

Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association suisse des électriciens, de l'Association des entreprises électriques suisses

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

Band: 76 (1985)

Heft: 5

Artikel: Microsenseurs de gaz sur silicium

Autor: Grisel, A. / Rudolf, F.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-904576>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 29.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Microsenseurs de gaz sur silicium

A. Grisel, F. Rudolf

Le besoin croissant d'automatisation dans le domaine du contrôle et de la mesure de gaz spécifiques suscite un grand intérêt pour les capteurs de gaz compatibles avec la micro-électronique. Pour la réalisation de senseurs de gaz intégrés, on peut utiliser la variation de la conductivité de couches minces due à l'adsorption réversible de certains gaz. SnO_x a été considéré pour la mesure de CO. Une structure intégrable sur silicium est proposée qui permet de maintenir la partie sensible du capteur à sa température de fonctionnement optimale par une isolation thermique. On envisage alors d'exploiter les avantages des circuits intégrés pour ce type de senseurs.

Eine Möglichkeit, integrierte Gas-Detektoren zu realisieren, besteht in der Ausnützung der Leitfähigkeitsänderung dünner Schichten, die durch reversible Adsorption von Gasen an der Oberfläche verursacht wird. Ein Beispiel sind dünne Schichten von SnO_x zur Messung der CO-Konzentration. Eine Geometrie des Gas-Detektors wird vorgeschlagen, die einerseits die Integration des Detektors auf einem Silizium-Substrat erlaubt und es andererseits ermöglicht, die Temperatur der empfindlichen Schicht optimal einzustellen. Die Vorteile integrierter Schaltungen können damit auch für derartige Gassensoren verwendet werden.

Ce travail a été présenté à la réunion du IEEE Chapter on Solid State Devices and Circuits, le 16 octobre 1984, à Berne.

Adresse des auteurs

Dr A. Grisel, F. Rudolf, Centre Suisse d'électronique et de microtechnique S.A., Maladière 71, 2000 Neuchâtel 7.

1. Introduction

Le problème de la mesure étant étroitement lié au stockage et au traitement de l'information, le développement de capteurs intégrés connaît un intérêt croissant avec la maîtrise des technologies de la microélectronique. En effet, on assiste à une grande diffusion du traitement de l'information et de l'acquisition automatique des données grâce à la constante amélioration des techniques de mesures et aux avantages que procurent l'utilisation des circuits intégrés. La technologie microélectronique permet en effet d'envisager d'une part la réalisation de structures sensibles miniaturisées et d'autre part d'intégrer sur la même «puce» le capteur, son circuit de contrôle et le traitement du signal électrique correspondant.

Le développement de dispositifs électroniques sensibles à l'environnement gazeux permet en outre la conception de systèmes de mesures de faibles dimensions, à faible consommation d'énergie et pouvant s'étendre à la détection de plusieurs éléments. Les problèmes clés actuels concernent la stabilité et la sélectivité des matériaux chimiquement actifs déposés en couches minces. De récentes études sur les capteurs de gaz en couches minces démontrent qu'une investigation détaillée des phénomènes d'adsorption à la surface d'un semiconducteur ouvre un champ d'applications important pour de tels dispositifs [1; 2; 3].

La variation de conductivité de surface des semiconducteurs due à l'adsorption de différents gaz a depuis longtemps été observée [4; 5; 6]. De cette constatation à la réalisation de capteurs basés sur ce principe, il n'y a en apparence qu'un pas que la physique des surfaces devrait permettre de franchir aisément. Il est cependant apparu très rapidement que la pression partielle d'une grande quantité de gaz ambiants peut influencer la conductivité

de surface des semiconducteurs. De plus, suivant le matériau semiconducteur utilisé, différents types d'interactions peuvent se produire.

Dans le but de réaliser un senseur, il est évident que seules les réactions réversibles et reproductibles peuvent être exploitées. Dès lors, pour la mesure dans l'air, les principaux matériaux envisagés sont des oxydes semiconducteurs, qui seuls peuvent atteindre une bonne stabilité dans l'oxygène ou interagir de manière réversible avec celui-ci. En dehors de la sensibilité et de la sélectivité, la stabilité et le temps de réponse sont des caractéristiques qui dépendent fortement du matériau choisi ainsi que de la méthode de déposition.

