

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1. LES CAPTEURS CHIMIQUES DE GAZ</b>	
PARTIE 1. GÉNÉRALITÉS	9
PARTIE 2. LES CAPTEURS DE GAZ A OXYDES MÉTALLIQUES (MOX)	11
I. Principe de fonctionnement	11
II. Description des constituants du capteur de gaz MOX	12
A. Le système de chauffage et de mesure	12
1. Le système de chauffage de type filaire	12
2. Le système chauffant de type tubulaire	14
3. Le système chauffant de type plateforme	14
B. La couche sensible oxyde métallique	32
1. Les oxydes métalliques	32
2. Le principe de détection	33
3. Les principaux paramètres d'influence et amélioration des performances des capteurs MOX	34
III. Les principales caractéristiques des capteurs MOX	40
A. La sensibilité	40
B. La sélectivité	41
C. La stabilité	41
D. La répétabilité	41
E. Le temps de réponse	41
PARTIE 3. SYNTHÈSE, PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	41
<b>CHAPITRE 2. TECHNOLOGIE DES CAPTEURS DE GAZ MOX DU LAAS</b>	
PARTIE 1. LA PRÉCÉDENTE GÉNÉRATION DE PLATEFORME CHAUFFANTE	45
I. Description de la plateforme	45
II. Description détaillée du procédé de fabrication	46
A. Étape 1 : nettoyage du substrat	46
B. Étape 2 : La membrane diélectrique	46
C. Étape 3 : La réalisation du heater	47
D. Étape 4 : L'isolation électrique de la membrane	47
E. Étape 5 : L'ouverture des contacts sur le heater	48
F. Étape 6 : Le dépôt des électrodes de la couche sensible	48
G. Étape 7 : la libération de la membrane	49
III. Performances de cette plateforme	50
IV. Ses limites	50
A. Au niveau de la membrane	50
B. Au niveau de la métallisation	51
V. Nos objectifs	52
PARTIE 2. LES OPTIMISATIONS	53
I. Optimisation numérique	53
A. Nouveau design de la plateforme	54
B. Matériaux et leurs caractéristiques	54
C. Description de l'outil de simulation	55
1. Généralités	55
2. Le Transfert thermique	56
D. La simulation électrothermique	57
1. Structure « heater passivé sur membrane »	57
2. La plateforme entière : insertion des électrodes de mesure	66
II. Optimisation technologique	68
A. La réalisation technologique	68
1. La conception des masques	68
2. Les optimisations technologiques	68

# Table des matières

---

B. Caractérisation de la plateforme	72
1. Caractérisations physiques	72
2. Caractérisation électrique	75
3. Caractérisation électrothermique	76
4. Caractérisation électromécanique	78
5. Stabilité du capteur à long terme : test de vieillissement	80
PARTIE 3. CONCLUSION	83
<b>CHAPITRE 3. INTÉGRATION DE COUCHES SENSIBLES</b>	
PARTIE 1. LA COUCHE DE SnO <sub>2</sub> NANOPARTICULAIRE	87
I. Le procédé actuel	87
A. La synthèse	87
B. Le dépôt	88
C. Transformation du Sn/SnO <sub>X</sub> en SnO <sub>2</sub> ou oxydation thermique sous air	89
D. Les problèmes d'intégration	90
II. Voies d'amélioration	93
A. Une nouvelle synthèse	93
B. Intégration de la couche sensible par l'utilisation d'une microcuve	93
1. Nécessité de la microcuve	93
2. Fabrication de la cuve et intégration de la couche sensible	93
3. Élimination de la microcuve	94
PARTIE 2. INTEGRATION D'UNE COUCHE DE ZnO PAR JET D'ENCRE	98
I. Principe du jet d'encre	98
A. Les différentes techniques de dépôt	98
B. Approche théorique de l'impact d'une goutte sur une surface	99
II. L'intégration de la couche sensible sur le substrat [121]	99
A. La synthèse de l'encre	100
B. L'intégration de l'encre à base de ZnO	100
III. Comportement électrique du ZnO et caractérisation sous gaz	105
A. Influence du nombre de gouttes du dépôt du ZnO	105
B. Réponse sous gaz	106
C. Évaluation de la sensibilité relative	107
PARTIE 3. CONCLUSION	109
<b>CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS SOUS GAZ</b>	
PARTIE 1. BANCS DE TESTS	113
PARTIE 2. LA CARACTÉRISATION DES CAPTEURS SOUS GAZ	115
I. Études préliminaires	115
A. Influence de la méthode d'intégration du SnO <sub>2</sub> nanoparticulaire : disparité des réponses sous air	115
B. La stabilisation	116
II. Caractérisation en mode isotherme	118
A. Concentration fixe : étude de reproductibilité à court terme	119
B. CO et C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> concentration variable	121
1. Réponses des capteurs : Résistance du SnO <sub>2</sub> et sensibilité relative au CO et C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	121
2. Reproductibilité et stabilité des réponses	123
3. Recherche des causes de la perte de sensibilité des capteurs à base de SnO <sub>2</sub> nanoparticulaire	124
III. Caractérisation à température variable ou mode dynamique	128
A. Le mode dynamique	128
B. Réponses du capteur à base de poudre de SnO <sub>2</sub>	129
1. Réponses sous air	129
2. Réponses sous gaz CO et C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	131
PARTIE 3. CONCLUSION	133

## Table des matières

---

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>135</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>139</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>145</b>
<b>PRODUCTION SCIENTIFIQUE</b>	<b>153</b>

## Table des matières

---

# Introduction Générale

## Introduction Générale

---

# Introduction Générale

Les capteurs de gaz connaissent un développement important depuis quelques années. Le marché global pour les équipements de détection de gaz évalué dans un rapport récent de Global Industry Analysts Inc., estimé à 1,24 milliards de dollars US en 2008 devrait atteindre 1,4 milliards de dollars en 2012. Ce marché est partagé en grande partie entre l'Amérique du Nord (USA et Canada) et l'Europe avec un marché estimé en 2008 respectivement à 493 millions de dollars et 399 millions de dollars [1]. Mais avec la rapide industrialisation de pays émergents asiatiques et sud américains, ce marché promet un essor spectaculaire surtout avec la forte demande due aux préoccupations de notre temps en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés. Ces dispositifs de détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont le transport, l'environnement, la santé, l'industrie et l'agroalimentaire.

Aujourd'hui, nous pouvons trouver dans la littérature et dans le commerce divers équipements de détection de gaz parmi lesquels se situent les détecteurs de gaz (capteurs électrochimique, capteurs à base d'oxydes métalliques de type résistif, catalytique, piézoélectrique, ...). L'intérêt croissant pour ces capteurs aussi bien dans le domaine de la recherche et en industrie provient de plusieurs raisons. Nous pouvons citer entre autre, des coûts de fabrication avantageux favorisés par le développement des technologies de la microélectronique ; ce qui permet de réduire la taille des composants et donc de réaliser un grand nombre de capteurs sur une même plaquette de silicium. Par ailleurs, avec l'émergence des microsystèmes (début des années 80), nous assistons de plus en plus au développement de dispositifs intelligents intégrant le capteur, son alimentation, l'électronique de traitement et autres composants comme présentés à la Figure 1.

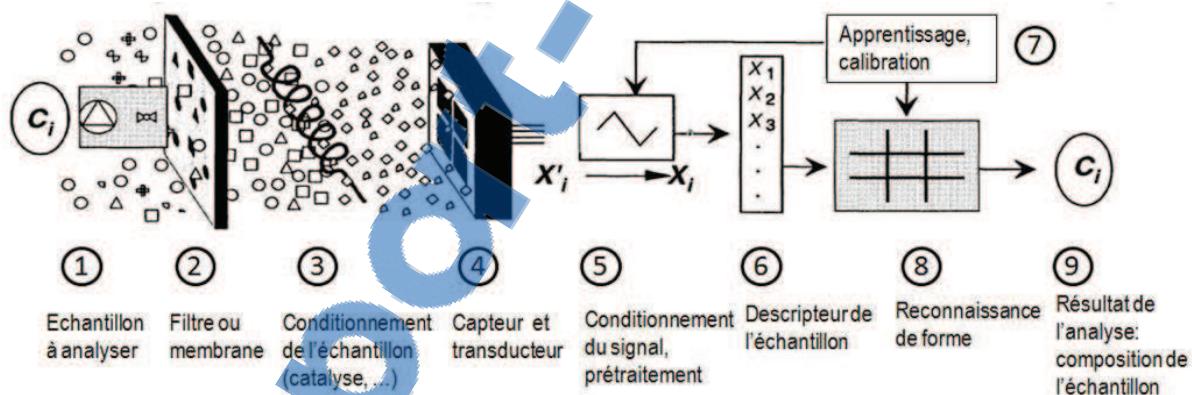


Figure.1 : Synoptique d'un détecteur de gaz intelligent [2]

La fabrication de ces dispositifs associe les technologies standards de la microélectronique que sont par exemple les méthodes dépôts de couches, les méthodes photolithographie,...mais également de nouvelles techniques de micro-usinage, de nouveaux procédés de photolithographie ainsi que l'utilisation de nouveaux matériaux. Tout ceci devrait permettre de multiplier et de répondre aux besoins du marché tels qu'un coût de fabrication faible, une puissance de consommation basse, une stabilité du dispositif, reproductibilité et fiabilité des réponses, une portabilité et donc simplicité.

## Introduction Générale

---

Parmi les capteurs développés à ce jour, les capteurs de gaz semi-conducteurs répondent aux besoins liés au coût de fabrication ; ils sont en effet non seulement très bien adaptés aux techniques de la microélectronique, mais intègrent également des matériaux avec de coûts raisonnablement bas tels que les oxydes métalliques. Les premiers capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques commercialisés ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [3]. Ils utilisaient ZnO et SnO<sub>2</sub> comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés LPG (liquid petroleum gases). Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances, toujours perfectibles (stabilité, reproductibilité et sélectivité).

Ce projet de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture (LAAS) de Toulouse, au sein du groupe Micro-dispositifs et Microsystèmes de Détection (M2D). Le LAAS s'est intéressé aux capteurs à base d'oxydes métalliques depuis la fin des années 90 de par sa collaboration avec Motorola. Cette collaboration a abouti au développement d'une nouvelle structure brevetée qui permet d'atteindre une température maximale de 450°C pour une puissance consommée de 200mW. Depuis, à la vue de ces performances, nous avons voulu franchir un seuil technologique afin d'améliorer significativement les performances de ce type de capteur en augmentant sa sensibilité, sa sélectivité, sa stabilité et sa reproductibilité. Ces paramètres constituent encore à ce jour les points faibles de ce capteur, pourtant commercialisé et vendu à plusieurs centaines de milliers d'exemplaires par an. Les 2 thèses précédentes effectuées au LAAS s'étant focalisées sur la sélectivité, notre travail vise plutôt à revisiter la technologie pour essayer d'améliorer les autres paramètres précités.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à un tour d'horizon bibliographique sur les technologies développées à ce jour sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques. La technologie de fabrication des capteurs étant privilégiée dans cette thèse, nous présenterons les principaux procédés de réalisation des capteurs (aussi bien commerciaux que ceux développés en laboratoire) en séparant les 2 principales parties qui sont le dispositif chauffant et l'élément sensible oxyde métalliques.

Dans le second chapitre, nous nous concentrerons sur la technologie de fabrication des plateformes chauffantes développée au LAAS. Nous présenterons la nécessité de concevoir une nouvelle et troisième génération de plateforme à travers une description des performances de celle de la deuxième génération. Des simulations seront menées pour fixer les dimensions de la nouvelle plateforme. Pour finir, nous décrirons les optimisations apportées à la plateforme précédent d'un point de vue technologique afin d'en améliorer les performances.

Le chapitre 3 sera consacré à l'intégration de la couche sensible. Ici nous décrirons les 2 techniques employées pour la synthèse et/ou le dépôt les oxydes métalliques (SnO<sub>2</sub> et ZnO nanoparticulaires) sur notre plateforme. Ces techniques d'intégration sont basées sur le jet d'encre.

Dans le dernier chapitre, nous évaluerons les performances de cette nouvelle génération de capteurs à travers des tests (en mode isotherme et en mode dynamique) sous des gaz tels que

## Introduction Générale

---

le monoxyde de carbone et le propane. Nous travaillerons principalement sur le capteur de gaz  $\text{SnO}_2$ .

## Introduction Générale

---

# CHAPITRE 1

## Capteurs chimiques de gaz

## CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

Ce chapitre expose les généralités sur les capteurs chimiques de gaz à base d'oxydes semi-conducteurs. Il comporte 3 parties. La première partie sera consacrée à un tour d'horizon rapide sur les capteurs chimiques de gaz de façon générale. Dans la seconde partie, nous dresserons un état de l'art sur les technologies utilisées dans la conception des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques. Dans la dernière partie, nous poserons la problématique générale de notre travail.

## PARTIE 1. GÉNÉRALITÉS

Il existe une grande variété de techniques analytiques utilisables pour la détection et l'analyse d'environnement gazeux [4]. Certaines de ces techniques telles que la chromatographie et la spectroscopie à infrarouge sont utilisées pour une analyse complète et de haute précision du milieu gazeux étudié, mais elles nécessitent des dispositifs (analyseurs) coûteux et encombrants induisant un fonctionnement ponctuel. D'autres techniques employées notamment dans des dispositifs de type capteurs, ont quant à elle l'avantage d'être de faible coût (dispositifs de petite taille) et de fonctionner aussi bien de manière ponctuelle que continue (en temps réel).

Les capteurs chimiques de gaz comportent deux principales parties [5] comme présentées sur la Figure.1 :

❖ un substrat adapté à la technique de mesure (transduction). Le transducteur transforme la réponse de la réaction chimique entre le gaz à détecter et l'élément sensible en signal électrique mesurable.

❖ un matériau pour la détection d'espèces chimiques (ici une molécule de gaz). Il peut être de différente nature c'est-a-dire organique, inorganique, oxyde métallique... La détection du gaz entraîne une modification des propriétés physiques et/ou électriques du matériau (variation de conductivité, masse, permittivité, indice optique...).

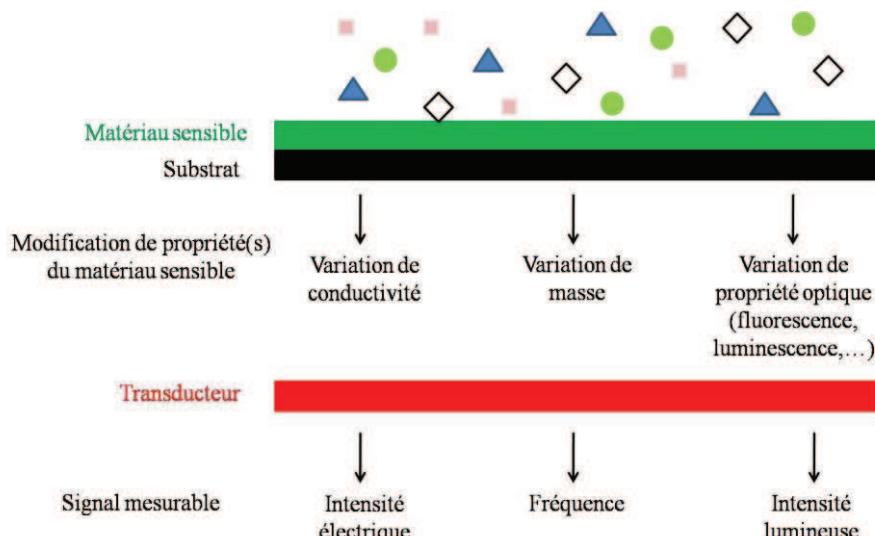


Figure.1 : Principe du capteur chimique de gaz [5]

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

Il existe une grande variété de capteurs de gaz généralement classifiés en familles liées au mode de transduction (optique, résistif, acoustique,...). Le tableau 1 dresse un résumé non exhaustif des grandes familles de capteurs chimiques de gaz existants [6-20]. Comme, nous pouvons le voir, il est nécessaire de faire des choix avec compromis suivant les applications recherchées. En effet, il n'existe pas de capteur idéal et l'utilisation de systèmes de haute précision nécessite un coût très important. C'est le cas notamment de la plupart des capteurs optiques qui mettent en jeu des dispositifs lourds et coûteux pour récupérer le signal. Par contre, si l'on ne recherche à faire que de la détection, il sera plus intéressant d'utiliser des capteurs plus robustes et peu chers comme ceux à base d'oxyde métallique ayant une réponse de type résistif que nous appellerons capteurs MOX dans ce mémoire.

Tableau 1 : Principales familles de capteurs chimiques de gaz

Principales familles de capteurs de gaz	Principes ou techniques d'analyse (exemples de capteurs)	Avantages	Inconvénients
<b>Capteurs de gaz électrochimiques [7-8]</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>potentiométrique (capteur d'hydrogène [8])</li><li>ampérométrique (capteur à oxygène ampérométrique)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>bonne sensibilité</li><li>bonne sélectivité</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>durée de vie limitée</li><li>faible reproductibilité</li></ul>
<b>Capteurs de gaz piézoélectriques [9, 10]</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>résonance (capteur à ondes de surface SAW)</li><li>gravimétrique (microbalance à quartz)</li></ul>	Extrêmement sensibles	interférences physiques ou chimiques autres que les paramètres à mesurer
<b>Capteurs de gaz MOX [11-14]</b>	résistif	<ul style="list-style-type: none"><li>excellente sensibilité</li><li>robuste</li><li>faible coût</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>peu sélectifs</li><li>vieillissement</li></ul>
<b>Capteurs de gaz catalytique [15, 16]</b>	calorimétrique (pellistor)	<ul style="list-style-type: none"><li>sensibles</li><li>robuste</li><li>faible coût</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>pas sélectifs</li><li>détection de gaz combustibles uniquement</li><li>empoisonnement</li></ul>

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

<b>Capteurs de gaz optiques [17-19]</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• fluorescence (capteur d'oxygène à base de fibre optique)</li><li>• chimiluminescence (biocapteur)</li><li>• photo-ionisation (PID)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• excellente sensibilité et sélectivité (sauf PID pour la sélectivité)</li><li>• précision de mesure</li><li>• mesure à distance</li><li>• de plus en plus miniaturisable</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• certains nécessitent des réactifs</li></ul>
<b>Capteurs de gaz à effet de champ [20]</b>	variation de la tension de seuil (GasFET)	<ul style="list-style-type: none"><li>• sensibilité faible</li><li>• consommation</li><li>• possibilité de détection d'un large éventail de gaz (contenant de l'hydrogène, CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>)</li><li>• grande intégration</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• réversibilité</li><li>• dérive à long terme</li></ul>

## PARTIE 2. LES CAPTEURS DE GAZ A OXYDES METALLIQUES (MOX)

Si l'idée d'utiliser les oxydes métalliques dans la détection de gaz date de 1953 [21], il a fallu attendre 1962 pour voir la mise en œuvre de dispositifs de détection (brevetés) basés sur le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) avec les travaux de Taguchi [3] ; suivi d'une production en masse pour commercialisation dès 1968 par la société Figaro Engineering Inc. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour. Cet engouement provient du fait que ces capteurs s'adaptent facilement au développement de nouvelles technologies de la microélectronique ; technologies qui permettent d'améliorer leurs performances, de minimiser leur consommation et de diminuer leur coût de production, même si leur sélectivité et leur stabilité restent à ce jour problématiques.

### I. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques est basé sur la variation de la conductivité électrique de la couche sensible chauffée à haute température (300°C - 500°C) en présence de gaz.

Ce principe fait donc ressortir les principaux constituants de ce type de capteurs (Figure.2) :

- ❖ un système de chauffage et de mesure qui a pour but d'amener la couche sensible à la température adéquate. Ce système comprend principalement un élément chauffant (ou heater)

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

de type résistif et des électrodes nécessaires à la mesure des variations de conductivité. Il est donc d'une importance capitale pour les capteurs de gaz MOX.

- ❖ la couche d'oxyde métallique qui va réagir avec les gaz

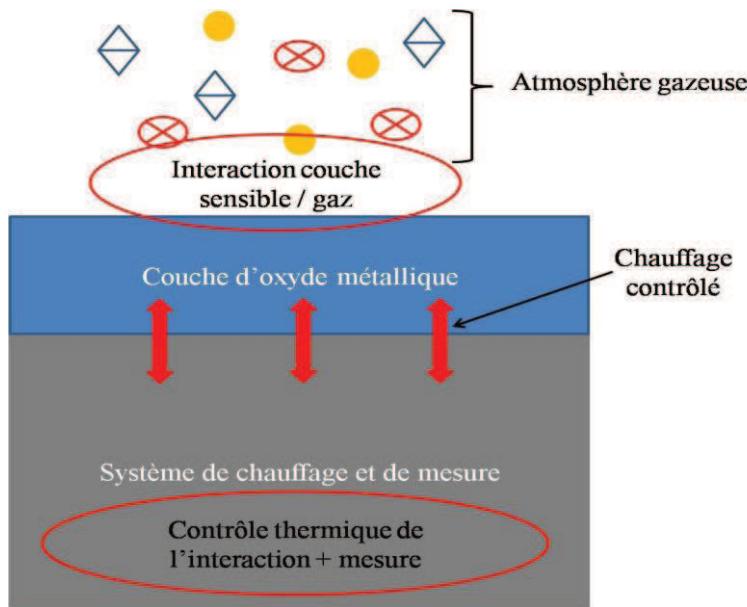


Figure.2 : Constitution du capteur de gaz MOX

## II. Description des constituants du capteur de gaz MOX

### A. Le système de chauffage et de mesure

A ce jour, 3 catégories de systèmes de chauffage ont été développées. Nous avons le système chauffant de type filaire. Il consiste en une seule métallisation qui joue à la fois le rôle de heater et le rôle d'électrode de mesure. Le second système est de type tubulaire qui comporte deux métallisations. Enfin, nous avons le système chauffant de type plateforme. Il s'agit ici d'un système plan.

#### 1. Le système de chauffage de type filaire

Le système filaire est très proche des pellistors, en matière de design [15, 16]. La structure consiste en un heater (bobine de platine (Pt) en général) qui joue aussi le rôle d'électrode de mesure (Figure.3). Ce système a ses avantages et ses inconvénients [22]. Les principaux avantages de cette structure, comme dans tous dispositifs monométalliques, sont une faible résistance, une faible puissance de consommation et la simplicité du dispositif d'alimentation du heater et de l'électrode de mesure. De façon général, la résistance initiale du capteur déterminée par le Pt n'est pas sujette aux dérives grâce à l'utilisation d'un heater en Pt connu pour sa grande stabilité à haute température.

Le principal inconvénient de ce type de structure est la nécessité de faire correspondre la résistance de l'oxyde métallique avec celui du heater. En effet, la réponse du capteur aux gaz peut être simplifiée selon l'équation 1. L'obtention d'une réponse maximale aux gaz implique une corrélation optimale entre la résistance du Pt et celle de la couche sensible. Un déséquilibre entre les résistances du Pt et de l'oxyde métallique entraîne une diminution des

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

performances du capteur. Typiquement, la résistance de l'oxyde métallique doit être basse pour obtenir un maximum de sensibilité.

$$S = \frac{\Delta R_{MeO}}{R_{MeO}(\text{air})} \frac{R_{Pt}}{R_{Pt} + R_{MeO}(\text{gaz})} \quad \text{Equation 1}$$

Avec  $R_{MeO}$  la résistance de l'oxyde métallique et  $R_{Pt}$  la résistance du Pt

Un autre inconvénient est qu'il est difficile de conserver la stabilité mécanique du capteur complet surtout si l'on travaille en mode pulsé (à température variable) qui induit l'apparition de fissures dans l'élément sensible pouvant provoquer sa destruction. Cela peut avoir une conséquence négative sur la réponse du capteur comme on le verra plus loin dans la partie concernant le matériau sensible. En outre, il faut aussi noter que dans ce dispositif monométallique, la température de fonctionnement est difficilement contrôlable pendant la détection des gaz. Ceci est lié à la puissance électrique dissipée par le capteur induisant ainsi une dérive de réponse des capteurs [22].

Le tableau 2 présente une moyenne de quelques caractéristiques de ce type de capteurs commercialisés par des sociétés comme Innovatsensor, New Cosmos Electric Company ou encore Henan Hanwei Electronics. Ces dispositifs sont caractérisés par leur faible puissance de consommation, un seuil de détection relativement bas favorisant leur utilisation dans des systèmes d'alarme.

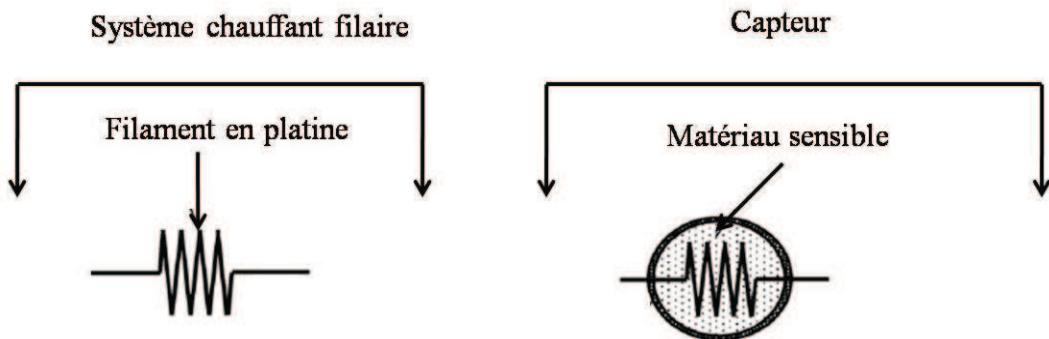


Figure.3 : Système chauffant filaire [22]

Tableau 2 : Performances typiques de capteurs filaires commercialisés [22]

Paramètres	Valeurs
Temps de réponse	3-30s
Concentration minimum détectée	0.1ppm
Tension de fonctionnement AC/DC	2-3V
Courant de fonctionnement	100-120mA
Puissance maximale consommée	150-180mW

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

Température maximale de fonctionnement	500°C
Dimension générale	10mm x 15mm

## 2. Le système chauffant de type tubulaire

Il s'agit de l'architecture typique de la gamme TGS8XX développée et commercialisée par la société Figaro Engineering Inc. [23]. La structure est décrite sur la Figure.4. Ce système comprend un tube en céramique isolant et poreux à l'intérieur duquel se trouve le heater (filament chauffant) en platine. Les électrodes de mesure en or, sont élaborées sur les extrémités du tube.

Les capteurs utilisant ce système de chauffage présente une bonne fiabilité sur une longue période, une longue durée de vie. Cependant, la plupart des capteurs de ce type ont deux inconvénients majeurs à savoir une consommation élevée pour un fonctionnement optimal entre 300°C et 500°C (puisque'ils nécessitent en régime nominal une puissance comprise entre 200mW et 1W) et un temps de réponse de l'ordre de 15s.

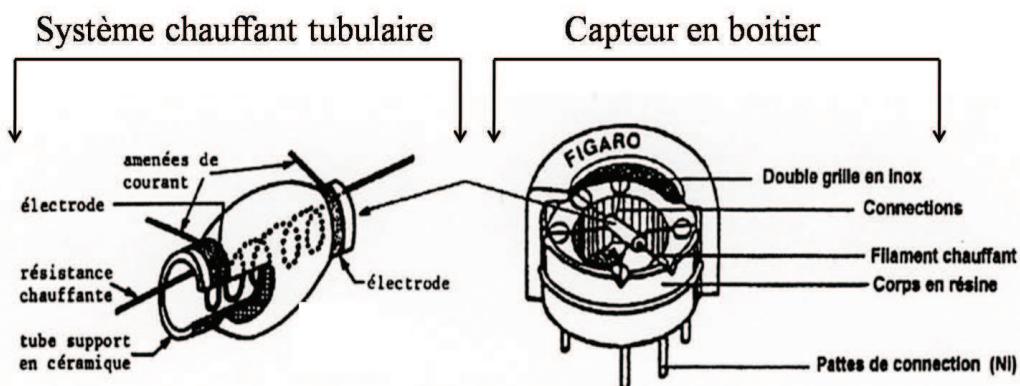


Figure.4 : Capteur sur support tubulaire – capteur Figaro [23]

## 3. Le système chauffant de type plateforme

De nombreux articles ont été publiés sur ce type de système chauffant [22, 24-29]. Les structures de type plateforme ont l'avantage d'être compatibles avec les technologies microélectroniques. Un autre avantage avec cette structure est qu'il est possible de micro-usiner la métallisation (serpentin, anneau,...). Elles peuvent être classées en deux catégories.

### a. Plateformes sur substrat

Nous pouvons distinguer deux sortes de structures en ce qui concerne les plateformes sur substrat. Une première structure consiste à avoir sur une même face du substrat le heater et les électrodes de mesure (Figure.5.a). L'autre structure est présentée sur la Figure.5.b. Le heater est micro-usiné sur la face arrière d'un substrat tandis que les électrodes de mesure sont déposées sur la face avant.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

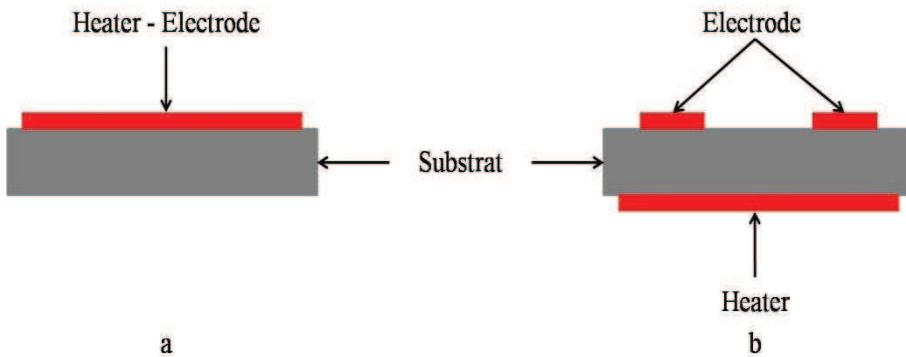


Figure.5 : Plateforme sur substrat a) métallisations sur la même face b) métallisations double faces

En ce qui concerne la métallisation sur la même face, nous avons l'exemple de la structure à une métallisation dans laquelle le heater et l'électrode de mesure sont le même élément comme dans la structure du système de chauffage filaire cité plus haut. Par contre, contrairement au système filaire, la fragilité mécanique du capteur en mode pulsé peut être atténuée par la plateforme sur substrat [22]. Par ailleurs, il est difficile de retrouver les performances du système filaire en termes de stabilité de la résistance initiale du capteur et de détection de gaz avec les plateformes à une métallisation. En effet, dans la structure de type plateforme, la tenue du Pt sur certains substrats, nécessite une couche d'adhésion telles que Ti, Cr, Ta... (Voir influence de la couche d'adhésion plus loin dans ce chapitre). Cependant à cause de phénomènes de diffusion de cette couche dans le Pt (surtout pour des applications hautes température), des problèmes de dérive peuvent apparaître modifiant ainsi la résistance initiale du capteur. Il faut ajouter à cela les inconvénients liés à l'utilisation d'une seule métallisation (mauvais contrôle de la température de travail, difficulté d'obtenir une bonne corrélation entre  $R_{Pt}$  et  $R_{MeO}$  favorisant une réponse maximale aux gaz (Equation 1)). Il est important d'ajouter aussi que le Pt peut réagir comme catalyseur dans les phénomènes de détection de gaz et modifier les propriétés du heater et réduire par conséquent les performances du capteur.

Tous ces inconvénients rendent cette structure peu fiable. Même si les problèmes de dérive sont toujours présents, l'emploi de certaines techniques de synthèse, peuvent permettre de les atténuer [30-31]. Par contre, le contrôle de la corrélation entre la résistance de la métallisation et  $R_{MeO}$  reste toujours problématique.

Ceci pourrait justifier l'intérêt de séparer le heater des électrodes de mesure plateformes à avec des matériaux tels des isolants comme le  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  ou encore des polymères [32].

D'autres matériaux de type substrat peuvent aussi être utilisés pour isoler le heater de l'électrode de mesure (Figure.5b). La structure de cette dernière suggère de fournir plus de puissance puisqu'il faut chauffer à travers le substrat. Mais en choisissant le substrat avec soin, la consommation de la plateforme peut être améliorée. Des travaux sur l'étude de plateformes chauffantes du type de la Figure.5a à double métallisation, ont montré l'influence du substrat sur ses performances [33]. Il s'agit de plateformes de mêmes dimensions (même zone sensible et même taille globale), l'un avec un substrat de verre l'autre avec un substrat d'alumine. Pour la métallisation, une couche de nickel/chrome est utilisée. Les résultats obtenus pour atteindre une température de fonctionnement de 200°C,

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

sont de 200mW pour le substrat en verre et 300mW pour l'alumine. Nous pouvons en déduire qu'il en va de même (ou approximativement) pour une structure du type de la Figure.5b.

Il est donc possible de trouver dans la littérature des plateformes sur substrat en alumine [34], en verre [35], en polymères [36] ou encore en saphir [37] et arséniure de gallium GaAs [38].

Dans le style de la structure de la Figure.5a, D. Briand [32] propose un dispositif avec un substrat en polyimide ainsi qu'une isolation du heater et de l'électrode de mesure dans le même matériau (Figure.6). Cette structure permet d'atteindre la température de 325°C pour une puissance consommée de 130mW ; elle est également très bien adaptée à l'intégration de films d'oxydes métalliques.

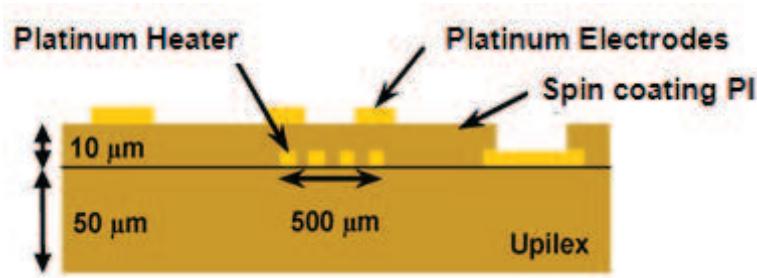


Figure.6 : Plateforme sur substrat : métallisations sur une face du substrat [32]

Un exemple de plateforme du type de la Figure.5b utilisant également un polyimide comme substrat est présenté à la Figure.7 [35]. Le heater est déposée sur la face arrière du substrat tandis que les électrodes de mesure sont sur la face avant. Ce système est conçu pour un fonctionnement à basse température (environ 80mW pour 100°C).

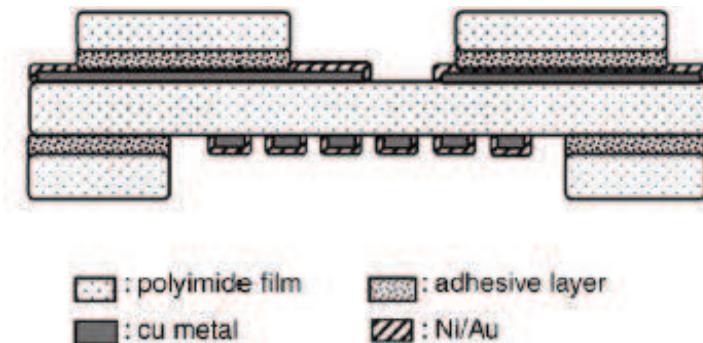


Figure.7 : Plateforme sur substrat : métallisations sur les 2 faces du substrat [35]

L'inconvénient majeur de ce type de matériau (polyimide) est sa limitation en température à 350°C ; ce qui limite ses performances en termes de détection et de désorption.

Il existe des dispositifs basés sur la structure de la Figure.5b commercialisés à ce jour. Nous pouvons citer par exemple les capteurs de la série SP développés par la société FIS Inc. [28]. La structure générale est décrite sur la Figure.8 et utilise un substrat d'alumine. La puissance de consommation typique du heater en fonctionnement (autour de 400°C) est de l'ordre de 400mW.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

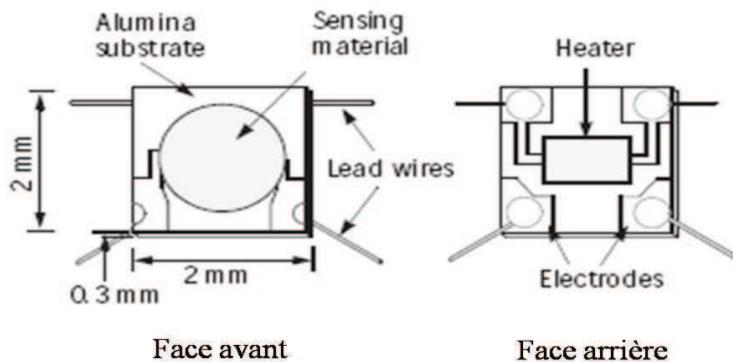


Figure.8 : Plateforme sur substrat : structure de la série SP de la société FIS Inc. [28]

De façon générale, nous pouvons dire que les plateformes sur substrat développées aussi bien industriellement qu'en laboratoire nécessitent une puissance de consommation de plusieurs centaines mW pour un fonctionnement optimal (dès 300°C). Mais cette consommation peut être améliorée par la réalisation d'une structure multicouche avec des matériaux spécifiques. C'est notamment le cas du capteur CO à base de SnO<sub>2</sub> réalisé récemment par la société Figaro [23] et qui est constitué d'un substrat en alumine, d'un heater (en RuO<sub>2</sub>) isolé thermiquement de l'alumine par du verre ; les électrodes sont en or. La puissance de consommation du heater est en moyenne de 14mW (température < 100°C) et permet de détecter du CO (alarmes domestiques). Cette faible consommation est généralement associée à un fonctionnement en mode pulsé.

## *b. Plateformes sur membrane*

Construit sur le même principe que les plateformes précédentes, la plateforme sur membrane à pour principal but de réduire la puissance consommation par une isolation thermique. Cet objectif est favorisé par le développement de la microélectronique qui permet la miniaturisation et l'intégration de dispositifs. Elle est basée sur la technologie silicium et comporte de façon générale, un substrat en silicium sur lequel repose successivement une membrane, l'élément chauffant et les connexions électriques. Dans cette section, nous citerons d'abord les différentes structures existantes ; ensuite nous synthétiserons les techniques de réalisations ainsi que les matériaux utilisés.

### **(1). Les différentes structures existantes**

La plupart des structures comporte généralement, un substrat en silicium (Si), une membrane, le heater et les électrodes de mesure. Ces éléments étant sur une face du substrat, l'on peut comprendre l'importance d'isoler électriquement les électrodes et le heater.

Deux principaux types d'architectures sont à distinguer :

❖ **les structures dites fermées** [39,40] présentées sur la Figure.8. Elles consistent en une ouverture de la face arrière du substrat afin de libérer la membrane qui est au-dessus. L'homogénéité de cette distribution de la température sur la surface active peut être améliorée en laissant pendant la gravure un îlot en silicium sous la zone active comme référencé à la Figure.8b. Cependant, cette deuxième structure ne favorise pas une réduction de la consommation. En effet, des travaux effectués en laboratoire [39] utilisant les paramètres du

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

tableau 3 (les deux plateformes ont les mêmes dimensions ; la seule différence étant la présence ou non d'îlot) ont montrés qu'à une température de fonctionnement de 300°C, la puissance consommée par la plateforme sans îlot est d'environ 75mW tandis que celle de la plateforme avec îlot est environ 45% plus élevée. En considérant l'homogénéité de la température pour ces mêmes structures, nous pouvons voir un profil de la température beaucoup plus lisse avec la structure avec îlot (figure.9).

Tableau 3 : Paramètres pour la réalisation d'une plateforme fermée [39]

Paramètres de la structure	Dimensions
Surface de la membrane (mm <sup>2</sup> )	1,5*1,5
Surface de la zone active (μm <sup>2</sup> )	750*750
Surface de l'îlot (μm <sup>2</sup> )	800*800
Epaisseur de la membrane (μm)	1
Géométrie du heater en Pt	Simple méandre
Epaisseur du heater en Pt (μm)	0,25

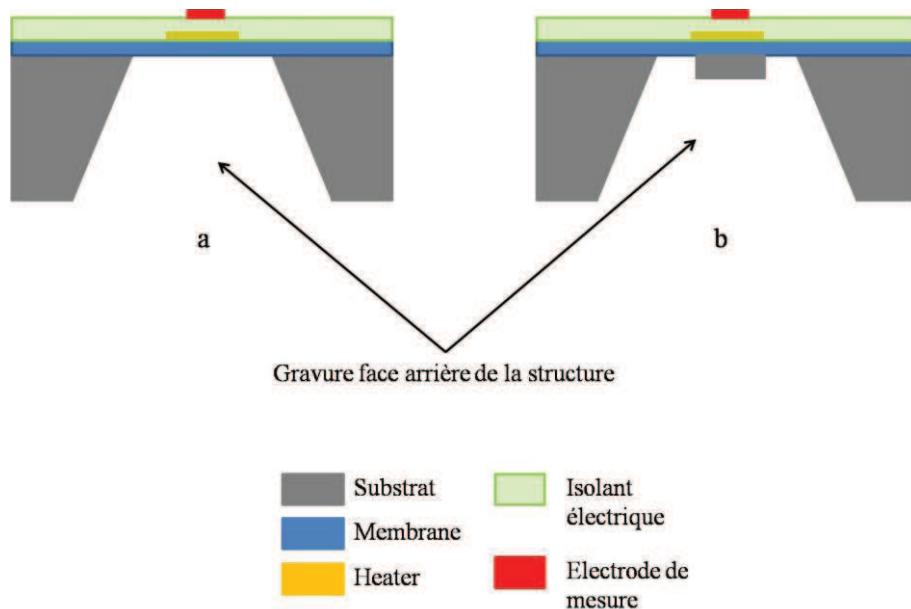


Figure.8 : Plateforme fermée : a) sans îlot de silicium b) avec îlot de silicium [39]

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

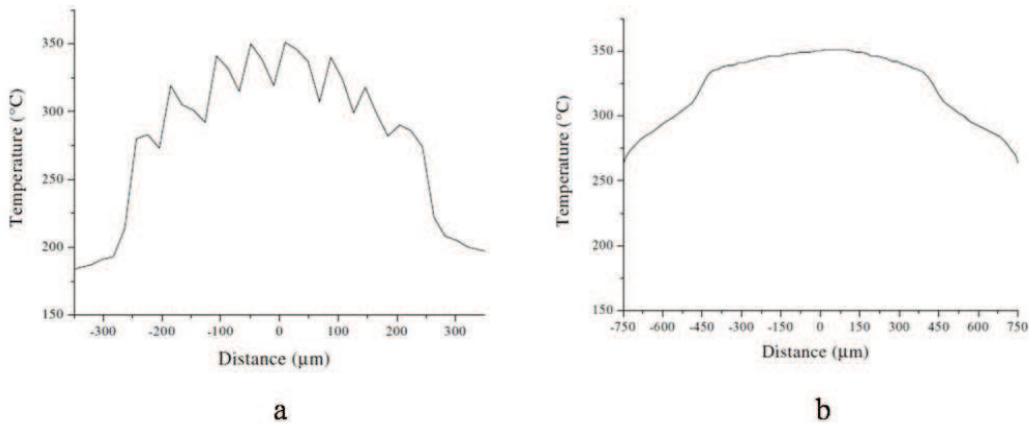


Figure.9 : Profil de la température pour les 2 types de plateformes fermée : a) sans îlot de silicium b) avec îlot de silicium [39]

Les images de la Figure.10 illustrent très bien cette homogénéisation de la température en présence d'îlot sous la membrane. Les plateformes ont été développées par le CNM (Centre National de Microélectronique à Barcelone) [41].

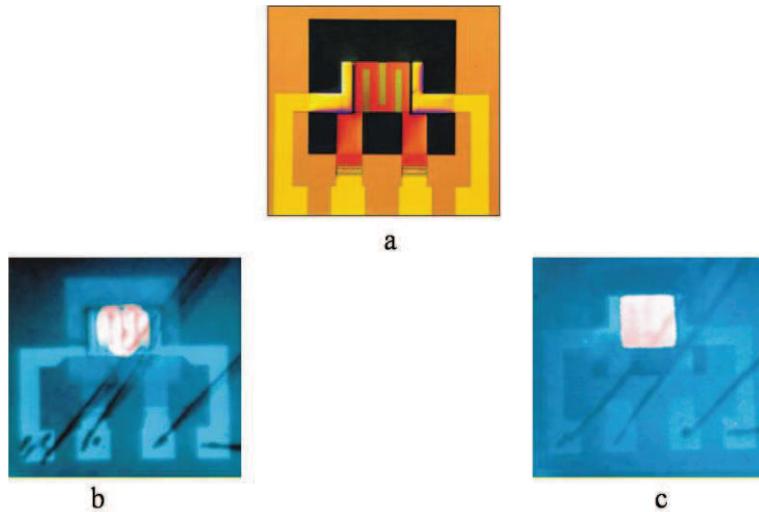


Figure.10 : Homogénéité thermique sur une plateforme fermée sur membrane développée par le CNM a) avec îlot de silicium non alimentée en tension, b) sans îlot de Si, c) avec îlot de Si [41]

Les capteurs disponibles en industrie ont une structure comparable à celle de la Figure.8a (sans îlot). Parmi les réalisations qui sont à ce jour commercialisées, nous pouvons citer les capteurs MICS sensors de la société E2V Sensors [42]. Une photo type de ces plateformes est illustrée à la Figure.11a. Ces dispositifs basés sur la technologie Si, dispose d'un heater en polysilicium. La membrane est libérée sans îlot. Ils nécessitent une puissance de consommation en moyenne de 76mW pour atteindre une température d'environ 340°C.

Un autre exemple de plateformes disponible sur le marché est celui de la société Microsens [43]. La plateforme (Figure.11b) également basé sur la technologie Si utilise une membrane en  $\text{SiN}_x$  et un heater en Pt. La puissance typique de consommation du heater est de l'ordre de 50mW pour 400°C en fonctionnement continu.

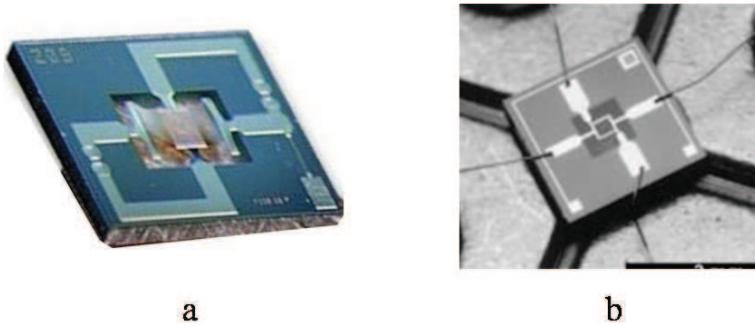


Figure.11 : 2 exemples de plateformes fermées commerciales : a) E2V Sensors b) Microsens [42]

En ce qui concerne les dispositifs développés en laboratoire, le développement de nouveaux matériaux favorise la réalisation de plateformes fermées. Nous pouvons citer par exemple celle illustrée sur la Figure.12 [32]. Cette structure favorise une puissance de consommation de 66mW pour une température maximale de 325°C.

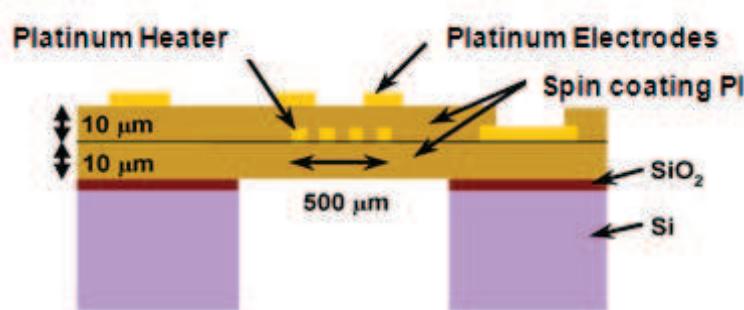


Figure.12 : Un exemple de plateforme fermée avec une membrane en polyimide [32]

❖ **les structures suspendues** [44-46] compatibles à la technologie CMOS, présentent quant à elles une libération de la structure par la face avant du substrat. La membrane est alors réduite à une petite surface active suspendue au substrat par des bras de suspension (ou suspension beams) comme le montre l'exemple à la Figure.13. Elle est généralement préférée à la structure fermée car elle procure moins de pertes thermiques et donc par conséquent une consommation en puissance minimisées [44,45]. Un autre avantage de cette plateforme réside dans sa fabrication [46] (rapidité et coût). En effet, la réalisation de la structure suspendue s'effectue uniquement par une gravure de la face avant du dispositif (utilisation d'aligneurs de masques : voir détail dans le chapitre Technologie). Ainsi l'ensemble des procédés de fabrication se déroule sur la face avant, les alignements de masque se font sur une face contrairement aux plateformes fermées (alignement double face). Il faut savoir que tous les aligneurs ne disposent pas du système d'alignement double face beaucoup plus onéreux.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

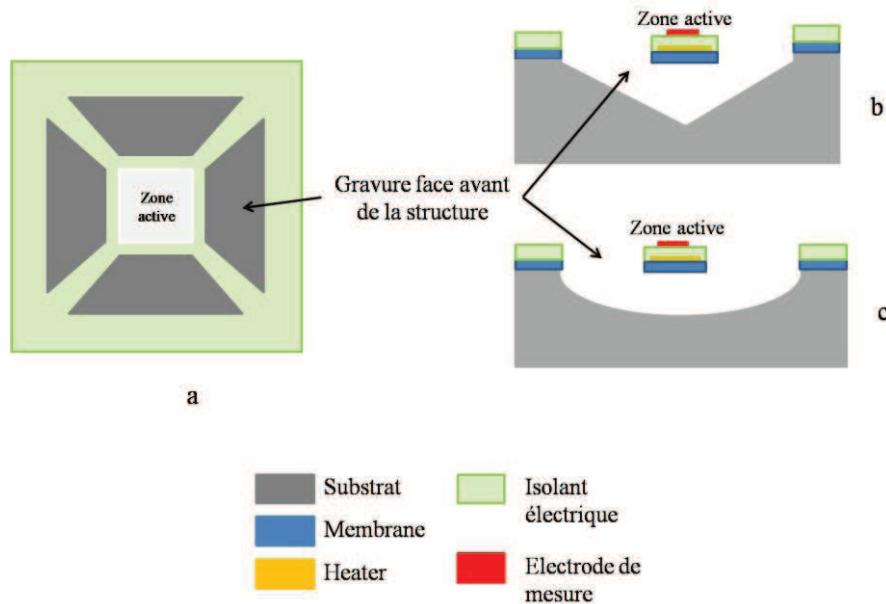
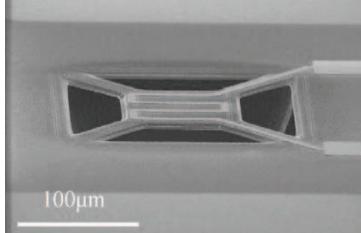
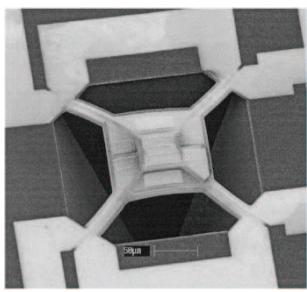


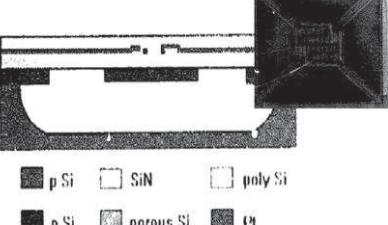
Figure.13 : Plateforme suspendue a) vue face avant ; b et c deux exemples de gravure

Comme nous l'avons signalé, la plateforme suspendue est de plus en plus développée en laboratoire pour son intéressante performance électrothermique. Le tableau 4 énumère quelques exemples de dispositifs réalisés. Comme nous pouvons le voir, il est possible d'atteindre de très hautes températures pour une puissance de consommation assez basse suivant les matériaux et designs employés.

Tableau 4 : Quelques exemples de plateformes suspendues

Plateformes suspendues	Matériaux et performances	Réf.
	Structure suspendue par 4 bras de suspension <ul style="list-style-type: none"> <li>Substrat Si</li> <li>Membrane Si poreux 4μm + SiO<sub>2</sub> TEOS</li> <li>Heater Ti/Pt ou polysilicium</li> </ul> Environ 15mW pour atteindre 300°C	[45]
	Structure suspendue par 4 bras de suspension <ul style="list-style-type: none"> <li>Substrat Si</li> <li>Membrane SiO<sub>2</sub> thermique</li> <li>Heater polysilicium</li> <li>Double couche de SiO<sub>2</sub> LPCVD (isolation électrique)</li> <li>Electrodes de mesure multicouches (Titane-Tungstène-Or)</li> </ul> Environ 12mW nécessaire pour atteindre 300°C	[47]

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

 <p>Scanning electron micrograph (SEM) of a suspended silicon structure. The structure is a square with four support arms, with a central cavity. A legend below the image identifies the layers: p Si, SiN, poly Si, n Si, porous Si, and Pt.</p>	<p>Structure suspendue par 4 bras de suspension en nitre de silicium</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrat Si</li> <li>• Membrane Si poreux</li> <li>• Heater polysilicium avec contacts en Ti/Pt</li> <li>• Isolation électrique <math>\text{SiN}_x</math> LPCVD</li> <li>• Electrodes de mesure en Ti/Pt</li> </ul> <p>Environ 15mW nécessaire pour atteindre 200°C</p> <p>[48]</p>
 <p>Scanning electron micrograph (SEM) of a suspended silicon structure. The structure is a square with four support arms, with a central cavity. A legend below the image identifies the layers: p Si, SiN, poly Si, n Si, porous Si, and Pt.</p>	<p>Structure suspendue par 4 bras de suspension en nitre de silicium</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrat Si</li> <li>• Heater polysilicium incorporé dans du <math>\text{SiO}_2</math></li> <li>• Plaque métallique pour conduire la chaleur</li> <li>• Electrodes de mesure Pt</li> </ul> <p>Environ 15mW nécessaire pour atteindre 200°C</p> <p>[49]</p>

Malgré ces performances thermiques intéressantes, nous pouvons être perplexes quant à la stabilité mécanique du dispositif à haute température surtout si l'on travaille à températures variables (mode pulsé) et si l'on doit intégrer des matériaux fortement contraints tel que le platine en plus des diverses couches qu'intègre la plateforme (membrane, l'élément chauffant, les connexions électriques et couche sensible). On peut donc supposer une stabilité limité de la plateforme à long terme ; ce qui peut avoir une conséquence néfaste sur la couche sensible (des fissures dans la couche et pire son décollement).

Dans la recherche d'une amélioration des performances thermoélectriques de ces plateformes, de récents travaux étudient une combinaison des deux structures et avec divers matériaux. Elles sont à base d'arséniure de gallium GaAs (226°C pour environ 12mW) [38], de carbure de silicium SiC (200°C pour environ 15mW pour une largeur des bras de suspension de 20 $\mu\text{m}$ ) [50], de Si (200°C pour moins de 20mW) [51] ; [51] montre notamment une fragilité de ce type de plateforme avec une contrainte considérable au niveau des bras supports, avec un rendement de fabrication faible. Ceci va dans le sens de nos propos concernant la stabilité des plateformes suspendues.

Un autre type de plateforme suspendue est présenté dans [52]. Elle n'est pas basée sur une gravure de la face avant de la structure mais sur une suspension de la plateforme à l'aide des fils de soudure au boîtier comme présenté à la Figure.14. Il s'agit d'une plateforme sur substrat. Afin de minimiser les pertes thermiques et réduire la puissance de consommation élevée observable avec les structures sur substrat, Shim et son équipe [52] propose une diminution du substrat de Si de 400 $\mu\text{m}$  à 150 $\mu\text{m}$ . Ce qui permet d'atteindre 400°C pour 100mW tout en conservant une bonne stabilité mécanique. L'on peut malgré cela émettre des réserves quant à la tenue mécanique de ce dispositif (possible cassure des fils de soudure due au poids du capteur).

