

Capitolo II

I sensori di gas a base di silicio poroso

In questo capitolo che presenta lo stato dell'arte dei sensori di gas, cercheremo per prima cosa di dare una descrizione del principio di funzionamento dei sensori chimici. Poi, vedremo varie tipologie di sensori esistenti e ci soffermeremo in particolare su quella basata sull'utilizzo di materiali ceramici conduttori (ossidi semiconduttori e conduttori ionici). La maggior parte dei sistemi attuali essendo realizzata con questi materiali. Infine, vedremo l'approccio usato presso il laboratorio di tecnologie elettroniche dell'Università di Pisa, che si basa sull'utilizzo del silicio poroso come elemento sensibile dei nostri sensori di gas.

2.1 I sensori chimici

Il principio di funzionamento su cui si basa la rivelazione di una specie chimica da parte di un sensore chimico consiste nel fornire un segnale elettrico idealmente proporzionale alla concentrazione della specie da rilevare, permettendo quindi di seguirne le modificazioni in un mezzo liquido o gassoso. Perciò un dispositivo completo sarà caratterizzato da una parte (che è il sensore chimico vero e proprio) che assicura il riconoscimento della concentrazione e tipo della specie chimica, accoppiata ad un sistema di acquisizione ed elaborazione del segnale elettrico risultante.

L'analisi chimica classica (adsorbimento infrarosso, gas cromatografia, ecc.) è ampiamente usata per un' accurata detezione ed analisi di sostanze chimiche. Queste metodologie richiedono però una serie di passaggi, quali il campionamento, il pretrattamento dei campioni, la separazione dei componenti ed infine l'analisi vera e propria con conseguente trattamento ed interpretazione dei dati [21], risultando alla fine troppo lente e costose per permettere un monitoraggio in continuo [22]. I sensori chimici possono invece adempiere a questa funzione, con meno risorse e meno ingombro, e quindi potenzialmente

possono sostituire le tecniche classiche, purché siano in grado di garantire adeguate sensibilità, selettività e stabilità.

Se la concentrazione o la pressione parziale del gas in esame varia nel tempo secondo la curva (a) di figura 2.1 [21] tra x_0 e x_1 , la risposta y del sensore (per esempio la tensione, corrente) può variare da y_0 a y_1 come indicato nella curva (b) della stessa figura.

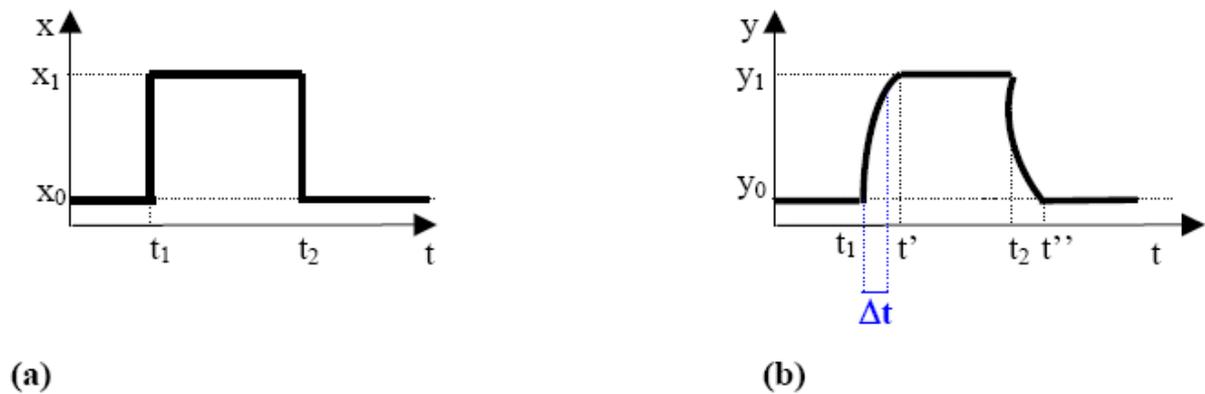


FIG. 2.1- a) *variazione di concentrazione x di un gas nel tempo e b) corrispondente variazione della risposta y del sensore*

Dalla figura 2.1 emerge che, anche per cambiamenti istantanei del parametro x connesso alla specie in esame (figura 2.1a), la risposta y del sensore richiede un certo intervallo di tempo ($t' - t_1$) per pervenire al suo valore massimo. A questo proposito, nella caratterizzazione di un sensore, vengono solitamente considerati due parametri: il primo è $(dy_1/dt)_{t_0}$, corrispondente alla pendenza della tangente in t_1 del segnale y fornito dal sensore (figura 2.1b) e rappresenta la sua velocità di risposta. Il secondo è il tempo di risposta ed è solitamente indicata come Δt o $\Delta t_{90\%}$ e si calcola come il tempo necessario per andare dal 10% fino al 90% del segnale.

Dalle figure precedenti si può pertanto ricavare la cosiddetta curva di calibrazione del sensore, riportata in figura 2.2, ove è indicata la risposta y

(output) fornita dal sensore in funzione delle variazioni (ad esempio x_0 e x_1) del parametro x (input) legato al gas.

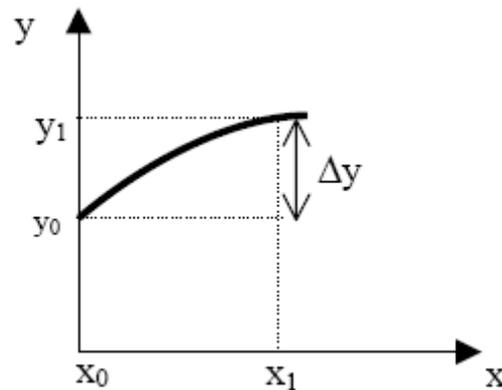


FIG. 2.2- *tipica curva di calibrazione di un sensore chimico*

I principali parametri impiegati per valutare le prestazioni dei sensori sono qui di seguito riassunti.

Sensitività

La sensitività invece è il rapporto incrementale tra l'output e l'input, come riportato nell'equazione :

$$S = \Delta y / \Delta x \quad (2.1)$$

Selettività

La necessità di definire anche la selettività del sensore deriva dal fatto che nei sensori reali l'output può cambiare anche in funzione di altri fattori, oltre all'input, legati all'ambiente o al sistema di misure. Quindi la selettività (S_d) del sensore nei confronti di una variazione di concentrazione $\Delta x'$ di un dato interferente, che induce la generazione dell'output $\Delta y'$, secondo l'equazione :

$$Sd = \frac{\Delta y / \Delta x}{\Delta y' / \Delta x'} \quad (2.2)$$

Accuratezza

L'accuratezza $\mathcal{E}(\%)$ è la misura di quanto l'output approssimi il valore reale (per ottenere il quale, sconosciuto a priori, occorre fare una misura comparativa, utilizzando altri sistemi di rilevazione; per i gas, per esempio, può essere usato uno spettrometro infrarosso). Essa è fornita come un errore rispetto al valore reale, secondo l'equazione :

$$\mathcal{E}(\%) = 100(y_m - y_t)/y_t \quad (2.3)$$

dove y_t è il valore reale dell'incognita y e y_m quello misurato. In pratica, è espresso in genere come percentuale rispetto al valore massimo dell'output (Full Scale Output, y_{FSO}), come si deriva dall'espressione :

$$\mathcal{E}(\%) = 100(y_m - y_t)/y_{FSO} \quad (2.4)$$

Stabilità

Si richiede inoltre al sensore chimico una certa stabilità del segnale, che corrisponde al mantenimento costante nel tempo del valore y_0 preso come riferimento, e che rappresenta la cosiddetta linea di base del sensore, così come si richiede il mantenimento costante del valore di risposta y_1 corrispondente ad un dato valore x_1 connesso alla sostanza in esame. La stabilità investe anche il tempo di risposta, come definito precedentemente, che deve restare significativamente costante anche per lunghi tempi di esercizio del sensore.

Nello studio di sviluppo di un sensore occorre dimostrare che sia *fattibile* e, nelle condizioni operative, *duraturo* ed *affidabile* [23]: si effettuano quindi delle verifiche a breve e a lungo termine, per mettere in luce le eventuali caratteristiche negative e, se possibile, evitarle.

Per produrre sensori chimici di prestazioni compatibili con le esigenze tecniche e industriali, numerose ricerche sono rivolte verso nuovi materiali o verso il loro accoppiamento con i sempre più sofisticati sistemi di acquisizione ed elaborazione del segnale sviluppati nel settore della microelettronica. Lo testimonia la nascita sul mercato di sensori all'interno di microsistemi o ancora nanosensori. Dal momento che in questo lavoro di tesi ci si è occupato solo di microsensori, che quindi saranno descritti dettagliatamente in seguito, ci si limita a dire che i nanosensori si basano su tecnologie che sono orientate verso strutture di dimensioni nanometriche, che sfruttano quindi fenomeni nanoscopici [24].

Nei microsensori i materiali che permettono il riconoscimento della specie chimica sono di solito gli stessi dei sensori classici, ma cambia la tecnologia di fabbricazione e, conseguentemente, la struttura del dispositivo. Gli sviluppi nel campo della miniaturizzazione e dell'integrazione di unità funzionali anche estremamente piccole, iniziati negli anni '90, hanno avuto come risultato enormi progressi tecnologici ed in conseguenza la realizzazione di sensori con costi sempre più bassi. Le tecniche di miniaturizzazione più utilizzate sono le tecnologie del film spesso (da 2-25 μm per strato), e del film sottile ($< 1 \mu\text{m}$ circa per strato [25]) che sono impiegate nella tecnologia dei circuiti integrati [26]. Le tecnologie del film sottile consistono in deposizioni che avvengono in condizioni chimiche e fisiche estremamente controllate [21] e le più comuni sono: l'evaporazione termica, la deposizione a sputtering, i metodi chimici (chemical vapor deposition –CVD-, Physical Vapor Deposition -PVD-, evaporazione, sputtering, Metal Organic Chemical Vapor Deposition –MOCVD-) e la tecnica Langmuir-Blodgett [27].

La differenza fondamentale fra i metodi convenzionali di assemblaggio e le tecnologie del film spesso e del film sottile consiste nel modo in cui il dispositivo è realizzato e quindi nel livello di complessità della tecnologia impiegata. I metodi convenzionali di assemblaggio prevedono che i componenti

discreti siano connessi tramite colle e saldature, mentre le altre due tecnologie permettono di ottenere l'assemblaggio di tutte le parti in modo automatico, veloce e ripetibile: il risultato è una produzione di massa e un abbassamento dei costi. Normalmente, quindi, la produzione industriale privilegia queste tecnologie che si inseriscono nella più grande famiglia delle tecnologie per circuiti integrati. Tuttavia i metodi convenzionali sono ancora utilizzati quando si lavora in ambienti dove minimizzare investimenti e strumentazione è essenziale o ancora quando si desidera soltanto valutare la fattibilità di certe soluzioni. Il passaggio alla produzione industriale del dispositivo prevede, ancora in fase di laboratorio, una volta verificata la fattibilità, la realizzazione del sensore con una delle tecnologie dei circuiti integrati, per agevolarne il transfer industriale.

Per queste motivazioni un pre-screening sui materiali sensibili è di norma condotto su un certo numero di materiali, prima di affrontare lo sviluppo a film spesso o sottile.

