



**HAL**  
open science

# Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques...Vers le nez électronique intégré

Habib Chalabi

► **To cite this version:**

Habib Chalabi. Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques...Vers le nez électronique intégré. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2007. Français. NNT : . tel-00265932

**HAL Id: tel-00265932**

**<https://theses.hal.science/tel-00265932>**

Submitted on 20 Mar 2008

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

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

UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE AIX-MARSEILLE III  
– FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES –

N° attribué par la bibliothèque : 2|0|0|7|A|I|X|3|0|0|6|4|

# THÈSE

présentée en vue de l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Paul CÉZANNE

DISCIPLINE : Matériaux, Microélectronique et Nanosciences  
ÉCOLE DOCTORALE : Physique, Modélisation et Sciences pour l'ingénieur  
SPÉCIALITÉ : Micro et nano-électronique

*par*

**Habib CHALABI**

Préparée au :

Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence  
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

sous la direction de M. AGUIR Khalifa & M. MÉNINI Philippe

---

## CONCEPTION ET RÉALISATION D'UNE PLATE-FORME MULTI-CAPTEUR DE GAZ CONDUCTIMÉTRIQUES. . . VERS LE NEZ ÉLECTRONIQUE INTÉGRÉ.

---

Soutenue le 13 décembre 2007 devant le jury composé de :

Rapporteurs	M. LAUDE Vincent(D.R.)	<i>Université de Franche-Comté</i>
	M. REBIERE Dominique (Pr.)	<i>Université de Bordeaux 1</i>
Examineurs	M. AGUIR Khalifa (Pr.)	<i>Université Paul Cézanne Aix-Marseille III</i>
	M. BOUCHAROUR Rachid (Pr.)	<i>Université de Provence</i>
	M. MÉNINI Philippe (Mcf.)	<i>Université Paul Sabatier Toulouse III</i>



*« Heureux soient les félés, car ils laisseront passer la lumière. »*  
*Michel Audiard*



# Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de trois années de travaux ponctuées parfois de doutes, mais qui resteront une expérience riche à tout point de vue. À ce titre je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mes travaux.

Je remercie M. AGUIR, professeur de l'université Paul Cézanne Aix-Marseille III, et M. MÉNINI, maître de conférences à l'université Paul Sabatier Toulouse III, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me confiant ce travail. Je les remercie pour leur encadrement scientifique et pour toutes les échanges professionnels et annexes à la thèse, souvent enrichissants et agréables. J'ajouterais un remerciement particulier à Philippe - amateur de diamant, ou plutôt devrais-je dire « fan de Diam's » - qui a alimenté mon intérêt et mon goût pour la recherche lors de mon stage de DEA et participé à mon envie de poursuivre dans cette voie...

J'exprime toute ma reconnaissance à M. LAUDE - directeur de recherche à l'université de Franche-Comté - et à M. REBIERE - professeur de l'université de Bordeaux 1 - pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je souhaite également remercier M. BOUCHAKOUR, professeur de l'université de Provence, pour avoir honoré la présidence du jury de cette thèse.

J'exprime également toute ma gratitude envers les membres de mes deux laboratoires d'accueil - à savoir le Laboratoire Matériaux Microélectronique de Provence (L2MP) et le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) - et de ses différents services. Pour leur soutien, leur patience et le plaisir que j'ai eu à travailler avec eux, je

pense en particulier aux membres du service TEAM du LAAS (que la liste est longue, mais moins que toutes les questions que j'ai pu poser...) mais aussi à M. Alain Combes du L2MP.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin, ont été là dans les moments de détente. Ainsi j'ai une pensée particulière pour Cyril, David, Éric, Jean-Luc, Mathieu (l'ariégeois), Matthieu (le normand), Tomas, Kieu-An, Thierry, Vincent (le breton), Vincent (le Vinch), Pierre, Steve, mais aussi à l'équipe des counters et des terros... et que tous ceux que j'oublie m'excusent. Bon courage à tous ceux pour qui la soutenance reste une échéance.

À mes parents et mes sœurs qui m'ont soutenu et supporté patiemment jusqu'à présent, je dis simplement : Merci.

# Sommaire

Remerciements	v
Sommaire	viii
Acronymes	ix
Introduction générale	1
1 Généralités sur les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs	5
2 Conception d'une nouvelle génération de micro-capteurs de gaz	51
3 Réalisations technologiques	73
4 Caractérisation des multi-capteurs sous gaz	105
Conclusion générale	125
Bibliographie	129
A Masques pour photo-lithographie	143
B Brochages	149
Table des matières	151



Liste des tableaux	155
Table des figures	157

# Acronymes

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>ANN</b>	Artificial neuronal network
<b>CMP</b>	Chemical mechanical planarization
<b>DRIE</b>	Deep reactive-ion etching
<b>EDP</b>	Ethylène diamine et pyrocatechol
<b>FEM</b>	Finite element method
<b>FID</b>	Flame ionisation detector
<b>FTIR</b>	Fourier transform infrared spectroscopy
<b>KOH</b>	Hydroxyde de potassium
<b>LPCVD</b>	Low pressure chemical vapor deposition
<b>MEMS</b>	Micro electro-mechanical system
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>MLP</b>	Multi-layer perceptron
<b>PCA</b>	Principal components analysis
<b>PECVD</b>	Plasma enhanced chemical vapor deposition
<b>PID</b>	Photo-ionisation detector
<b>ppb</b>	Parts per billion
<b>ppm</b>	Parts per million
<b>PVD</b>	Physical vapor deposition
<b>RH</b>	Rate humidity
<b>RIE</b>	Reactive-ion etching (Gravure ionique réactive)
<b>SAW</b>	Surface acoustic wave

