



Procédés de fabrication de microcapteurs d'humidité de très haute sensibilité en silicium nanoporeux

Process Fabrication of nano porous silicon micro devices for high sensitivity moisture sensors

O Garel^{1,3}, *C Breluzeau*¹, *E Dufour-Gergam*^{1,2}, *A Bosseboeuf*^{2,1}, *W Ludurczak*^{3,4}, *C Pellet*⁴

¹ IEF, Univ Paris-Sud, UMR 8622, Orsay, F-91405, France

² CNRS, Orsay, F-91405, France

³ NXP, Caen, France

⁴ IXL, Univ Bordeaux 1, UMR 5818, Talence, F-33405, France

olivier.garel@ief.u-psud.fr

elisabeth.dufour-gergam@ief.u-psud.fr

Résumés (en français et en anglais)

L'importante surface spécifique du silicium nano poreux et sa forte réactivité en font un excellent candidat comme matériau actif pour des capteurs de gaz. Nous présentons ici deux types de microcapteurs pour la détection d'humidité, une structure statique (capteur résistif) et des structures résonantes (membrane et microponts). Le procédé de fabrication est décrit et les capteurs sont caractérisés en présence d'humidité dans le cas des capteurs résistifs (une décade de variation de la résistance par carré pour une variation de 5 à 80% d'humidité relative) et en mode statique et dynamique dans le cas des structures mécaniques. Des facteurs de qualité très élevés ont ainsi été obtenus ($Q_{\text{membrane}} = 110$ et $Q_{\text{pont}} = 760$) et démontrent que les deux types de dispositifs utilisant ce matériau conviendrait parfaitement pour l'application visée.

(The high specific surface of porous silicon and its high reactivity makes this material a good candidate for chemical sensors based on electrical or electromechanical devices. Several fabrication processes are presented to realize two kinds of micro devices : free standing nano porous silicon micro structures (membranes and cantilever beams) and devices based on bulk silicon substrate with thin nano porous silicon layer on the surface, for a resistive or capacitive sensor. Good resonance quality factors were measured ($Q_{\text{membrane}} = 110$ and $Q_{\text{cantilever beam}} = 760$) demonstrating that porous silicon is a suitable material for resonant chemical sensors. Different values of square resistivity measurements with humidity (5 - 80% of relative humidity) between the bulk substrates with the same porosity value (50%) but different inner porous silicon structures prove the importance of the nano structure on the answer of this sensor.)

Mots clés (en français et en anglais) : Silicium nano poreux, résonateur, capteur chimique.

(Porous silicon, resonator, chemical sensor).

[Présentation]

Introduction

Le silicium nanoporeux est un matériau cristallin obtenu par structuration de pores dans le volume d'un substrat de silicium monocristallin. La filière de technologie concernant ce matériau a été développée dans les années 90. Là, les propriétés remarquables de photoluminescence de ce matériau étaient particulièrement étudiées [1, 2, 3]. Mais, la mise en place de filières technologiques utilisant des semi-conducteurs spécifiques tels que les semi-conducteurs III-V n'ont pas permis à ce matériau d'émerger comme cela avait été envisagé au démarrage pour la fabrication de composants rapides. Par contre, ce matériau offre un potentiel extrêmement intéressant pour des applications dans le domaine des capteurs intégrés. En effet, les alvéoles ainsi formées permettent d'obtenir des surfaces développées (surfaces

spécifiques) très importantes pouvant atteindre des valeurs de $150 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ lorsque le diamètre des pores est très faible (1 à 10 nm) et la filière technologique de fabrication est tout à fait compatible avec celle permettant l'excitation ou le traitement électronique du signal. Ainsi, pour un très faible encombrement, la quantité de gaz adsorbée peut être maximisée [4, 5]. Dans notre étude, nous utilisons le silicium nanoporeux en vue de détecter des traces d'humidité ($< 1\%$) à l'intérieur de microcavité idéalement étanche contenant des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems). Ces derniers peuvent être statiques ou vibrants. Dans ce deuxième cas, le contrôle de l'environnement est primordial car la fréquence et l'amplitude de vibration sont très dépendantes de la pression et de la viscosité du fluide.

Deux types de dispositifs sont envisagés pour la mesure du taux d'humidité utilisant le silicium nanoporeux : des microdispositifs électriques de type résistif ou capacitif (statiques) et des microdispositifs résonants donc mobiles. Dans le premier cas, l'humidité adsorbée à la surface engendre une variation de la conductivité électrique du silicium poreux (initialement de nature isolante car la dimension latérale des parois des pores est déplétée de porteurs libres). Dans le second, la masse d'humidité adsorbée fait varier la fréquence de résonance de la micropoutre ou micropont vibrants.