Inoltre una cura particolare deve essere dedicata alla preparazione delle polveri ceramiche da impiegarsi nello sviluppo dei sensori, in quanto la loro purezza, composizione, omogeneità possono significativamente influenzare le prestazioni del dispositivo, così come le loro caratteristiche di granulometria possono condizionare i processi di fabbricazione; la taglia dei grani, la porosità, la densità e le inclusioni hanno un effetto significativo sulle proprietà elettriche. Per questo motivo sono spesso abbandonate le tecniche classiche di preparazione delle polveri ceramiche, a favore di tecniche non convenzionali, fra cui spicca il sol-gel. Questa tecnica permette di avere un controllo adeguato dal punto di vista della natura e delle proporzioni relative delle fasi presenti, della natura e del livello di impurezze, della composizione a livello molecolare, delle dimensioni e della forma delle particelle e della distribuzione granulometrica.

2.2 Sensori elettrochimici per gas

Per soddisfare le esigenze di ingombro e di costi, i “sensori” costituiscono senz’altro delle soluzioni adeguate per la rilevazione di gas e possono essere classificati nella maniera seguente :

- Celle elettrochimiche,
- Sensore di tipo catalitico (decomposizione del gas secondo la temperatura),
- Sensore a giunzione semiconduttrice (sensore a diodo schottky o capacità MOS che sfruttano le variazioni di corrente attraverso una giunzione),
- Sensore a variazione di conducibilità (semiconduttore),
- Sensore a variazione di massa, di onde superficiali, di fluorescenza X, ecc...

Ad oggi, solo le celle elettrochimiche (sonde a ossigeno) e i sensori a variazione di conducibilità sono stati commercializzati in modo massiccio. Essi presentano in effetti i vantaggi richiesti nelle esigenze di basso consumo e di basso costo legate alle applicazioni automobilistiche (ad esempio) o al monitoraggio dell’inquinamento in zona urbana o ancora in vari processi industriali.

2.2.1 Breve storia sui sensori a semiconduttori

Uno dei ossidi metallici più conosciuto per le sue proprietà di rivelazione è il di-ossido di stagno (SnO_2).

Il principio di funzionamento di certi ossidi metallici che mettono in gioco delle proprietà di conduzione elettriche modulata con l’adsorbimento di gas è stato messo in evidenza per la prima volta nel lontano 1953 da Brattain e Bardeen poi Heiland nel 1954.

Mentre nel 1962 Seiyama [28] presentava il primo dispositivo di detezione utilizzando un ossido metallico, in questo caso un film di ossido di zinco, il giapponese Taguchi, della società Figaro, depose un brevetto di fabbricazione di un sensore di gas a partire dal di-ossido di stagno. Questa stessa società cominciò allora a commercializzare i sensori dagli anni 1970 [29].

Attualmente, essa detiene un quasi monopolio (circa 96%) sul mercato dei sensori semiconduttori in Europa.

Da allora, numerosi lavori sono stati consacrati ai sensori di gas dalle comunità giapponesi [30], europee [31] e americane [32]. Numerosi miglioramenti sono stati portati ai dispositivi iniziali, in particolare per quello che concerne i processi di fabbricazione e di messa in forma del materiale, l'utilizzo di droganti e di trattamenti fisico-chimici diversi al fine di migliorare la sensibilità del materiale. Lo stesso vale anche per la miniaturizzazione dei dispositivi e dell'elettronica associata per il pilotaggio del sensore e il trattamento del segnale.

2.2.2 Sensori elettrochimici per gas a stato solido

La maggior parte dei dispositivi per la rivelazione di gas si basa sullo sfruttamento di proprietà chimiche di superficie o di volume; per questo si parla di sensori chimici per gas allo stato solido [33]. Inoltre la risposta dei moderni sensori chimici per gas è in prevalenza di tipo elettrico, ovvero la resistenza del materiale o il flusso di corrente elettrica o ionica attraverso di esso cambiano in relazione all'interazione fra il gas e il materiale: si parla quindi di sensori elettrochimici per gas [34].

I sensori elettrochimici per gas allo stato solido possono essere classificati come rappresentato in Tabella 2-1.

Per quel che riguarda i sensori per gas ossidanti o per gas riducenti, i materiali coinvolti sono semiconduttori e il principio di rivelazione si basa sul

fatto che i gas ossidanti danno origine alla formazione di stati di superficie di tipo accettore, mentre i gas riducenti formano stati di superficie di tipo donatore, variando la conduttività del materiale, come sarà spiegato meglio nel paragrafo 2.2.3. I sensori di superficie sono essenzialmente basati su semiconduttori, mentre quelli di volume includono sia sensori a base di elettroliti solidi che a base ancora di semiconduttori. Per quel che concerne la classificazione in base al meccanismo di conduzione, tutti i sensori basati su semiconduttori sono elettronici, mentre quelli costituiti da elettroliti solidi sono ionici [34].

Classificazione	Tipologia di Sensore
Materiali impiegati	- a semiconduttore - ad elettrolita solido
Proprietà chimiche dei gas a cui il sensore è sensibile	- per gas ossidanti (O ₂ , CO ₂) - per gas riducenti (H ₂ , CO, NH ₃ , CH ₄)
Regione (superficie, bordo di grano, volume) del materiale ceramico in cui avvengono i fenomeni che controllano le proprietà funzionali d'interesse	- di superficie - di volume
Meccanismo di conduzione dei sensori	- ionici - elettronici
Quantità fisica misurata che è sensibile all'influenza dei gas	- resistivi - potenziometrici - amperometrici
Campo di applicazione dei sensori	- per gas tossici - per alcol - d'odore - per ossigeno - per altri gas

Tabella 2-1 : *classificazione dei sensori elettrochimici per gas.*

sensori resistivi sono essenzialmente basati su semiconduttori, anche se alcuni sono costituiti da elettroliti solidi: la resistenza di questo tipo di sensori varia in funzione dell'atmosfera di gas (vedere anche paragrafo 2.2.3). I sensori potenziometrici ed amperometrici invece sono essenzialmente costituiti da elettroliti solidi : la forza elettromotrice e l'intensità di corrente, rispettivamente, sono i parametri che cambiano in funzione dell'atmosfera gassosa. Questi sensori sono anche detti celle a concentrazione o pompe elettrochimiche. I sensori potenziometrici, in particolare, dispongono di un sistema di misura molto semplice, fatto che potrebbe giustificare il loro ampio impiego [35].

2.2.3 Materiali ceramici ossidici

I materiali ceramici ossidici che sono impiegati come materiali sensibili nei sensori elettrochimici per gas sono semiconduttori e conduttori ionici, in quanto in grado di modificare le loro caratteristiche elettriche, quali la resistenza e la conducibilità, in seguito ad adsorbimento di molecole gassose. In Tabella 2-2 [36] sono riportati i più importanti materiali ceramici ossidici usati per la loro natura di conduttori, le loro proprietà funzionali e le loro principali applicazioni.

Proprietà funzionali dei materiali	Materiale ceramico ossidico	Applicazione generale
Proprietà di VOLUME		
Conducibilità Ionica	ZrO ₂	Elettroliti solidi Sensori d'ossigeno (sonde λ)
	β, β" allumina	Elettrolita solido in batterie Na/S Sensori per gas
	NASICON	Elettrolita solido in batterie Sensori per gas
Semiconducibilità	TiO ₂	Sensori d'ossigeno
	SnO ₂ , ZnO	Sensori per gas per idrocarburi
	Ossidi tipo perovskiti (per es., SrTiO ₃ , BaTiO ₃ , SrSnO ₃)	Sensori d'ossigeno
Effetti di SUPERFICIE		
Conducibilità ionica di superficie	SiO ₂ , ZnCr ₂ O ₄	Sensori di umidità

Tabella 2-2 : *Proprietà funzionali ed applicazioni dei più importanti ceramici ossidici.*

Lo studio delle proprietà elettriche dei materiali policristallini conduttori (semiconduttori o conduttori ionici che siano) può essere effettuato su materiali sintetizzati o su strati (spessi o sottili) densificati dopo deposizione su un substrato. Queste misure sono dette d'impedenza e permettono di studiare le proprietà elettriche dei materiali; si effettuano in presenza di elettrodi metallici per la presa di contatto elettrico e a temperature relativamente elevate, alle quali cioè la conducibilità di questi materiali diviene misurabile.

Vediamo adesso due tipologie di materiali utilizzati per la costruzione di sensori di gas.

Materiali semiconduttori

Gli ossidi metallici semiconduttori possono essere utilizzati per la detezione di gas grazie alla loro capacità di variare le loro proprietà elettriche in funzione dell'atmosfera gassosa in cui si trovano. I materiali usati vanno dagli ossidi semplici (NiO, ZnO, MgO, TiO₂, SnO₂, F11O₃, V₂O₅, ...) a più complessi ossidi ternari, detti perovskiti [37].

I semiconduttori sono materiali la cui conduttività elettrica è intermedia tra quella dei metalli e quella dei materiali isolanti, come rappresentato in Figura 2.3 [38], ove sono riportate schematicamente le bande elettroniche di metalli come il rame, per i quali esistono livelli elettronici disponibili sopra e vicino a livelli pieni nella stessa banda (a); di metalli come il magnesio, per i quali si manifesta una sovrapposizione fra livelli pieni e vuoti di due bande diverse (b); di materiali isolanti, per i quali la banda di conduzione vuota è separata da quella di valenza piena da un salto energetico relativamente grande ($>2\text{eV}$) (c), ed infine dei semiconduttori, per i quali invece, questo salto energetico è $< 2\text{eV}$ (d).

Nei semiconduttori intrinseci o puri, come il silicio ed il germanio, il conferimento di una sufficiente quantità di energia consente di far passare gli elettroni presenti nella banda di valenza in quella di conduzione, realizzando così una conduzione di elettroni liberi e lasciando dei siti vacanti, o lacune, carichi positivamente, nel reticolo cristallino. Sia gli elettroni che le lacune sono portatori di carica in un materiale semiconduttore e possono muoversi in seguito all'applicazione di un campo elettrico, ovviamente in senso opposto, per cui gli elettroni sono attratti dal polo positivo del circuito e le lacune da quello negativo [38].

I citati ossidi, invece, non sono semiconduttori intrinseci, bensì estrinseci, ovvero delle soluzioni solide molto diluite, in cui gli atomi di soluto o impurezze (dette anche droganti) hanno valenze diverse da quelle dell'atomo-solvente che

costituisce il reticolo. La concentrazione di atomi di impurezze aggiunti in questi semiconduttori è di solito nell'intervallo 100-1000 ppm [39].

