

Fabrication et caractérisation électrique d'un capteur de gaz à base de nanofils de silicium suspendus

A-C. SALAÛN, R. ROGEL, E. JACQUES et L. PICHON

anne-claire.salaun@univ-rennes1.fr

Groupe Microélectronique, IETR, UMR CNRS 6164, campus de Beaulieu,
35042 Rennes cedex, France

Résumé : *Cet article présente un TP proposé à des étudiants de masters ou filières d'écoles d'ingénieurs relevant des nanosciences. Il s'agit de fabriquer en salle blanche un capteur de gaz à base d'un réseau de nanofils de silicium suspendus et de mesurer sa sensibilité à l'ammoniac. Les étudiants sont ainsi initiés à la fois à la fabrication technologique en salle blanche d'un composant, à la caractérisation électrique et structurale ainsi qu'à son application pour la détection de gaz.*

Mots clés : dépôt, lithographie, gravure, silicium polycristallin, nanofils suspendus, capteur de gaz

Les différentes normes de sécurité européennes imposent de plus en plus la mise au point de capteurs de très grande sensibilité, faciles à mettre en œuvre, de préférence portables et donc autonomes. Par leur grand rapport surface sur volume, les nanostructures à base de semiconducteurs (nanofils, nanorubans...) sont des éléments de base prometteurs pour la fabrication de tels capteurs. Cette formation ambitionne de sensibiliser les étudiants à cette problématique de détection avec une grande sensibilité tout en leur donnant des connaissances sur les techniques de fabrication en salle blanche de nanostructures et de dispositifs électroniques de détection basés sur ces structures.

Cette proposition de TP peut être un complément aux formations sur les « Micro et Nano technologies » dispensées dans les masters ou filières d'écoles d'ingénieurs relevant des nanosciences. Les points forts du programme pédagogique abordé au cours de ce stage pratique concernent les technologies de fabrication (photolithographies UV, dépôt couche mince, gravure plasma,...) entrant dans la fabrication de dispositifs électroniques en technologies silicium intégrée ainsi que les moyens de caractérisation structurale (microscopie électronique à balayage), ainsi que la détection de gaz (ici le gaz dédié à l'application est l'ammoniac).

L'objectif de cette formation est double, d'une part initier les étudiants au travail en salle blanche, à la caractérisation électrique et à l'observation par microscopie électronique à balayage et d'autre part les sensibiliser à la réalisation de capteur de gaz. La proposition de TP est prévue pour se dérouler sur 2,5 jours dans la salle blanche de la centrale de technologies commune au Centre Commun de Formation de Microélectronique de l'Ouest (CCMO) du CNFM et au Département Microélectronique et Microcapteurs de l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes (DM2-IETR-UMR 6164).

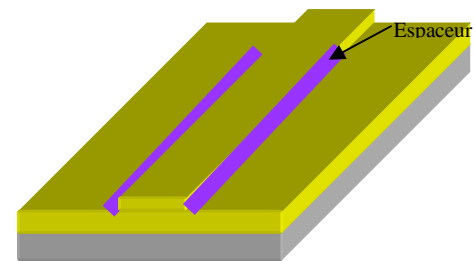
De plus, cette proposition de TP émane des activités de recherches du département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR, et bénéficie par la même occasion de certains moyens technologiques modernes issus de la recherche concernant la réalisation et la caractérisation électrique de microdispositifs électroniques en couches minces de silicium (poly- micro- ou nano-texturé). Ceci constitue un plus dans la formation d'étudiants se destinant à la recherche.

Une première couche d'oxyde (SiO_2) est déposée par procédé APCVD (Atmospheric Chemical Vapor Deposition) à 420°C . Une première étape de photolithographie suivie d'une gravure par plasma réactif (RIE – Reactive Ion Etching) permettent la formation de marches d'oxyde d'une épaisseur de 100nm (fig. 1. 1).

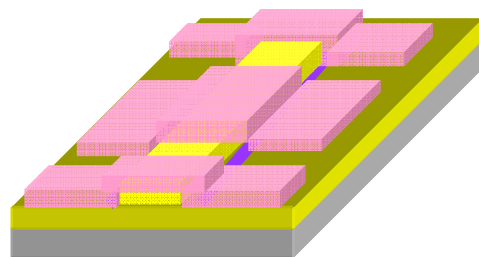
Une couche mince de silicium amorphe non dopé, d'épaisseur 40nm, est ensuite déposée par procédé LPCVD (Low Pressure-CVD) puis gravée par plasma RIE (fig 1. 2). Cette étape permet la formation des espaceurs en silicium amorphe qui sont utilisés comme nanofils. Ceux-ci présentent une forme en quart de cylindre avec un rayon de courbure d'environ 100nm correspondant à l'épaisseur de la marche d'oxyde.