Dans cet article, nous présentons différents procédés de fabrication en vue de la réalisation de ces capteurs ultra-sensibles.

1. Définition du procédé de fabrication

1.1. Réalisation du film de silicium nanoporeux

Le silicium nanoporeux est obtenu par le procédé électrochimique d'anodisation du silicium monocristallin dans un électrolyte d'acide fluorhydrique (Fig. 1). La réaction chimique globale assurant la gravure est la suivante :



(où e^+ est un trou échangé avec la bande de valence, et m , le nombre de charges échangées durant la réaction élémentaire). Le processus même de gravure nécessite donc la présence d'un trou libre disponible dans le matériau. Si la gravure électrochimique du silicium p^+ ou p est facilitée, la gravure électrochimique du Si de type n^+ est rendu possible par la forte courbure des bandes à l'interface solide-liquide, les trous libres pouvant passer par effet tunnel. Par contre, la gravure du silicium de type n nécessite l'utilisation d'une source d'éclairement extérieure dans le but de générer des paires électrons-trous.

Les propriétés de la couche de silicium poreux sont déterminées par les conditions de formation (durée, densité de courant appliquée, nature de l'électrolyte, dopage du substrat, agitation ...). Dans cette étude, nous avons utilisés des substrats polis double face, de type n^+ ($3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) d'orientation cristalline (100) de $260 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Une de ces propriétés est la porosité du matériau qui renseigne sur la quantité de vide présent dans la structure. Dans la littérature, les microdispositifs utilisés comme capteurs sont souvent caractérisé par cette grandeur. Il nous a semblé intéressant d'associer la nanostructure (diamètre des pores) à cette grandeur macroscopique. Ainsi, nous avons fait varier les paramètres de gravure afin de réaliser deux type de films de silicium poreux de porosité identique (50 %) mais présentant des diamètres de pores différents, 1 à 5nm pour le premier type (densité de courant : $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$) et 5 à 10 nm pour le second (densité de courant : $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$). La surface spécifique du premier type d'échantillon est alors plus importante et donc plus favorable pour des applications « capteurs ».

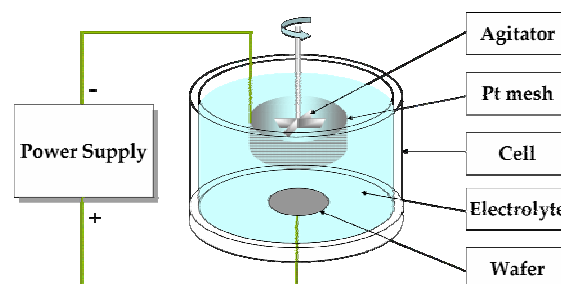


Fig. 1. Vue schématique de la cuve de gravure électrochimique du silicium

1.1 Fabrication de microcapteurs résistifs

Ce type de microdispositifs est le plus simple à réaliser. Il s'agit de d'élaborer des plots métalliques sur la surface de silicium poreux et de mesurer la résistance électrique entre deux plots. La filière technologique de ce matériau n'est tout de même pas facile car le silicium nanoporeux est extrêmement réactif et réagit

notamment avec les développeurs utilisés lors de l'étape de lithographie. Dans notre cas, une fine couche d'or (150 nm) est déposée sur un film de 5nm de titane ou de chrome qui permet de faciliter l'adhérence et de limiter les phénomènes de diffusion.

Une solution de KI_2 est ensuite utilisée pour graver l'or et une solution de BHF pour graver le titane. Des fils métalliques d'or sont ensuite ramenés directement à la surface des plots en utilisant un procédé de microsoudure.

1.2 Fabrication de microcapteurs résonants

Dans ce cas, il s'agit d'élaborer des microdispositifs mobiles qui doivent donc être désolidarisés du substrat. Le procédé de fabrication (figure 2) commence par la formation d'une membrane (structure amincie) en silicium cristallin par gravure anisotrope. Deux voies sont explorées : la gravure profonde en voie sèche (ICP) et la gravure en phase liquide (solution de hydroxyde de potassium). Une partie ou la totalité de l'épaisseur de la membrane est ensuite rendue poreuse en utilisant les conditions d'anodisation préalablement définies. La membrane, facilement déformable puisque mince (quelques microns à quelques dizaines de microns) présente une surface d'adsorption très importante. Mais, le type de capteur présentant la plus grande sensibilité est la micropoutre ou le micropont vibrant. Pour la formation de telles structures mobiles, une étape de masquage par lithographie est ensuite réalisée sur les membranes. Puis une nouvelle étape de gravure anisotrope est réalisée par gravure ionique réactive profonde traversant la membrane de part en part pour libérer les structures mobiles en bicouches silicium / silicium poreux (Fig. 3) [6, 7].