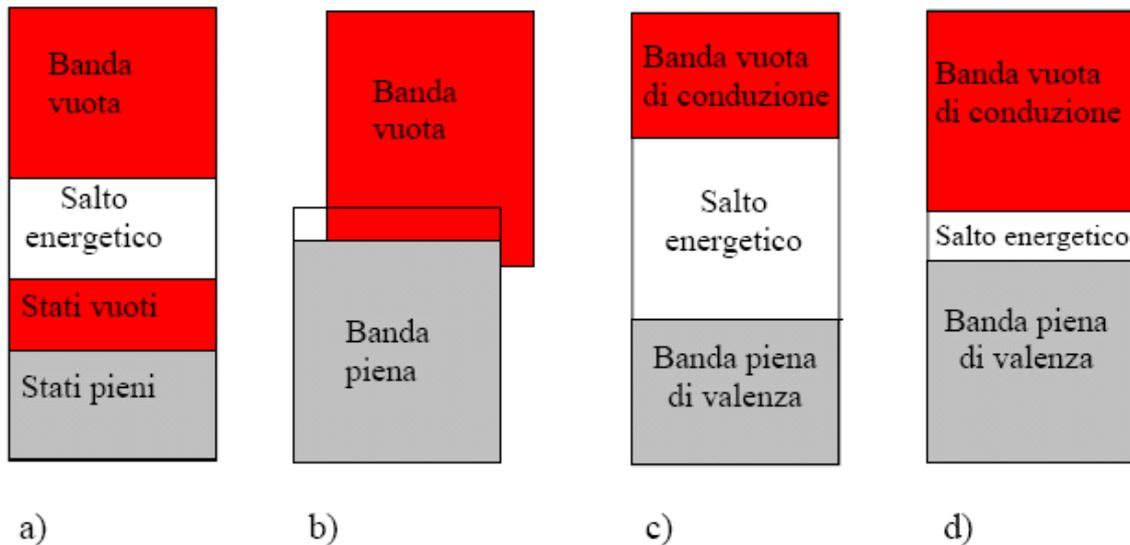


FIG. 2.3- Schema delle bande elettroniche possibili nei solidi a 0 K di (a) metalli come il rame, (b) metalli come il magnesio, (c) materiali isolanti, (d) semiconduttori.

Se l'impurezza ha valenza più alta rispetto a quella del reticolo-solvente, per esempio si passa da +2 (reticolo di MgO) a +3 (sostituzione di Mg con Al, atomo donatore), sarà disponibile un elettrone in più, per bilanciare la carica, e basterà una piccola quantità di energia per renderlo mobile, portandolo nella banda di conduzione : quindi in un campo elettrico l'eccesso di elettroni darà origine ad una corrente attratta dal polo positivo del circuito elettrico (il materiale è detto semiconduttore estrinseco di tipo n).

Se invece la valenza dell'impurezza è inferiore rispetto a quella dell'atomo che va a sostituire nel reticolo-solvente (Li, atomo accettore in un reticolo di MgO), un elettrone sarà mancante per il bilancio delle cariche e, quindi, si creerà una lacuna positiva. Attraverso l'applicazione di un campo elettrico, si realizzerà un flusso di cariche positive attratte dal polo negativo del circuito (il materiale è detto semiconduttore estrinseco di tipo p) [39].

Sulla superficie del semiconduttore si hanno però degli stati energetici modificati rispetto alla massa del materiale, per i quali cioè è richiesta un'energia di attivazione diversa per far passare gli elettroni coinvolti dalla banda di valenza a quella di conduzione : stati energetici non preesistenti nella massa del materiale possono realizzarsi per il semplice fatto che la superficie è una zona di confine del cristallo e, quindi, intrinsecamente difettosa. Ma essenzialmente la causa principale della modificazione di questi stati in superficie è l'adsorbimento di atomi o molecole estranee. La modificazione della zona di carica di spazio è legata infatti direttamente all'introduzione o all'estrazione di elettroni da parte di atomi o molecole accettori o donatori; quindi, la concentrazione degli elettroni vicino alla superficie dipende dalla natura e dalla concentrazione dei gas adsorbiti su di essa. Su questo principio chimico-fisico si basa il principio di detezione dei gas da parte dei sensori a base di semiconduttori [40].

Materiali conduttori ionici

I conduttori ionici sono materiali che mostrano una conduttività elettrica dovuta al movimento di cariche ioniche [41]. In generale la conduttività, σ , di un materiale sarà uguale alla somma dei contributi ionici ed elettronici. Se la conduttività elettronica è trascurabile (più bassa di almeno un ordine di grandezza rispetto a quella ionica [42]) ed esiste solo una singola specie ionica mobile, la conduttività del materiale è data dall'equazione (2.5):

$$\sigma = \sigma_i = n_i \mu_i (z_i e) \quad (2.5)$$

dove σ_i , n_i , μ_i e $(z_i e)$ sono rispettivamente la conduttività, la concentrazione, la mobilità e la carica della i -esima specie mobile [41]. Applicando un campo elettrico adeguato, tutti i solidi ionici danno luogo in qualche misura ad un trasporto ionico, ma generalmente la conduttività ionica misurata è piuttosto bassa [42]. Alcuni solidi ionici, invece, che sono detti

elettroliti solidi, già a temperatura ambiente presentano una conduttività non trascurabile ($\sigma > 10^{-1} \text{Sm}^{-1}$) [41]. Poiché ($z_i e$) varia poco da uno ione ad un altro, n e μ sono i fattori che influiscono sulla conduttività di un materiale ceramico [41].

Nello stato solido gli ioni possono muoversi attraverso i difetti del reticolo cristallino, quali vacanze e siti interstiziali [34]: questi difetti possono essere intrinseci al materiale, come i difetti puntuali di Frenkel e Schottky, oppure essere introdotti sotto forma di vacanze in seguito all'aggiunta di cationi aliovalenti nel reticolo (difetti estrinseci) [34] o, ancora, i siti che permettono la mobilità possono essere dovuti a caratteristiche strutturali del reticolo stesso, come canali o piani sotto-popolati [42]. Ad ogni tipo di difetto è associata un'energia di formazione e una di movimento, la cui somma fornisce l'energia di attivazione E_A per la specie mobile. La conduttività ionica segue solitamente la legge di Arrhenius (equazione (1.8)) :

$$\sigma = \sigma_0/T \exp(-E_A/k_B T) \quad (2.6)$$

dove σ_0 è espresso nell'equazione (1.9) come :

$$\sigma_0 = (z^2 11 n a^2 \omega_0) / 3 k_B \quad (2.7)$$

con a distanza (salto) che la specie mobile deve coprire per raggiungere il più vicino sito disponibile e ω_0 frequenza del salto. In Figura 2.4 [41] viene rappresentato il diagramma cosiddetto "Arrhenius plot", nel quale si riporta $\log \sigma T$ in funzione di $1/T$.

La pendenza di ogni segmento fornisce l' E_A per il fenomeno ad esso correlato : la regione I è detta regione intrinseca e corrisponde ad un intervallo di temperatura in cui i difetti dominanti sono quelli intrinseci e la loro formazione è legata a considerazioni termodinamiche; per questo tratto, l' E_A è la somma dell'energia di formazione e movimento dei difetti.

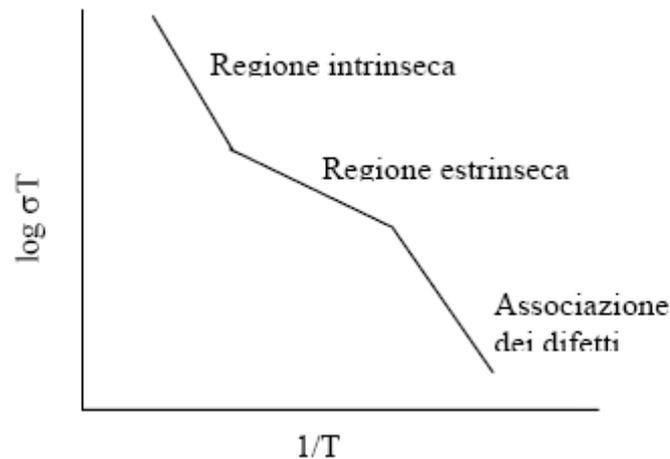


FIG. 2.4- *Diagramma della relazione secondo Arrhenius del $\log \sigma T$ in funzione di $1/T$.*

Nella regione estrinseca II, la conduttività è essenzialmente determinata dai difetti formati per addizione di impurità aliovalenti e fenomeni di neutralizzazione di carica e conseguentemente l' E_A è semplicemente quella di movimento dei difetti. La posizione dell'intersezione fra le regioni I e II è usata spesso per determinare la concentrazione di impurezze. La regione III infine corrisponde alla situazione dell'associazione dei difetti e, in questo caso, l' E_A è la somma dell'energia di associazione e movimento dei difetti [41].

Chiaramente quindi l' E_A più bassa corrisponde alla regione II, in cui il movimento ionico è più semplice e non esiste il termine di formazione di un difetto. Questa situazione può essere generalmente applicata ad ogni reticolo cristallino contenente alte concentrazioni di difetti non attivati termicamente, situazione che si riscontra sempre negli elettroliti solidi.

Sebbene l'utilizzo di questi materiali sia più diffuso attualmente nella realizzazione di sensori di gas fra le tecnologie del film sensibile come la serigrafia, la tecnica "Slide-off Transfer" [43] o ancora le tecniche fotolitografiche PCS (Photo Conductors on Ceramics Substrates) e quella LTCC [44], le elevate temperature impiegate sia per la loro densificazione sia per la

loro attivazione li rendono di uso abbastanza complicato e soprattutto non adattabilissimi alle tecnologie standard di realizzazione dei circuiti integrati. Per questi motivi le comunità di ricerca si sono spinti verso materiali alternativi come il silicio poroso.

2.3 L'APSFET

L' APSFET (adsorption porous silicon-based FET) [45], è un nuovo approccio nella fabbricazione dei sensori elettrochimici per gas. Questa tecnica sviluppa presso il centro di tecnologie microelettroniche del Dipartimento dell'Informazione dell'Università di Pisa prevede l'utilizzo del silicio poroso, che andiamo a descrivere nel prossimo paragrafo, come elemento sensibile.

2.3.1 Il silicio poroso

2.3.1.1 Cenni storici

Il silicio poroso (PS), materiale ottenibile mediante un trattamento del silicio con soluzione acquosa di acido fluoridrico, fu osservato per la prima volta da Uhrir [46] nel 1956 presso i Bell Labs negli Stati Uniti. Durante alcuni esperimenti sull'electropolishing del silicio in soluzioni acquose di acido fluoridrico (HF), Uhrir osservò, sotto certe condizioni, la formazione di un "deposito opaco nero, marrone o rosso" sulla superficie del wafer sottoposto ad attacco. A quel tempo si ipotizzò che il film poroso fosse dovuto ad un processo di deposizione, dove ioni di silicio dissolti si riducevano sulla superficie a formare una struttura amorfa.

Studi successivi di Turner [47], Memming e Schwandt [48] evidenziarono ulteriormente la formazione di questo "deposito", ma soltanto Watanabe [49], nel 1971, riuscì per la prima volta ad identificare la natura porosa di tale film e

sfruttarne la bassa temperatura di ossidazione per realizzare strati di ossido di silicio di spessore elevato. I risultati ottenuti da Watanabe portarono allo sviluppo, negli anni '70 e '80, di processi alternativi, basati sul silicio poroso, nell'ambito delle tecnologie dell'isolamento elettronico. In particolare furono sviluppati i processi SOI (Silicon On Insulator) [Bom89] e FIPOS (Fully Isolated Porous Oxided Silicon) [50] per la realizzazione di strutture di silicio cristallino isolate dal substrato mediante silicio poroso.

L'estrema reattività del silicio poroso, dovuta alla sua enorme superficie esposta, portò al suo impiego come substrato sacrificale nella tecnologia del micromachining [39, 52], mentre la dipendenza dal drogaggio del processo di formazione del silicio poroso fu utilizzata per la profilatura della distribuzione delle impurità in substrati di silicio di tipo p [53].