<b>SIMS</b>	Secondary ionization mass spectrometry
<b>SCCM</b>	Square cubic centimeter per minute
<b>TMAH</b>	Tetramethylammonium hydroxide
<b>TLM</b>	Transmission line method

# Introduction générale

Grâce à une demande soutenue de divers domaines d'applications tels l'équipement médical, les systèmes de sécurité, l'électronique automobile... le marché des capteurs et actuateurs semi-conducteurs est en pleine expansion et va connaître une croissance de 19% au terme de l'année 2007 pour atteindre 6,3 milliards de dollars US (après une progression de 18% en 2006) selon le cabinet d'études IC Insights Inc [1]. Ce dernier prévoit même que la progression cumulée pour la période 2001-2011 sera de 30%, au terme de laquelle ce marché représentera alors 12,7 milliards de dollars.

Si avec l'emploi notamment des têtes d'imprimante jet d'encre, accéléromètres ou autres capteurs de pression... les systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) sont massifs (80% des capteurs et actuateurs toujours selon IC Insights Inc.), bien d'autres micro-systèmes tels les capteurs de gaz suivent la tendance.

En effet, les capteurs de gaz sont des composants critiques pour la détection et l'analyse dans différents domaines parmi lesquels on peut citer :

- La sécurité en milieu domestique : détection de fuite de méthane ou de CO...
- L'hygiène en milieu domestique : éthylotests, contrôle d'odeurs...
- La sécurité en milieu industriel : détection de solvants, évaluation des risques d'explosions...
- L'automatisation et le contrôle des procédés en milieu industriel : domaine de l'agroalimentaire, fours de cuissons...
- Le suivi et contrôle de la pollution atmosphérique en milieu urbain : détection de CO dans les parkings sous-terrain et les tunnels...
- Les applications automobiles : contrôle de la qualité de l'air dans l'habitacle, capteurs pour pots d'échappements...

L'industrie automobile est particulièrement active en la matière avec un marché capteurs (tout confondu) évalué à 11,2 milliards de dollars US pour 2007 selon une récente étude de la société d'analyse Strategy Analytics [2]. Ainsi, à titre d'exemple la société Micro-Chemical Systems S.A. (MiCS) qui a une activité centrée sur des capteurs de gaz dédié à la qualité de l'air, a des contrats avec les fabricants automobiles estimés autour de 46 millions US\$ sur une période de six ans [3].

Parmi les principaux types de capteurs de gaz, il existe les capteurs de gaz semi-conducteurs qui offrent un haut degré d'intégration et des coûts de fabrication raisonnablement bas. Cependant, ces dispositifs éprouvent le plus souvent des difficultés à être sélectifs, freinant l'essor de cette technologie. C'est pourquoi les capteurs de gaz semi-conducteurs font l'objet de nombreuses études.

L'équipe « Microcapteurs » du laboratoire matériaux et microélectronique de Provence (L2MP) à Marseille développe plusieurs approches technologiques et étudie la mise au point de diverses couches sensibles (semi-conductrices, organiques) dédiées à la détection gazeuse principalement. Dans le même temps, l'équipe « Microdispositifs et Microsystèmes de détection » (M2D) du laboratoire d'architecture et d'analyse des systèmes (LAAS) à Toulouse dispose de connaissances et de moyens technologiques pour la conception et la réalisation de micro-systèmes, notamment les micro-capteurs de gaz. En outre, les deux équipes disposent d'outils et de méthodologies d'analyse classiques ou innovantes, permettant de réaliser une détection sélective voire quantitative de gaz.

C'est dans ce contexte que se situe le projet « ACI NELI<sup>1</sup> » dont le dessein est de réaliser un système intégré complet en mettant en œuvre la convergence des compétences et des moyens. Il fait intervenir en plus des deux équipes de recherche citées ci-dessus, le département « Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques » (MICC) de l'École nationale supérieure des Mines de St Étienne. Ce dernier étudie entre autre depuis de nombreuses années des capteurs à base de couches sensibles d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) sérigraphiées, et met en œuvre des stratégies de traitement des signaux des capteurs. Couplé à une (ou des) méthode(s) d'analyse(s) des signaux des capteurs, le projet a pour ambition d'aboutir à un nez électronique intégré.

Ce travail de thèse, mené dans le cadre du projet ACI et préparé conjointement au laboratoire du L2MP et du LAAS-CNRS, est centré sur le développement d'une plateforme multi-capteur intégrant des couches sensibles à base de  $\text{WO}_3$ . La couche sensible considérée présente des performances supérieures à ce qui est cité dans la littérature, ce qui justifie en partie ce choix.

Ainsi, le premier chapitre situe d'abord la place qu'occupe le capteur de gaz à oxydes semi-conducteurs parmi les méthodes de détection et d'analyse des gaz. Il présente ensuite une vue générale sur les oxydes semi-conducteurs, puis sur la technologie microélectronique employée pour la fabrication, avant de synthétiser les systèmes de mesures.

---

<sup>1</sup>Projet Action Concertée Incitative, Énergie, Conception durable : « Nez Électronique Intégré » ; financement CNRS.

Ce chapitre rapporte les avantages et inconvénients des capteurs actuels justifiant nombres d'orientations des travaux présentés ici.

