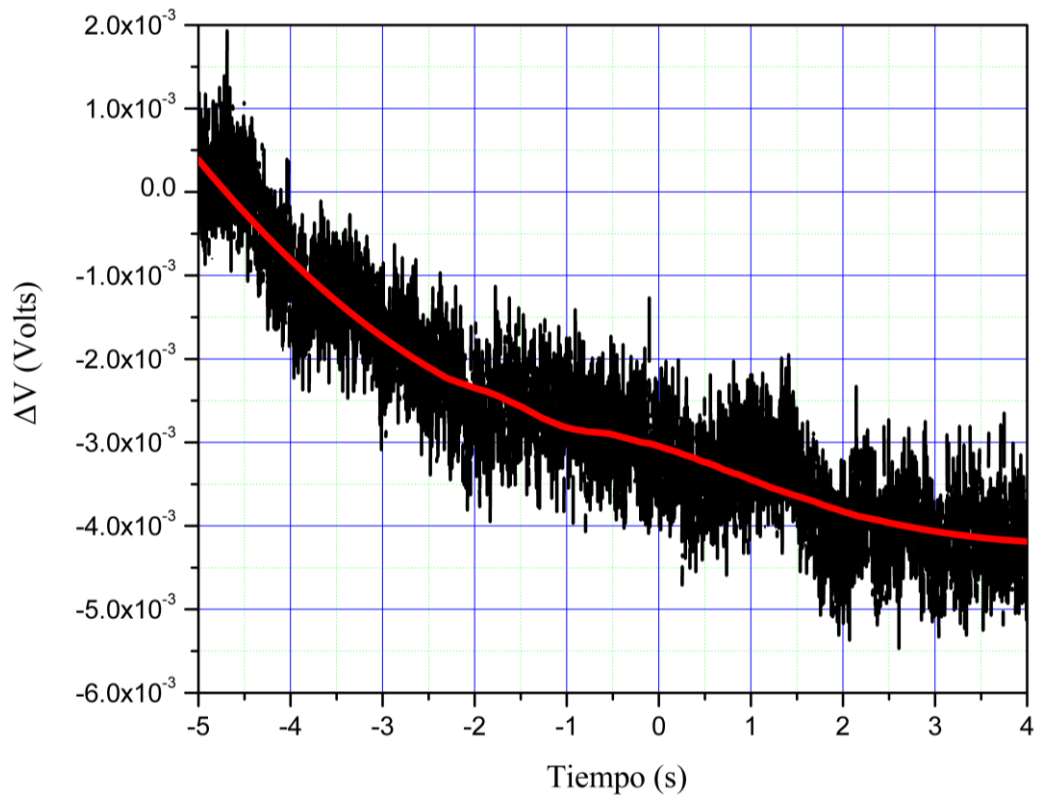


Figura 44. Respuesta del prototipo sensor a la aplicación de presión incremental de 0 a 44 kPa

Posterior a esta prueba, se realizaron mediciones a diferentes valores de presiones constantes aplicadas abruptamente. En la Figura 45 se muestra la respuesta del prototipo a una presión constante aplicada de 16 kPa, en donde se observa a los 0.95 segundos en el eje del tiempo entregado por el osciloscopio, la formación instantánea de un escalón descendente sostenido, producto de la presión aplicada partiendo de -1.1 mV hasta llegar a -2.9 mV con respecto al eje vertical de voltaje de la gráfica, dando como resultado un voltaje diferencial (ΔV) de 1.8 mV y una sensibilidad de $112.5 \mu\text{V/kPa}$.

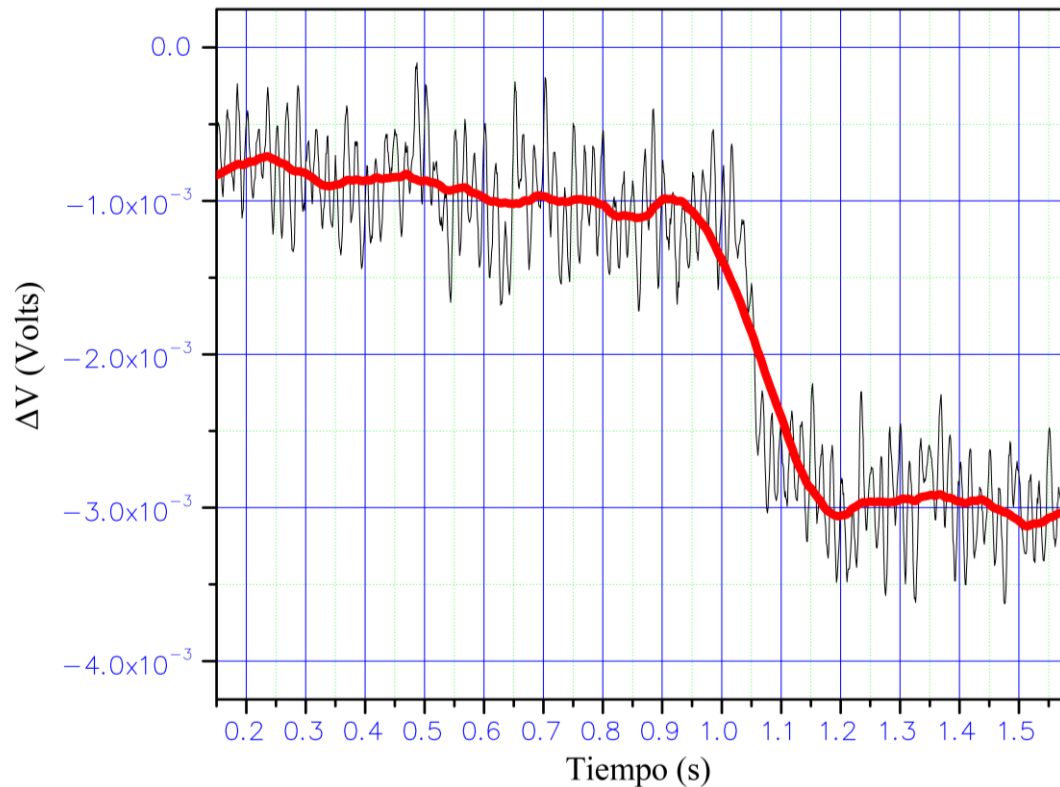


Figura 45. Respuesta del prototipo sensor a la aplicación de una presión de 16 kPa

De manera similar en la Figura 46 se muestra la respuesta del prototipo a una mayor presión constante aplicada de 23.5 kPa, de la cual podemos observar a los -0.45 segundos (tiempo en el que se comienza a aplicar la presión) en el eje horizontal del tiempo entregado por el osciloscopio, la formación de una señal en escalón la cual inicia de 0.563 mV hasta descender hasta los -2.038 mV con respecto al eje vertical de voltaje de la gráfica, logrando como resultado, un aumento en el voltaje diferencial (ΔV) de 2.6 mV con respecto al obtenido a los 16 kPa y de sensibilidad similar siendo esta de 110.64 $\mu\text{V/kPa}$. La Figura 47 presenta el voltaje diferencial de salida entregado por el prototipo a una presión de 34 kPa, la cual es aplicada a partir de los -0.05 segundos del eje horizontal del tiempo, formándose una señal escalón que parte de un valor inicial de -0.95 mV hasta los -4.6 mV con respecto al eje vertical de voltaje, observándose un $\Delta V = 3.65$ mV mayor respecto a las dos presiones aplicadas anteriormente y una sensibilidad similar obtenida de 107.35 $\mu\text{V/kPa}$. De la misma forma, en la Figura 48 se muestra la respuesta obtenida a 44 kPa siendo esta la presión de operación máxima para el prototipo diseñado, la cual es aplicada a partir de los -0.1 segundos del eje horizontal del tiempo, formándose una señal escalón que parte de un valor inicial de 0.385 mV hasta los -4.214 mV con respecto al eje vertical de voltaje, observándose un cambio de voltaje de $\Delta V = 4.6$ mV mayor respecto de todas las presiones aplicadas anteriormente y una sensibilidad obtenida de 104.54 $\mu\text{V/kPa}$.