L'interesse verso questo materiale rimase tuttavia limitato per molti anni e solo in questa ultima decade ha avuto una crescita enorme. L'impulso venne dal lavoro di Canham [54] che, nel 1990, mise in evidenza la possibilità di ottenere, da uno strato di silicio poroso, fotoluminescenza nel visibile a temperatura ambiente (sebbene nel 1984 Pickering [55] avesse già notato emissione di luce nel visibile a temperature criogeniche da parte di una superficie di silicio poroso). Questa ulteriore proprietà del silicio poroso ha spinto numerosi gruppi di ricerca a concentrare i loro sforzi sullo studio dei vari aspetti (processo di formazione, proprietà chimiche e fisiche) che caratterizzano questo "nuovo" materiale. I risultati ottenuti in questi ultimi anni hanno portato, oltre ad una maggiore comprensione del processo di formazione del silicio poroso, ad interessanti applicazioni di questo materiale quali l'impiego nella realizzazione di sensori chimici, dispositivi optoelettronico in silicio, strutture per isolamento termico, ecc.

Il merito di Canham, oltre all'importanza scientifica del lavoro già citato, è dunque quello di aver suscitato un forte interesse verso il silicio poroso, che oggi, a distanza di vent'anni dalla sua scoperta, occupa una vasta area della

ricerca scientifica internaziona-le, che va dall'optoelettronica, all'impiego per la realizzazione di sensori di gas, alla microlavorazione del silicio.

2.3.1.2 Produzione del silicio poroso

a) Metodi di produzione

Le tecniche per la produzione di silicio poroso a partire da substrati di silicio cristallino, ad oggi, sono fondamentalmente due : anodizzazione in soluzioni a base di HF ed attacco stain.

Anodizzazione

Il metodo più utilizzato per la produzione di silicio poroso è l'anodizzazione [56] in corrente continua con soluzioni elettrolitiche a base di HF, che rispetto agli altri metodi garantisce una migliore riproducibilità in termini di porosità e spessore. In figura 2.5 è riportato uno schema del sistema di anodizzazione per la produzione del silicio poroso.

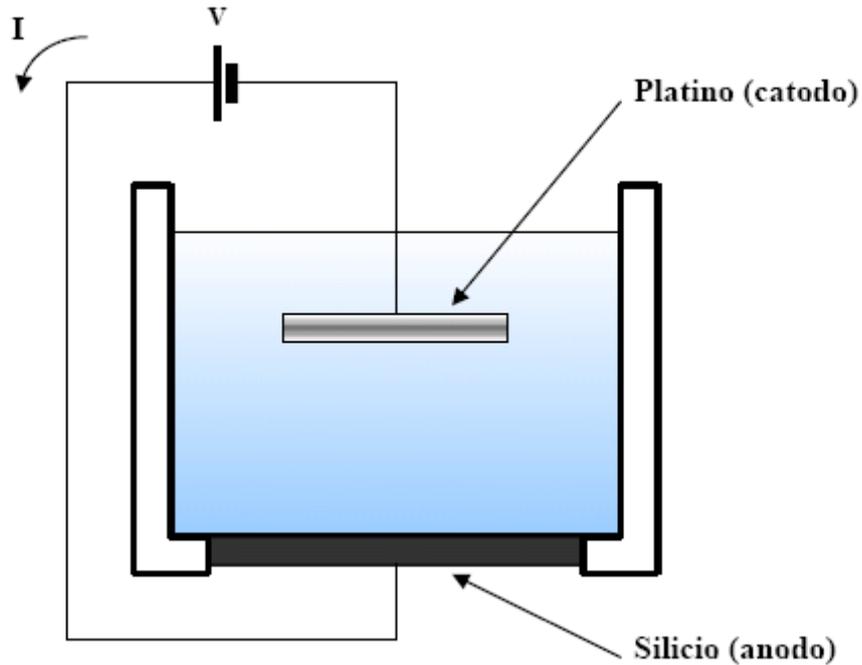


FIG. 2.5- *cella elettrolitica per la produzione di silicio poroso tramite anodizzazione.*

Il silicio cristallino da sottoporre ad attacco costituisce l'anodo della cella elettrochimica mentre, il catodo è costituito da un materiale inerte, generalmente platino. La cella è realizzata con un materiale inerte all'acido fluoridrico, tipicamente teflon. La soluzione di anodizzazione è composta da HF ad elevata purezza (48%), opportunamente diluito in etanolo (C_2H_5OH al 99%). La diluizione con etanolo è necessaria per aumentare la bagnabilità della superficie idrofobica del silicio, e quindi consentire la formazione di strati di silicio poroso più uniformi: soluzioni etanoiche possono infiltrarsi nei pori dello strato poroso più facilmente di soluzioni puramente acquose. La presenza di etanolo, inoltre, diminuisce la formazione di bolle di idrogeno presso l'anodo durante la dissoluzione del silicio, migliorando l'uniformità dello strato poroso (le bolle di idrogeno, è stato osservato, possono attaccarsi alla superficie del wafer producendo punti di inattività sulla superficie e rumore sui parametri di controllo). Quest'ultima può essere ulteriormente migliorata rendendo più

viscosa la soluzione di anodizzazione con l'aggiunta ad esempio di glicerolo [57].

Le caratteristiche dello strato poroso ottenuto dipendono fortemente dalle condizioni in cui avviene il processo di anodizzazione : tipo di drogaggio e resistività del wafer di silicio, composizione della soluzione elettrolitica, regime di anodizzazione, geometria della cella elettrolitica, condizioni di preparazione del campione, ecc.

È importante il progetto della cella elettrolitica al fine di ottenere uno strato caratterizzato da una buona omogeneità laterale, infatti, l'attacco elettrochimico procede lungo le linee di corrente per cui la forma e la posizione reciproca degli elettrodi (platino e silicio) deve essere studiata per ottenere una distribuzione di campo più uniforme possibile; sono opportune inoltre l'agitazione della soluzione elettrolitica, per garantire un'uniforme distribuzione degli ioni fluoro sulla superficie di silicio sotto attacco, ed il controllo della sua temperatura.

Negli ultimi anni sono state proposte modifiche all'etching anodico quali l'anodizzazione assistita da campo magnetico [58] e quella impulsata [59]; i loro vantaggi, tuttavia, rapportati alla complessità aggiunta, devono essere ancora valutati.

Attacco stain

Metodo alternativo all'anodizzazione, lo "stain etching" [60, 61] permette di ottenere film di silicio poroso mediante un attacco puramente chimico, richiedendo semplicemente l'immersione del substrato di silicio in una soluzione fortemente ossidante, quale può essere ad esempio una soluzione acquosa di HNO_3 . Gli strati così prodotti sono strutturalmente simili a quelli realizzati mediante anodizzazione, in quanto la reazione che determina la dissoluzione del silicio è la stessa, con zone della superficie che si comportano casualmente come catodi ed anodi localizzati sui quali avvengono le reazioni di ossidoriduzione ed il trasferimento di carica.

Questa tecnica, sebbene più semplice dell'anodizzazione, produce strati porosi caratterizzati da una peggiore omogeneità e da una minore efficienza luminosa, oltre ad essere affetta da maggiori problemi di riproducibilità.

Al di là dei metodi sopra descritti, che sono tuttavia i più utilizzati per la produzione di silicio poroso, sono stati proposti, in questi ultimi anni, metodi alternativi quali l'erosione "spark" [62], la sintesi di "cluster" di silicio contenenti molecole luminescenti come il silioxene [63] e l'etching mediante vapori di HF [64].

b) Tecniche di asciugatura

Una volta terminato il processo di dissoluzione del silicio in soluzione acquosa di HF, si deve provvedere all'asciugatura dello strato poroso prodotto, ovvero alla rimozione della soluzione elettrolitica dai pori. L'asciugatura è un passo critico del processo di produzione del silicio poroso, in quanto le forze che si manifestano nei pori in questa fase possono indurre nel film poroso incrinature, contrazioni o vere e proprie rotture.

Il metodo di asciugatura più semplice, utilizzato fin dai primi studi su questo materiale, consiste nell'evaporazione della soluzione elettrolitica a pressione atmosferica e temperatura ambiente. Tuttavia, è stato più volte riportato in letteratura come questa tecnica di asciugatura, se applicata a film con elevata porosità (superiore del 70%) e/o spessore (dell'ordine dei micron) conduca alla loro inevitabile rottura.

Un tale tipo di asciugatura può, dunque, ritenersi accettabile in applicazioni *SOI* (in cui il silicio poroso viene ossidato) o nel *surface-micromachining* (ove il silicio poroso è usato come strato sacrificale), che richiedono strati di porosità e spessore relativamente bassi, mentre non può essere adottata per applicazioni di tipo optoelettronico o sensoristico, ove sono richiesti strati con porosità molto elevata.

La causa principale delle rotture sopra citate è da ricercarsi nelle forze indotte dal fenomeno di capillarità associato all'evaporazione del solvente dai pori. Durante la fase di evaporazione si forma, infatti, un'interfaccia liquido-vapore all'interno dei pori che, per effetto della differenza di pressione tra le due fasi, tende a generare tensioni enormi sulla struttura porosa. Per effetto di queste tensioni la struttura porosa, se non sufficientemente robusta, può subire fratture, rotture o anche la completa disintegrazione.

La massima tensione capillare che può essere sviluppata durante l'evaporazione della soluzione elettrolitica è data dall'equazione di Laplace :

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r} \quad (2.8)$$

dove Δp è la differenza di pressione tra fase liquida e fase vapore, γ_{LV} è la tensione superficiale del liquido nei pori, $\frac{\cos\theta}{r}$ è la curvatura dell'interfaccia liquido-vapore e r è il raggio medio dei pori. La (2-8) può essere più opportunamente scritta in funzione di due parametri che caratterizzano lo strato poroso: la *porosità* (P), definita come la frazione di materiale asportato durante l'attacco rispetto al materiale iniziale, e la *superficie specifica* o *superficie interna* (S_s). Poiché il raggio medio dei pori r può essere espresso in funzione della porosità P e della superficie specifica S_s ($r = 2P/S_s$), la (2-8) diventa:

$$\Delta p = \frac{\gamma_{LV}S_s\cos\theta}{P} \quad (2.9)$$

La (2.9) mette esplicitamente in evidenza l'effetto della porosità e della superficie specifica sulle forze di capillarità; in particolare fa notare che lo stress sulla struttura del silicio poroso può facilmente raggiungere le decine di MPa [65] nel caso di porosità elevate.

Il notevole interesse del silicio poroso nell'ambito optoelettronico ha portato allo sviluppo di vari metodi per diminuire o evitare le rotture del silicio poroso durante la fase di asciugatura [66]. Qui di seguito parliamo del metodo che è stato usato in questo lavoro di tesi e ne elenchiamo alcuni altri tra i più interessanti.

○ *Asciugatura in solventi a bassa tensione superficiale*

Un accorgimento che può essere adottato al fine di rendere meno distruttiva l'asciugatura per evaporazione a temperatura e pressione ambiente consiste nel ridurre le forze di capillarità. Dalla (2.8) si osserva che le forze di capillarità possono essere significativamente ridotte, a parità del raggio medio dei pori, immergendo lo strato di silicio poroso in un solvente caratterizzato da una tensione superficiale minore di quella dell'acqua ($\gamma_{LV} = 73 \text{ mN/m}$), presente nella soluzione di anodizzazione. Strati ad elevata porosità (fino all'80%) privi di fratture sono stati ottenuti utilizzando etanolo [67] ($\gamma_{LV} = 22 \text{ mN/m}$).