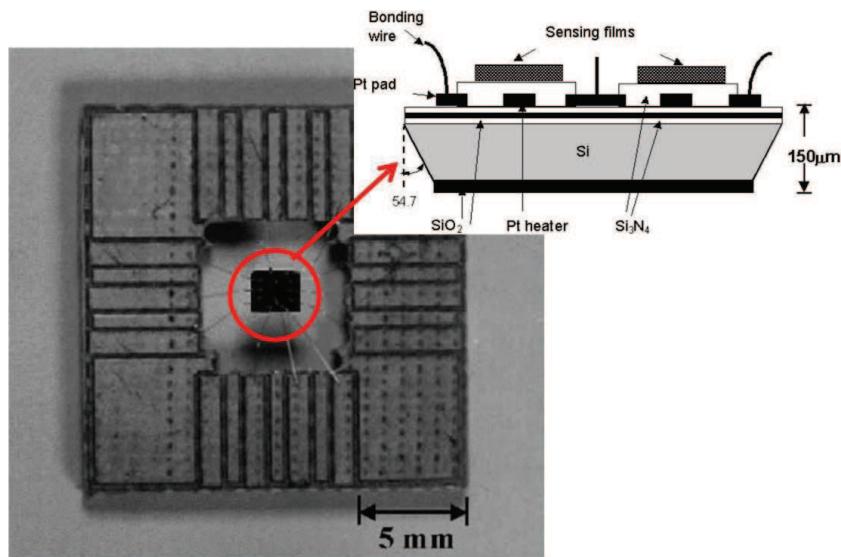


Figure.14 : Plateforme sur substrat suspendue [52]

## (2). Technologie de réalisation des plateformes

Ainsi d'après les quelques exemples cités plus hauts et de façon générale, ces plateformes sont composés de 4 parties essentielles basées sur le choix des matériaux et les principaux procédés technologiques.

### (a). Le substrat : Réalisation des ouvertures ou techniques de gravure

Le substrat est le support sur lequel sera réalisée la structure. Même si la plupart des dispositifs ont un substrat en Si, nous pouvons trouver dans la littérature des substrats de SiC [50] ou de GaAs [38].

Pour le micro-usinage du substrat, nous pouvons distinguer deux types de gravure. Nous avons la gravure humide qui consiste à immerger le substrat dans une solution qui va attaquer chimiquement la surface du wafer non-protégée. L'autre type de gravure est la gravure sèche ou plasma (gravure ionique réactive RIE et SRIE (S : sélective), gravure réactive profonde DRIE). Cette dernière est une technique de gravure dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique. Le tableau 5 énumère les particularités de ces gravures.

Tableau 5 : Comparaison des deux types de gravures employées pour la réalisation des plateformes

Paramètres	Gravure Humide	Gravure sèche
Sélectivité	Chimiquement élevée	Chimiquement et physiquement élevée
Coût de la gravure	Faible	Élevée (équipements et processus complexes)
Anisotropie	Faible	Potentiellement très anisotrope
Contrôle	Difficile	Très bien maîtrisé
Technologie submicronique	Difficile	Aisée

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

Contamination	Facile (adhérence du masque,...)	Très faible
Durée de gravure	Importante	Faible

Même si la gravure humide a été pendant longtemps très utilisée pour réaliser ces plateformes sur membrane [44, 46, 51], la gravure sèche est aussi utilisée [38]. Ces deux techniques sont donc applicables à chacune des architectures de plateformes. Il convient d'ajouter que les parties non gravées sont protégées par des résines, oxydes,...lors de la photolithographie.

❖ Les profils de micro-usinage du silicium de la plateforme fermée suivant la gravure humide et la gravure sèche (DRIE) sont schématiquement présentés sur la Figure.13. Nous pouvons voir que le profil de la gravure humide présente des murs en pentes favorisés par l'utilisation de solutions de gravure anisotropiques telles que le KOH (Hydroxyde de potassium ou le TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium). Contrairement à la gravure humide, la gravure DRIE donne des flancs droits. Ceci est un avantage très intéressant car ce profil droit favorise une réduction de la taille de la plateforme et cela devrait permettre d'augmenter le nombre de structure sur le wafer [44]. Par ailleurs, un autre inconvénient de la gravure humide est que le taux de dispositifs fabriqués peut être compromis durant la gravure en cas de cassure d'une membrane. Pour conclure, en dehors du coût de la gravure DRIE et au vue des avantages qu'elle présente, nous pouvons dire qu'elle constitue une alternative à la gravure humide. Cependant, elle nécessite un très bon contrôle du procédé pour minimiser les défauts de gravure (homogénéité de gravure sur l'ensemble du wafer).

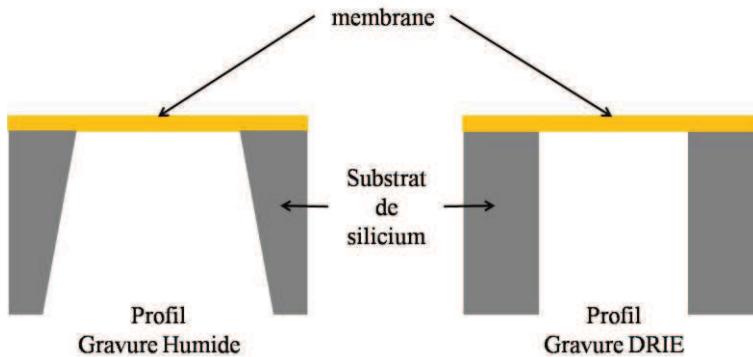


Figure.13 : Plateforme fermée : profils de gravure

❖ La réalisation des plateformes suspendues commence par le micro-usinage de la surface en suspension soit par une gravure sèche, soit une gravure humide afin d'exposer le substrat. Une cavité est ensuite ouverte dans le substrat par gravure (sèche ou humide). La Figure.14 présente trois exemples de plateformes suspendues avec différentes formes de cavité. La plateforme de la Figure.14.a avec une cavité en trapèze (profil de gravure en pente) a été réalisée par une gravure complètement humide en utilisant des solutions anisotropiques citées précédemment [46]. Sur la Figure.14.b, la gravure du substrat se fait de manière sèche et isotropique [53]. L'on obtient une cavité avec des flancs droits. La troisième structure (Figure.14.c) est réalisée en effectuant la gravure (sèche ou humide) d'une couche sacrificielle (par exemple le silicium poreux ou couche d'oxyde) enterrée sous la membrane [54].

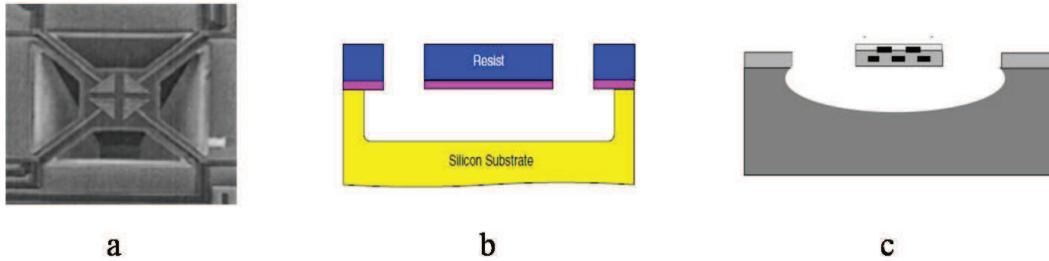


Figure.14 : Exemples de trois profils de gravure

### **(b). La membrane**

La membrane constitue l'un des éléments les plus importants du capteur en termes de performance électrothermique. Elle sert de support au capteur avec de bonnes propriétés thermomécaniques et plus important permet de limiter les pertes thermiques par conduction. Elle constitue une isolation thermique entre la partie chaude du capteur (zone active où est déposée la couche sensible) et la partie froide (le silicium). Ce rôle d'isolation thermique nécessite une épaisseur minimale alors que la fonction de support mécanique tend à imposer une épaisseur maximale. Ces deux nécessités opposées constituent toute la problématique dans la réalisation technologique des membranes.

Ils existent dans la littérature une profusion de membranes développées dans le cadre de la recherche. Cette diversité provient de l'utilisation de divers matériaux et aussi au développement de nouvelles techniques afin d'en améliorer les performances.

#### Matériaux utilisés et leurs réalisations

Nous avons regroupé les matériaux utilisés en trois groupes qui sont :

❖ Les **membranes en silicium dopée** qui constituent les premières membranes développées pour les capteurs de gaz intégrés sur silicium (exemple des premiers capteurs Microsens et de Motorola). La réalisation de cette membrane s'effectue en dopant fortement la face avant au bore par implantation/diffusion. Ces membranes ont une épaisseur comprise entre 2 et 3 $\mu$ m. La couche dopée sert de couche d'arrêt pendant le micro-usinage du substrat (gravure humide anisotrope). Une couche d'oxyde ou de nitrure de silicium est déposée sur la face arrière et sert de masque.

Ces membranes en silicium présentent des inconvénients en termes de fiabilités mécanique et thermique. En effet des études de ces capteurs ont montré une mauvaise tenue mécanique des membranes au cours de leur fabrication et aussi pendant leur fonctionnement avec une épaisseur inférieure à 2 $\mu$ m. En outre si nous prenons le cas du capteur Microsens disposant de ce type de membrane d'épaisseur 2,4 $\mu$ m, S. Astié [55] a mis en évidence une puissance de consommation de 180mW pour une température maximum de 180°C. Pour la plateforme du capteur Motorola, nous observons une consommation électrique de 200mW pour atteindre la température maximum de 450°C. Il a été montré dans [55] que ces fortes puissances de consommation sont associées à des pertes thermiques par conduction.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

❖ **Les membranes diélectriques** sont les plus utilisées aujourd’hui dans la mesure où elles favorisent l’isolation thermique et donc une réduction de la consommation électrique du capteur. Les diélectriques ont l’avantage d’être de bons isolants thermiques contrairement au Si. Les matériaux les plus utilisés sont l’oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) et le nitre de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et ont fait l’objet de nombreuses recherches [56-61]. Elles sont réalisées suivant diverses méthodes de dépôts. La plupart des dépôts permettent de réaliser des couches minces. Nous pouvons citer comme méthodes de dépôt, les dépôts en phase vapeur (CVD) tels que le PECVD (PE : Plasma Enhanced) [55, 58], le LPCVD (LP : Low Pressure) [56, 58, 59], ou encore l’APCVD (AP : Atmospheric Pressure) [60], le dépôt par oxydation thermique [57, 59, 61]... En plus, les techniques de micro-usinage sont les mêmes que pour les membranes silicium dopé. Ils sont toutefois plus facilités du fait de leur faible vitesse d’attaque, qui en fait d’excellentes couches d’arrêt, comparé au silicium.

Des recherches [58] ont montré que SiO<sub>2</sub> déposée par oxydation thermique présente une tenue mécanique plus faible que le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposé par LPCVD même si sa conductivité thermique est plus faible (1,4 W/m.K pour l’oxyde de silicium et 20 W/m.K pour le nitre). Cette mauvaise tenue mécanique serait due aux contraintes résiduelles élevées du matériau. Il est à noté également que la technique de dépôt du matériau peut améliorer la tenue mécanique de la membrane. Les contraintes résiduelles selon [58] sont de -225MPa pour SiO<sub>2</sub> déposé par PECVD contre -190MPa pour le SiO<sub>2</sub> réalisée par oxydation thermique.

Afin de contrôler la contrainte de la membrane pour une bonne tenue mécanique, une solution très bien étudiée au LAAS consiste à une combinaison de ces deux matériaux en bicouche (oxyde/nitre) ou tri-couche (oxyde/nitre/oxyde). La formule ci-dessous permet d’en fixer les paramètres de dépôt.

$$\sigma_r = \frac{\sum \sigma_i^* e_i}{\sum e_i} \quad \text{Equation 2}$$

Avec  $\sigma_r$  : contrainte résiduelle totale

$\sigma_i$  : contrainte résiduelle de la couche  $i$  ( $i$  = oxyde ou nitre)

$e_i$  : épaisseur de la couche  $i$

Ces études [54, 57] ont fait ressortir qu’une membrane de type SiO<sub>2</sub> (épaisseur 1,4μm) / SiN<sub>X</sub> (épaisseur à 0,6μm) avec  $X=1,2$  présente une bonne tenue mécanique et une contrainte résiduelle résultante proche de zéro ( $< 100\text{MPa}$ ). Le SiO<sub>2</sub> est déposé par oxydation thermique et le SiN<sub>X</sub> par LPCVD. Par ailleurs, les travaux de Chalabi [54] sur cette membrane, mettent en évidence une puissance de consommation inférieure à 100mW pour un fonctionnement optimum de la plateforme. Ce qui est très intéressant pour des applications portables.

Récemment, le LAAS a mis au point une nouvelle membrane faible contrainte, le SiO<sub>X</sub>N<sub>Y</sub> afin de remplacer la bicouche SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>X</sub>. Ce matériau présente l’avantage d’être réalisé par LPCVD en une seule étape (monocouche) avec une contrainte résiduelle compressive de l’ordre de 50MPa et une conductivité thermique relativement faible ( $5\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

## ❖ Autres membranes

Toujours dans l'optique d'améliorer les performances des plateformes chauffantes, d'autres membranes utilisant des matériaux sont employées. Généralement, ces matériaux sont choisis pour leur capacité d'atteindre des températures très élevées avec de faibles puissances électriques.

Nous avons notamment le silicium poreux (PS) qui est de plus en plus utilisé dans les applications capteurs de gaz [45, 48, 54, 62]. Ce matériau est connu pour être un excellent isolant thermique (conductivité thermique extrêmement basse entre 0.1 et  $2\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [63]) et une alternative au  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En effet, d'après [45] et les travaux de Maccagnani [62] sur des plateformes fermées, les propriétés thermo-isolantes de ces plateformes ayant une membrane de silicium poreux d'épaisseur  $20\mu\text{m}$  sont similaires à celles d'une structure avec une membrane de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  d'épaisseur  $0,2\mu\text{m}$  (100 plus petite). Ainsi, il est donc possible de réaliser des dispositifs avec du PS en couche épaisse tout ayant une excellente isolation thermique.

Le PS est généralement fabriqué par anodisation électrochimique qui permet d'obtenir des couches épaisses. Cette méthode est très bien décrite dans [45, 62]. Il est aussi compatible aux techniques de gravure. En outre, la compatibilité de ce matériau avec la technologie CMOS en fait un excellent candidat pour les plateformes suspendues [45, 62] en favorisant une diminution notable de la puissance consommée et une réduction de l'épaisseur de membrane. Des simulations effectuées sur une structure suspendue [62] montrent que pour une température de  $450^\circ\text{C}$ , la puissance consommée diminue de plus de 50% en passant d'une membrane de  $35\mu\text{m}$  (avec une puissance consommée 120mW) à une membrane de  $5\mu\text{m}$ . Avec [45], une membrane d'épaisseur de  $4\mu\text{m}$  fournit une température atteinte de  $500^\circ\text{C}$  pour une puissance inférieure à 30mW. Afin d'assurer une passivation de la membrane, le PS peut subir une oxydation (OPS) ou une nitruration (NPS). L'inconvénient avec l'OPS est qu'il faut faire face à des contraintes qui vont induire un gonflement de la membrane pendant l'étape d'oxydation [62]. Ce qui n'est pas idéal pour la suite de la réalisation technologique de la plateforme (risque de rupture de la membrane). Avec le NPS, le gonflement de la membrane durant le procédé d'oxydation est réduit par la formation d'une légère couche d'oxynitride stabilisant la membrane sans introduire d'importantes contraintes comme l'OPS.

Un autre matériau utilisé est le carbure de silicium SiC [64-67]. Ce matériau possède d'excellentes propriétés chimiques (résistant chimique) et thermiques. Ces exceptionnelles propriétés s'avèrent intéressantes pour un fonctionnement dans des environnements sévères (où les composants électroniques traditionnels à base de silicium ne peuvent être utilisés).

Cette membrane permet d'atteindre des températures très élevées (jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ ). Le SiC peut être obtenu par les techniques par voie chimique en phase vapeur telles que le PECVD [64] ou le LPCVD [63]. Il peut subir aussi bien une gravure sèche qu'une gravure humide [47, 65, 66]. Les travaux de Solzbacher [67] sur une plateforme sur membrane (d'épaisseur  $1\mu\text{m}$ ) suspendue associée à un heater à base de diborure d'hafnium ( $\text{HfB}_2$ ) fournissent une température de  $250^\circ\text{C}$  pour 20mW. Outre son coût très élevé, ses excellentes propriétés chimiques peuvent aussi être un point négatif pouvant induire une difficulté du SiC à être gravé [65]. Il faut également noter la haute conductivité thermique du SiC de l'ordre de 490W/m.K.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

D'autres matériaux à base de gallium ont été récemment utilisés comme membrane (arséniure de gallium GaAs, nitre de gallium GaN) [38, 68] pour la réalisation de plateformes chauffantes. Dans [38], Lalinsky utilise le GaAs pour réaliser des plateformes suspendues. La structure permet d'atteindre des températures élevées pour de faibles puissances de consommation (environ 380°C pour moins de 20mW). Avec GaN [68], les travaux de simulation effectués fournissent une température beaucoup plus basse d'environ 127°C pour 20mW. Ceci peut être un effet de la conductivité thermique élevée du GaN de 130W/m.K comparée à celle du GaAs (55W/m.K). Comme nous pouvons le voir, ces matériaux sont moins bon isolant thermique que les diélectriques  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Par ailleurs, il ne faut pas négliger les contraintes résiduelles induites par les métallisations et les bras de suspension [68].

Nous avons cité précédemment, la membrane en **polyimide** de D. Briand [32]. L'application de ce matériau dans les capteurs de gaz en a pour but de l'utiliser comme possible remplaçant des membranes diélectriques. Le polyimide [69] utilisé dans ces dispositifs présente une conductivité très basse (0,15W/m.K) comparé au  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  réduisant ainsi les pertes thermiques. Par ailleurs, le polyimide présente des propriétés mécaniques très intéressantes puisqu'il est naturellement robuste contrairement  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ainsi, l'on n'est pas limité en épaisseur puisque la membrane peut atteindre les 10 $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce matériau peut être déposé par spin coating [70, 71]. L'inconvénient principal de ce matériau est comme nous l'avons dit précédemment, sa limitation en température (inférieure à 400°C) liée à sa température de transition vitreuse.

Ainsi, au vue des caractéristiques des membranes précitées, il ressort que pour des applications hautes températures (supérieures à 500°C), les membranes diélectriques notamment la combinaison  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  exhibe un meilleur compromis entre isolation thermique et stabilité mécanique.

## *(c). Le heater*

L'élément chauffant ou heater a pour but de porter la couche sensible à sa température de fonctionnement afin d'en améliorer les mécanismes d'adsorption/désorption des gaz. Il se situe sous la couche sensible et généralement séparé de celle-ci par une couche d'oxyde. Cette isolation permet d'éviter les dysfonctionnements du capteur inhérent de courts-circuits. Comme les oxydes métalliques fonctionnement généralement à hautes température, il est primordial d'utiliser des matériaux ayant une tenue en température élevée. C. Alépée a d'ailleurs effectué de nombreux travaux sur le choix de matériaux pour des applications haute température [72]. Outre le choix d'un matériau stable à haute température, il est très important d'en maintenir une bonne homogénéité sur la surface active. Cette homogénéité H est définie dans [55] suivant la formule de l'Equation 3 :

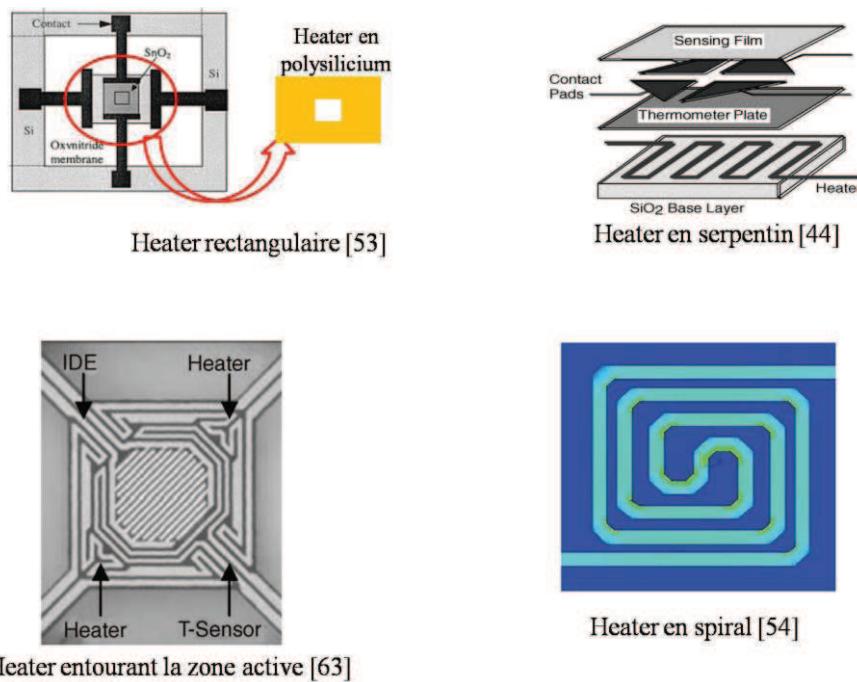
$$H = \frac{S_{T_{\max}-40}}{S_{\text{Totale}}} * 100 \quad \text{Equation 3}$$

Où  $S_{T_{\max}-40}$  représente la surface de la zone active où la température est supérieure à la température maximale de la zone moins 40°C.  $S_{\text{Totale}}$  correspond à la surface de la zone active.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

Une mauvaise homogénéité peut induire des interférences dans la détection des gaz (détection de gaz autre que ceux voulus) ; ce qui pourrait entraîner une mauvaise interprétation des résultats (Voir Influence de la température sur la détection dans la partie B). L'optimisation de la géométrie peut favoriser cette homogénéité. Nous ne décrirons ici que les heaters métalliques mais l'on peut aussi trouver dans la littérature, des structures de type MOSFET. Nous pouvons citer entre autres les travaux de F. Udrea [73] et de D. Briand [74] basés sur la technologie SOI. S'ils nécessitent une puissance de consommation très basse (de l'ordre de quelques mW), ces dispositifs fonctionnent dans la limite de 350°C et présentent des instabilités pour un fonctionnement à des températures plus élevées ; ces instabilités sont liées aux effets bipolaires parasites des MOSFET et à un control délicat de la grille.

Concernant les heaters métalliques, si les géométries en serpentin sont très répandues, de nombreuses études déjà réalisées [39, 55, 56] et d'autres en cours (que nous verrons plus loin) sur la forme géométrique des heaters ont pour but d'améliorer leur performance. La Figure.15 présente quelques réalisations avec des géométries variées. Les travaux de H. Chalabi [56] ont montré que si la puissance électrique est minimisée avec la forme en serpentin du heater en Pt (moins de 70mW), ce design n'est pas adapté à une homogénéité optimale de la température puisque inférieure à 40%. Cependant, la forme en spirale constitue un meilleur compromis entre homogénéité (supérieure à 60%) et puissance consommée (inférieure à 100mW).



## Matériaux

Deux types de matériaux sont utilisés : le silicium dopé et des matériaux métalliques

- ❖ Dans la famille des matériaux en silicium dopé, le **polysilicium** est le plus utilisé [41, 42, 77] ; la plupart des capteurs du marché dispose d'un heater composé de ce matériau. Il est

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

facile à intégrer (LPCVD). Les plateformes à base de polysilicium peuvent fonctionner jusqu'à 450°C avec une excellente homogénéité. Ce matériau permet une utilisation du capteur à faible puissance (inférieure à 100mW). Cependant, des études antérieures ont fait ressortir un problème de reproductibilité de ces capteurs. En effet, un des problèmes majeurs de ce heater est sa dérive irréversible à moyen et long terme (y compris aux températures nominales) qui s'accentue aux fortes températures entraînant une diminution des performances absolues de détection du capteur [56].

❖ Afin de remédier à ces problèmes de dérive qui nuisent au bon fonctionnement du capteur, d'autres **matériaux métalliques** notamment tels que le molybdène, le nitre de titane (TiN), le tungstène (W), le platine (Pt) ou une combinaison de ces matériaux, peuvent être employés. Le platine est de plus en plus utilisé dans le domaine de la recherche comme dans l'industrie. Il est connu pour son comportement stable en température ; cet avantage fait du heater en platine une alternative intéressante au heater en polysilicium. La résistance chauffante en platine est réalisée par évaporation ou par pulvérisation et nécessite une couche facilitant son adhésion sur les matériaux isolants utilisés pour la membrane et l'isolation ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_x$ ,...). Certains métaux tels que le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le titane (Ti), le tantale (Ta) ou encore le tungstène (W) adhèrent très bien sur le Pt et le nitre.

Le Cr et l'Al ne sont pas adaptés au-delà de 400°C [72] ; ceci s'explique par le fait que le Cr diffuse très fortement dans le Pt dès 400°C modifiant ainsi la résistivité du Pt ; quant à l'Al son point de fusion est relativement basse (658°C) ;

Dans le cas du Ti [43, 45, 48], c'est le matériau le plus souvent utilisé comme couche d'adhésion du Pt sur les diélectriques ; et ce même s'il présente des limites surtout si l'on travaille à des températures supérieure à 550°C (diffusion dans le Pt et introduction de stress dans le Pt) [72].

Le Ta (tantale) qui diffuse moins dans le Pt peut être considéré comme une alternative au Ti [65] pour un fonctionnement au-delà de 550°C.

## *(d). L'isolation électrique du heater*

L'isolation électrique du heater est nécessaire pour un fonctionnement optimum de la plateforme. En effet, si nous prenons un heater en Pt, elle permet d'éviter toute réaction des gaz à détecer avec le Pt et ainsi catalyser des réactions indésirables. Un autre intérêt de la passivation est l'encapsulation de heater. Ce qui permet de réduire les diffusions de surface et d'assurer une stabilité du heater à haute température.

De nombreux matériaux sont utilisés pour assurer l'isolation électrique du heater. Ils doivent avoir de bonnes propriétés thermiques (pour maintenir une bonne homogénéité de la température sur la zone active) et mécaniques (pour éviter d'introduire des contraintes trop importantes) notamment le  $\text{SiO}_2$  [45] et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (ou autre stoechiométrie) [48]. Des polyimides peuvent aussi être utilisés [32].

## *(e). Les connexions électriques*

Les connexions électriques sont réalisées pour assurer d'une part l'alimentation du heater et d'autre part la mesure des variations de conductivité de la couche sensible. Ces connexions

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

subissent des températures allant de la température ambiante à la température maximale de fonctionnement du capteur. Elles doivent par conséquent être de bons conducteurs, rester stables quelle que soit la température pour ne pas limiter la durée de vie du capteur. Les matériaux employés sont des métaux tels que l'aluminium, l'or, le chrome, le platine ou des associations de ces matériaux. Le platine est couramment utilisé car comme nous l'avons déjà dit, ce matériau possède d'excellentes propriétés électriques et une stabilité à haute température.

La stabilité des connexions est d'autant plus importante pour les électrodes de mesure qu'elles ont une influence sur la mesure. Elles assurent le transfert de charges entre la couche sensible et le circuit qui récupère le signal. Comme nous l'avons dit plus haut, elles doivent éviter tout phénomène de diffusion dans la couche sensible qui pourraient soit améliorer les performances du capteur soit les diminuer. Par ailleurs, la géométrie des électrodes a aussi son importance car elle a une influence sur la sensibilité et sélectivité du capteur, puisqu'elle détermine la circulation du courant dans le matériau [46, 76]. Sur la Figure.16, nous avons quelques exemples d'électrodes.

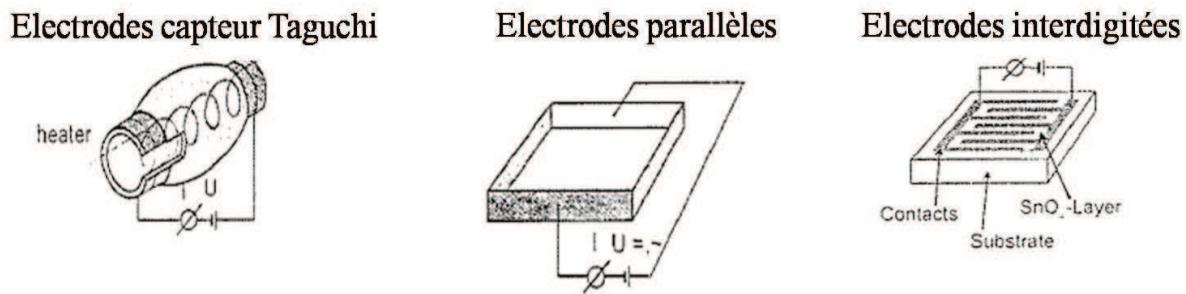


Figure.16 : 3 exemples d'électrodes [77]

Après un rappel non exhaustif des types de capteurs existants, nous avons porté notre attention sur les capteurs MOX à base d'oxyde métallique et dont le principe est basé sur une variation de la résistance de l'oxyde. Ces capteurs MOX sont peu coûteux, robustes avec une excellente sensibilité aux gaz. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons effectué un rappel de la plupart des systèmes de chauffage et de mesure (une part importante de ces capteurs) développés et/ou commercialisés à ce jour. Nous avons des systèmes disposant d'un filament en guise d'élément chauffant, tels que le système filaire encore commercialisé par des sociétés comme Innovatsensor, New Cosmos Electric Company...

Nous avons aussi des systèmes de type plateforme de 2 types :

- ❖ Les plateformes sur substrat robustes mais ont de façon générale une puissance de consommation très élevés de plusieurs centaines de mW. Ce type de plateforme est présent dans le commerce (exemple des plateformes sur substrat de la société Figaro et FIS Inc.).
- ❖ Les plateformes sur membrane qui ont un avantage sur les plateformes sur substrat en termes de consommation. Nous pouvons distinguer 2 types de structures : les plateformes sur membrane suspendue qui ont un avantage d'un point de vue thermique mais sont fragiles en comparaison aux plateformes sur membrane fermée. Ces dernières constituent un bon compromis entre l'aspect thermique et l'aspect mécanique. Par ailleurs, une combinaison de

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

ces matériaux et des diverses techniques de fabrication a permis de fabriquer de nombreux capteurs commercialisés ou non. Il faut noter que l'on trouve généralement sur le marché des plateformes de type fermée comme les capteurs MICS de la société E2V.

## B. La couche sensible oxyde métallique

Il est connu que les oxydes métalliques utilisés dans ce type de capteurs ont un comportement semi-conducteur et ces propriétés ont été largement évoquées dans la littérature [76-83]. Nous axerons cet état de l'art sur trois points. Tout d'abord, nous rappellerons quelques généralités suivies d'une description rapide du principe de détection des oxydes métalliques. Nous détaillerons ensuite les principaux paramètres qui influencent la détection ainsi que les différentes techniques d'intégration de la couche sur la membrane. Pour plus de détails sur le fonctionnement de ces matériaux, le lecteur est invité à consulter les articles/ouvrages ci-dessus référencés.

### 1. Les oxydes métalliques

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques utilisés pour la détection de gaz. Et la plupart présentent des variations de conductivité en présence de gaz. Mais seuls quelques un sont commercialisés ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) du fait de leur bonne sensibilité aux gaz. Le tableau 7 regroupe quelques exemples de matériaux sensibles et la gamme de température de fonctionnement optimale du capteur. La plupart de ces oxydes sont sensibles aux gaz toxiques tels que le CO ou encore le  $\text{NO}_2$  qui ont une influence néfaste sur le plan environnemental et la santé. De tous ces oxydes, le  $\text{SnO}_2$  est le plus utilisé du fait de ses intéressantes propriétés de détection (très bonne sensibilité aux gaz). Il détecte aussi bien les gaz réducteurs tels que le CO ou les gaz oxydants comme les  $\text{NO}_x$ . Son inconvénient majeur comme la plupart des oxydes métalliques est sa faible sélectivité. Il fait à ce jour, l'objet de nombreuses études notamment sur des techniques de mesure [76] et aussi sur de nouvelles techniques de synthèse en vue d'améliorer sa sélectivité [84-86]. Aujourd'hui, quelques équipes de certains laboratoires de recherche (CIRIMAT Toulouse, LCC Toulouse...) travaillent sur la morphologie des matériaux (structures nanométriques telles que les nanoparticules, nanofils, nanobatonnets) qui offrent de meilleures sensibilités, ainsi que sur des dopages et des mélanges d'oxydes pour améliorer la sélectivité.

Tableau 7 : Quelques exemples d'oxydes métalliques utilisés [87-89]

Oxydes métalliques (type)	Exemples de gaz détectés	Température de fonctionnement
$\text{SnO}_2$ (n)	$\text{O}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}$ , $\text{H}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ , $\text{SO}_2$ , $\text{Cl}_2$	300°C-500°C
$\text{ZnO}$ (n)	$\text{CH}_4$ , $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{NO}_x$	200°C-400°C
$\text{WO}_3$ (n)	$\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}$ , $\text{H}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ , $\text{NO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	250°C-450°C

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

TiO <sub>2</sub> (n)	O <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	700°C-800°C
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (n)	O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , vapeurs d'éthanol	100°C-200°C
CeO <sub>2</sub> (n)	O <sub>2</sub>	700°C-1100°C
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (n)	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	550°C
CuTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (n)	O <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	380°C
SrTiO <sub>3</sub> (n)	CO <sub>2</sub>	619°C
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> (n)	CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	350°C
Rb <sub>4</sub> SiW <sub>17</sub> O <sub>40</sub> (n)	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	300°C
CS <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (n)	CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> HS, NH <sub>3</sub>	300°C-470°C
WNb <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (n)	H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub>	450°C
CrNbO <sub>4</sub> (p)	CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub>	280°C
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (p)	CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ,	550°C

Il faut ajouter également que la conductivité des oxydes métalliques est liée aux défauts (tels que les lacunes ou encore les joints de grains) présents dans la structure cristalline. Le rôle de ces défauts est très bien développé dans [79].

## 2. Le principe de détection

Le principe de détection des gaz est basé sur des mécanismes physico-chimiques au niveau de la couche d'oxyde métallique lorsqu'elle est en présence de gaz. Il existe de nombreuses publications qui décrivent en détail ces mécanismes [76, 90] ; pour simplifier, chaque oxyde métallique dispose d'une température à laquelle il peut travailler de façon optimum (tableau 7). C'est cette température qui dicte les mécanismes qui se déroulent au niveau du matériau [90]. Ils sont de deux types à savoir les mécanismes de surface qui apparaissent jusqu'à 600°C et les mécanismes de volume au-delà de 600°C qui s'accompagne d'une diffusion de gaz dans le matériau. A partir du Tableau 7, nous pouvons dire par exemple que le principe de détection du ZnO et SnO<sub>2</sub> est basé sur des mécanismes de surface tandis que celui du CeO<sub>2</sub> est régi par des mécanismes de volume.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

Pour les mécanismes de surface, la détection consiste en une adsorption de gaz c'est-à-dire une fixation des molécules de gaz sur la surface du solide. Nous pouvons distinguer deux phénomènes intervenant dans l'adsorption de gaz par les oxydes métalliques : la physisorption (phénomène spontané et réversible apparaissant à température ambiante qui ne nécessite pas d'énergie d'activation) et la chimisorption (elle implique une combinaison chimique entre le gaz et l'élément sensible à haute température qui se traduit par des transferts de charges entre l'adsorbat et l'adsorbant). Ces phénomènes sont détaillés dans la thèse de C. Tropis [76].

Un autre phénomène important dans le principe de détection de la couche sensible est la désorption. Elle est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du substrat. Ce phénomène se déroule à haute température. Pour la physisorption, dès que la température augmente, une rapide désorption à lieu et la physisorption disparaît. Quand à la chimisorption, elle disparaît lorsque la température est suffisamment élevée pour activer la désorption des molécules adsorbées. Il paraît donc évident que la régénération d'un matériau sensible (désorption totale) sera d'autant plus facile que l'on pourra chauffer le matériau à haute température (dès 500°C).

La Figure.17 représente de façon schématique l'évolution des mécanismes d'adsorption en fonction de la température. La température correspondant au maximum d'adsorption constitue la température de fonctionnement optimum de l'oxyde métallique. Il est donc clair que la température de fonctionnement du capteur devra être choisie en conséquence. Ce maximum local correspond à un maximum de réponse à un gaz à la température donnée.

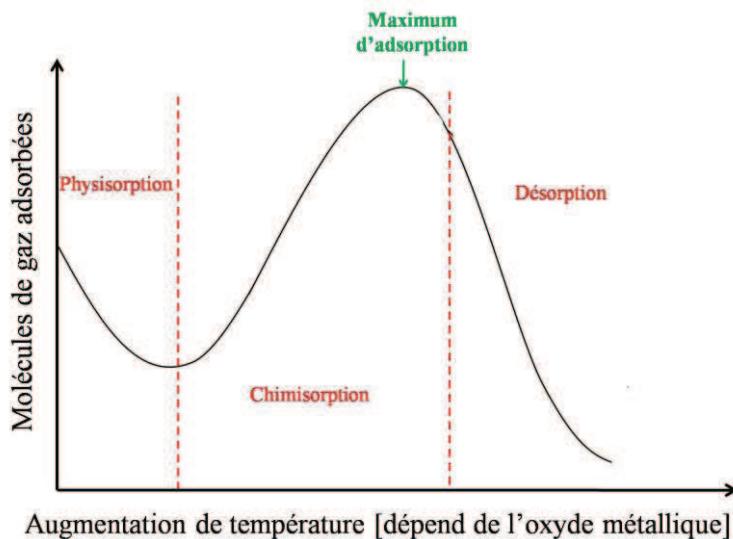


Figure.17 : évolution de la capacité d'adsorption avec la température [91]

## 3. Les principaux paramètres d'influence et amélioration des performances des capteurs MOX

De nombreux phénomènes ont une influence sur la détection des gaz. La plupart est liée aux interactions avec les espèces adsorbées plus particulièrement du rôle de l'oxygène. Nous pouvons compter parmi ces paramètres, l'influence de la température mais aussi de l'influence de l'humidité relative présente dans l'environnement gazeux et enfin sur la morphologie de la couche sensible.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

## *a. Le rôle de l'oxygène*

L'oxygène est d'une importance primordiale dans les réactions de détection des gaz par les oxydes métalliques. La détection est essentiellement basée sur les variations de la concentration en oxygène à la surface de la couche sensible. Il se décline sous plusieurs formes suivant la température de travail [76]. Ainsi :

- ❖ A température ambiante jusqu'à 150°C, l'oxygène présent à la surface de l'oxyde métallique est l'oxygène adsorbé par physisorption :  $O_2 \text{ gaz} \leftrightarrow O_2 \text{ ads}$
- ❖ De 150°C à 200°C, il est chimisorbé sous la forme  $O_2^- \text{ ads}$  :  $O_2 \text{ ads} + e^- \leftrightarrow O_2^- \text{ ads}$
- ❖ De 200°C à 500°C, il se dissocie et est chimisorbé sous la forme  $O^- \text{ ads}$  :  $O_2 \text{ ads} + 2e^- \leftrightarrow 2O^- \text{ ads}$
- ❖ Au-delà de 500°C, l'oxygène se trouve sous la forme  $O^{2-} \text{ ads}$  à la surface de la couche sensible :  $O^- \text{ ads} + e^- \leftrightarrow O^{2-} \text{ ads}$ . Cette forme de l'oxygène est instable et pour se stabiliser, elle va se lier au réseau de la couche. Cette espèce n'intervient pas dans la détection des gaz.

L'adsorption d'oxygène va modifier la concentration d'électrons à la surface et aura une action diamétralement opposée, selon qu'on est en présence d'un oxyde métallique de type p ou de type n [83]. Dans les oxydes de type p, les états accepteurs de surface capturent des électrons à partir d'une surface enrichie ce qui augmente la conductivité, tandis que, dans les oxydes de type n, les atomes d'oxygène constituent une couche de déplétion en surface et créent une barrière de potentiel à la limite des grains. Ceci se traduit par un appauvrissement en électrons à la surface du solide et donc une augmentation apparente de la résistivité.

En outre, l'oxygène adsorbé joue aussi un rôle vis-à-vis des gaz réducteurs et des gaz oxydants. Ces mécanismes sont encore assez complexes, seules des modélisations ont été réalisées à ce jour [76, 87, 88]. Généralement ces modélisations sont basées sur les mécanismes de détection de l'oxyde métallique  $SnO_2$ . Selon [87], le gaz réducteur R va réagir avec l'oxygène chimisorbé  $O^- \text{ ads}$  suivant la réaction :  $R + O^- \text{ ads} \rightarrow RO + e^-$

L'électron libéré va modifier la concentration des porteurs libres dans la zone de charge d'espace et par suite sa zone d'influence. La conductivité augmente en présence du gaz réducteur.

En ce qui concerne les gaz oxydants, ils font l'objet de peu d'étude. L'influence de l'oxygène adsorbé sur le  $NO_2$  [89] par exemple intervient à partir de 400°C où  $O^- \text{ ads}$  est prédominant ; le mécanisme de détection est le suivant :  $NO_2 + O^- \text{ ads} \rightarrow NO + O_2 + e^-$

L'apparition d'une telle réaction fait réagir le  $NO_2$  comme un gaz réducteur impliquant une augmentation de la conductivité du  $SnO_2$ . Et pour une concentration élevée de  $NO_2$ , le nombre de sites  $O^-$  diminue ; ce qui entraîne une adsorption directe du  $NO_2$  selon la réaction :

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

$\text{NO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{O}^-$ . Cette réaction de type oxydant va entraîner une diminution de la conductivité.

## b. La température

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la température intervient dans les principaux mécanismes physico-chimiques (adsorption et désorption) qui se déroulent à la surface des oxydes. La plupart des capteurs à base d'oxydes métalliques sont optimum à des températures supérieures à 200°C comme le montre le tableau 7. En choisissant avec soin la température de fonctionnement d'un gaz donné dans un mélange gazeux, le capteur peut être sélectif à ce gaz. Prenons l'exemple du graphe de la Figure.18 [83]. Ce graphe représente la réponse d'une couche de  $\text{SnO}_2$  en fonction de la température pour plusieurs gaz. Il montre une réponse optimale à l'éthanol autour de 300°C et au méthane à 500°C. Ceci montre une sélectivité possible entre ces deux gaz en faisant fonctionner le capteur à ces 2 températures. Par ailleurs, la température constitue un paramètre très important dans le processus de détection des gaz et a un impact sur les propriétés physiques de l'oxyde notamment la conductivité électrique et sur les propriétés dynamiques du capteur telles que le temps de réponse. En effet une température d'utilisation trop basse entraîne des temps de réponse longs [83]. La plupart des oxydes métalliques sont utilisés à des températures supérieures à 200°C.

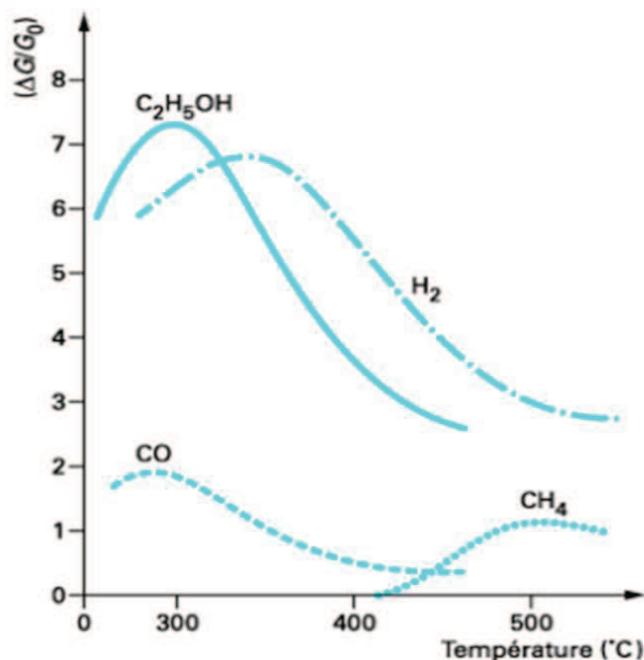


Figure.18 : Réponses d'une couche de  $\text{SnO}_2$  en fonction de la température pour différents gaz [83]

## c. L'humidité relative

L'humidité relative représente dans l'atmosphère ambiant un taux compris entre 30% et 90% et varie selon les conditions climatiques et les conditions de mesure. Il est donc logique de ne pas négliger son impact perturbateur sur l'adsorption des gaz. Plusieurs études ont d'ailleurs établies une influence de la vapeur d'eau et plus précisément des groupes hydroxyles sur la valeur de conductance du dioxyde d'étain [90]. En effet, ces groupes hydroxyles agissent comme des états donneurs. Ce qui implique une augmentation de la conductivité de la couche

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

sensible. Ainsi, en présence de gaz réducteurs, une augmentation de la sensibilité du  $\text{SnO}_2$  peut être observée [92-94] ; un effet inverse (diminution de la sensibilité) est observé pour les gaz oxydants [95,96].

## *d. La structure de la couche sensible*

La structure de la couche sensible tient compte de l'épaisseur et de la morphologie de la couche sensible. Elle est définie par la technique employée pour synthétiser la couche sensible. Il est à noter que la synthèse du matériau peut se faire soit pendant son dépôt (techniques CVD, pulvérisation) sur la plateforme soit après la synthèse (synthèse en solution ou en gel).

### **(1). Les techniques de dépôt**

La majorité des publications permet de classer les techniques d'intégration en deux catégories suivant l'épaisseur de la couche sensible : couches épaisses ( $>1\mu\text{m}$ ) et couches minces ( $\leq1\mu\text{m}$ ). Généralement, les couches épaisses sont synthétisées à partir de poudres d'oxydes métalliques tandis que la synthèse de couches minces peut s'effectuer à partir de cibles métalliques mais aussi à partir de poudres d'oxydes [76, 97]. Le tableau.8 résume la plupart des techniques utilisées. [97] fournit plus de détails sur ces techniques.

Par ailleurs, il faut ajouter que certaines techniques d'intégration de la couche sensible comme celles utilisées dans les capteurs du marché présentent des problèmes de fissures dans la couche et une mauvaise adhésion du matériau sur le substrat. Cela peut limiter les performances du capteur (stabilité et durée de vie). La Figure.19 montre un exemple type.

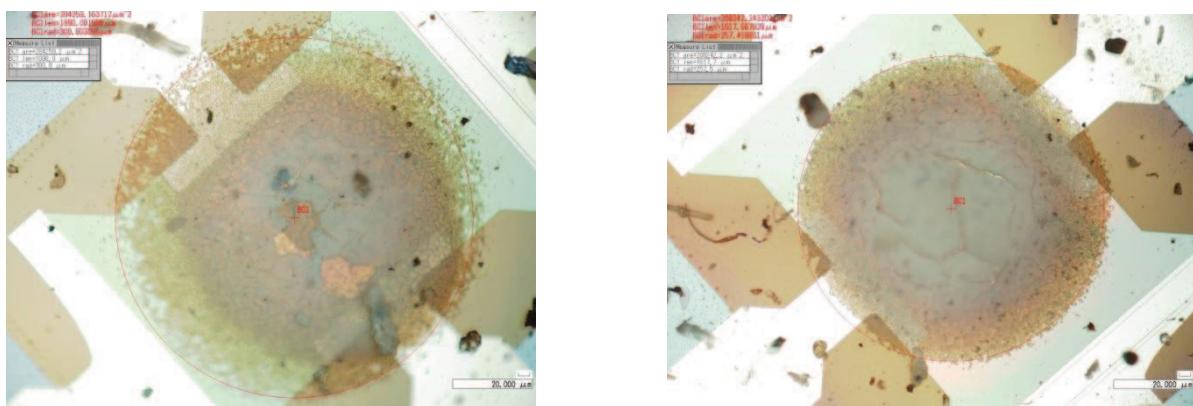


Figure.19 : Aspect de couches sensibles craquelées (dépôt de  $\text{SnO}_2$  par micro-injection)

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

Tableau.8 : Techniques de dépôt d'oxydes métalliques [97-101]

COUCHE EPAISSE		COUCHE MINCE		
Encre	Sol-gels	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	Sol-gels
Jet d'encre	Drop coating	CVD thermique	Pulvérisation	Drop coating
	Spin coating	CVD plasma activé	Evaporation	Spin coating
	Spray coating	CVD laser induite		Spray coating

## (2). Influence de la structure de la couche

### (a). Influence de l'épaisseur de la couche

Nombre d'études ont montré l'importance de l'épaisseur de la couche sensible dans la détection des gaz. Plus précisément, des études sur l'influence de l'épaisseur de la couche de  $\text{SnO}_2$  ont montré notamment une diminution de sa sensibilité aux gaz lorsque l'épaisseur de la couche augmente [57, 76, 102]. En effet, dans les couches épaisses, il faut compter les effets de volumes (apparaissant dans la zone interne du matériau ou bulk) en plus des réactions de surface standard des mécanismes de détection des oxydes métalliques. Ces effets de volume consistent en une diffusion lente des espèces adsorbées dans le matériau ; ce qui va allonger le temps de réponse au gaz et par conséquent la stabilisation de la réponse aux gaz ; de la même manière le temps de retour à la ligne de base (temps de désorption) est d'autant plus long. La sensibilité aux gaz (effets de surface) diminue également. Dans les couches minces par contre, la conduction de la couche sensible est essentiellement surfacique. Les effets de bulk (volume) sont pratiquement inexistants d'où une réponse aux gaz est beaucoup plus rapide et plus importante.

### (b). Influence de la surface active

Il s'agit ici de l'influence de la porosité du matériau sur sa réponse aux gaz. Ce paramètre comme nous l'avons dit dépend de la technique de dépôt. Si nous prenons le cas des techniques de dépôt par CVD où les couches obtenues sont compactes et denses [90], il est évident que le gaz aura des difficultés pour diffuser dans le matériau. La surface active est donc réduite à la surface du dépôt. Par contre dans une couche poreuse, la surface de contact (active) avec les gaz est plus grande pour une surface de dépôt identique à celle du CVD. Ce qui favorise une augmentation de la sensibilité, les surfaces internes étant facilement accessibles par le gaz.

### (c). Influence de la taille des grains

Comme nous l'avons vu précédemment, la couche sensible est un matériau polycristallins possédant des défauts tels que les joints de grains qui ont une influence sur les propriétés électriques de l'oxyde métallique. Cette influence est plus ou moins importante selon la taille

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

et la forme des grains. Il a été montré par exemple qu'un matériau constitué de petites cristallites s'avère moins conducteur qu'un matériau massif mais beaucoup plus sensible à l'action des gaz [103, 104]. Par ailleurs, il est à noter que pratiquement toutes les techniques de dépôt nécessitent des recuits à hautes températures conduisent à une augmentation de la taille des grains et par conséquence à une diminution de la sensibilité de l'oxyde métallique. Cet effet explique en partie les problèmes de dérive au cours du temps de ce type de dépôt.

Une modélisation proposée par Yamazoe [104, 105] et basée sur le rapport entre le diamètre  $D$  des cristallites et longueur  $l$  de Debye (Figure.21) montre cette influence de la taille des grains sur la sensibilité. On observe une augmentation de la résistance lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm (Figure.20.a). Une sensibilité particulièrement importante en présence de monoxyde de carbone ou de l'hydrogène a été aussi remarquée pour des tailles de grain de l'ordre de 5 nm (Figure.20.b).

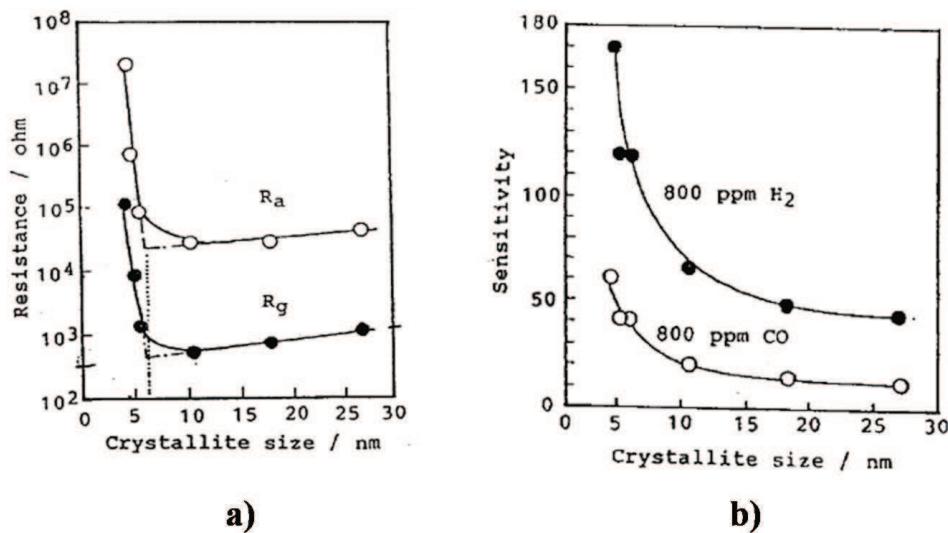


Figure.20 : Influence de la taille de grains sur la résistance a) et la sensibilité de la couche b)

Dans ce modèle, la couche mince de  $\text{SnO}_2$  est constituée de grains de petite taille (5 à 30 nm de diamètre) reliés entre eux par des cols, et formant de petits amas comme représenté sur la Figure.21.a. Trois modes de conduction sont à distinguer :

- ❖ si  $D \gg 2l$ , la conductivité de la couche sensible est contrôlée par les joints de grains. Le volume des cristallites trop larges pour être influencés par les processus de surface (Figure.21.b).
- ❖ si  $D \geq 2l$ , la conductivité est contrôlée par le col (zone déplétée autour du grain) (Figure.21.c) ; et plus  $D$  diminue plus le col s'étend dans le grain augmentant alors la conductivité et sa réactivité aux gaz. Pour  $D = 2l$ , la conductance est contrôlée par le col entre les grains d'un même amas.
- ❖ si  $D < 2l$ , tous les grains sont déplétés et deviennent très résistifs. La conductivité est contrôlée par le grain lui-même en contact avec l'atmosphère gazeuse (Figure.21.d).

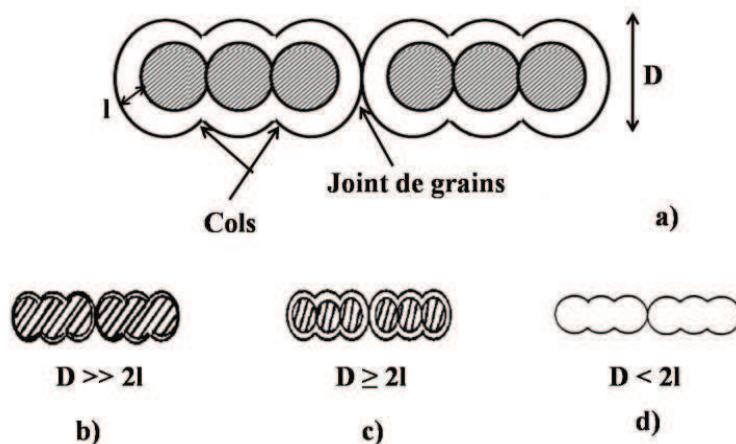


Figure.21 : Notions de col et de joint de grain et modèles de conduction par Yamazoe

Pour résumer, nous pouvons dire que lorsque la taille de la cristallite est élevée, la conductivité est peu influencée par l'environnement gazeux. Plus la taille du grain diminue, plus le matériau subit l'influence des gaz. Par contre, toute la difficulté de reste dans l'aptitude de ces matériaux à conserver leur taille au cours du temps pour conserver les mêmes propriétés.

### III. Les principales caractéristiques des capteurs MOX

Dans cette partie, nous définissons les principales performances recherchées pour ce type de capteurs. Ces caractéristiques sont la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, la reproductibilité et le temps de réponse.

#### A. La sensibilité

La sensibilité se caractérise par la variation de la réponse du capteur (Résistance R ou conductance G) en fonction de la concentration de gaz cibles. Par abus d'écriture mais en conformité avec la littérature, nous exprimerons la réponse par la variation relative R ou G pour un gaz et une concentration donnée. Nous l'appellerons  $S_{\text{relative}}$ . Ainsi, nous pouvons trouver dans la littérature deux méthodes de calcul de cette réponse relative :

- ❖ Le calcul différentiel relatif :

$$S_{\text{relative}} = \frac{A_{\text{référence}} - A_{\text{gaz}}}{A_{\text{gaz}}} \quad \text{ou} \quad S_{\text{relative}} = \frac{A_{\text{référence}} - A_{\text{gaz}}}{A_{\text{référence}}}$$

- ❖ Le calcul relatif :

$$S_{\text{relative}} = \frac{A_{\text{référence}}}{A_{\text{gaz}}} \quad \text{ou} \quad S_{\text{relative}} = \frac{A_{\text{gaz}}}{A_{\text{référence}}}$$

Avec :  $S_{\text{relative}}$  sensibilité relative du capteur,  $A=R$  ou  $G$

$A_{\text{référence}}$  peut être la réponse sous ambiance neutre (en général l'air) ou bien à la réponse à une valeur de concentration du gaz donnée.

$A_{\text{gaz}}$  est la réponse sous une concentration du gaz donné.

# CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

## B. La sélectivité

La sélectivité de détection représente la capacité à pouvoir détecter un gaz parmi d'autres. Elle est définie comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz. Elle constitue la plus grande limitation au développement des capteurs de gaz et plus précisément des capteurs à oxydes métalliques. L'amélioration de ce critère est à l'origine des nombreuses recherches effectuées sur ces capteurs notamment l'optimisation de la température optimale de fonctionnement [83], l'ajout de dopant (platine, palladium...) [90], de filtres sélectifs [106, 107].

Même si le choix de la température peut améliorer la sélectivité du capteur (sélectivité entre le CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sur la Figure.14), elle n'est pas suffisante (cas C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et CO sur la même figure) ; d'où l'ajout de dopants et/ou filtres qui vont favoriser la détection d'un gaz par rapport à un autre.

Il faut ajouter que certaines techniques de mesure telles que la mesure en mode thermique pulsée [76, 90] peuvent améliorer la sélectivité en plus du temps de réponse des capteurs.

## C. La stabilité

La stabilité est associée aux problèmes de dérives dans le temps à court et long terme. Ces dérives se traduisent par une variation de la résistance du capteur à l'air (ligne de base) et peuvent avoir plusieurs origines liées aussi bien au matériau sensible qu'au système de chauffage. Ces dérives peuvent être irréversibles, d'où les nombreux travaux tans sur la plateforme chauffante que sur les matériaux et leur intégration.

## D. La répétabilité

La répétabilité est l'etroitesse de l'accord entre les résultats de mesures successifs d'une même grandeur effectuée avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure et quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

## E. Le temps de réponse

Le temps de réponse qui exprime le temps nécessaire à la stabilisation du capteur lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Il est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée. Ce temps est généralement difficile à mesurer car il est souvent le reflet de la méthode de mesure. En effet le temps de réponse dépend du volume de gaz mesuré, de son débit et de la configuration de l'enceinte de mesure.

# PARTIE 3. SYNTHESE, PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

Dans l'état de l'art, nous avons passé en revue les principaux travaux effectués en vue d'améliorer les performances des capteurs MOX. D'un point de vue technologique, de nombreux systèmes de chauffage et de mesure ont été développés suivant certaines caractéristiques recherchées au détriment d'autres non moins importantes. Si nous prenons l'exemple des plateformes suspendues, elles ont des avantages thermiques et de coût très intéressants (pertes thermiques limitées, bonne homogénéité, haute température atteinte pour

## CHAPITRE 1 : Capteurs chimiques de gaz

---

une puissance de consommation très faible), mais elles tendent à être mécaniquement instables avec un taux de fabrication faible [108]. Aucune de ces structures n'est actuellement industrialisée. Quant aux autres systèmes de chauffage cités, il faut dire que la plupart d'entre eux ont une puissance de consommation assez élevée (de plusieurs centaines de milliwatt jusqu'à quelques watt) avec des performances électriques, mécaniques et thermiques plus ou moins bonnes.

En ce qui concerne la couche sensible, nous avons énuméré les divers matériaux utilisés ainsi que les diverses méthodes d'intégration sur le système chauffant. Nous avons aussi noté l'influence de ces méthodes sur la conduction dans le matériau à travers son épaisseur, sa surface active et la taille des grains.

Hors, face à la demande de plus en plus forte de ces capteurs de gaz pour les nombreux domaines d'application, répondre aux besoins du marché (faibles coûts de fabrication et de consommation, stabilité, reproductibilité, fiabilité, portabilité et donc simplicité ...) devient primordial.

Notre objectif dans cette thèse consistera à développer une nouvelle génération de capteur à base d'oxydes métalliques. Tout en conservant une faible puissance de consommation (inférieure à 100mW), ce capteur doit favoriser :

- ❖ Une bonne stabilité électrique (peu/pas de dérive dans le temps inférieur)
- ❖ Une bonne stabilité thermomécanique
- ❖ Une bonne tenue en température (possibilité de monter jusqu'à 600°C) tout en gardant la meilleure homogénéité possible sur la zone active

De toutes les plateformes citées précédemment, la plateforme fermée sur membrane nous rapproche de nos objectifs. Nous nous baserons donc sur ce type de structure. La réalisation de la plateforme passe par l'utilisation de nouveaux matériaux plus stables à haute température et par la conception de nouveau design.

En ce qui concerne la couche sensible, nous travaillerons sur la méthode d'intégration, sur la plateforme de façon à améliorer la reproductibilité, condition nécessaire pour améliorer les performances de sensibilité. Tout cela est indispensable en vue d'une industrialisation de ces capteurs.

# CHAPITRE 2

## Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

---

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

---

Les premières plateformes développées au LAAS-CNRS disposent d'un heater en polysilicium, comme la plupart des capteurs MOX actuellement commercialisés. Si cette première génération de plateforme présente une très bonne homogénéité en température au niveau de la zone active ( $|\Delta T|=10^{\circ}\text{C}$  à  $15^{\circ}\text{C}$ ), cette structure devient de moins en moins fiable au cours du temps au-delà de  $450^{\circ}\text{C}$  avec la dégradation de la couche de polysilicium. Afin de résoudre ces problèmes d'instabilités, une seconde génération de plateforme a été développée en remplaçant notamment le polysilicium par du métal (platine).

Cette thèse fait suite aux travaux réalisés par Habib Chalabi [56]. Elle consiste en grande partie à réaliser une nouvelle génération de plateforme chauffante pour capteurs MOX. Dans ce chapitre, nous allons d'abord rappeler précisément les éléments de la plateforme chauffante déjà réalisée (2<sup>ème</sup> génération de plateforme) dans cette précédente thèse avant de détailler notre procédé en vue d'une optimisation. Il est important de rappeler que l'architecture de la plateforme chauffante développée à ce jour est issue de celle initiée par le LAAS et la société Motorola ; aujourd'hui les capteurs basés sur cette plateforme sont commercialisés par E2V Sensors (capteurs MICS). Elle est basée sur la structure de plateforme sur membrane fermée que nous avons décrite dans le chapitre précédent. La première génération de plateformes disposait comme les capteurs commerciaux actuels, d'un heater en polysilicium fortement dopé au phosphore. Ces dispositifs, même s'ils ont une très bonne homogénéité sur la surface active, présentent cependant des inconvénients pouvant dégrader les performances du capteur. Comme nous l'avons dit précédemment, ces inconvénients sont essentiellement des problèmes de dérive dans le temps avec la température. A  $450^{\circ}\text{C}$ , une chute de la puissance jusqu'à 15% a été observée au bout de 125jours [109]. Le choix d'un nouveau matériau s'est avéré nécessaire afin de maîtriser les performances du capteur en termes de stabilité aux températures supérieures à  $450^{\circ}\text{C}$ . D'où, l'utilisation d'un heater métallique notamment en Pt, à la base de la dernière génération de plateforme chauffante et qui présente l'avantage d'une utilisation stable à la même température de fonctionnement ( $450^{\circ}\text{C}$ ) et théoriquement jusqu'à  $650^{\circ}\text{C}$ .

Ainsi, ce chapitre comporte 2 grandes parties. La première partie concerne la description de la précédente génération de plateforme chauffante à base de platine et la seconde partie concerne l'ensemble des optimisations aussi bien numériques que technologiques en vue d'améliorer significativement ces performances.

### **PARTIE 1. LA PRECEDENTE GENERATION DE PLATEFORME CHAUFFANTE**

#### **I. Description de la plateforme**

La Figure.1 décrit la structure de cette plateforme. Elle est constituée d'une membrane bicouche en  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  de forme carrée comme pour la première génération. L'élément chauffant en platine Pt est de forme spiralée avec une épaisseur de 150nm et utilise comme couche d'accroche du titane Ti de 10nm. Une étude pour le choix de la géométrie du heater adaptée à l'application micro-capteur a été menée. A l'issu de cette étude, il a été montré que le heater de géométrie spiralée offre un compromis entre homogénéité thermique et puissance

consommée contrairement aux autres géométries utilisées jusque là (méandre). Le heater est isolé des électrodes de mesure de forme interdigitée par une couche de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur  $0,7\mu\text{m}$ .

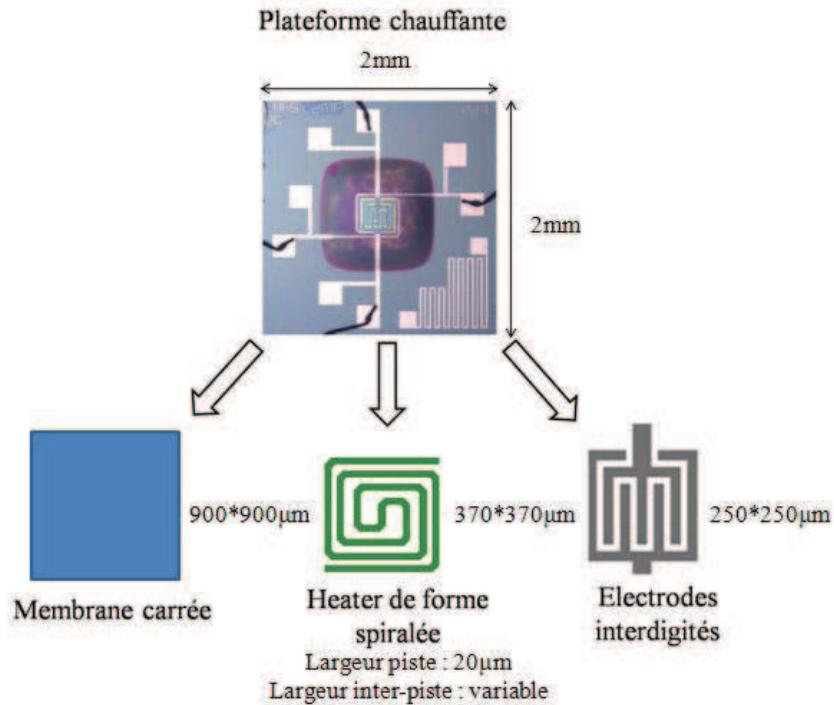


Figure.1 : La plateforme chauffante intégrée sur silicium de la précédente génération

## II. Description détaillée du procédé de fabrication

De façon générale, le procédé de fabrication de ces plateformes comporte sept étapes. Nous allons décrire de façon détaillée ce procédé sachant que nous nous y référerons dans nos travaux. Ce procédé nécessite un jeu de masques décrivant les géométries désirées pour chaque élément de la plateforme [56].

### A. Étape 1 : Nettoyage du substrat

Le substrat de base est un wafer de Si 4", poli double face et d'épaisseur  $400\mu\text{m}$ . La procédure utilisée pour ce nettoyage est appelée "attaque piranha". Elle consiste dans un premier temps à enlever les impuretés et les composés organiques en surface de la plaque en faisant croître une fine couche d'oxyde qui va piéger ces impuretés. Dans un second temps, la couche d'oxyde ainsi créée est éliminée par attaque chimique dans une solution à base d'acide fluorhydrique suivi d'un rinçage à l'EDI et séchage à l'azote.

### B. Étape 2 : La membrane diélectrique

La membrane est constituée d'une bicouche  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  déposée sur les 2 faces du substrat comme présenté sur la Figure.2 (spécificité du four du dépôt). La couche de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur  $1,4\mu\text{m}$  est déposée par oxydation thermique dans un four à  $1150^\circ\text{C}$ , en faisant réagir des molécules d'oxygène gazeux et de vapeur d'eau à la surface du Si. Le principe de ce dépôt est très bien détaillé dans la thèse de SAADAOUI [58] et [59]. Ensuite, une couche de  $0,6\mu\text{m}$  de

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

$\text{SiN}_X$  est déposée par LPCVD à une température de 705°C. Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. On injecte les gaz  $\text{SiH}_4$  et  $\text{NH}_3$  qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer avec un très bon contrôle de la stoechiométrie ( $X = 1,2$ )

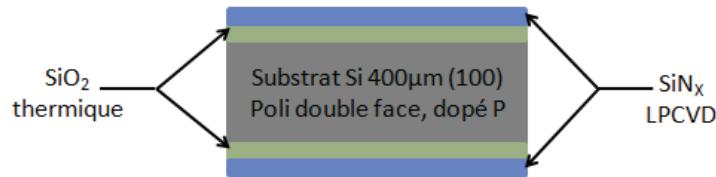


Figure.2 : Dépôt de la couche de  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_X$  sur le silicium

### C. Étape 3 : La réalisation du heater

Le dépôt du heater se fait par lift-off dont le principe est décrit à la Figure.3. Il consiste dans un premier temps à déposer et structurer par photolithographie une couche sacrificielle en utilisant une résine photosensible (AZ 5214). Ensuite, le Ti/Pt d'épaisseur 10/150nm est déposé par évaporation par canon à électrons à la vitesse de 20Å/s, sur toute la surface du wafer. Cette méthode consiste à chauffer par canon à électrons un matériau qui, vaporisé, va se déposer par condensation sur la plaque. L'appareillage utilisé pour ce dépôt est le Varian 3616. Il permet d'obtenir en principe des dépôts homogènes sur la surface de la plaque. Pour finir, l'ensemble résine + métal est enlevé à l'acétone.

Après le lift-off, la couche métallique subit un recuit thermique de 450°C sous azote. Ce recuit est réalisé à une température supérieure à la température de fonctionnement de la couche sensible de  $\text{WO}_3$  utilisée par Chalabi (300°C maximum).

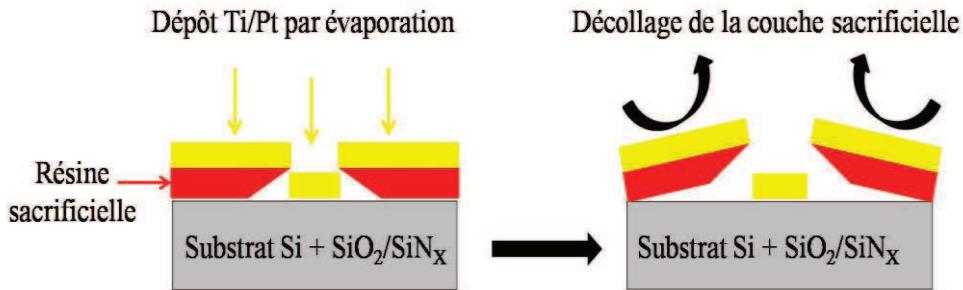


Figure.3 : Principe du dépôt métallique par lift-off

### D. Étape 4 : L'isolation électrique de la membrane

La passivation du heater participe à sa stabilité à haute température en l'encapsulant. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, elle permet à la fois de protéger le heater des réactions de catalyse non désirées avec certains gaz ainsi que des phénomènes de diffusion et aussi de l'isoler par rapport aux couches supérieures notamment l'électrode de mesure et la couche sensible. Une couche de  $\text{SiO}_2$  (Figure.4) d'épaisseur 0,7μm est déposée par PECVD. La technique de dépôt PECVD est basée sur la création d'espèces à déposer, à basse température (350°C ici) grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

général et basse fréquence en ce qui nous concerne). Elle permet à l'oxyde d'avoir une bonne adhérence sur la métallisation.

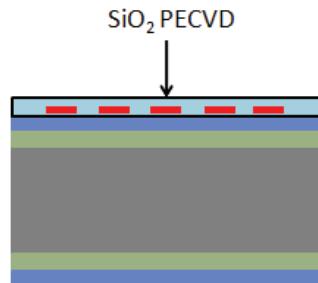


Figure.4 : Dépôt de la couche d'isolation  $\text{SiO}_2$  PECVD

### E. Étape 5 : L'ouverture des contacts sur le heater

Cette étape permet une prise de contact électrique sur le heater encapsulé. Une étape de photolithographie est réalisée afin de conserver la partie de l'oxyde sur le heater intacte et graver chimiquement dans du buffer HF, le  $\text{SiO}_2$  sur ses contacts (comme le montre la Figure.5).

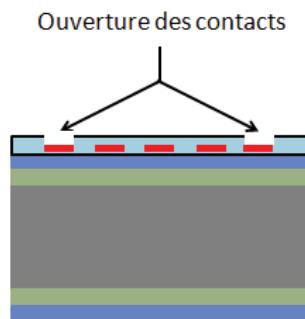


Figure.5 : Ouverture des contacts sur le heater

### F. Étape 6 : Le dépôt des électrodes de la couche sensible

Cette métallisation est similaire à celle de l'étape 3 et nécessite l'utilisation du masque spécifique aux électrodes pour l'étape de photolithographie. La Figure.6 illustre schématiquement la réalisation.

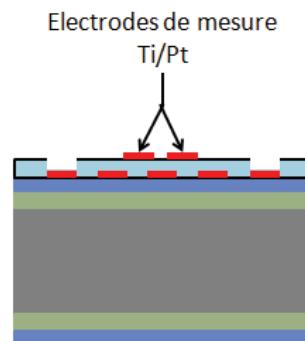


Figure.6 : Dépôt de la métallisation des électrodes de la couche sensible

### G. Étape 7 : la libération de la membrane

Avant toute gravure, le masquage par une photo-résine est effectué afin de mettre à nu les zones à gravées (fenêtres carré). Pour cela la résine AZ4562 a été utilisée ; l'épaisseur de cette résine est de 10µm.

La libération de la membrane s'effectue en deux étapes de gravure de la face arrière du substrat (Figure.7). La première étape consiste en une gravure de la couche  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  par voie réactive ionique (procédé RIE) comme le montre la Figure.7a. Il s'agit d'une gravure sèche de type physico-chimique durant laquelle l'échantillon est bombardé par un plasma issu du gaz  $\text{CF}_4$  à travers un masque de résine pour former un composé volatile avec les atomes arrachés. Le réacteur Aviza Technology Omega 201 est utilisé pour cette gravure. La vitesse de gravure est de 1600Å/min.

L'épaisseur de la résine restante est suffisante pour réaliser la seconde étape qui consiste à graver par le procédé de gravure profonde (procédé DRIE). Il s'agit de graver en profondeur la totalité de l'épaisseur du substrat de Si pour libérer la membrane  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  de la face avant (Figure.7). Il est à noter que la face avant de la plaque à graver doit être collée avec une autre plaque support afin de protéger les dispositifs mais aussi pour assurer un bon clampage sur le porte substrat. La gravure DRIE s'effectue dans un réacteur de type STS-ICP Multiplex qui utilise le procédé Bosch [110]. Ce procédé s'effectue selon une séquence de 2 étapes décrites à la Figure.8 :

- ❖ une étape de gravure grâce au  $\text{SF}_6$
- ❖ une étape de dépôt ou passivation grâce au  $\text{C}_4\text{F}_8$ .

Cette séquence va se répéter jusqu'à la gravure complète du Si. Il en résulte un effet dit « scalloping » comme le montre la figure.8

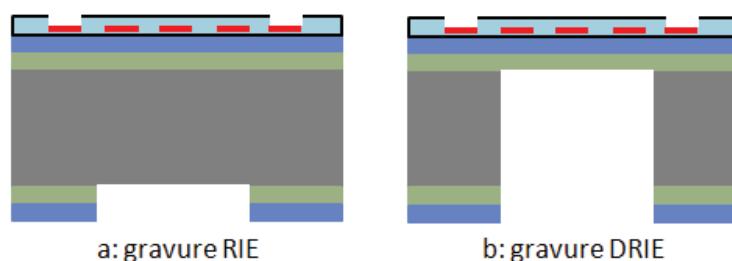


Figure.7. Gravure pour la libération de la face arrière

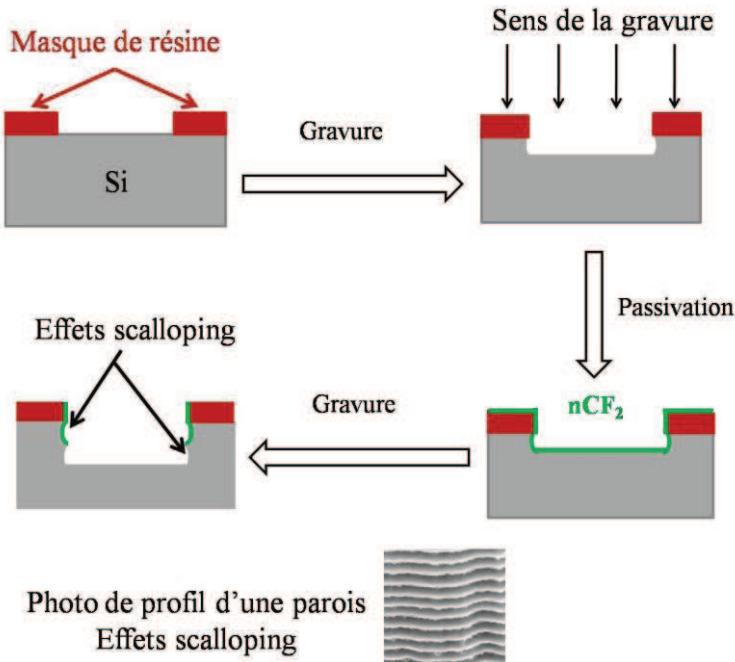


Figure.8. Gravure DRIE : Le principe de la gravure et procédé Bosch et effet de scalloping

### III. Performances de cette plateforme

Des tests électrothermiques menés sur cette structure ont permis de montrer l'avantage d'utiliser le Pt comme matériau pour le heater. En effet, il a été montré que cette nouvelle plateforme peut atteindre une température de 450°C pour une puissance de l'ordre de 80mW [109], au lieu de 100mW pour la même structure avec un heater en polysilicium. Par ailleurs, cette précédente étude a permis d'optimiser l'épaisseur de dépôt du Pt à 150nm et ainsi d'obtenir les plus faibles contraintes après recuit (inférieures à 100MPa).

### IV. Ses limites

Malgré ces performances, cette structure présente certaines limites qui peuvent être néfastes à moyen et long terme à la stabilité et à la reproductibilité des réponses du capteur complet.

#### A. Au niveau de la membrane

De nombreux éléments importants sont à relever en ce qui concerne la gravure. Tout d'abord, la gravure n'est pas uniforme sur toute la surface de la plaquette. De façon générale, la gravure s'effectue plus rapidement au bord de la plaquette qu'au centre pouvant provoquer une sur-gravure en périphérie. Ceci est un effet du réacteur utilisé pour la gravure.

Ensuite, sur la Figure.9, on peut voir que la géométrie choisie pour la membrane est carrée alors qu'à la fabrication on obtient une structure sous gravée, avec des coins arrondis. Elle est due à la présence d'îlots de silicium pouvant atteindre 50µm dans les angles.

Ces phénomènes peuvent également s'expliquer par un mauvais transfert thermique et donc une gravure incomplète du Si.

Un troisième point et non des moindres concerne l'aspect mécanique de la structure. La Figure.9 montre de grandes déformations (en croix) subies par la membrane ; Ces

déformations sont issues des contraintes résiduelles dues aux divers procédés technologiques avec différentes températures plus ou moins élevées (oxydation à 1150°C, recuits thermique à 550°C...), nécessaires à la fabrication du dispositif. Il faut ajouter à ces déformations celles apparaissant durant le fonctionnement de la plateforme aux températures élevées. Des travaux précédents [109] ont notamment montré des déformations pouvant atteindre 10µm de flèche en fonctionnement (et une flèche autour de 8µm au repos). Ces déformations peuvent favoriser une dégradation rapide de la plateforme remettant ainsi en cause la stabilité de la structure. Ces déformations peuvent aussi être néfastes à la couche sensible (craquelures voire décollement) affectant ainsi les performances du capteur, surtout lorsque le capteur est utilisé en mode de température pulsée.

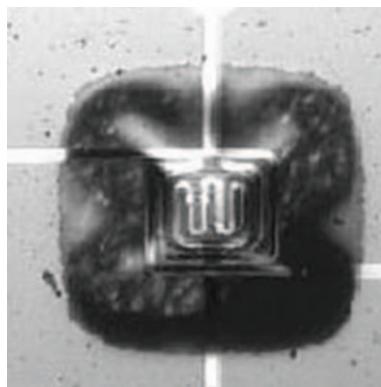


Figure.9 : Effet de la géométrie du heater sur le comportement mécanique de la plateforme de la génération précédente

### B. Au niveau de la métallisation

Le procédé de fabrication utilisé pour cette deuxième génération de plateforme a présenté quelques limites par l'utilisation du Ti qui constitue jusque là, le seul matériau pouvant être employé comme couche d'accroche au laboratoire. Tout d'abord, l'épaisseur de 10nm utilisée pour cette couche d'adhésion du Pt ne permet pas un bon contrôle des épaisseurs (mauvaise reproductibilité) et induit l'apparition de défauts (trous) dans la métallisation (Figure.10) ; ce phénomène s'accentue avec la température de recuit. Il est lié à une mauvaise homogénéité du Ti à la surface du substrat. L'absence de cette couche d'adhésion à certains endroits de la plaque provoque le décollement du Pt. Par l'augmentation de l'épaisseur du Ti, ce phénomène est minimisé. Cependant, une épaisseur trop grande induit une augmentation de la résistivité de la couche Ti/Pt avec la température surtout autour de 450°C (la température de recuit) ainsi qu'une augmentation des amplitudes de variations de résistivité [56].

Par ailleurs, [56] explique la variation de la résistivité (donc de la résistance) par le fait que ces capteurs pourraient fonctionner à plus de 450°C. Le recuit à cette température n'est donc pas suffisant pour stabiliser la plateforme. Il devient donc nécessaire d'optimiser ce dépôt à plus de 450°C pour nos applications.

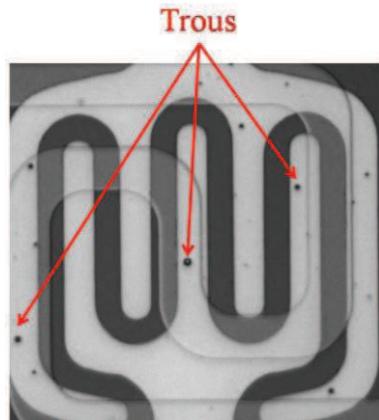


Figure.10 : Apparition de trous sur une couche de Ti/Pt

Il faut ajouter que la géométrie utilisée aussi bien pour le heater que pour les électrodes de la couche sensible, induit des points chauds aux angles de ses structures comme le montre les résultats de simulations effectuées par Comsol Multiphysics et présentés sur la Figure.11. Ces points chauds (pouvant atteindre au moins 30°C de plus que la valeur moyenne de la piste lorsque l'on porte le heater à des températures supérieure à 500°C), sont une source de dégradation du heater et donc de sa dérive dans le temps. En outre, ces écarts de température pouvant être importants, sont susceptibles de modifier localement la répartition thermique sur la couche sensible.

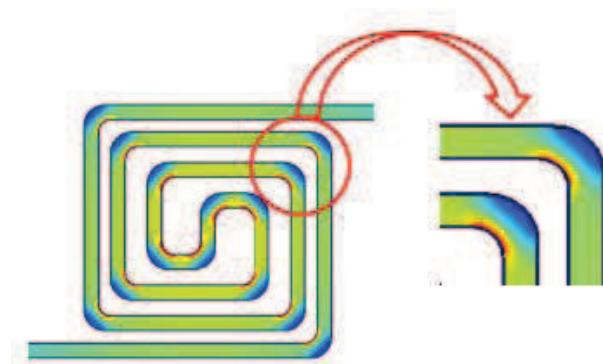


Figure.11 : Effets joules localisés : points chauds dans les coins de la précédente structure

### V. Nos objectifs

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, notre principal objectif dans cette thèse est de résoudre les problèmes d'instabilité et de reproductibilité apparaissant dans l'architecture précédente tout en conservant/améliorant les performances en termes de consommation (<100mW), de température atteinte. Nos travaux consistent donc de façon générale en une modification, à chaque étape, du procédé de fabrication de la plateforme.

La première optimisation concerne le heater. Dans cette partie, nous nous efforcerons de résoudre les problèmes décrits plus haut en travaillant sur une nouvelle structure qui permettra d'éviter les défauts dans la métallisation (trous) tout en limitant la résistance, de réduire l'apparition des points chauds dus aux effets joules locaux.

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

---

La deuxième optimisation concerne la réalisation de la membrane. Nous avons choisi de travailler sur une plateforme sur membrane de type fermée pour les raisons invoquées dans le chapitre 1 (afin de nous affranchir des éventuels problèmes mécaniques avec les membranes suspendues). En outre, pour minimiser voire éliminer les problèmes d'îlots de silicium, [58] propose une solution basée sur la combinaison de la gravure sèche DRIE et de la gravure humide par KOH. Cependant, utiliser cette méthode implique l'ajout d'étapes supplémentaires. Ce qui complique quelque peu le procédé du dispositif et augmente son coût de fabrication.

Dans cette première partie, nous avons décrit le procédé de fabrication employé pour la réalisation des capteurs MOX du LAAS. Nous avons aussi mis en évidence les limites de la plateforme développée précédemment. Ces limites sont principalement liées à la technologie de fabrication à savoir les outils (matériels et matériaux) et l'architecture (géométries de structure) employés. Ces problèmes mettent en évidence l'impossibilité d'atteindre des températures de fonctionnement stables au-delà de 450°C.

## PARTIE 2. LES OPTIMISATIONS

Dans cette partie, nous allons décrire l'ensemble des modifications apportées en vue d'atteindre les performances visées. Elle comprend 3 parties.

La première partie traite de la simulation de notre dispositif sur le logiciel COMSOL Multiphysics qui s'appuie sur la méthode des éléments finis. Dans cette partie, nous étudierons le comportement électrothermique de notre nouvelle plateforme et plus précisément de la résistance chauffante sur la membrane diélectrique.

La deuxième partie concerne les optimisations technologiques. Ici, nous décrirons l'ensemble des améliorations effectuées à chaque étape de fabrication de notre nouvelle génération de plateforme chauffante.

Dans la dernière partie, nous caractériserons les prototypes réalisés afin de valider leur fonctionnement, d'un point de vue aussi bien thermique que mécanique.

### I. Optimisation numérique

Notre travail ici consiste à étudier le comportement électrothermique de la structure du heater et de la membrane. Nous avons montré dans le chapitre précédent, les limites de la structure de la plateforme précédente : instabilité électrothermique notamment avec les points chauds caractéristiques de la géométrie utilisée.

Dans un premier temps, nous présenterons la nouvelle géométrie de notre heater et de la membrane qui constitue les éléments clés de cette optimisation, ainsi que leurs caractéristiques. Ensuite, nous présenterons l'outil de simulation que nous avons utilisé. Pour terminer, nous décrirons le comportement électrothermique de cette nouvelle plateforme chauffante.

### A. Nouveau design de la plateforme

Afin de résoudre les problèmes liés à la structure géométrique du heater de l'ancienne plateforme chauffante, nous avons proposé la géométrie présentée à la Figure.12. La structure globale est basée sur celle présentée dans le chapitre II. Elle est constituée d'un substrat de Si micro-usiné de sorte à avoir la membrane  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  circulaire d'épaisseur totale de 1,4  $\mu\text{m}$ . Le choix de cette épaisseur provient de notre volonté de minimiser les pertes thermiques et les contraintes. Elle comporte aussi un heater métallique. Le heater a une géométrie en spirale et est complètement circulaire (ce design est possible grâce au logiciel COMSOL Multiphysics que nous avons utilisé pour la simulation). Il est isolé grâce à une couche d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ . Pour terminer, la plateforme dispose d'une électrode en Ti/Pt comme le heater.

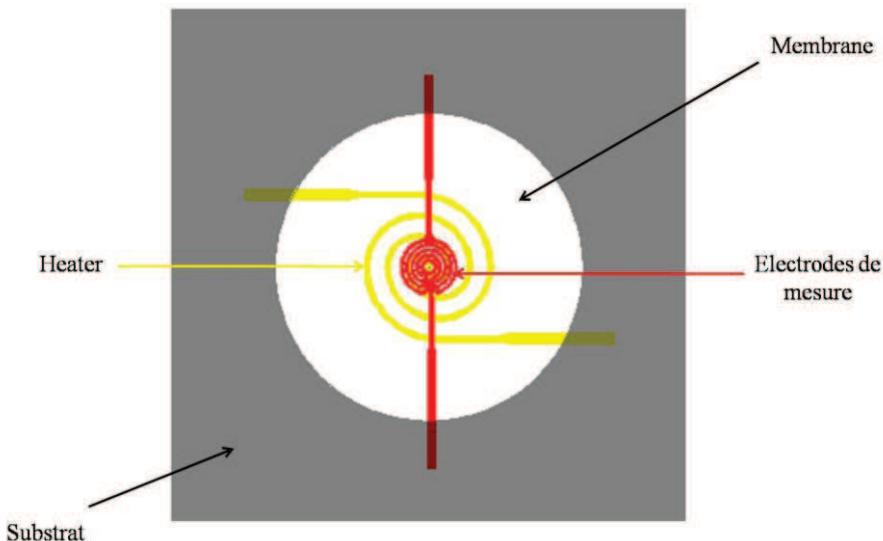


Figure.12 : Image 2D de la plateforme chauffante vu de dessus

Ces formes complètement arrondies sont aujourd'hui possible depuis l'acquisition d'un masqueur très performant (Heidelberg DWL 200) qui permet une écriture directe de dessin avec des dimensions allant de 0,5  $\mu\text{m}$  à 400mm.

### B. Matériaux et leurs caractéristiques

Le tableau 1 ci-dessous résume les caractéristiques de chaque composant de la plateforme chauffante. Ici  $e$  représente l'épaisseur de la couche considérée,  $\rho_v$  sa densité,  $C_p$  sa capacité calorifique à pression constante,  $k$  sa conductivité thermique et  $\rho$  sa résistivité électrique.

Tableau 1 : Propriétés des matériaux de la plateforme chauffante

Matériaux	$e$ $\mu\text{m}$	$\rho_v$ $\text{kg}/\text{m}^3$	$C_p$ $\text{J}/\text{Kg.K}$	$k$ $\text{W}/\text{m.K}$	$\rho$ $\Omega.\text{m}$
Si	400	2330	702	148	$3,0.10^8$
$\text{SiO}_2\text{Therm}$	0,8	2270	1000	1,4	$1,0.10^{13}$

SiN <sub>X</sub>	0,6	3100	790	17,4	1.10 <sup>14</sup>
Pt	0,165	21440	132	73	2,96.10 <sup>-7</sup>
SiO <sub>2</sub> PECVD	0,5	2270	1000	1,4	1,0.10 <sup>13</sup>

La plupart de ces valeurs proviennent de [56]. Les propriétés électriques du Pt, à savoir sa résistivité électrique ( $2,96.10^{-7}\Omega.m$ ) et son coefficient de température ( $\alpha = 1.6*10^{-3}\circ C^{-1}$ ) ont quant à eux été déterminés expérimentalement en nous basant sur la relation de la résistance en fonction du matériau qui le constitue (Equation 1) et la relation de la résistance en fonction de la température (Equation 2). Voir la partie 3 pour plus de détails sur l'obtention de ces valeurs).

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad \text{Equation 1}$$

Où  $R$  ( $\Omega$ ) est la résistance du matériau

$\rho$  sa résistivité ( $\Omega.m$ )

$L$  sa longueur (m)

$S$  sa section ( $m^2$ )

$$\rho = \rho_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \theta) \quad \text{Equation 2}$$

Avec  $\rho_0$  : résistivité à  $0\circ C$

$\alpha$  : coefficient de température ( $K^{-1}$ ) ;

$\theta$  : température en K

### C. Description de l'outil de simulation

#### 1. Généralités

Dans ce travail de thèse, nous avons à notre disposition l'outil de simulation Comsol Multiphysics [111]. Développé en 2005, Comsol Multiphysics est un outil de simulation complet depuis la définition de la géométrie jusqu'au post-traitement en passant par le maillage et le solveur. Il est basé sur l'analyse par éléments finis qui consiste à résoudre un problème physique (mécanique, thermodynamique, acoustique...) dont le comportement dynamique peut être discrétisé suivant des équations aux dérivées partielles (EDP). La méthode des éléments finis consiste à résoudre numériquement ces EDP.

Par le couplage de divers EDP, cet outil va favoriser la modélisation d'une large gamme de phénomènes scientifiques et d'ingénierie élargissant ainsi les domaines d'utilisation du logiciel (mécanique structural, transfert de chaleur, acoustique, électromagnétique, mécanique des fluides...). Ainsi, en plus des modèles de base (décrit par Comsol Multiphysics Base Package sur la Figure.13), nous trouverons dans ce logiciel des modules optionnels pouvant

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

être associés aux modèles de base pendant la résolution d'un problème. Il s'agit donc d'un outil flexible qui permet à son utilisateur d'utiliser des applications déjà prédefinies pour chaque phénomène physique qu'il sélectionne. Il peut aussi créer ou modifier à son gré des équations nécessaires à la description de son modèle.

Comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre précédent, le chauffage de la plateforme est basé sur l'effet joule par l'alimentation d'une résistance chauffante que nous avons appelé heater. Cette alimentation induit une circulation de courant dans le heater provoquant ainsi son échauffement. Parmi tous les modèles proposés dans le logiciel Comsol Multiphysics, le modèle « Heat Transfer» (Transfert thermique) permet de simuler cet effet de chauffage.

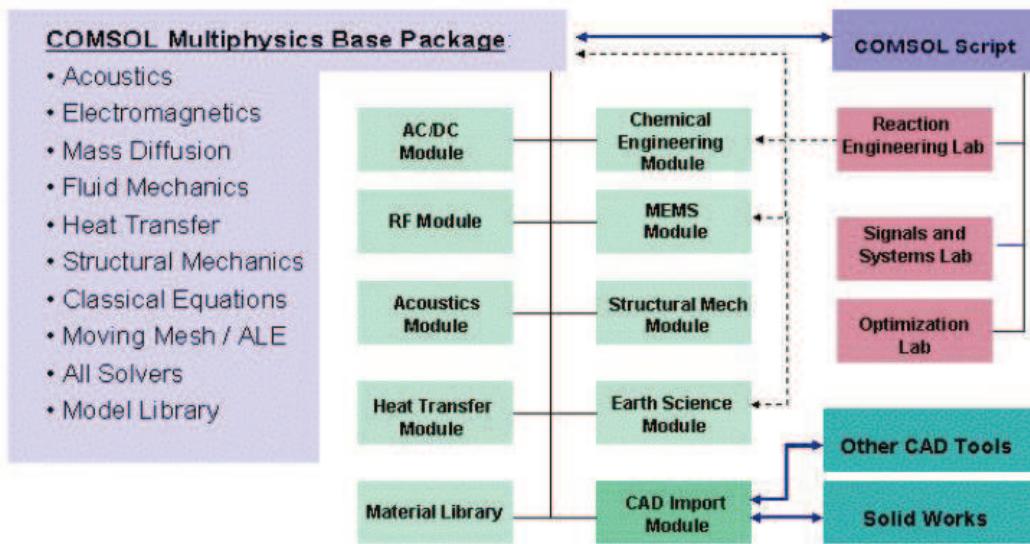


Figure.13 : Famille de phénomènes physiques disponibles dans Comsol Multiphysics

### 2. Le Transfert thermique

Le transfert thermique défini par la densité de flux de chaleur  $q$ , est un transfert d'énergie dû à une différence en température. Il est caractérisé par 3 mécanismes fondamentaux [112] :

- ❖ La conduction avec échange d'énergie d'un corps à un autre, par contact. Le flux thermique par conduction est proportionnel au gradient de température selon la loi de Fourier (Equation 3).
- ❖ La convection qui consiste en un échange d'énergie avec un fluide (gaz ou liquide). Pour notre application, il s'agit de gaz. Le flux thermique dû à la convection est donné par la loi de refroidissement de Newton (Equation 4).
- ❖ Le rayonnement (radiation) : tous les corps émettent de la lumière, en fonction de leur température, et sont eux-mêmes chauffés par la lumière qu'ils absorbent. La loi de Stefan-Boltzmann permet de quantifier les échanges entre 2 corps respectivement de surface  $S_1$ , température  $T_1$  et de surface  $S_2$ , température  $T_2$  (Equation 5).

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

$$\vec{q}_{\text{conduction}} = -k \cdot \vec{\text{grad}}T$$

Equation 3

Avec  $\vec{q}$  la densité de flux de chaleur ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ),

$k$  la conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$\vec{\text{grad}}T$ , le gradient de température ( $\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$$q_{\text{convection}} = h \cdot S \cdot (T_1 - T_2)$$

Equation 4

avec  $h$  le coefficient de convection ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

$S$  l'aire de la surface du corps en contact avec le milieu ambiant ( $\text{m}^2$ )

$T_1$  et  $T_2$  sont les températures respectives de la surface du corps et du milieu ambiant

$$q_{\text{rayonnement}} = \sigma \cdot F_{1,2} \cdot S_1 \cdot (T_1^4 - T_2^4)$$

Equation 5

avec  $\sigma$  la constante de loi de Stefan-Boltzmann

$F_{1,2}$  est un nombre sans dimension appelé facteur de forme et faisant intervenir entre autre, les émissivités des 2 corps.

Ces équations, qui discrétisées en EDP, seront résolues par le logiciel d'analyse numérique Comsol pendant la simulation de notre structure de plateforme chauffante. Ainsi, notre étude se limite à une simple analyse électrothermique.

### D. La simulation électrothermique

La simulation électrothermique permet un couplage des comportements électrique et thermique. Dans le cadre de cette simulation, nous avons étudié dans un premier temps, le comportement de l'élément chauffant (passivé avec une couche d'oxyde), sur la membrane diélectrique ; le but étant d'une part de fixer une base à notre étude et d'autre part de travailler sur une optimisation du heater. Ce qui nous conduit au second aspect de la simulation sur la plateforme complète.

Les contacts ne sont pas pris en compte dans la simulation puisqu'ils sont sur la partie froide de la plateforme (Substrat Si) ; les études précédentes à la base de notre projet [56] ont notamment montrées que l'influence de ces contacts est négligeable sur la répartition de la température au niveau de la membrane.

#### 1. Structure « heater passivé sur membrane »

##### a. Définition de la géométrie

La structure du heater sur membrane diélectrique modélisée est présentée à la Figure.14. La géométrie est définie grâce au logiciel de dessin Clewin et importée dans l'environnement de simulation Comsol. La largeur des pistes fait  $20 \mu\text{m}$  avec une distance inter-piste de  $60 \mu\text{m}$ . Le diamètre de la fenêtre de gravure de la membrane fait  $1200 \mu\text{m}$ .

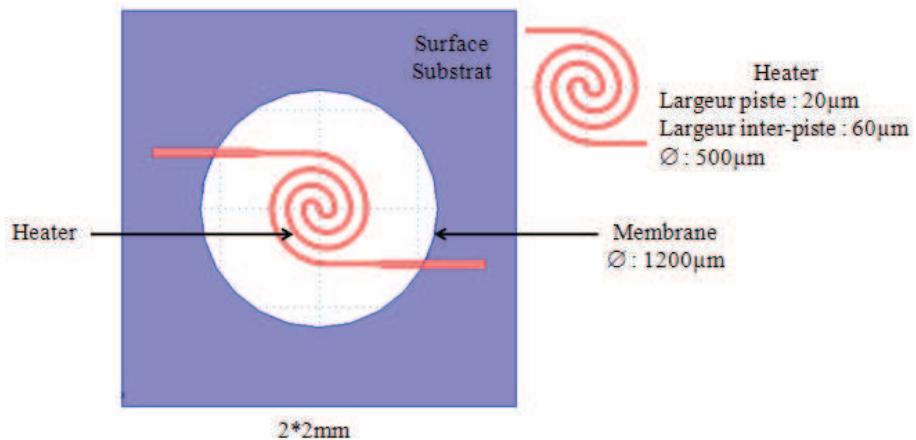
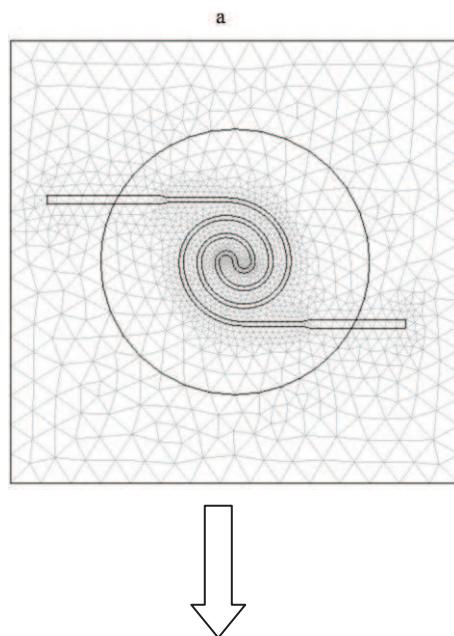


Figure.14 : Vue schématique en 2D de la structure heater passivé sur membrane diélectrique  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$

### b. Le maillage

Concernant le maillage, nous sommes partis de la géométrie 2D précédente de notre structure que nous avons maillée en utilisant le maillage “libre automatique” du logiciel Comsol. Le maillage 2D a ensuite été extrudé vers la géométrie 3D suivant les couches constituant la structure (Figure.15). L’extrusion des couches se fait successivement : d’abord, la couche de silicium extrudé à 400  $\mu\text{m}$ , suivi de la couche  $\text{SiO}_2$  à 0,8  $\mu\text{m}$ , de la couche de  $\text{SiN}_x$  à 0,6  $\mu\text{m}$  et enfin la couche de Ti/Pt à 165 nm recouverte d’une couche de  $\text{SiO}_2$  de 0,5  $\mu\text{m}$ . Il en résulte un bloc constitué des différentes couches extrudées comme nous pouvons le voir sur la Figure.15.b. Pour réaliser l’ouverture de la gravure face arrière, nous avons supprimé les morceaux de blocs qui ne font pas partie de structure.



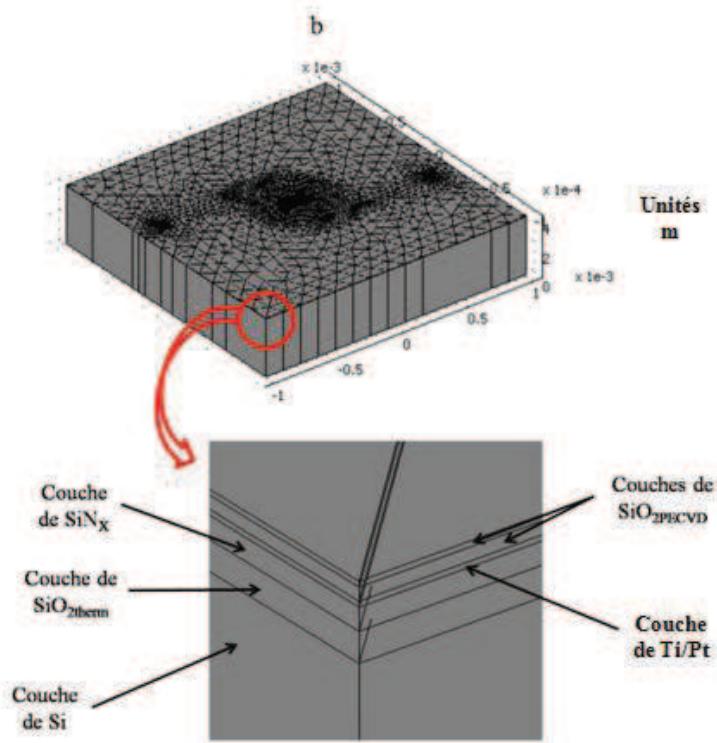


Figure.15 : Implémentation du maillage a) exemple de maillage 2D vers b) géométrie 3D

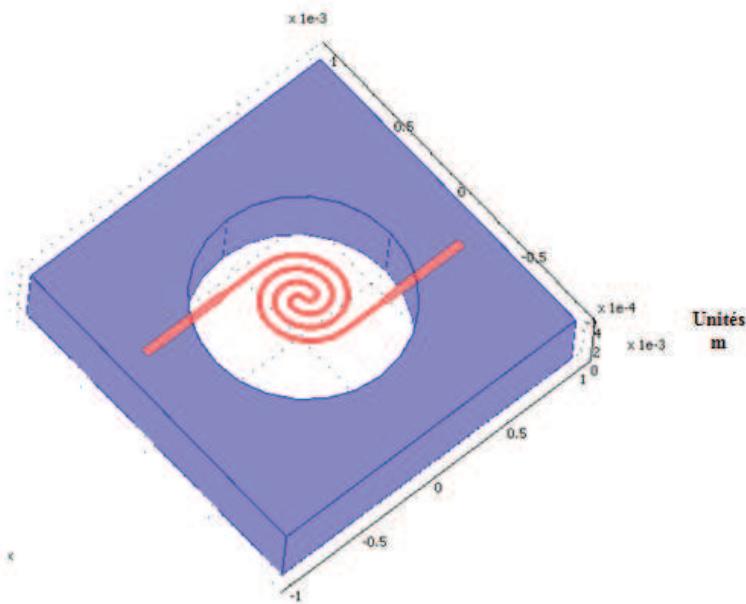


Figure.16 : Géométrie issue du maillage après extrusion et suppression des parties sous membrane (unités SI)

### c. Définition de la physique et conditions limites

Comme nous l'avions dit précédemment, nous avons utilisé le modèle électrothermique pour simuler le chauffage par effet Joule. Ce modèle comprend le mode de conduction « mode DC » avec l'équation du potentiel électrique (Equation 6) et le mode de transfert de chaleur avec l'équation de transfert de chaleur (Equation 7). Ces 2 équations étant liées par l'équation de l'effet Joule (Equation 8).

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

$$-\nabla \cdot (\sigma \cdot \nabla V) = 0 \quad \text{Equation 6}$$

$$Q = \rho_v \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k \cdot \nabla T) \quad \text{Equation 7}$$

$$Q = \sigma \cdot |\nabla V|^2 \quad \text{Equation 8}$$

Avec  $Q$  étant le flux de transfert de chaleur et  $V$  est le potentiel appliqué sur le heater. Les autres variables sont définies dans le paragraphe I.B.

Pour chaque mode, nous attribuons ensuite les matériaux correspondants aux couches extrudées. Les propriétés des matériaux utilisés sont décrites dans le tableau.1 (page 56)

Les conditions aux limites sont définies comme suit :

- ❖ Pour le mode DC, on applique une tension 0V sur un contact du heater et  $V$  sur l'autre contact pour simuler l'effet joule. On applique une condition d'isolation électrique sur le reste du modèle.
- ❖ Pour le mode de transfert de chaleur, nous imposons la température ambiante de 295K sur la surface inférieure du Si.

Pour simplifier la simulation, et après étude bibliographique, nous avons négligé le rayonnement devant la conduction et la convection. Concernant la convection, nous appliquons sous la membrane un coefficient de convection  $h_1 = 62.5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  et les autres surfaces en contact avec l'air un coefficient de convection  $h_2 = 125 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  d'après [55, 56] (qui propose des dispositifs du même ordre de grandeur que notre structure et utilisant les mêmes matériaux pour la membrane).

### *d. Résolution et analyse des résultats*

La résolution prend en compte l'effet de la température sur la conductivité électrique du Pt selon la relation (équation 9) :

$$R(T) = R(T_0) \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad \text{Equation 9}$$

avec  $R(T)$  et  $R(T_0)$  respectivement les résistances à la température  $T$  et à la température de référence  $T_0$

$\alpha$  est le coefficient de température comme spécifié plus haut dans la définition des matériaux.

Le maillage « libre automatique» permet des simulations de quelques minutes avec un nombre d'éléments de 17250 sur l'ensemble des couches extrudées.

La résolution du problème en stationnaire avec une tension d'alimentation de 7 V fournit le graphe de distribution de la température sur l'ensemble de la structure illustré à la Figure.17. La plateforme présente un échauffement uniquement au niveau de la membrane ; le substrat demeure à la température ambiante conformément aux résultats précédents. Le profil de température sur une surface de diamètre 200 $\mu\text{m}$  permet d'observer un pic de température de

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

584°C sur la partie centrale de la plateforme ; ce pic constitue la température maximale obtenue à cette tension sur l'ensemble du dispositif. Sur cette surface, la variation maximale de température est de 38,45°C. La résistance à 20°C est de  $465\Omega$ .

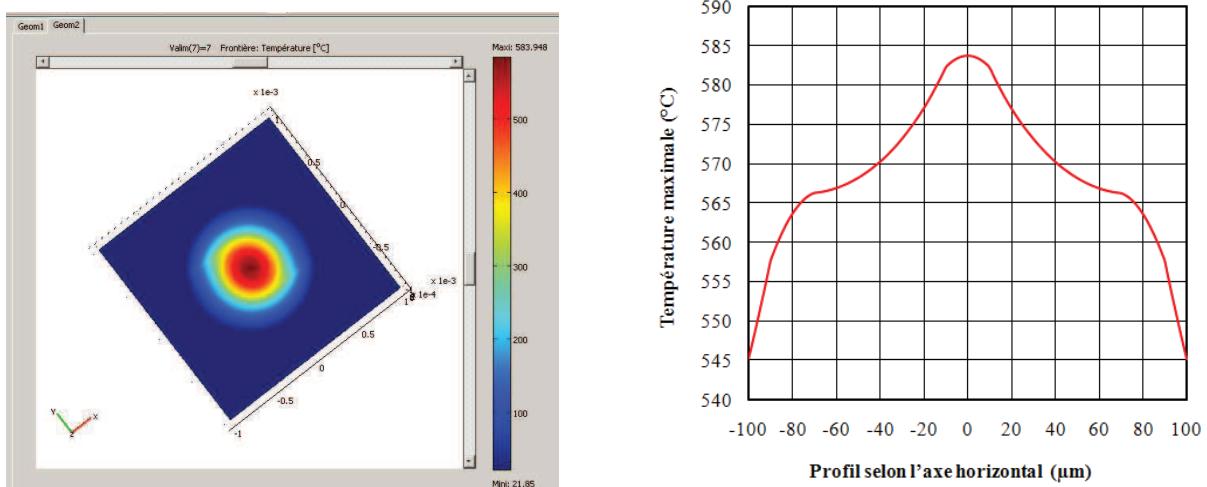


Figure.17 : Résultat de la résolution en état stationnaire

La simulation met également en relief l'intérêt de la géométrie circulaire du heater que nous avons utilisée. La Figure.18 montre en effet que les points chauds localisés et accentués aux coins du heater avec la structure précédente sont minimisés avec notre nouvelle structure. Le courant est homogène le long de la piste métallique. Ceci limite les dégradations du heater surtout pendant un traitement à des températures très élevées (dès 500°C). Enfin et surtout, la nouvelle structure monte beaucoup plus haut en température par rapport à l'ancienne (un peu moins de 100°C de plus pour 7V). Pour rappel, la résistance du heater carré à 20°C calculée est de  $462,8\Omega$  [56].

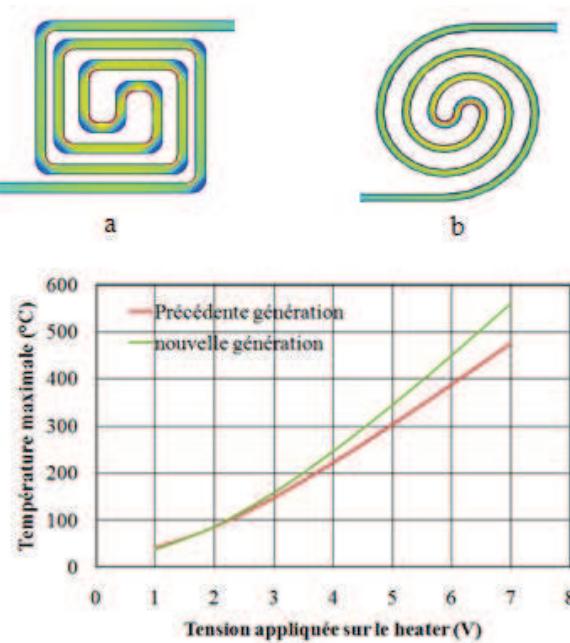


Figure.18 : Effets joules locaux : a) ancien heater b) nouveau heater

### e. Recherches d'amélioration de la structure du heater

Nous avons effectué des optimisations sur la géométrie du heater afin de minimiser ce pic central. Pour ce faire, nous avons augmenté la largeur de la piste centrale suivant 2 valeurs de largeur de piste comme le montre la Figure.19.