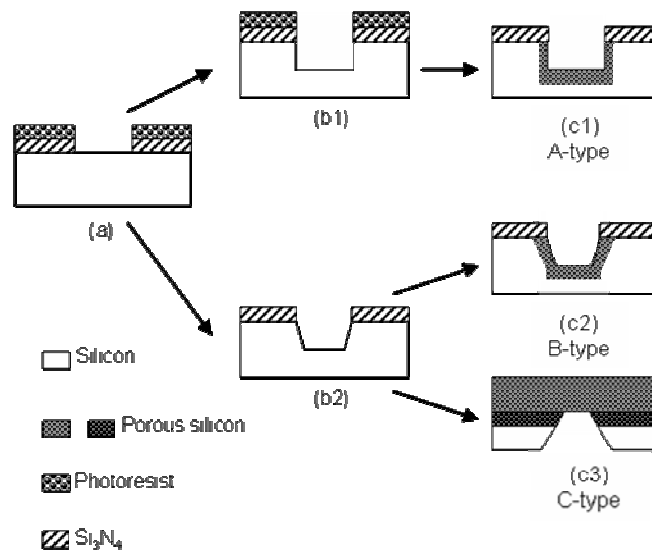


Fig. 2. Etapes de fabrication pour la réalisation de membranes en silicium et silicium poreux

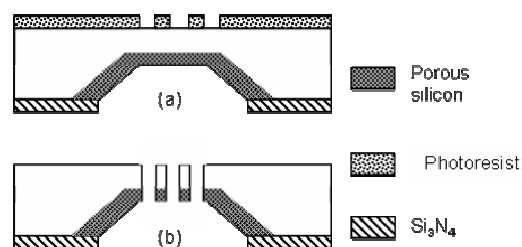


Fig. 3. Etape technologique de gravure ionique réactive profonde pour la libération de poutres et ponts suspendus en silicium / silicium poreux

Des clichés obtenus en Microscopie Electronique à Balayage présentant des structures ainsi obtenues sont présentées figure 4.

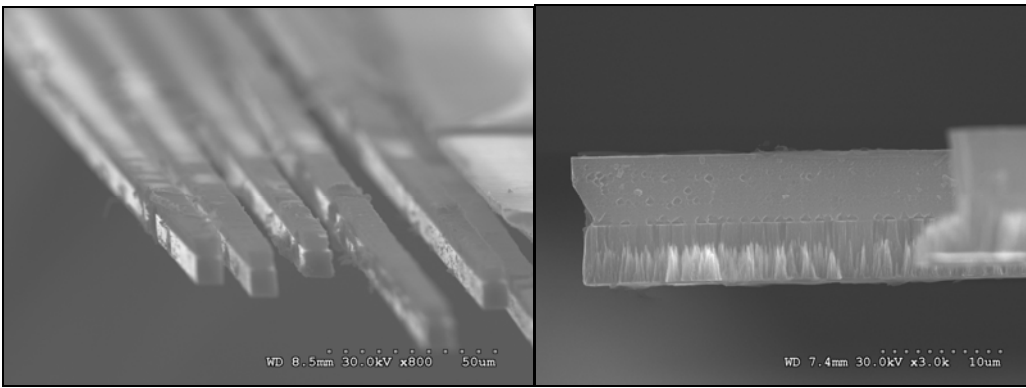


Fig 4 : Images par microscopie électronique à balayage de ponts brisés bicouche silicium / silicium poreux (épaisseur 11 μm)

2. Caractérisation des microdispositifs

2.1 Variations de la résistance en fonction du taux d'humidité

Deux types de microcapteurs résistifs (même porosité mais deux nanostructures différentes) sont caractérisés électriquement dans une enceinte spécifique où le taux d'humidité est parfaitement maîtrisé dans la gamme de 5 à 80 % d'humidité relative (figure 5). Une enceinte est en cours de montage pour le contrôle de taux d'humidité plus faibles.

Des mesures TLM sont réalisées afin de caractériser la résistivité du matériau poreux. Les résultats obtenus sont présentés figure 6.