Il miglior candidato per questa operazione è risultato essere il pentano [68], non solo per la minor tensione superficiale ($\gamma_{LV} = 14 \text{ mN/m}$) ma anche perché, a differenza dell'etanolo, non manifesta alcun tipo di interazione di natura chimica con il silicio poroso. Il fatto che il pentano non sia miscibile con l'acqua, sempre presente nella soluzione di anodizzazione, esige che l'asciugatura in pentano avvenga in più step. In un primo momento si immerge il silicio poroso in etanolo per eliminare completamente l'acqua all'interno dei pori e solo successivamente si fa uso del pentano.

Utilizzando questo tipo di asciugatura sono stati ottenuti strati di silicio poroso perfettamente integri, con porosità fino al 90% e spessore fino a 5 micron.

○ *Asciugatura supercritica*

- *Asciugatura “freeze drying”*

2.3.1.3 Formazione del silicio poroso

La comprensione dei fenomeni che stanno alla base del processo di formazione del silicio poroso non può prescindere dall'analisi del diagramma densità di corrente-tensione (J - V) del sistema elettrochimico Si-HF.

La figura 2.6 mostra le “tipiche” curve J - V per silicio di tipo p e n in soluzioni acquose di HF [69]. Si può notare una certa somiglianza con il comportamento da giunzione Schottky che ci si potrebbe aspettare per un'interfaccia semiconduttore-elettrolita, compreso il fenomeno di fotogenerazione di corrente per polarizzazione inversa, ma sono presenti anche delle importanti differenze [70]. Ad esempio, anche se cambia il segno dei portatori maggioritari tra silicio di tipo p e silicio di tipo n , la reazione chimica presso l'interfaccia silicio-elettrolita rimane la stessa. La corrente di polarizzazione inversa in assenza di illuminazione (*dark*) risulta inoltre tre ordini

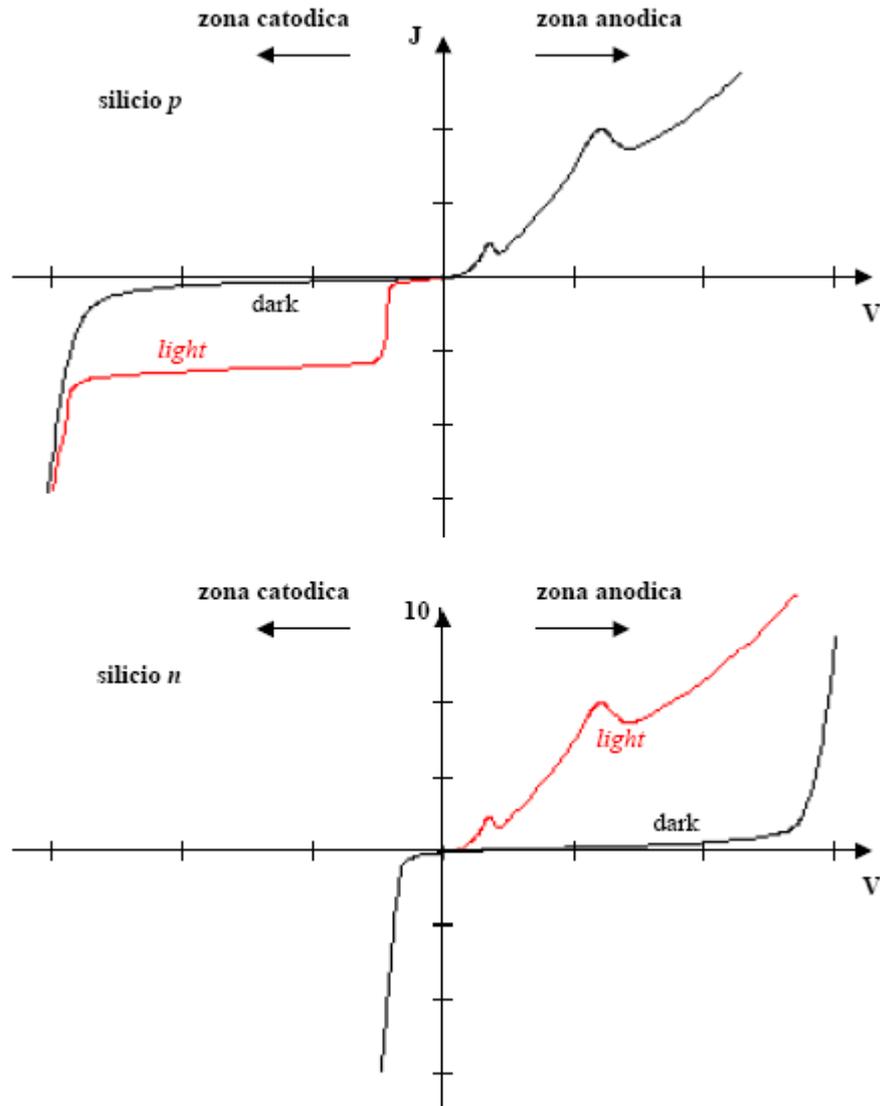


FIG. 2.6- *tipiche caratteristiche J - V per substrati di silicio di tipo p e n in una soluzione elettrolitica a base di HF .*

di grandezza superiore a quella di un normale diodo Schottky, ad indicare un probabile contributo degli stati superficiali alla conduzione. Un'ulteriore anomalia riguarda, infine, la differenza di potenziale a circuito aperto per il silicio di tipo p e n , non compatibile con la differenza fra i livelli di Fermi nel semiconduttore.

Per semplicità, le caratteristiche J - V riportate in figura 2.6 possono essere divise in quattro regioni distinte, in funzione del segno della tensione applicata e del tipo di drogaggio del silicio utilizzato (substrati p o n).

<i>Drogaggio</i>	<i>Zona catodica</i>	<i>Zona anodica</i>
<i>Silicio di tipo p</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Nessuna dissoluzione di silicio.</i> • <i>Evoluzione di H₂ gassoso.</i> • <i>Corrente fotogenerata proporzionale all'intensità della luce.</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Dissoluzione del silicio:</i> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Formazione dei pori per basse tensioni.</i> – <i>Electropolishing per alte tensioni.</i> • <i>Nessun effetto dell'illuminazione.</i> • <i>Due picchi di corrente:</i> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Electropolishing di ossido a bassa tensione.</i> – <i>Oscillazioni ad alta tensione.</i>
<i>Silicio di tipo n</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Nessuna dissoluzione di silicio.</i> • <i>Evoluzione di H₂ gassoso.</i> • <i>Nessun effetto dell'illuminazione.</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Dissoluzione del silicio:</i> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Formazione dei pori per basse tensioni.</i> – <i>Electropolishing per alte tensioni.</i> • <i>Corrente fotogenerata, funzione dell'intensità luminosa e della tensione applicata.</i> • <i>Un picco di corrente senza illuminazione:</i> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Electropolishing di ossido a bassa tensione.</i> • <i>Secondo picco con illuminazione:</i> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Oscillazioni ad alta tensione.</i>

Tabella 2-3 : *Caratteristiche elettrochimiche dei due tipi di silicio.*

Quando si applica un potenziale ad un substrato di silicio in un ambiente acquoso, si induce il fluire, nel sistema, di una corrente esterna misurabile. Comunque sia questa corrente, l'attraversamento dell'interfaccia silicio-elettrolita richiede una sostituzione di portatori di carica, da elettroni nel silicio a ioni nell'elettrolita. Questa conversione è resa possibile da una specifica reazione chimica di ossido-riduzione presso l'interfaccia stessa. L'applicazione di un potenziale, dunque, induce una precisa reazione interfacciale, la cui natura è determinante per la formazione del silicio poroso. In condizioni di polarizzazione catodica, il silicio, di tipo *p* e *n*, è stabile: non si assiste a nessun processo di dissoluzione e l'unica reazione significativa presso l'interfaccia

silicio-elettrolita è la riduzione dell'acqua con conseguente sviluppo di idrogeno gassoso. Per il silicio di tipo p questa reazione avviene solo per elevate tensioni catodiche, o, usando la terminologia Schottky, alla tensione inversa di *breakdown*.

La dissoluzione del silicio avviene solo in condizioni di polarizzazione anodica. La morfologia della superficie di silicio che risulta dalla dissoluzione dipende fortemente dall'ampiezza della polarizzazione anodica. Per alte tensioni anodiche la superficie di silicio subisce un processo di *electropolishing* e risulta caratterizzata da una morfologia planare e relativamente liscia. Al contrario, per basse tensioni anodiche si assiste alla formazione di silicio poroso con una morfologia superficiale caratterizzata da un vasto labirinto di canali che penetrano in profondità nel substrato. La dimensione, forma e densità dei pori dipende dalle condizioni di anodizzazione, quali la concentrazione di HF, la tensione di anodizzazione, il tempo di anodizzazione, il tipo e la concentrazione di drogaggio del substrato di silicio, la temperatura, ecc.

Sebbene la struttura porosa risultante sia molto complessa ed il reticolo cristallino del silicio poroso sia particolarmente stressato [71], il silicio rimasto fra i pori mantiene la sua originale cristallinità [72], ad indicare che la formazione dei pori avviene per dissoluzione diretta del substrato di silicio e non è il risultato di qualche fenomeno di rideposizione o riarrangiamento della matrice cristallina.

La figura 2.7 riporta la zona anodica della caratteristica $J-V$ del sistema Si-HF suddivisa in tre regioni (indicate in figura con A, B e C) a seconda del tipo di dissoluzione che vi si manifesta.

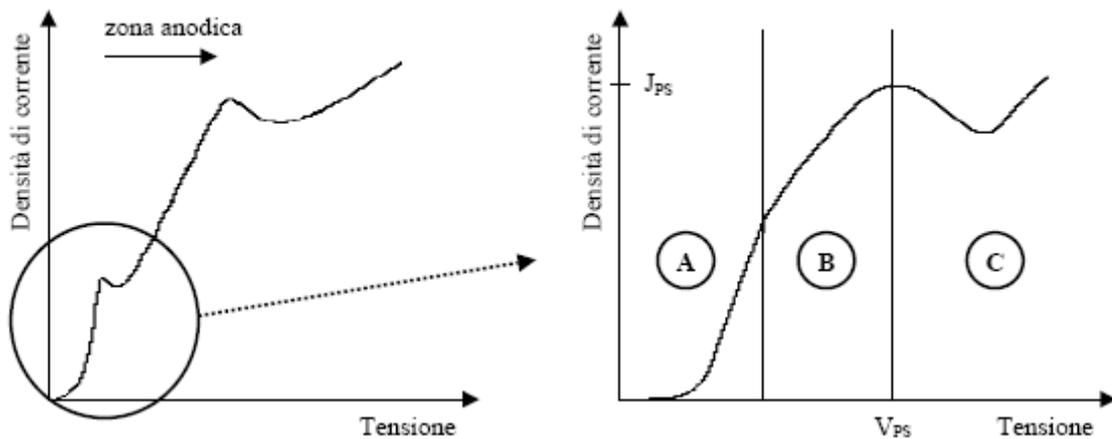


FIG. 2.7- tipica caratteristica J - V per il sistema Si - Hf con in evidenza (a destra) le principali regioni di dissoluzione.