Après avoir posé la problématique de travail, le deuxième chapitre détaille la conception d'une nouvelle génération de micro-capteurs. Cette dernière passe par une étude électro-thermique à l'aide d'un logiciel de simulation qui fait l'objet de rappels. Une étude d'optimisation géométrique est ensuite développée afin d'aboutir à un choix technologique.

Le troisième chapitre est consacrée à la réalisation technologique des capteurs de gaz. Les procédés de fabrication de micro-capteurs et l'élaboration de l'élément sensible sont ainsi détaillés, avant de s'attacher à la réalisation de multi-capteurs. Une dernière partie présente notamment le comportement thermique des structures fabriquées qui a été déterminé par mesures électriques et infrarouges.

Le dernier chapitre est dédié à la partie expérimentale sous gaz. Après un rappel des conditions de mesures, le comportement des micro-capteurs fabriqués, en fonctionnement isotherme, est abordé pour différents gaz tels l'ozone, le dioxyde d'azote ou encore le monoxyde de carbone.

Enfin, pour conclure, ce manuscrit reprend les principaux résultats obtenus et propose des perspectives de travail.



# CHAPITRE 1

---

## Généralités sur les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs

Après une introduction sur les différentes techniques utilisées pour la détection gazeuse, ce premier chapitre présente tout d'abord un rappel sur les semi-conducteurs, traitant les aspects physiques et chimiques liés à la détection de gaz. Dans un second temps, sont exposées les technologies de fabrication couramment employées pour élaborer les capteurs de gaz utilisant ce type de matériau sensible. Enfin, ce chapitre aborde les aspects métrologiques, notamment les méthodes de mesures et d'analyses utilisées actuellement.

### 1.1 Introduction

L'idée d'utiliser des semi-conducteurs comme matériaux dédiés à la détection de gaz date de 1952 (5 ans après la découverte du transistor par le prix Nobel Brattain et Bardeen [4]). Les premiers travaux portant sur du ZnO sont publiés à partir de 1954 [5–7]. En 1962, un premier brevet portant sur le principe d'un capteur à base de SnO<sub>2</sub> est déposé par Taguchi [8]. Les premiers capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs produits en masse sont commercialisés en 1968 sous l'appellation TGS (Taguchi Gas Sensors). La société Figaro Engineering Inc., qui commercialise ces capteurs depuis 1969, s'est assurée une notoriété avec 200 millions d'unités écoulées à ce jour [9].

Cependant le marché du capteur de gaz est vaste et ne se limite pas aux TGS. Il s'est considérablement développé, un peu à l'image des recherches sur le sujet, qui sont encore nombreuses.

Cette section tente donc de situer la place qu'occupent aujourd'hui les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs parmi les méthodes de détection et d'analyses de gaz, puis plus particulièrement parmi les capteurs de gaz d'autre part.



### 1.1.1 Méthodes de détection et d'analyse des gaz

Les méthodes d'analyses en matière de détection chimique sont nombreuses. Le tableau 1.1 référence les principales techniques en présentant notamment le principe d'analyse, les produits détectés, la plage de mesure, les avantages et inconvénients pour chacune d'elles [10, 11].

TAB. 1.1: Principales techniques de détection et d'analyse de gaz.

Techniques d'analyse	Principe	Produits détectés	Plages de mesure	Avantages	Inconvénients
Oxydation catalytique	Combustion sur un métal noble	Tous gaz combustibles	0,1 à quelques % v/v	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ne détecte que les gaz combustibles</li> <li>- Peut être assez stable dans le temps</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Généralement non spécifique</li> <li>- Peu sensible</li> <li>- Susceptible d'empoisonnement (silicones, plomb ...)</li> <li>- Nécessite de l'O<sub>2</sub></li> </ul>
Chimisorption	Variation de la conductivité d'un matériau sensible par oxydo-réduction	Nombreux produits, combustibles ou non	qq ppm à environ 1000 ppm, non linéaire	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bas coût</li> <li>- Faible consommation</li> <li>- Portable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Généralement non spécifique</li> <li>- Peu stable dans le temps.</li> <li>- Sensible à l'HR.</li> <li>- Problèmes d'interférents</li> </ul>
Colorimétrie	Coloration du milieu suite à une réaction entre une solution absorbante et le gaz (coloration proportionnelle à la concentration)	Nombreux produits (surtout sur les tubes)	ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Technique simple</li> <li>- Assez spécifique</li> <li>- Rapide à mettre en oeuvre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible précision (erreur à 30 %)</li> <li>- Selectivité variable</li> </ul>
Absorption ou fluorescence uv-visible	Absorption d'un rayonnement UV visible ( $\lambda$ inf 800 nm) avec ou sans ré-émission	Molécules linéaires, nombreux toxiques...	qq ppm ou moins	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Spécifique</li> <li>- Appareils à longue distance (DOAS, LIDAR ...)</li> <li>- Miniaturisable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Onéreux</li> <li>- Encombrant</li> </ul>
Pyrolyse	Combustion des produits à analyser (chlorés, fluorés) suivi de détection spécifique HF, HCl	Tous produits chlorés, fluorés	?	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relativement sélectif</li> <li>- Abordable (<math>\approx</math>3000eur)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Appareil fixe</li> <li>- Peu d'informations disponibles</li> </ul>