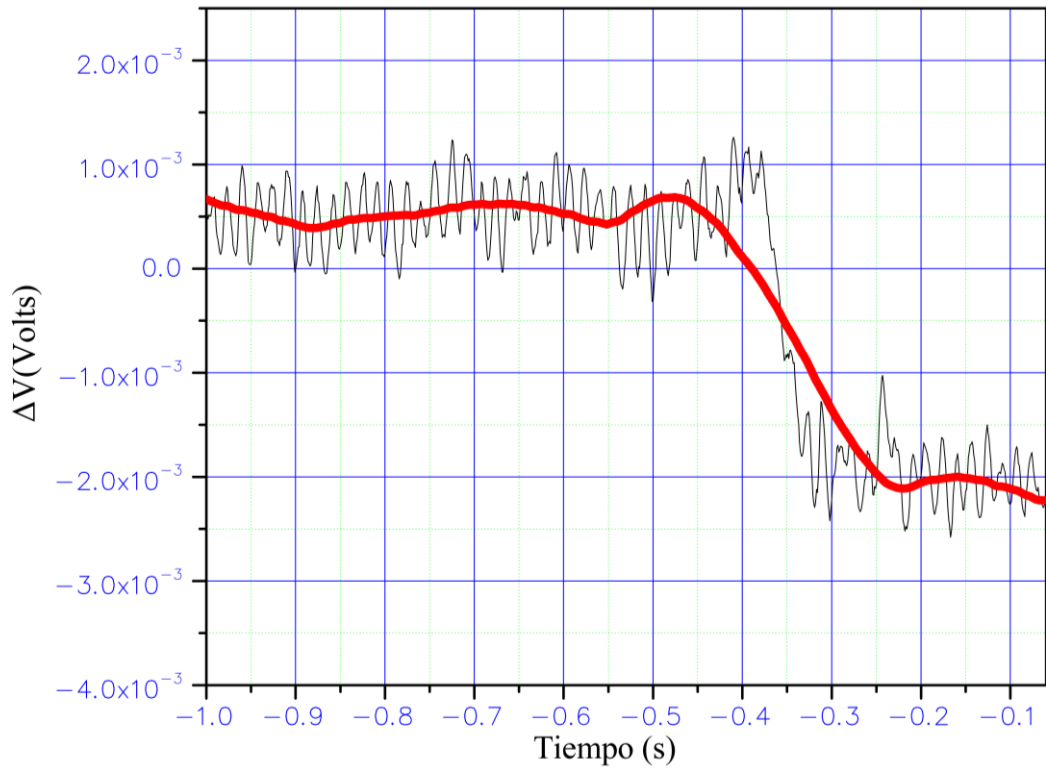


Figura 46. Respuesta del prototipo sensor a la aplicación de una presión de 23.5 kPa

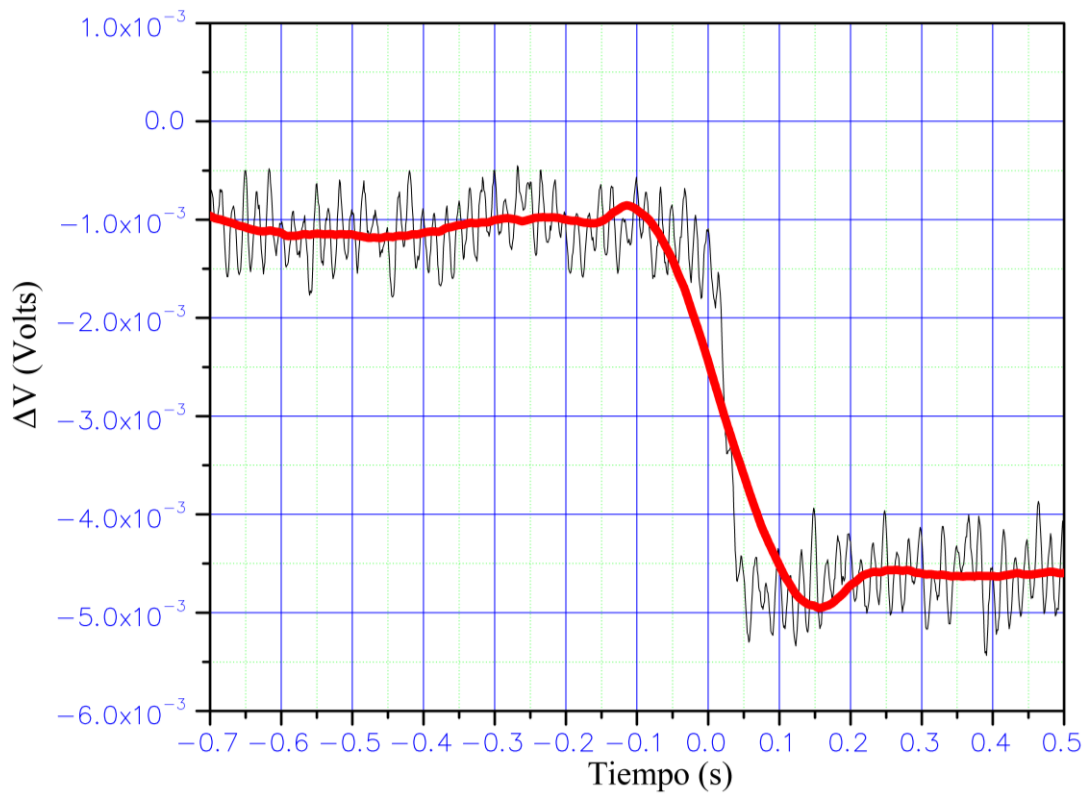


Figura 47. Respuesta del prototipo sensor a la aplicación de una presión de 34 kPa

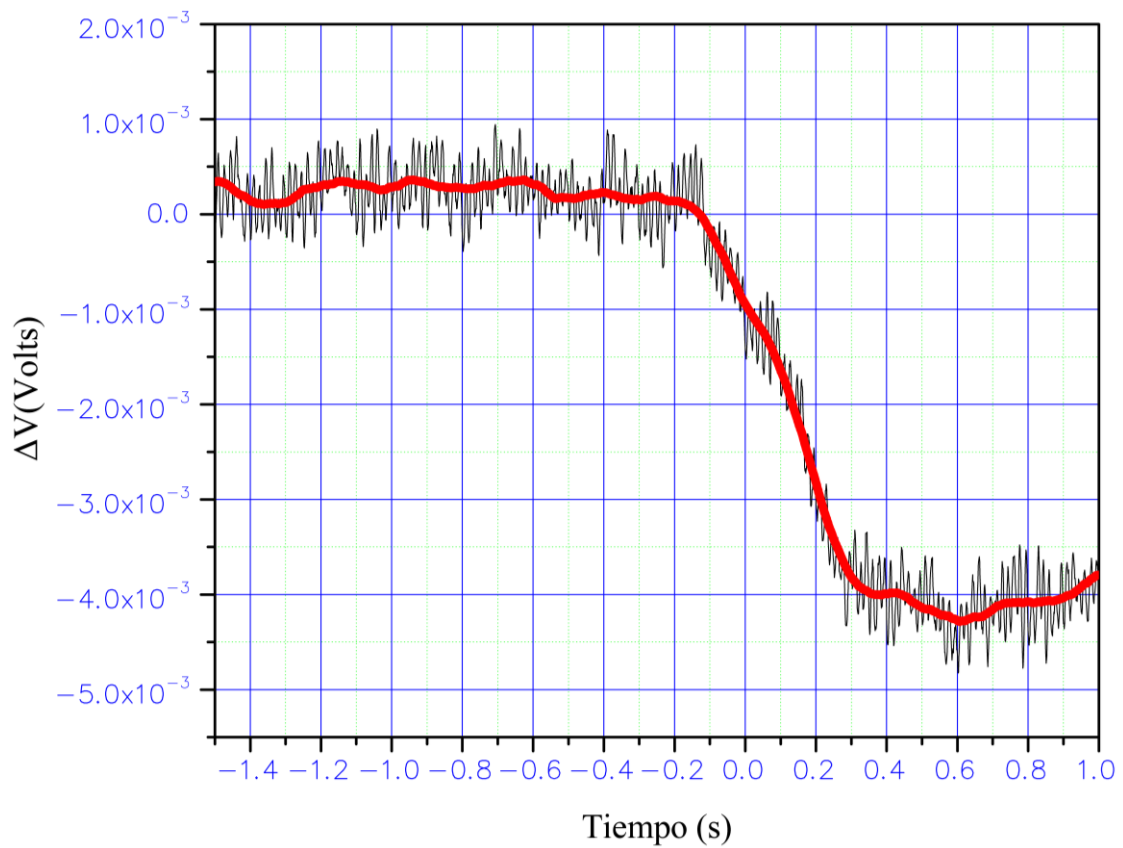


Figura 48. Respuesta del prototipo sensor a la aplicación de una presión de 44 kPa

A través de las respuestas obtenidas del prototipo sensor propuesto se determinó la sensibilidad promedio considerando para su cálculo el resultado de cada punto de presión aplicado obteniéndose un valor de $108.76 \mu\text{V/kPa}$, véase Figura 49.