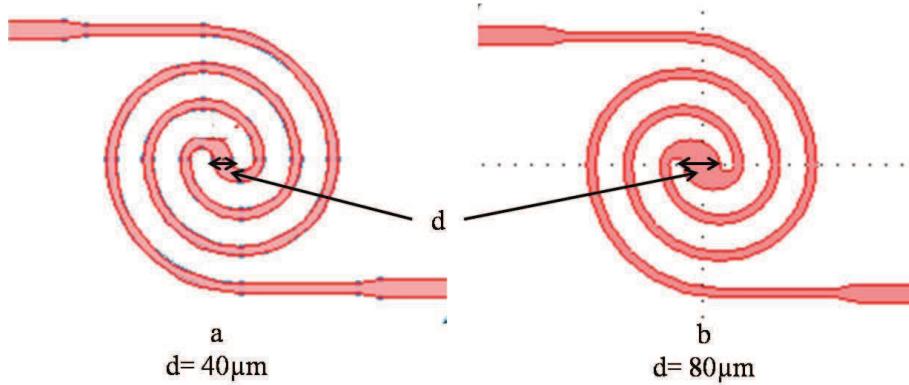


Figure.19 : modification de la largeur de piste centrale a) largeur de  $40\mu\text{m}$ , b) largeur de  $80\mu\text{m}$

Les résultats de simulation effectués pour 7V sont présentés à la Figure.19. La figure illustre la comparaison des profils de température des 3 structures simulées (la structure initiale avec  $d=20\mu\text{m}$ , la structure avec  $d=40\mu\text{m}$  et la structure avec  $d=80\mu\text{m}$ ). Nous pouvons voir que l'augmentation de la largeur de piste favorise bien une réduction du pic de température central jusqu'à sa suppression pour  $d=80\mu\text{m}$ .

Ceci implique l'amélioration de l'homogénéité de la température sur la surface de diamètre  $200\mu\text{m}$ . En effet la variation de température sur cette surface passe de  $38,45^\circ\text{C}$  pour  $d=20\mu\text{m}$  à  $15,42^\circ\text{C}$  pour  $d=80\mu\text{m}$ . Nous pouvons remarquer qu'en réduisant le diamètre de la surface active, la structure avec  $d=40\mu\text{m}$  fournit une meilleure homogénéité puisque le profil de température y est pratiquement horizontale (variation de température de quelques degrés). La réduction du pic central se traduit également par une diminution de la température maximale du dispositif (une diminution jusqu'à  $30^\circ\text{C}$  quand on passe de  $d=20\mu\text{m}$  à  $d=80\mu\text{m}$ ).

Par ailleurs, il est important d'ajouter que même si nous ne l'avons pas étudié dans cette analyse numérique, l'aspect mécanique n'est pas à négliger. En effet dans [55], l'emploi du Pt comme matériau pour la métallisation fait intervenir des déformations dues au procédé de fabrication. En effet, le fait que le métal soit concentré (en masse) sur la partie centrale de la puce induit une flèche négative au centre par rapport au bord de la puce. Ainsi ajouter plus de matériau va provoquer une déformation relativement importante (surtout lorsque nous intégrerons les électrodes interdigitées qui rajoutent encore plus de métal). Nous verrons, plus en détail, cet aspect dans la partie II de ce chapitre. En tenant compte de l'aspect mécanique et du fait qu'une variation maximale de température de  $40^\circ\text{C}$  sur la zone active est suffisante pour définir une bonne homogénéité [55], nous avons choisi la structure avec  $d=20\mu\text{m}$ . Elle permet de monter plus haut en température tout en conservant une assez bonne homogénéité en température (suffisante) sur la zone active.

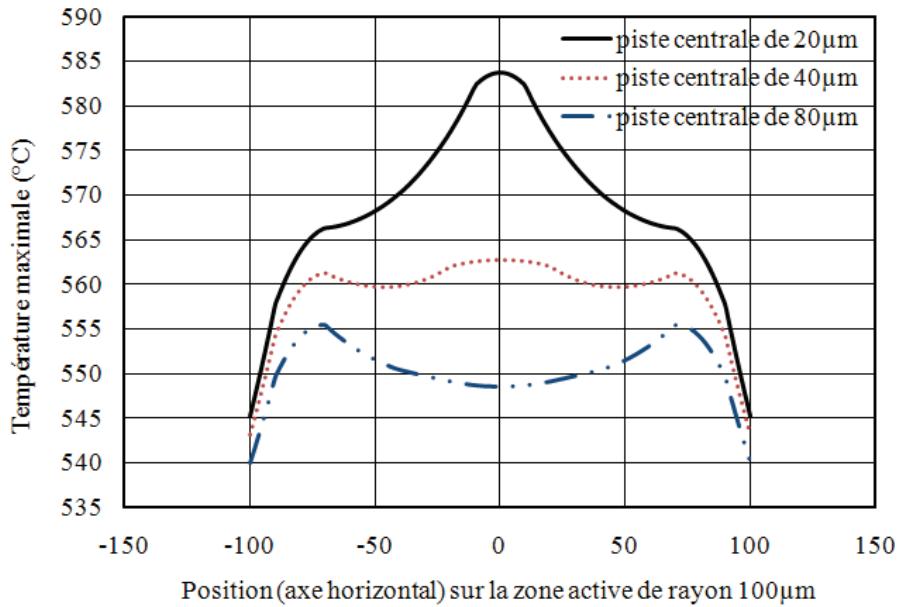


Figure.19 : Comparaison du profil de température pour 3 structures de largeur de piste différente

### *f. Influence de la surface du heater*

Nous avons ensuite simulé l'influence de la surface, rapportée à une géométrie circulaire, du heater sur les performances électriques de la plateforme chauffante. Deux designs de heater (voir Figure.20) ont été comparés à notre structure de base. Ces 3 géométries sont définies par le diamètre du heater  $D_H$ . Ainsi ces 3 structures ont un  $D_H$  de 500 $\mu\text{m}$  correspondant à notre design standard (voir Figure.20a), de 340 $\mu\text{m}$  pour la géométrie de la Figure.20b et de 180 $\mu\text{m}$  pour la géométrie de la Figure.20.c.

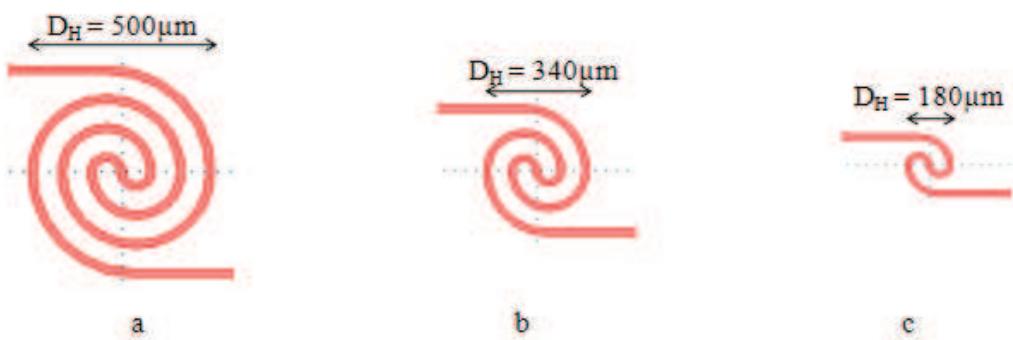


Figure.20 : 3 exemples de design de heater avec des  $D_H$  différents

La résolution fournit la distribution de la température sur l'axe horizontal de la zone active de rayon 100 $\mu\text{m}$  illustrée à la Figure.21. La température de la plateforme est d'autant plus élevée que la longueur du heater et donc sa puissance de consommation diminue. En prenant une puissance de consommation constante de 60mW, la température au centre de la plateforme atteint pratiquement 650°C avec un diamètre  $D_H = 180\mu\text{m}$  et diminue jusqu'à 465°C pour  $D_H = 500$ . Nous pouvons également observer une meilleure homogénéité de la température avec notre structure de base car si sa variation de la température est d'environ 30°C (60mW), celle de la structure à  $D_H = 340\mu\text{m}$  atteint 60°C à cette même puissance (Figure.22). La variation de

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

la température pour  $D_H = 180\mu\text{m}$  monte à plus de  $100^\circ\text{C}$  à  $60\text{mW}$ . Cette dernière structure peut s'avérer intéressante si l'on réduit la surface de la zone active. Ce qui devrait permettre non seulement d'améliorer l'homogénéité de la température sur cette surface active réduite mais surtout d'atteindre des températures extrêmement élevées.

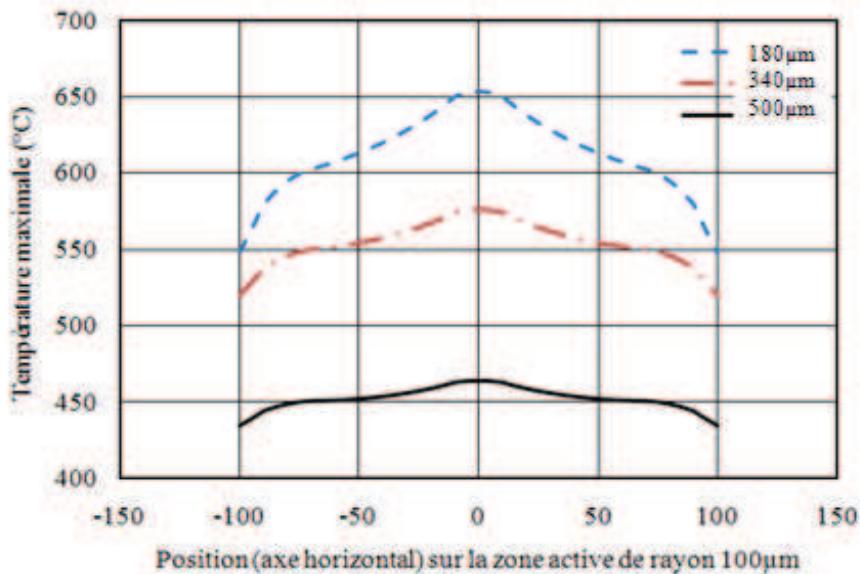


Figure.21 : Profils de température pour 3 valeurs de  $D_H$  ( $60\text{mW}$ )

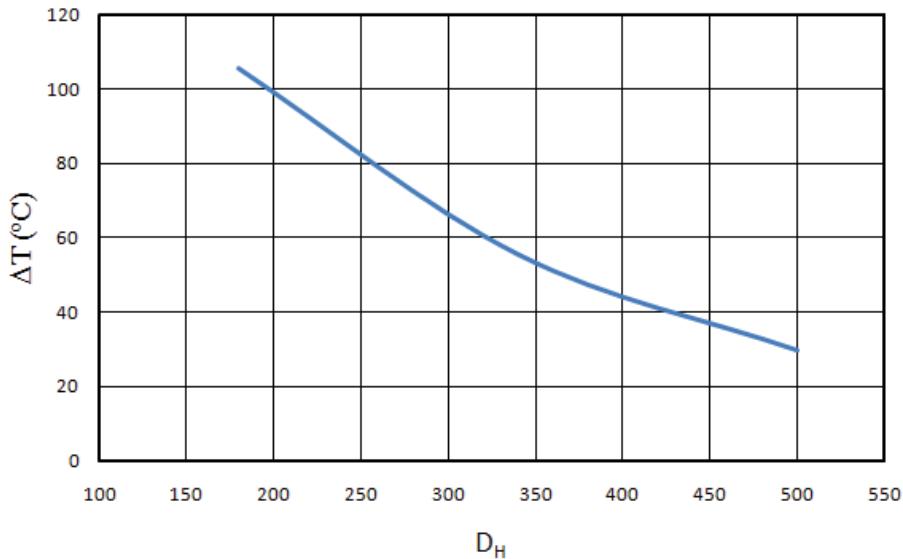


Figure.22 : Évolution de la variation de température (écart maximal) en fonction de  $D_H$  pour  $60\text{mW}$

Ces optimisations sur la géométrie du heater ont permis de mettre en évidence le fait que la structure de piste centrale  $20\mu\text{m}$  et de  $D_H = 500\mu\text{m}$  fournit un bon compromis entre homogénéité ( $\Delta T < 40^\circ\text{C}$ ), température maximale atteinte sur une zone active de rayon  $100\mu\text{m}$ . Pour la suite, nous nous baserons donc sur cette structure puisque dans notre cas, la dimension de notre surface active correspond à cette valeur.

### *g. Évolution des performances en fonction de l'épaisseur de la couche de passivation*

Nous avons cherché à connaître l'influence de l'épaisseur de la couche de passivation sur le comportement électrothermique de la structure. Nous avons travaillé sur trois valeurs d'épaisseurs (0,4µm - 0,5µm - 0,6µm). Nous avons évalué la variation de la température sur la zone active (surface des électrodes de mesure). Cette surface correspond à un cercle de rayon 100µm centré au milieu de la puce. Nous obtenons après simulation les résultats du Tableau 2 et du graphe de la Figure.23.

En passant d'une couche de 0,4µm à une de 0,6µm, nous pouvons voir que l'écart de température sur la zone active change très peu mais est plus faible lorsque l'épaisseur du SiO<sub>2</sub> augmente. Par contre nous perdons jusqu'à 8°C en température maximale comme nous pouvons le voir sur la Figure.23 qui présente le profil de température pour 7V. Cette valeur est d'autant plus élevée que l'on cherche à monter plus haut en température (tension appliquée supérieure à 7V). Par ailleurs, il faut noter que l'utilisation d'une couche plus épaisse nécessite une puissance de consommation plus élevée (cas d'une alimentation de 7V dans le tableau 2).

Même si de façon générale, les résultats des 3 épaisseurs sont proches, nous travaillerons, pour la suite, avec une épaisseur de couche de passivation de 0,5µm puisque d'un point de vue technologique, ce dépôt est très bien maîtrisé au LAAS (en termes de faibles contraintes) et fourni une très bonne isolation électrique entre le heater et l'électrode de mesure (isolation de l'ordre de 10<sup>12</sup>Ω). En outre, cette épaisseur propose un bon compromis entre température maximale atteinte, puissance consommée et variation de température sur la zone active en comparaison des 2 autres épaisseurs.

Tableau 2 : Résultats de simulation pour 3 valeurs d'épaisseur de SiO<sub>2</sub>PECVD

Tension appliquée	Epaisseur de la couche de SiO <sub>2</sub> PECVD : 0,4 µm		Epaisseur de la couche de SiO <sub>2</sub> PECVD : 0,5 µm		Epaisseur de la couche de SiO <sub>2</sub> PECVD : 0,6 µm	
	T°C max	ΔT°C zone active	T°C max	Δ T°C zone active	T°C max	Δ T°C zone active
4 V	249,4	15,49	248,2	14,82	246	14,68
5 V	353,4	22,88	351,7	22	348,6	21,80
6 V	466,7	30,71	464,5	30	460,5	29,76
7 V	587 (73,6mW)	39,26	584 (73,8mW)	38,45	579 (74mW)	38,11

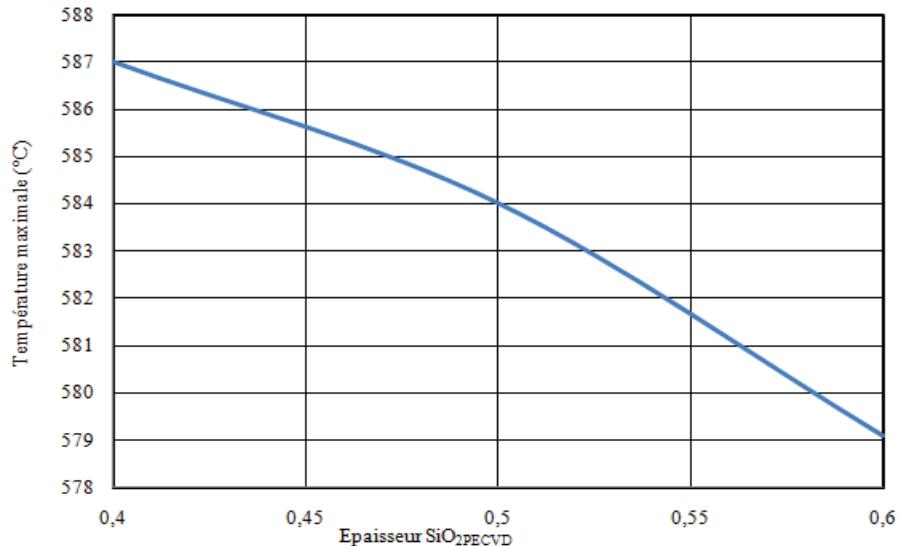


Figure.23 : Influence de l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub>PECVD pour 7V

### 2. La plateforme entière : insertion des électrodes de mesure

Nous avons également simulé le comportement de la plateforme chauffante entière c'est-à-dire avec des électrodes de mesure de mêmes propriétés thermiques et électriques que le heater. Nous avons modifié la géométrie des électrodes afin de simplifier le maillage et éviter les problèmes de non convergence que nous n'avons pu résoudre avec nos électrodes interdigitées circulaires. Nous avons utilisé des électrodes interdigitées de forme carrée de la même épaisseur que notre plateforme réelle (Figure.12).

Nous avons travaillé sur 4 exemples d'électrodes avec des nombres de doigts différents variant de 0 à 7 (Figure.24).

La résolution a fourni les résultats de la Figure.25. Nous pouvons voir que le fait d'ajouter de la surface métallique c'est-à-dire, des doigts aux électrodes planes, réduit le pic central dû à la piste centrale du heater. Par ailleurs, nous observons qu'augmenter le nombre doigts (et donc réduire la largeur entre les doigts) diminue l'écart entre la température maximale et la température minimale sur la zone active de 100µm. Ceci favorise une meilleure homogénéité ; ce qui est tout à fait cohérent.

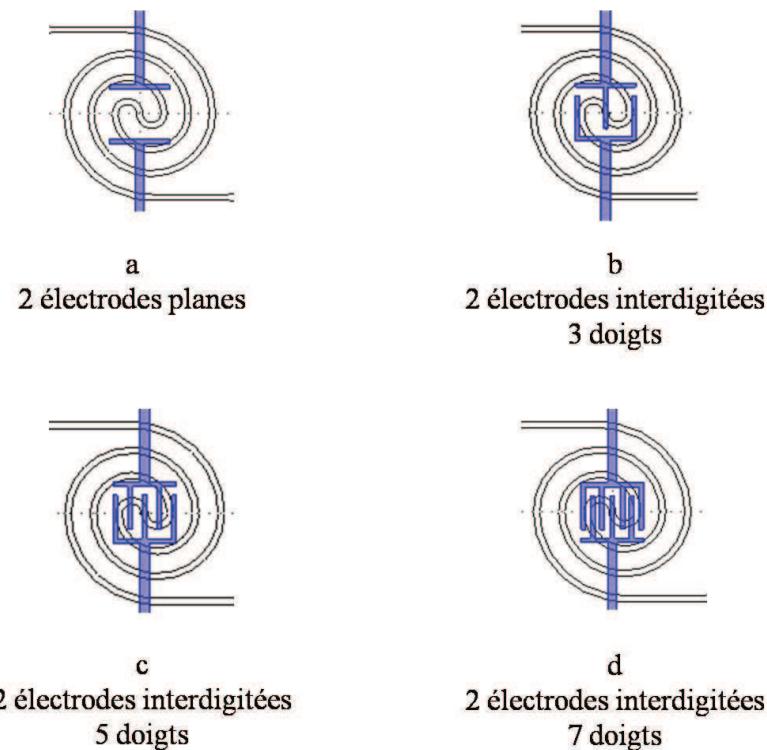


Figure.24 : Différentes structures d'électrodes de mesure

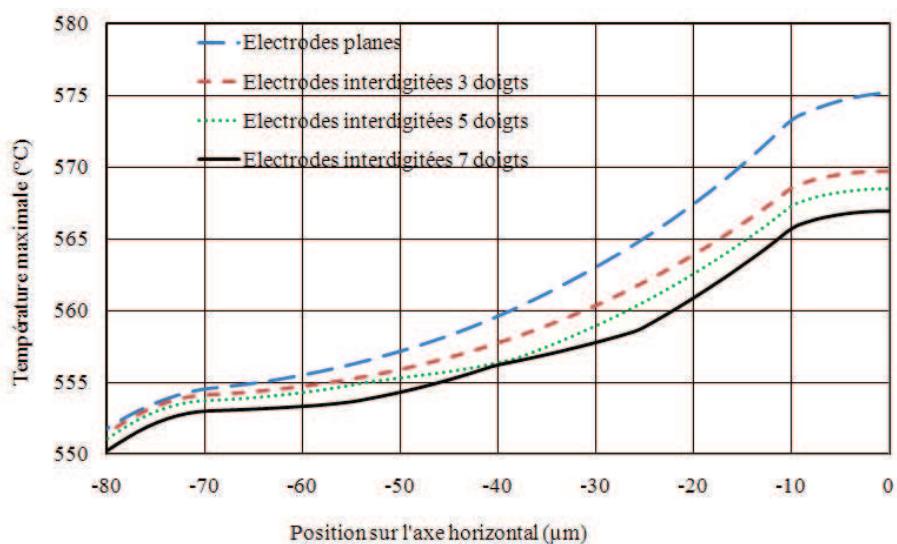


Figure.25 : Profil de la température pour les 4 électrodes simulées sur le rayon de la zone active

Au vue de ce comportement, l'emploi des électrodes circulaires multi-doigts de la Figure.26, pourraient fournir un meilleur résultat en termes d'homogénéité de la température sur la zone active, mais avec le même souci d'ajouter du poids sur la membrane.

Dans cette partie, nous avons réalisé 2 étapes de simulation par le biais du logiciel d'analyse numérique Comsol Multiphysics.

La première étape de simulation effectuée sur le heater, nous a permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser un heater de forme circulaire par rapport à la celle de la précédente génération de plateforme dont la forme carrée induit des effets joules localisés aux coins de la

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

---

structure. En outre, des simulations sur différentes géométries de heater circulaire ont été effectuées. Au terme de ces simulations, il est apparu qu'une structure type du heater de la Figure.18b constitue un meilleur compromis entre température maximale atteinte et homogénéité thermique, surtout si l'on travaille sur une zone active de diamètre 200 $\mu\text{m}$ . Ce qui est notre cas, comme nous le verrons dans le chapitre suivant car la définition de cette zone dépend de la technique d'intégration de l'élément sensible.

Dans la seconde étape, nous avons simulé la plateforme entière par l'intégration des électrodes de mesure. Nous avons montré la possibilité d'améliorer l'homogénéité de la température en travaillant sur des électrodes interdigitées multi-doigts avec un compromis qui consiste à limiter le poids sur la membrane.

## II. Optimisation technologique

Nous détaillerons dans cette partie les étapes d'optimisation effectuées en gardant les objectifs de stabilités (électrothermique et électromécanique) et de faible coût du procédé global. Puis nous soulignerons les difficultés auxquelles nous avons fait faces puis les méthodes mise en œuvre pour en améliorer notre rendement de fabrication (pourcentage de puces exploitables sur le wafer).

### A. La réalisation technologique

La première étape dans cette réalisation est de concevoir les nouveaux masques photolithographiques avec les nouvelles géométries que nous utiliserons dans la fabrication de la nouvelle génération de plateforme chauffante.

#### 1. La conception des masques

Le développement des masques se fait suivant deux phases. La première phase consiste à générer l'ensemble des masques l'aide du logiciel Clewin et des optimisations numériques. La seconde phase est la fabrication des masques qui s'effectue en trois étapes :

- ❖ L'enduction : une couche de résine AZ 1518 est déposée sur une plaque de verre carrée de 5 pouces de coté, chromée sur une face.
- ❖ L'insolation de la résine se fait au moyen d'un système d'écriture par laser direct (DWL 200 Heidelberg).
- ❖ Les traitements post-insolation consistent à graver le chrome non protégé par le masque de résine. Ensuite, la résine est enlevée à l'AZ Remover ; la plaque est ensuite rincée, séchée et mise en étuve pour éliminer toute trace d'humidité.

#### 2. Les optimisations technologiques

Ces optimisations sont basées sur le procédé technologique décrit dans le chapitre précédent. Nous sommes parti d'un substrat de silicium Si de 400 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, poli double face, d'orientation cristalline (100), dopé P avec une résistivité de 10-12 $\Omega\cdot\text{cm}$ .

### *a. La membrane diélectrique*

Nous avons effectué un dépôt de  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_X$  d'épaisseur  $0,8\mu\text{m}/0,6\mu\text{m}$ . L'avantage d'utiliser cette épaisseur est qu' étant plus mince, les pertes thermiques seront réduites. Par ailleurs, le procédé de fabrication développé au LAAS permet d'obtenir une membrane  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_X$  avec une contrainte résiduelle minimale de l'ordre de  $80\text{MPa}$  [58]. Elle reste à ce jour, la meilleure solution en termes de robustesse et de stabilité.

### *b. La réalisation du heater et des électrodes de mesure*

Pour la réalisation du heater, nous avons suivi le même procédé que [56]. Après le lift-off, il ne reste plus que le Ti/Pt avec notre géométrie sur la plaquette comme le montre la Figure.26. En raison de nos applications hautes températures, nous avons porté le recuit à  $550^\circ\text{C}$  au lieu du  $450^\circ\text{C}$  pour les anciennes plateformes.

Ce dépôt permet d'obtenir une couche de contrainte résiduelle proche de  $100\text{MPa}$ . Par ailleurs, les trous observés sur le heater de la génération précédente sont éliminés grâce à une épaisseur de Titane légèrement plus élevée ( $15\text{nm}$ ). Cela signifie un dépôt de Ti beaucoup plus homogène et reproductible aussi bien sur le wafer que de lot à lot.

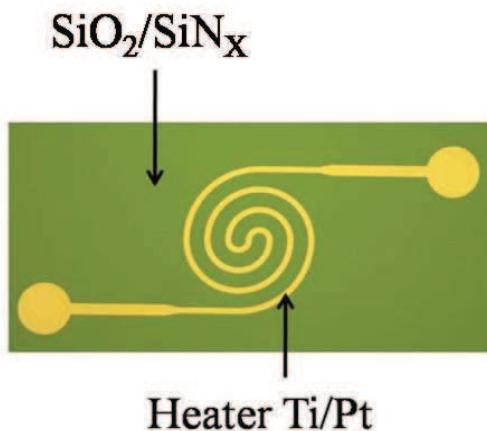


Figure.26 : Dépôt de la métallisation du heater

Pour la réalisation des électrodes de mesure, une photographie de la réalisation est présentée à la Figure.27. Ces 2 métallisations sont isolées électriquement par  $0,5\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2\text{PECVD}$ .

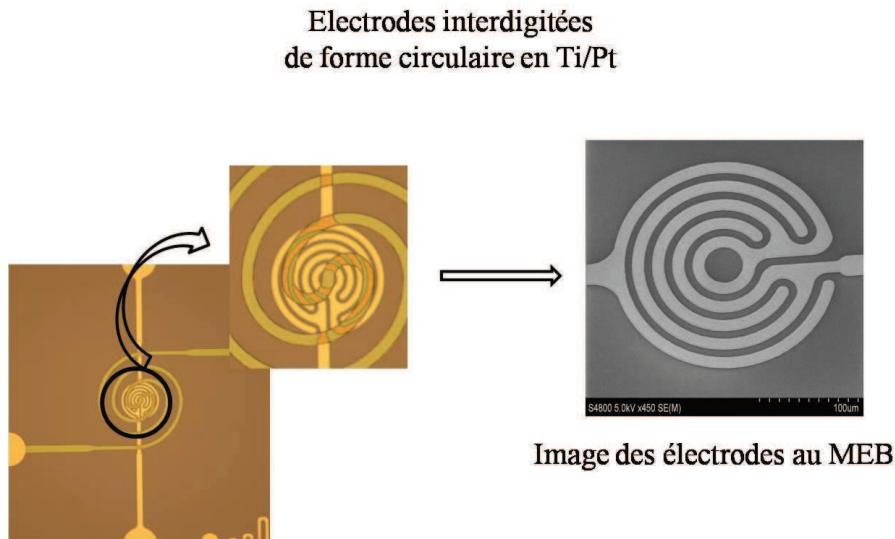


Figure.27 : Dépôt de la métallisation des électrodes de la couche sensible

### c. La libération de la membrane

Rappelons que nous avons modifié la géométrie de la membrane de l'ancienne plateforme compte tenu des problèmes mécaniques rencontrés. Nous avons conservé le même principe de gravure DRIE et nous avons tenté d'améliorer ce procédé. En effet, la libération de la membrane nécessite une étape importante de protection de la face avant de la plaquette à graver. Elle permet d'une part de limiter voire éviter la casse de la plaquette qui subit des contraintes mécaniques (la plaquette repose sur un porte substrat mécanique appelé chuck) pendant la gravure. D'autre part, la protection se fait par collage de la plaquette sur une plaquette de silicium support. Elle implique donc l'utilisation d'un adhésif afin de coller les deux plaquettes. Le choix de cet adhésif est primordial : il doit assurer un bon transfert thermique (conductivité thermique) entre les deux plaquettes car il a une influence sur la vitesse et l'uniformité de la gravure [110]. Cet adhésif joue le rôle d'une couche intermédiaire.

Pour les premières réalisations, nous avons utilisé comme adhésif, une résine (AZ PLP 100) épaisse de 10 $\mu$ m. Le collage s'effectue en utilisant un dispositif (substrate wafer bonder Logitech) pour lier les deux substrats par pression pendant 40min.

L'utilisation d'un nouveau matériau l'huile FOMBLIN, une alternative à la résine AZ PLP 100, favorise une réduction significative du coût du process en terme de durée puisqu'il le report se fait manuellement en quelques minutes.

Dans les deux cas, la gravure a été effectuée pendant 2h50min. Après la gravure, il ne reste plus qu'à décoller et nettoyer la plaquette gravée. Cette phase de décollage et nettoyage est très délicate dans la mesure où elle s'accompagne facilement de casse de membranes.

Le premier résultat visible après ces deux procédures est le taux de membranes cassées avec environ 4% après utilisation de l'huile contre environ 25% de l'ensemble des membranes avec la PLP 100. Ce taux élevé est vraisemblablement lié au procédé de décollage et peut être réduit en évitant au maximum d'agiter la plaquette.

La Figure.28, montre des résultats de la gravure utilisant les deux types d'adhésifs.

Le profil de la gravure est beaucoup plus lisse (absence de résidu de Si sur les parois et sur les bords de la membrane) avec la Fomblin qu'avec la PLP 100. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le transfert thermique est meilleur avec l'utilisation de la Fomblin [110].

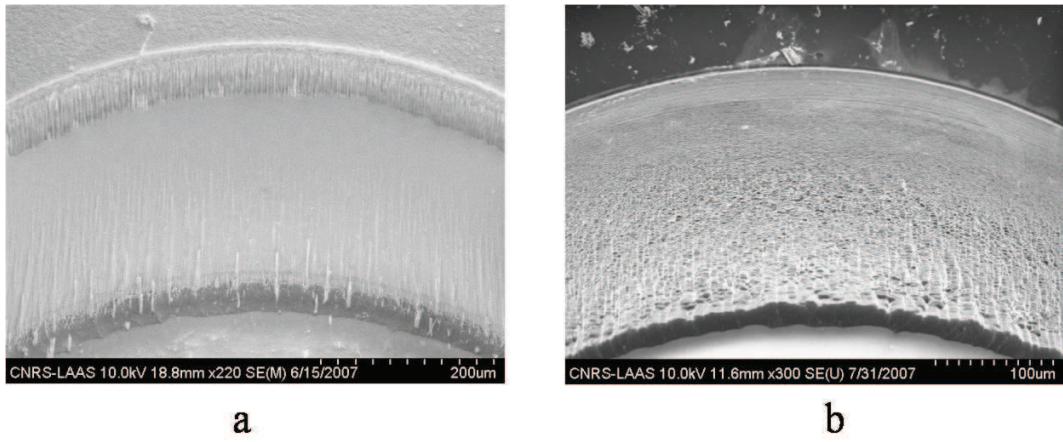


Figure.28 : Adhésif utilisé pour la gravure DRIE : a) PLP 100 ; b) Huile Fomblin

#### *d. La découpe et le montage des capteurs*

Une fois l'étape de gravure terminée, il faut découper la plaquette. Une couche de résine est déposée sur la face avant de la plaquette pour la protéger des éclats de silicium. La découpe terminée, les plateformes sont nettoyées dans de l'acétone et prêtes à l'assemblage sur boîtier de type TO5 à 8 broches (Figure.29).

Concernant l'assemblage, la plateforme est dans un premier temps fixée à l'embase à l'aide d'une colle isolante électriquement mais un bon conducteur thermique de type époxy H70E [113]. Les avantages de cette colle sont sa facilité et souplesse d'utilisation, sa basse température de polymérisation, sa bonne adhérence et résistance mécanique. Si le dégazage de la colle constitue un inconvénient majeur des systèmes époxydes en général (risquant d'endommager certains composants), de nombreux tests ont montré que cette colle n'influencait en rien les mesures de notre capteur sous gaz. La colle est déposée aux coins de la puce et recuite à 120°C pendant 25 minutes pour la polymériser. La quantité de colle a été réduite au maximum afin d'éviter qu'elle ne bouche l'ouverture dans le substrat. Une fois le report de la puce sur l'embase terminé, le micro-câblage (ou wire bonding) peut être réalisé comme le montre le schéma connectique présenté à la Figure.30. Le wire bonding est la plus répandue dans l'industrie de la micro-électronique pour réaliser l'interconnexion d'un circuit en "puce" avec son environnement (boîtier, circuit imprimé, circuit hybride,...). Il peut se réaliser suivant deux techniques de base qui sont le ball bonding et le wedge bonding. Nous utilisons la technique du wedge bonding pour réaliser nos connexions. Un fil d'aluminium de 25 $\mu$ m est amené par un stylet puis appliqué sur le plot à souder. La liaison entre le fil et la zone à connecter s'effectue à froid en combinant pression et vibration ultrasonore. C'est l'énergie ultrasonique qui entraîne un ramollissement du fil semblable à l'effet obtenu par une élévation de température.

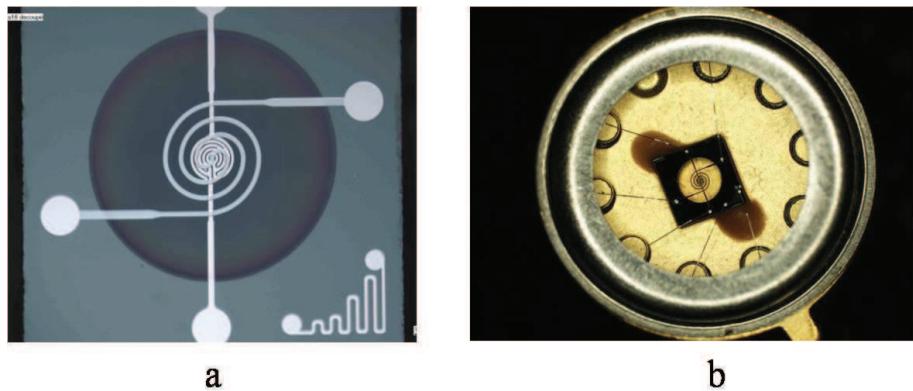
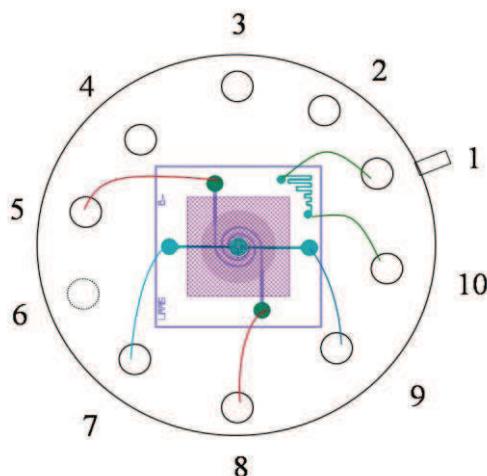


Figure.29 : Photos d'une plateforme a) découpée et b) montée en boîtier



TO 5 avec 10 pins (9 plots)  
 Heater :  $V_{H^+}$  : 8 ;  $V_{H^-}$  : 5  
 Couche Sensible :  $V_{S1^+}$  : 7 ;  $V_{S1^-}$  : 9  
 Sonde T°C entre 1 et 2

Figure.30 : Schéma connectique du câblage

### B. Caractérisation de la plateforme

#### 1. Caractérisations physiques

Ces techniques de caractérisation ont été effectuées sur wafer en vue de contrôler le bon déroulement des étapes de fabrication. Les principes de fonctionnement des principaux appareillages sont décrits en annexe.

##### a. Profilométrie : mesure des épaisseurs des couches

Il s'agit ici de contrôler les épaisseurs des couches déposées ou gravées. Pour la mesure des épaisseurs du heater, des électrodes, couche de  $\text{SiO}_2\text{PECVD}$ ...), nous disposons de profilomètres mécanique de type KLA-Tencor.

Nous avons utilisé le profilomètre Tencor pour la mesure des petites épaisseurs du heater, des électrodes et du  $\text{SiO}_2\text{PECVD}$  gravé au buffer HF. La mesure de la marche est assez simple et se

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

fait par déplacement d'un stylet sur la surface où l'on veut mesurer la marche. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les problèmes technologiques liés au dépôt métallique. Ces problèmes liés au dispositif du dépôt ont montré une mauvaise reproductibilité du dépôt c'est-à-dire que l'on n'obtient pas d'un dépôt à l'autre, la même épaisseur de Ti/Pt même si l'homogénéité du dépôt sur un même wafer reste quant à elle satisfaisante (homogénéité autour de 5%). Ce problème qui a retenu une grande part de notre attention est apparu tout au long de cette thèse. Le tableau 3 ci-dessous montre l'ensemble des dépôts que nous avons effectué ainsi que les valeurs d'épaisseurs mesurées. Nous ne connaissons pas avec exactitude l'origine de ces dépôts différents mais nous pouvons seulement dire que ce problème de reproductibilité est lié au dispositif de dépôt. Sur une plaquette nous avons un écart maximal de 10nm.

Tableau 3 : Séries de dépôts Ti/Pt effectuées

Run (3 plaquettes métallisées simultanément)	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 5	Série 6	Série 7
Epaisseur moyenne sur un run (nm)	123,9	85,1	127,7	78,8	202,4	164	250,6

### *b. Analyse de surface : AFM*

La Figure.31 présente des images de mesures effectuées par cette méthode. Ces mesures montrent une rugosité de surface beaucoup plus lisse avant le recuit de 550°C qu'après et avec l'apparition d'excroissances sur la surface ; Les plus hautes excroissances peuvent atteindre en moyenne 50nm. L'apparition de ces excroissances pourrait être un effet de la diffusion du Ti à travers le Pt. Des mesures SIMS<sup>1</sup> menées, ont notamment montré la présence de Ti à la surface du Pt lorsque le substrat subi un recuit à 550°C (Figure.32). Plus précisément, quelle que soit la température de recuit, nous n'observons aucun changement dans le Pt alors que le Ti est de plus en plus présent à la surface du substrat quand la température de recuit augmente (Figure.33). Ces observations de diffusion du Ti dans le Pt à haute température sont en adéquation avec les travaux de Christine Alépée [72].

<sup>1</sup> SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry : technique permettant d'analyser la composition des surfaces solides et des couches minces.

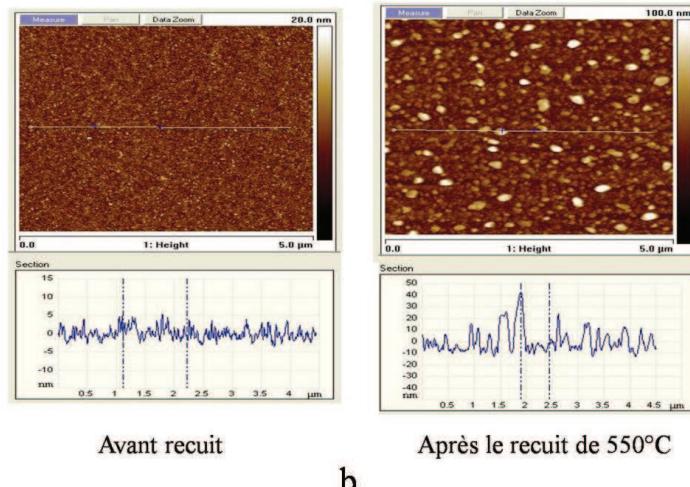
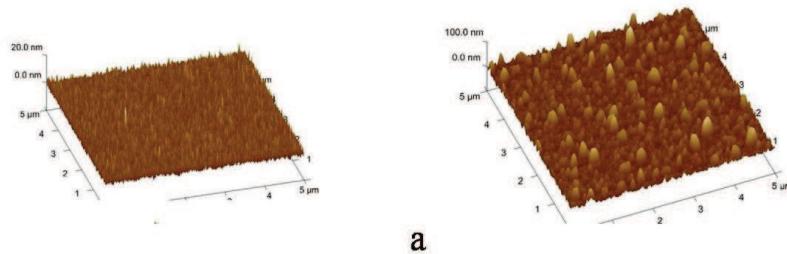


Figure.31 : Image AFM d'un dépôt avant et après un recuit de 550°C pendant 2h

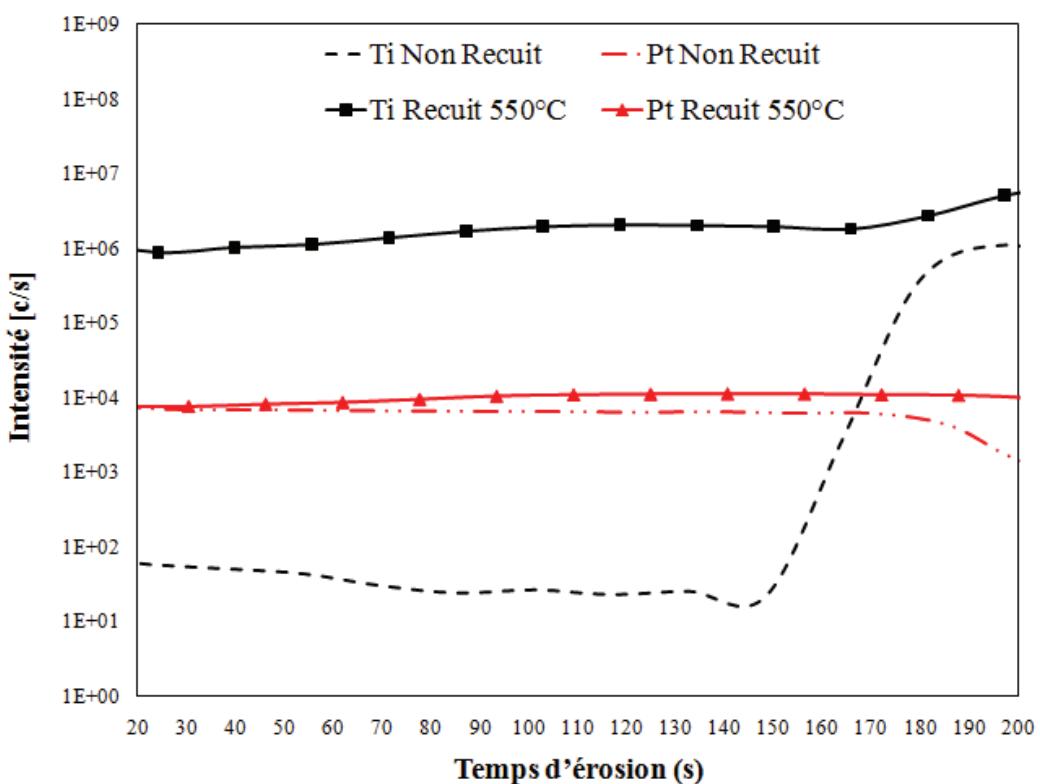


Figure.32 : Profils SIMS d'un dépôt de Ti/Pt avant et après le recuit de 550°C

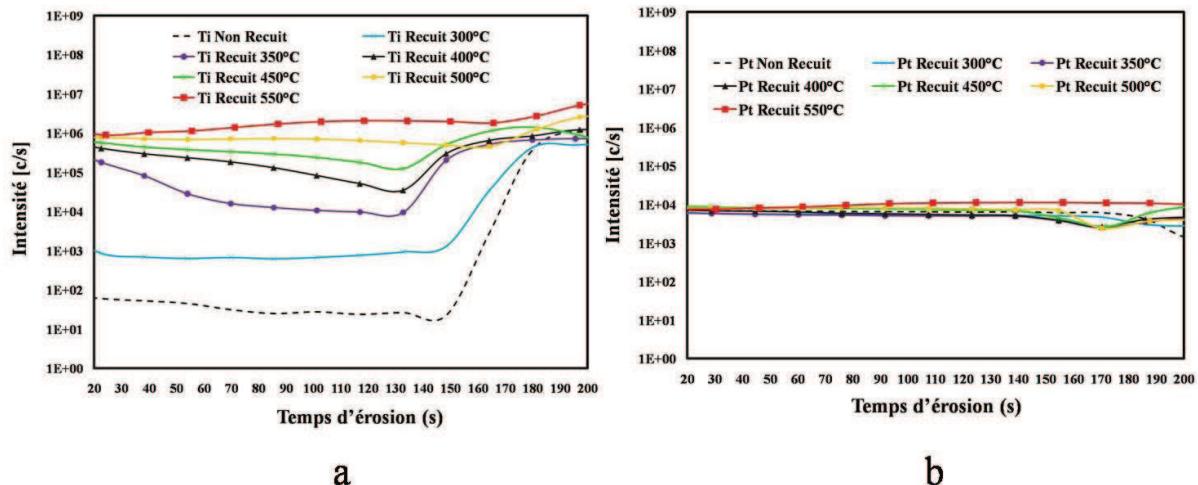


Figure.33 : Profils SIMS d'un dépôt de Ti/Pt : évolution du Ti et du Pt suivant la température de recuit

## 2. Caractérisation électrique

### a. Résistivité

La détermination de la résistivité est basée sur la méthode des quatre pointes qui consiste à envoyer un courant constant  $I_S$  entre les deux pointes externes, et à mesurer la différence de potentiel  $V_M$  entre les deux pointes internes.

La résistance par carré est donnée par l'Équation 10 :

$$\rho = k \cdot \frac{V_M}{I_S} \quad \text{Equation 10}$$

avec  $k = \frac{\pi \cdot t}{\ln(2)} = 4,53t$ , pour les couches minces sur lesquelles nous travaillons

Le résistivimètre utilisé a permis de déterminer la résistivité de la couche Ti/Pt connaissant son épaisseur. Pour une épaisseur  $t$  de 165nm, nous obtenons une résistivité de l'ordre de  $2,96 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ .

De cette résistivité, nous avons évalué la résistance du heater des séries de dépôts utilisées selon la relation de l'Équation 11 :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad \text{Équation 11}$$

où  $L$  : longueur du heater et  $S$  sa section

Pour les dépôts de 165nm, la résistance théorique calculée équivaut à  $442\Omega$ . Expérimentalement, nous obtenons pour des résistances chauffantes issues d'une même plaque avec un dépôt autour  $165 \pm 10\text{nm}$  de Ti/Pt, une résistance mesurée comprise entre  $420\Omega$  et  $480\Omega$ .

### b. Coefficient de température

Le coefficient de température est la variation relative d'une propriété physique lorsque la température est modifiée. Nous avons évalué le coefficient de température de la résistance électrique  $\alpha$  de la couche métallique Ti/Pt à travers la relation linéaire de la résistance en fonction de la température (Equation 12) applicable à ces matériaux [56].

$$R(T^\circ C) = R(T_0)(1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad \text{Équation 12}$$

$R(T)$ ,  $R(T_0)$  et  $\Delta T$  sont respectivement la résistance à la température  $T$ , la résistance de référence et la variation de la température par rapport à la température de référence.

Pour déterminer  $\alpha$ , nous avons utilisé un testeur sous pointes avec chuck thermo-régulé montant à  $300^\circ C$ . Les mesures de résistance ont été réalisées via un motif test de type « Transfert Length Method ». Les résultats sont présentés à la Figure.34 et fournissent un coefficient de température  $\alpha = 0,00176^\circ C^{-1}$ . Avec notre résistance chauffante, nous obtenons  $\alpha = 0,0016^\circ C^{-1}$  (dispositif utilisé Signatone Quad Pro avec régulateur de température Athéna et un Source-Measure Unit 237 de Keithley.  $V=1V$ )

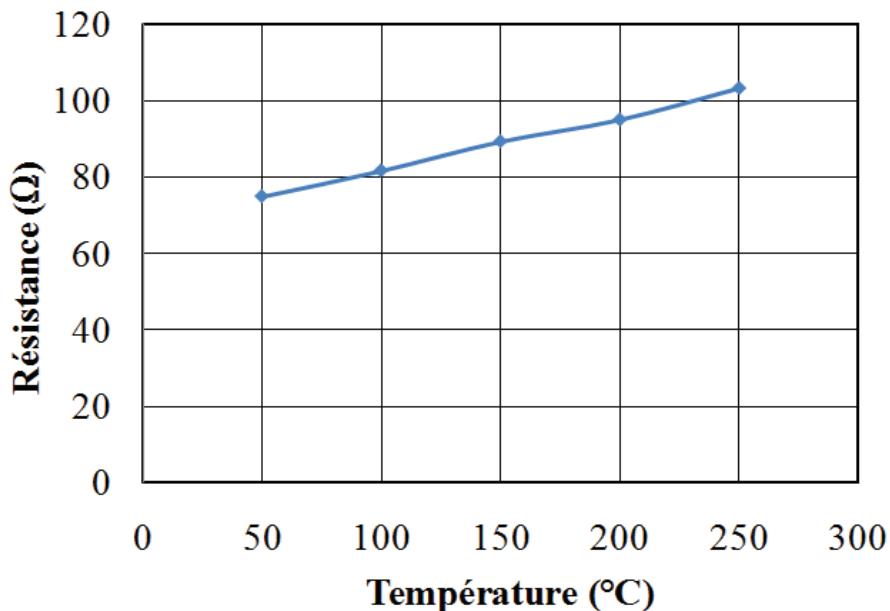


Figure.34 : Évolution de la résistance du Ti/Pt en fonction de la température du chuck

### 3. Caractérisation électrothermique

La thermographie infrarouge (IR) a été utilisée pour déterminer le comportement électrothermique des plateformes chauffantes. L'appareillage employé est le CEDIP JADE III MW (le principe de fonctionnement est décrit en annexe) et permet de créer l'image thermique de la scène (Figure.35).

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

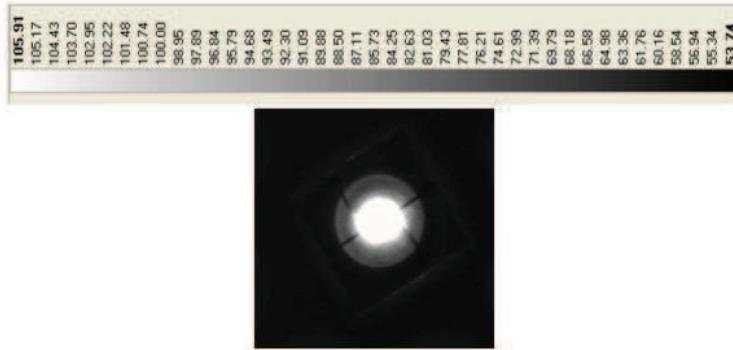


Figure.35 : Exemple d'image thermique de la plateforme chauffante

Nous avons ainsi pu évaluer la température maximale du heater en fonction de la puissance de chauffage. L'émissivité à température ambiante du Pt, a été évaluée à  $0,42 \pm 0,1$  pour l'ensemble des plateformes testées.

Le banc de mesure est un montage potentiométrique comprenant le heater en série avec une résistance de charge de  $42\Omega$ . Un voltmètre est mis en parallèle à la plateforme chauffante récupère la tension V aux bornes du heater. Le banc est alimenté en tension grâce à une SMU (Source-Measure Unit) qui récupère également le courant I traversant la résistance. La puissance est évaluée par  $V*I$ . Nous avons déterminé la température en fonction de la puissance de chauffe pour trois séries de capteurs ayant respectivement une résistance  $R_H$  à température (mesurée au voltmètre) autour de  $220\Omega$ ,  $440 \Omega$  et  $500\Omega$  correspondant respectivement aux épaisseurs mesurées (Figure.36). Sur cette figure, nous pouvons observer 3 parties distinctes pour chacune des résistances de heater. Chaque partie est spécifique à une gamme de mesure correspondant à un temps d'intégration de la camera. Pour nos mesures, 3 temps d'intégration ont été utilisés. Nous pouvons également observer un écart entre les différentes courbes dès  $40mW$ . Plus la valeur de la résistance du heater est basse, plus élevée est la température. En effet, à une puissance de  $60mW$ , nous obtenons pour  $R_H = 220\Omega$ , une température de  $550^\circ C$  et  $500^\circ C$  pour  $R_H = 444\Omega$  ;

Pour la suite, nous travaillerons avec les plateformes de résistance de heater autour de  $440\Omega$  car avec ces structures, nous avons (ou nous nous rapprochons de) l'épaisseur de métallisation voulue c'est-à-dire une épaisseur autour de  $165nm$ . Par ailleurs, il faut noter que la variation de température sur la zone active avec cette résistance (déterminée par thermographie) est proche et inférieure à  $40^\circ C$  pour une température de  $550^\circ C$ .

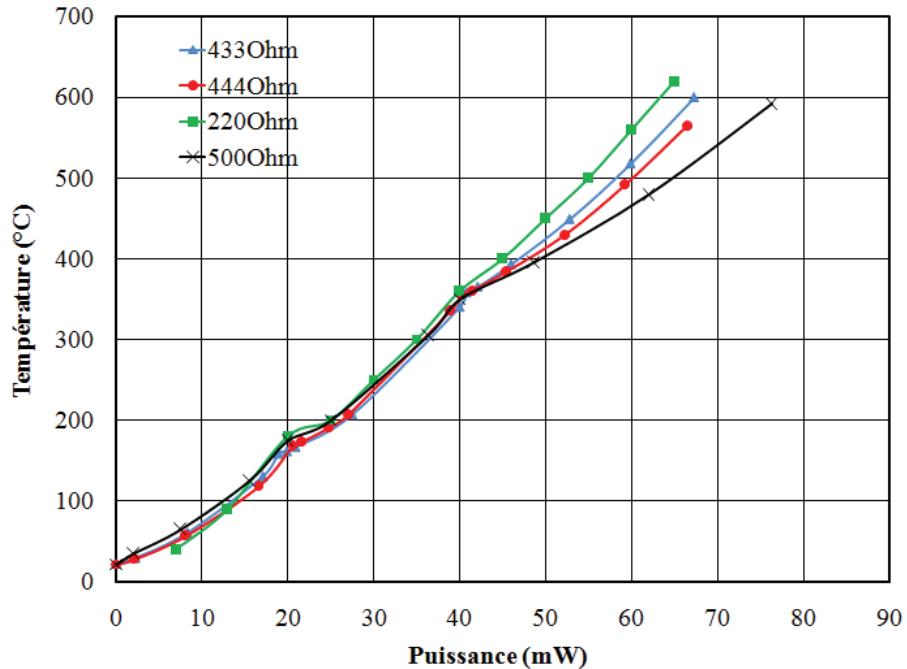


Figure.36 : Évolution de la température maximum du heater en fonction de la puissance de chauffage

### 4. Caractérisation électromécanique

Il s'agit d'évaluer la stabilité mécanique de nos plateformes chauffantes. Nous nous sommes bornés à mesurer les déformations induites par l'alimentation électrique. Pour cela, nous disposons d'un profilomètre interférométrique ZOOMSURF-3D, développé par la société Fogale Nanotech.

La Figure.37 décrit la déformation subie par la plateforme après libération de la membrane. Nous pouvons observer un renflement continu de la membrane. Nous pouvons remarquer ici l'intérêt de la forme circulaire adoptée pour notre plateforme qui nous affranchie des déformations en croix observées sur les précédentes plateformes.

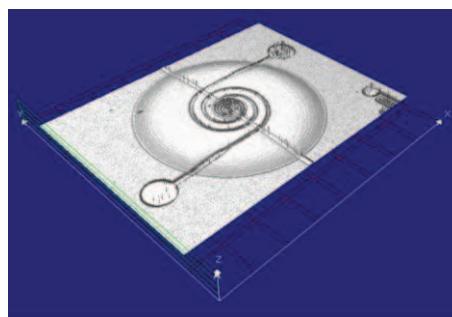


Figure.37 : Image 3D de la plateforme chauffante fournie par le profilomètre interférométrique

La flèche maximale de cette déformation est de l'ordre de 500nm par rapport au bord de la puce. Nous observons aussi que la centre de la structure subi une flèche négative induite par le platine ; elle est de l'ordre de 50nm par rapport au bord de la puce (Figure.38).