*suite du tableau à la page suivante*

Techniques d'analyse	Principe	Produits détectés	Plages de mesure	Avantages	Inconvénients
Fluorescence X	Absorption et ré-émission d'un photon X	Métaux lourds	ppm ?	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Si balayage en <math>\lambda</math>, plusieurs produits détectés</li> <li>- sélectif</li> <li>- Appareils miniaturisés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limité aux métaux lourds</li> <li>- Appareils distribués aux Etats-Unis</li> </ul>
Chimi-luminescence	Variation d'énergie lumineuse résultant de réaction chimique	NO <sub>x</sub>	Qq. ppb à qq. ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très sélectif</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requier un réactif (O<sub>3</sub>)</li> </ul>
Spectrométrie de masse	Des molécules sont ionisées dans une source, puis déviées (selon leur rapport m/e) dans un champ électrique ou magnétique	Tous composés (sous forme gazeuse)	ppb à ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sélectif</li> <li>- Sensible</li> <li>- Quantification parfaite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Interprétation des spectres pas toujours facile</li> <li>- Non portable</li> <li>- Couteux</li> </ul>
Chromatographie en phase gazeuse	Séparation de différents composés gazeux sur une colonne, suivie d'analyse par FID, PID etc	Tous produits gazeux ou liquides, selon colonnes et détecteurs	≪ 1 ppm à beaucoup plus	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensible</li> <li>- Spécifique</li> <li>- Stable si correctement étalonné</li> <li>- Peut permettre d'analyser une atmosphère mal connue</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu portable</li> <li>- Réponse assez longue</li> <li>- Nécessite plusieurs détecteurs</li> <li>- Étalonnage fréquent</li> </ul>
<i>Catharométrie</i>	Conductibilité thermique	Tous composés	qq % à 100%	Assez stable	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etaloné pour 1 gaz</li> <li>- Sensible moyenne</li> <li>- Non spécifique</li> <li>- Doit être bien compensé des variations de T et HR</li> </ul>
<i>Ionisation de flamme (FID)</i>	Molécules ionisées dans une flamme réductrice Le courant dépend du nombre d'atomes de carbone présents	Composés organiques; (gaz explosifs?)	<1 ppm à quelques % v/v	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensible</li> <li>- Peu d'influences externes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite l'apport d'hydrogène</li> <li>- Non sélectif</li> <li>- Nécessite des calibrations fréquentes</li> <li>- Appareils généralement lourds</li> <li>- Pas sensible au CO et gaz inorganiques</li> </ul>

suite du tableau à la page suivante

Techniques d'analyse	Principe	Produits détectés	Plages de mesure	Avantages	Inconvénients
<i>Photoionisation (PID)</i>	Molécules ionisées par un rayonnement UV. Le courant est proportionnel au nombre d'ions	Toutes molécules dont le potentiel d'ionisation est < à l'énergie de la lampe ( $\approx 8$ à $12$ eV)	<1 ppm à quelques milliers de ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensible</li> <li>- Rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réponse affectée par les fortes HR</li> <li>- Non sélectif</li> <li>- Non détectés : gaz inorganiques, alcanes légers</li> <li>- Réponse différente sur des mélanges</li> </ul>
<i>Capture d'électrons</i>	Courant d'électrons dans une source : les molécules électro-négatives diminuent ce courant.	Composés halogénés	1 ppb à quelques ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réponse rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non sélectif (au moins sur les halogènes)</li> <li>- Nécessite une source d'électrons (souvent radioactive)</li> <li>- Peu répandu seul</li> </ul>
<i>Photométrie de flamme</i>	Changement de couleur d'une flamme lorsque le produit est présent. Détection pour un $\lambda$ correspondant à une liaison chimique.	Produits soufrés, Alcools...	ppb à ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très sensible</li> <li>- Assez sélectif suivant la <math>\lambda</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite des gaz de combustion</li> <li>- Peu répandu</li> </ul>
Spectrométrie photoacoustique	Absorption d'un rayonnement IR entraînant une élévation de température du gaz, donc de pression, détectée par un microphone sensible	Tous produits absorbants dans l'IR	<1 ppm à qq centaines de ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- +/- Sélectif</li> <li>- Sensibilité</li> <li>- Linéarité et stabilité de la détection</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Portable mais pas portatif</li> <li>- Interférents</li> <li>- Peut être un peu plus stable</li> </ul>
Spectrométrie infrarouge (FTIR)	Absorption par le produit à détecter d'un rayonnement IR	Composés organiques et inorganiques	De la ppm à 100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non dispersif</li> <li>- Sélectif si domaine de <math>\lambda</math> faible</li> <li>- Insensible aux poisons</li> <li>- +/- stable</li> <li>- Appareils à longue distance (<math>\approx 100</math> m) existent</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensible à HR, au <math>\text{CO}_2</math>, à l'empoussièremement,</li> <li>- Pas portable</li> <li>- Rarement utilisable en atmosphère explosible</li> <li>- Optiques attaquables par certains produits</li> </ul>

La plupart des techniques de détection et d'analyses énoncées dans ce tableau nécessitent un matériel encombrant (voire fixe) et sont bien souvent onéreuses. Au contraire la détection par chimisorption implique des capteurs portables et bon marché. C'est principalement sur cette base que leur développement a trouvé un intérêt jusqu'à nos jours.

Cependant, il faut garder à l'esprit que des méthodes comme la spectroscopie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse restent des outils de référence, indispensables pour des mesures de grande précision ou l'étalonnage de dispositifs moins précis.

### 1.1.2 Différents types de capteurs de gaz

Tout d'abord, un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique ou chimique observée (mesurande  $m$ ) en une grandeur utilisable (signal  $s$ , le plus souvent électrique), tel que  $s=F(m)$ . La transformation  $F$  se fait grâce à un corps d'épreuve sensible au mesurande qui assure une première traduction en une autre grandeur physique non-électrique (mesurande secondaire). Grâce à un transducteur, le mesurande secondaire est ensuite transformée en grandeur électrique (cf. fig. 1.1) [12].