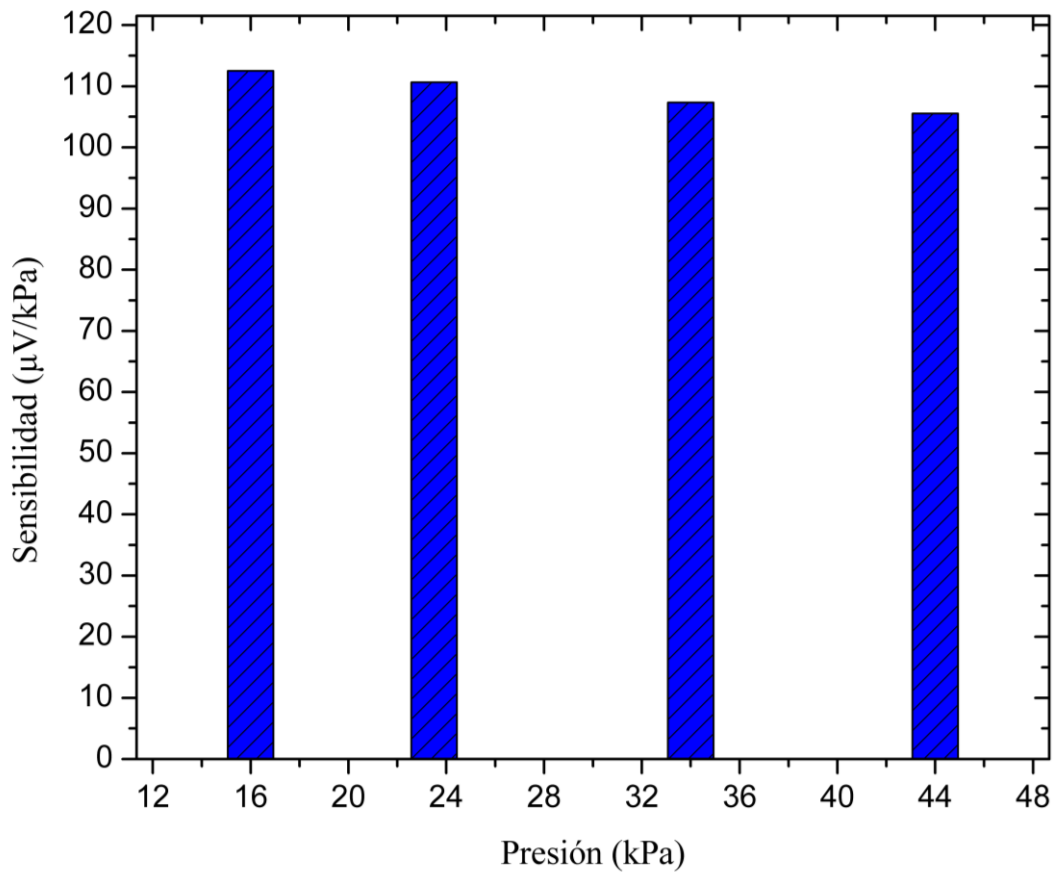


Figura 49. Sensibilidad versus presión

Sumado a lo anterior se obtuvo la respuesta del prototipo aplicando presión generada por vacío en la estructura membrana y liberándola para la determinación del tiempo de respuesta y recuperación. Los resultados obtenidos para una presión de 23.5 kPa mostraron un voltaje diferencial de 2.5702 mV con un tiempo de respuesta de 132 mili segundos (ms) y un tiempo de recuperación al liberar la carga aplicada de 214 ms, véase Figura 50. Asimismo, se adquirió la respuesta a una presión de 34 kPa en donde el voltaje diferencial obtenido fue de 3.6306 mV mostrando un tiempo de respuesta de 145 ms y un tiempo de recuperación de 222 ms, véase Figura 51. En donde de acuerdo con los trabajos reportados por Zhang et al. y Huang et al., los cuales obtuvieron tiempos muy similares en un rango de 180ms-200ms, los autores consideraron a esto como lo suficientemente rápidos y adecuados para la recopilación de información continua en tiempo real [36,37].

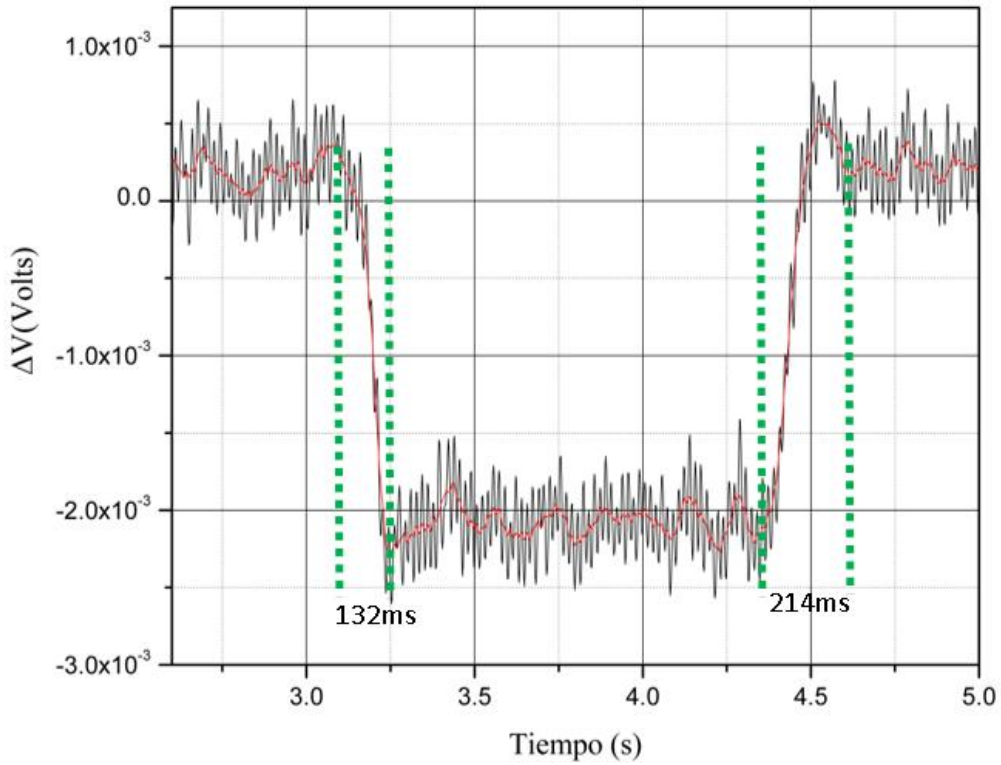


Figura 50. Tiempo de respuesta y recuperación del prototipo al aplicar y liberar una presión de 23.5 kPa en la estructura membrana

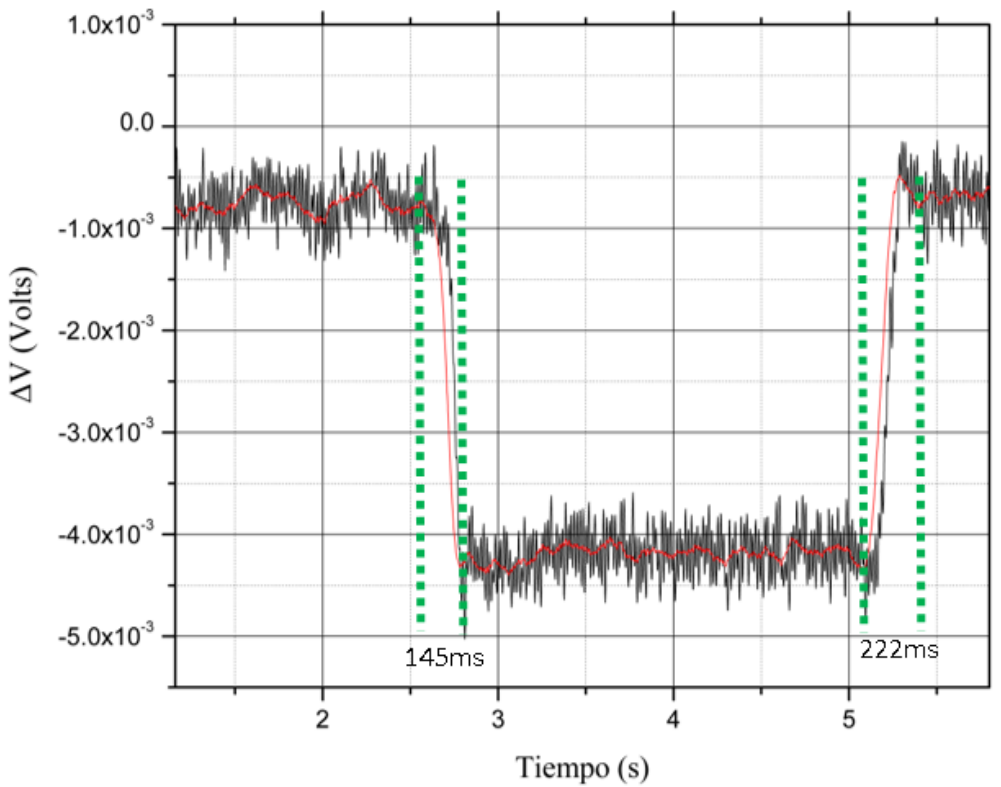


Figura 51. Tiempo de respuesta y recuperación del prototipo al aplicar y liberar una presión de 34 kPa en la estructura membrana