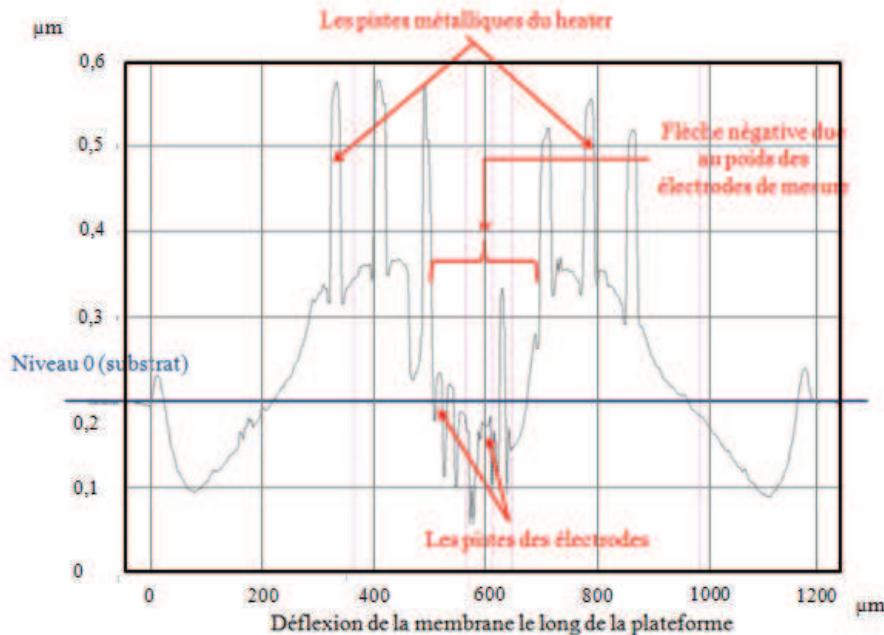


Figure.38. Déformation de la membrane : exemple de mesure de flèche d'une plateforme au repos

Nous avons ensuite mis la plateforme en fonctionnement. Il s'agit ici d'appliquer une tension jusqu'à 7V sur le heater et de mesurer la déformation induite. Avec la nouvelle plateforme, nous observons une variation jusqu'à 500nm par rapport à la déformation au repos (c'est-à-dire une déflection de  $500\text{nm} \pm 500\text{nm}$ ).

La Figure.39 présente une comparaison de défexion de membrane entre notre nouvelle plateforme et la précédente génération. Cette Figure met en évidence l'amélioration électromécanique apportée par la nouvelle génération de plateforme par rapport à l'ancienne dont la flèche peut atteindre jusqu'à 10μm en fonctionnement [109].

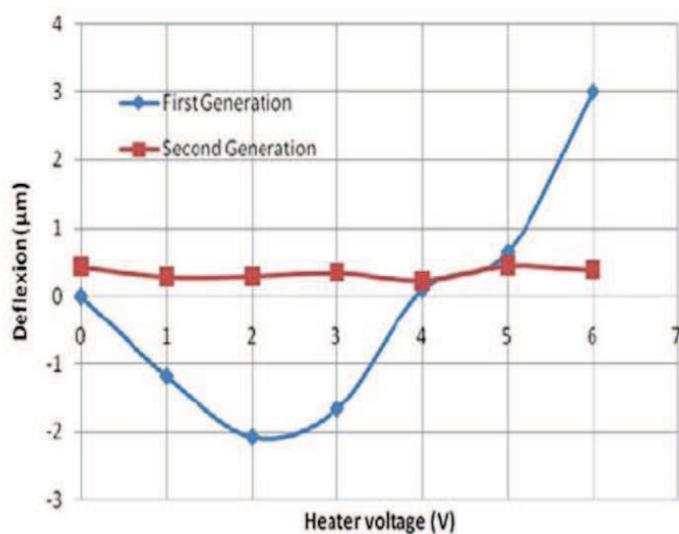
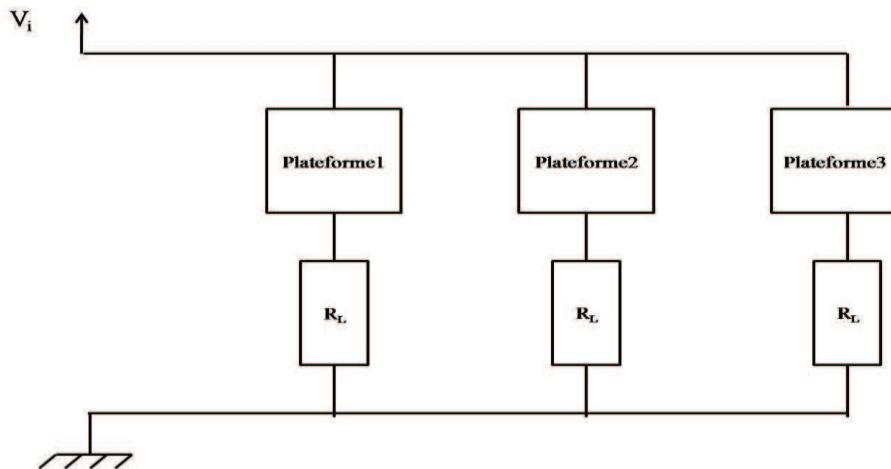


Figure.39 : Exemple de mesure de flèche d'une plateforme en fonctionnement [104]

### 5. Stabilité du capteur à long terme : test de vieillissement

Le but de ce test de vieillissement est de monter la stabilité de notre plateforme chauffante en l'alimentant sur du long terme. Deux séries de tests successifs ont été réalisées selon le type d'alimentation : alimentation en tension continue et alimentation en tension pulsée. Chaque lot est alimenté par une tension spécifique à travers un montage potentiométrique comme présenté sur la Figure.40. Les plateformes utilisées ont une résistance de heater comprise entre  $420\Omega$  et  $460\Omega$ .



- $V_i$  = tension appliquée aux bornes des montages potentiométriques du Lot<sub>i</sub>
- $R_L$  = résistance de charge de  $100\Omega$

Figure.40. Montagne du test

#### a. Alimentation en DC

Ici nous avons alimenté de façon continue trois lots de trois. Le Lot1 est alimenté à 6V, le Lot2 à 7V et le Lot3 à 8V. Nous avons ensuite déterminé la puissance induite dans le heater. La puissance induite par le heater au bout de 6 mois est présentée sur la Figure.41. Nous pouvons observer que sur les trois capteurs alimentés à 8V seulement un a tenu sur les 6 mois. La destruction des deux autres plateformes s'explique par sa suralimentation. Comme nous l'avions dit précédemment, les plateformes n'ont pas toutes la même résistance de heater. Les plateformes de résistance plus faible se retrouvent alimentées par une tension beaucoup trop grande induisant une puissance élevée non supportable par la plateforme.

Nous pouvons observer que les lots alimentées jusqu'à 7V (environ  $500^{\circ}\text{C}$ ) présentent une très bonne stabilité dans le temps. A partir de 8V (température  $> 600^{\circ}\text{C}$ ), nous pouvons observer une légère dérive d'environ  $0,25\text{mW/mois}$ . Ainsi de façon générale, les plateformes sont fiables malgré la faiblesse du Ti (sa diffusivité dans le Pt) à haute température. Il est à noter que les plateformes (multiplateformes chauffantes) de la génération précédente ont une durée de vie de 70 jours en fonctionnement DC [56] Nous pouvons aussi observer que le temps nécessaire à la stabilisation de la plateforme augmente avec la tension appliquée. Il faut une dizaine de jours au Lot2 pour se stabiliser alors que le Lot3 nécessite une durée plus

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

longue. Ce phénomène est lié à des mécanismes de diffusion qui apparaissent lorsque la température du heater augmente.

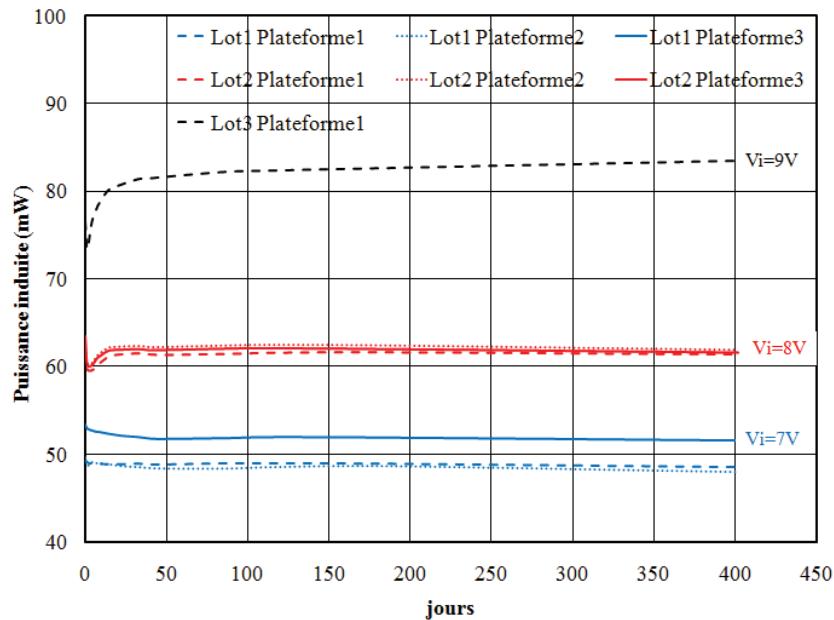


Figure.41. Résultats du test de vieillissement en DC sur 9 plateformes chauffantes : puissance induite par le heater

### b. Alimentation en tension variable

Le même banc test a été effectué sur deux lots (Lot1 et Lot2) de 3 capteurs alimentés en mode pulsé (créneau  $Vi$ ) cette fois. Ce test permet de vérifier à la fois la durée de vie des plateformes mais aussi la tenue de la membrane lorsque l'on fait varier la tension aux bornes du pont diviseur. Les deux lots sont portés à une amplitude crête à crête  $V_{pp}$  ( $=Vi$ ) avec une fréquence de 0,1Hz, un rapport cyclique de  $\frac{1}{2}$  et avec un offset de  $V_{pp}/2$ . Les valeurs de  $V_{pp}$  effectives pour Lot1 et Lot2 sont respectivement 7V (environ 50mW) et 8,6V (environ 75mW).

La Figure.43 présente la puissance induite sous environ 120 jours. Les points de mesure ont été pris 1 secondes avant le basculement de la tension à 0V (Figure.42). La première observation est que le changement brusque de puissance dans les premiers jours de tests lié au phénomène de diffusion en début de tests dans le mode continu n'est plus présent dans le mode pulsé (pour les tensions  $> 7V$ ). La seconde observation est que nous obtenons une stabilisation beaucoup plus rapide en mode pulsé.

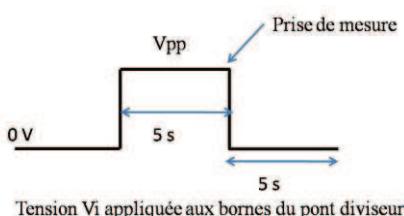


Figure.42. Résultats du test de vieillissement en tension variable sur 6 plateformes chauffantes

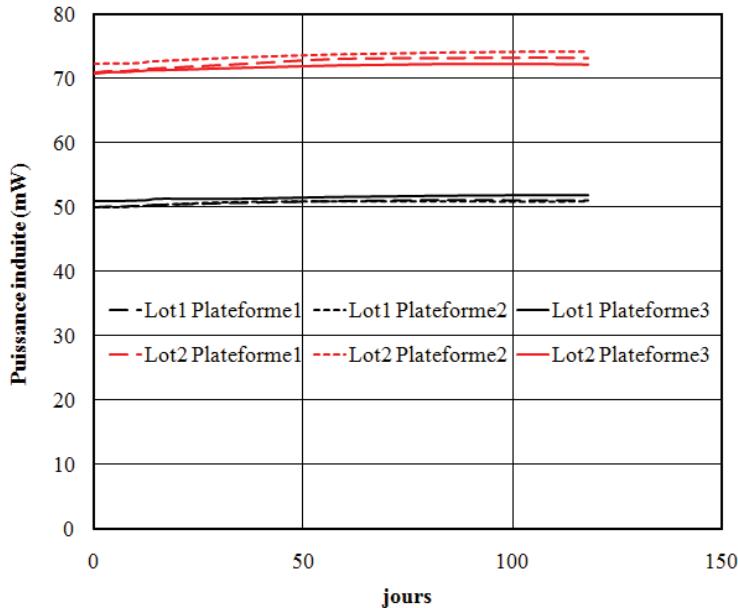


Figure.43. Résultats du test de vieillissement en tension variable sur 6 plateformes chauffantes

Cette partie récapitule les améliorations technologiques apportées aussi bien à la structure de la plateforme (nouvelles géométries du heater et de la membrane) validées par les simulations électrothermiques qu'aux procédés technologiques tels que la méthode de gravure. Les caractérisations effectuées sur la plateforme de résistance de heater de l'ordre de  $440\Omega$  fournissent d'excellents résultats en termes de stabilité thermiques et mécaniques ( $550^\circ\text{C}$  pour  $65\text{mW}$ ).

Toujours, dans l'optique d'améliorer les performances de la plateforme, nous avons effectué en fin de thèse, des essais de fabrication utilisant d'autres matériaux. Le Titane (15nm) a été remplacé par du Tantale de même épaisseur et la membrane bicoche d'épaisseur  $1.4\mu\text{m}$  ( $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ) par une membrane monocouche ( $1.4\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Nous avons vu dans le chapitre précédent l'avantage d'utiliser ces 2 matériaux (de faibles contraintes résiduelles pour le  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et la réduction de phénomène de dérive dû au Ti).

Les premières caractérisations effectuées sur cette nouvelle plateforme (Figure.44) sont mécaniques. Elle consiste à appliquer une masse sur la pointe du profilomètre mécanique Tencor et à mesurer la déformation que subie la membrane. La Figure.45 illustre les résultats des 2 membranes subissant la même contrainte. La première observation à noter qu'aucune des 2 membranes ne se rompt au bout de 50mg appliquer. Ensuite, nous pouvons observer une très grande stabilité mécanique de la nouvelle plateforme en  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . En effet, jusqu'à 50mg appliquée sur le  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , la flèche induite ne dépasse pas par le micromètre, alors que la membrane bicoche atteint une déformation de  $4\mu\text{m}$  pour la même masse. Ces premiers essais sont très prometteurs.

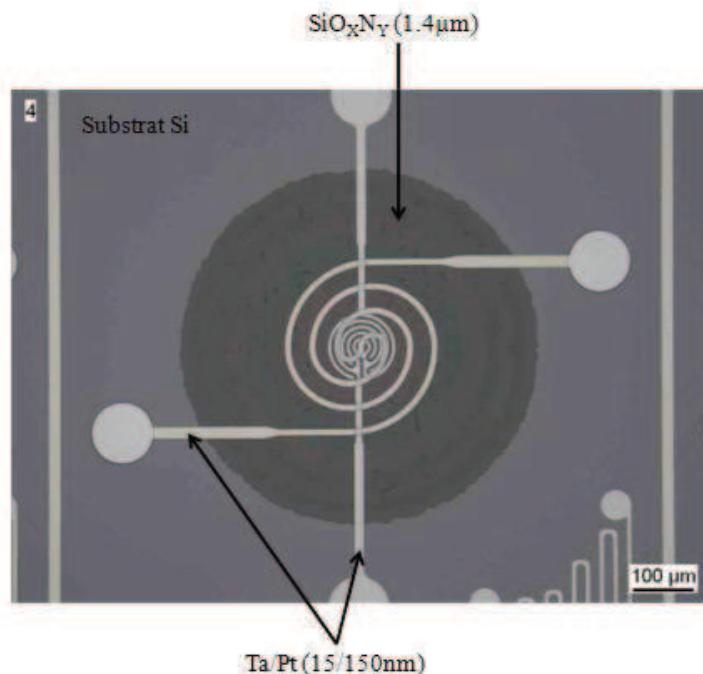


Figure.44. Résultats du test de vieillissement en tension variable sur 6 plateformes chauffantes

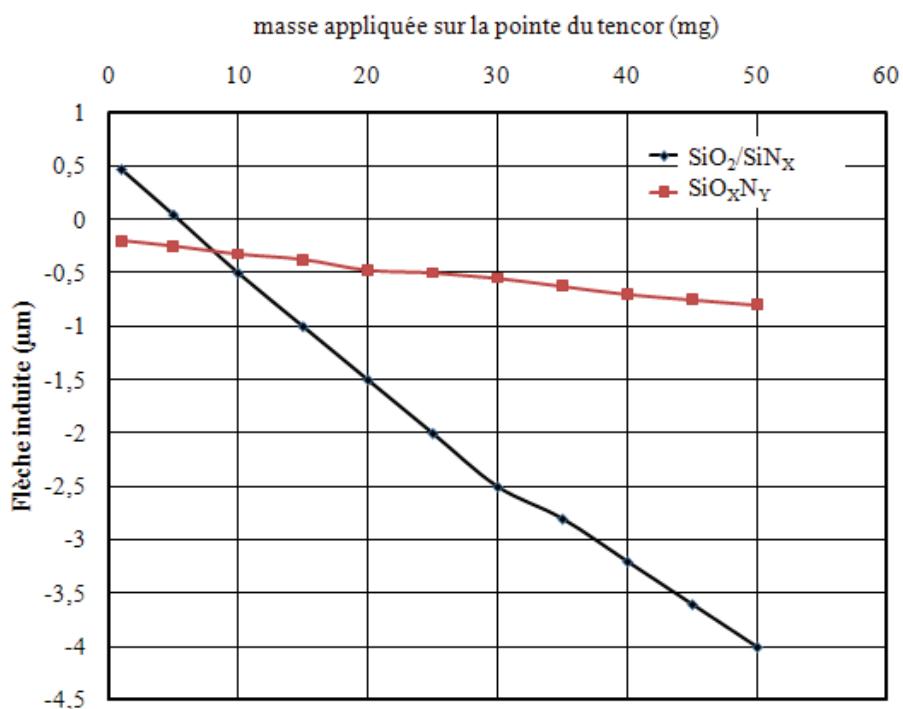


Figure.45. Comparaison de la déformation subie par 2 membranes (SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>X</sub> et SiO<sub>X</sub>N<sub>Y</sub>) en fonction de la masse qui lui est appliquée

### PARTIE 3. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la démarche pour la conception d'une nouvelle génération de plateforme chauffante constituant une optimisation à la précédente génération. Cette démarche a débuté avec la description et le rappel des performances de cette dernière

## CHAPITRE 2 : Technologie des capteurs de gaz MOX du LAAS

plateforme. Des simulations électrothermiques ont permis de fixer la structure de la nouvelle plateforme. Avec la fabrication, nous avons mis en évidence les problèmes technologiques principalement liés à la métallisation (difficulté de reproductibilité) auxquels nous avons fait face tous au long de cette thèse. Malgré ces problèmes, nous avons réussi concevoir une plateforme améliorée. Le tableau 4 résume les performances des 2 dernières générations de plateformes développées au LAAS. Toutes les modifications effectuées sur la précédente plateforme favorisent une température maximale et stable atteinte de 550°C pour 65mW c'est-à-dire un gain de 100°C par rapport à la température initiale (2<sup>ème</sup> génération plateforme). L'avantage d'un point de vue mécanique est tout aussi intéressant puisque la faible déformation devrait favoriser une stabilité de l'élément sensible sur la zone active.

Tableau 4 : Comparaison des performances des plateformes de 2<sup>ème</sup> et de 3<sup>ème</sup> génération

	<b>Ancienne plateforme (2<sup>ème</sup> génération)</b>	<b>Nouvelle plateforme (3<sup>ème</sup> génération)</b>	<b>Améliorations</b>
<b>Déformation de la membrane</b>	$8\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$	$0,5\mu\text{m} \pm 0,2\mu\text{m}$	<b>Divisé par 25</b>
<b>Consommation à 500°C</b>	80mW	60mW	<b>-20mW (-25%)</b>
<b>Dérive du heater à 500°C</b>	$>10\%$ (heater polySi) 1% (heater Pt)	Stable ( $<0,3\%$ )	<b>Bonne Stabilité sur 6 moins</b>

# CHAPITRE 3

## Intégration de couches sensibles

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

---

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

---

Précédemment (chapitre 1), nous avons noté l'existence de diverses méthodes d'intégration des oxydes métalliques. Nous avons vu également que la détection des gaz est régie par les réactions de surface qui peuvent être améliorées avec des oxydes métalliques de petites tailles de grains et de grande porosité. Il est donc impératif d'avoir un bon contrôle de la synthèse des couches sensibles c'est-à-dire pas de modification de la morphologie de la couche (taille des grains, porosité,...) avec la température et au cours du temps.

Dans ce chapitre, nous présenterons 2 techniques d'intégration de couches sensibles utilisées dans ce projet : du  $\text{SnO}_2$  de type nanoparticulaire fourni et déposé par micro-injection par le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS), puis une couche de  $\text{ZnO}$  nanoparticulaire issue d'une poudre commerciale et diluée dans une encre pour des essais de dépôt par jet d'encre (effectué au LAAS).

L'objectif principal de cette partie est d'évaluer les possibilités d'amélioration de l'intégration de couches pour obtenir une meilleure reproductibilité de capteur à capteur.

Nous allons, dans un premier temps, décrire la méthode de synthèse et d'intégration du  $\text{SnO}_2$  sur notre plateforme chauffante de résistance de heater proche de  $440\Omega$  ainsi que les voies d'amélioration étudiées. La deuxième partie sera consacrée à la technologie jet d'encre pour le dépôt de  $\text{ZnO}$ .

Les caractérisations sous gaz effectuées dans ce chapitre ont pour but de valider les dépôts effectués sur plaquette de Si. Les tests de détection sous gaz effectués sur les plateformes en boîtier seront présentés dans le chapitre 4.

### **PARTIE.1 LA COUCHE DE $\text{SnO}_2$ NANOPARTICULAIRE**

#### **I. Le procédé actuel**

##### **A. La synthèse**

La couche sensible de  $\text{SnO}_2$  nanoparticulaire est synthétisée en solution colloïdale par une approche organométallique [114-116].

Le principe de cette synthèse (Figure.1) consiste dans un premier temps à décomposer par thermolyse un précurseur d'étain  $[\text{Sn}(\text{NMe})_2]_2$  en présence de microquantités contrôlées de solvant (eau ou anisole). Un précipité noir dans une solution jaunâtre est formé après 3heures de réaction à  $135^\circ\text{C}$ . Après plusieurs lavages au solvant, des nanoparticules de  $\text{Sn/SnO}_X$  sont isolées. Ces particules parfaitement sphériques ont un diamètre moyen d'environ 17nm avec une étroite distribution de tailles autour de cette moyenne.

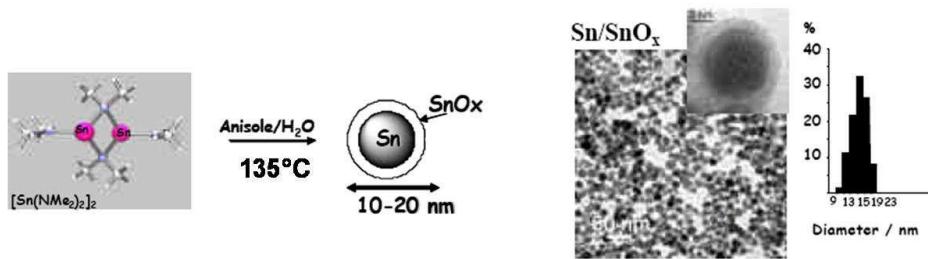
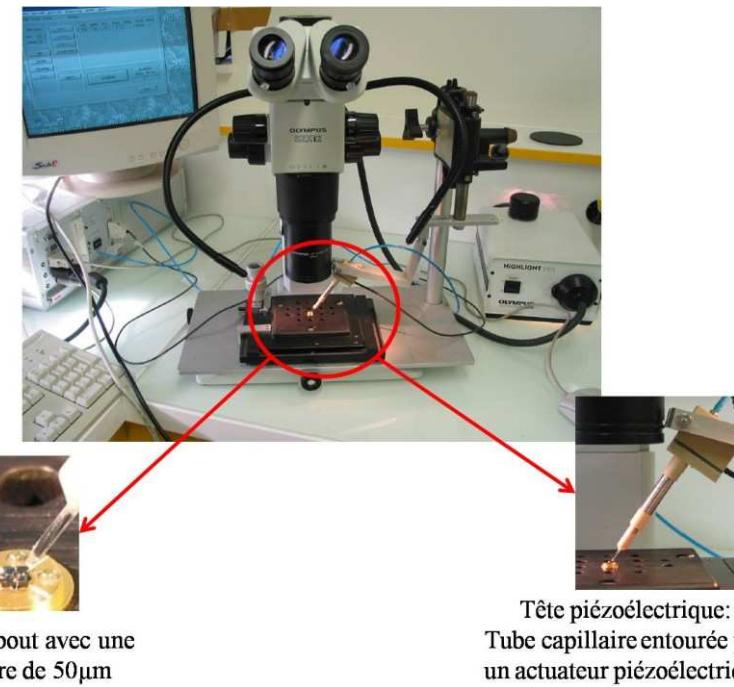


Figure.1 : Principe de synthèse du  $\text{SnO}_2$  nanoparticulaire utilisé au LCC

### B. Le dépôt

La solution colloïdale nanoparticulaire est déposée par microgoutte. Nous utilisons pour cela l'appareillage présenté à la Figure.2. La technique de dépôt par microgoutte [117] utilise le même principe qu'une imprimante jet d'encre à tête piézoélectrique. Le dispositif de détection comporte un microscope, une tête piézoélectrique (tube capillaire entouré par un actuateur piézoélectrique) et une unité de contrôle piloté par PC. La solution est éjectée en appliquant une impulsion sur l'actuateur qui se contracte et crée une onde de pression dans le liquide à travers le verre. La solution est accélérée et une partie est éjectée du tube en verre pour former une micro gouttelette (contenant les particules de  $\text{Sn/SnO}_x$ ) avec un diamètre d'une dizaine de micromètre. Cette technique permet de déposer de façon répétitive, un nombre précis de gouttes sur la plateforme et laisser sur la zone de dépôt, une couche de nanoparticules après évaporation du solvant. Cette technique non automatisée, ne permet pas de contrôler précisément le positionnement et le volume du dépôt (quelques gouttes de quelques picolitres).



Micro embout avec une ouverture de  $50\mu\text{m}$

Tête piézoélectrique:  
Tube capillaire entourée par un actuateur piézoélectrique

Figure.2 : Dispositif du dépôt par micro-injection utilisé au LCC

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

---

### C. Transformation du Sn/Sn<sub>O<sub>X</sub></sub> en SnO<sub>2</sub> ou oxydation thermique sous air

L’oxydation thermique sous air a pour but d’assurer la cristallinité du matériau sensible. Suivant les auteurs et de la nature du matériau, il existe divers procédés thermiques pour obtenir cette cristallinité.

Un protocole spécifique a été mis en place afin d’optimiser la transition du Sn/Sn<sub>O<sub>X</sub></sub> (issu de la voie organométallique) en SnO<sub>2</sub> [90]. Il s’agit d’une oxydation lente facilement contrôlée sur wafer qui permet d’éviter l’apparition de craquelures ou de décollement de la couche. Il permet d’une part, d’éliminer toute trace de résidus organiques dans la couche (solvant et autres produits de réaction fabriqués pendant la synthèse) et d’autre part d’oxydé complètement le matériau synthétisé (Sn/Sn<sub>O<sub>X</sub></sub>). Il est défini par :

- ❖ Étape 1 : montée en température de 3°C/min de l’ambiant à 150°C
- ❖ Étape 2 : maintient à 150°C pendant 1 heure 30 minutes
- ❖ Étape 3 : montée en température de 3°C/min de 150°C à 500°C
- ❖ Étape 4 : maintient à 500°C pendant 30 minutes puis retour lent à l’ambiant :

Ce protocole n’affecte en rien la morphologie nanoparticulaire du matériau (SnO<sub>2</sub> de 17nm en moyenne) et permet d’obtenir une couche de SnO<sub>2</sub> avec une porosité très importante (Figure.4) [90]. Ce qui est intéressant car l’idéal comme nous l’avons vu dans l’état de l’art (Chapitre 1) est d’avoir une surface de contact à l’air très grande. En effet, les variations de conductivité électrique, caractéristiques de la présence d’un gaz réducteur (ou oxydant), sont d’autant plus importantes que la surface spécifique est grande, d’où le rôle des nanoparticules pour augmenter le rapport surface/volume.

Le principal intérêt du dépôt par micro-injection pour notre projet est qu’il se fait sur la plateforme chauffante déjà montée en boîtier TO5. Les particules de Sn/Sn<sub>O<sub>X</sub></sub> ne subissent aucun autre procédé technologique mise à part leur oxydation thermique sous air pour la formation du SnO<sub>2</sub>. Du fait que nous avons travaillé sur embase TO5, la phase d’oxydation a dû être adaptée tout en conservant le principe de l’oxydation lente. Le nouveau protocole décrit sur le graphe de la Figure.3 est appliqué ; ce qui permet d’effectuer une oxydation in-situ favorisant une conservation de la taille des nanoparticules et de la porosité du matériau (Figure.4).

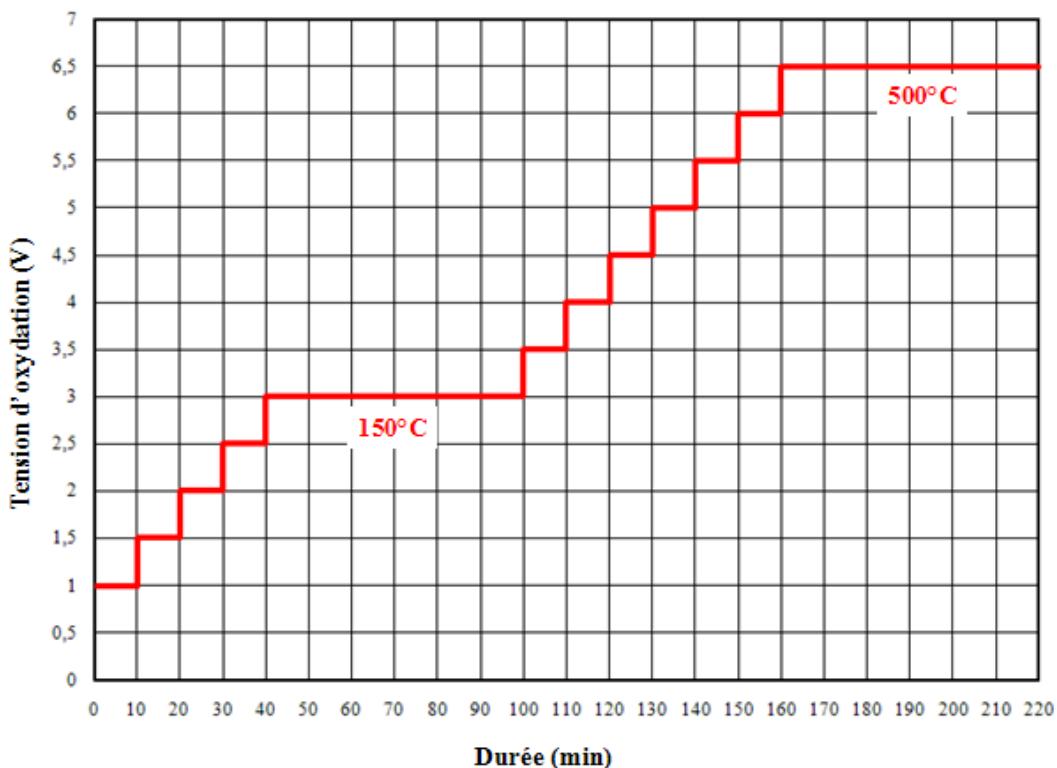


Figure.3 : Protocole d'oxydation in-situ (appliqué sur la plateforme)

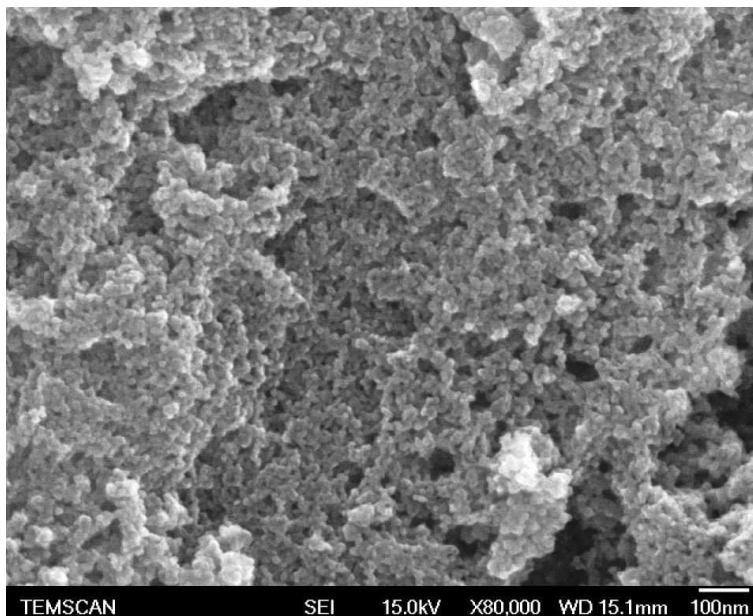


Figure.4 : dépôt de couche sensible après un traitement thermique de la plateforme

### D. Les problèmes d'intégration

La Figure.5 illustre 2 exemples des premiers dépôts de  $\text{SnO}_2$  sur la plateforme chauffante. Comme nous pouvons le voir, en plus d'être craquelé, le dépôt (sa forme) n'est pas bien défini puisque la couche s'est étalée sur la surface de la plateforme ( $\text{SiO}_2$ ). L'anisole (solvant utilisé pour la synthèse de la solution colloïdale) s'étale rapidement sur la surface du  $\text{SiO}_2$  avant son évaporation. L'étalement rapide de la goutte peut être attribué au fait que la solution

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

---

colloïdale utilisée, a une faible concentration en nanoparticules, réduisant ainsi sa viscosité. Par ailleurs, la grande surface de la couche sensible présente un inconvénient qui peut réduire de façon significative les performances du capteur. En effet, comme nous l'avons dit, l'oxydation du dépôt sur la plateforme montée en boîtier se fait in-situ par le heater ; si la plateforme présente une bonne homogénéité en température sur la zone active (surface des électrodes de mesure de diamètre 200µm) avec une variation de moins de 40°C, ce n'est pas le cas sur le reste de la surface de la membrane. Cela peut induire une mauvaise oxydation de l'ensemble du dépôt qui aura pour effet d'une part d'allonger la durée de stabilisation du capteur et d'autre part d'induire des réponses aux gaz instables et non reproductibles.

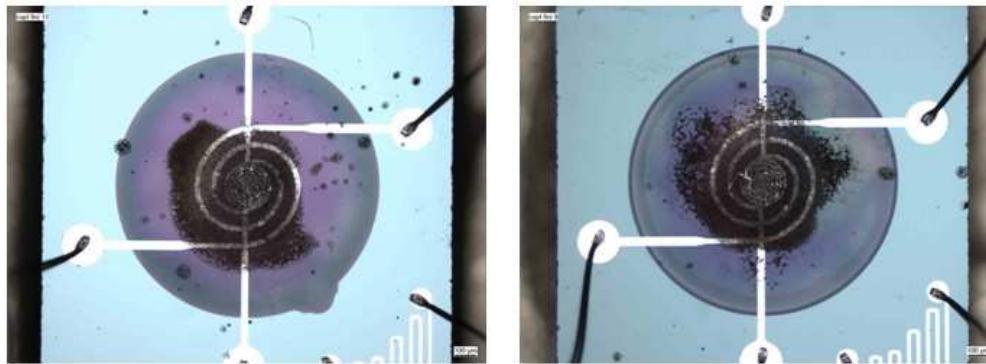


Figure.5 : 2 dépôts de couche sensible non oxydée sur la plateforme en boîtier

Afin de limiter la grande dispersion de la couche sensible, une nouvelle solution plus concentrée en nanoparticules a été utilisée. Cette nouvelle solution moins fluide permet de ralentir un temps soit peu l'étalement du colloïde avant l'évaporation de l'anisole. Nous pouvons voir sur la photo de la Figure.6, un dépôt plus concentré sur les électrodes contrairement au dépôt de la Figure.5.

Un autre inconvénient lié à la méthode d'intégration et plus précisément à l'appareillage du dépôt n'est pas à négliger. En effet, nos plateformes n'étant pas adaptées au support du dispositif (Figure.2), le déplacement de la puce s'effectue manuellement. Et vue la petite taille de la zone active, la dextérité de l'opérateur est très vite éprouvée. Nous sommes donc confrontés à des problèmes d'alignement et de centrage des dépôts comme le montre l'exemple de la Figure.7, également visible sur la Figure.6.

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

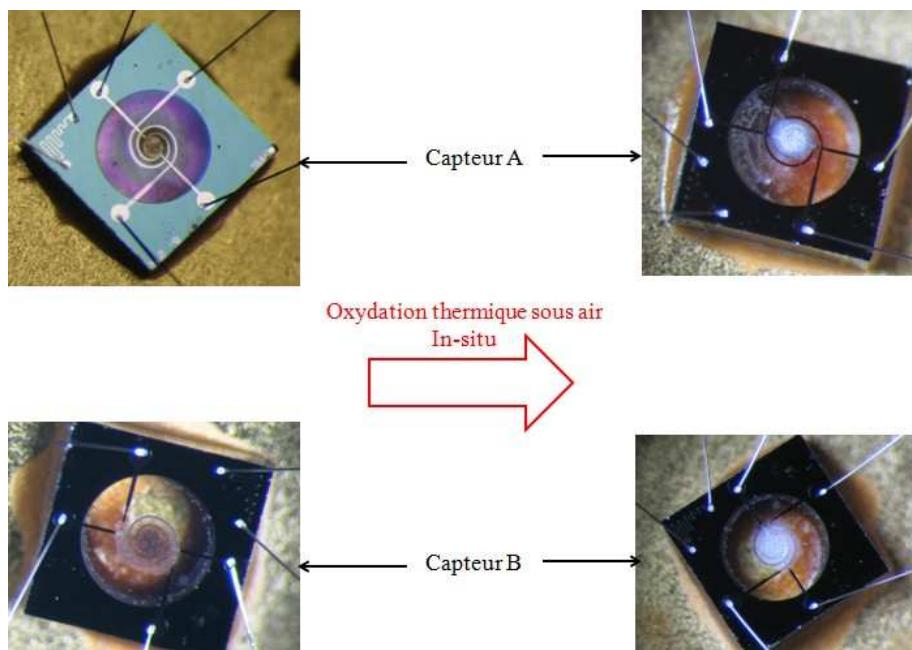


Figure.6 : Capteurs de gaz : dépôts de Sn/SnO<sub>x</sub> suivi de son oxydation in-situ

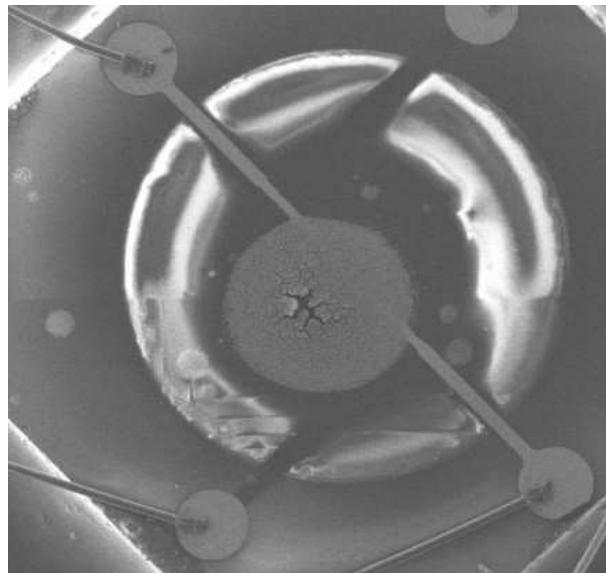


Figure.7 : Un exemple de problème d'intégration de SnO<sub>2</sub> dû au dispositif de dépôt

Ces couches présentent des résistances sous air très dispersées comprises entre  $15\text{k}\Omega$  et  $1\text{M}\Omega$  ; ces différentes valeurs de résistance sont liées aux difficultés de contrôle de la zone de dépôt, de la quantité de gouttes déposées. Elles peuvent aussi être liées à sa composition. En effet, nous avons été confrontés à une évolution de la solution colloïdale au cours du temps, après plusieurs dépôts. Nous avons observé une sédimentation de la solution sûrement liée au solvant utilisé (ici l'anisole) ; les nanoparticules se regroupent à la base du tube capillaire, bloquant ainsi l'orifice. Cette sédimentation peut modifier la structure du matériau.

Tous ces problèmes rendent difficilement maîtrisable, la quantité de matière effective sur la zone active (épaisseur non quantifiée) d'un capteur donné et par conséquent la reproductibilité

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

---

d'un capteur à l'autre. Vu ces constats, une étude est en cours au LCC pour améliorer le dépôt.

Malgré les problèmes d'adaptation liés au dispositif de dépôt, nous avons donc cherché à optimiser le dépôt de cette couche sensible.

### II. Voies d'amélioration

#### A. Une nouvelle synthèse

Il serait intéressant de synthétiser une solution composée de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  stables à l'air au lieu de nanoparticules de  $\text{Sn/SnO}_x$  comme c'est le cas avec le  $\text{ZnO}$  développé pour le jet d'encre (Partie.2). Il s'agit ici de s'affranchir de l'utilisation de précurseur d'étain. Ce qui a pour avantage d'éviter le phénomène de précipitation et les divers procédés de synthèse utilisés par la voie organométallique.

#### B. Intégration de la couche sensible par l'Utilisation d'une microcuve

##### 1. Nécessité de la microcuve

Dans le chapitre précédent nous avons vu que l'homogénéité de la température est optimum sur la surface centrale du capteur de rayon  $100\mu\text{m}$ . Notre but d'intégrer la couche sensible en utilisant une microcuve est d'éviter d'une part l'étalement des nanoparticules d'oxydes métalliques sur la surface de la plateforme et d'autre part de positionner la couche sensible exactement sur la surface homogène prévue dite surface active.

##### 2. Fabrication de la cuve et intégration de la couche sensible

Le dépôt de la couche sensible s'effectue ici sur la plaquette de Si. La réalisation de la microcuve intervient avant la libération de la membrane dans le procédé technologique. La première étape de la fabrication de la cuve a consisté à trouver un matériau compatible pour le dépôt (compatibilité à l'anisole, tenue en température, facile à nettoyer). Après divers tests, notre choix s'est porté sur la résine BPR 100 (Boron-modified Phenolic Resin) [118]. Il s'agit d'une résine négative qui permet de déposer des couches épaisses (afin d'avoir suffisamment de nanoparticules d'étain car comme nous le verrons plus tard le nettoyage de la microcuve s'accompagne d'une perte de matériau). Elle est également utilisée pour sa stabilité en température jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  nécessaire pour permettre l'adhésion du  $\text{SnO}_2$  (Étapes 1 et 2 du protocole d'oxydation cité plus haut) avant le nettoyage de la cuve. Pour faciliter le dépôt par micro-injection à cause de la taille du tube capillaire, la microcuve est réalisée avec un diamètre entre  $300\mu\text{m}$  et  $400\mu\text{m}$ . Le dépôt optimisé de la résine ( $45\mu\text{m}$  minimum d'épaisseur) s'est effectué sur une fine couche de nitrule ajoutée sur la couche de passivation pour une meilleure adhésion de la résine sur le substrat.

La Figure.8 montre des images de réalisation de la microcuve (Figure.8.a) puis de l'intégration de la couche sensible (Figure.8.b). La cuve est complètement remplie afin de garantir le maximum de particules sur la surface active (un dépôt avec 16 gouttes de solution est nécessaire). Sur la Figure.8.c, nous pouvons voir que malgré la présence des microcuvettes, les dépôts n'ont pas la même taille. Ce qui signifie que sur un même wafer nous n'aurons pas

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

la même quantité de matériau dans la cuve (donc pas la même épaisseur). Cette différence est principalement liée au problème de visée précisé précédemment. En outre, sur certains dépôts, nous avons remarqué qu'avant l'évaporation du solvant, la solution colloïdale se retire à la base du mur de résine formant ainsi une couronne de nanoparticules le long du mur de résine laissant la partie centrale presque vide. Ainsi, même si pour les premiers dépôts nous pouvons remplir le puits avec 16 gouttes, sur les derniers dépôts effectués, il est de plus en plus difficile de le remplir.

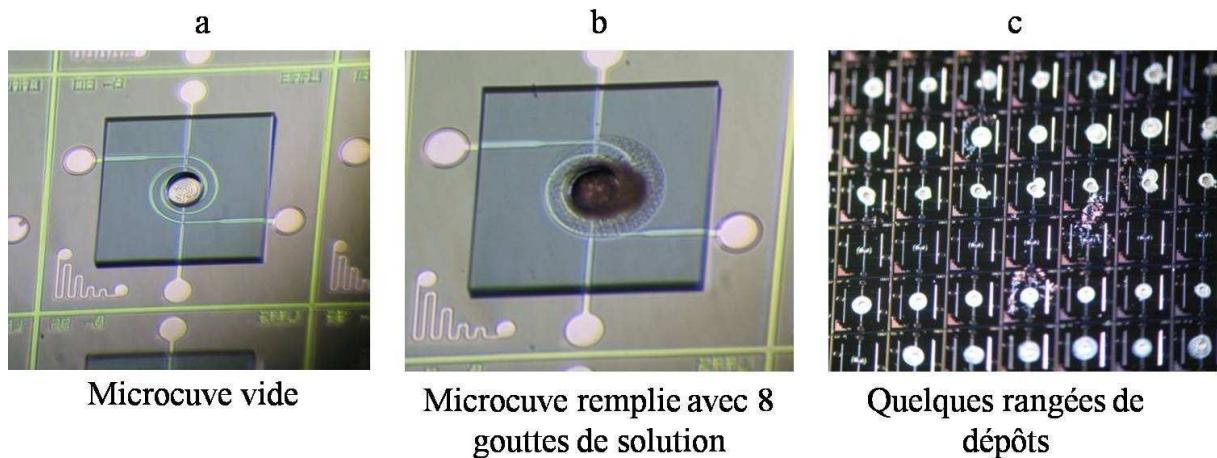
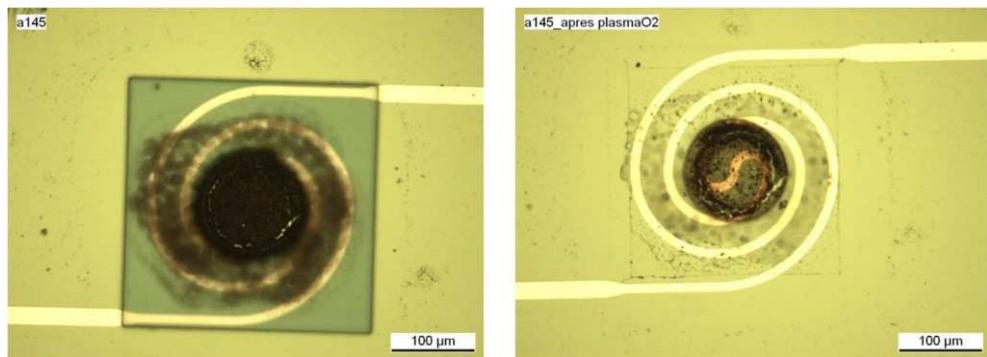


Figure.8 : Dépôt de couche sensible par utilisation d'une microcuvette en BPR 100

### 3. Élimination de la microcuvette

L'élimination de la microcuvette est une étape importante qui peut avoir une influence sur la détection des gaz (risque de pollution de la couche sensible pendant le nettoyage). Sans traitement thermique (donc avant toute oxydation des nanoparticules de Sn/Sn<sub>OX</sub>), la résine BPR 100 s'enlève assez facilement de façon humide avec le BPR stripper ou de façon sèche au plasma oxygène. Cependant, ce nettoyage s'accompagne également d'une perte importante de particules d'étain. Il nous a donc fallu effectuer un recuit de Sn/Sn<sub>OX</sub> sous air pour améliorer son adhérence avant d'enlever la microcuvette. Nous avons observé qu'après avoir suivi le protocole d'oxydation de [90] citée précédemment, il reste des résidus de résine impossible à nettoyer quelle que soit la technique utilisée (humide ou sèche). Par ailleurs, nous avons remarqué qu'un nettoyage humide élimine beaucoup plus de particules de Sn/Sn<sub>OX</sub> que par plasma. Utiliser un plasma oxygène s'avère donc nécessaire. Pour ce faire nous avons appliqué à la plaquette, les deux premières étapes de l'oxydation thermique (jusqu'à 150°C en étuve sous air), suivi de l'attaque de la microcuvette au plasma. Divers tests empiriques ont indiqués qu'une puissance du plasma de 400W permettait de limiter à la fois la durée du nettoyage (40min) ainsi que la perte de particules due au bombardement de la plaquette par les ions du plasma. Une puissance plus basse nécessite un temps d'attaque plus long. La Figure.9 met bien en évidence la perte de nanoparticules après un nettoyage au plasma à 800W pendant 20min. En plus de la perte de particules, nous pouvons voir que la microcuvette n'est pas totalement éliminée.

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles



Exemple de dépôt de couche sensible avant nettoyage de la microcuvette

Nettoyage de la microcuvette au plasma oxygène à 800 W pendant 20 minutes

Figure.9 : Exemple de nettoyage de microcuvette au plasma avec une puissance de 800W

Sur la Figure.10, nous pouvons voir qu'après un passage de la plaquette au plasma à une puissance 400W pendant 40 minutes, nous obtenons un dépôt bien défini sur la surface désirée. Nous avons également essayé une géométrie différente (en forme de croix) pour d'autres types de mesure (effet Hall<sup>1</sup>). Le résultat obtenu est un dépôt très bien défini.

Une fois la microcuvette enlevée, nous pouvons terminer l'oxydation des nanoparticules de Sn/SnO<sub>X</sub> (étapes 3 et 4 du protocole d'oxydation).

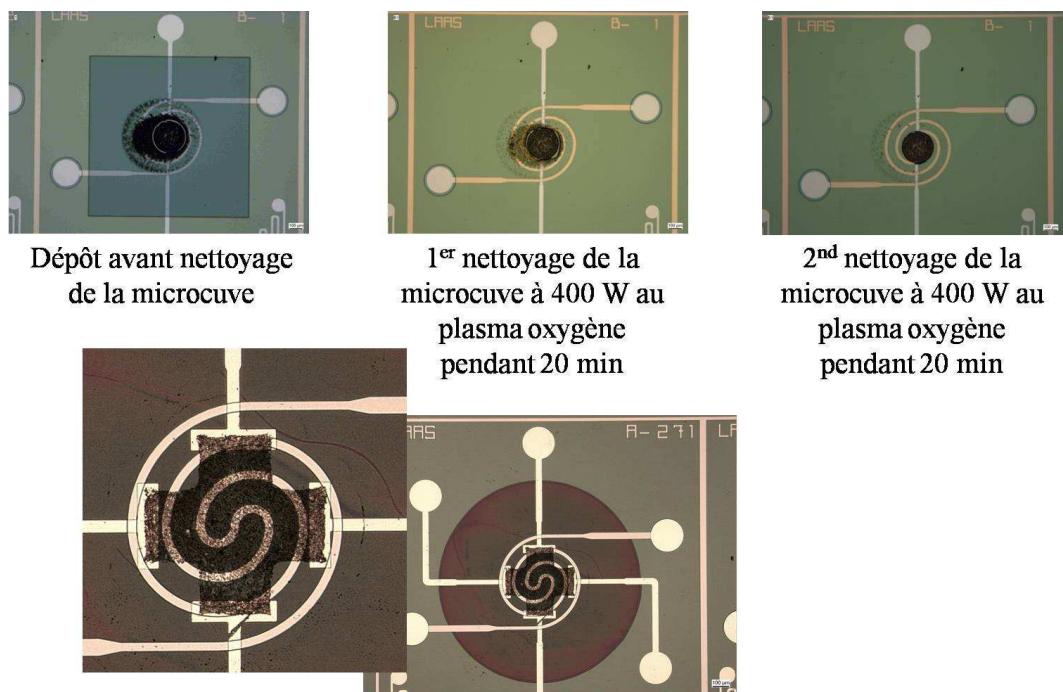


Figure.10 : Exemple de nettoyage de microcuvette au plasma avec une puissance de 400 W

<sup>1</sup> Apparition d'un champ électrique transversal et, par suite, d'une différence de potentiel dans un métal ou un semi-conducteur parcouru par un courant électrique lorsqu'on l'introduit dans une induction magnétique perpendiculaire à la direction du courant.

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

La suite de ce travail est bien évidemment de caractériser électriquement ces dépôts afin de les valider. Mais la première observation est que d'un point de vue morphologique, nous avons beaucoup endommagé cette couche sensible (Figure.11). Nous pouvons également observer des craquelures sur les bords du dépôt.

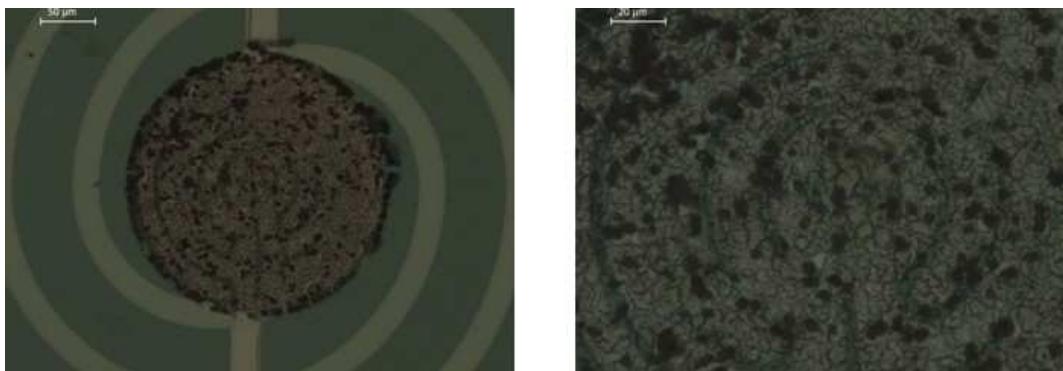


Figure.11 : Morphologie de la couche sensible après oxydation

Nous avons obtenu des dépôts de  $\text{SnO}_2$  avec des épaisseurs (moyennes) variant de  $1,4\mu\text{m}$  à  $3\mu\text{m}$  pour le même nombre de gouttes déposées. Les 4 exemples de profils de dépôts illustrés à la Figure.12 présente une surface de couche relativement rugueuse avec une homogénéité difficilement reproductible d'un dépôt à l'autre. Ces variations démontrent bien les difficultés pour contrôler la technique d'intégration par micro-injection.

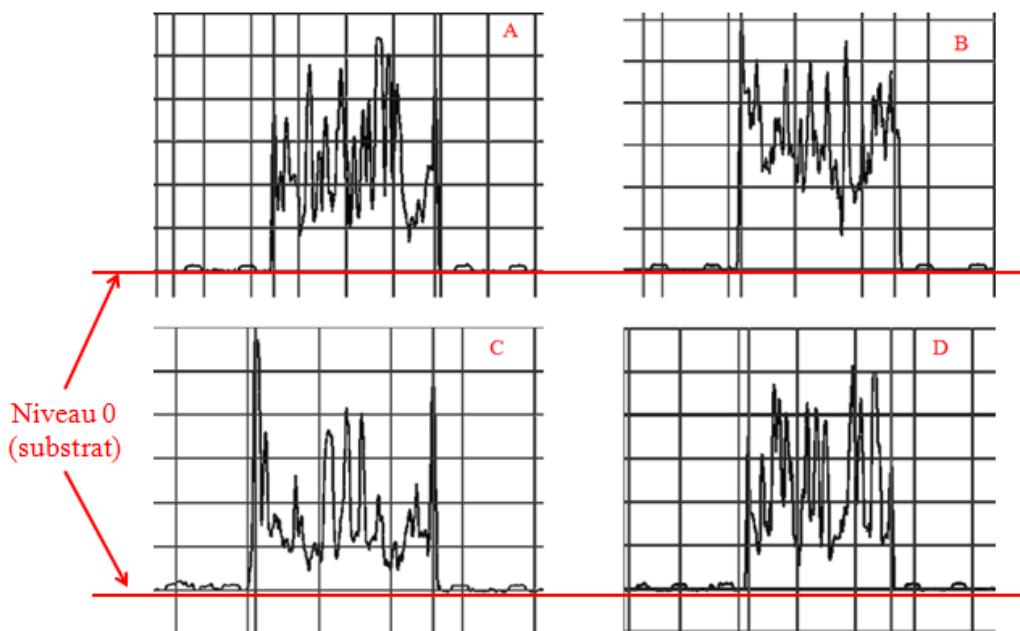


Figure.12 : Profils de la surface de la couche sensible pour 4 dépôts de  $\text{ZnO}$

Pour conclure, même s'il est possible d'améliorer le positionnement et de réduire la surface du dépôt avec l'emploi d'une microcuve, l'intégration de la couche sensible par micro-injection reste difficile à maîtriser et donc difficilement reproductible.