Une seconde couche d'oxyde est déposée par APCVD dans les mêmes conditions que la première (couche sacrificielle). Après photolithographie, celle-ci est gravée par plasma RIE pour l'ouverture des prises de contacts électriques (fig. 1. 3). L'étape suivante consiste à déposer par procédé LPCVD du silicium amorphe fortement dopé in-situ. Le rapport molaire PH_3/SiH_4 est fixé de telle manière que le taux dopage soit 10^{18} cm^{-3} . Les deux couches de silicium sont d'abord déposées en phase amorphe à 550°C à la pression de 90 Pa, puis cristallisées par recuit thermique à 600°C sous vide pendant 12 heures. Pour des raisons à la fois pratiques et de gain de temps, les deux dépôts des couches minces de silicium ne sont pas réalisés par les étudiants.

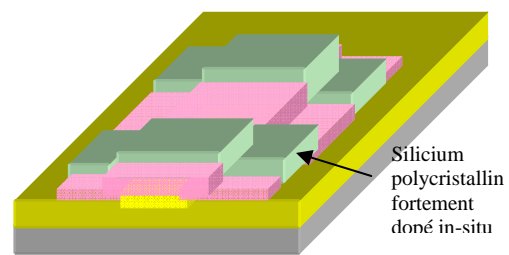
Une lithographie suivie puis une gravure RIE de la couche de silicium polycristallin dopé permettent la formation des électrodes. Enfin, la couche sacrificielle d'oxyde est gravée par voie humide, permettant la libération des nanofils. Ces nanofils sont ainsi suspendus et fixés à des points d'ancrage au niveau des plots de silicium polycristallin fortement dopés.



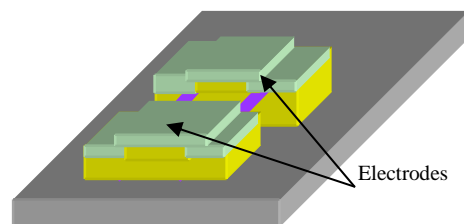
2- Dépôt de silicium amorphe suivi d'une gravure plasma : formation des espaceurs



3- Dépôt puis gravure plasma de la couche de SiO_2 : ouverture des contacts



4- Dépôt puis gravure plasma de silicium polycristallin fortement dopé in-situ : formation



5- Gravure humide de la couche sacrificielle : formation de nanofils suspendus

Figure 1 : étapes de fabrication des nanofils de silicium suspendus

A titre de comparaison, la sensibilité d'une couche mince de 80nm en silicium polycristallin non dopée (dimension $L \times l = 16 \times 12 \mu\text{m}$) sera également étudiée (fig.2)

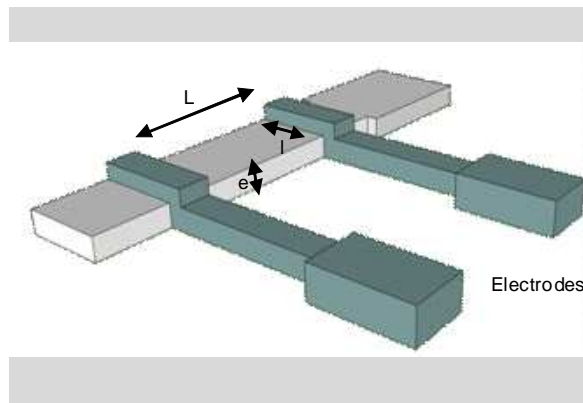


Figure 2 : Couche mince de silicium polycristallin entre deux contacts en Si-poly dopé. Dimension de la couche mince : $L=16\mu\text{m}$, $l=12\mu\text{m}$ et $e=80\text{nm}$.

Une première caractérisation au microscope électronique à balayage permet une visualisation de la résistance ainsi fabriquée à partir de nanofils suspendus (fig. 3). Cette étape permet aux étudiants de se familiariser à cet outil.