4.7 Respuesta del sensor Freescale-Motorola MPX10DP

El dispositivo de la serie MPX10 es un sensor de presión piezorresistivo de silicio que hace uso para su desarrollo tecnológico de la técnica de difusión, su rango de operación está limitado de 0 a 10 kPa, para la transducción de la presión emplea un piezorresistor de silicio (denominado X-ducer) orientado a 45° respecto del centro de un borde de una membrana cuadrada, el cual proporciona una salida de voltaje diferencial directamente proporcional a la presión aplicada, véase Figura 52.

Las mediciones de respuesta se realizaron sustituyendo la cámara de vacío implementada en la sección 3.4 por la conexión directa al puerto de vacío suministrado por el sensor comercial. De la misma forma que el prototipo sensor la presión aplicada se generó con la bomba de vacío y un manómetro de tubo de mercurio en u conectado a dos válvulas manuales de tres vías. Así también para la lectura del voltaje de salida diferencial nuevamente se hizo uso del circuito eléctrico de la sección 3.4 basado en un Opamp Tektronix modelo ADA400A, osciloscopio Tektronix TDS3032 y una fuente de voltaje de 5V modelo 2400 Keithley.

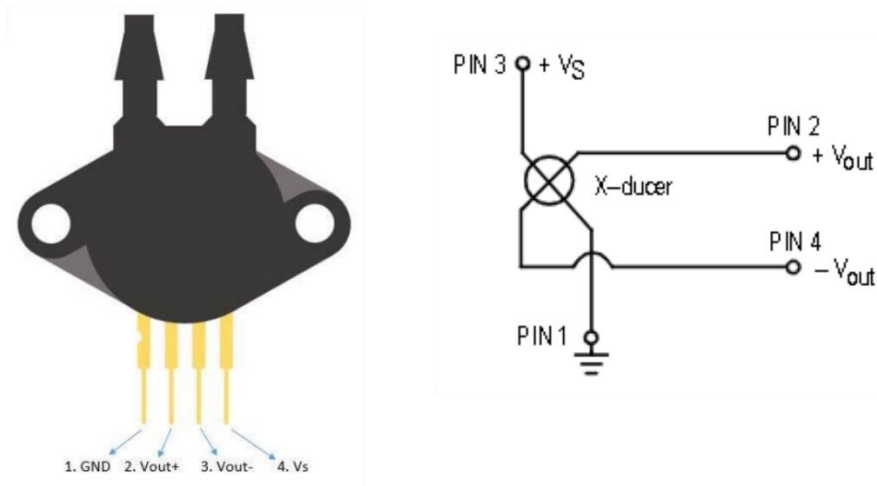


Figura 52. Sensor de presión Motorola-Freescale MPX10DP

En la Figura 53 se puede observar la respuesta del sensor MPX10DP a una presión constante aplicada de 2.4 kPa en donde se observa a los -0.25 segundos en el eje del tiempo entregado por el osciloscopio la formación de escalón descendente sostenido producto de la aplicación de presión dando como resultado un voltaje diferencial (ΔV) de 3.7 mV y una sensibilidad de 1.54 mV/kPa. De manera similar en la Figura 54 se muestra

la respuesta del sensor MPX10DP a una presión de 5.4 kPa obteniendo un aumento en el voltaje diferencial (ΔV) de 8.26 mV y una sensibilidad de 1.53 mV/kPa. En la Figura 55 se presenta el voltaje diferencial de salida entregado para una presión aplicada de 7 kPa, observándose un $\Delta V = 10.85$ mV mayor respecto a las dos presiones aplicadas anteriormente y una sensibilidad obtenida de 1.55 mV/kPa. Finalmente, en la Figura 56 se muestra la respuesta obtenida a 10 kPa siendo esta la presión de operación máxima recomendada por el fabricante, observándose un cambio de voltaje de $\Delta V = 15.6$ mV mayor respecto de todas las presiones aplicadas anteriormente y una sensibilidad obtenida de 1.56 mV/kPa.

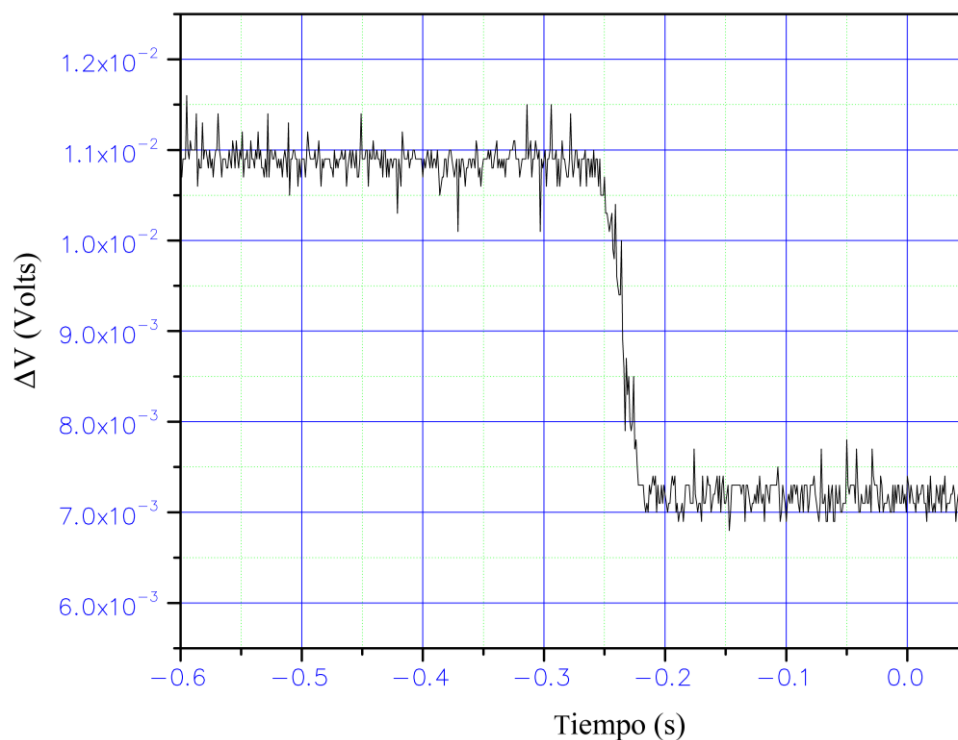


Figura 53. Respuesta del sensor MPX10DP a la aplicación de una presión de 2.4 kPa

