

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.05.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 24.11.95 Bulletin 95/47.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT SUPERIEUR
D'ELECTRONIQUE DU NORD - RECHERCHE ISEN -
RECHERCHE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Deresmes Dominique et Stievenard
Didier.

⑦3 Titulaire(s) :

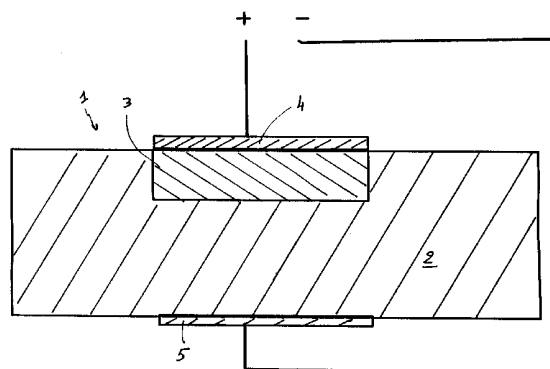
⑦4 Mandataire : Cabinet Ecrepont Robert.

⑤4 Procédé de fabrication d'un capteur de mesure de vapeur, capteur de mesure obtenu par le procédé et procédé d'utilisation de ce capteur.

⑤7 L'invention se rapporte à un capteur de mesure de vapeur comprenant:

- un substrat (2) en silicium monocristallin,
- une couche (3) poreuse formée dans le substrat précité et,
- une électrode et une contre-électrode pour la mesure de la variation d'une caractéristique électrique de la couche poreuse en présence des vapeurs d'une substance à détecter.

Elle est caractérisée en ce que la couche (3) poreuse est essentiellement du silicium poreux non oxydé.



L'invention se rapporte à un capteur de mesure de vapeur.

Elle se rapporte également au procédé de fabrication du capteur de mesure.

Elle se rapporte aussi au procédé d'utilisation du
5 capteur.

Dans de nombreux domaines d'activité, il est nécessaire de surveiller certains composés et notamment les composés volatils.

Ainsi on connaît des détecteurs comprenant :

- 10 - un capteur formé d'un tube céramique recouvert d'une couche semi-conductrice en oxyde d'étain dopé au palladium,
- un filament chauffant jusqu'à 300° C et,
- une électronique de mesure de la variation de résistivité de la couche semi-conductrice.

15 En raison de la consommation électrique de la résistance chauffante, ces capteurs de mesures ne peuvent être utilisés en tout lieu car leur durée de fonctionnement se trouve limitée par la capacité des accumulateurs.

On connaît également un capteur de mesure de l'humidité
20 (FR-A-2.356.932) comprenant :

- un substrat en silicium monocristallin,
- une couche de dioxyde de silicium poreux formée dans le substrat précité et,
- une électrode et contre-électrode pour la connection
25 électrique d'un appareil de mesure de la variation d'une caractéristique électrique du dioxyde de silicium poreux en présence de vapeurs.

Pour l'obtention de ce capteur, on délimite physiquement sur une des faces du substrat la région qui sera transformée en
30 dioxyde de silicium poreux,

- on soumet la région précitée pendant un temps prédéterminé, à l'attaque par une solution qui, comprenant 10 à 33 % d'acide fluorhydrique à 40% et 67 à 90 % en eau, est traversée par un courant électrique sensiblement dirigé
35 perpendiculairement à la face attaquée et d'intensité de l'ordre de 10 mA/cm² pendant un temps de l'ordre de 7 minutes en vue d'obtenir une couche de silicium poreux dont l'épaisseur est de l'ordre de 2.5 microns puis,

- on oxyde le silicium poreux obtenu lors de l'étape précédente dans des conditions appropriées pour obtenir un dioxyde de silicium,

5 - on fixe par tout procédé connu les électrodes et contre-électrodes.

Les capteurs ainsi obtenus sont de type dit à haute impédance, c'est à dire que leur impédance est supérieure au gigohm.

10 Le principe de ces capteurs est que la porosité du dioxyde de silicium permet la pénétration des molécules de la substance à détecter dans les pores et la présence de ces molécules a pour conséquence de modifier les propriétés diélectriques de ce matériau.