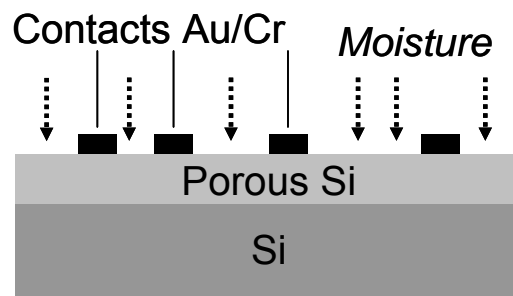


Fig. 5. Vue schématique du dispositif pour les mesures résistives

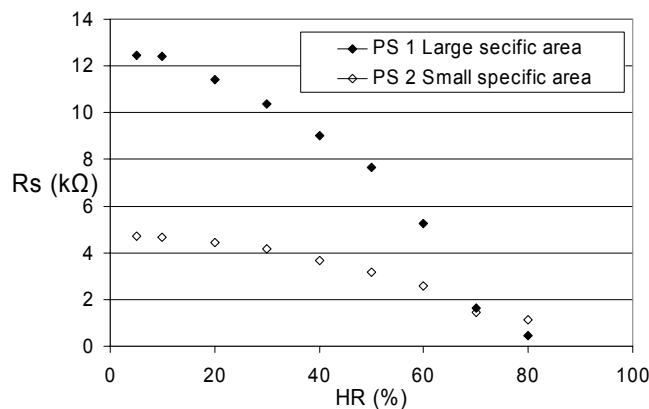


Fig. 6. Variation de la résistance par carré en fonction du taux d'humidité relative pour deux couches en silicium poreux de même porosité ($\sim 50\%$) mais de surface spécifique et de nano structure différentes (épaisseur des films : 10 μm)

Comme cela était attendu, la résistance est une fonction décroissante du taux d'humidité. La dynamique de variation de la résistance est plus élevée lorsque la surface spécifique est la plus grande. Le capteur est plus sensible. Dans le cas des fortes concentrations d'humidité, la réponse des deux capteurs se confondent. Les phénomènes de conduction sont alors de plus en plus dépendantes de la condensation entre deux plots et dépendent alors de moins en moins de la nanostructure. Pour un taux d'humidité extrêmement faible, la résistance la plus élevée correspond à la surface spécifique la plus élevée. La largeur des parois des pores est dans ce cas extrêmement faible et inférieure à la zone de charge d'espace. Ces parois de silicium sont alors quasi-déplétif de porteurs libres limitant ainsi la conduction électrique.

La structure du capteur est cependant à optimiser. En effet, pour les concentrations en humidité les plus faibles, la résistance n'évolue plus. Une nanostructure extrêmement fine doit ainsi être utilisée.

2.2 Caractérisation mécanique de capteurs à structures mobiles en silicium poreux

Deux types de microdispositifs ont été caractérisés à température ambiante et pression atmosphérique par microscopie interférométrique (Fogale Nanotech) en mode statique et dynamique.

Les membranes sont particulièrement contraintes et présentent une flèche de plusieurs microns. Ceci est dû à l'oxydation native du silicium poreux induisant une contrainte compressive à l'intérieur des films.

En mode dynamique, des facteurs de qualité de 110 et 760 ont été respectivement trouvés pour la membrane et le pont en bicouche silicium / silicium poreux (Fig 7 , 8, 9). Il est à noter que ces valeurs sont particulièrement élevées.

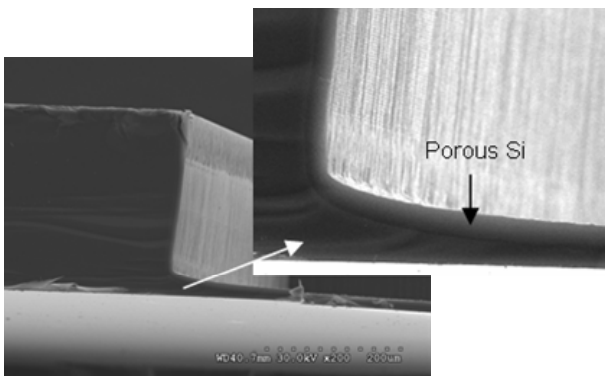


Fig. 7. Images par microscopie électronique à balayage d'une vue en coupe d'une membrane bicouche silicium / silicium poreux (épaisseur 15 μm)