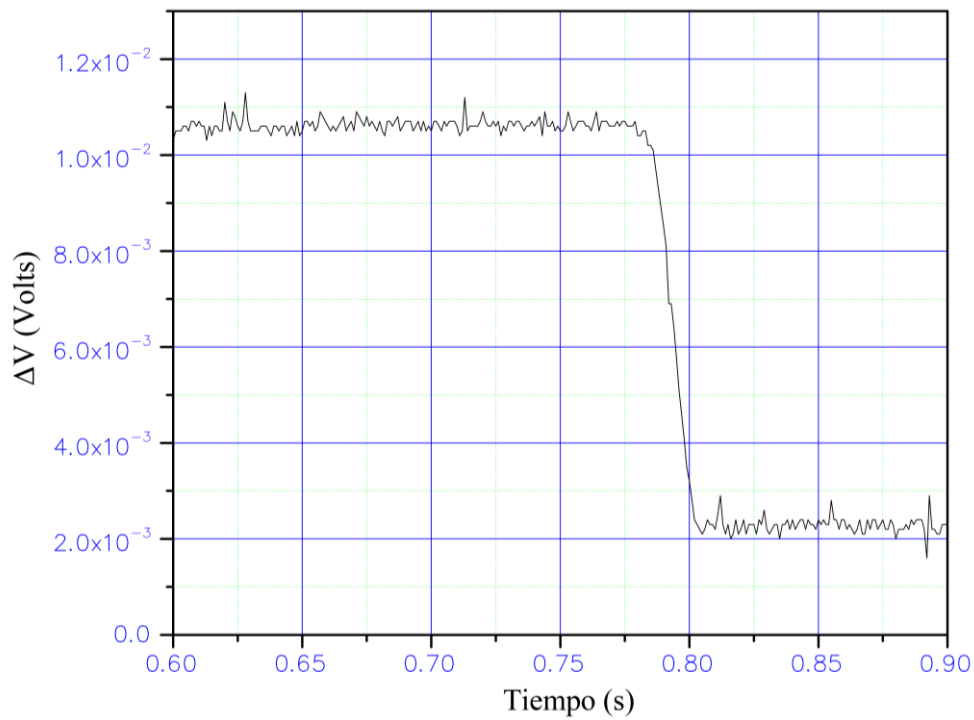


Figura 54. Respuesta del sensor MPX10DP a la aplicación de una presión de 5.4 kPa

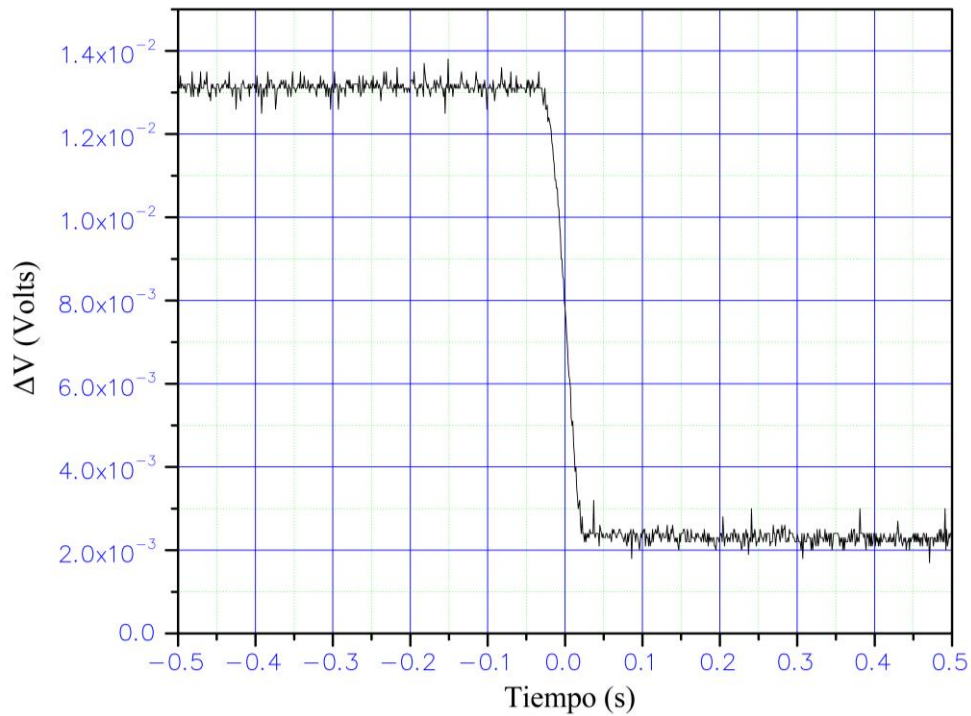


Figura 55. Respuesta del sensor MPX10DP a la aplicación de una presión de 7 kPa

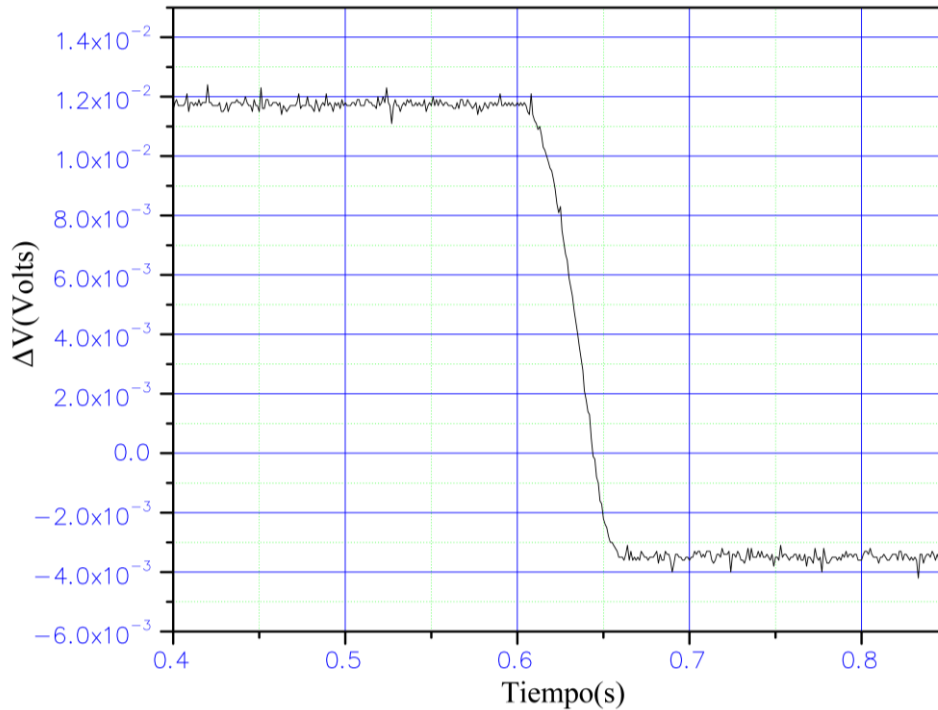


Figura 56. Respuesta del sensor MPX10DP a la aplicación de una presión de 10 kPa

4.8 Comparación respuesta prototipo simulado, experimental, MPX10DP y posibles aplicaciones a futuro.

Como se mencionó anteriormente en la sección 3.3.2 el mecanismo de transducción piezorresistivo “Picture-Frame” del prototipo sensor de presión, consiste de un arreglo de cuatro resistores conectados en puente de Wheatstone, los cuales se ubican cerca del centro de un borde de la membrana en donde el esfuerzo mecánico es máximo, siendo el comportamiento del voltaje de salida descrito por:

$$V_o = (V_i)(\pi) \left[\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sigma_{l_i} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sigma_{t_i} \right] = (V_i)(\pi) (0.5) (p) \left(\frac{a}{h} \right)^2 (1 - \nu) \quad (30)$$

En donde, para poder desarrollar la simulación en COMSOL fue necesario determinar el coeficiente piezorresistivo del transductor “Picture-Frame” de ZnO:F, a través de la sensibilidad promedio experimental, características y dimensiones del prototipo en

conjunto con la Ecuación 30, siendo entonces los parámetros empleados para la simulación multifísica resumidos en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros empleados para la simulación en COMSOL

Coefficiente piezorresistivo (π)	$3.3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$
Presión aplicada (p)	0 a 44 kPa
Longitud membrana cuadrada ($2a$)	4052 μm
Espesor membrana (h)	50 μm
Relación de poisson (ν)	0.22
Voltaje de alimentación (V_i)	5 V
Módulo de Young-Silicio (E_{Si})	160 GPa
Módulo de Young-SiO₂ (E_{SiO_2})	70 GPa
Densidad-Silicio (D_{Si})	2330 kg/m ³
Densidad-SiO₂ (D_{SiO_2})	2200 kg/m ³
Conductividad eléctrica promedio - ZnO:F (σ)	1061 S/m
Espesor de capa promedio – ZnO:F (t)	262.25 nm

A continuación de esto se graficó el esfuerzo y cambio de resistencia a lo largo de cada piezorresistor del transductor “Picture-Frame” para la presión máxima de 44 kPa, en donde como se observa, véase Figura 57, los resistores perpendiculares R_1 y R_3 experimentan el mismo esfuerzo, disminuyendo su magnitud de manera gradual conforme se incrementa la distancia respecto al borde, mientras que para los resistores paralelos, R_4 es el elemento que presenta la mayor concentración de esfuerzo debido a su cercanía con el borde y R_2 al estar localizado más lejano, muestra una menor magnitud. Sumado a lo anterior se determinó el esfuerzo promedio a lo largo de los cuatro resistores obtenido en la simulación siendo este de $2.62 \times 10^7 \text{ Pa}$; el cual, al compararlo con el esfuerzo promedio puntual en el centro del transductor dado por la mecánica de una membrana sujeta por sus cuatro bordes (Ecuación 30) de valor $2.8 \times 10^7 \text{ Pa}$, mostro que el valor teórico es aproximado diferenciándose un 6.4 %. Por otro lado, el cambio de resistencia a lo largo de cada elemento debido al esfuerzo aplicado, Figura 58, causo el mismo incremento para los resistores orientados perpendicularmente al borde (R_1 , R_3), en tanto que los elementos paralelos (R_2 , R_4) disminuyeron, siendo R_4 el de mayor cambio. Así mismo al comparar el cambio de resistencia promedio simulado a lo largo de los resistores de valor 9.7×10^{-4} , con el cambio de resistencia teórico de valor 9.16×10^{-4} de la Ecuación (30) se observó una diferencia del 5.98 %, siendo entonces el comportamiento del modelo reportado por Chiou et al. y Senturia et al. consistente con lo obtenido en este trabajo [38,39].