La déposition reproductible de SnO_2 (oxyde d'étain) par la méthode de pulvérisation cathodique et sa caractérisation comme senseur de CO (monoxyde de carbone) suggère la conception d'un capteur en couche mince semiconductrice. Une structure de senseur intégré est présentée aux chapitres suivants qui inclut le dépôt d'une telle couche sur silicium, l'intégration d'un chauffage à faible consommation, le contrôle précis de la température et qui permet le traitement de signal sur la même «puce».

2. SnO_x en couche mince polycristalline

En principe, pour la détection de gaz réducteurs, l'utilisation d'un semiconducteur de type n avec une concentration de porteurs intrinsèques relativement faible est préférée de telle manière à ce que la variation de conductivité due aux électrons additionnels de surface soit grande. De plus, si le semiconducteur a un rapport surface/volume important et une faible concentration volumique de porteurs, l'effet d'injection de porteurs par l'interac-

tion avec un gaz spécifique peut être une mesure de sa pression partielle.

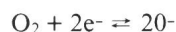
Le monocristal SnO_2 est un semi-conducteur de type n dont la bande interdite est de 3,5 eV. Ses propriétés électriques dominées par une conductivité extrinsèque sont attribuées aux caractéristiques du cation Sn multivalent et de la non-stœchiométrie du composé due à des lacunes d'oxygène. La couche sensible que nous considérons est une couche polycristalline de SnO_x déposée par pulvérisation cathodique réactive.

La sensibilité du capteur dépend fortement des caractéristiques structurales de la couche de SnO_x ainsi que du contrôle de sa composition. La méthode de déposition est pour cette raison très critique. Des couches de SnO_x déposées par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible de Sn montrent une approche possible pour la fabrication de telles couches [1]¹⁾.

La pression partielle d'oxygène lors du dépôt s'avère être un paramètre sensible pour le contrôle de la stœchiométrie. Un traitement thermique est cependant nécessaire pour stabiliser la couche d'oxyde. Des analyses des surfaces obtenues telles que les spectroscopies Auger et ESCA ainsi que les mesures de microsondes permettent de confirmer leurs compositions et structures de même que la reproductibilité de la méthode de fabrication des couches.

Les couches sensibles étudiées restent sous-stœchiométriques dans l'air avec une valeur de x cependant supérieure à 1,9, avec une résistivité de l'ordre de $10^{-1} \Omega \text{ cm}$. La diffraction des rayons X indique que la couche est polycristalline et en majorité constituée d'un réseau de type SnO_2 (cassitérite). La stabilisation non stœchiométrique semble être due à l'apparition des phases Sn_2O_3 et SnO .

Il est actuellement admis que la conductivité de surface de l'oxyde d'étain dans l'air entre 250 et 350 °C est principalement contrôlée par le taux d'ionisation des donneurs lors de l'adsorption de la molécule d'oxygène [2].



La réaction de l'oxygène avec un gaz réducteur R, par exemple CO, per-

met de libérer un e^- dans la bande de conduction du semiconducteur par l'intermédiaire des états ionisés.



soit ($\text{CO} + \text{O}^- \rightarrow \text{CO}_2 + e^-$)

3. Interaction gaz-semiconducteur et conditions de mesure

En dehors du processus d'adsorption par l'intermédiaire des états de surface dus à la chemisorption de l'oxygène moléculaire, il existe beaucoup de réactions qui permettent à un oxyde semiconducteur d'être sensible à un environnement gazeux. Ayant choisi un matériau qui exclut autant que possible les réactions irréversibles, il reste cependant qu'un oxyde semiconducteur peut interagir avec le milieu ambiant par les mécanismes suivants:

- oxydation/réduction de sa surface
- échange ionique avec certains gaz
- chemisorption et physisorption sur la surface semiconductrice
- interaction avec différentes espèces chimiques adsorbées au préalable.

Concernant les capteurs de ce type actuellement proposés, la distinction ou la domination de l'un des mécanismes mentionnés n'est pas clairement établie. Pour la plupart des applications et en particulier pour la mesure de CO, il est souvent suggéré que le processus d'interaction avec les états de surface, conséquence du dernier mécanisme décrit, soit principalement exploité.