Des tests  $I(V)$  ont été effectués afin d'évaluer le comportement électrique de cette couche de  $\text{SnO}_2$ . Le test a été effectué à température ambiante. Les électrodes de mesure ont été

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

alimentées grâce à un testeur sous pointe (cascade) relié à une unité SMU (Source-Measure Unit). Cette caractérisation consiste en 2 tests effectués sur 5 couches après leur oxydation thermique sous air séparé par une phase de nettoyage au plasma O<sub>2</sub>.

Les résultats sont présentés à la Figure.13 et 14. Nous retrouvons la disparité des mesures liée aux difficultés pour contrôler l'intégration. Malgré cela nous pouvons observer une stabilité pour chaque dépôt (comparaison des résultats des 2 figures).

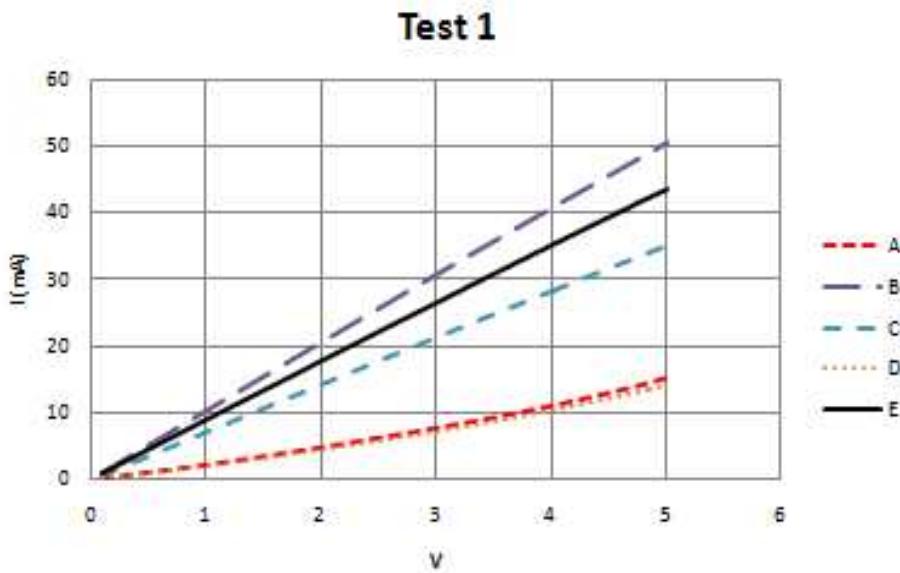


Figure.13 : Test 1 après oxydation complète de la plaquette

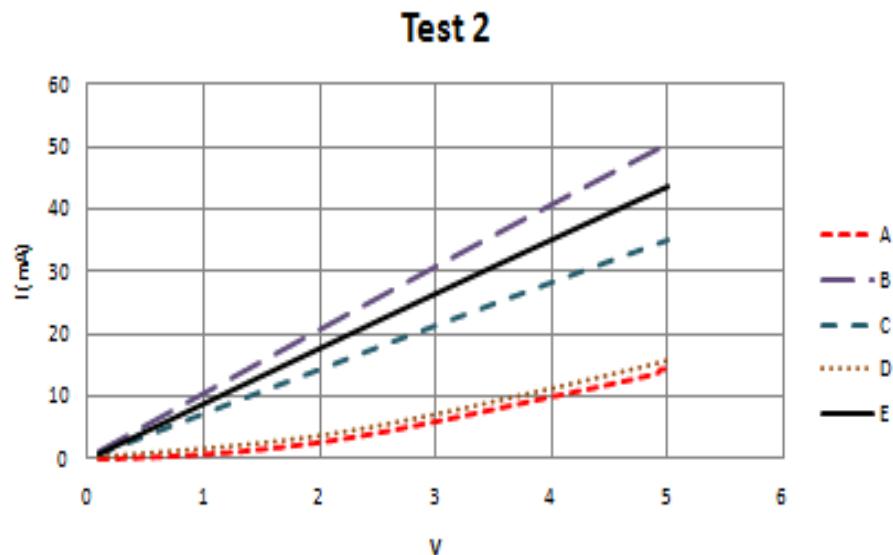


Figure.14 : Test 2 après nettoyage plasma et 2<sup>ème</sup> oxydation complète de la plaquette

### PARTIE 2. INTEGRATION D'UNE COUCHE DE ZnO PAR JET D'ENCRE

#### I. Principe du jet d'encre

Suite à l'achat d'une nouvelle machine de dépôt (Altadrop de Altatech) au LAAS, nous avons pu évaluer la technique d'intégration de la couche sensible par jet d'encre. Le principe du jet d'encre est basé sur la projection par des buses de gouttes d'encre de l'ordre du picolitre sur le support à imprimer. Il s'agit donc d'un procédé d'impression sans contact.

Si le principe du mécanisme de formation d'une goutte à travers un orifice date de la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, la technologie jet d'encre apparaît sur le marché vers la fin des années 60 et le début des années 70 pour des applications dans le domaine bureautique. Aujourd'hui, le jet d'encre est utilisé dans d'autres secteurs tels que les secteurs de l'agroalimentaire, de l'automobile, de l'électronique, de l'optique...

#### A. Les différentes techniques de dépôt

L'impression se fait selon 2 techniques [119] :

- ❖ La technique du jet continu (CJ ou Continuous Jet) qui permet comme son nom l'indique d'éjecter continuellement des gouttes avec une fréquence pouvant atteindre 1MHz. Le principe est décrit sur la Figure 15.a. L'encre sous pression est forcée à travers un orifice de grâce à un générateur de gouttes (de type électromécanique). A la sortie de l'orifice, chaque goutte est chargée par une électrode de charge et passe à travers un dispositif de déflection. Ce dispositif de déflection va emmener la goutte soit sur le support à imprimer soit dans un réceptacle qui va le réinjecter dans le circuit. Cette technique nécessite des encres conductrices.
- ❖ La technique du jet à la demande (DOD ou Drop On Demand) plus simple que le CJ (Figure 15.b), permet de ne créer et de n'éjecter que les gouttes à imprimer. Un transducteur (de type électromécanique ou thermique) va créer une pression dans le réservoir d'encre permettant d'éjecter une goutte de la buse sur le support à imprimer. L'avantage du DOD est qu'il utilise des encres aussi bien conductrices que non conductrices.

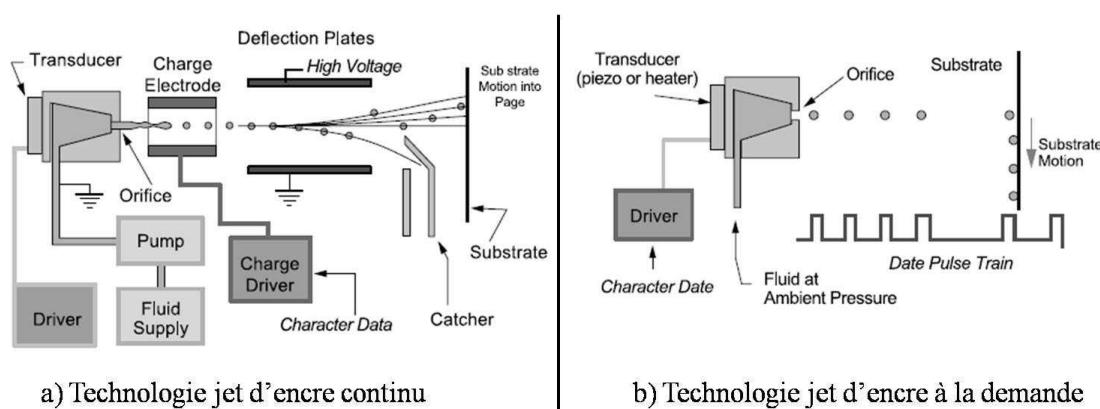


Figure.15 : Les deux principales technologies du jet d'encre [119]

### B. Approche théorique de l'impact d'une goutte sur une surface

Cette étape est importante dans les dépôts de gouttes par jet d'encre puisqu'elle a un impact sur la stabilité du dépôt qui dépend de l'angle de contact en plus de la taille du dépôt et de la distance entre deux gouttes à travers l'Equation 1 [120] ci-dessous :

$$W^2 = \frac{\frac{\pi \cdot d^3}{6p}}{\left(\frac{\theta}{4\sin^2\theta} - \frac{\cos\theta}{4\sin\theta}\right)} \quad \text{Equation 1}$$

Où  $W$  représente la largeur du dépôt

$\theta$  l'angle de contact que fait la goutte avec le substrat

$p$  la distance entre deux gouttes

$d$  le diamètre de la goutte.

Par cette formule nous pouvons déduire une valeur théorique de la largeur du trait d'écriture qui pourra être diminuée soit par une augmentation de l'angle de contact ou de la distance entre 2 gouttes, soit par une diminution du diamètre de la goutte.

Par exemple, l'augmentation de l'angle de contact conduit à une instabilité du trait et l'on obtient alors, non plus une ligne continue, mais des amas d'encre plus ou moins séparés comme illustré à la Figure.16. Cette figure présente des exemples d'influence de l'angle de contact. Sur la Figure.16.a, l'angle de contact est de  $110^\circ$  génère un dépôt sous forme d'amas séparés. Sur la Figure.16.b où l'angle de contact est de  $70^\circ$ , nous pouvons observer un trait non uniforme qui rappelle un "collier de perles". La Figure.16.c présente un trait continu pour un angle de contact de  $40^\circ$ .

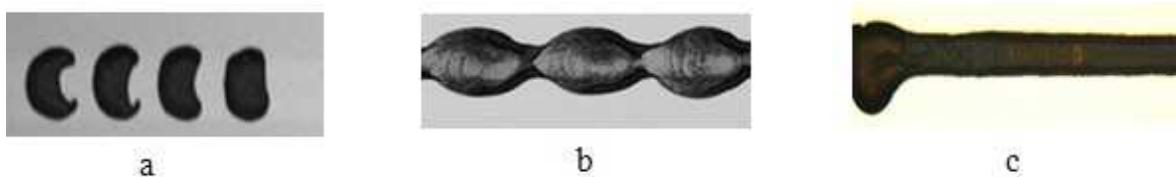


Figure.16 : photos au microscope optique de dépôts réalisés sur un substrat pour  $p = 30\mu\text{m}$  et avec différents angles de contact a)  $\Theta = 110^\circ$  ; b)  $\Theta = 70^\circ$  ; c)  $\Theta = 40^\circ$  ; le diamètre de la buse est de  $50\mu\text{m}$  [121]

### II. L'intégration de la couche sensible sur le substrat [121]

Nos dépôts effectués sur un substrat de Si oxydé avec des électrodes de mesure ont pour but de montrer la faisabilité de cette technique pour la réalisation de capteurs de gaz. Nous sommes donc partis d'une géométrie existante (électrode de mesure de forme circulaire comme celle de la Figure.17). Ainsi au lieu d'une écriture en ligne (impression classique par jet d'encre), le jet s'effectue par une quantité déterminée de microgouttes qui occupera la zone active.

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

Pour ces tests, nous avons utilisé du ZnO nanoparticulaire du commerce avec des tailles de grains comprises entre 50 et 70nm. Nous avons étudié notamment les paramètres essentiels pour tenter de réaliser des dépôts parfaitement centrés sur la zone active et les plus homogènes et reproductibles possibles.

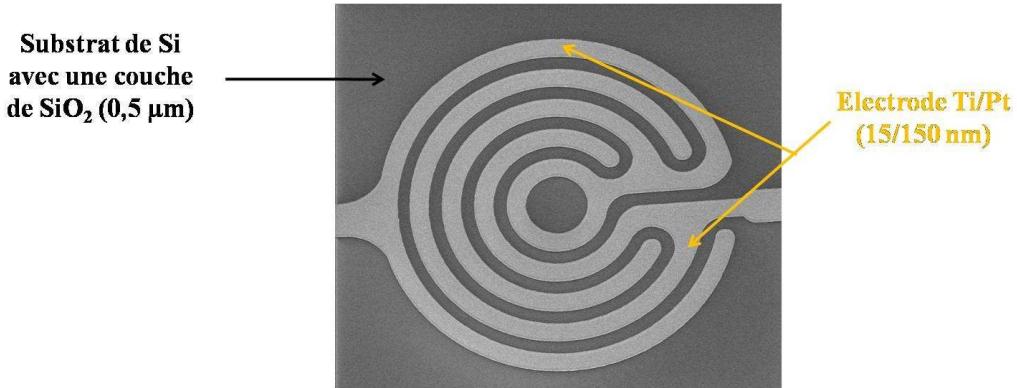


Figure.17 : Plateforme utilisée pour le dépôt de couche sensible par jet d'encre

### A. La synthèse de l'encre

L'encre disponible au moment des essais, a été synthétisée au LAAS mais les matériaux qui la composent proviennent de la compagnie Sigma-Aldrich. L'encre est constituée de poudre de ZnO (avec une concentration de 10% en poids) en suspension dans de l'éthylène glycol avec une pureté de 99,8%. Cette suspension est homogénéisée par ultrasons. Afin d'évaluer sa stabilité, une décantation dans un tube à essai a été effectuée. Le résultat obtenu après plusieurs semaines de décantation, ne montre aucune sédimentation de la suspension. Ce résultat a été également confirmé par un granulomètre Horiba. Ce comportement stable est très intéressant dans la mesure où l'encre est très simple à synthétiser contrairement à la plupart des dépôts de matériau sensible par jet d'encre que l'on peut trouver dans la littérature et qui utilise le principe du sol-gel pour la synthèse de l'encre [122]. Cette encre contient uniquement du ZnO et de l'éthylène glycol sans aucun additif susceptible de contaminer les dépôts.

### B. L'intégration de l'encre à base de ZnO

L'intégration du ZnO sur ce substrat s'est effectuée en trois étapes principales :

#### 1) La première étape : le traitement de surface

Le traitement de surface consiste à fonctionnaliser différemment la zone active c'est-à-dire la surface de l'électrode (SiO<sub>2</sub> et Ti/Pt) du reste de la plaque. Nous avons par ce traitement, délimité la surface active (hydrophile) par une zone hydrophobe.

Une étape photolithographique avec dépôt de résine est effectuée afin de séparer les surfaces actives hydrophiles du reste de la plaque. Pour ce faire, on utilise classiquement une couche de résine AZ 1529 pour protéger la zone active. Ensuite, pour rendre les parties non protégées hydrophobes, le substrat est immergé dans une solution à base d'Octadecyl TrichloroSilane (OTS) à 2% en concentration dans du trichloréthylène pendant 2 minutes. Cette opération est

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

suivie par des rinçages successifs dans du trichloréthylène, de l'acétone et de l'eau désionisée. Enfin, après séchage de la plaquette à l'azote, on le termine en étuve à 110°C pendant 10min.

Nous obtenons un substrat avec un angle de contact avec l'eau de 25° sur la zone active et un angle voisin de 110° partout ailleurs comme nous pouvons le voir sur la Figure.18.

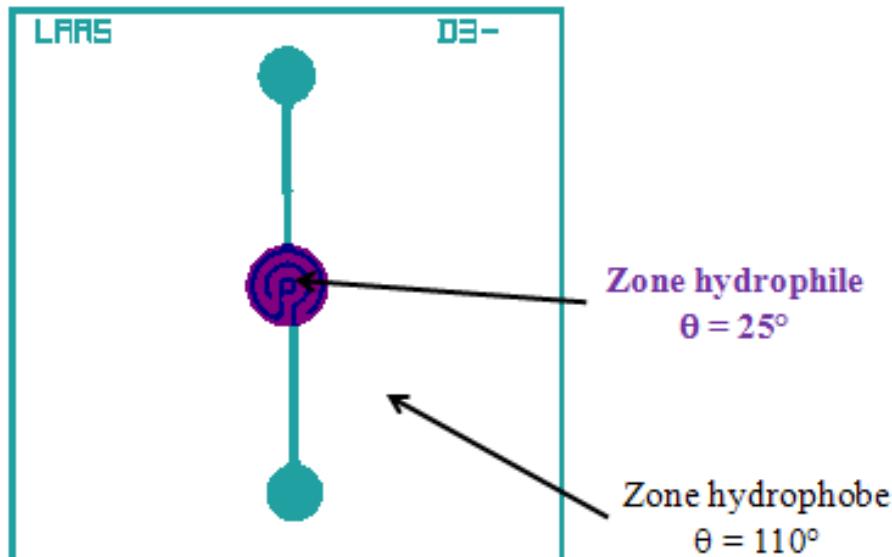


Figure.18 : Résultat du traitement de surface à l'OTS

### 2) La troisième étape : le dépôt

#### a. Description de la technique et de la machine utilisée

L'intégration de notre couche sensible s'effectue selon la technologie DOD qui peut utiliser deux modes d'écriture :

- ❖ Le premier mode est la méthode "drop-on-position" qui permet le dépôt d'une goutte à un endroit donné du substrat et suivant des paramètres spécifiques à cette goutte. Chaque goutte est traitée individuellement.
- ❖ Le second mode est le "print-on-the-fly" qui est extrêmement rapide. Le substrat et la tête se déplacent de manière continue ; les gouttes sont éjectées en fonction des paramètres de génération du dessin. Tous les motifs sont dessinés avec les mêmes paramètres de dépôt.

Le dispositif utilisé (Figure.19) pour cette intégration comporte un système de transfert automatique des substrats avec un alignement automatique d'une précision de  $\pm 4$  microns. Le chuck (support) peut être chauffé jusqu'à 150°C et accepter des substrats jusqu'à 6 pouces de diamètre. Les têtes de jet d'encre mono buses, sont fabriquées par la société MicroFab. La température des têtes peut être portée jusqu'à 120°C de façon à diminuer la viscosité de l'encre au moment de son éjection (une viscosité inférieure à 40mPa.s est nécessaire pour effectuer un jet). Une caméra de visualisation permet de centrer le jet sur un motif d'alignement et de faire une observation des motifs. Un système tromboscopique permet de visualiser la formation des gouttes et de mesurer leur vitesse d'éjection. L'ensemble est piloté par un ordinateur qui contrôle tous les paramètres liés à la formation des gouttes aussi bien

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

pour les impressions en mode drop-on-position que pour le mode print-on-fly. Ainsi, contrairement à la technique d'intégration par micro-injection, ce dispositif est entièrement automatique avec un très bon contrôle de tous les paramètres de dépôt.

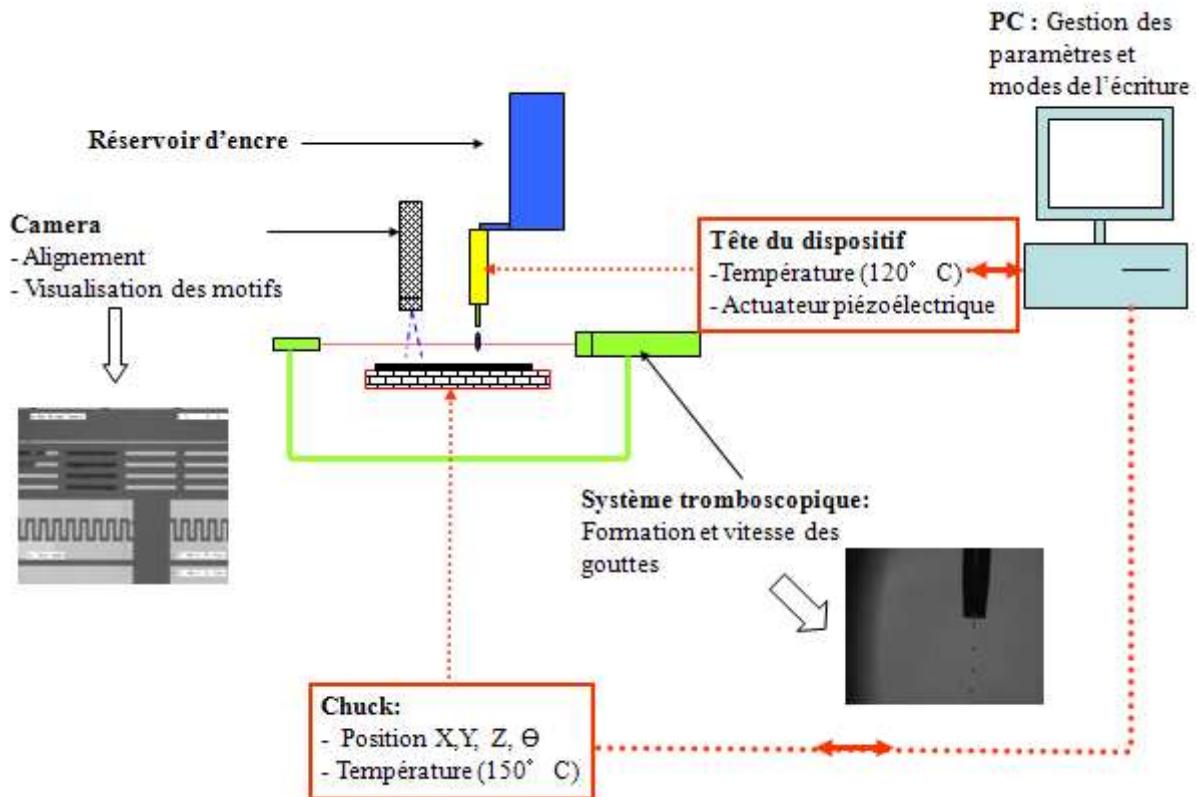


Figure.19 : Schéma de principe de la machine de jet d'encre Altadrop [123]

### b. Les principaux paramètres de dépôt

La technique de dépôt par jet d'encre fait intervenir différents paramètres pouvant avoir un impact sur la qualité (en termes d'homogénéité en épaisseur, localisation sur la zone active) de la couche de ZnO. Nous avons étudié 3 principaux paramètres d'influence :

❖ Le premier paramètre est la température de dépôt qui est la température à laquelle est porté le chuck pendant le jet afin de faciliter l'évaporation de l'éthylène glycol. Ce paramètre est important car il joue un rôle dans la répartition des particules sur la zone active. Suivant la valeur de cette température, on observera une évaporation plus ou moins rapide de l'éthylène glycol. En effet, pour une température de 110°C, nous avons observé une évaporation accélérée du l'éthylène glycol. L'encre n'a pas le temps de s'étaler sur la zone hydrophile (zone active) favorisant la formation d'agglomérats de particules (Figure.20).

Par ailleurs, le fait de porter le substrat à haute température peut dégrader la fonctionnalisation et provoquer un étalement au-delà de la zone active. Une température de dépôt plus basse et donc très conseillée.

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles



Figure.20 : Exemple d'un dépôt de mauvaise qualité avec une température de 110°C

❖ Le second paramètre est le nombre de gouttes. Il peut également agir sur la qualité du dépôt notamment sur l'homogénéité de la couche de ZnO avec l'apparition d'effet de bord ("coffee staining" sur la Figure.20) plus ou moins important selon le nombre de gouttes éjectées.

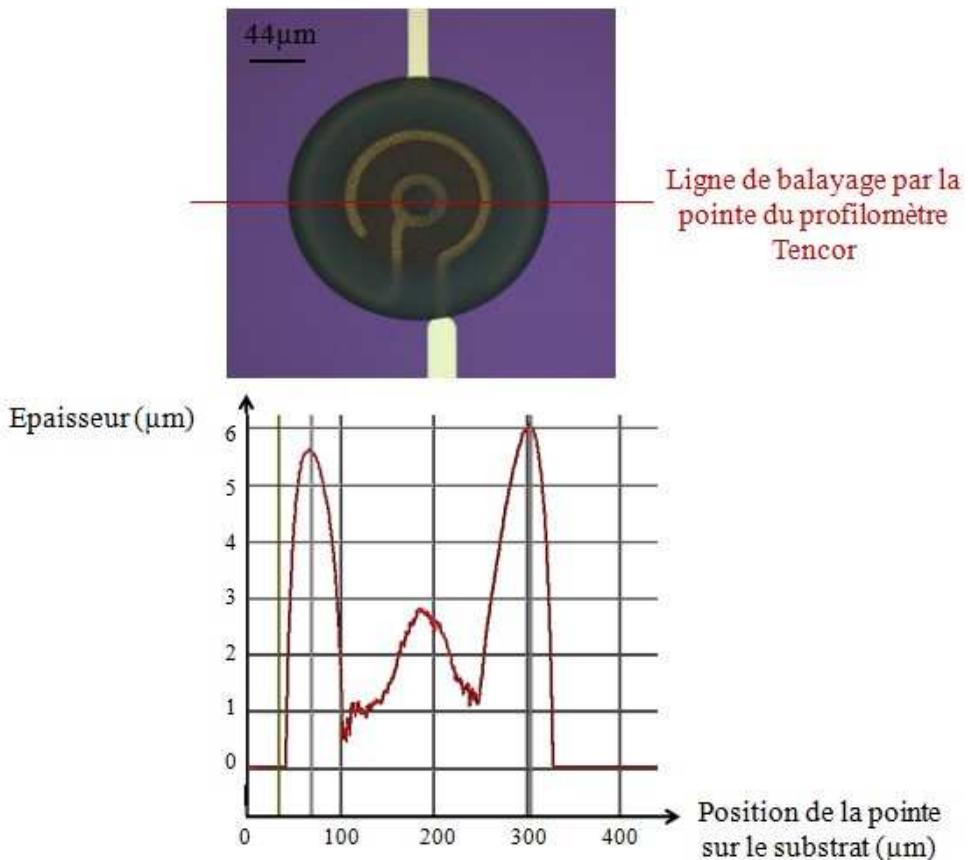


Figure.20 : Mesure de profil au Tencor - Effet de bord pour une couche de ZnO de 80 gouttes

❖ La composition de l'encre utilisée est également importante pour la qualité de dépôt. En effet, des tests effectués avec du éthylène glycol ont permis de montrer qu'une encre à base d'un mélange de 2.5%w/w de diéthylène glycol et 5%w/w de diéthylène glycol dans de l'éthylène glycol minimise l'effet de bord ; ce qui permet d'améliorer l'homogénéité de la couche de ZnO.

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

Une étude d'optimisation des paramètres de dépôt a été menée afin d'obtenir une couche de ZnO la plus homogène possible avec le moins d'effet de bord possible. De cette étude, il est ressorti que la température optimale de dépôt est de 65°C. Cette température du chuck donne une meilleure répartition des particules et permet de visualiser l'évaporation du solvant à partir de la caméra de contrôle. L'évaporation du solvant laisse un dépôt de ZnO sans fissure est très bien défini sur la surface voulue comme nous pouvons le voir sur la Figure.21.b.

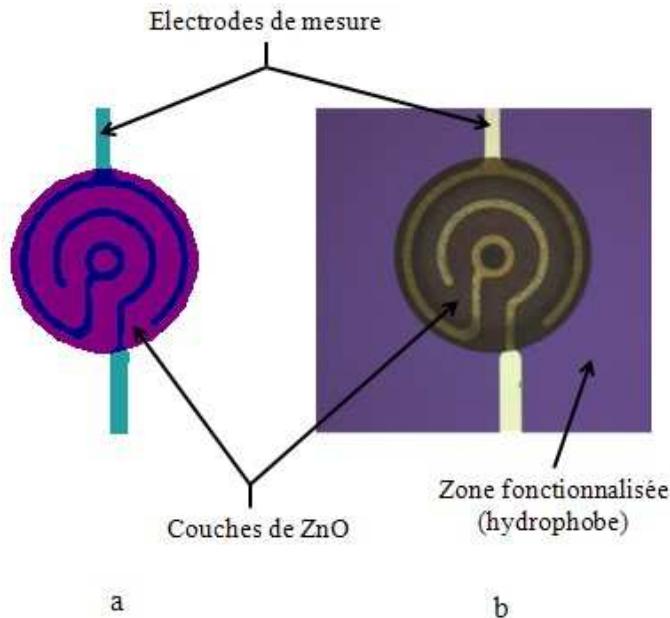


Figure.21 : Dépôt par jet d'encre du ZnO nanoparticulaire : a) dessin de la structure avec couche de dépôt ; b) réalisation technologique d'un dépôt avec 30 gouttes

Des études complémentaires ont montré la reproductibilité de ce type de dépôt d'une plaquette à l'autre pour les mêmes paramètres ainsi qu'une homogénéité du dépôt relativement bonne (avec une épaisseur de  $0,5\mu\text{m} \pm 0,15\mu\text{m}$ ) comme le montre l'exemple de la Figure.22.

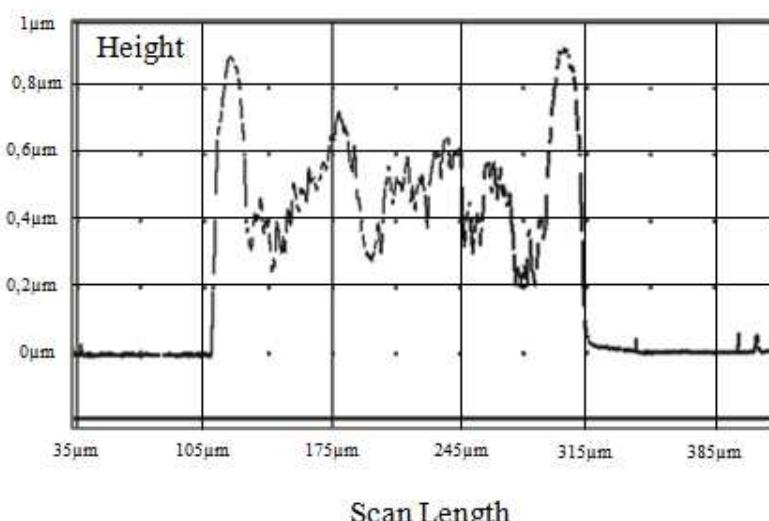
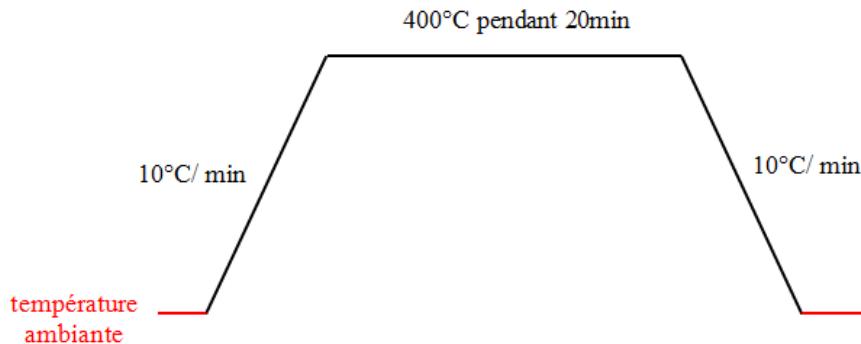


Figure.22 : Profil en épaisseur d'une couche de ZnO de 30 gouttes

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

Afin d'assurer la cohésion de la couche, le ZnO a subi un recuit dans un four sous air selon le profil ci-dessous (Figure.23). Il est important de noter que cette température de recuit est beaucoup plus basse que celle que l'on peut trouver dans la littérature de plus de 600°C [123].



### III. Comportement électrique du ZnO et caractérisation sous gaz

Notre travail ici a consisté à déterminer la corrélation entre le nombre de gouttes déposées sur la zone active et la sensibilité de la couche de ZnO à deux gaz (le méthane CH<sub>4</sub> et les vapeurs d'isopropanol C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). Nous avons utilisé des couches sensibles comportant différents nombres de gouttes (de 30 à 80 gouttes correspondant respectivement à des épaisseurs de 0,5 µm à 2,5 µm). Nous avons dans un premier temps évalué l'influence du nombre de gouttes sur la résistance électrique du ZnO sous air et à différentes températures. Cette évaluation est suivie par des essais sous injection de gaz.

Nous avons utilisé, pour ces tests électriques, la station sous pointes cascade avec un chuck thermo-contrôlé (jusqu'à 300°C), ainsi qu'une unité SMU (Source-Measure Unit) pour l'alimentation des électrodes et l'enregistrement des mesures.

#### A. Influence du nombre de gouttes du dépôt du ZnO

La Figure.24 présente des variations de la résistance de ZnO pour un nombre de gouttes variant de 30 à 80 et à différentes températures. Nous pouvons observer une diminution de la résistance jusqu'à 50 gouttes. De 50 à 80 gouttes, la résistance varie peu. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que jusqu'à 50 gouttes, l'augmentation du nombre de goutte induit une augmentation de l'épaisseur de la couche et donc une diminution de la résistance. Ce comportement est généralement observé dans les méthodes d'intégration de couches sensibles basées sur le principe du jet d'encre [122]. Dès 50 gouttes, les nanoparticules de ZnO ne se repartissent plus de façon homogène sur la zone active mais forment une couronne de plus en plus épaisse sur les bords (coffee staining) tandis que l'épaisseur de la partie centrale demeure pratiquement constante (donc la résistance également). En température, nous pouvons observer une diminution de la résistance lorsque la température augmente de 150°C à 300°C.

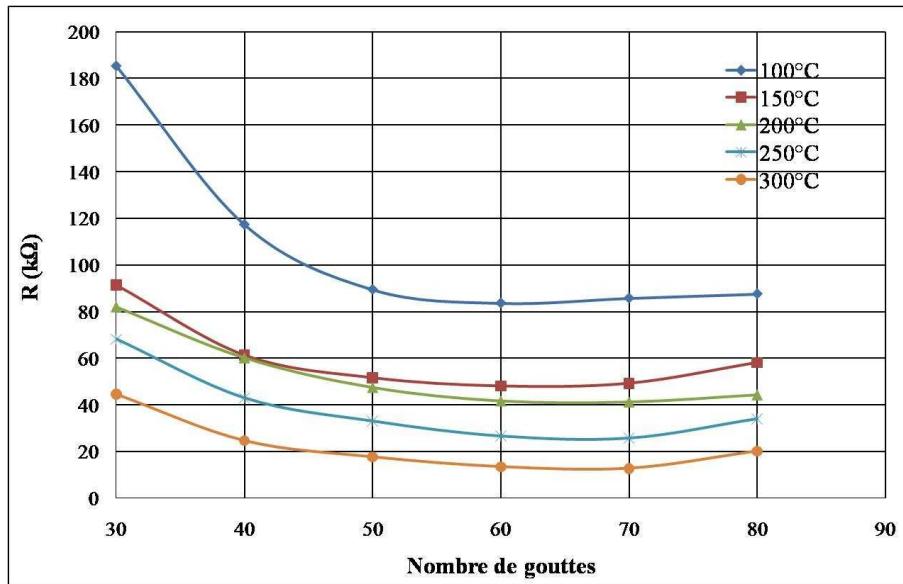


Figure.24 : Variation de la résistance du ZnO en fonction du nombre de gouttes du film pour différentes températures

### B. Réponses sous gaz

La courbe de la Figure.25 représente un exemple de réponse temporelle sous un changement d'environnement pour un dépôt de 30 gouttes. Elle décrit les variations du courant à travers la couche avant et après injection de CH<sub>4</sub>. A l'injection du gaz, le courant augmente rapidement et atteint une valeur maximale de 400 mA et revient à la valeur de référence (sous air) après l'arrêt de l'injection. Ceci traduit une bonne réactivité et une stabilité de la réponse de nos dépôts (stabilité de la ligne de base). La diminution du signal sur la 2<sup>ème</sup> réponse sous CH<sub>4</sub> est liée à la quantité de gaz injecté légèrement plus faible que pendant la 1<sup>ère</sup> injection de gaz.

Nous avons répété deux fois, le protocole précédent avant injection de gaz puis pendant l'injection de gaz pour différentes tensions appliquées (de 0 à 3V) et à 300°C. La Figure.26 présente les courbes courant-tension obtenues et nous pouvons observer des réponses similaires sous air puis sous CH<sub>4</sub>. Ces résultats démontrent le comportement stable et reproductible de ces couches de ZnO. Ces premiers résultats sont très intéressants et prometteurs pour de futures réalisations de capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques intégrés par jet d'encre.

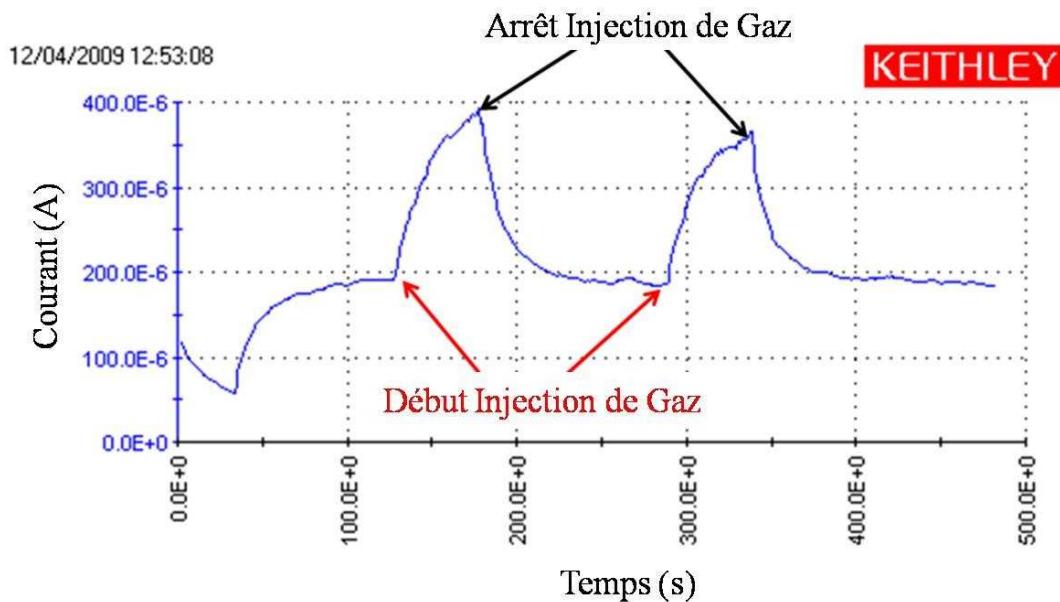


Figure.25 : Variation du courant en fonction du temps sous air et CH<sub>4</sub> à 300°C et pour 3V

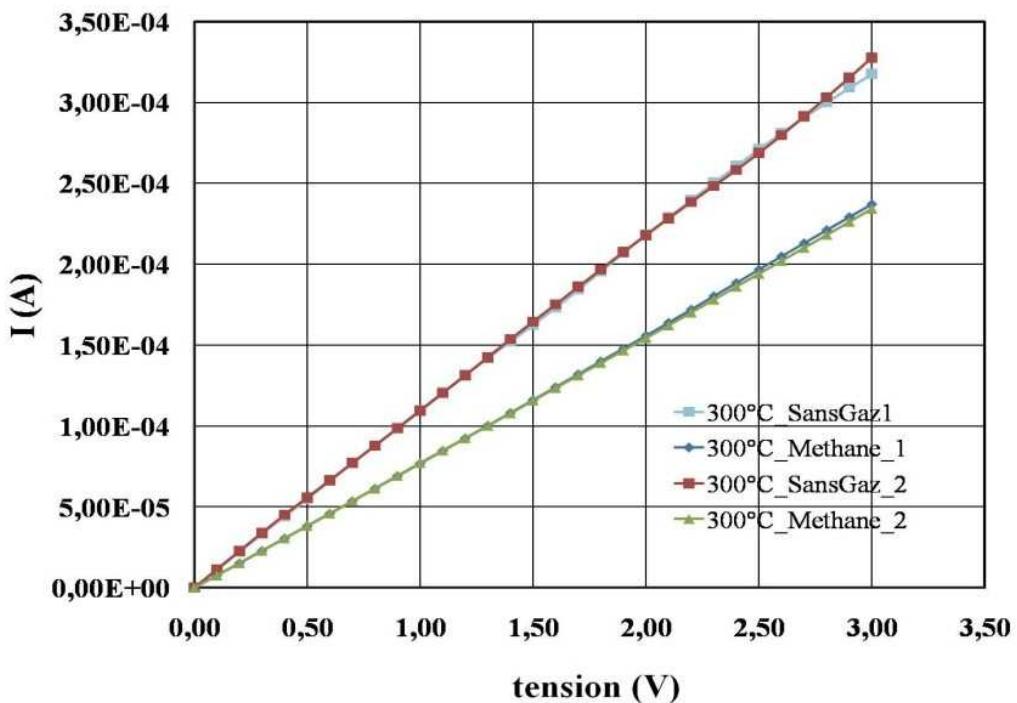


Figure.26 : Comportement électrique reproductible sous air et CH<sub>4</sub> - mesures IV

### C. Évaluation de la sensibilité relative

Des courbes précédentes, nous avons évalué la sensibilité relative des dépôts définie par la relation :

$$S_R = 100 * \frac{R_{air} - R_{gaz}}{R_{air}}$$

Equation 2

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

Cette réponse appelée communément sensibilité au gaz, est évaluée pour différentes températures (de 200°C à 300°C) et pour différents dépôts (nombres de gouttes variant de 30 à 70). Les courbes correspondantes sont sur la Figures.27 (la réponse relative du ZnO au méthane CH<sub>4</sub>) et la Figure.28 (la réponse relative du ZnO à l'isopropanol C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). Nous obtenons pour tous les dépôts un maximum de sensibilité à 225°C pour le CH<sub>4</sub> (conforme à des résultats de la littérature [123]). Pour l'isopropanol, la température correspondant au maximum de sensibilité n'a pu être déterminée à cause de la limitation du banc de mesure à 300°C. Nous avons aussi observé une meilleure réponse pour les dépôts de 30 gouttes. En effet, globalement, la sensibilité relative diminue quand le nombre de gouttes augmentent.

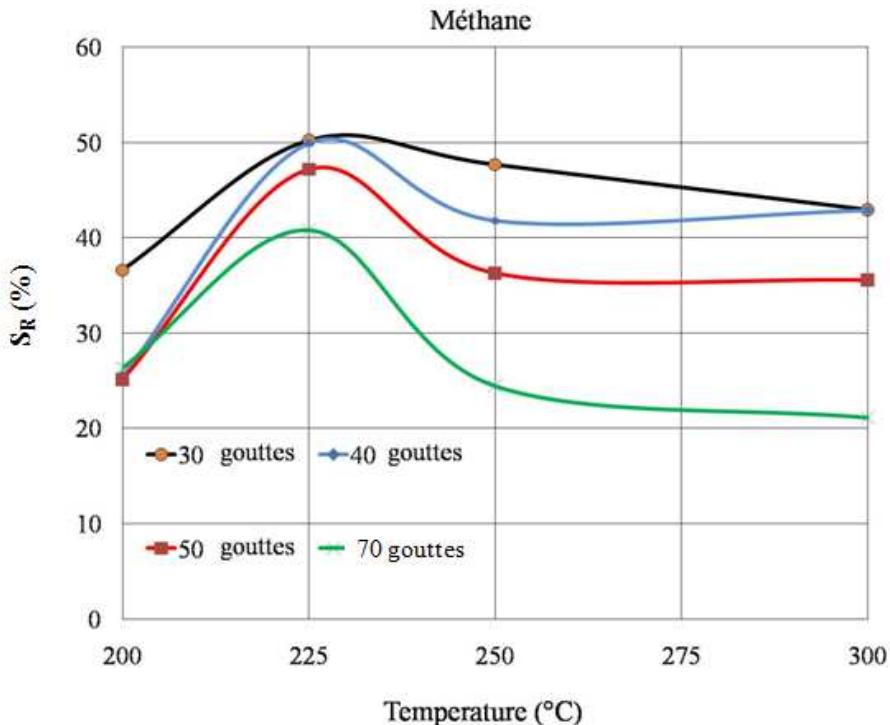


Figure.27 : Sensibilité relative au CH<sub>4</sub> en fonction de la température pour différents dépôts

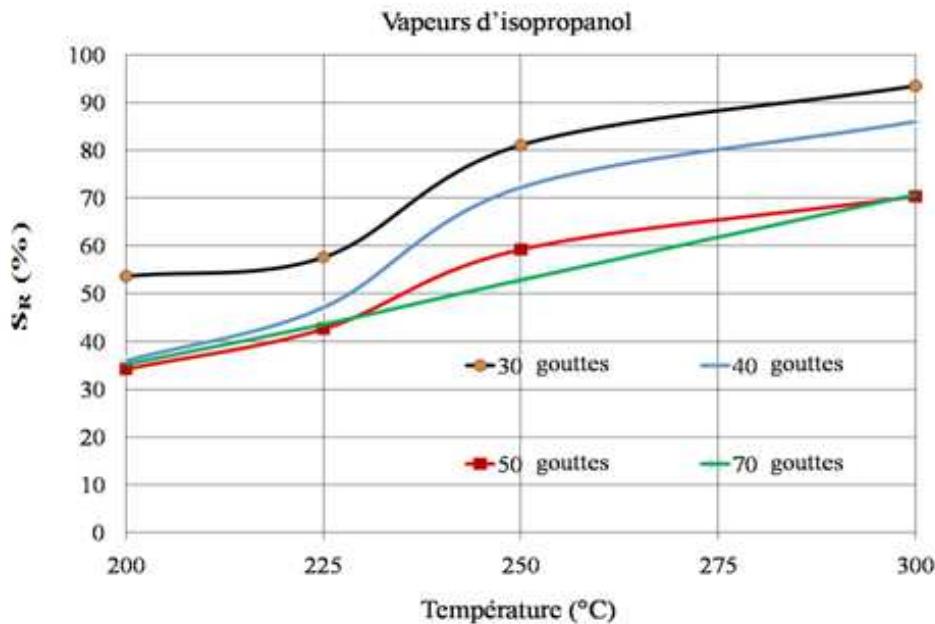


Figure.28 : Sensibilité relative au  $C_3H_7OH$  en fonction de la température pour différents dépôts

### PARTIE 3. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'intégration de 2 matériaux sensibles ( $SnO_2$  et  $ZnO$ ) suivant le principe de dépôt par jet d'encre.

Pour l'intégration du  $SnO_2$ , nous avons rappelé le principe de synthèse du matériau (voie organométallique). Nous avons également décrit la méthode de dépôt du  $SnO_2$  sur la plateforme chauffante par micro-injection. Même si cette méthode permet de déposer le matériau sensible directement sur la plateforme montée en boîtier (en fin de fabrication), elle est difficilement maîtrisable. En outre, l'utilisation d'une microcuve pour contrôler la morphologie du dépôt n'est pas complètement satisfaisante et rajoute des étapes de fabrication difficile à maîtriser. Par ailleurs, son introduction dans notre procédé de fabrication induit des modifications de la couche sensible.

En ce qui concerne le  $ZnO$ , les études effectuées sur son intégration sur substrat par la méthode du jet d'encre, ont permis de mettre en évidence un excellent contrôle de l'homogénéité et de la reproductibilité des dépôts. Nous avons également mis en évidence des résultats très intéressants en matière de sensibilité aux gaz. En outre, une nouvelle méthode de préparation de l'encre utilisant du  $ZnO$  nanoparticulaire et de l'éthylène glycol, a été développée au LAAS. Cette méthode de synthèse est beaucoup plus simple par rapport aux méthodes actuelles basées sur le sol-gel.

Au vu de tous ces résultats, nous pouvons dire que l'intégration de couches sensibles par jet d'encre s'avère très prometteuse pour la réalisation de capteurs de gaz.

La méthode d'intégration par jet d'encre n'ayant pas encore été appliquée à nos plateformes chauffantes sur membrane, les tests de détection sous gaz du chapitre 4 ne s'effectueront qu'avec le  $SnO_2$  déposé par micro-injection.

## CHAPITRE 3 : Intégration de couches sensibles

---

# CHAPITRE 4

## Caractérisation sous gaz

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

---

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

---

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de caractérisations sous ambiance gazeuse, de nos capteurs intégrant des couches de  $\text{SnO}_2$  nanoparticulaire. Notre but est de déterminer le comportement de ces capteurs en mode isotherme (c'est-à-dire avec une température constante au niveau de la couche sensible) et en mode pulsée en faisant varier la température de fonctionnement. Nous mesurerons leur réponse sous gaz et vérifierons leur stabilité, leur reproductibilité et surtout l'intérêt de pouvoir fonctionner à plus haute température 550°C plutôt que 450°C.

### PARTIE 1. BANCS DE TEST

Un banc de test est un dispositif qui permet de mettre un produit en conditions d'utilisation paramétrables et contrôlées afin d'observer et mesurer son comportement. Dans le chapitre I, nous avons mis en évidence l'influence de paramètres tels que l'humidité ou encore la température sur la détection des gaz par les oxydes métalliques. L'utilisation d'un banc de test pour contrôler l'environnement du test (taux d'humidité, température de fonctionnement, concentration de gaz...) s'avère donc primordial afin de valider les mesures.

Dans le cadre de cette thèse deux bancs de test ont été utilisés. Le premier banc disponible au LCC-CNRS a été principalement dédié aux caractérisations en mode isotherme. Le lecteur trouvera dans la thèse de Frédéric Parret [99] une description générale de ce banc. Nous dirons simplement dans cette partie du mémoire qu'il a été conçu pour des applications industrielles par Motorola en 1995 et permet d'effectuer des mesures en mode isotherme sur plusieurs capteurs en parallèle (9 au maximum). Initialement utilisé par Frédéric Parret puis par Cyril Tropis [70], ce banc a connu plusieurs modifications aussi bien du point de vue matériel que logiciel dans le but d'en améliorer son utilisation (simplicité) et le contrôle des conditions et précision de mesure. Nous pouvons également préciser que le contrôle de la température de la couche sensible se fait en appliquant une tension continue sur le heater.

En ce qui concerne le second banc toujours en cours de mise au point au LAAS, il a été développé dans le cadre de la thèse de Cyril Tropis [70] afin de répondre à de nouveaux besoins. Ces besoins concernent :

- ❖ l'utilisation d'un format d'enregistrement permettant de longues expériences (au-delà du format Excel) avec une acquisition rapide (4ms) et un traitement des fichiers plus rapide.
- ❖ l'utilisation de modes de fonctionnement aussi bien en isotherme qu'à température variable.
- ❖ L'emploi d'une méthode de mesure électronique permettant la mesure de résistances de quelques  $\text{k}\Omega$  à plus de  $10 \text{ M}\Omega$ , avec un minimum d'interventions manuelles
- ❖ La possibilité de caractériser des multicapteurs ou 4 capteurs en parallèles (toujours non disponible à ce jour).

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

Les descriptions de la dernière version modifiée du banc du LCC et celui du LAAS sont présentées en annexe. Une différence importante à ne pas négliger entre les deux bancs de mesure est le moyen de contrôle de la température. Si ce contrôle se fait en tension avec le banc du LCC, celui du LAAS s'effectue via la puissance. En effet, la relation entre la température du heater et la puissance appliquée étant quasi linéaire, nous pouvons contrôler plus efficacement la température. Par contre, la limite actuelle du banc du LAAS est que nous n'avons pu caractériser qu'un seul capteur de la nouvelle génération à la fois.

Nous décrirons rapidement dans cette partie que le principe de mesure des bancs de test

### Le Principe de mesure

Les variations de la résistance de la couche de sensible suivant l'environnement gazeux dans lequel se trouve le capteur sont mesurées à l'aide d'un circuit de type pont diviseur. Le schéma simplifié du circuit de mesure des résistances est représenté dans la Figure.1 et est reproduit pour chaque capteur.

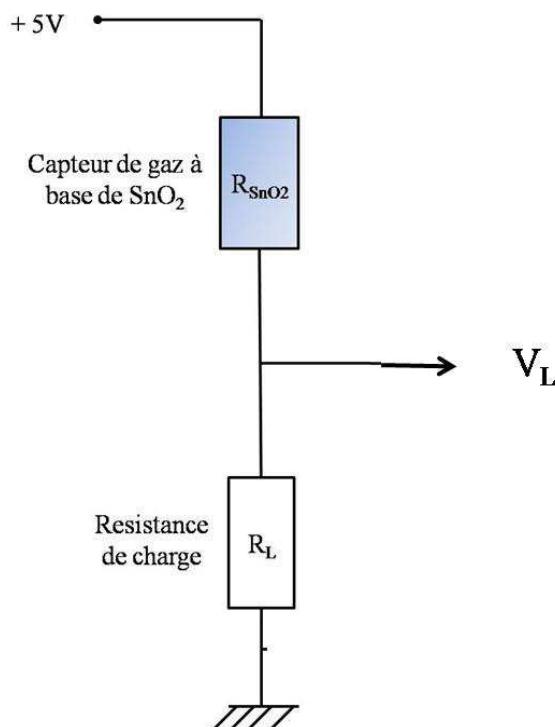


Figure.1 : Principe de mesure de la résistance de la couche sensible du banc du LCC

Le pont diviseur dans lequel le capteur est en série avec une résistance de charge  $R_L$  est alimenté par un générateur de tension DC à 5V. La résistance de charge est sélectionnable grâce au dispositif de mesure et est choisie de manière à être du même ordre de grandeur que la résistance du capteur afin d'avoir la mesure la plus précise possible et également d'éviter d'éventuelles parasites. Par la mesure de la tension aux bornes de  $R_L$ , nous pouvons déterminer la résistance de la couche sensible à travers la relation de l'équation 1 :

$$R_{SnO2} = R_L * \left( \frac{5}{V_L} - 1 \right) \quad \text{Equation 1}$$

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

Avec  $R_{SnO_2}$  la résistance de la couche de  $SnO_2$  et  $V_L$  la tension mesurée aux bornes de  $R_L$ , la résistance de charge.

Le principe de mesure des 2 bancs est basé sur le même principe.

### PARTIE 2. LA CARACTERISATION DES CAPTEURS SOUS GAZ

#### I. Études préliminaires

##### A. Influence de la méthode d'intégration du $SnO_2$ nanoparticulaire : disparité des réponses sous air

Notre but dans cette section est de mettre en évidence l'influence de la méthode d'intégration sur les réponses des capteurs. Tous les capteurs présentés ici ont des résistances de heater  $R_H$  autour de  $440\Omega$  avec un écart maximal de 3% entre les résistances. La couche sensible est du  $SnO_2$  nanoparticulaire déposé par micro-injection sans contrôle du volume et de la position exacte du dépôt.

La Figure.2 illustre la première heure d'un test sous air humide (Humidité Relative de 50%) avec un débit de 1L/min sur 6 capteurs. Les capteurs sont tous alimentés à 6,5V (soit environ 60mW pour atteindre  $500^\circ C$ ). Nous pouvons observer une disparité dans les valeurs mesurées variant entre  $4,5k\Omega$  et  $15k\Omega$ . Ces écarts appelés offsets sont bien connus, y compris pour les capteurs industriels et génèrent un travail de tri des capteurs avant industrialisation.

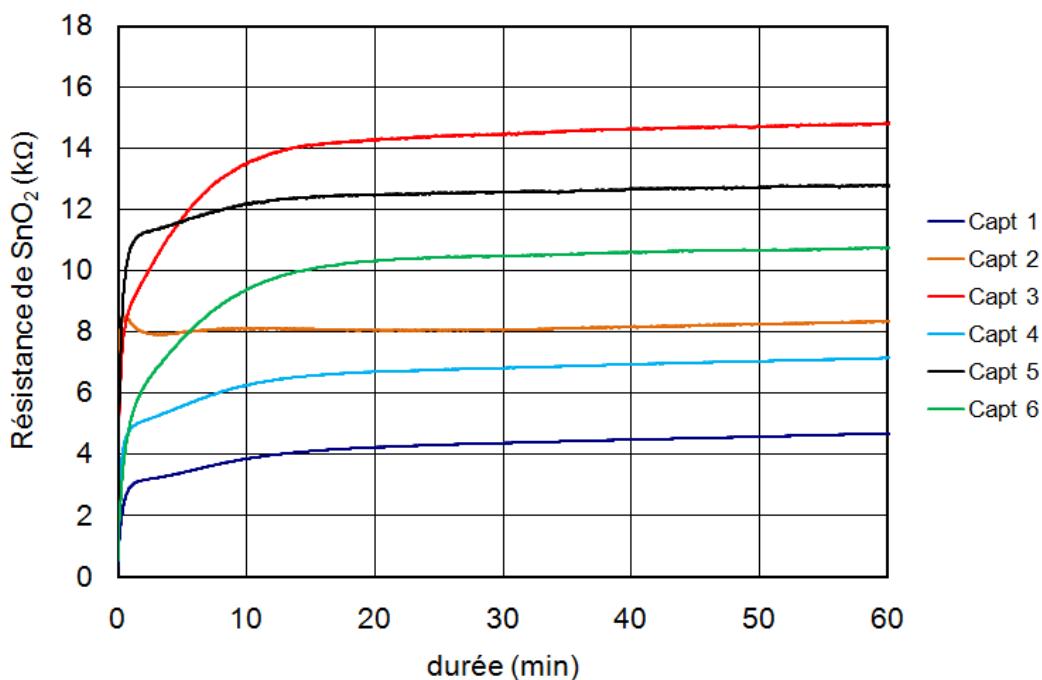


Figure.2 : Réponses sous air de 6 capteurs de  $R_H$  de l'ordre de  $440\Omega$  sur le banc du LCC : disparité des résistances

Nous avons expliqué cette disparité par deux causes. Tout d'abord cette différence entre les réponses de ces capteurs est liée à la difficulté de contrôler la technique d'intégration de la couche sensible par micro-injection (difficultés de contrôle notamment du positionnement, de

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

la taille et de l'épaisseur de la couche de  $\text{SnO}_2$  comme nous l'avons vu dans le chapitre 3). Prenons l'exemple de 2 capteurs que nous appellerons Capteur 1 et Capteur 2 de même  $R_H$  de  $436\Omega$ . Un test sous air dont le résultat est illustré à la Figure.3 montre notamment des réponses différentes même si leur allure est identique. Ensuite, dans le chapitre 2, nous avions tracé les courbes de variation de température en fonction de la puissance consommée pour différentes valeurs de résistances  $R_H$ . Pour les deux valeurs de  $R_H$  ( $433\Omega$  et  $444\Omega$  donc un écart de  $11\Omega$ ), les courbes fournissent une variation de température inférieure à 5% jusqu'à  $70\text{mW}$ . Un écart de résistances plus faible implique une diminution de l'écart de température. Nous avons par conséquent relativisé l'influence de la plateforme en elle-même sur les réponses de ces capteurs pour des  $R_H$  proches.