Posterior a esto fue posible comparar las respuestas de variación de voltaje y no linealidad del prototipo sensor de presión experimental y simulado, véase Figuras 59 (a), (b). En donde la sensibilidad promedio y no linealidad experimental fueron de $S = 108.76 \mu V/kPa$, $NL_i = 3.1\% FSS$ mientras que los resultados obtenidos por simulación fueron de $S = 124.34 \mu V/kPa$, $NL_i = 2.534\% FSS$, observándose un incremento en la sensibilidad del 14.32 % y un decremento de la no linealidad del 20.39 % para los valores simulados respecto de los obtenidos experimentalmente por el prototipo. Así también, fue posible confirmar que el desempeño experimental del prototipo es similar al estimado por simulación, demostrando la validez del proceso de diseño. No obstante, se presentó una desviación porcentual entre el resultado simulado y el experimental siendo responsable de esto principalmente tres aspectos: El primero resulta del proceso de depósito por spray pirólisis, el cual al no ser posible obtener uniformidad del espesor y resistividad en toda el área de la película de ZnO:F provocando que se obtuviera variaciones en los cuatro piezorresistores del transductor “Picture-Frame” (puente de Wheatstone); además de que no es posible asegurar que la concentración de dopante sea consistente en todas las zonas del piezorresistor durante el proceso de depósito. También, se ha reportado que los esfuerzos de tensión residuales en las capas de pasivación como el Si_3N_4 y el SiO_2 pueden contribuir a la obtención de una precisión relativamente baja [40]; Finalmente, no es posible evitar los errores en la micro fabricación, causando que las dimensiones diseñadas varíen de las obtenidas en el prototipo final, por lo que se dificulta la obtención exacta de un rendimiento teórico después de algunos procedimientos de fabricación.

Por otra parte, en la Figura 59 (a), se puede observar la respuesta del sensor comercial MPDX10DP el cual obtuvo mayor sensibilidad debido a que emplea un resistor difundido de silicio, con un mayor coeficiente piezorresistivo, además su alta tecnología de fabricación permite obtener resistores de tamaño mucho menores a los nuestros, logrando posicionarlos más cerca del centro de los bordes de la membrana, experimentando una mayor concentración de esfuerzos mecánicos viéndose reflejado esto en la generación de un mejor desempeño. A pesar de ello el prototipo propuesto en este proyecto de tesis mostro tener un rendimiento adecuado para un amplio rango de presiones menores o iguales a 50 kPa, siendo catalogado dentro del régimen de las presiones medias (10-100 kPa), las cuales de acuerdo con Zang et al., en recientes años se les han prestado mucha atención, teniéndose notables avances en aplicaciones para el cuidado de la salud y sistemas de diagnóstico médico como: dispositivos móviles para el monitoreo no invasivo de la sangre y el pulso, presiones plantares (planta del pie) para la identificación de patologías; además de estas mencionadas las aplicaciones no se encuentran limitadas a una sola área siendo tan diversas empleándose para el monitoreo de bombas y motores, robótica, indicadores de nivel, entre otras [41, 42].