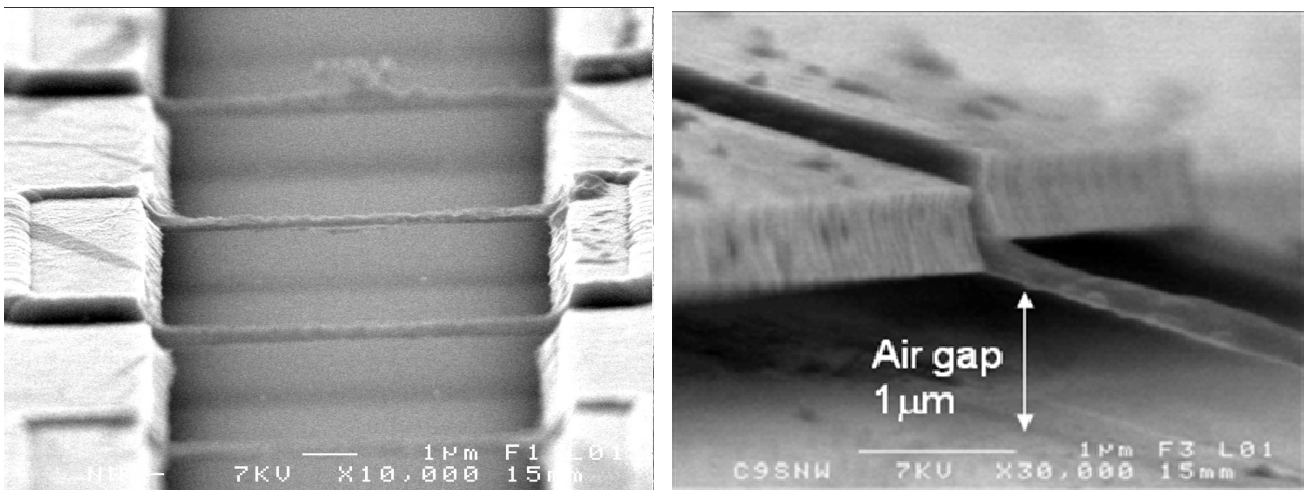
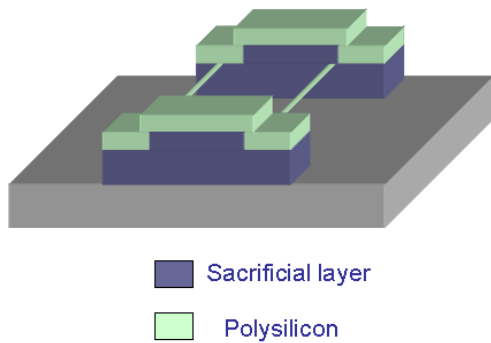


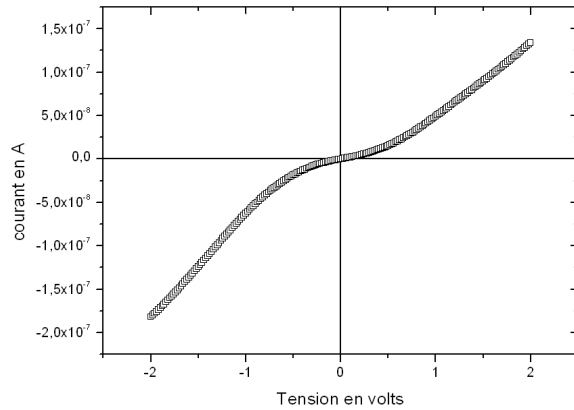
Figure 3 : observation au MEB des nanofils de silicium polycristallin suspendus

La faisabilité des résistances ainsi réalisées (exemple figure 4a) est électriquement testée par les étudiants grâce à des mesures I-V. Le dispositif de mesures à disposition est un analyseur de paramètres programmable HP 41556 A. La figure 4b représente la courbe I(V) de ce type de résistances constituées de 2 nanofils en parallèle. La caractéristique de la courbe I(V) traduit un comportement de type résistif du dispositif ainsi fabriqué.



■ Sacrificial layer
■ Polysilicon

(a)



(b)

Figure 4 : (a) structure des résistances de nanofils de silicium polycristallin suspendus et (b) caractéristique I(V) d'une résistance constituée de 2 nanofils

Les résistances ainsi fabriquées sont testées comme capteurs de gaz. Le gaz test utilisé est de l'ammoniac (NH_3). Avant les tests sous ammoniac, l'échantillon subit un nettoyage dans une solution aqueuse à base d'acide fluorhydrique très diluée (2%) afin d'éliminer l'oxyde natif en surface des nanofils. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide, refroidie par un cryostat. Dans un premier temps, le capteur est chauffé sous vide secondaire pendant 1 heure à 200°C , afin de désorber les espèces en surface des nanofils, les rendant ainsi plus sensibles à l'adsorption des molécules d'ammoniac en surface. La détection du gaz se fait ensuite à température ambiante à l'aide de la mesure du courant sous flux contrôlés, sous une pression dans l'enceinte stabilisée à 500 mbar. Les mesures du courant sont effectuées sous pointes pilotées par un Keithley 617 (figure 5).