Ces problèmes d'offset peuvent ne pas être très gênants si et seulement si le comportement des capteurs sous gaz, restent identique.

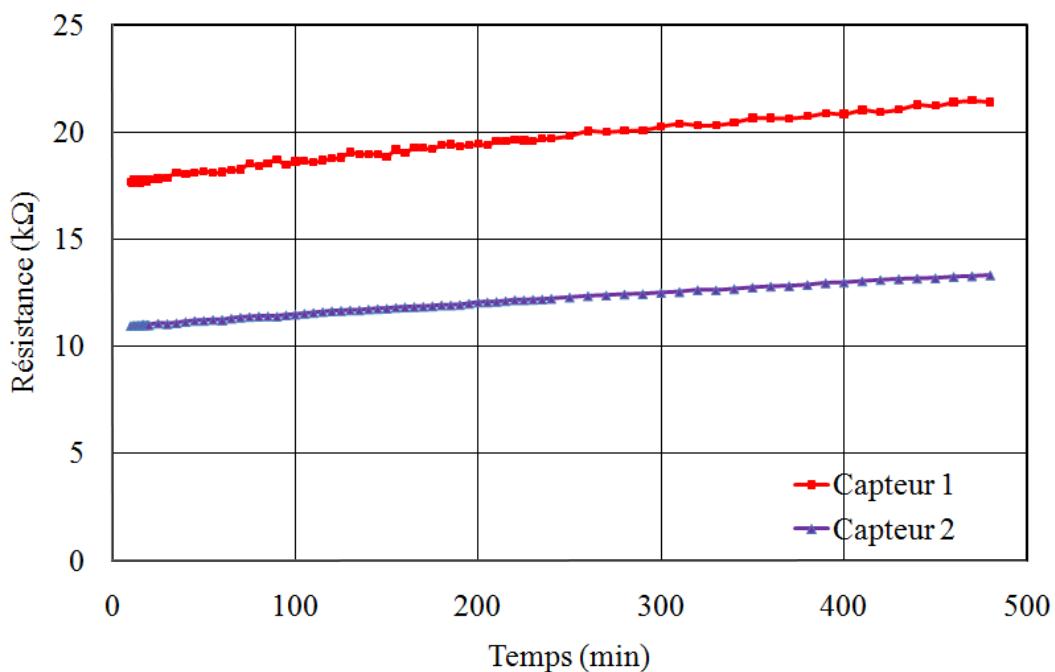


Figure.3 : Réponses sous air de 2 capteurs de même  $R_H$  de  $436\Omega$  sur le banc du LCC : disparité des résistances

### B. La stabilisation

Avant toute mesure sous gaz, il est nécessaire de passer par une étape de stabilisation des capteurs. Cette étape consiste à avoir la résistance de la couche sensible constante au cours du temps avant sa mise en fonctionnement dans un environnement gazeux ; le but étant de pouvoir contrôler les conditions de mesure. Elle est caractérisée par le « temps de stabilisation » qui se définit par la durée nécessaire au capteur pour atteindre son état stable lorsqu'il est activé. Le temps de stabilisation dépend de plusieurs facteurs tels que la température de fonctionnement ou encore l'historique du capteur (c'est-à-dire s'il a subit des tests sous certains gaz ou non, s'il a été simplement alimenté ou non, et depuis combien de temps). Ce temps de stabilisation est très long lors de la première utilisation du capteur après fabrication.

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

Divers tests ont été effectués afin de déterminer le temps de première stabilisation de nos capteurs. Ces stabilisations se traduisent par la diminution de la dérive de la résistance  $R_{SnO_2}$  au cours du temps. Deux tests de stabilisation successifs de 8H ont notamment montré une réduction de moitié de la dérive de  $R_{SnO_2}$ . Nous avons fait circuler un flux d'air humide (100mL/min et humidité relative HR de 50%) sur les capteurs alimentés à 6,5V (environ 60mW → 500°C). La Figure.4 présente le résultat de la seconde stabilisation sous 8 Hs de 4 capteurs (Capteurs 1 à 4) présentant une résistance de heater initiale  $R_H$  de l'ordre de 440Ω. La variation de  $R_{SnO_2}$  en fonction du temps montre une dérive maximum de 5Ω/min sur l'ensemble des capteurs ; le premier test ayant donné une dérive de  $R_{SnO_2}$  autour de 10Ω/min.

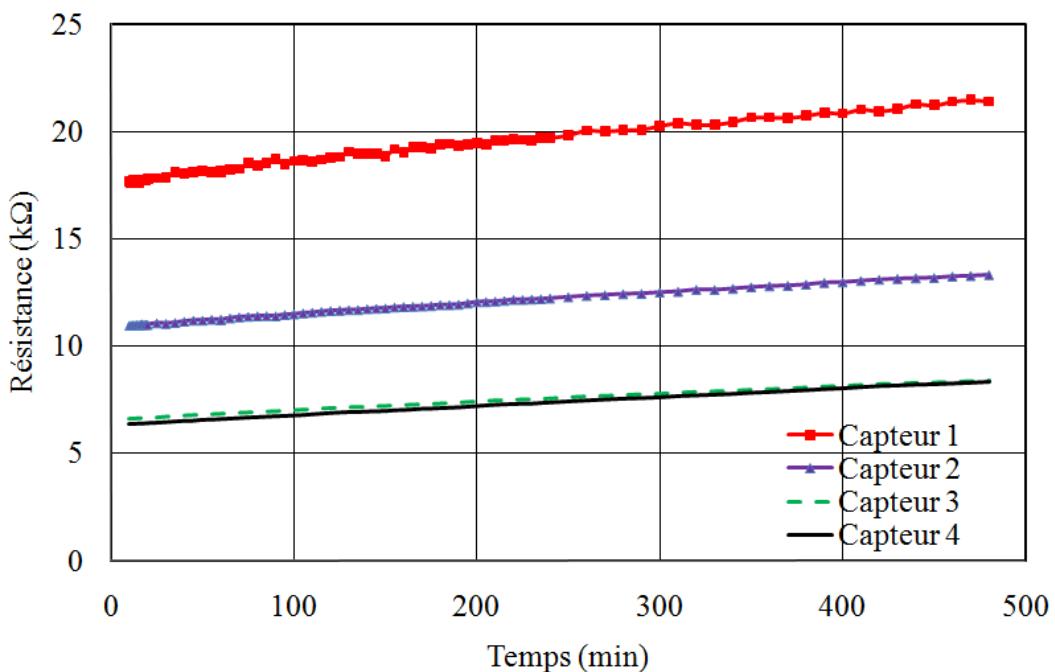


Figure.4 : Étude de stabilisation de la résistance de  $SnO_2$  : second test de 8 H

Afin de déterminer la durée exacte de stabilisation de nos capteurs, nous avons effectué un autre test sur une vingtaine de jours. Ce test est identique au précédent. Il a consisté à envoyer un flux d'air humide (HR de 50%) avec un débit de 100mL/min sur un capteur "neuf" alimenté à 60mW (500°C). La Figure.5 représente le résultat de ce test et donne l'évolution de la résistance de la couche de  $SnO_2$  dans le temps. Nous pouvons observer une stabilisation après 6 jours de fonctionnement. Le même test effectué sur le banc du LCC confirme ce temps de stabilisation malgré des interruptions entre différentes séquences de 8H.

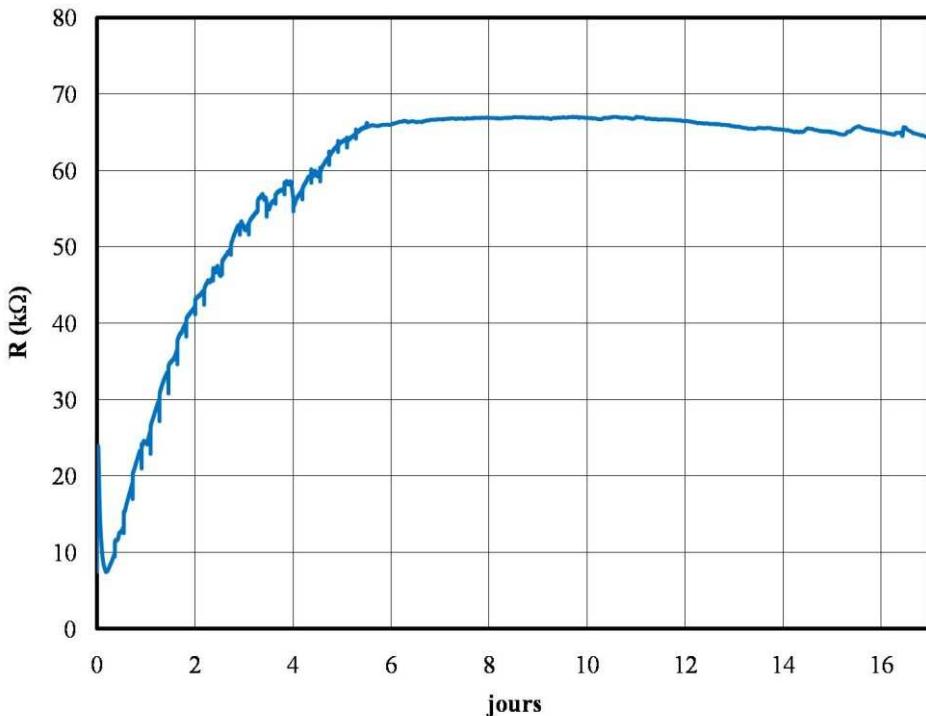


Figure.5 : Étude de stabilisation de la résistance de  $\text{SnO}_2$  d'un capteur neuf

Cette première stabilisation indispensable effectuée sur les capteurs neufs permettra de réduire la durée des stabilisations futures effectuées avant les tests sous gaz. Il est donc évident que réaliser la stabilisation initiale devrait reléguer les stabilisations futures à une désorption de la couche sensible (un nettoyage de la couche sensible) avant leur utilisation.

## II. Caractérisation en mode isotherme

Le mode isotherme comme nous l'avons dit plus haut permet de travailler avec une température constante sur la couche sensible au cours d'un protocole de test donné, constitué de diverses étapes (le tableau 1 ci-dessous est un exemple de protocole de test). Au niveau du banc de test du LCC, ce mode consiste à appliquer une tension constante correspondant à la température de fonctionnement souhaitée, sur le heater pendant toute la durée du test.

L'utilisation du mode isotherme nous a permis d'évaluer les performances de notre nouvelle génération de capteurs de gaz en termes de réponse, de stabilité et de reproductibilité à court terme. La température de travail utilisée correspond à la température fournissant le maximum de réponse en mode isotherme. Nous l'avons déterminée en étudiant l'influence de la tension et donc température sur les réponses du capteur. Nous avons appliqué sur le heater successivement 5V, 5,5V, 6V, 6,5V, 7V, 7,5V et 8V (correspondant respectivement à 320°C, 380°C, 450°C, 500°C, 550°C, 595°C et 665°C : la correspondance a été établie préalablement grâce à des mesures fonctionnelles sous camera IR (cf. annexe)) sur le protocole de test suivant :

- ❖ 2H de stabilisation sous air à HR de 50%.
- ❖ 30min sous air à HR de 50%.

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

- ❖ 20min sous 200ppm de CO.
- ❖ 30min sous air à HR de 50%.
- ❖ 20min sous 200ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.
- ❖ 30min sous air à HR de 50%.

Le résultat du test a permis de tracer la courbe de S<sub>R</sub> en fonction de la température de travail de la Figure.6. Nous obtenons donc une réponse maximale à 500°C pour le CO et à 550°C pour le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Les résultats concernant le CO sont confirmés par les travaux de C. Tropis effectués sous 200ppm de CO et sous air sec (réponse maximale à 500°C).

Ce test fournit les réponses maximales au CO et au C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (de l'ordre de 90% à 500°C pour le CO et 72% à 550°C pour le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) avec une chute significative pour les températures inférieures et supérieures. Ce qui n'avait jamais été montré auparavant. En effet, les capteurs précédents ne pouvaient pas fonctionner au-delà de 450°C.

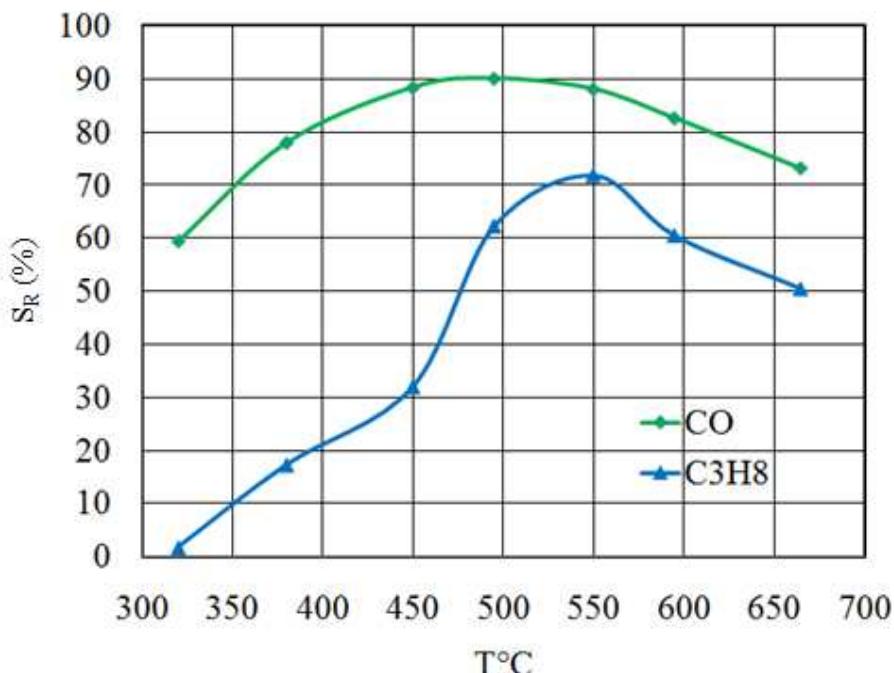


Figure.6 : Variation de réponse relative S<sub>R</sub> au CO et au C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en fonction de la température de fonctionnement

Pour une uniformité des tests en mode isotherme, nous avons utilisé la température de 550°C aussi bien pour le CO que pour le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Nous travaillerons sur 2 capteurs de R<sub>H</sub> d'environ 440Ω : B265 et B326.

### A. Concentration fixe : étude de reproductibilité à court terme

Nous avons travaillé avec une concentration de CO de 100ppm et HR de 50%. Le protocole de test est présenté dans le tableau 1.

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

Tableau 1 : Protocole de test sous CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pour un débit total de 1L/min

Étapes	1 (stabilisation)	2	3	4	5	6	7	8
Durée (min)	60	30	30	30	30	30	30	30
Quantité de gaz (ppm)	0	0	100	0	100	0	100	0

Le résultat de ce test effectué sur 2 capteurs est présenté à la Figure.7. Nous pouvons observer la dispersion des résistances sous air qui pourrait dépendre de la quantité de SnO<sub>2</sub> sur la zone active. Nous pouvons constater le caractère réducteur de nos capteurs sous CO en accord avec la littérature.

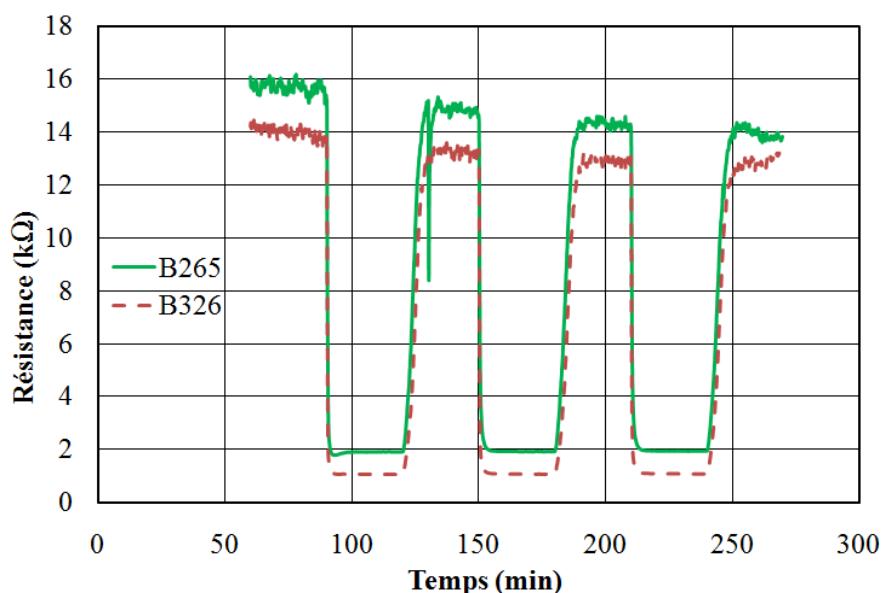


Figure.7 : Variation de la résistance du SnO<sub>2</sub> de 2 capteurs au cours du temps pendant le test sous 100ppm de CO et sous humidité relative de 50%

Afin d'évaluer la stabilité à court terme de nos capteurs, nous avons déterminé la réponse relative S<sub>R</sub> (Equation 2) pour chaque cycle CO-air stabilisé. Nous avons utilisé la valeur de résistance stabilisée en fin d'injection du CO et la valeur de résistance stabilisée sous air après injection de CO pour chaque cycle 1, 2 et 3 correspondant respectivement aux couples d'étapes 3-4, 5-6 et 7-8.

$$S_R = \frac{(R_{air} - R_{gaz})}{R_{air}} * 100 \quad \text{Equation 2}$$

Avec R<sub>air</sub> la valeur de la résistance stabilisée du SnO<sub>2</sub> de référence (sous air) et R<sub>gaz</sub> la résistance stabilisée du SnO<sub>2</sub> évaluée durant le flux de CO.

Sur l'ensemble des cycles nous constatons des variations sur les valeurs des résistances inférieures à 3,5% ainsi que des erreurs de réponses inférieures à 1%. Nous pouvons par

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

conséquent considérer nos capteurs stables à court terme. Il faut également noter que les capteurs fournissent une excellente réponse sous gaz de l'ordre de 90%. En outre nous observons une grande dispersion des résistances sous air.

Tableau 2 : Stabilité de la réponse relative de 3 capteurs sous CO et un RH de 50%

	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
<b>B265</b>	87 %	86,5%	85,9%
<b>B326</b>	91,8%	91,4%	91,5%

### B. CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> concentration variable

Nous avons injecté différentes concentrations de CO (100ppm, 200ppm et 500ppm) suivi de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (100ppm, 200ppm et 400ppm). Le test est effectué avec un débit total de 1L/min et un RH de 50%. Le protocole du test comportant 13 étapes est décrit dans le tableau 3.

Tableau 3 : Protocole du test sous CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à différentes concentrations

Étape	0 (stabilisation)	1	2	3	4	5	6
<b>Durée (min)</b>	90	30	15	30	15	30	15
<b>Quantité de CO (ppm)</b>	0	0	100	0	200	0	500
<b>Quantité de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (ppm)</b>	0	0	0	0	0	0	0

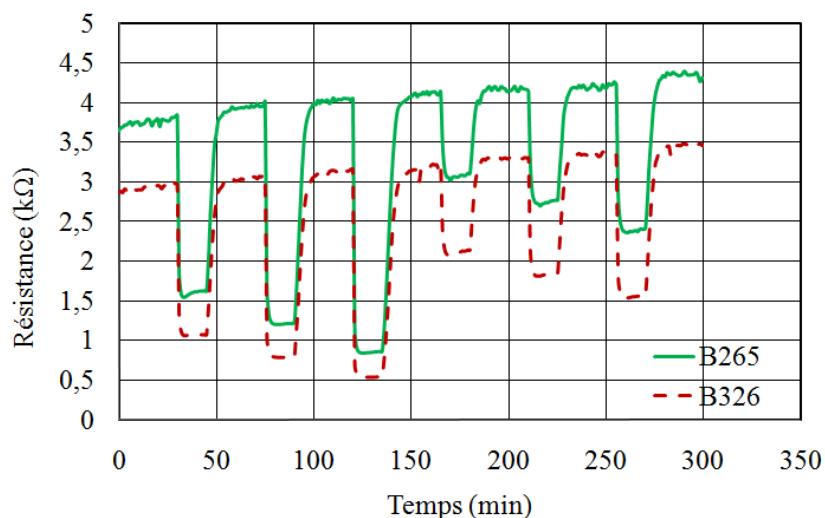
Étape	7	8	9	10	11	12	13
<b>Durée (min)</b>	30	15	30	15	30	15	30
<b>Quantité de CO (ppm)</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Quantité de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (ppm)</b>	0	100	0	200	0	400 (LCC) 500 (LAAS)	0

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

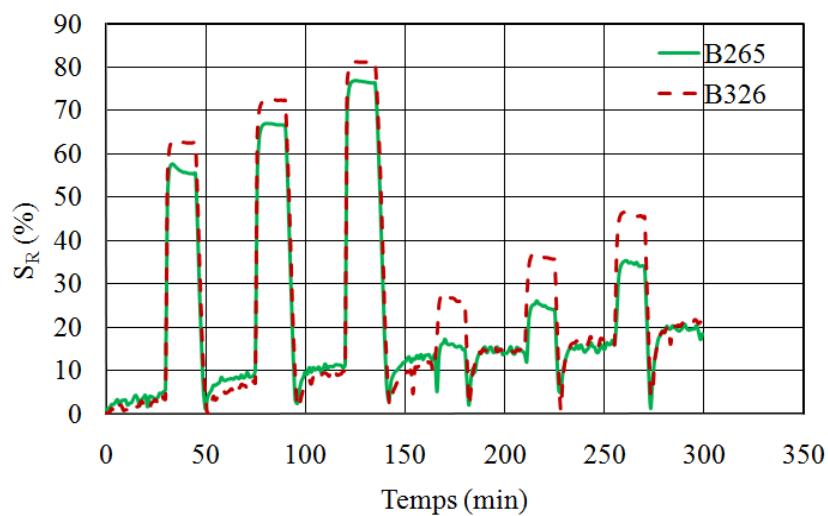
### 1. Réponses des capteurs : Résistance du SnO<sub>2</sub> et réponse relative au CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Les réponses en résistance et en réponse relative S<sub>R</sub> obtenues sont illustrées respectivement sur la Figure.8a et la Figure.8b. En ce qui concerne les réponses en résistance du SnO<sub>2</sub>, nous pouvons observer pour les 2 capteurs, une désorption plus rapide du C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> que du CO. Il faut également noter que les capteurs présentent un comportement identique avec une dérive de la ligne de base générale qui augmente de 2Ω /min.

En matière de réponse et concernant la détection du CO, on constate que ces capteurs à base de colloïdes de SnO<sub>2</sub> ont une réponse proche de 60, 70 et 80% pour respectivement 100ppm, 200ppm et 500 ppm de CO. Pour ce qui est de la détection du C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, les deux capteurs ont une réponse d'environ 20-30-40% pour 100-200-400 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> respectivement. En outre, la stabilisation des réponses sous gaz est obtenue plus rapidement sous CO que sous C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.



a



b

Figure.8 : Réponses des 2 capteurs SnO<sub>2</sub> : a) resistance et b) réponse du SnO<sub>2</sub> au cours du temps sous (100-200-500ppm) de CO, (100-200-400ppm) de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et sous 50% d'humidité relative

### 2. Reproductibilité et stabilité des réponses

Le test (que nous appellerons Test 2) pour vérifier la reproductibilité et stabilité des mesures consiste à appliquer le protocole du tableau 3 ainsi que sous les mêmes conditions d'humidité relative et de résistance de charge  $R_L$ , 22 jours après le Test 1. La seule différence du Test 2 par rapport au Test 1 est l'augmentation de la durée de stabilisation qui passe de 1H30min à 5H ; les capteurs n'ayant pas fonctionnés pendant ces 22 jours.

Les résultats de réponse de ce second test comparés à ceux du premier sont illustrés à la Figure.9.

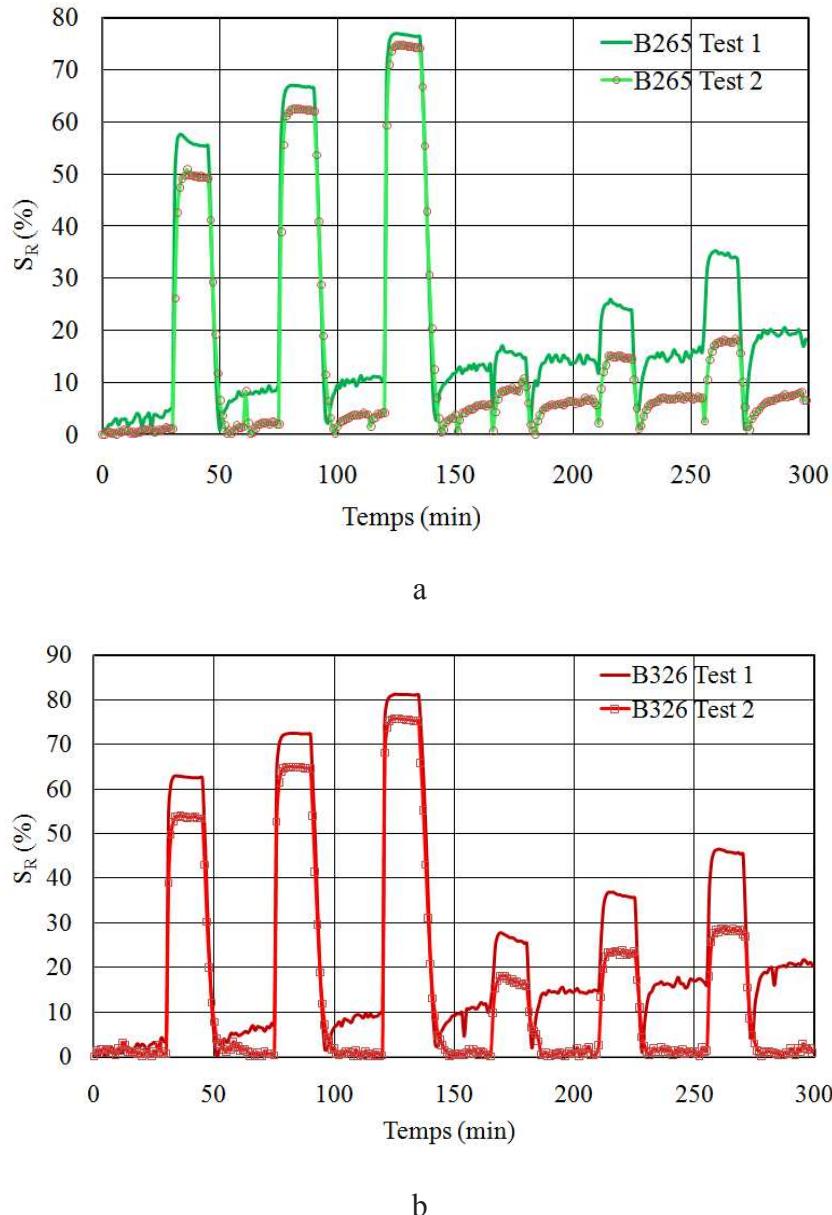


Figure.9 : Réponse relative des 2 capteurs SnO<sub>2</sub> : a) B265 et b) B326 au cours du temps sous (100-200-500ppm) de CO, (100-200-400ppm) de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et sous 50% humidité relative

Concernant la stabilité des réponses des 2 capteurs, nous pouvons dire que la ligne de base générale dérive beaucoup moins pendant le test 2 par rapport à celle du test 1, avec une

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

meilleure stabilisation du capteur B326. Par conséquent, l'augmentation de la durée de stabilisation a été utile. Le tableau 4 ci-dessous résume les résultats en réponse des 2 capteurs.

Tableau 4 : Comparaison des réponses relatives des 2 capteurs sous CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à différentes concentrations

Concentration gaz	B265		B326	
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2
	S%	S%	S%	S%
100 ppm CO	57	50	62	52
200 ppm CO	67	62	72	64
500 ppm CO	76	74	81	76
100 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	16	9	27	17
200 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	25	15	36	23
400 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	35	18	46	28

Nous pouvons observer qu'entre le premier et le second test, le capteur à base de colloïde a subit une diminution de réponse ; En effet, cette perte de réponse est comprise entre 5 et 10% pour les deux capteurs au niveau de la détection du CO et de 10 à 15% au niveau de la détection du C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Cet effet a été observé tout au long des tests utilisant ce type de capteurs pour finir avec une quasi-absence de réponses aux gaz après plusieurs utilisations du capteur.

Nous avons par conséquent essayé de déterminer les causes de ce problème de reproductibilité des réponses du SnO<sub>2</sub>.

### 3. Recherche des causes de la perte de réponse des capteurs à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire

Nous avons visité 2 pistes dans la recherche des causes de la perte de réponse des capteurs à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire. Dans un premier temps, nous avons cherché à connaître l'influence de la colle H70E utilisée pendant le montage du capteur en boîtier (Chapitre 2). Ensuite, la seconde piste visitée concerne le matériau sensible lui-même.

#### a. Influence de la colle utilisée pour l'assemblage

Comme nous l'avions évoqué dans le chapitre 2, la colle utilisée pour l'assemblage des capteurs doit être choisie avec soin car elle peut avoir des conséquences néfastes sur les réponses. C'est notamment le cas des colles à base de silicium qui peuvent en cas de dégazage empêcher la détection du CO par le SnO<sub>2</sub> par empoisonnement.

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

Afin de déterminer l'influence de la colle H70E que nous avons utilisée sur les réponses du capteur, 2 capteurs ont été testés : le premier identique aux capteurs testés jusqu'ici c'est-à-dire avec de la colle pour fixer la puce au boîtier ; pour le deuxième capteur, le collage par H70E est remplacé par une fixation par les fils de bonding comme le montre la Figure.10 ; autrement dit le capteur est suspendu. Notre but est de voir si les capteurs sans colle se comportent différemment de ceux avec colle. La différence pourra se traduire par une stabilisation (ou dérive) différente et/ou une résistance sensible plus ou moins élevée.

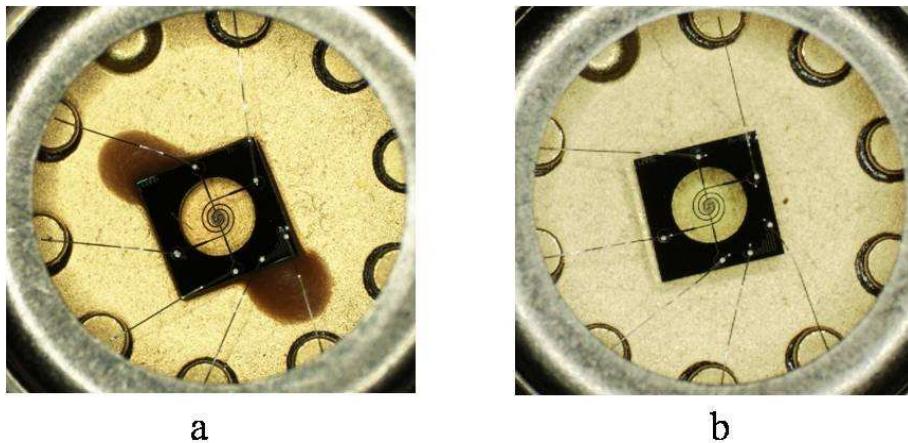


Figure.10 : Photos de plateformes montées en boîtier ; a) avec collage en 2 points, b) puce suspendue par les fils de bonding (sans collage)

Nous avons effectué le protocole de test de stabilisation qui a permis d'obtenir les résultats de la Figure.4 présenté au I.B de la partie 2. Seul le Capteur 4 est fixé au boîtier sans collage. Cette figure montre que tous ces capteurs qu'ils soient collés ou non ont un comportement identique (la même dérive de résistance). En effet, la résistance sensible du Capteur 3 (avec colle) et du Capteur 4 (sans colle) est identique et varie également de façon similaire. Ce résultat permet de minimiser l'influence de cette colle sur les variations de résistance dans le temps. Il est important de noter l'extrême fragilité des capteurs montés en boîtier sans collage, qui perdent leur soudure pendant les tests ; ce qui nous a empêché de faire des mesures de réponse avec et sans colle.

### *b. Utilisation d'une couche sensible à base de poudre de $SnO_2$*

Pour vérifier l'influence de la couche sensible, nous avons testé une nouvelle couche de matériau sensible. Pour des raisons de confidentialité, nous n'entrerons pas dans les détails de conception de ce matériau. Nous pouvons juste dire qu'il est intégré de la même manière que le  $SnO_2$  nanoparticulaire. Et contrairement au  $SnO_2$  nanoparticulaire qui est déposé sur la plateforme sous la forme  $Sn/SnO_x$  (qui devient  $SnO_2$  après oxydation), la nouvelle couche est déposée directement sous forme  $SnO_2$ .

#### **(1). Réponses de réponse de la nouvelle couche sensible**

Les tests sur ce capteur ont été effectués selon le protocole du tableau 3. Les réponses du Test 1 sont présentées à la Figure.11. La principale observation qui ressort de ce graphique est la forte réponse de la poudre de  $SnO_2$  au  $C_3H_8$  en comparaison avec les capteurs nanoparticulaires. Nous pouvons également noter que les 3 capteurs ont pratiquement le

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

même comportement sur les 150 premières minutes (sous CO). Pendant les tests sous C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, nous pouvons voir que si les capteurs nanoparticulaires conservent la même ligne de base générale, le capteur à base de poudre de SnO<sub>2</sub> à quant à lui tendance à se stabiliser (dérive sous air minimisée).

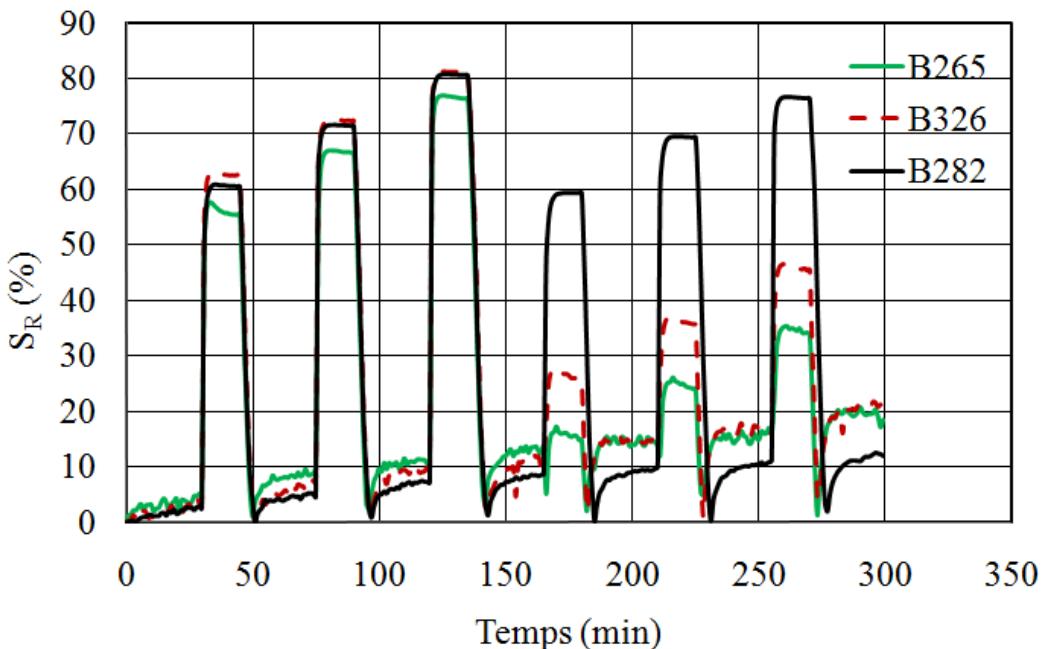


Figure.11 : Comparaison des réponses relatives de la poudre de SnO<sub>2</sub> par rapport aux capteurs nanoparticulaires au cours du temps sous (100-200-500ppm) de CO, (100-200-400ppm) de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et sous humidité relative de 50%

Ces résultats intéressants nous confirment que le matériau sensible (dans sa synthèse et sa forme) joue un rôle important non seulement dans sa stabilité mais aussi dans réponse.

### (2). Reproductibilité et stabilité

Concernant la reproductibilité, nous avons effectué 3 types d'études sur le capteur B282 :

- ❖ La première étude consiste à appliquer une seconde fois, le test précédent mais avec 5H de stabilisation. Avec le graphe de la Figure.12, nos retrouvons l'observation précédente à savoir une meilleure stabilisation lors du Test 2. Il faut également noter l'absence de chute de réponse observable avec les capteurs nanoparticulaires. La réponse est même meilleure et plus particulièrement sous CO jusqu'à environ 10% de plus.

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

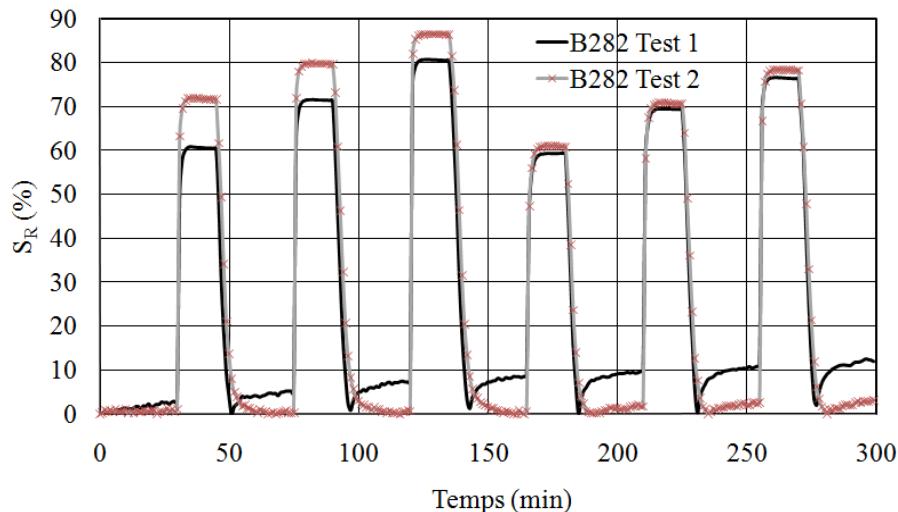


Figure.12 : Réponse relative du capteur B282 au cours du temps sous (100-200-500ppm) de CO, (100-200-400ppm) de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et sous humidité relative – comparaison Test 1 et Test 2

❖ Nous avons également voulu déterminer si la reproductibilité des réponses est identique sur les 2 bancs (LCC et LAAS) et valider leur fonctionnement. Pour ce faire, nous avons appliqué le même protocole de test sur le banc LAAS avec 5H de stabilisation sous 1L/min d'air synthétique avec une humidité relative de 50%.

Le banc du LAAS ne permettant de tester qu'un seul capteur à la fois, nous avons travaillé sur le capteur à base de poudre de SnO<sub>2</sub>. Nous avons porté la couche sensible à 550°C. Le test est lancé 2 fois de façon successive pour la reproductibilité.

Le tableau 5 résume les variations de réponse du capteur B282 entre les 4 tests. Nous observerons les concentrations de gaz de 100ppm et 200ppm. Nous pouvons ainsi noté que le capteur B282 présente aussi bien sous CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, une bonne reproductibilité des réponses sur le banc du LAAS. Ceci est certainement lié à une meilleure stabilisation du capteur en début de test. En outre, B282 a une plus grande sensibilité lors des tests au LAAS qu'au LCC. Cette différence est peut-être due au fait que le contrôle de la température ne se fait pas de la même façon sur les deux bancs de test. Ce fait pourrait induire une différence entre les températures générées par les 2 bancs.

Tableau 5 : Comparaison des sensibilités relative du capteur à base de poudre de SnO<sub>2</sub> sous CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à différentes concentrations

CO (ppm)	LCC Test 1	LCC Test 2	LAAS Test 1	LAAS Test 2
100	60%	72%	82%	77%
200	72%	80%	87%	83%

C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	LCC Test 1	LCC Test 2	LAAS Test 1	LAAS Test 2
100	60%	60%	84%	80%
200	70%	70%	88%	85%

❖ La dernière étude de reproductibilité effectuée a été effectuée environ 2 mois après le test au LAAS (tableau 5). A cause de problèmes de contrôle de l'humidité sur le banc du LAAS, le test s'est effectué sous air sec et selon la séquence [30min sous air suivi de 15min sous 100ppm CO] répétée 10 fois après une stabilisation de 5H. Ce test (réponse du capteur à la Figure.13) démontre l'excellente reproductibilité et stabilité du matériau sensible même après plusieurs utilisations du capteur.

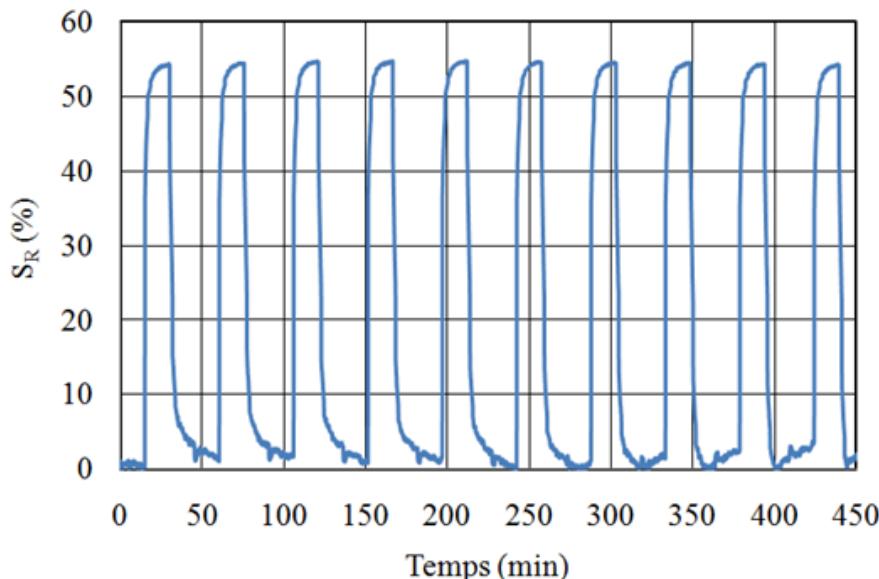


Figure.13 : Sensibilité relative du capteur B282 au cours du temps sous 10 injections de 100ppm et sous air sec

Pour conclure, nous pouvons dire qu'un fonctionnement optimal du capteur (bonne réponse, stabilité et reproductibilité) dépend non seulement de la plateforme chauffante qui doit fournir la température adéquate et contrôlée sur la zone active, mais aussi d'un matériau sensible stable (sans oxydation partielle) et bien maîtrisé au niveau du dépôt.

### III. Caractérisation à température variable ou mode dynamique

#### A. Le mode dynamique

Le mode dynamique consiste à utiliser des paliers de température courts de quelques secondes généralement inférieurs à 10sec. Le fait de travailler en mode dynamique permet d'utiliser différents phénomènes du capteur car sa réponse est influencée par des phénomènes aux constantes de temps très différentes (thermique, chimique, de diffusion, ...) [70].

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

Il existe dans la littérature divers modes dynamiques utilisant des signaux divers et variés (créneau, triangle, sinusoïde, impulsion) avec une forte tendance à l'utilisation de profils de type créneau. Le but est d'améliorer les performances du détecteur tout en réduisant la puissance de consommation de la plateforme et les durées de stabilisation.

C. Tropis avec ces travaux de thèse a mis en place un profil dynamique de température optimal qui permet d'obtenir des réponses reproductibles à court terme et des réponses bien meilleures qu'à températures constantes. Le profil est constitué de 9 paliers de 5 secondes faisant varier la puissance entre 30mW et 65mW comme le montre le graphe de la Figure.14. En outre, ce profil utilise un palier de référence à haute température (65mW→550°C) autorisé par nos nouvelles structures. Il permet de réinitialiser (sous air) rapidement la couche sensible et rend sa ligne de base stable et reproductible.

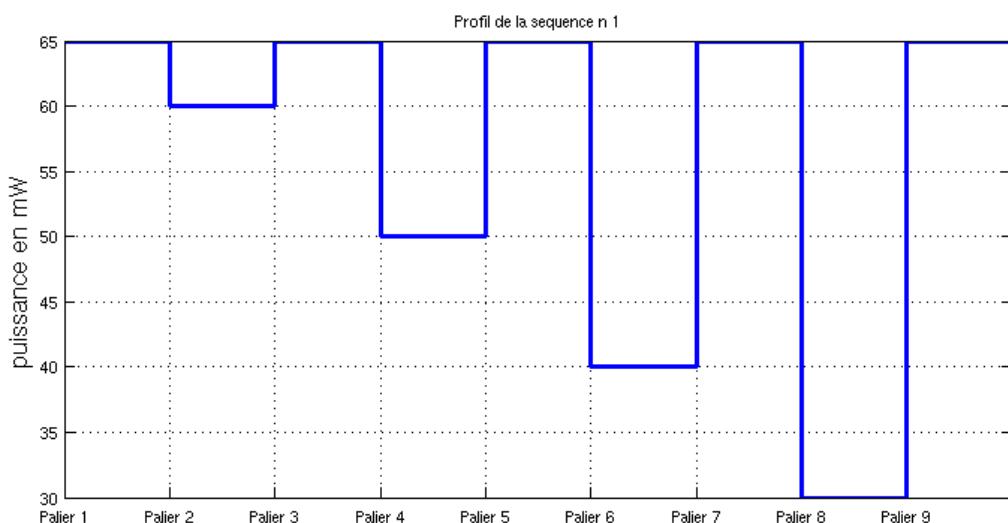


Figure.14 : Profil dynamique appliqué sur le capteur

Ce profil d'une durée totale de 45 secondes est appliqué sur le capteur durant les tests de détection de gaz.

### B. Réponses du capteur a base de poudre de SnO<sub>2</sub>

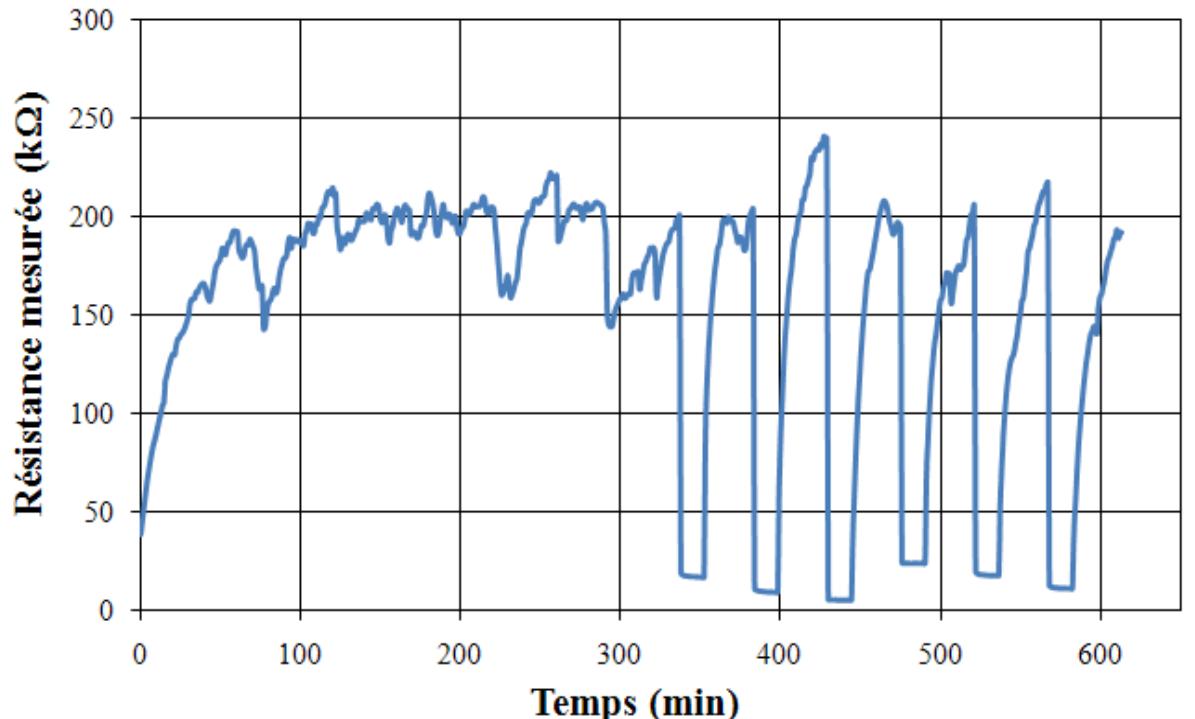
Le protocole de test à concentration de gaz variable est utilisé : HR 50%, débit total de 1L/min, 5h de stabilisation puis 100-200-500 ppm de CO puis de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pendant 15 min avec 30 min d'air synthétique entre chaque injection de gaz.

#### 1. Réponses sous air

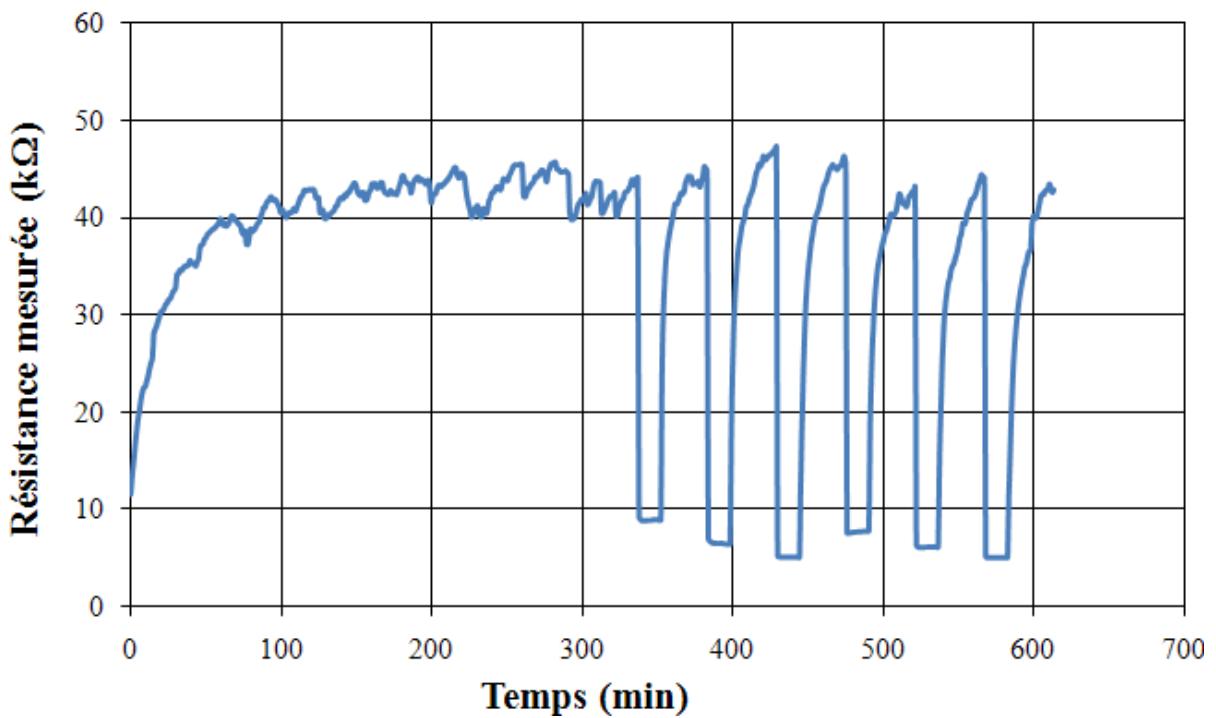
Nous nous sommes concentrés sur les 2 puissances extrêmes (30mW et 65mW) afin d'évaluer les réponses sous air. Les courbes de variations de résistance de cette couche sensible correspondant aux 2 puissances sont présentées à la Figure.15. Tout d'abord, nous pouvons constater des réponses extrêmement rugueuses pour les 2 puissances, avec une réponse plus lisse (moins bruitée) pour 65mW. Ces rugosités ont été attribuées aux grosses fluctuations aléatoires de l'humidité relative au cours du test comme cela est illustré sur la Figure.16. Cette figure montre l'évolution du taux d'humidité (fixée théoriquement à 50%) au cours du test. Malgré ce problème qu'il ne faut pas négliger (paramètre d'influence sur les réponses du

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

capteur), il ressort des courbes de la Figure.15, une stabilisation moyenne de la réponse sous air autour de  $2\text{M}\Omega$  pour  $30\text{mW}$  et de  $40\text{k}\Omega$  pour  $65\text{mW}$ .



a



b

Figure.15 : Variation de la résistance de la couche sensible (en  $\Omega$ ) du capteur B282 au cours du temps pendant le test sous  $\text{CO}$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  pour a)  $30\text{mW}$  et b)  $65\text{mW}$

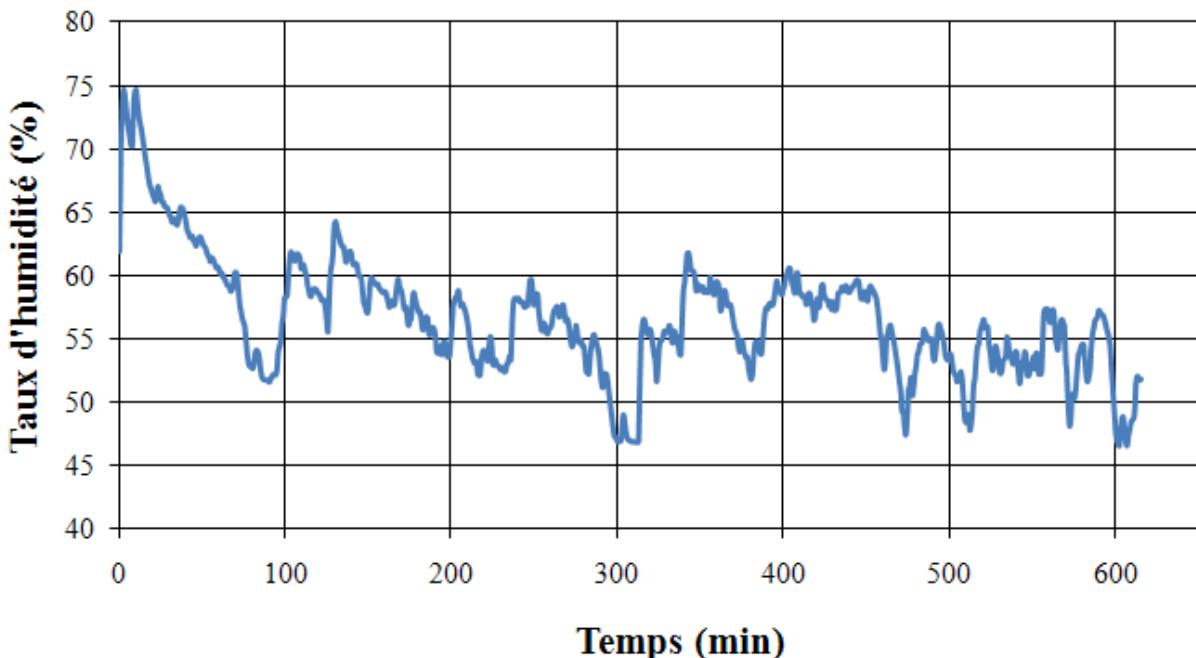


Figure.16 : Variation de l'humidité relative au cours du temps pendant le test précédent (mode pulsé)

### 2. Réponses sous gaz CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Les réponses de réponse au CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à chaque palier sont résumées dans le tableau 6 qui permet de comparer la variation de réponse entre les différents paliers. Le graphique correspondant est illustré à la Figure.17.