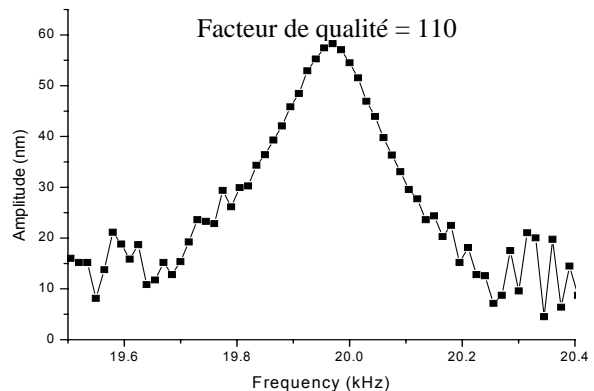
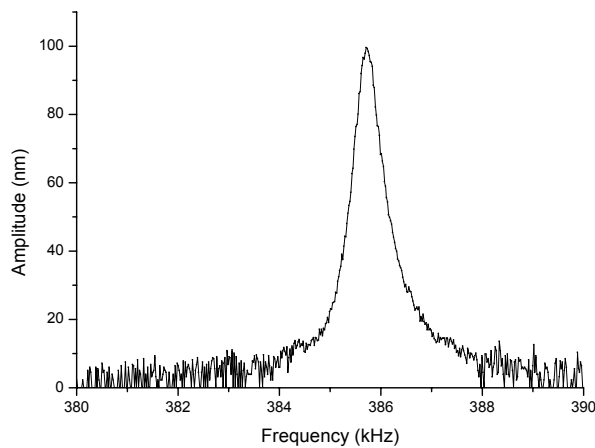


Fig. 8. Pic de résonance (~ 20 kHz) d'une membrane bicouche silicium / silicium poreux. Dimension : 3×3 mm², épaisseur_{poroux} = 10 μm , épaisseur_{membrane} = 15 μm , Porosité $\sim 50\%$



Facteur de qualité = 760

Fig. 9. Pic de résonance (~ 386 kHz) d'un pont bicouche silicium / silicium poreux. Dimension : 1300×7.5 μm^2 , épaisseur_{poroux} = 5 μm , épaisseur_{pont} = 11 μm , Porosité

Dans le cas de la membrane, le facteur de qualité est plus faible mais la surface d'adsorption est grande. Par contre, dans le cas du micropont, la surface d'adsorption est plus faible mais le facteur de qualité est très élevé (très proche de celui obtenu pour du silicium mono cristallin pour une même géométrie de dispositif. Ces deux points laissent supposer que les deux types de dispositifs pourraient répondre de manière très sensible à une variation extrêmement faible du taux d'humidité et mesurer des taux d'humidité également très faible. Ces tests sont en cours de réalisation.

Conclusion

Nous avons proposé différents microdispositifs utilisant plusieurs procédés de fabrication intégrant le silicium poreux comme matériau de détection pour des microcapteurs chimiques. Des structures résistives ont été caractérisées en présence d'humidité. La nanostructure des films et la géométrie des plots métalliques doivent encore être étudiées. Des structures mobiles ont été caractérisées à pression ambiante. Des facteurs de qualité élevés ont été obtenus. La caractérisation en présence d'humidité est en cours de test.

A terme, le but de l'étude sera maintenant d'intégrer ces dispositifs à l'intérieur d'un boîtier de protection des MEMS, boîtier permettant leurs protections physiques et garantissant le bon maintien d'un environnement contrôlé ou sous vide, en vue d'embarquer directement via le boîtier, les fonctions suivantes : test, diagnostic, calibration, et compensation.

Références bibliographiques

- [1] Canham L T, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Applied Physics Letters, Vol. 57, n 10, pp 1046-1048, 1990
- [2] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D T, *The structural and luminescence properties of porous silicon*, Journal of Applied Physics, Vol. 82, n 3, pp 909-965, 1997
- [3] Lehmann V, Gösele U, *Porous silicon formation a quantum wire effect*, Applied Physics Letters, Vol 58, n 8, pp 856-858, 1991
- [4] Sailor M J, *Sensor Applications of Porous Silicon, Properties of Porous Silicon*, Canham L Editor, pp 364-370, 1997
- [5] Rittesma Z M, *Recent achievements in miniaturised humidity sensors – a review of transduction techniques*, Sens. Actuators, A96, pp 196-210, 2002
- [6] Lammel G, Renaud P, *Free-standing mobile 3D porous silicon microstructures*, Sens. Actuators, A85, pp 356-360, 2000
- [7] Tserapi A, Tsamis C, Gogolides E, Nassiopoulou A G, *Dry etching of porous silicon in high density plasmas*, Physca status solidi (a), 197, pp 163-167, 2002