



**HAL**  
open science

## Capteurs de gaz à base de nanofils verticaux et ordonnés de silicium

Brieux Durand, Aurélie Lecestre, Laurent Mazon, Philippe Menini, Guilhem Larrieu

### ► To cite this version:

Brieux Durand, Aurélie Lecestre, Laurent Mazon, Philippe Menini, Guilhem Larrieu. Capteurs de gaz à base de nanofils verticaux et ordonnés de silicium. Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM2015), May 2015, Bordeaux, France. 4p. hal-01216418

**HAL Id: hal-01216418**

**<https://hal.science/hal-01216418>**

Submitted on 16 Oct 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Capteurs de gaz à base de nanofils verticaux et ordonnés de silicium

Brieux DURAND<sup>1,2</sup>, Aurélie LECESTRE<sup>1,2</sup>, Laurent MAZENQ<sup>1,2</sup>,  
Philippe MENINI<sup>1,2</sup>, Guilhem LARRIEU<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>CNRS, LAAS, 7 avenue du colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

<sup>2</sup>Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

E-mail : bdurand@laas.fr

## Résumé

*L'objectif de cette étude consiste à développer une nouvelle génération de capteurs de gaz ultra sensibles basés sur la nanostructuration du silicium sous forme de nanofils(NFs) verticaux de manière contrôlée et reproductible par une approche « top-down ». Ces NFs sont contactés électriquement par un pont suspendu. Ainsi une large surface du NF est disponible, et peut réagir avec le gaz environnant. Cette approche permet de réaliser des réseaux de NFs définis par photolithographie optique pour contrôler parfaitement leur nombre, leur espacement et leur position et obtenir ainsi des dispositifs reproductibles. Les capteurs ont ensuite été caractérisés électriquement et sous différentes ambiances gazeuses.*

## 1. Introduction

Les nanostructures unidimensionnelles, telles que les nanofils (NFs) [1] ou les nanotubes [2], sont très prometteuses pour les nouvelles générations de capteurs. Cela s'explique par leur facteur de forme (rapport surface/volume) très élevé, mais aussi par la possibilité de les fonctionnaliser. Les NFs de silicium, popularisés par Lieber [3], sont particulièrement attractifs grâce à leur sensibilité importante, leur biocompatibilité et la diversité de leurs applications possibles (capteurs de gaz [4], chimiques [5], biologiques [6]).

Il existe deux approches principales pour structurer des NFs : une approche « bottom-up » (montante) et « top-down » (descendante) [7]. La première méthode consiste en la croissance de NFs par synthèse à partir de constituants élémentaires par réaction chimique (polymérisation) ou assemblage physico-chimique (croissance cristalline). La principale limitation de cette approche est l'intégration des NFs obtenus dans des dispositifs, à cause des difficultés à les positionner d'une part, et de les contacter électriquement d'autre part. Dans le cas de l'approche « top-down », le nanofil est réalisé par masquage puis gravure des matériaux « massifs ». Le point clé de cette méthode est la résolution des nano-

motifs masquants, qui nécessite souvent des équipements coûteux (lithographie électronique).

Les capteurs de gaz à base de NFs ont été déjà abordé dans la littérature pour la détection du NO<sub>2</sub>, différents matériaux ont été étudiés, comme le SnO<sub>2</sub> [8], le CuO [9], le Si [10] et l'InAs [11]. A chaque fois dans une configuration dite « resistor », qui consiste à mesurer la variation d'impédance (résistance électrique) du NF induite par une variation de l'environnement gazeux. Le seuil de détection et la sensibilité sont meilleurs avec le SnO<sub>2</sub> : 0.5 ppm contre 2 ppm pour la limite de détection et 18% contre 5% pour la sensibilité. En plus des NFs d'oxydes métalliques, ceux de silicium ont aussi été étudiés. Actuellement, la meilleure performance pour un capteur de gaz à base de NFs de silicium non fonctionnalisé, du point de vue de la détection de NH<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>, a été obtenue à l'aide de NFs horizontaux [10]. Le seuil de détection est de 0.5 ppm, et la sensibilité est de 27.3%, pour un diamètre de 130nm. Mais contrairement aux oxydes métalliques, le temps de réponse est plus long (environ 90s pour le silicium contre 45s pour le SnO<sub>2</sub>). L'InAs a aussi démontré une excellente sensibilité au NO<sub>2</sub> (115 ppb), mais avec un temps de réponse relativement long (10 min) [11].