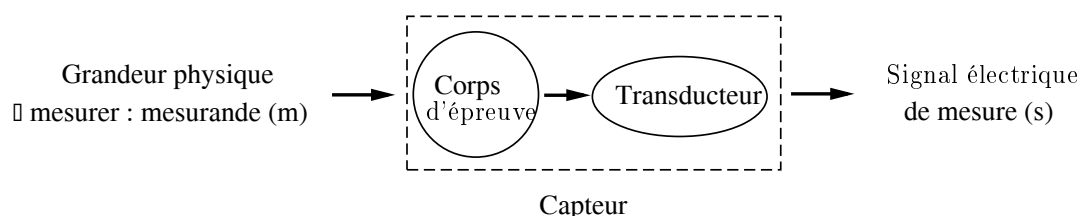


FIG. 1.1 – Schéma de principe d'un capteur.

Ainsi il existe différents capteurs de gaz basés sur des principes différents, dont la plupart sont résumés dans le tableau 1.2 [13].

TAB. 1.2 – Principaux types de capteurs de gaz.

Type de capteur	Principe
Électrochimique	Ampérométrique, potentiométrique
Semi-conducteur	Résistif
Polymère	Résistif
GasFET	Effet de champ
Résonnant :	
SAW	Résonance
QCM	Gravimétrique
Fibre optique	Optique
Capteur IR	Absorption d'ondes infrarouges
Pellistors	Calorimétrique
Biocapteur	Divers : optique, calorimétrique, gravimétrique...

Les capteurs de gaz à oxydes métalliques semi-conducteurs ont la particularité d'être des capteurs ayant le corps d'épreuve confondu avec le transducteur. Ce sont des capteurs dit « passifs » : les variations sont mesurables en intégrant le capteur dans un circuit de conditionnement (généralement : montage potentiométrique, pont de Wheatstone...).

L'adsorption et la désorption de gaz induit dans la couche d'oxyde une variation de son impédance associée à des phénomènes d'oxydo-réduction (cf. § 1.2.3). Le plus souvent, celle-ci est simplement observée en mesurant la conductance (ou la résistance).

## 1.2 Les oxydes semi-conducteurs

La plupart des oxydes métalliques sont considérés comme des semi-conducteurs de par leurs propriétés électriques. Dans un premier temps, leurs comportements peuvent donc être modélisés par la théorie classique des semi-conducteurs. En considérant ensuite les aspects physico-chimiques, il est possible de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et les propriétés propres à la détection gazeuse de ces matériaux.

### 1.2.1 Rappel sur la physique des semi-conducteurs

Seules quelques notions élémentaires liées au semi-conducteur sont énoncées ici. Pour plus de détails le lecteur est invité à consulter, à titre d'exemple, les ouvrages de Leturcq et Rey [14], Mathieu [15], Sze [16].

#### La théorie des bandes d'énergie

Issue de la physique des solides, la théorie des bandes d'énergie décrit notamment les propriétés électroniques des matériaux. Dans un atome isolé, les électrons sont répartis en orbitales autour du noyau atomique. Ils passent ainsi d'un niveau d'énergie à un autre selon que l'atome acquiert ou perd de l'énergie. Dans un solide, les atomes sont liés (liaison covalente, ionique, métallique...). Les bandes d'énergies des atomes voisins se confondent partiellement, formant un schéma de bandes qui dépendra de la position de l'électron dans le matériau.

Dans un solide deux de ces bandes jouent un rôle essentiel : la bande de valence (constituée d'électrons servants aux liaisons entre les atomes) et la bande conduction (constituée d'électrons de conduction : électrons quasiment libres pouvant passer d'un atome à l'autre). Elles sont séparées par une bande interdite (bandgap) de largeur  $E_g$ , dans laquelle, en principe, il n'y a pas de niveau d'énergie permis pour les électrons (figure 1.2). Il existe une énergie caractéristique, l'énergie de Fermi  $E_F$  qui fixe le niveau d'énergie maximale que peut avoir un électron. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie va déterminer dans quelle catégorie le matériau doit être classé : métal, isolant ou semi-conducteur (figure 1.3).

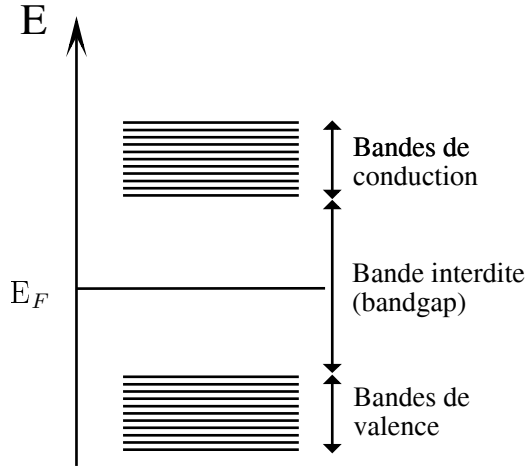


FIG. 1.2 – Structure de bandes d'énergie d'un matériau.