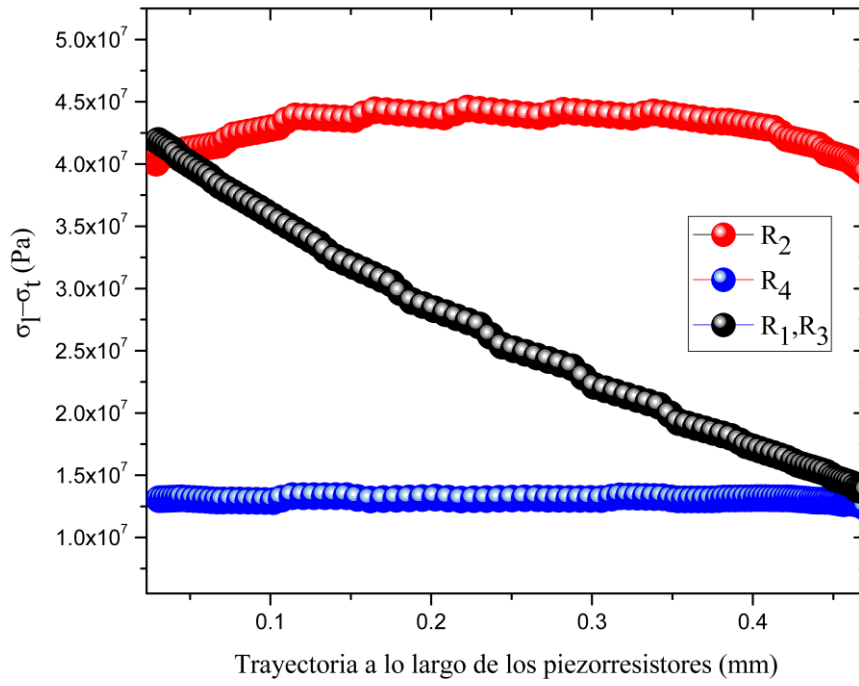


Figura 57. Esfuerzo a lo largo de los piezorresistores

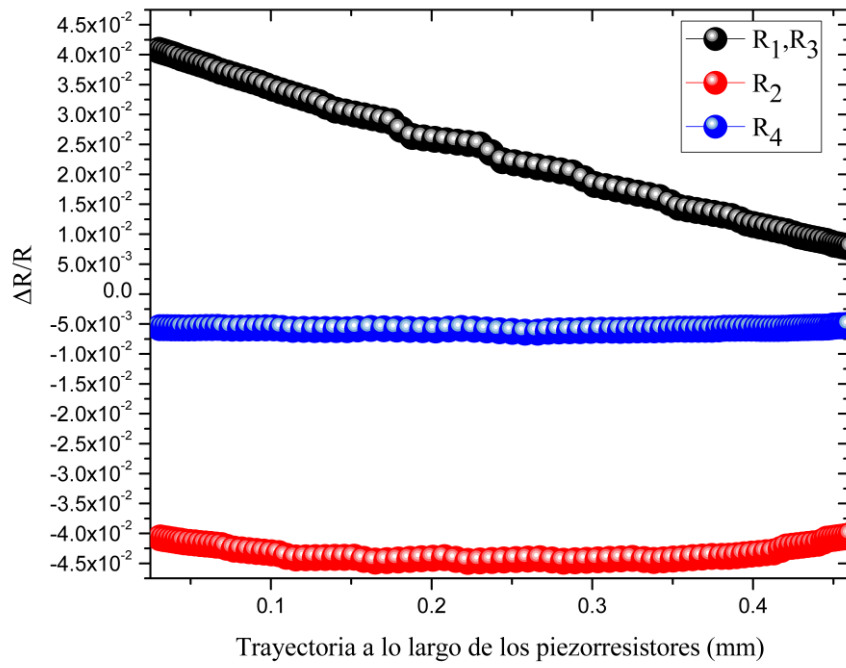


Figura 58. Cambio de resistencia a lo largo de los piezorresistores

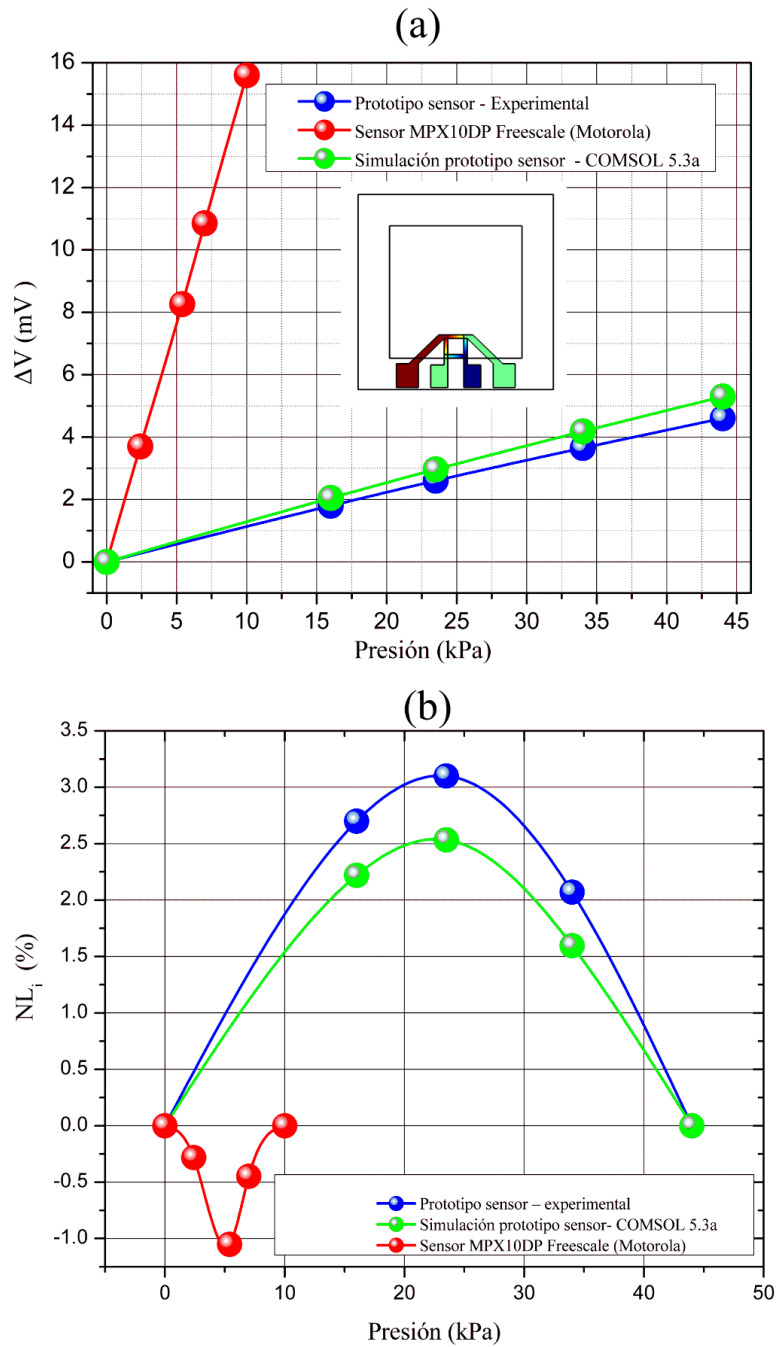


Figura 59. (a) Salida de voltaje del prototipo experimental-simulado y sensor MPX10DP; (b) No linealidad del prototipo experimental-simulado y el sensor MPX10DP

Referencias

- [1] Rao, P.T.; Santhoshkumar, M.C. Highly oriented (100) ZnO thin films by spray pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 7212–7215.
- [2] Guillén-Santiago, A.; Olvera, M.d.l.l.; Maldonado, A.; Asomoza, R.; Acosta, D.R. Electrical, structural and morphological properties of chemically sprayed F-doped ZnO films: Effect of the ageing-time of the starting solution, solvent and substrate temperature. *Phys. Stat. Sol. A* 2004, 201, 952–959.
- [3] Rodríguez-Báez, J.; Maldonado, A.; Castañeda, L.; Delgado, G.T.; Castanedo-Pérez, R.; Olvera, M.d.l.l. On the effect of acetic acid on physical properties of chemically sprayed fluorine-doped ZnO thin films. *Thin Solid Film.* 2007, 515, 8689–8694.
- [4] Anandhi, R.; Mohan, R.; Swaminathan, K.; Ravichandran, K. Influence of aging time of the starting solution on the physical properties of fluorine doped zinc oxide films deposited by a simplified spray pyrolysis technique. *Superlattices Microstruct.* 2012, 51, 680–689.
- [5] Rodríguez-Báez, J.; Maldonado, A.; Torres-Delgado, G.; Castanedo-Pérez, R.; Olvera, M.d.l.l. Influence of the molar concentration and substrate temperature on fluorine-doped zinc oxide thin films chemically sprayed. *Mater. Lett.* 2006, 60, 1594–1598.
- [6] Biswal, R.R.; Velumani, S.; Babu, B.J.; Maldonado, A.; Tirado-Guerra, S.; Castañeda, L.; Olvera, M.d.l.l. Fluorine doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray, starting from zinc pentanedionate and hydrofluoric acid: Effect of the aging time of the solution. *Mater. Sci. Eng. B* 2010, 174, 46–49.
- [7] Pawar, B.N.; Ham, D.-H.; Mane, R.S.; Ganesh, T.; Cho, B.-W.; Han, S.-H. Fluorine-doped zinc oxide transparent and conducting electrode by chemical spray synthesis. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254, 6294–6297.
- [8] Pham, A. T. T., Ngo, N. M., Le, O. K. T., Hoang, D. V., Nguyen, T. H., Phan, T. B., & Tran, V. C. High-mobility sputtered F-doped ZnO films as good-performance transparent-electrode layers. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2021, 6(3), 446–452.
- [9] Zhao, L., Shao, G., Song, S., Qin, X., & Han, S. Development on transparent conductive ZnO thin films doped with various impurity elements. *Rare Metals* 2011, 30(2), 175–182.

- [10] Anusha, M., & Arivuoli, D. High intense violet luminescence in fluorine doped zinc oxide (FZO) thin films deposited by aerosol assisted CVD. *Journal of Alloys and Compounds* 2013, 580, 131–136.
- [11] Muruganatham, G., Ravichandran, K., Saravanakumar, K., Swaminathan, K., Begum, N. J., & Sakthivel, B. Effect of solvent volume on the physical properties of sprayed fluorine-doped zinc oxide thin films. *Crystal Research and Technology*, 2012, 47(4), 429–436.
- [12] Şennik, E., Kerli, S., Alver, Ü., & Öztürk, Z. Z. Effect of fluorine doping on the NO₂-sensing properties of ZnO thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 216, 49–56.
- [13] Yoon, H. S., Lee, K. S., Lee, T. S., Cheong, B., Choi, D. K., Kim, D. H., & Kim, W. M. Properties of fluorine doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2008, 92(11), 1366–1372.
- [14] Yoon, H., & Leem, J.-Y. Effects of Fluorine Doping on Structural and Optical Properties of Hydrothermally Grown ZnO Nanorods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2015, 15(11), 8468–8471.
- [15] Zhang, X., Zhu, L., Xu, H., Chen, L., Guo, Y., & Ye, Z. Highly transparent conductive F-doped ZnO films in wide range of visible and near infrared wavelength deposited on polycarbonate substrates. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 614, 71–74.
- [16] Alkhayatt, A. H. O., & Hussian, S. K. Fluorine dopant concentration effect on the structural and optical properties of spray deposited nanocrystalline ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces* 2017, 8, 176–181.
- [17] Anusha, M., Arivuoli, D., Manikandan, E., & Jayachandran, M. Enhanced violet photoemission of nanocrystalline fluorine doped zinc oxide (FZO) thin films. *Optical Materials* 2015, 47, 88–94.
- [18] Paruchuri, K., Raja, V. S., Uthanna, S., & Raju, N. R. C. The Structural, Optical and Electrical Properties of Spray Deposited Fluorine Doped ZnO Thin Films. *MRS Proceedings* 2013, 1494.
- [19] Gunasekaran, E.; Ezhilan, M.; Mani, G.K.; Shankar, P.; Kulandaisamy, A.J.; Rayappan, J.B.B.; Babu, K.J. Fluorine doped ZnO thin film as acetaldehyde sensor. *Semicond. Sci. Technol.* 2018, 33, 095005.
- [20] Shinde, S.S.; Shinde, P.S.; Pawar, S.M.; Moholkar, A.V.; Bhosale, C.H.; Rajpure, K.Y. Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films. *Solid State Sci.* 2008, 10, 1209–1214.