Pour réaliser notre capteur de gaz, le choix a été fait d'utiliser des NFs verticaux de silicium pour profiter pleinement de leur rapport surface sur volume, et ainsi maximiser la surface disponible pour réagir avec le gaz. Pour atteindre une meilleure reproductibilité, et donc avoir un excellent contrôle sur le nombre de NFs dans chaque réseau, leur espacement, leur diamètre et leur positionnement les uns par rapport aux autres, l'approche top-down a été privilégiée.

## 2. Fabrication du dispositif

La réalisation de ces dispositifs se déroule en 2 phases : une première qui consiste à la fabrication de réseaux de NFs verticaux en silicium, et une deuxième dédiée à la réalisation du capteur intégrant ces NFs en

réalisant notamment les contacts métalliques. Le procédé est réalisé sur un wafer 4 pouces Si (100) standard dopé P ( $10^{15}$ ).

## 2.1 Réseaux de nanofils

La fabrication des NFs est la partie critique de l'élaboration des dispositifs. L'étape clé est la réalisation de plots de résine sur un wafer (Figure 1), utilisés comme masque de gravure.

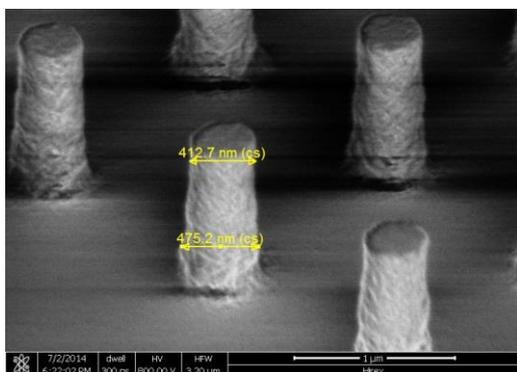


Figure 1. Image MEB des plots de résines.

Ce réseau de « nano-plots » est obtenu par photolithographie optique. Le diamètre moyen d'un plot est de 450 nm et pour une hauteur de 1,1 μm.

Ensuite les motifs de résine sont transférés sur le silicium par gravure plasma, pour obtenir des nanofils. Puis les résidus de gravure et le reste des plots de résine sont éliminés par plasma  $O_2$  puis par attaque chimique (piranha) (Figure 2).

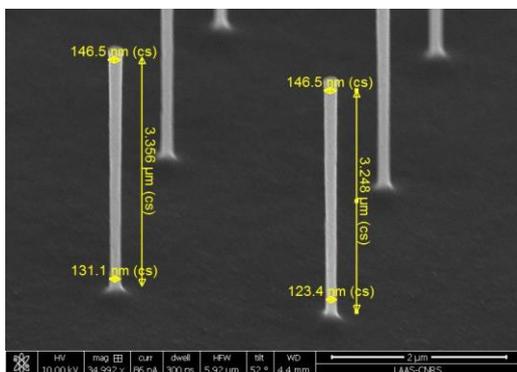


Figure 2. Image MEB des nanofils obtenus après gravure plasma puis nettoyage.

La hauteur des NFs est déterminée par la durée de la gravure plasma (dans notre cas 3 μm), tandis que le diamètre peut être affiné par plasma  $O_2$  avant la gravure en réduisant les dimensions des plots de résine (entre 150 et 350 nm).

## 2.2 Contacts électriques

L'étape suivant l'obtention des réseaux de NFs, est l'élaboration des contacts électriques, en commençant par le contact inférieur. Pour cela une couche de métal (aluminium dans notre cas) est déposée par évaporation.

Puis les contacts sont définis par photolithographie optique, et l'aluminium est gravé par voie humide. La résine est retirée pour libérer le contact (Figure 3).