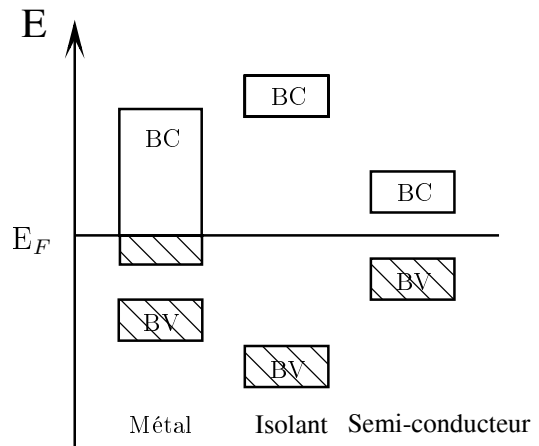


FIG. 1.3 – Bandes d'énergie pour un métal, un isolant et un semi-conducteur.

### Notion de porteurs de charges

Lorsqu'un électron est excité vers la bande de conduction, il laisse derrière lui un état vide (un trou) dans la bande de valence (électron manquant dans l'une des liaisons covalentes entre atomes).

Les électrons sont des fermions, c'est-à-dire des particules qui ne peuvent partager à plusieurs un même état. Un électron de valence voisin peut se déplacer à la place de l'électron manquant, déplaçant du même coup la place laissée vacante. Par analogie, le trou est alors capable de se déplacer à travers le matériau et donc de conduire l'électricité. Les électrons et les trous sont ainsi désignés par le terme « porteurs de charges ». La répartition des électrons et des trous dans le matériau suit la statistique de Fermi-Dirac. En considérant cette dernière, il est possible d'exprimer leur concentration respective de la façon suivante :

$$\bar{n} = N_c \exp \left\{ -\frac{E_c - E_f}{k_b T} \right\} \quad (1.1)$$

$$\bar{p} = N_v \exp \left\{ -\frac{E_f - E_v}{k_b T} \right\} \quad (1.2)$$

avec  $\bar{n}, \bar{p}$  la concentration des électrons et des trous,  
 $N_c, N_v$  les densités d'états dans les bandes de conduction et de valence,  
 $k_b$  la constante de boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>),  
 $T$  la température absolue (K).

Ces concentrations de porteurs vont évoluer au cours de l'adsorption gazeuse en influant notamment sur le niveau effectif de Fermi (cf. § 1.2.3).

## Mécanismes de transport de charges

Dans un matériau de structure cristalline classique, par exemple un semi-conducteur tel que le silicium (Si), le déplacement des porteurs (c'est-à-dire le courant électrique) est principalement dû à deux mécanismes : la conduction et la diffusion.

La conduction se manifeste par un mouvement des porteurs orienté par l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ , créant une densité de courant  $\vec{J}_n$  et  $\vec{J}_p$  tel que de manière simplifiée :

$$\vec{J}_n = q\mu_n\bar{n}\vec{E} \quad (1.3)$$

$$\vec{J}_p = q\mu_p\bar{p}\vec{E} \quad (1.4)$$

La densité totale de courant de conduction  $\vec{J}$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \vec{J} &= J_n + J_p = q(\mu_n\bar{n} + \mu_p\bar{p})\vec{E} \\ &= \sigma\vec{E} \end{aligned} \quad (1.5)$$

avec  $q$  la charge élémentaire de l'électron ( $1,6 \cdot 10^{-6}$  C),  
 $\mu_n$  et  $\mu_p$  la mobilité des électrons et des trous ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  
 $\bar{n}$  et  $\bar{p}$  la concentration des électrons et des trous.

La quantité  $\sigma$  représente alors la conductivité ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) dans le semi-conducteur.

Le mécanisme de diffusion est différent. Il s'agit d'un mouvement d'ensemble des porteurs des régions de fortes concentrations vers les régions de faibles concentrations. C'est un phénomène d'uniformisation de la répartition. Le flux de porteurs est ici décrit par la loi de Fick :

$$\vec{J}_n = qD_n\vec{\nabla}n \quad (1.6)$$

$$\vec{J}_p = -qD_p\vec{\nabla}p \quad (1.7)$$

avec  $D_n$  et  $D_p$  les coefficients de diffusion des électrons et des trous.

À priori ces relations ne seront pas utilisées directement, même si le mécanisme de conduction joue un rôle prépondérant pour la détection de gaz.

### 1.2.2 Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques

Les propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs, qui sont associées à celles des oxydes cristallins, dépendent des défauts de leur structure. Il faut alors distinguer les défauts ponctuels et les défauts linéaires [17].

### Défauts ponctuels

Il s'agit de défauts localisés sur une position du réseau cristallin. Un défaut ponctuel typique est l'absence d'un atome (défaut lacunaire), ou la présence d'un atome du réseau entre les atomes (défaut interstitiel), ou encore la présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau ou à la place d'un atome du réseau. Il est possible que deux défauts ponctuels s'associent (la création d'un défaut entraîne l'autre, ou les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables). Il existe également des combinaisons de défauts plus complexes (amas de défauts). Ainsi il est notamment possible de distinguer les défauts de Frenkel et les défauts de Schottky pour des composés stœchiométriques :

- *Les défauts de Frenkel* se caractérisent par le départ d'un ion de sa position normale vers une position interstitielle.
- *Les défauts de Schottky* sont des paires de défauts. Au sein de la structure cristalline, une lacune cationique est associée à une lacune anionique (et réciproquement).

La conduction résulte d'un phénomène ionique (mise en jeu d'anions et de cations). Du fait de l'absence de charges électroniques, le conducteur est alors qualifié « d'électrolyte solide ».

Les composés présentant des écarts de stœchiométries sont déficitaires en anions ou en cations. Les défauts ponctuels se répartissent alors en quatre classes. Suivant le défaut prédominant, il est possible de classer les composés binaires tel que dans le tableau 1.3.