Ce processus décrit précédemment fait intervenir l'oxygène de surface faiblement lié à une température proche de 300 °C. Il s'agit, dans ce cas, d'une oxydation catalytique du gaz mesuré. Ce type d'interaction permet alors d'obtenir rapidement un état stationnaire à une température fixée où la conductivité de surface dépend directement de la pression partielle du gaz réducteur considéré. Ceci n'est cependant valable que si la concentration des espèces chimiques intervenant pendant la réaction (O_2 , H_2O) est suffisante dans l'atmosphère ambiante ou que leur variation intervienne de manière négligeable dans la mesure.

Cette dernière remarque indique qu'une mesure précise d'un gaz spécifique par la méthode décrite ici impose le contrôle ou la mesure des autres paramètres impliqués tels que la tempé-

rature, la pression ambiante et la pression partielle des autres gaz actifs. Un système de mesure précis pour un gaz donné devra donc comprendre l'acquisition de paramètres multiples. Ceci justifie le développement de multisenseurs dans un espace restreint réalisables en technologie microélectronique.

4. Sensibilité au CO

La présence de CO provoque une variation maximale de conductivité à une température comprise entre 250 et 300 °C. Afin d'obtenir des conditions de mesure reproductibles et de satisfaire à une bonne réversibilité, la mesure doit être effectuée à une température fixée ou dans un cycle de température à paramètres déterminés.

Par adsorption à la surface d'un semiconducteur, un gaz peut échanger un nombre de porteurs de charges de l'ordre de $N_s = 10^{12} / \text{cm}^2$, un oxyde semiconducteur a une densité volumique de porteurs de l'ordre de $N = 10^{17} / \text{cm}^3$. Si ΔG est la variation de conductivité due au gaz et G la conductivité du matériau, alors

$$\Delta G = N_s q \mu \frac{l}{L} [\Omega^{-1}]$$

$$G = N q \mu \frac{ld}{L} [\Omega^{-1}]$$

q étant la charge, μ la mobilité, L , l , d la longueur, la largeur et l'épaisseur de la couche respectivement. On remarque que si on définit la sensibilité par $\Delta G/G = N_s/Nd$, l'inverse de l'épaisseur de la couche ou la grandeur surface/volume joue un rôle non négligeable pour les performances de sensibilité d'un tel capteur.

Pour la réalisation de capteurs en couches minces, l'épaisseur sera cependant principalement régie par la stabilité et la reproductibilité de ses propriétés électriques dans les conditions de la mesure.

A titre d'exemple, les couches minces de SnO_x obtenues par pulvérisation cathodique ont été mesurées en termes de leur sensibilité et temps de réponse lors de leurs expositions à différentes concentrations de $\text{CO}^2)$. La figure 1 représente la variation de conductivité d'une couche de SnO_x ayant une épaisseur de 50 Å. La température de l'échantillon est maintenue à 180 °C.

²⁾ Mesures effectuées à l'IPA/EPFL

¹⁾ Travaux effectués dans le cadre du programme national de recherche N° 13 (PN13) en collaboration avec l'Institut de physique appliquée (IPA) de l'EPFL.

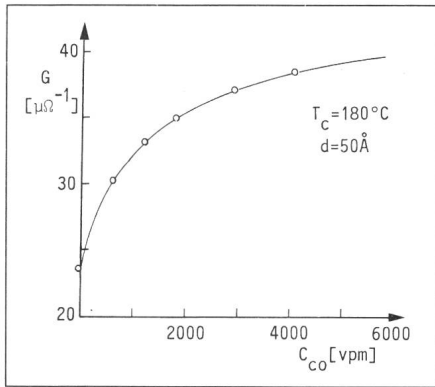


Fig. 1 Variation de la conductivité de SnO_x en couche mince en fonction de la concentration de $\text{CO}^2)$

vpm : volume par million

Avec une sensibilité cependant beaucoup plus faible, la réponse de la couche mince peut être comparée à celle du matériau SnO_2 fritté et s'exprimer sous forme d'une courbe du type [7]

$$G = G_0 + k C_{\text{CO}}^m$$

A la figure 2 on a représenté le temps de réponse à l'injection d'une concentration de CO équivalente à 1700 vpm. La mesure dépend également de la dynamique du gaz dans l'enceinte de mesure. Elle montre cependant que le temps de réponse est inférieur à 1 s et qu'une bonne stabilisation du signal est rapidement obtenue.