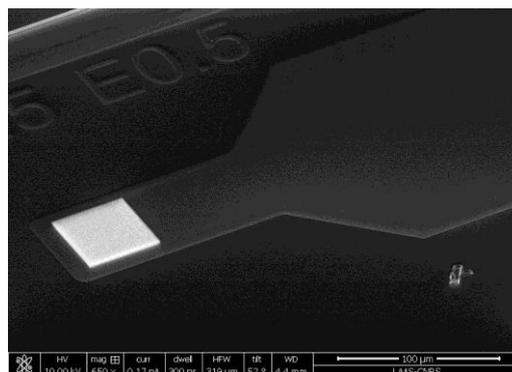


Figure 3. Image MEB du réseau de nanofils et du contact en aluminium.

La dernière phase est la fabrication du pont suspendu, qui servira à contacter électriquement le sommet des nanofils. Une couche de résine sacrificielle, structurée notamment par photolithographie, est utilisée, laissant uniquement le sommet des nanofils libéré. Ensuite une couche de métal est déposée par évaporation. Une dernière photolithographie est utilisée pour délimiter le contact supérieur, puis la couche d'aluminium est gravée. Finalement, la résine est retirée avec l'aide d'un solvant organique, pour libérer les réseaux de nanofils et rendre fonctionnel les dispositifs (Figure 4).

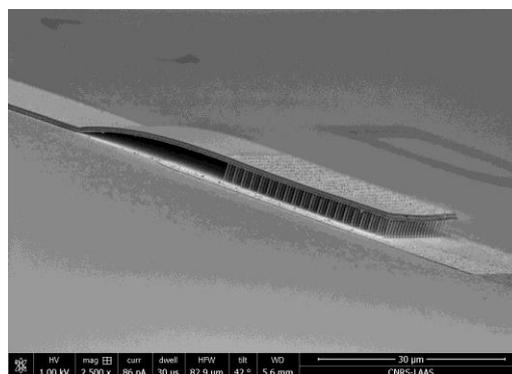


Figure 4. Image MEB du capteur de gaz

## 3. Résultats et interprétations

Pour pouvoir être testés sur le banc de test sous gaz, les composants sont montés en boîtier (Figure 5).



Figure 5. Photo des capteurs mis en boîtier

Ensuite le comportement des capteurs a été étudié sous deux ambiances, une oxydante (le  $\text{NO}_2$ ) et une réductrice (le  $\text{NH}_3$ ) accompagné d'un flux d'air sec. Les concentrations des gaz sont, respectivement, 0,5 ppm et 5 ppm, avec un taux d'humidité inférieur à 1%. Un courant continu est appliqué entre les 2 contacts d'aluminium, pour observer l'évolution de la résistance du réseau de NFs selon le gaz (Figure 6).

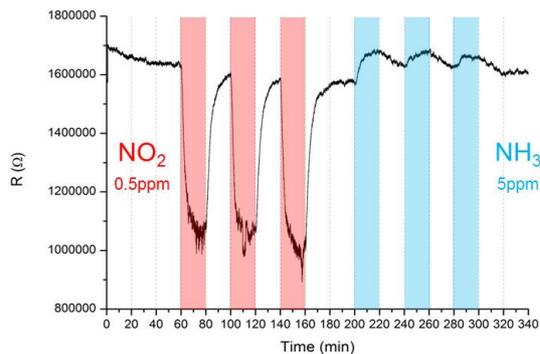


Figure 6. Evolution de la résistance des nanofils en fonction du caractère oxydant ou réducteur du gaz

De cette mesure, la sensibilité  $S$  du capteur est calculée.  $S$  est le paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande (concentration de gaz). Pour une concentration donnée,  $S$  est définie à partir de la variation relative de la résistance des nanofils en prenant la valeur de la résistance sous air comme référence :

$$S = 100 \times (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$$

Dans le cas du  $\text{NO}_2$ , la sensibilité est négative car la résistance diminue au contact du gaz, et a pour valeur  $S_{\text{NO}_2} = -31\%$ . Pour le  $\text{NH}_3$  c'est l'opposé, et  $S_{\text{NH}_3} = 6\%$ .