15 La mesure faite avec ces capteurs est une mesure de capacité.

Les capteurs obtenus par ces procédés ne sont pas faciles à mettre en oeuvre car la mesure nécessite des matériels très performants en raison du type de mesure imposé par la haute impédance du capteur. En conséquence, cette technologie qui
20 peut s'appliquer aux mesures de laboratoire n'est aisément pas transposable aux mesures industrielles car, notamment, le matériel de mesure est trop fragile.

Un des résultats que l'invention vise à obtenir est un capteur de mesure de vapeur du type cité plus haut avec lequel
25 la mesure est beaucoup plus facile à mettre en oeuvre.

A cet effet, elle a pour objet un tel capteur notamment caractérisé en ce que la couche poreuse est essentiellement du silicium poreux non oxydé.

Elle a également pour objet le procédé de fabrication du
30 capteur et son procédé d'utilisation.

L'invention sera bien comprise à l'aide de la description ci-après faite à titre d'exemple non limitatif et en regard du dessin ci-annexé qui représente schématiquement :

- figure 1 : un capteur vue en coupe,

35 - figure 2 : une étape du procédé de fabrication du capteur,

- figure 3 : courbe représentant le gain en courant I/I^0 en fonction de la nature du produit à détecter.

En se reportant au dessin on voit que le capteur 1 de mesure de vapeur comprend :

- un substrat 2 en silicium monocristallin,
- une couche 3 poreuse formée dans le substrat précité et,
- 5 - une électrode 4 et une contre-électrode 5 pour la mesure de la variation d'une caractéristique électrique de la couche poreuse en présence des vapeurs d'une substance à détecter.

Pour obtenir le dit capteur on met classiquement en oeuvre un procédé par lequel :

- 10 - on délimite physiquement sur une 6 des faces 6,7 d'un substrat de silicium une zone 8 à rendre poreuse,
- on soumet la zone 8 précitée, pendant un temps prédéterminé, à une attaque par une solution 9 qui, comprenant de l'acide est traversée par un courant électrique I dit
- 15 d'attaque d'intensité prédéterminée et sensiblement dirigée perpendiculairement à la face attaquée.

Selon le procédé de l'invention :

- on attaque le substrat à l'aide d'une solution 9 contenant en volume 40% à 60 % d'acide notamment fluorhydrique
- 20 à 40 % et 40 % à 60 % d'éthanol,
- on choisit un courant d'attaque et une durée d'attaque suffisants pour que l'épaisseur de la couche poreuse obtenue soit au moins égale à dix microns puis,
- sans étape d'oxydation du silicium poreux, on fixe
- 25 l'électrode 4.

Selon une caractéristique essentielle, on obtient de cette manière un capteur 1 dont la couche 3 poreuse est essentiellement du silicium poreux non oxydé et dont les caractéristiques électriques sont de type basse impédance,

30 c'est à dire facilement mesurable.

Dans le temps la couche 3 en silicium poreux peut s'oxyder naturellement mais l'épaisseur de la couche oxydée sera au maximum de l'ordre de quinze angströms.

On maintient l'attaque acide pendant une durée au moins

35 égale à 17 minutes avec une intensité de courant de 20 mA/cm².

On choisit le substrat de silicium cristallin du type dopé P+ de préférence de l'ordre de 10⁻² Ω cm⁻¹ et avec une maille orientée de type (1,0,0).

Ainsi le capteur de mesure obtenu selon le procédé précité comprend une couche de silicium poreux non oxydée dont l'impédance est de type basse impédance comprise entre dix Kohms et quelques Mégaohms.

5 L'épaisseur de la couche de silicium poreux est au moins égale à dix microns et sa porosité de l'ordre de 50 %.

Avec un tel capteur de mesure, selon ce procédé d'utilisation, on exploite le moment électrique dipolaire des molécules de la substance à mesurer qui établissent une
10 conduction surfacique.