5. Sélectivité

La présence de CO provoque une variation maximale de conductivité pour une température proche de 300°C . Il apparaît cependant et ceci est confirmé par des travaux similaires récents [8] que la température correspondant au maximum de sensibilité diffère suivant les gaz actifs susceptibles d'être également détectés. Les autres gaz considérés sont principalement H_2 et les hydrocarbures tels que CH_4 , C_3H_8 .

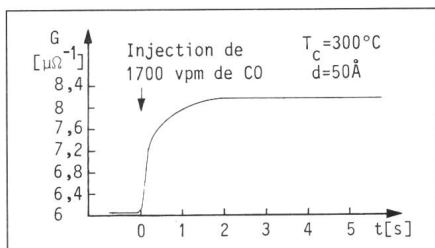
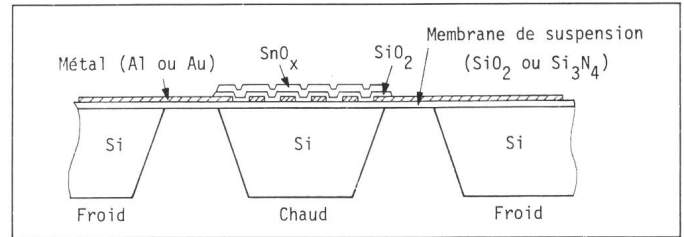


Fig. 2 Evaluation du temps de réponse lors de l'injection d'une concentration donnée de CO sur une couche mince de $\text{SnO}_x^2)$

Fig. 3 Représentation schématique d'un senseur de gaz de type SnO_x sur un support en silicium isolé thermiquement



Le déplacement du maximum de sensibilité peut être utilisé comme facteur de sélectivité, cette variation correspondant à différentes énergies d'activation. L'utilisation de multisenseurs maintenus à différentes températures est donc également envisageable pour répondre au problème de sélectivité.

Il est d'autre part maintenant bien connu que l'adjonction de métaux catalytiques tels que platine (Pt), palladium (Pd) ou argent (Ag) peut modifier les énergies d'activation pour certains gaz et favoriser une oxydation catalytique spécifique qui s'ajoute au processus décrit plus haut. La sensibilité ainsi que la sélectivité peuvent être simultanément augmentées par cette technique [9].

6. Microsenseur sur silicium

Aux chapitres précédents il a été montré que la température optimale de fonctionnement d'un senseur utilisant une couche de SnO_x se situe entre 250 et 300°C et que d'autre part un contrôle précis de la température peut améliorer la sélectivité pour certains gaz. Pour la conception d'un tel capteur, les avantages d'une technologie intégrée résident essentiellement dans

- la possibilité de réaliser un capteur compatible avec une technologie standard de circuits intégrés,
- la possibilité d'intégrer un traitement du signal sur une même « puce »,
- une très faible consommation électrique,
- un meilleur contrôle de la température de fonctionnement et du temps de réponse grâce à la technologie en couches minces.

Le problème principal consiste à maintenir la surface du senseur à une température élevée et thermiquement isolée du substrat. La conception doit permettre un chauffage nécessitant une faible puissance électrique et de maintenir le silicium à une température suffisamment basse pour intégrer des circuits de traitement de signal sur le même élément.

Grâce à une approche en technologie microélectronique et à une tech-

nique d'usinage chimique du silicium, il est possible d'envisager de suspendre la partie chaude sur une membrane de matière isolante. La figure 3 montre un dessin schématique d'un senseur de gaz de type SnO_x sur un support en silicium. La partie chaude est constituée par un bloc de silicium obtenu par attaque anisotrope, la surface sensible (SnO_x) est de $1,5 \text{ mm}^2$, la distance minimale entre la partie chaude et le substrat Si est de l'ordre de $200 \mu\text{m}$. La membrane isolante (épaisseur $1,5 \mu\text{m}$) assure une bonne isolation thermique. Une résistance de chauffage réalisée sous forme d'un méandre métallique est disposée entre la membrane de suspension et une seconde couche isolante. Elle permet une régulation du chauffage grâce à l'étalonnage de la résistance totale en fonction de la température.