La première observation concerne la reproductibilité de réponse à chaque palier de 65mW. Ce palier correspond à la puissance de référence sur le profil dynamique. Ainsi au vue des valeurs de réponse relative, nous pouvons dire que le capteur est bien stable.

La seconde remarque que nous pouvons tirer de ces réponses est que l'on a une meilleure réponse lorsqu'on utilise le palier de 30mW (240°C). Contrairement au mode isotherme où l'on atteint une réponse maximale aux gaz à haute température (dès 500°C), l'utilisation du mode dynamique nous permet de mieux détecter les gaz à plus basse température. En réalité, la plus grande réponse est obtenue pour la plus grande variation de puissance (donc de température) comme le montre la Figure.18 ; ce qu'il faudra exploiter. Cette variation de puissance est définie par la relation :

$$\Delta P_{\text{palier}} = P_{\text{ref}} - P_{\text{palier}} \quad \text{Equation 3}$$

Par ailleurs, nous pouvons remarquer une légère baisse (de 2% pour le CO et de 1% pour le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) de la réponse de référence aux 2 gaz après les paliers de puissances basses (30 et 40mW). Cette variation doit être un effet du mauvais contrôle de l'humidité relative, visible aux températures basses, au cours du test.

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

Tableau 6 : Variation de la résistance et de la réponse de capteur B282 selon le palier de référence

Palier	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P (mW)	65	60	65	50	65	40	65	30	65
	550°C	500°C	550°C	420°C	550°C	350°C	550°C	240°C	550°C
S% 100ppm CO	80%	83%	80%	87%	80%	90%	78%	92%	78%
S% 200ppm CO	86%	88%	86%	91%	86%	94%	84%	96%	84%
S% 500ppm CO	89%	90%	89%	93%	89%	96%	87%	98%	87%
S% 100ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	82%	82%	82%	82%	82%	86%	81%	88%	81%
S% 200ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	86%	86%	86%	86%	86%	89%	85%	91%	85%
S% 500ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	89%	89%	89%	90%	89%	93%	88%	95%	88%

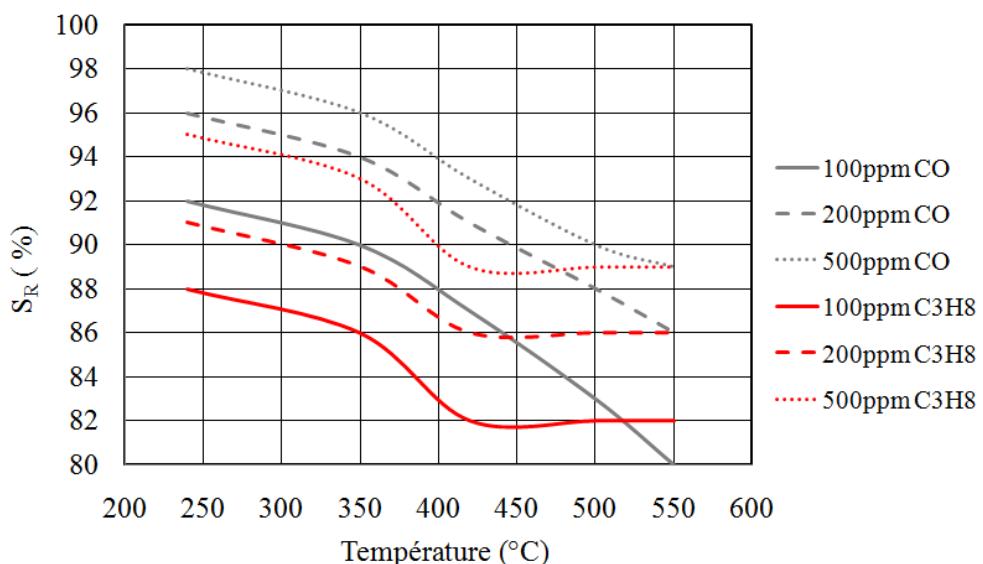


Figure.17 : Variation de la réponse relative du capteur B282 en fonction de la température de travail (mode dynamique)

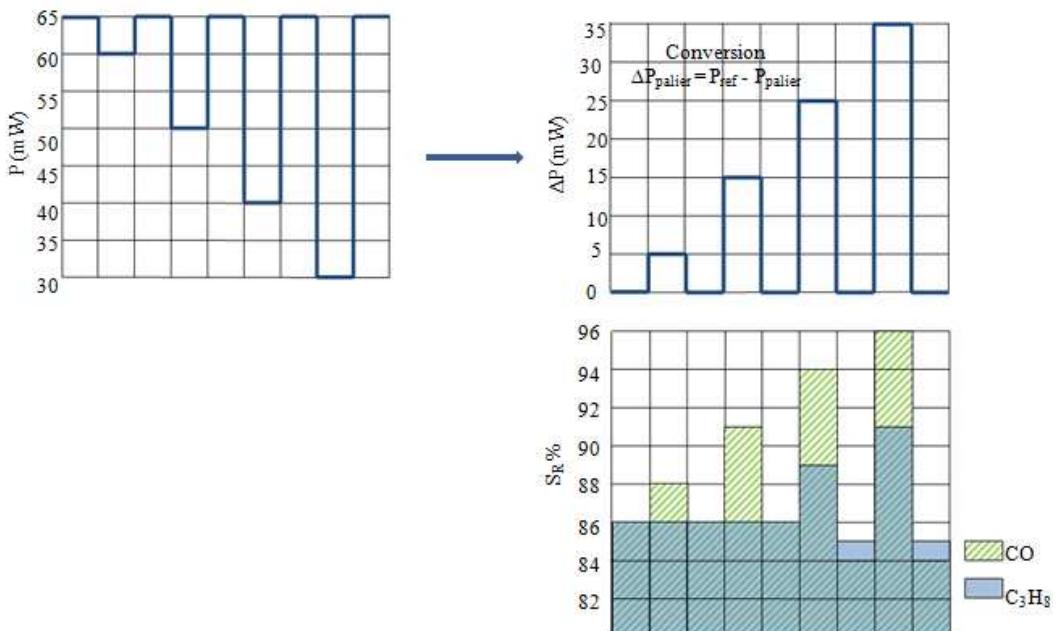


Figure.18 : Variation de la réponse relative du capteur B282 en fonction des variations de puissance

### PARTIE 3. CONCLUSION

Dans ce chapitre consacré à l'étude de la réponse des capteurs de la nouvelle génération, 3 points sont à mettre en avant :

- ❖ La mise en évidence de l'influence de la technique d'intégration de la couche sensible sur la réponse des capteurs. Nous avons observé une disparité des réponses liée à la difficulté de contrôle du positionnement, de la taille et de l'épaisseur de la couche de  $\text{SnO}_2$ .
- ❖ Les mesures effectuées sur les capteurs nanoparticulaires ont montré une limite de ces capteurs. En effet, ils montrent une chute de réponse après plusieurs utilisations.
- ❖ Un nouveau matériau à base de poudre  $\text{SnO}_2$  a été testé comme une alternative intéressante au  $\text{SnO}_2$  colloïdal. Les tests sous CO et  $\text{C}_3\text{H}_8$  sur ce capteur ont permis de mettre en avant une meilleure réponse et surtout une meilleure stabilité par rapport au capteur à base de colloïdes qui voit ses performances se dégrader au cours du temps. Ce qui nous permet de démontrer l'influence de la couche sensible sur la réponse évoquée dans le chapitre 1.

Par ailleurs, l'emploi du mode dynamique avec un palier de référence à très haute température permet d'obtenir une meilleure réponse de ce capteur (tout comme les capteurs nanoparticulaires [70]) avec une excellente stabilité et reproductibilité.

## CHAPITRE 4 : Caractérisation sous gaz

---

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

---

## Conclusion Générale

---

Pour atteindre notre objectif de réaliser un capteur de gaz à base d'oxyde métallique avec des performances bien améliorées par rapport aux dispositifs déjà développés au LAAS-CNRS et fonctionnant dans la limite de 450°C, notre travail s'est articulé autour de 2 thèmes essentiels. Le premier aspect a été de développer un système de chauffage robuste répondant à des performances élevées notamment sur les aspects consommation (<80mW) avec une remarquable stabilité mécanique et électrothermique jusqu'à 600°C. D'autre part, nous avons travaillé sur le développement de techniques d'intégration stables et reproductibles de matériaux sensibles, afin d'exploiter leurs propriétés électriques intrinsèques.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons effectué un tour d'horizon bibliographique sur ces capteurs ainsi que sur leur mode fonctionnement. Cette étude bibliographie nous a permis de nous familiariser avec diverses technologies employées à ce jour (techniques et matériaux) à ce jour ; technologies qui ont favorisé la réalisation d'une grande variété de systèmes chauffants dont les performances sont liées à l'application visée : faible consommation pour des températures supérieures à 500°C, stabilité mécanique ou encore stabilité thermique. Nous nous sommes intéressés à la plateforme sur membrane fermée car susceptible de répondre à nos objectifs (robustesse vis-à-vis d'un mode de fonctionnement à température variable).

Le deuxième chapitre a porté sur la conception et la réalisation de notre plateforme chauffante sur membrane fermée. Dans cette partie, nous nous sommes appuyés sur le savoir faire acquis (procédés technologiques précédents) au LAAS et qui a permis de réaliser la précédente génération de plateforme permettant d'atteindre une température de 450°C pour environ 80mW. Les limites de fonctionnement optimal associées à cette plateforme (déformations importantes jusqu'à 10µm, dérive dans le temps (5Ω/mois), problèmes technologiques liés notamment à la gravure,...) ont été évaluées. Afin de proposer des solutions technologiques pour repousser ces limites, un nouveau design a été redéfini (avec un heater et une membrane de forme circulaire), dont nous avons validé la géométrie et les dimensions par simulation numérique. En nous basant sur les résultats de cette simulation et sur les procédés technologiques validés, nous avons mis en œuvre la fabrication de la nouvelle génération de plateforme. Toutes les optimisations de procédés que nous avons effectuées ont été décrites en détail ainsi que les difficultés auxquelles nous avons dû faire face (notamment la non-reproductibilité de la technique de dépôt métallique qui a induit une dispersion des caractéristiques électriques). Nous avons évalué les performances électriques des plateformes ayant une résistance de heater de l'ordre de 440Ω. Ces structures fournissent d'excellents résultats en termes de stabilité thermiques (600°C pour 70mW) et mécaniques (déformations 10 fois plus faible par rapport à la précédente génération de plateforme).

Dans le chapitre 3, nous avons abordé le deuxième thème de la thèse : l'intégration de la couche sensible. Nous avons étudié 2 techniques d'intégration de la couche sensible sur notre plateforme chauffante. La méthode de dépôt par micro-injection a permis de déposer une couche de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire sur la plateforme. Le SnO<sub>2</sub> a été synthétisé par voie organométallique et a subit un recuit thermique spécifique sous air afin de conserver ses propriétés. Nous avons vu que cette technique était difficilement maitrisable malgré le fait que des moyens pour optimiser le dépôt aient été entrepris. Suite à cet inconvénient, nous avons fait des essais d'intégration de couche sensible par la technique de jet d'encre. L'avantage

---

## Conclusion Générale

---

principal de cette dernière est son excellent contrôle permettant des dépôts stables et reproductibles. Une encre à base de nanoparticules commerciales de ZnO a été testée avec de l'éthylène glycol comme solvant. Nous avons montré le double intérêt de cette technique avec la simplicité de synthèse de l'encre ainsi que la bonne réactivité aux gaz, de la couche de ZnO déposée.

Cette technologie n'ayant pas encore été appliquée à nos plateformes chauffantes sur membrane, le dernier chapitre de ce mémoire a été consacré à l'étude des caractéristiques électrique et des performances du SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire. Au cours de cette étude, nous avons pu relever plusieurs points :

- ❖ L'influence de la technique de synthèse du matériau et de la méthode de dépôt sur les caractéristiques électriques du capteur ainsi qu'une chute de la sensibilité de ces capteurs au bout de plusieurs utilisations (vraisemblablement liée à l'élément sensible).
- ❖ Le fait que l'utilisation d'une nouvelle couche sensible plus stable et plus facile à intégrer sur la plateforme fournit une meilleure reproductibilité.

Au terme de ce projet, nous avons atteint le premier objectif à savoir le développement d'une plateforme chauffante présentant une excellente stabilité électrothermique et mécanique jusqu'à 650°C pour 80mW. Le second objectif a été partiellement résolu puisque nous savons comment intégrer une couche d'oxyde métallique de façon stable et reproductible sur un substrat.

De nombreuses perspectives sont encore envisageables. En ce qui concerne la plateforme chauffante, ses performances électriques peuvent encore être améliorées (surtout avec les résultats prometteurs avec l'utilisation d'une métallisation en Ta/Pt et une membrane plus isolante comme le SiO<sub>X</sub>N<sub>Y</sub>). En ce qui concerne l'analyse numérique, une étude approfondie d'optimisations sur la structure de la plateforme (géométrie, taille,...) pourrait être envisagée afin de valider plus précisément les résultats de simulations.

Quant à la couche sensible, il serait intéressant de valider le concept de dépôt par jet d'encre sur membrane avec plusieurs oxydes métalliques. En intégrant cette technique dans le procédé de fabrication des capteurs, elle paraît d'autant plus intéressante qu'elle permettra le dépôt, en fin de procédé, de plusieurs matériaux pour la réalisation de multicapteurs intégrés (nez électroniques).

# Bibliographie

# Bibliographie

---

## INTRODUCTION GENERALE

- [1] **Global Industry Analysts Inc.**, “Worldwide Market for Gas Detection Equipment Exceeds \$1.24 Billion”, <http://community.newequipment.com/forums/permalink/30220/30220>ShowThread.aspx#30220>
- [2] **W. Göpel**: “Nanostructured sensors for molecular recognition”, Philosophical transactions: Physical sciences and engineering, 353(1995), pp. 333-354
- [3] **N. Taguchi**, Japanese Patent Application, N° 45-38200 (1962)

## CHAPITRE 1

- [4] **Centre SPIN**, “Méthodes spectrométriques d’analyse et de caractérisation - Analyse de gaz ”, <http://www.ensmse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/anagaz.html>
- [5] **P. Montmeat et al**, “Capteurs chimiques pour la détection d’explosifs”, Techniques de l’Ingénieur, P1 (2003), pp 141-148
- [6] **N. Jaffrezic et al**, “Capteurs chimiques et biochimiques”, Techniques de l’Ingénieur, P1 (1994), pp 1-21
- [7] **G. Alberti et al**, “Potentiometric and amperometric gas sensors based on the protonic conduction of layered zirconium phosphates and phosphonates”, Sensors and Actuators, B24 (1995), pp. 270-272
- [8] **N. Maffei et al**, “A solid-state potentiometric sensor for hydrogen detection in air”, Sensors and Actuators, B98 (2004), pp. 73-76
- [9] **J. Hartmann et al**, “Using the quartz crystal microbalance principle for gas detection with reversible and irreversible sensors”, Sensors and actuators, B19 (1994), pp. 429-433
- [10] **D. Arn et al**, “Surface acoustic wave gas sensors: applications in the chemical industry”, Sensors and Actuators, A26 (1991), pp 395-397
- [11] **X. J. Huang, Y.-K Choi**, “Chemical sensors based on nanostructured nanomaterials”, Sensors and Actuators, B122 (2007), pp. 659-671
- [12] **J. Mizsei**, “How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made?” Sensors and actuators, B23 (1995), pp. 173-176
- [13] **U. Weimar**, “A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities”, Sensors and actuators, B26 (1995), pp. 13-18
- [14] **S. R. Morrison**, “Selectivity in semiconductor gas sensors”, Sensors and actuators, 12 (1987), pp.425-440
- [15] **International Sensor Technology**, “Catalytic Combustible Gas Sensors” <http://www.intlsensor.com/pdf/catalyticbead.pdf>
- [16] **E.A. Symons**, “Catalytic gas sensors”, *Dans: G. Sberveglieri, Gas Sensors, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands*, (1992), pp. 169-185
- [17] **R. Potyrailo et G. Hieftje**, “Oxygen detection by fluorescence quenching of tetraphenylporphyrin immobilized in the original cladding of an optical fiber”, *Analytica chimica acta*, 370 (1998), pp.1-8
- [18] **M.J.P. Leiner**, “Luminescence chemical sensors for biomedical applications: scope and limitations”, *Analytica chimica acta*, 255 (1991), pp. 209-222
- [19] **S. Mergemeier, I. Ebner et F. Scholz**, “Basic experimental studies on the operation of photoionization detectors”, *Chemistry and Materials Science*, 361 (1998) pp. 29-33
- [20] **U. Lampe et al.**, “GasFET for the detection of reducing gases”, *Sensors and Actuators B* 111-112 (2005), pp. 106-110
- [21] **W. Brattain, J. Bardeen**, “Surface properties of germanium”, *The Bell system Technical Journal* (1953), pp. 1-41
- [22] **G. Korotcenkov**, “Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report”, *Sensors and Actuators B* 121 (2007), pp. 664-678
- [23] **Figaro**, “Gas Sensors Digest Catalog” <http://www.figaro.co.jp/en/company1.html>
- [24] **M.J. Madou, S.R. Morisson**, “Chemical Sensing with Solid State Devices”, *Academic Press Inc., Harcourt Brace, Javanovich Publ., Boston, NY*, (1987)
- [25] **P.T. Moseley and B.C. Tofield** (Eds), *Dans: Solid State Gas Sensors*, *IOP Publ., Bristol, UK* (1987)
- [26] **P. Ménini et al.**, “Development of a new micromachined metal oxide gas sensor: application to hazardous gas detection for automotive air quality control”, *Dans: Sensact 2005 (Proceedings)*
- [27] **D.E. Williams**, “Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors”, *Sensors and Actuators B* 57 (1999), pp. 1-16
- [28] **FIS Intelligent Sensors**, “Gas Sensors” <http://www.fisinc.co.jp/Enew051111/products/basic.htm>
- [29] **A. Kunimoto et al.**, “Hot wire type gas sensor of thin film tin oxide”, *the 10th Chemical Sensor Symposium*, Report 11(1990)
- [30] **G. Bernhardt et al.**, “Performance of Zr and Ti adhesion layers for bonding of platinum metallization to sapphire substrates”, *Sensors and Actuators, B* 77(2001), pp. 368-374
- [31] **S. M. Lee et al.**, “Three electrodes gas sensor based on ITO thin film”, *Sensors and Actuators B93* (2003), pp. 31-35

## Bibliographie

---

- [32] **D. Briand et al.**, "Integration of MOX gas sensors on polyimide hotplates", Sensors and Actuators B130 (2008), p. 430-435
- [33] **C. Rossi**, "La micropyrotechnie sur silicium et l'intégration microsystèmes", Mémoire Habilitation à diriger des recherches, Université Paul Sabatier Toulouse (2006)
- [34] **V. Khatko et al.**, "Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template", Sensors and Actuators B 118 (2006), pp. 255-262
- [35] **K. Song et Al.**, "A micro hot-wire sensors for gas sensing applications", Sensors and Actuators, B102 (2004), pp. 1-6
- [36] **Y. Kim**, "Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate", Sensors and Actuators, B114 (2006), pp. 410-417
- [37] **D. Lee et al.**, "Sensing characteristics of epitaxially-grown tin oxide gas sensor on sapphire substrate", Sensors and Actuators, B77 (2001), pp. 90-94
- [38] **T. Lalinsky**, "GaAs based micromachined thermal converter for gas sensors", Sensors and Actuators, A142 (2008), pp. 147-152
- [39] **D. Briand et al.**, "Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors", Sensors and Actuators, B 68 (2000), pp. 223-233
- [40] **I. Gracia et al.**, "Results on the reliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators, B77 (2001), pp. 409-415
- [41] **CNM Gas Sensor Group**, "Gas Sensors & Detector Devices"  
<http://www.cnm.es/proyectos/gassensors/>
- [42] **E2V**, "gas sensors"  
<http://www.e2v.com>
- [43] **Microsens**, "Semiconductor gas sensor MSGS"  
<http://www.microsens.ch/products/gas.htm>
- [44] **I. Simon et al.**, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", Sensors and Actuators B 73 (2001) 1-26
- [45] **C. Tsamis et al.**, "Thermal properties of suspended porous silicon micro-hotplates for sensor applications", Sensors and Actuators B 95 (2003) 78-82
- [46] **R. Cavicchi et al.**, "Featured Article: Use of Microhotplates in the Controlled Growth and Characterization of Metal Oxides for Chemical Sensing", Journal of Electroceramics, 9 (2002), pp. 155-164
- [47] **L. Sheng et al.**, "A low-power CMOS compatible integrated gas sensor using maskless tin oxide sputtering", Sensors and Actuators, B49 (1998), pp. 81-87
- [48] **Cs. Dusco et al.**, "Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation", Sensors and Actuators, A60 (1997), pp. 235-239
- [49] **S. Semancik et al.**, "Microhotplate platforms for chemical sensor research", Sensors and Actuators, B77 (2001), pp. 579-591
- [50] **F. Solzbacher et al.**, "A modular system of SiC-based microhotplates for the application in metal oxide gas sensors", Sensors and Actuators, B64 (2000), pp. 95-101
- [51] **J. Cerdà Belmonte et al.**, "High-temperature low-power performing micromachined suspended micro-hotplate for gas sensing applications", Sensors and Actuators, B114 (2006), pp. 826-835
- [52] **C.-H. Shim et al.**, "Microsensor array with porous tin oxide thin films and microhotplate dangled by wires in air", Sensors and Actuators, B83 (2002), pp. 250-255
- [53] **A. Tserepi**, "Fabrication of suspended thermally insulating membranes using frontside micromachining of the Si substrate: characterization of the etching process", Journal of micromechanics and microengineering, 13 (2003), pp. 323-329
- [54] **G. Kaltsas**, "Bulk silicon micromachining using porous silicon sacrificial layers", Journal of Microelectronic engineering, 35 (1997), pp. 397-400
- [55] **S. Astié**, "Intégration d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur sur silicium", Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (1998)
- [56] **H. Chalabi**, "Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques... Vers le nez électronique intégré", Thèse Université Aix-Marseille III (2007)
- [57] **I. Stoev, D. kohl**, "An integrated gas sensor on silicon substrat with SnO<sub>x</sub> layer", Sensors and Actuators, B2 (1990), pp. 233-236
- [58] **M. Saadaoui**, "Optimisation des circuits passives micro-ondes suspendus sur membrane diélectrique", Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2005)
- [59] **C. Rossi, P. Temple-Boyer et D. Estève**, "Realization and performance of thin SiO<sub>2</sub>/SiNx membrane for microheater applications", Sensors and Actuators, A64 (1998), pp. 241-245
- [60] **V. Demarne et A. Grisel**, "An integrated low-power thin film Co gas sensor on silicon", Sensors and Actuators, B13 (1988), pp. 301-313
- [61] **A. Gotz et al.**, "Thermal and mechanical aspects for designing micromachined low power gas sensors", Journal of Micromechanical Microengineering, 7 (1997), pp. 247-249

## Bibliographie

---

- [62] **P. Maccagnani et al.**, "Thick oxidised porous silicon layer as a thermo-insulating membrane for high-temperature operating thin- and thick-film gas sensors", Sensors and Actuators, B49 (1998), pp. 22-29,
- [63] **V. Lysenko et al.**, "Thermal isolation in microsystems with porous silicon", Sensors and Actuators, A99 (2002), pp. 13-24
- [64] **C. Iliescu et al.**, "PECVD amorphous silicon carbide membranes for cell culturing", Sensors and Actuators, B129 (2008), pp. 404-411
- [65] **G. Wiche et al.**, "Thermal analysis of silicon carbide based micro hotplates for metal oxide gas sensors", Sensors and Actuators, A123-124 (2005), pp. 12-17
- [66] **F. Solzbacher et al.**, "A highly stable SiC based microhotplate NO<sub>2</sub> gas-sensor", Sensors and Actuators, B78 (2001), pp. 216-220
- [67] **F. Solzbacher et al.**, "A new SiC/HfB2 based low power gas sensor", Sensors and Actuators, B77 (2001), pp. 111-115
- [68] **J. Jakovenko et al.**, "GaN, GaAs and Silicon based Micromechanical Free Standing Hot Plates for Gas Sensors", Procedia Chemistry, 1 (2009), pp. 804-807
- [69] HD MicroSystems, "Liquid Polyimides and PBO Precursors"  
<http://www.hdmicrosystems.com>
- [70] **M. Aslam et al.**, "Polyimide membrane for micro-heated gas sensor array", Sensors and Actuators, B103 (2004), pp. 153-157
- [71] **Columbia University**, "Spin Coating Process Theory"  
<http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>
- [72] **C. Alépée**, "Technologies for High Temperature Silicon Microreactors", Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2001)
- [73] **F. Udrea et al.**, "Design and simulations of SOI CMOS micro-hotplate gas sensors", Sensors and Actuators, B 78 (2001), pp. 180-190
- [74] **D. Briand et al.**, "Thermal optimization of micro-hotplates that have a silicon island", Journal of Micromechanical Microengineering, 12 (2002), pp. 971-978
- [75] **S. Wessel et al.**, "A CMOS thermally isolated heater structure as a substrate for semiconductor gas sensor", Microelectronics Journal, 23 (1992), pp. 451-456
- [76] **C. Tropis**, "Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>", Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2009)
- [77] **W. Gopel, K. Schierbaum**, "SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects", Sensors and Actuators, B26-27 (1995), pp. 1-12
- [78] **P. Leturcq et G. Rey**, "Physique des composants actifs a semiconducteurs", bordas Paris (1978)
- [79] **V. Demarne**, "Réalisation d'un capteur de gaz intégré sur silicium, étude des mécanismes physico-chimiques liés au fonctionnement de ces capteurs, dans le cas de couches minces de dioxydes d'étain pur et dopé", Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1991)
- [80] **E. H. Nicollian, J. R. Brews**, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology", Wiley-Interscience N Y (1982)
- [81] **R Lalauze**, "Physico-chimie des interfaces solide-gaz vol.1: concepts et méthodologie pour l'étude des interactions solide-gaz", Hermès Science Publications (2006)
- [82] **D.M Ruthven**, "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", Wiley-Interscience N Y (1984)
- [83] **M. Deblipy**, "Capteurs de gaz à semi-conducteurs", Techniques de l'Ingénieur R2385 (2006)
- [84] **R. Vargas-Bernal**, "Techniques to Optimize the Selectivity of a Gas Sensor", Electronics, Robotics and Automotive Mechanics Conference, 25-28 Sept. 2007, pp. 579-584
- [85] **D. P Mann et al.**, "Metal Metal oxide semiconductor gas sensors utilizing a Cr-zeolite catalytic layer for improved selectivity", Measurement Science and Technology, 16 (2005), pp. 1193-1200
- [86] **M. Tiemann**, "Porous Metal Oxides as Gas Sensors", Chemistry - A European Journal, 13 (2007), pp. 8376 - 8388
- [87] **H. Windishmann, P. Mark**, "A model for the operation of a thin film SnO<sub>X</sub> conductance modulation carbon monoxide sensor", J. Electrochemical society, 126 (1979), pp.627-633
- [88] **I. Sayago et al.**, "the interaction of different oxidizing agent on doped tin oxide", Sensors and Actuators, B25 (1995), pp. 512-515
- [89] **B. Ruhland et al.**, "Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO<sub>2</sub> surfaces", Sensors and Actuators B50 (1998), pp. 85-94
- [90] **F. Parret**, "Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire", Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse (2006)
- [91] **M. Hubin**, "Les microcapteurs semiconducteurs"  
[http://pagesperso-orange.fr/michel.hubin/capteurs/chimi/chap\\_c4.htm](http://pagesperso-orange.fr/michel.hubin/capteurs/chimi/chap_c4.htm)
- [92] **J. Boyle et al.**, "The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of SnO<sub>2</sub>", Journal of Electronic Materials, 6 (1977), pp. 717-733

# Bibliographie

---

- [93] **N. Barsan, R. Ionescu**, “The mechanism of the interaction between CO and SnO<sub>2</sub> surface: the role of water vapor”, Sensors and actuators, B12 (1993), pp. 71-75
- [94] **N. Barsan et al.**, “Influence of water vapour on nanocrystalline SnO<sub>2</sub> to monitor CO and CH<sub>4</sub>”, J. Proc. Eurosensors XI Warsaw, 3B1-3 (1997)
- [95] **D. Vlachos et al.**, “The effects of humidity on tin oxide thick film gas sensors in presence of reducing and combustible gases” Sensors and Actuators, B25 (1995), pp.491-494
- [96] **D. Kim et al.**, “CO<sub>2</sub> sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thick film by coating lanthanum oxide” Sensors and Actuators, B62 (2000), pp. 61-66
- [97] **S. Vargas**, “Study of structural and sensing properties of tungsten trioxide thin films deposited by RF sputtering”, These UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI (2008)
- [98] **M. J. Hampden-Smith et al.**, “The solid state and solution of tin (IV) alkoxide compounds and their use as precursors to form tin oxide ceramics via sol-gel hydrolysis and condensation”, Coordination Chemistry Reviews, 112 (1992), pp. 81-116
- [99] **P. Duverneuil et al.**, “Chemical vapor deposition of SnO<sub>2</sub> coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes”, Surface and Coatings Technologies, 152-153 (2002), pp. 9-13
- [100] **F. Hellgouarc'h et al**, “Deposition of tin oxide films by PACVD for gas sensors”, Eurosensors XI proceedings (1997)
- [101] **V. Demarne and A. Grisel**, A new SnO<sub>2</sub> low temperature deposition technique for integrated gas sensors”, Sensors and Actuators, B15 (1993), pp. 63-67
- [102] **P. Montmeat**, “Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine”, Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2002)
- [103] **N. Murukami et al.**, “The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO<sub>2</sub> combustion monitor sensors”, Analyt Chem Symp Ser., 17 (1983), pp. 165-170
- [104] **N. Yamazoe et N. Miura**, “Some basic aspects of semiconductor gas sensors”, *Dans: S. Yamauchi, Chemical Sensor Technology, N Y*, 4 (1992), pp. 19-42.
- [105] **C. Xu et al.**, “Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements” Sensors and Actuators, B3 (1991), pp. 147-155
- [106] **G. Tournier, C. Pijolat**, “Selective filter for SnO<sub>2</sub>-based gas sensor: application to hydrogen trace detection”, Sensors and Actuators, B106 (2005), pp. 553-562
- [107] **M. Baumbach et al.**, “Novel mesoporous filters for selective gas absorption”, 3<sup>rd</sup> IEEE International Conference on Sensor, (2004)
- [108] **S. Z. Ali et al.**, “Tungsten-Based SOI Microhotplates for Smart Gas Sensors for Smart Gas Sensors”, Journal of Microelectromechanical systems, 17 6 (2008), pp. 1408-1417

## CHAPITRE 2

- [109] **P. Menini et al.**, “High performances of new microhotplate for gas sensors”, Eurosensors XXII proceedings, (2008)
- [110] **D. Belharet et al.**, “Temporary adhesives for wafer bonding: deep reactive ion etching application”, European Microelectronics and Packaging Conference proceedings, (2009)
- [111] **Comsol multiphysics**  
<http://www.comsol.com/>
- [112] **M. Jacob**, “Heat Transfer”, John Wiley N Y, 1(1958)
- [113] **Epoxy Technology, Inc.**, “EPO-TEK H70E”  
[http://www.epotek.com/SSCDocs/msds/H70E\\_msds.PDF](http://www.epotek.com/SSCDocs/msds/H70E_msds.PDF)

## CHAPITRE 3

- [114] **L. Erades**, “Nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs : synthèse, caractérisation et application à la détection sélective de gaz”, Thèse de l'Université Paul Sabatier 2003
- [115] **C.Nayral et al.**, “A novel mechanism for the synthesis of tin/tin oxide nanoparticles of low dispersion and of nanostructured SnO<sub>2</sub> for the sensitive layers of gas sensors”, Advanced Materials, 11 (1999), pp. 61-63
- [116] **C.Nayral et al.**, “Synthesis and use of a novel SnO<sub>2</sub> nanomaterial for gas sensing”, Applied Surface Science, 164 (2000), pp. 219-226
- [117] **microdrop Technologies**  
<http://www.microdrop.de/wDeutsch/technology/microdrop.shtml?navid=28>
- [118] **Science, Technologies & Services Ltd**  
[http://www.sts-israel.com/files/pdf/BPR-100\\_PF04N022R1.pdf](http://www.sts-israel.com/files/pdf/BPR-100_PF04N022R1.pdf)
- [119] **MicroFab** “Electronics applications of Ink Jet Technologies”  
[http://www.microfab.com/about/papers/realize\\_chapter.pdf](http://www.microfab.com/about/papers/realize_chapter.pdf)
- [120] **J. Stringer et al.**, “Limits to feature size and resolution in ink jet printing”, Journal of the European Ceramic Society, 29(2009), pp. 913-918

## Bibliographie

---

- [121] **V. Conedera et al.**, “Manufacturability of gas sensor with ZnO nanoparticles suspension deposited by Ink Jet printing” SPIE Photonics West (2010)
- [122] **W. Shen et al.**, “The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method” Thin Solid Films, 483 (2005), pp. 382- 387
- [123] **V. Conedera et al.**, “Fabrication of activated carbon electrodes by inkjet deposition” 4<sup>th</sup> ICONS (2009)

## Annexe

---

# Annexe

## Annexe

---

## Annexe

### ANNEXE 1 : PRINCIPAUX APPAREILLAGES UTILISÉS

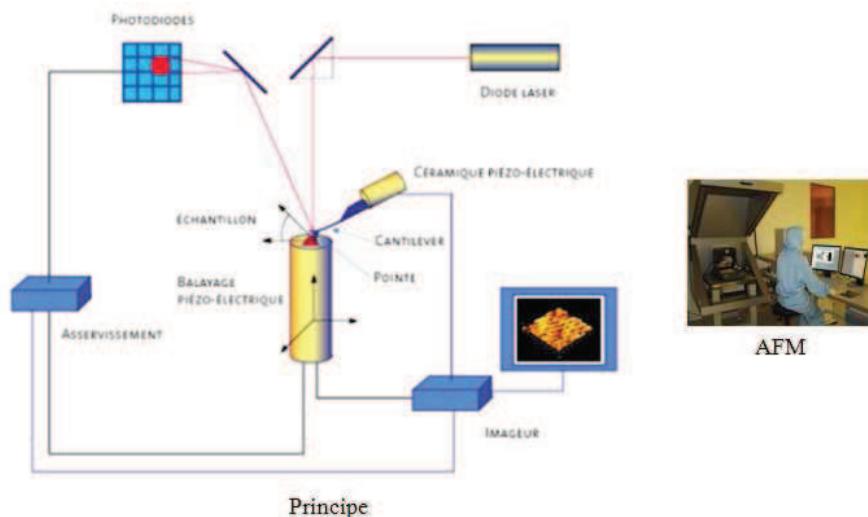
#### I. Profilomètre mécanique

Le profilomètre mécanique de type KLA-Tencor a été utilisé pour mesurer les épaisseurs et rugosités de couches ainsi que pour la mesure du rayon de courbure de membranes. Il dispose pour cela un stylet (se déplaçant sur l'axe z) et un support horizontal mobile dans le plan (xy). Pour effectuer les mesures, l'échantillon est placé le support et le stylet sur lequel est appliquée une masse (jusqu'à 100mg) va balayer la zone de mesure. Les mesures extraites sont enregistrées sur un PC.



#### II. Microscope à force atomique : AFM

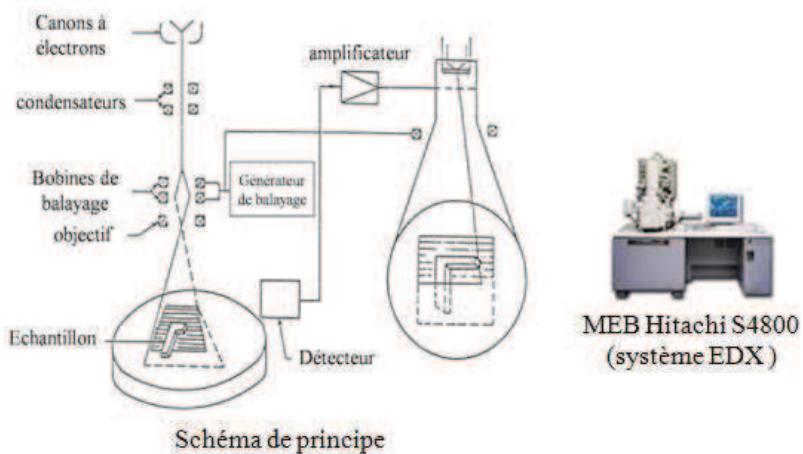
Le microscope à force atomique (ou AFM pour *atomic force microscope*) est un type de microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe est basé sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier réfléchissant. La pointe scanne par des phénomènes d'attractions/répulsion, la surface à représenter faisant dévier le levier. La mesure de cette déviation se fait généralement via la réflexion d'un laser sur le levier. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes c'est-à-dire une photodiode circulaire divisée en quatre parts égales, selon deux diamètres. Quand le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre du quadrant, et donc illumine également les 4 photodiodes. Si le faisceau laser vient à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, et il apparaît donc une différence de tension utilisée pour la rétroaction et qui agit sur sa hauteur. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.



### III. Microscopie Electronique à Balayage ou MEB

Le principe du MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.



### IV. Caméra IR Cedip Jade

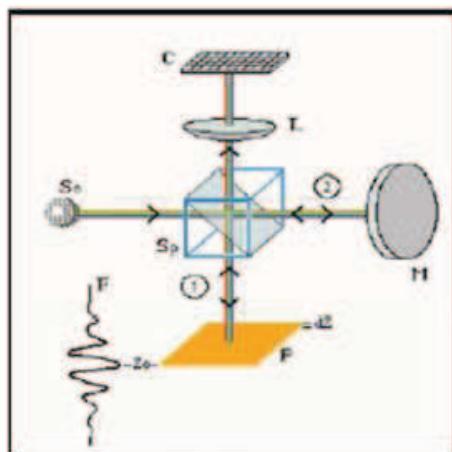
La thermographie infrarouge (IR) a été utilisée pour déterminer le comportement électrothermique des plateformes chauffantes. L'appareillage employé est du type CEDIP JADE III MW. Ce dispositif comprend un objectif grossissant à l'échelle micrométrique, d'une caméra intégrant un détecteur matriciel (320 x 256 pixels) de résolution 20µm (taille du pixel) et sensible aux radiations IR et d'un circuit de refroidissement de la caméra. Ces pixels ou détecteurs sont indépendants les uns des autres et chacun renvoie une mesure correspondant à un point de l'image produite. Cette disparité des mesures a une influence sur la qualité de l'image. D'où la nécessité d'uniformiser l'image grâce à une table de NUC (Non Uniformity Correction) fournie par le constructeur.

La caméra capte la quantité de photons IR émises par une surface. Connaissant la valeur de l'émissivité du matériau qui est ajustée à température ambiante avant de prendre les mesures, un calcul de la température équivalente est réalisé via le logiciel ALTAIR de chez CEDIP Infrared Systems à partir de la loi de Planck et de courbes d'étalonnage implantées dans le logiciel. Ces courbes sont liées entre autre au temps d'acquisition du détecteur ou temps d'intégration. Ces courbes qui doivent être remises à jour régulièrement (étalonnage à partir d'un corps noir), ont été définies pour différentes valeurs de temps d'intégration.



### V. Mesure électromécanique : Fogale Nanotech

Il s'agit d'évaluer la stabilité mécanique de nos plateformes chauffantes. Nous nous sommes bornés à mesurer les déformations induites par l'alimentation électrique. Pour cela, nous disposons d'un profilomètre interférométrique ZOOMSURF-3D, développé par la société Fogale Nanotech. La lumière générée par la source So est réfléchie sur l'échantillon P (faisceau 1) et le miroir M (faisceau 2) en passant par le cube séparateur Sp. Ce dernier renvoie également les deux faisceaux 1 et 2 vers la caméra C à travers la lentille L. L'intensité  $I(d)$  mesurée en un pixel de la caméra, varie en fonction de la différence de marche ( $d$ ) entre les parcours 1 et 2. Ainsi, l'interférence des deux faisceaux est dite constructive lorsque le miroir de référence et l'échantillon sont à égale distance du cube séparateur. Par contre, l'interférence est destructive lorsque la différence des distances parcourues par les deux faisceaux est égale à une demi-longueur d'onde. Les mesures sont effectuées sous lumière mono ou polychromatique selon la rugosité, la transparence de la couche et la hauteur de marche. Le mode monochromatique est destiné à mesurer des surfaces peu rugueuses. Bien que la résolution verticale de ce mode soit inférieure à  $0,1\text{nm}$ , il reste limité à la mesure de marche inférieure au quart de la longueur d'onde (la hauteur de marche maximale ne peut dépasser  $136\text{nm}$ ). Le mode polychromatique est destiné à mesurer des surfaces structurées ou rugueuses. Dans ce mode, le profilomètre produit un plan focal lumineux qui éclaire toutes les iso-altitudes d'une surface. Le profil 3D est obtenu en scannant verticalement l'objectif et en redessinant les iso-altitudes en fonction de l'altitude. La résolution verticale de ce mode est voisine de  $5\text{nm}$ . La résolution latérale dans les axes ( $ox, oy$ ) est conditionnée par les objectifs utilisés (de  $2,5X$  à  $100X$ ). Elle varie de  $4,7$  à  $0,3\mu\text{m}$ .



Principe

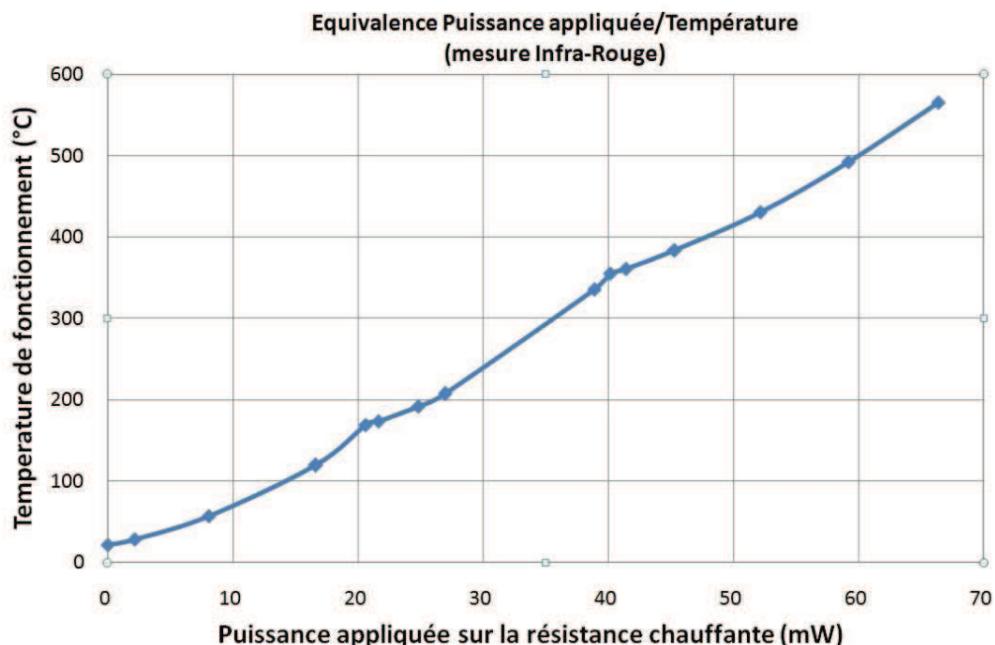


Profilomètre optique Fogale  
Nanotech ZOOMSURF 3D

## Annexe

### ANNEXE 2 : CORRESPONDANCE TEMPERATURE-TENSION-PUISSEANCE POUR RH = 440Ω

Tension (V)	Température (°C)
2,25	60
2,85	100
3,38	170
3,87	190
4,32	245
4,75	300
5	320
5,2	350
5,5	380
5,8	410
6	450
<b>6,5</b>	<b>500</b>
7	550
7,5	595



### ANNEXE 3 : LES BANCS DE TEST SOUS GAZ

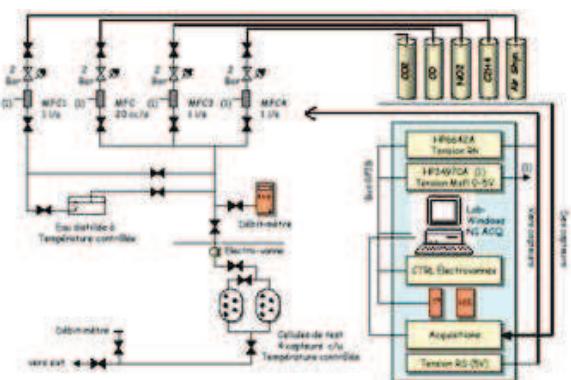
#### I. Banc du LCC

##### A. Présentation matérielle

- ❖ 4 voies de gaz : air synthétique, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et NO<sub>2</sub>
- ❖ 4 cellules de test avec 2 capteurs (température et de l'humidité relative issue du capteur) insérés dans la première cellule. On peut tester jusqu'à 9 capteurs simultanément
- ❖ 1 Débitmètre ADM 1000. Il sert à étalonner les 6 mass flow-controllers (MFC) permettant de libérer un certain flux de gaz en fonction de la tension reçue. Chacune d'entre elle est calibrée avec le gaz qu'elle envoie dans le circuit

## Annexe

- ❖ 1 électrovanne
- ❖ 1 PC avec LabWindows CVI 6.0
- ❖ Des dispositifs électroniques :
  - 1 Carte d'acquisition NI 6035E : c'est l'interface entre l'ordinateur et la mesure.
  - 1 Source de tension contrôlée HP6642A. Elle permet d'alimenter les heaters pour atteindre la température souhaitée
  - 2 Data Acquisition / Switch Unit 34970A. Un pour effectuer des mesures sur les capteurs d'humidité et température et l'autre pour commander les MFC
  - 1 Boîte de mesure contient les résistances de charge
  - 1 Boîte de contrôle des électrovanne



Présentation schématique du banc du LCC



Le banc du LCC

### B. Présentation logicielle

Le banc de mesure est entièrement piloté par ordinateur à l'aide de LabWindows CVI. L'utilisateur a accès à une interface qui lui permet de :

- ❖ définir une séquence : régler l'ambiance gazeuse (concentration des différents gaz, temps d'exposition aux gaz, pilotage des débitmètres et du four, ...).
- ❖ définir les profils de température et les cycles : programmer les puissances à appliquer sur la résistance chauffante (choix du nombre de paliers de température et leur durée).
- ❖ paramétriser la récupération des mesures (choix des gammes de mesures, nom du fichier de sauvegarde, ...).

## II. Banc du LAAS

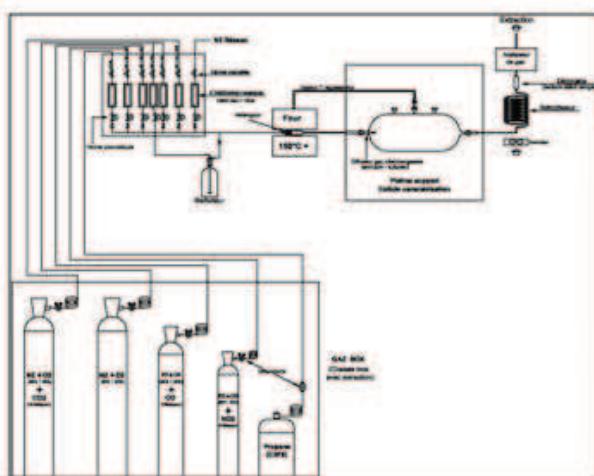
Ce banc de test a été réalisé afin de pouvoir caractériser les capteurs en ambiance contrôlée. Il assure donc plusieurs fonctionnalités : générer un mélange de gaz particulier dans une ampoule de test, réguler la température du mélange, commander les résistances de chauffage des capteurs pour réaliser les paliers thermiques et acquérir et sauvegarder les données de mesure.

### A. Présentation matérielle

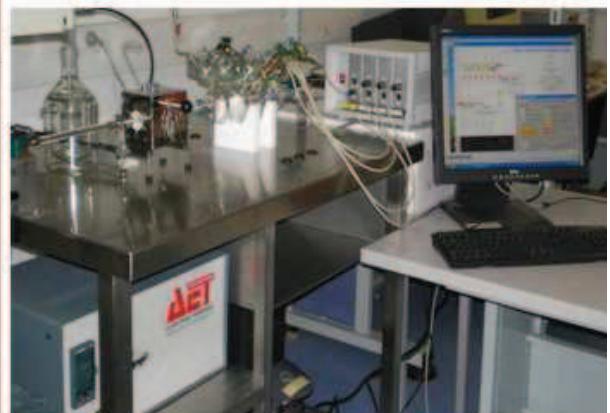
Le banc possède :

## Annexe

- ❖ 6 voies de gaz : air sec, air humide (qui est obtenu en faisant barboter de l'air sec à température contrôlée), CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>2</sub>, Gaz interchangeable (N<sub>2</sub>, CO, ...). Les gaz sont issus de bouteilles sous pression. Une électrovanne ouvre le circuit et un Mass-flow contrôle le débit. Une voie supplémentaire branchée sur le circuit d'azote du laboratoire permet de nettoyer la cellule de test de tout gaz résiduel
- ❖ Une cellule de test (à pression ambiante) avec 4 supports différents pour les capteurs à tester, un capteur de température et d'humidité. A la sortie de la cellule, un débitmètre permet de contrôler les débits des gaz sont extraits vers l'extérieur
- ❖ Un four permet d'élèver la température des gaz de la température ambiante jusqu'à 150°C. Un thermocouple pour le four qui permet la régulation de la température du mélange gazeux
- ❖ Des modules électroniques indépendants pour chaque capteur. Chaque module assure la commande en puissance du heater par palier, la mesure de la couche sensible pendant les paliers et la transmission des données au PC, l'adaptation numérique de la gamme de mesure de résistance de charge (du kOhm à 30MOhm)



Présentation schématique du banc du LAAS



Le banc du LAAS

## B. Présentation logicielle

L'interface sur PC est utilisée pour piloter le banc et programmer un protocole de test donné. Il permet de :

- ❖ Commander les débits de Gaz
- ❖ Commander la température
- ❖ Récupérer et stocker les données dans un format exploitable sous Matlab
- ❖ Archiver tous les paramètres de l'expérience
- ❖ Assurer la mise en sécurité en fin d'expérience et en cas de panne

# Production scientifique



## Production scientifique

---

### Geometric control of inkjet printed features using ethylene glycol and diethylene glycol in ZnO nanoparticules ink.

F. Mesnilgrente, V. Conedera, P. Yoboue, P. Menini, N. Fabre, Microtech Conference & Expo 2010

### When Organometallic Chemistry and Metal Oxide Nanoparticles Meet Optimized Silicon-based Gas Sensor.

P. Fau, P. Yoboue, P. Menini, A. Maisonnat, M. Kahn, K. Fajerwerg, B. Chaudret and, MRS 2010.

### Manufacturability of gas sensor with ZnO nanoparticles suspension deposited by Ink Jet Printing

V. Conedera, P. Yoboue, F. Mesnilgrente, N. Fabre and P. Menini

Photonics West: MOEMS-MEMS 2010 Micro and Nanofabrication, San Francisco California (USA), 23-28 January 2010, 9p

### Performances of a new generation of metal oxide gas sensor based on nanostructured-SnO<sub>2</sub> and on high operating temperature microhotplate

N.Yoboue, P.Menini, C.Tropis, P.Fau, A.Maisonnat, B. Chaudret , 18th Workshop on MicroMechanics Europe (MME 2009), Toulouse (France), 20-22 Septembre 2009, 4p

### Characterization of dynamic measurement with nanoparticuler SnO<sub>2</sub> gas sensors

C. Tropis, P. Menini, A. Martinez, N. Yoboue, B. Franc, F. Blanc, P. Fadel, D. Lagrange, P. Fau, A. Maisonnat , 18th Workshop on MicroMechanics Europe (MME 2009), Toulouse (France), 20-22 Septembre 2009, 4p

### Développement technologique de plateformes mono et multicapteurs de gaz pour applications hautes températures

N. Yoboue, Journée doctorale GEET, Mars 2009.

### High performances of new microhotplate for gas sensors,

P. Menini, H. Chalabi, N. Yoboue, V. Conedera, L. Salvagnac, K. Aguir, Eurosensors XXII, Dresden (Allemagne), 7-10 Septembre 2008, 3p.

### Development of a micro-hotplate for different metal oxide gas sensors with high operating temperature

N. Yoboue, P. Menini, H. Chalabi, V. Conedera, L. Salvagnac, E.Scheid, 18th Workshop on MicroMechanics Europe (MME 2007), Guimaraes (Portugal), 16-18 Septembre 2007, pp.191-194



**AUTEUR** : YOBOUE N'Goran Pamela Marie Josephe

**DIRECTEUR DE THESE** : Philippe MENINI

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE** : LAAS-CNRS, salle de Conférence, 25 mai 2010

---

## **RESUME**

**TITRE** : Etudes Technologiques pour l'amélioration d'un capteur de gaz à oxyde métallique : développement d'une plateforme chauffante haute température et intégration de couche sensible nanostructurée

Avec les préoccupations actuelles de protection de l'environnement et des personnes, le développement des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique connaît un essor grandissant. Force est de constater que les capteurs commercialisés aujourd'hui présentent des performances mitigées avec une température de fonctionnement limitée à 450°C. Malgré une sensibilité intéressante avec des seuils de détection autour de quelques ppm, ils présentent une faible sélectivité et de grandes instabilités ; ce qui limite leur utilisation à de simples détecteurs. Ces imperfections sont d'ailleurs le moteur de nombreux travaux de recherche notamment sur le développement de nouveaux matériaux de détection mais aussi de nouveaux transducteurs.

Le but de cette thèse est de prouver qu'il est possible de bien améliorer les performances de ces capteurs à oxydes métalliques notamment sur les aspects consommation, stabilité mécanique et électrothermique. Pour cela notre travail a consisté dans un premier temps à redéfinir un nouveau design puis à optimiser les procédés technologiques pour réaliser des plateformes chauffantes "haute-température". Nous avons réussi à développer une structure capable de fonctionner jusqu'à 600°C avec une puissance convenable (<80mW) et une remarquable stabilité mécanique et électrique. Ensuite nous avons travaillé sur l'optimisation du procédé jet d'encre comme nouvelle technique d'intégration de couche sensible beaucoup plus robuste et reproductible que les techniques de dépôt actuelles. Les premiers essais ont été effectués avec du ZnO nanoparticulaire et ont montré des résultats prometteurs notamment pour l'intégration de différents matériaux d'un futur multicapteur.

## **MOTS CLES**

Capteurs de gaz, Plateforme chauffante, Oxydes métallique, Nanoparticules, Jet d'encre

## **SUMMARY**

**TITLE:** Technological studies for improving performances of a metal oxide gas sensor : development of high-temperature microhotplate and integration of nanostructured sensing material

In recent years, the development of metal oxides gas sensors has experienced a considerable growth because of an interest more and more important in the protection of environment and people safety. Thanks to technological advances in microelectronics that promote better performances, low costs in terms of consumption and production, these sensors can be used for monitoring air quality in many fields such as transport, industry or housing environment. It is clear that metal oxide sensors sold today present mixed performances. Indeed, despite an interesting sensitivity with a detection threshold around the ppm, those sensors also have low selectivity and great instability, which limit their use to simple detectors. For that matter, these imperfections are the motor of many researches including development of new sensing materials but also new transducers.

The goal of this thesis is to prove that it is possible to improve the performances of those metal oxide gas sensors especially on aspects of consumption (<80mW) with a remarkable mechanical stability and electrothermal stability up to 600°C. For that, our work consisted firstly to redefine a new design and then to optimize technological process to develop high-temperature microhotplate. Then we worked on the optimization of ink jet process as a new technological way to integrate nanoparticulate sensitive materials; a way much more reproducibly than current deposition techniques. The first tests were conducted with ZnO nanoparticles and have shown promising results especially for flexible integration of various sensing materials for new multisensors.

## **KEYWORDS**

Gas sensors, Microhotplate, Metal oxides, Nanoparticles, Ink Jet