La formazione dei pori si osserva per basse tensioni di polarizzazione anodica (regione A), al di sotto del primo picco della densità corrente (J_{PS} in figura 2.7) noto come picco di *electropolishing*. Ad eccezione del silicio di tipo n , che è polarizzato inversamente e va in *breakdown* per elevate tensioni di polarizzazione anodica, la densità di corrente nella regione A per il silicio di tipo p , $p+$ e $n+$ manifesta una dipendenza di tipo esponenziale dalla tensione applicata [73], con una pendenza di Tafel di circa 60 mV per decade. Quest'osservazione sperimentale evidenzia, per l'interfaccia silicio-elettrolita, nelle suddette condizioni, un comportamento tipo giunzione Schottky polarizzata direttamente, dove si ha una corrente limitata dal rifornimento di portatori di carica presso l'interfaccia. Per quanto riguarda invece il silicio di tipo n la cinetica di reazione ha sempre un andamento esponenziale, ma il profilo J - V viene complicato da meccanismi di *breakdown*, oltre che dalla presenza di un'isteresi [73].

Per tensioni di polarizzazione anodica oltre il valore di V_{PS} (regione C), si verifica il fenomeno dell'*electropolishing*, in cui la dissoluzione del silicio procede attraverso la formazione di un ossido anodico superficiale e la sua successiva rimozione.

Infine, nella regione intermedia (regione B), esiste una zona di “transizione” ove il processo di formazione dei pori e l'*electropolishing* competono per il controllo della morfologia della superficie del silicio [73]. La struttura risultante in questa regione è generalmente di natura porosa, con diametro dei pori che aumenta rapidamente avvicinandosi alla tensione di *electropolishing*.

Il secondo picco nella caratteristica $J-V$ del sistema Si-HF (figura 2.6), compreso interamente nella regione di *electropolishing*, coincide con l'inizio di una zona sede di oscillazioni stabili della corrente, la cui natura non è ancora ben chiara. Alcuni autori hanno messo in relazione queste oscillazioni al *breakdown* dielettrico dell'ossido anodico che si forma in regime di *electropolishing*, prima che questo venga dissolto dall'HF [75]; altri le hanno associate alla formazione di due ossidi con stechiometria differente caratterizzati da una diversa velocità di attacco da parte dell'acido fluoridrico presente in soluzione [74].

Per una completa descrizione delle caratteristiche $J-V$ del sistema Si-HF, è necessario considerare anche la loro dipendenza dal tipo e dalla concentrazione di drogaggio del substrato di silicio [69].

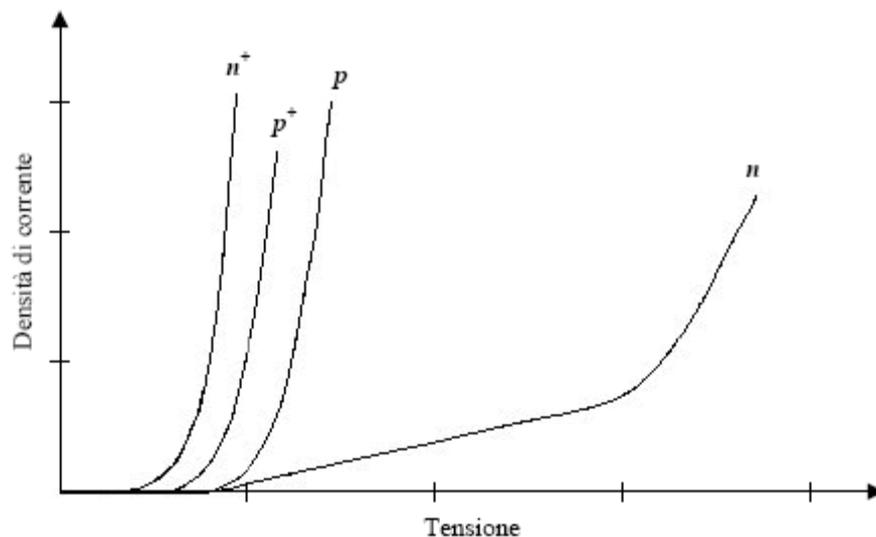


FIG. 2.8- tipiche caratteristiche $J-V$ per substrati di silicio n , p , n^+ , p^+ in condizioni di polarizzazione anodica ed in assenza di illuminazione.

Le curve J - V per differenti drogaggi del substrato (n , p , n^+ , p^+), in condizioni di anodizzazione analoghe, sono schematicamente riportate in figura 2.8. Si può notare come in zona anodica, fissata la tensione (densità di corrente), la densità di corrente (tensione) di anodizzazione varia al variare del drogaggio. In particolare, si osserva che, a parità di tensione (densità di corrente), la formazione dei pori avviene con preferenza nel silicio di tipo n^+ e poi a seguire in quello di tipo p^+ , p ed infine n . Questo comportamento suggerisce la possibilità di utilizzare substrati diversamente drogati per realizzare anodizzazioni selettive del silicio.

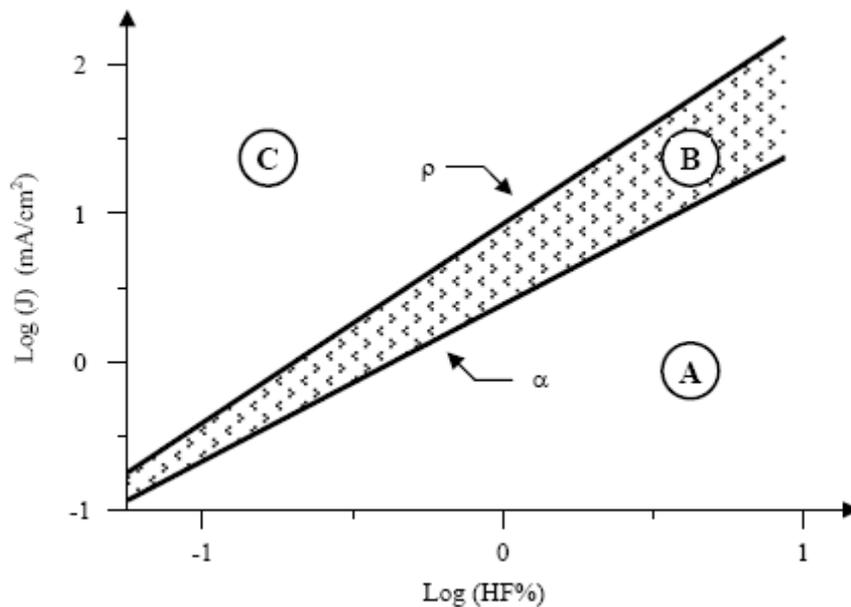


FIG. 2.9- *diagramma a zone $\text{Log}(J) - \text{Log}(\text{HF}\%)$ che evidenzia le regioni di formazione dei pori (A), di transizione (B) e di electropolishing (C).*

In figura 2.9 sono riportate le tre zone rappresentative delle diverse tipologie di dissoluzione del silicio (vedi figura 2.7), in funzione della densità di corrente e della concentrazione di HF [73]. Le rette α e ρ rappresentano le transizioni tra due differenti regioni. Dalla figura 2.9 si può osservare che la regione in cui si ha la formazione del silicio poroso (regione A) si estende verso densità di

correnti elevate all'aumentare della concentrazione di HF in soluzione. In pratica, in soluzioni con elevate concentrazioni di HF, la formazione dei pori si può avere su un ampio intervallo di densità di corrente, mentre per basse concentrazioni di HF la regione A di formazione dei pori è limitata a basse densità di corrente. Si può, dunque, concludere che la formazione dei pori è favorita da elevate concentrazioni di HF e da bassi valori della densità di corrente, mentre l'*electropolishing* risulta favorito da basse concentrazioni di HF ed elevati valori della densità di corrente.

2.3.1.4 Proprietà del silicio poroso

a) Morfologia del silicio poroso

Il silicio poroso, come già accennato, si presenta come un insieme di pori interconnessi che si propagano, in maniera più o meno regolare, nel substrato di silicio. La varietà di strutture porose che caratterizzano questo materiale è molto estesa: si va da strutture *column-like* con pori ordinati di dimensioni micrometriche a strutture *sponge-like* con diametri dei pori di pochi nanometri. In figura 2.10 è presentata solo una piccola parte delle possibili morfologie che si possono osservare nel silicio trattato in soluzioni di acido fluoridrico. Le differenze nella struttura e nella dimensione dei pori sono dovute alle diverse condizioni in cui viene eseguito il processo di dissoluzione del silicio, ove ogni fattore ha la sua importanza: tipo di drogaggio, resistività ed orientamento cristallografico del substrato, regime di anodizzazione, composizione della soluzione elettrolitica, tipo di illuminazione nel caso di substrati di tipo *n*, ecc. In figura 2.11 sono riportate, schematicamente, un insieme di morfologie caratteristiche in funzione del tipo e della concentrazione di drogante del substrato di silicio.

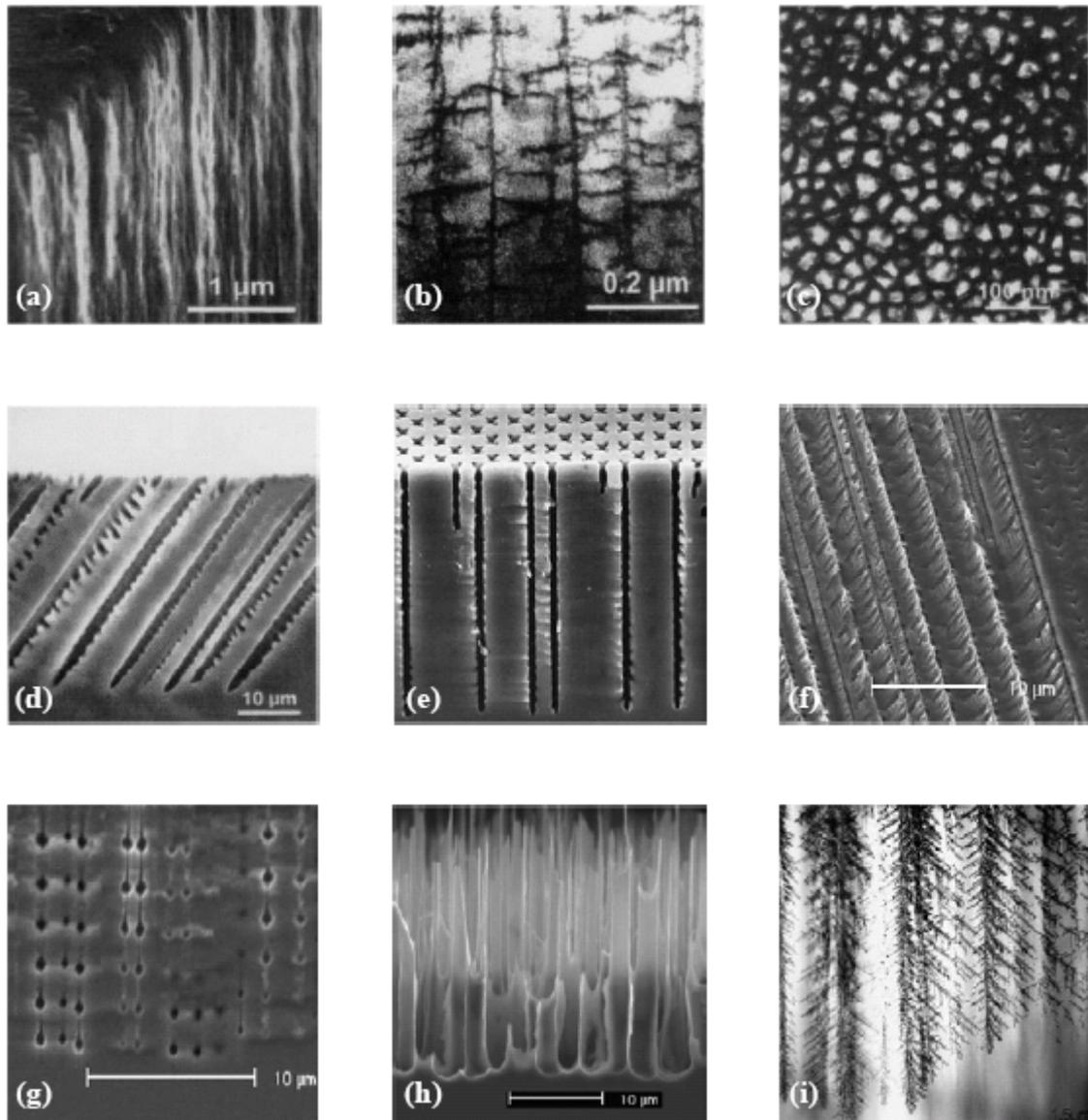


FIG. 2.10- possibili morfologie di film di silicio poroso su substrati di tipo p e n.