TAB. 1.3 – Les quatre types de composés binaires non stœchiométriques.

	Type de défaut	Forme générale	Exemples
<i>Conduction de type p</i>	Anions interstitiels	$MO_{1+x}$	$UO_2$
	Lacunes cationiques	$M_{1-x}O$	NiO, CoO, MnO, $Cu_2O$
<i>Conduction de type n</i>	Cations interstitiels	$M_{1+x}O$	ZnO, $TiO_2$
	Lacunes anioniques	$MO_{1-x}$	$SnO_2$ , $CeO_2$ , $WO_3$

*M : atome métallique ; O : atome d'oxygène ; x : écart de stœchiométrie*

Si la stœchiométrie n'est pas conservée, la neutralité électrique est néanmoins assurée par la présence d'électrons et de trous. La conduction électrique résulte donc à la fois de phénomènes ioniques et électroniques. Les électrons libres et les trous étant beaucoup plus rapide que les ions, ce type de composé se comporte alors comme un semi-conducteur soit de type p, soit de type n.



La figure 1.4 représente le diagramme de bande d'un semi-conducteur intrinsèque (sans adjonction de donneur ou d'accepteur), et d'un semi-conducteur extrinsèque de type p et n. Le niveau donneur  $E_d$  et accepteur  $E_a$  sont introduits par la suite au paragraphe 1.2.6.

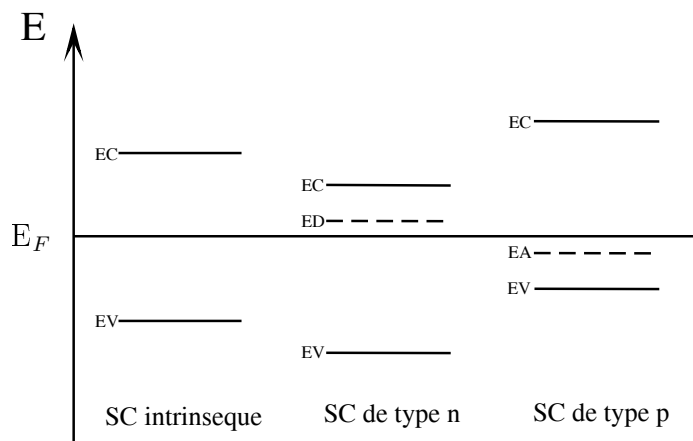


FIG. 1.4 – Diagramme de bande pour un semi-conducteur intrinsèque, et extrinsèque de type p et n.

### Défauts linéaires

Les défauts linéaires sont les dislocations (deux types de dislocation existent). Une dislocation est un défaut qui correspond à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Cette dernière facilite notamment la diffusion des atomes étrangers. La dislocation peut ainsi piéger des défauts autour d'elle, constituant un « nuage de Cottrell ». Par conséquent, la dislocation influence également les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

### 1.2.3 Notions d'adsorption : interaction gaz-solide

L'adsorption est le phénomène de surface par lequel des molécules de gaz (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Le phénomène inverse, la désorption, est activée notamment par une élévation de la température ou une baisse de pression.

#### Différents types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- *L'adsorption physique* ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals<sup>1</sup>. Elle se produit à des températures assez basses (ambiante) et est en général réversible (analogue à un dépôt de buée sur une paroi froide). L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. Ce mécanisme ne met pas en jeu d'échange de charges.
- *L'adsorption chimique* ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison plus importantes. L'adsorption chimique s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

### Théories fondamentales

L'adsorption la plus intéressante pour la détection de gaz est la chimisorption puisqu'elle fait intervenir un échange de charges. Il est important d'aborder les théories existantes sur l'interaction gaz-solide.

L'étude de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide. On parle alors d'isotherme d'adsorption.

Langmuir fût le premier en 1916 à décrire un modèle considérant le taux de recouvrement de la surface  $\theta$  tel que :

$$\theta = \frac{\text{Nombre de site d'adsorption occupé}}{\text{Nombre total de site possible}} \quad (1.8)$$

À priori, il sera donc souhaitable que le matériau sensible ait une grande surface spécifique permettant ainsi d'augmenter le nombre total de site possible.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir, dite théorie classique, est basée sur les hypothèses suivantes [18] :

1. *L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés.* Chaque centre ne peut fixer qu'une molécule de gaz. La surface ne contient qu'une seule sorte de centre d'adsorption caractérisée par une chaleur d'adsorption  $q$  déterminée, c'est-à-dire par la même valeur de l'énergie de liaison pour des molécules d'une espèce donnée.
2. *Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles,* c'est-à-dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule et la nature du centre et ne dépend pas de la présence ou l'absence de molécules sur les centres voisins.
3. *Le nombre des centres d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface.* Le nombre total des centres ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.

---

<sup>1</sup>interaction de faible intensité entre atomes, molécules, ou une molécule et un cristal.

Il existe plusieurs autres types d'isothermes adsorptions (Temkin, Freundlich... ). Celle de Wolkenstein semble particulièrement intéressante. Dans son ouvrage [18], l'auteur précise que dans le cas de l'adsorption chimique, il n'est pas valable de considérer le taux de recouvrement uniforme, c'est-à-dire une surface où l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant est constante. Au contraire, le phénomène de charges est dépendant du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface d'adsorption. Dans le cas général, une même particule chimisorbée sur un adsorbant donné peut-être simultanément accepteur ou donneur, possédant une affinité pour les électrons libres et en même temps pour les trous libres. La localisation d'un électron libre ou d'un trou libre sur une particule chimisorbée provoque un changement du caractère de sa liaison avec la surface. Il est ainsi nécessaire de distinguer deux formes de chimisorption :

- la *chimisorption « faible »* : elle se fait sans échange de charges, l'interaction a lieu uniquement entre la molécule et le site d'adsorption ;
- la *chimisorption « forte »* : un électron ou un trou du matériau entre en jeu dans la liaison de chimisorption.