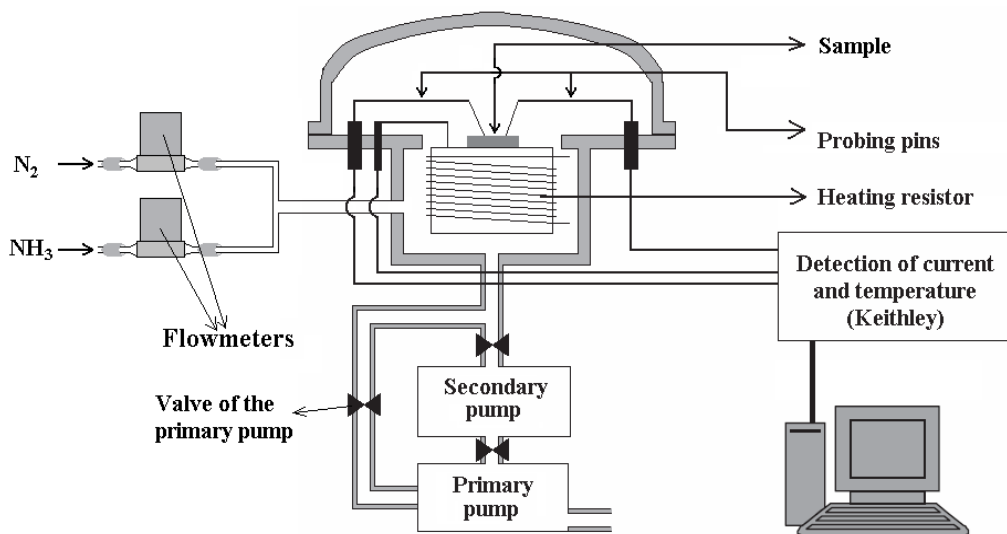


Figure 5 : système de mesure courant-température (cryostat)

Le protocole de test a été défini comme suit (figure 6) : un flux d'azote est injecté en continu afin de fixer la pression de travail à 500 mbar jusqu'à atteindre une stabilisation du courant. Ensuite, l'ammoniac en concentration variable est injecté et la variation de courant circulant est mesurée pendant un temps fixe correspondant au début de saturation de la réponse des nanofils. Finalement, l'injection des gaz est coupée et le cryostat remis sous vide. Une gamme de dilution de l'ammoniac comprise entre 2 ppm et 700 ppm est possible à partir de ce dispositif de mesures.

La variation de courant observé permet de calculer la réponse relative du capteur de la façon suivante :

$$S_g = \left| \frac{R_g - R}{R_g} \right| = \left| \frac{I - I_g}{I} \right|$$

où R (I) et R_g (I_g) sont les valeurs de résistances (courant) mesurées pour le capteur sous azote et en présence d'ammoniac respectivement.