Il est de ce fait très sensibles aux produits à moment dipolaire tels :

- Ethanol,
- Acétone,
- 15 - Propanol,
- Diéthyléther,
- Acide nitrique,
- Eau,
- Ammoniaque,
- 20 - Eau oxygénée,
- Dipropyléther,
- Dichloroéthane.

Si l'on trace la courbe figure 3 représentative du rapport courant mesuré I sur courant initial I° en fonction de la
25 pression de vapeur, du moment dipolaire et de la masse molaire de différents produits, on obtient une droite qui est une traduction de l'équation $(I / I^{\circ}) = f (\mu d^{1/2} \times (P_v / M^{1/2}))$

avec :

- μd = moment dipolaire,
- 30 - P_v = pression de vapeur,
- M = masse molaire,
- le point A est celui du propanol,
- le point B est celui de l'eau,
- le point C est celui de l'éthanol,
- 35 - le point D est celui de l'éther,
- le point E est celui de l'acétone,
- le point F est celui de l'ammoniaque.

REVENDICATIONS

1. Capteur de mesure de vapeur comprenant :
 - un substrat (2) en silicium monocristallin,
 - 5 - une couche (3) poreuse formée dans le substrat précité et,
 - une électrode (4) et une contre-électrode (5) pour la mesure de la variation d'une caractéristique électrique de la couche poreuse en présence des vapeurs d'une substance à
 - 10 détecter,

ce capteur étant **caractérisé** en ce que la couche (3) poreuse est essentiellement du silicium poreux non oxydé.
2. Capteur de mesure de vapeur selon la revendication 1 **caractérisé** en ce que les caractéristiques électriques de la
- 15 couche poreuse (3) sont de type basse impédance.
3. Capteur de mesure selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé** en ce que l'épaisseur de la couche de silicium poreux est au moins égale à dix microns.
4. Capteur de mesure selon l'une quelconque des
- 20 revendications 1 à 3 **caractérisé** en ce que la porosité du silicium poreux est de l'ordre de 50 % .
5. Procédé de fabrication d'un capteur de mesure de vapeur selon la revendication 1 par lequel :
 - on délimite physiquement sur une (6) des faces (6,7)
 - 25 d'un substrat de silicium une zone (8) à rendre poreuse,
 - on soumet la zone (8) précitée, pendant un temps prédéterminé, à une attaque par une solution (9) qui, comprenant de l'acide, est traversée par un courant électrique
 - I dit d'attaque d'intensité prédéterminée et sensiblement
 - 30 dirigée perpendiculairement à la face attaquée,

ce procédé étant **caractérisé** en ce que :

 - on attaque le substrat à l'aide d'une solution (9) contenant en volume 40 % à 60 % d'acide à 40 % et 40 % à 60 % d'éthanol,
 - 35 - on choisit un courant d'attaque et une durée d'attaque suffisants pour que l'épaisseur de la couche poreuse obtenue soit au moins égale à dix microns puis,

- sans étape d'oxydation du silicium poreux, on fixe l'électrode (4).

6. Procédé de fabrication d'un capteur de mesure de vapeur selon la revendication 5 **caractérisé** en ce qu'on maintient l'attaque acide pendant une durée au moins égale à 17 minutes avec une intensité de courant de 20 mA/cm².