Le  $\text{NO}_2$  est un gaz connu pour être fortement oxydant, donc capable de capter des électrons. Le wafer utilisé est de type p, et a donc un déficit d'électrons. Quand le gaz est adsorbé à la surface du silicium, le  $\text{NO}_2$  collecte une partie des électrons contenus dans le silicium, entraînant une zone de déplétion au sein du nanofil et qui a pour conséquence de réduire la résistance électrique du NF [10]. Dans le cas du  $\text{NH}_3$ , qui est réducteur, c'est l'effet inverse qui se produit.

En parallèle de cette étude, un test a été fait pour s'assurer de la non-influence, du point de vue de la détection sous gaz, des courants de fuite pouvant circuler dans le bulk entre les contacts électrique.

## 4. Conclusions

Ces travaux ont permis de réaliser des capteurs de gaz de type résistif, dont la partie sensible est constituée de NFs de silicium verticaux et ordonnés, dans le but d'augmenter la sensibilité et la reproductibilité. Ces réseaux, obtenus par une approche top-down, ne requièrent pas l'utilisation d'une étape de lithographie ultime chronophage (tel que la lithographie électronique). Les premières performances sous gaz ont permis de valider le concept de cette architecture 3D.

Diverses études doivent ensuite être menées afin de déterminer la sensibilité et la limite de détection de ces nouveaux « nanocapteur » en faisant varier plusieurs paramètres géométriques, technologiques (ajout de matériaux catalytiques) mais aussi électriques (mode d'alimentation et de mesure).

## Remerciements

Merci aux personnels des services du LAAS : le service TEAM de la centrale de technologie, et le service I2C pour la partie caractérisation, ainsi qu'Adrien Casanova pour leurs aides respectives dans la réalisation du capteur. Mes remerciements vont aussi à Audrey Chapelle et Nicolas Dufour pour leurs participations « plaisirieuses » à la caractérisation du capteur, notamment sous gaz.

## Références

- [1] N. S. Ramgir, Y. Yang, and M. Zacharias, "Nanowire-Based Sensors," *Small*, vol. 6, no. 16, pp. 1705–1722, 2010.
- [2] P. Bondavalli, P. Legagneux, and D. Pribat, "Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 304–318, Jun. 2009.
- [3] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species," *Science*, vol. 293, no. 5533, pp. 1289–1292, Aug. 2001.
- [4] A. Cao, E. J. . Sudhölter, and L. C. P. M. de Smet, "Silicon Nanowire-Based Devices for Gas-Phase Sensing," *Sensors*, vol. 14, pp. 245–271, 2014.
- [5] Y. Chen, X. Wang, S. Erramilli, P. Mohanty, and A. Kalinowski, "Silicon-based nanoelectronic field-effect pH sensor with local gate control," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, p. 223512, 2006.

- [6] Z. Li, B. Rajendran, T. I. Kamins, X. Li, Y. Chen, and R. S. Williams, "Silicon nanowires for sequence-specific DNA sensing: device fabrication and simulation," *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 6, pp. 1257–1263, Mar. 2005.
- [7] X. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan, and G. Zhang, "Nanowire-based gas sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 177, pp. 178–195, Feb. 2013.
- [8] Y.-J. Choi, I.-S. Hwang, J.-G. Park, K. J. Choi, J.-H. Park, and J.-H. Lee, "Novel fabrication of an SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, p. 095508, Mar. 2008.
- [9] Y.-S. Kim, I.-S. Hwang, S.-J. Kim, C.-Y. Lee, and J.-H. Lee, "CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 135, no. 1, pp. 298–303, Dec. 2008.
- [10] J. Wan, S.-R. Deng, R. Yang, Z. Shu, B.-R. Lu, S.-Q. Xie, Y. Chen, E. Huq, R. Liu, and X.-P. Qu, "Silicon nanowire sensor for gas detection fabricated by nanoimprint on SU8/SiO<sub>2</sub>/PMMA trilayer," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 4–6, pp. 1238–1242, Apr. 2009.
- [11] P. Offermans, M. Crego-Calama, and S. H. Brongersma, "Gas Detection with Vertical InAs Nanowire Arrays," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2412–2415, Jul. 2010.