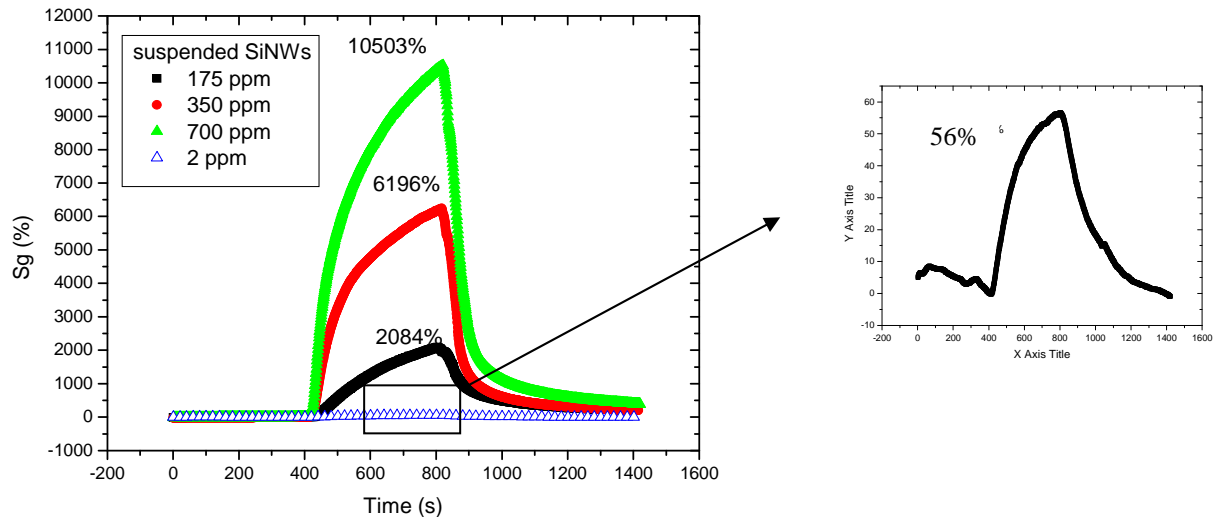


Figure 6 : Variations de la réponse du capteur à base de nanofils suspendus en fonction du temps pour différentes concentrations d'ammoniac.

La détection de l'ammoniac peut s'expliquer d'une part par l'échange de charges entre les molécules adsorbées à la surface des nanofils ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + e^-$) et d'autre part par un effet de grille chimique. Ces résultats quantitatifs mettent clairement en évidence la forte réponse des capteurs à base de nanofils jusqu'à des concentrations de l'ordre de 2 ppm.

La sensibilité des capteurs à base de nanofils est directement corrélée à leur rapport surface/volume. A titre de comparaison, la structure proposée figure 2, c'est-à-dire une couche mince de 80nm de silicium polycristallin avec des dimensions Lxl importantes, est testée dans les mêmes conditions.

La figure 6 montre la réponse de cette résistance en fonction de la concentration d'ammoniac. On observe dans ce cas une variation de quelques pA uniquement. Ce résultat met en valeur l'effet du rapport surface/volume du nanofil, nettement plus important qu'une couche mince, sur la détection de charges.

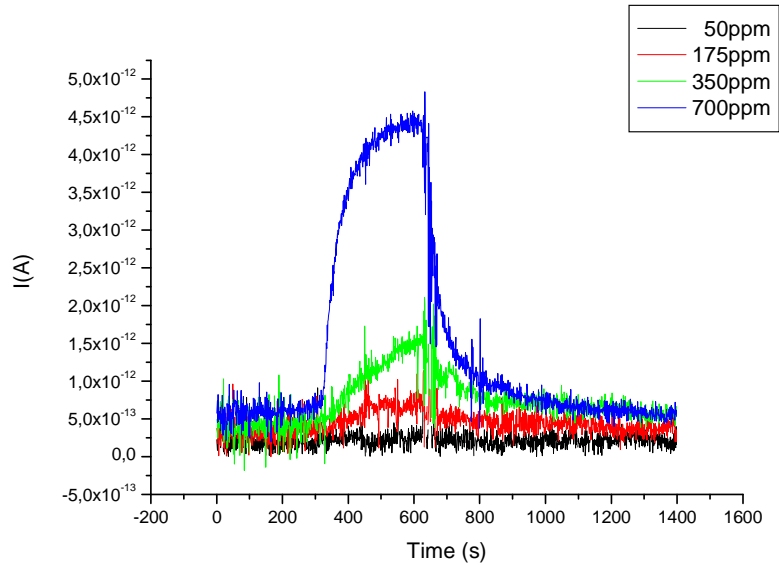


Figure 5 : Variations de la réponse de la couche mince de silicium polycristallin (80nm) en fonction du temps pour différentes concentrations d'ammoniac.

Cette formation permet de former les étudiants à la fabrication de capteurs de gaz, en leur donnant des connaissances sur les technologies de fabrication en salle blanche de nanostructures et de dispositifs électroniques de détection associés, la caractérisation électrique et structurale (microscopie électronique à balayage), ainsi que la détection de gaz.

Au cours de cette formation, les étudiants réalisent un capteur de gaz à base de nanofils de silicium polycristallin suspendus, synthétisés par la méthode des espaceurs. Des nanofils présentant un rayon de courbure de 100 nm sont ainsi synthétisés puis utilisés comme élément sensible à l'ammoniac, gaz réducteur. Ce TP illustre la fabrication d'un capteur de gaz présentant une très forte sensibilité couplée à une gamme de détection étendue.