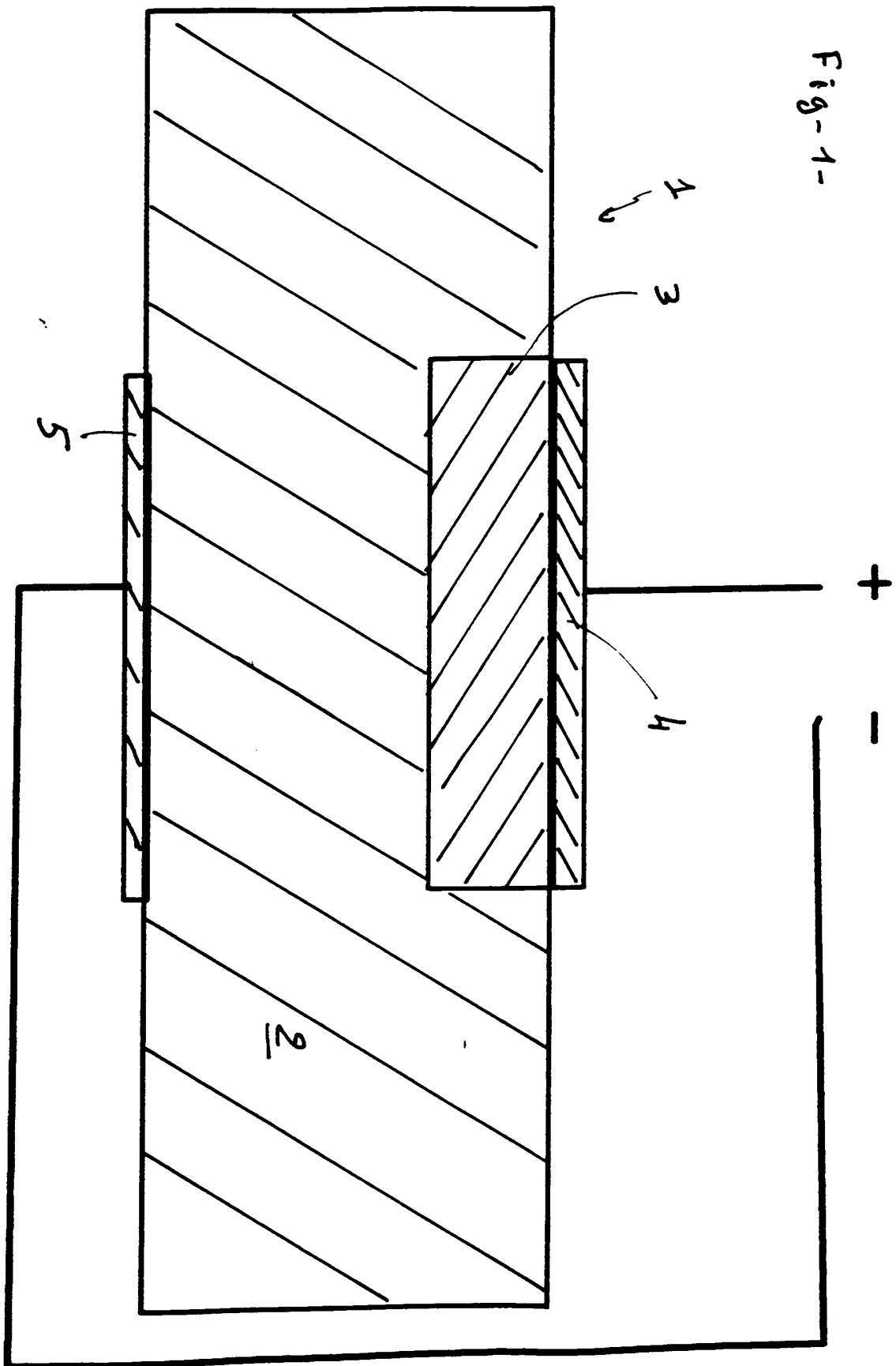
7. Procédé de fabrication d'un capteur de mesure de vapeur selon la revendication 5 ou 6 **caractérisé** en ce qu'on choisit le substrat de silicium cristallin du type dopé P+ .

8. Procédé de fabrication d'un capteur de mesure de vapeur selon la revendication 7 **caractérisé** en ce qu'on choisit le substrat de silicium cristallin du type dopé P+ de l'ordre de 10⁻² Ω cm⁻¹.

9. Procédé de fabrication d'un capteur de mesure de vapeur selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 **caractérisé** en ce qu'on choisit le substrat de silicium cristallin avec une maille orientée de type (1,0,0) .

10. Procédé d'utilisation d'un capteur de mesure de vapeur selon la revendication 1 **caractérisé** en ce qu'on exploite le moment électrique dipolaire des molécules de la substance à mesurer qui établissent une conduction surfacique.