A la figure 4, la variation relative de la résistance de chauffage est représentée en fonction de la puissance dissipée. Cette augmentation de la résistance est une mesure directe de la variation de la température. Une calibration en température est représentée sur l'échelle de droite considérant une variation de résistance linéaire avec la température de coefficient $0,00429^\circ\text{C}^{-1}$. De cette courbe, on peut déduire que la perte thermique totale est de l'ordre de $0,8 \text{ mW} / ^\circ\text{C}$.

Bien que limitée, la résistance mécanique de telles structures permet d'envisager une fabrication de senseurs sur des plaquettes de silicium $3''$ avec quelques précautions lors de la manipulation.

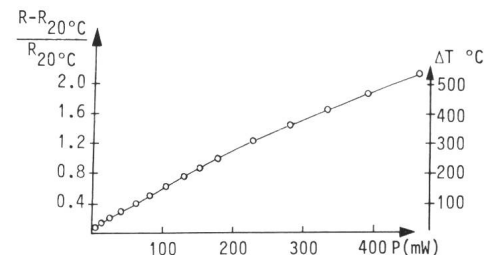


Fig. 4 Variation de la résistance de chauffage en fonction de la puissance dissipée; l'échelle de température correspondante est indiquée à droite

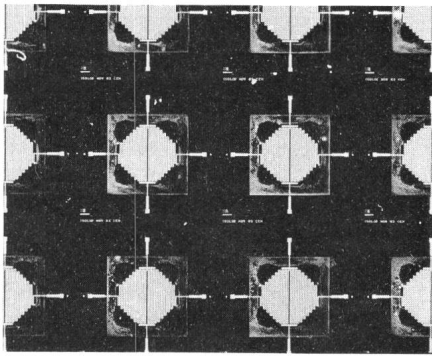


Fig. 5 Vue de quelques éléments de senseurs intégrés sur silicium

A la figure 5, une prise de vue de la face supérieure du senseur montre en transparence le support isolé, la résistance de chauffage et les plages de contact de la couche SnO_x . De cette manière, un grand nombre de senseurs peuvent être fabriqués sur une plaquette de silicium. En fonctionnement,

la résistance mécanique d'un tel senseur est assez bonne. La membrane de suspension peut absorber la dilatation du silicium chauffé. Des températures jusqu'à 500 °C peuvent être atteintes. Un exemple de montage est reproduit à la figure 6.

Les réalisations effectuées dans les laboratoires du CSEM, à Neuchâtel, permettent d'envisager la réalisation de tels capteurs comportant un circuit en technologie C-MOS.

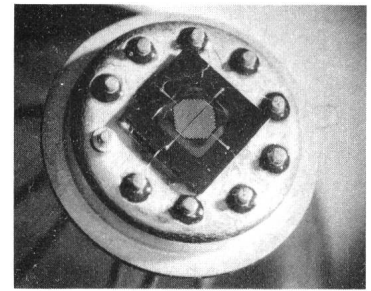


Fig. 6 Exemple de montage pour un capteur de gaz intégré

Bibliographie

- [1] W. Göppel: Charge transfer reactions on semiconductor surfaces. *Festkörperprobleme* 20(1980), p. 177...227.
- [2] G. Heiland: Homogeneous semiconducting gas sensors. *Sensors and Actuators* 2(1982)-, p. 343...361.
- [3] A. Jones a.o.: The effect of the physical form of the oxide on the conductivity changes produced by CH_4 , CO and H_2O on ZnO . *Sensors and Actuators* 5(1984)1, p. 75...88.
- [4] H. W. Brattain and J. Bardeen: Surface properties of germanium. *Bell Syst. Techn. J.* 32(1953)1, p. 1...42.
- [5] G. Heiland: Zum Einfluss von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen. *Zeitschrift für Physik* 138(1954)3/4, S. 459...464.
- [6] G. Heiland: Zum Einfluss von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. *Zeitschrift für Physik* 148(1957)1, S. 15...27.
- [7] E. Bornand: Influence of the annealing temperature of non-doped sintered tin dioxide sensors on their sensitivity and response time to carbon monoxide. *Sensors and Actuators* 4(1983)4, p. 613...620.
- [8] R. Lalauze and C. Pijolat: A new approach to selective detection of gas by an SnO_2 solid-state sensor. *Sensors and Actuators* 5(1984)1, p. 55...63.
- [9] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama: Catalytic sensitization of SnO_2 sensor. *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka/Japan, 19...22 September 1983; paper A-008, p. 35...40.*