- [21] Alkhayatt, A.H.O.; Hussian, S.K. Fluorine dopant concentration effect on the structural and optical properties of spray deposited nanocrystalline ZnO thin films. *Surf. Interfaces* 2017, 8, 176–181.
- [22] Nakrela, A.; Benramdane, N.; Bouzidi, A.; Kebbab, Z.; Medles, M.; Mathieu, C. Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO:Al thin films. *Results Phys.* 2016, 6, 133–138.
- [23] Pearson, G.L.; Bardeen, J. Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus. *Phys. Rev.* 1949, 75, 865–883.
- [24] Sanchez-Juarez, A.; Tiburcio-Silver, A.; Ortiz, A.; Zironi, E.P.; Rickards, J. Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Film.* 1998, 333, 196–202.
- [25] Douayar, A.; Diaz, R.; Cherkaoui El Moursli, F.; Schmerber, G.; Dinia, A.; Abd-Lefdil, M. Fluorine-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2011, 53.
- [26] Sanchez-Juarez, A.; Tiburcio-Silver, A.; Ortiz, A. Properties of fluorine-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1998, 52, 301–311.
- [27] Cao, L., Zhu, L., Jiang, J., Zhao, R., Ye, Z., & Zhao, B. Highly transparent and conducting fluorine-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(3), 894–898.
- [28] Bühler, J., Steiner, F.-P., & Baltes, H. (1997). Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7(1), R1–R13.
- [29] Judge J S 1976 The etching of thin film dielectric materials *Proc. Symp. on Etching for Pattern Definition* (Princeton, NJ: The Electrochemical Society) pp 19–36
- [30] Monk D J, Soane D S and Howe R T 1993 Determination of the etching kinetics for the hydrofluoric acid/silicon dioxide system *J. Electrochem. Soc.* 140 2339–46
- [31] Kline W E and Fogler H S 1981 Dissolution of silicate minerals by hydrofluoric acid *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 20 155–61
- [32] J. Fang et al., "Research of wet etching in HF-based solution to release SOI-based gyroscope micro-structures," 2013 14th International Conference on Electronic Packaging Technology 671-675 (2013).
- [33] Gosalvez MA (2003) Atomistic modeling of anisotropic etching of crystalline silicon. PhD Thesis, Dissertation 123, Dissertations of Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology

- [34] P. Pal, V. Swarnalatha, A.V.N. Rao et al., “High speed silicon wet anisotropic etching for applications in bulk micromachining: a review”. *Micro and Nano Syst Lett* 9, 4 (2021).
- [35] T. Xu, G. Wu, G. Zhang & Y. Hao, “The compatibility of ZnO piezoelectric film with micromachining process”. *Sensors and Actuators A: Physical*, 104 (1), 61–67 (2003).
- [36] Zhang, Y., He, Y., Liang, Y., Tang, J., Yang, Y., Song, H., Zrinyi, M., Chen, Y. Sensitive piezoresistive pressure sensor based on micropyramid patterned tough hydrogel. *Applied Surface Science* 2023, 615, 156328.
- [37] Huang, W., Li, H., Zheng, L., Lai, X., Guan, H., Wei, Y., Zeng, X. Superhydrophobic and high-performance wood-based piezoresistive pressure sensors for detecting human motions. *Chemical Engineering Journal* 2021, 426, 130837.
- [38] Senturia, S.D. *Microsystem Design*; Springer: Boston MA, USA, 2002.
- [39] Chiou, J.A.; Chen, S. Pressure nonlinearity of micromachined piezoresistive pressure sensors with thin diaphragms under high residual stresses. *Sensors and Actuators A: Physical*.147(1), 332–339, 2008.
- [40] Wei, C., Zhou, W., Wang, Q., Xia, X., & Li, X. (2012). TPMS (tire-pressure monitoring system) sensors: Monolithic integration of surface-micromachined piezoresistive pressure sensor and self-testable accelerometer. *Microelectronic Engineering*, 91, 167–173.
- [41] Zang, Y., Zhang, F., Di, C., & Zhu, D. (2015). Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. *Materials Horizons*, 2(2), 140–156.
- [42] Tao, L.-Q., Zhang, K.-N., Tian, H., Liu, Y., Wang, D.-Y., Chen, Y.-Q., ... Ren, T.-L. (2017). Graphene-Paper Pressure Sensor for Detecting Human Motions. *ACS Nano*, 11(9), 8790–8795.

5. CONCLUSIONES

La relación atómica F/Zn en el dopaje de las películas de ZnO no afectó el crecimiento en la dirección preferencial [002], del mismo modo no se presentaron afectaciones significativas a los parámetros de la estructura cristalina a causa de que los iones de flúor que sustituyen a los iones de oxígeno, los cuáles, poseen un tamaño de radio iónico similar, actuando estos como elementos eléctricamente activos y generando un incremento de portadores (electrones libres), siendo el factor determinante para la mejora de las propiedades conductivas o bien la disminución de la resistividad.

Es posible asumir que los piezorresistores ocupan una capa relativamente delgada, además de tener un tamaño diminuto comparado con las dimensiones y espesor de un cantilever o una membrana, por consecuencia el esfuerzo mecánico puede ser aproximado considerando solamente las propiedades mecánicas de la estructura debido a que el cambio de la posición del eje neutral causado por la película de ZnO:F es prácticamente despreciable.

Cuando el diafragma y el bastidor son un solo bloque de silicio, la membrana se considera una placa delgada cuadrada flexionable integrada cuyas áreas de tensiones máximas generadas por la aplicación de presión existen en la zona central de los cuatro bordes cercanos al bastidor, por lo cual las simulaciones FEM ayudan a obtener la distribución de tensión y las posiciones más adecuadas para los piezorresistores.

La deflexión se encuentra conformada por dos componentes, la primera se debe a la flexión pura y la segunda se genera por estiramiento siendo esta última indeseable en el diseño de un sensor de presión debido a que da lugar a un incremento en la no linealidad, por tanto, de acuerdo con la teoría de pequeñas deflexiones el valor máximo de la membrana debe ser menor o igual a un quinto de su espesor; conforme con esto, a través de la simulación, se obtuvo el perfil de desplazamiento, el cual permitió obtener el rango de presión para satisfacer dicha condición.

Un piezorresistor de escala pequeña tiende a experimentar una mayor concentración de esfuerzo mecánico debido a que es posible posicionarlo más próximo al área central del borde de la membrana; repercutiendo esto favorablemente en el desempeño de sensibilidad del sensor, sin embargo entre menores sean las dimensiones la reproducibilidad y tasa de éxito del proceso tecnológico se ven comprometidas por lo que se consideró durante el proceso mantener un equilibrio en la relación reproducibilidad/dimensiones.

El efecto piezorresistivo y la mejora de la movilidad de los portadores inducida por deformación en semiconductores monocristalinos de red cubica es de característica anisotrópica siendo este fenómeno dependiente de ciertas orientaciones del cristal, describiéndose por tensores, mientras que en el caso de materiales policristalinos es un

valor promedio de todas las diferentes orientaciones posibles del cristal, compartiendo el fenómeno de piezoresistividad isotrópico de la estructura cristalina hexagonal wurtzita con otros materiales politipos de carburo de silicio como el 4H-SiC, 6H-SiC, por lo cual es posible simplificar su análisis.

En el grabado de la película de ZnO:F, la solución empleada de $H_3PO_4+Hac+H_2O$ (1:1:50), demostró tener una relación de grabado lateral-vertical pequeña en comparación con HCL 1% y BHF 9% permitiendo modelar adecuadamente los patrones piezorresistivos.

La implementación de la técnica de “metal-lift-off” represento una alternativa adecuada para la formación de pistas y contactos, utilizando para esta acetona y agua, debido a que se evita el ataque y posible degradación de las películas de ZnO:F causada por soluciones ácidas.

El mecanismo utilizado para la alineación simultánea por ambas caras del sustrato, permitió con suficiente precisión el ajuste de las mascarillas con patrones, cuya resolución fue de $50\mu m$, sin la necesidad de equipo sofisticado.

El piezorresistor de ZnO:F depositado en la superficie de la membrana mostro ser sensible a diferentes cambios de presión, ofreciendo cambios de voltaje del orden de los mV siendo un material prometedor alternativo al sensado de presión y al método de piezorresistencias difundidas.

El método de espray pirólisis ultrasónico para la obtención de películas delgadas de ZnO:F es un proceso sencillo de bajo costo cuyos resultados fueron notables variando para cada película el espesor y la resistencia eléctrica.

El proceso de fabricación empleado permitió obtener prototipos funcionales, con equipos e instalaciones menos sofisticados.