Fig-1-



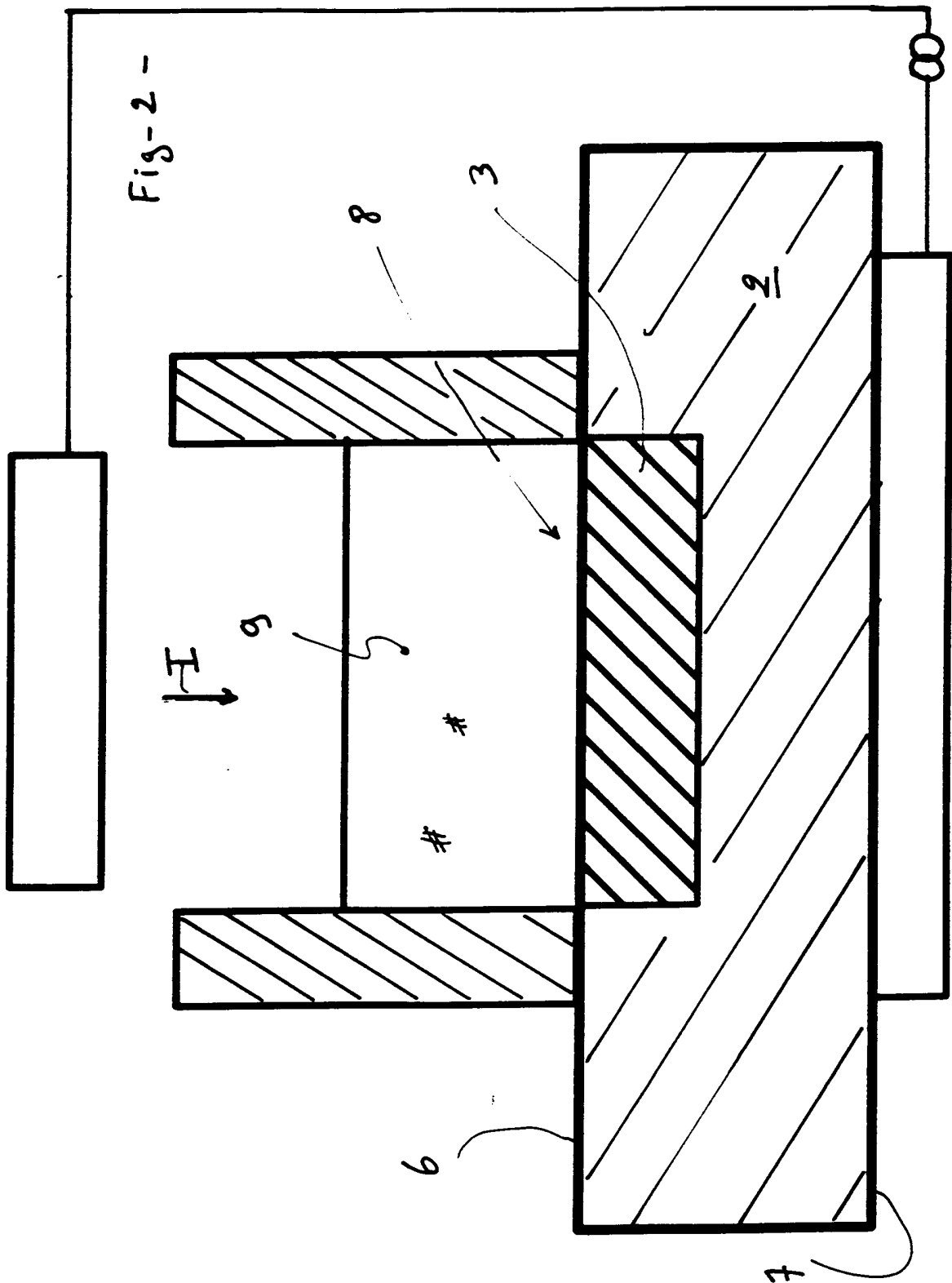
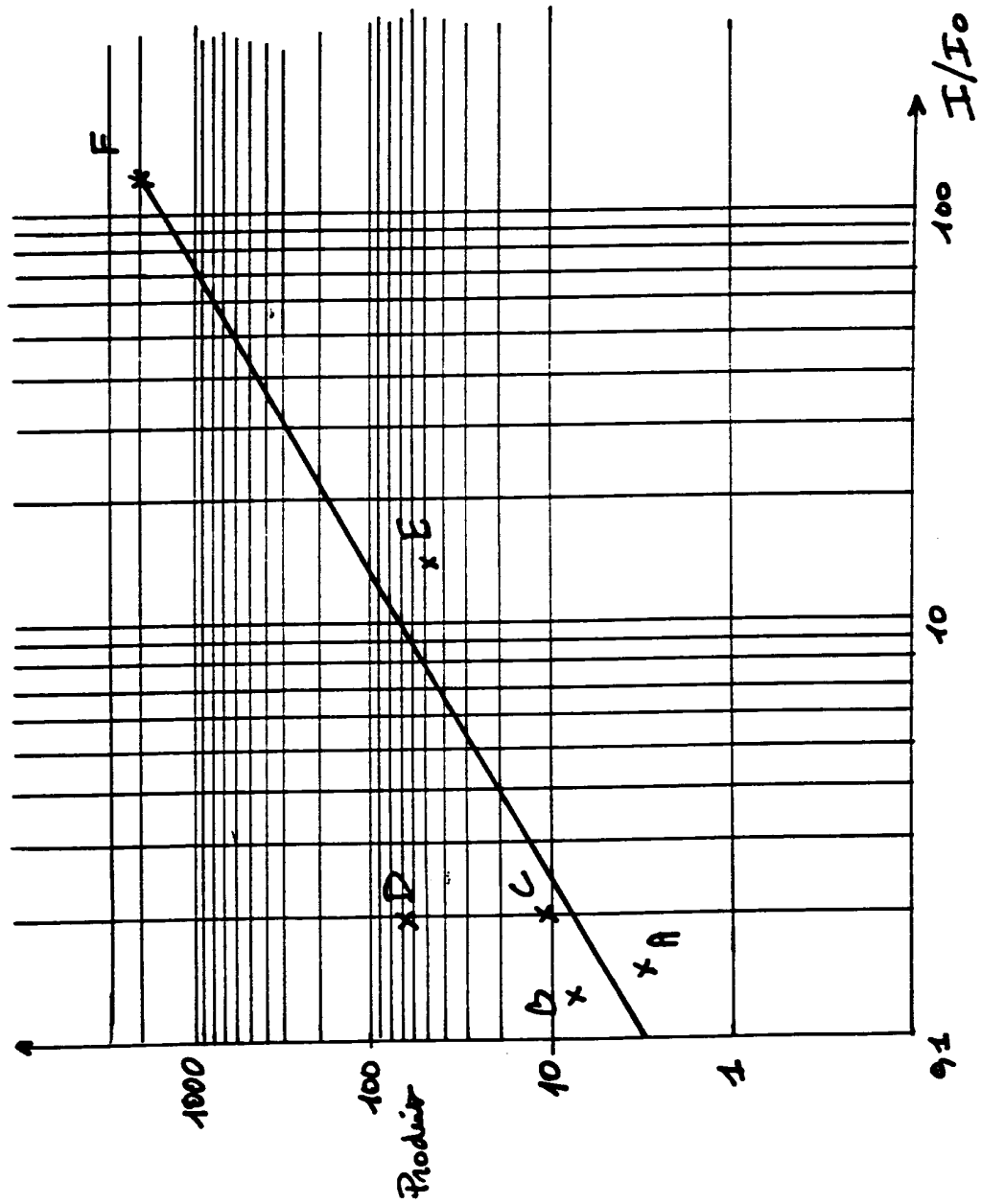


Fig-3-



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 500610
FR 9406423

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y,D	FR-A-2 356 932 (IBM CORP.) * le document en entier *	1-10
Y	DE-C-39 23 595 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV) * colonne 4, ligne 32 - ligne 50 *	1-10
A	DE-B-29 38 434 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DES ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) * revendications 1-3 *	1
A	EP-A-0 057 728 (HITACHI LTD) * page 14, ligne 3 - page 16, ligne 10 *	1
A	DE-A-37 24 966 (SHARP K.K.) * revendications 3,8 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
8 Février 1995		Brison, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		