Sulla base della dimensione (media) dei pori e della distanza (media) fra i pori è stata attuata una classificazione per gli strati di silicio poroso (norme IUPAC) che individua tre gruppi principali:

- Strato macroporoso, con diametro dei pori e distanza fra i pori superiori a 50 nm.

- Strato mesoporoso, con diametro dei pori e distanza fra i pori comprese tra 10 nm e 50 nm.
- Strato microporoso, con diametro dei pori e distanza fra i pori inferiori a 10 nm.

Questo tipo di classificazione non tiene conto della effettiva morfologia dello strato poroso ma fa solo riferimento alle dimensioni degli elementi che lo costituiscono (pori e struttura cristallina fra i pori).

Le tre tipologie di pori, sopra elencate, possono essere ottenute per una gran varietà di condizioni di porizzazione e con un ampio range di morfologie differenti. La non completa comprensione dei fenomeni che reggono il processo di formazione dei pori non consente di correlare le varie morfologie del silicio poroso con le variabili del processo stesso. Ciò che si può affermare, sulla base di evidenze sperimentali, è che substrati di silicio di tipo p poco drogati (p^-) danno origine, in genere, a strati microporosi caratterizzati da una fitta rete di pori fortemente interconnessi (*sponge-like*), mentre strati macroporosi caratterizzati da strutture colonnari (*column-like*) sono ottenibili solo per basse correnti e concentrazioni di HF (figura 2.10h) [75]. Substrati di tipo p molto drogati (p^+) forniscono tipicamente strati mesoporosi con pori ordinati in direzione $\langle 100 \rangle$ e ramificazioni pronunciate (*branched pore*) [50, 76,75,77].

Per substrati di tipo n si ottengono, in genere, strati macroporosi con struttura *column-like* per basse correnti e concentrazioni di HF (figure 2.10d, e) [75]. I pori così ottenuti manifestano una direzione preferenziale di crescita, $\langle 100 \rangle$, con pareti definite dai piani $\{100\}$ [85]. Si nota, inoltre, una crescita laterale dagli angoli dei pori principali nei piani (100) (figura 2.11a) che in alcuni casi può mascherare il poro centrale (figura 2.11b). Al crescere della corrente e della concentrazione di HF si osserva un passaggio da strati macroporosi a strati microporosi, mentre all'aumentare della concentrazione di drogante (n^+) si ha una transizione da strati microporosi a strati mesoporosi con morfologia simile a quella che si ha con substrati di tipo p^+ .

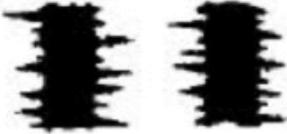
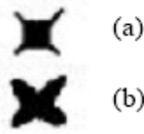
Tipo e concentrazione di drogaggio	Morfologia dei pori (sezione trasversale)	Vista in piano	Dimensioni tipiche dei pori
n		 (a) (b)	$10 \div 1000 \text{ nm}$
p, p^+, n^+			$10 \div 100 \text{ nm}$
p^-			$3 \div 10 \text{ nm}$

FIG. 2.11- *diagramma schematico che illustra le morfologie caratteristiche dei pori e le dimensioni tipiche in funzione del tipo e della concentrazione del drogaggio del substrato di silicio.*

Le tecniche più utilizzate per la caratterizzazione morfologica del silicio poroso sono l'analisi al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) [79] e a scansione (SEM) [80] e la diffrazione a raggi X [81]. Le tecniche TEM e SEM vengono utilizzate per ottenere informazioni dettagliate sulla struttura interna del silicio poroso, mentre la diffrazione a raggi X viene impiegata per ottenere informazioni di tipo quantitativo circa la struttura porosa del materiale (dimensione media delle nanostrutture che caratterizzano lo strato poroso, superficie esposta per unità di volume, ecc.).

Effetto del potenziale di anodizzazione. Generalmente, un incremento della tensione di anodizzazione, e quindi della densità di corrente di anodizzazione,

determina, per elevate concentrazioni di HF nella soluzione elettrolitica, un aumento del diametro dei pori per entrambe i tipi di drogaggio del substrato (p e n), sebbene l'effetto sia più pronunciato per il silicio di tipo n in quanto caratterizzato da pori di dimensioni maggiori. Per basse tensioni di anodizzazione (regione A della caratteristica $J-V$ in figura 2.7) i pori sono di piccolo diametro e tendono a distribuirsi casualmente nel substrato di silicio. All'aumentare della tensione i pori tendono ad aumentare di diametro ed in prossimità del regime di *electropolishing* (regione B in figura 2.7), si osserva una tendenza a disporsi lungo la direzione $\langle 100 \rangle$ [82, 83], passando così da una struttura caratterizzata da pori sottili ed altamente interconnessi (*sponge-like*) ad una costituita da pori di maggiori dimensioni allineati lungo una specifica direzione (*column-like*). Il fatto che i canali si dispongano solo lungo la direzione $\langle 100 \rangle$ è dovuto alla forte dipendenza del processo di dissoluzione del silicio dall'orientazione cristallografica. Il piano (100), infatti, avendo due legami diretti simmetricamente nella soluzione elettrolitica (figura 2.12), presenta la geometria più favorevole per la dissoluzione del silicio.

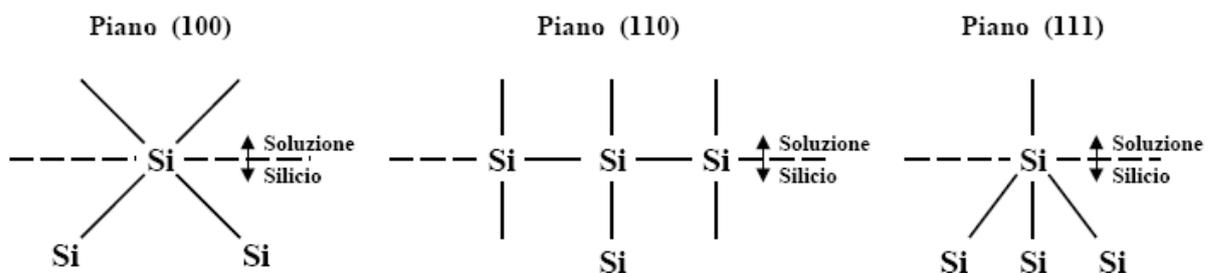


FIG. 2.12- orientazione dei legami per tre comuni piani cristallografici. Solo il piano (100) presenta due legami simmetrici diretti verso la soluzione.

Effetto del drogaggio. L'effetto del drogaggio sulla morfologia si ripercuote, essenzialmente, sulla dimensione media dei pori e sull'omogeneità della loro distribuzione. Le morfologie del silicio poroso sono, in genere, riunite in quattro gruppi base in funzione del tipo e della concentrazione di drogante: p , n , p^+ , n^+ .

L'anodizzazione di substrati di tipo p conduce a strutture di tipo microporoso, caratterizzate da una rete di pori omogenea e fortemente interconnessa. I diametri e le distanze tra i pori sono estremamente piccole, tra 1 e 5 nanometri. All'aumentare della concentrazione del drogante, aumentano sia il diametro che la distanza tra i pori ed il materiale tende a diventare mesoporoso. Inoltre, per substrati di tipo p^+ , si evidenzia una struttura molto anisotropa, caratterizzata da lunghi canali orientati secondo la direzione cristallografica $\langle 100 \rangle$.

Per substrati di tipo n , in genere, sia il diametro che la distanza tra i pori tende a diminuire all'aumentare della concentrazione del drogante. I pori nel silicio di tipo n hanno diametri notevolmente superiori a quelli nel silicio di tipo p e manifestano una forte tendenza a formare canali orientati in direzione $\langle 100 \rangle$ per basse concentrazioni di drogante, piuttosto che una rete di pori diretti casualmente come avviene per il silicio di tipo p . L'anodizzazione di silicio di tipo n^+ conduce alla formazione di un materiale mesoporoso, morfologicamente simile a quello ottenuto con substrati di tipo p^+ ; ciò ha portato a concludere che, probabilmente, l'effetto tunnel sia un fattore importante nella formazione dei pori nel silicio fortemente drogato [76].

Effetto della concentrazione di HF. Il parametro morfologico che più risente di variazioni della concentrazione di HF è la porosità. Come abbiamo osservato in precedenza, la concentrazione di HF partecipa alla determinazione del valore della densità di corrente per la quale si ha *electropolishing* (J_{PS} in figura 2.7). Fissati, dunque, il drogaggio del substrato e la corrente di anodizzazione, una variazione della concentrazione di HF determina una variazione della regione di formazione del silicio poroso (regione A in figura 2.9). In particolare, un aumento della concentrazione di HF determina un incremento della J_{PS} e quindi della regione di formazione del silicio poroso. Il punto rappresentativo del nuovo regime di formazione dei pori, nel diagramma

di figura 2.5, risulta, dunque, più lontano dalla regione di *electropolishing* e quindi, per quanto è stato detto in precedenza, si assisterà ad una riduzione della porosità [84]. Quindi una variazione positiva della concentrazione di HF, a parità di corrente di anodizzazione, determina una diminuzione della porosità.

La concentrazione di HF influisce anche sulla tipologia dello strato poroso; infatti, come si è visto in precedenza, per substrati poco drogati (di tipo *n* o *p*) basse concentrazioni di HF portano a strati macroporosi, mentre elevate concentrazioni producono strati microporosi.

Effetto del tempo di anodizzazione. La durata del processo di anodizzazione influenza principalmente lo spessore dello strato prodotto: una relazione di tipo lineare è di solito riportata tra lo spessore del silicio poroso cresciuto ed il tempo di anodizzazione [85]. All'aumentare del tempo di anodizzazione, tuttavia, si osserva anche un aumento della porosità, a parità di concentrazione di HF e di densità di corrente. Questo effetto è più pronunciato per bassi valori del drogaggio del substrato, mentre è trascurabile per materiali fortemente drogati. La spiegazione al fenomeno è da ricercarsi nell'esistenza, contestualmente all'anodizzazione, di una dissoluzione puramente chimica del silicio poroso [54].

Effetto dell'illuminazione. La presenza dell'illuminazione, in quanto meccanismo di generazione di coppie elettrone-lacune, durante il processo di formazione dei pori si rende necessaria solo nel caso di silicio di tipo *n*, per cui la sua influenza sulla morfologia è significativa solo su questi ultimi substrati. Comunque, per substrati di tipo *p*, il suo effetto sembra essere quello di aumentare il diametro dei pori.

Nel caso di substrati di tipo *n*, è stato osservato che l'illuminazione comporta effetti differenti sulla morfologia a seconda che la luce giunga sulla superficie del *wafers* a diretto contatto con l'elettrolita, ove si ha la formazione del silicio poroso, oppure sulla superficie opposta. Nella seconda situazione lo strato

prodotto è caratterizzato da pori più omogenei e uniformi in profondità (figura 2.13) [85, 75].

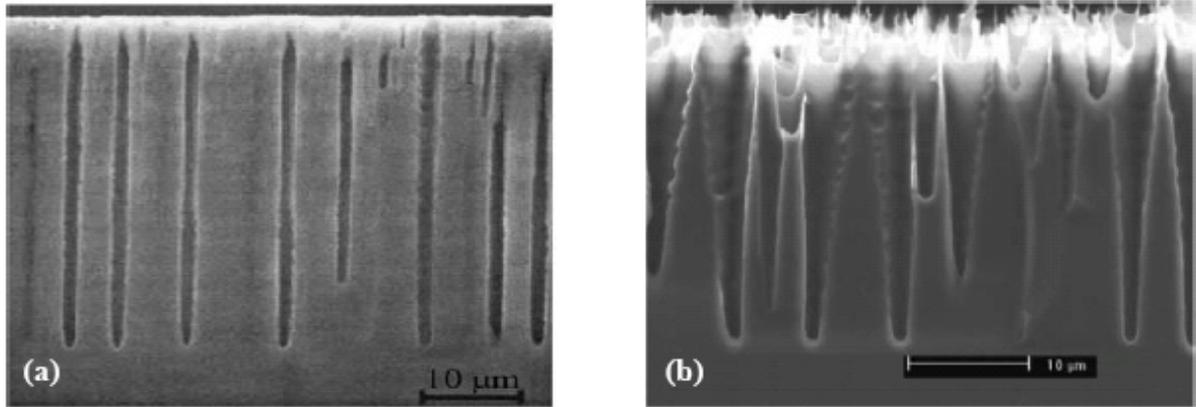


FIG. 2.13- *effetto dell'illuminazione su macropori di tipo n: (a) illuminazione sulla superficie del wafer non a contatto con l'elettrolita, (b) illuminazione sulla superficie che si dissolve.*

b) Invecchiamento e stabilizzazione

L'elevata reattività del silicio poroso determina una continua evoluzione nel tempo della composizione chimica della sua superficie, e ciò si ripercuote sulle sue proprietà ottiche ed elettriche, in termini di una loro progressiva alterazione. Al fine di ottenere dispositivi, basati sul silicio poroso, con caratteristiche stabili nel tempo sono stati sviluppati vari trattamenti, successivi all'anodizzazione, che hanno lo scopo di stabilizzare la superficie di questo materiale. Si tratta prevalentemente di processi di ossidazione assistita, quali l'ossidazione termica, l'ossidazione anodica e l'ossidazione chimica.

L'ossidazione termica consiste semplicemente in una ossidazione della matrice porosa ad elevate temperature. Il livello di ossidazione che si raggiunge al termine del processo dipende dalla concentrazione e dal tipo di drogante del substrato, dalla temperatura e dal tempo di ossidazione. A titolo di esempio,

strati mesoporosi ottenuti da substrati di tipo n^+ ossidati a 1050 °C raggiungono un livello di ossidazione del 90% dopo circa 30 secondi.

L'ossidazione anodica consiste in un'ossidazione assistita da un flusso di carica. Ciò permette di effettuare un'ossidazione selettiva, in quanto solo le strutture percorse da corrente vengono ossidate. La velocità con cui avviene tale ossidazione dipende dalla resistenza dei cristalli e quindi dalle loro dimensioni.

Tentativi di ossidazione chimica sono stati compiuti utilizzando perossido di idrogeno, acido nitrico o acqua bollente; i risultati ottenuti non sono tanto migliori dei due metodi precedenti, e per questo motivo tale ossidazione è poco utilizzata.

Si fa notare, comunque, che qualunque sia il processo utilizzato, non si raggiungerà mai una completa stabilizzazione nel tempo della superficie del silicio poroso, in quanto l'ossido ottenuto mantiene una matrice porosa e quindi manifesterà sempre una certa reattività chimica. Inoltre, per i nostri scopi converrà usare una ossidazione termica sì, ma a bassa temperatura per non danneggiare i circuiti già esistenti sul substrato. Come già anticipato, i sensori saranno realizzati in fase di post-processing.

2.3.1.5 Applicazioni nel campo sensoristico

La necessità di identificare concentrazioni sempre più basse di specie inquinanti, quali CO, NO_x, SO₂ ed idrocarburi aromatici, al fine di avere un miglior monitoraggio della qualità dell'aria ha stimolato lo sviluppo di sensori allo stato solido sempre più piccoli ed avanzati. In particolare, per migliorare la sensibilità e la selettività di questi sensori, sono stati proposti in questi ultimi anni dei materiali "sensibili" alle specie gassose presenti nell'aria, alternativi agli ossidi semiconduttori generalmente utilizzati. Tra questi materiali, il silicio poroso ha suscitato un notevole interesse per l'elevata superficie specifica che lo contraddistingue, per la buona reattività chimica della sua superficie e per la sua

compatibilità con la convenzionale tecnologia del silicio [87]. Diverse osservazioni sperimentali hanno evidenziato la sensibilità delle proprietà ottiche [76] ed elettriche [88] del silicio poroso nei confronti di varie specie chimiche gassose. Sulla base di questi studi, sono stati proposti diversi sensori di umidità e di gas in silicio poroso, basati sulle variazioni delle proprietà di fotoluminescenza (sensori ottici) o elettriche (sensori elettrici) in presenza di molecole adsorbite sulla sua superficie. Nonostante i sensori ottici abbiano dei vantaggi nei confronti di quelli elettrici, quali la elevata velocità di risposta, la maggior selettività e l'assenza di contatti elettrici che potrebbero essere danneggiati dalla sostanza "sentita", i sensori elettrici sono i migliori candidati per un effettivo impiego dei sensori in silicio poroso, per la minor complessità dell'apparato di misura.

I diversi trasduttori proposti, che sfruttano la sensibilità delle proprietà elettriche del silicio poroso, possono essere suddivisi in:

- sensori capacitivi, in cui si risale alla concentrazione della specie presente nell'ambiente di misura attraverso la valutazione della capacità del dispositivo;
- sensori resistivi, in cui si risale alla concentrazione della specie presente nell'ambiente di misura attraverso la valutazione della corrente elettrica del dispositivo.

2.3.2 l'APSFET come nuova tipologia di sensore di gas

L'APSFET (adsorption porous silicon-based FET), è uno dei primi progetti volti ad adeguare i sensori di gas in silicio poroso ai processi industriali esistenti. Tutto il circuito è realizzato sul silicio utilizzando una tecnologia industriale standard di tipo bipolar + CMOS + DMOS (BCD). Lo strato poroso viene realizzato alla fine del processo. Nell'APSFET, la variazione della quantità letta

(una corrente) è causata da un cambiamento della concentrazione di carica libera all'interno del canale che si è venuto a creare all'interfaccia fra lo strato poroso e il silicio cristallino sottostante, con dei vantaggi in termini di misurazione e della sensibilità. Un meccanismo simile è usato per esempio nell'ISFET [89], dove la fornitura di protoni all'interfaccia fra l'isolante di gate e la soluzione acquosa produce il cambiamento di conducibilità del canale, lo stesso per l'ADFET [90], dove l'azione di assorbimento/desorbimento delle molecole polarizzate dall'ambiente gassoso produce anch'essa la modulazione della conduttività del FET.

Il sensore ha una struttura planare (e quindi una conduzione di tipo orizzontale) con uno strato di silicio poroso come elemento "sensibile" e dei contatti realizzati mediante *pad* in polisilicio n^+ a pettine ed interdigitati. Il contatto del sensore è costituito da una struttura polisilicio n^+ /silicio n^+ su substrato di tipo p , ed è realizzato prima della formazione dello strato poroso. Questa soluzione risolve alcuni dei problemi di compatibilità con i processi microelettronici, migliorando contemporaneamente le proprietà elettriche del contatto. La struttura interdigitata dei contatti, dovrebbe, inoltre, incrementare la sensibilità e la velocità di risposta del sensore.

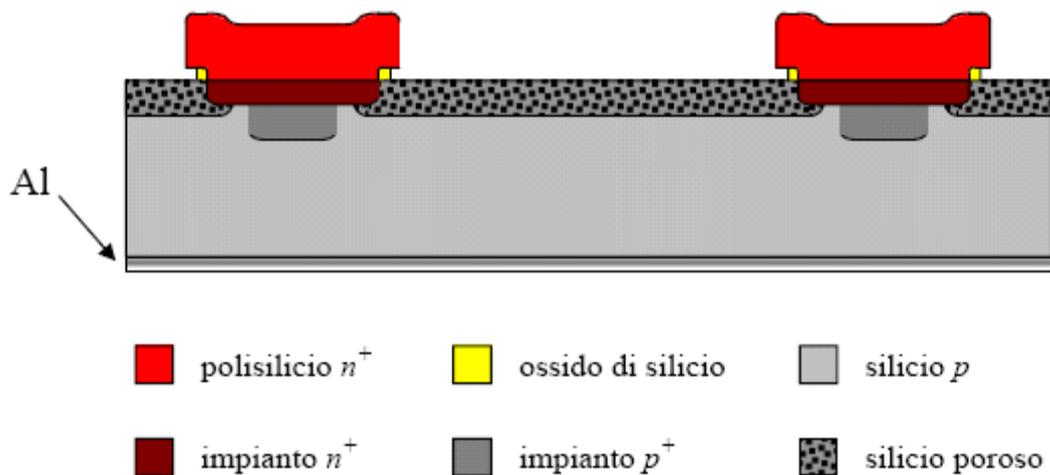


FIG. 2.14- sezione trasversale del dispositivo proposto all'UNIPI.

Il principio di funzionamento dell'APSFET è sostanzialmente quello di un dispositivo FET "open gate", dove viene realizzato uno strato di silicio poroso fra i due terminali di *source* e di *drain*. Nell'APSFET, la conduzione elettrica non avviene nel silicio poroso, che ha l'unico ruolo di materiale assorbente, ma dentro il silicio cristallino nel quale si crea un canale dovuto appunto all'assorbimento di alcune sostanze nello strato di PS. Quindi la concentrazione delle specie in quel ambiente gioca un ruolo simile a quello della tensione di gate in un FET standard.

È stata notata una certa sensibilità del sensore nei confronti di una serie di sostanze che vanno da alcuni alcoli (metanolo, etanolo, isopropanolo e butanolo) ed acidi (formico, acetico) fino all'elemento di maggiore interesse per noi che è stato il di-ossido di azoto. Anche se i buoni risultati ottenuti in presenza di etanolo, come verrà illustrato più avanti, possono fare pensare ad un eventuale utilizzo del sistema integrato come etilometro.