Il est intéressant de souligner que : si l'adsorption physique et la chimisorption faible sont différentes de par leur nature, il est difficile de distinguer nettement les deux mécanismes en pratique.

Ainsi, Wolkenstein aboutit à la définition d'une isotherme plus générale ayant le même formalisme que celle de Langmuir mais tenant compte des niveaux d'énergie en surface du matériau [19] :

$$\theta(p) = \frac{\beta p}{\beta p + 1} \quad (1.9)$$

$$\beta = b \left\{ f^0 \left[ 1 + \frac{v^-}{2v^0} \left( \frac{E_f - E_c}{k_b T} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (1.10)$$

avec	$\theta(p)$	le taux de recouvrement,
	$\beta$	le coefficient d'adsorption,
	$p$	la concentration en trous,
	$b$	la constante d'adsorption du gaz ( $\text{Pa}^{-1}$ ),
	$f^0$	la probabilité d'occupation électrique des états chimisorbés faibles,
	$k_b$	la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),
	$v^0, v^-$	les fréquences typiques des phonons (Hz),
	$E_f, E_c$	l'énergie de Fermi et de la bande de conduction.

Cette définition est directement utilisée par un certain nombre de travaux de modélisations [20, 21] ou pour l'analyse du bruit d'adsorption (cf. § 1.4.2).

### Rôle du niveau de Fermi en chimisorption

Les molécules chimisorbées à leur surface sont considérées comme des impuretés dopantes qui introduisent des états de surface. Les propriétés d'une surface sont donc déter-

minées par la position du niveau de Fermi à la surface de l'adsorbant.

De manière assez simpliste, il est possible de résumer cela par le diagramme de bandes de la figure 1.5 [18, 20]. Lorsqu'un transfert de charges à lieu entre une molécule adsorbée et le solide, il se crée un potentiel électrique en surface qui décroît rapidement dans le volume du matériau sensible. Ceci a pour effet de courber, par addition d'une énergie  $eV$ , les bandes d'énergies de la même manière. La profondeur typique de la cette perturbation de surface est désignée par la longueur de Debye ( $l_D$ ).

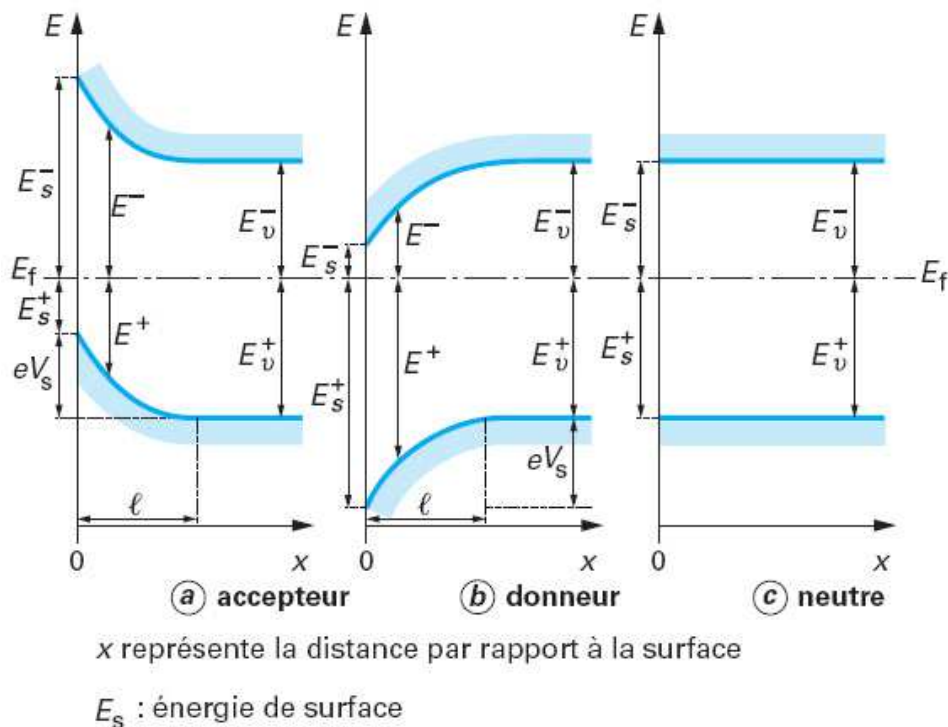


FIG. 1.5 – Diagramme des bandes d'énergie modifiée par la chimisorption [22].

### Réactions inter-moléculaires

La compréhension des phénomènes d'interactions gaz-solide se complique lorsque plusieurs espèces gazeuses sont en jeu. Dans le cas d'une surface d'adsorption idéale (surface de Langmuir) il n'y a pas d'interactions inter-moléculaires. Or dans le cas d'une surface réelle un ensemble de compétitions s'établit, non seulement entre les molécules initialement adsorbées et les molécules gazeuses, mais aussi entre molécules gazeuses pour des sites encore vierges.

Ces compétitions illustrées sur la figure 1.6 [22] restent à l'heure actuelle encore très mal connues ou mal prises en compte, représentant un des problèmes majeurs en détection de gaz. En effet, il se pourrait que dans certains cas, des molécules présentes à la

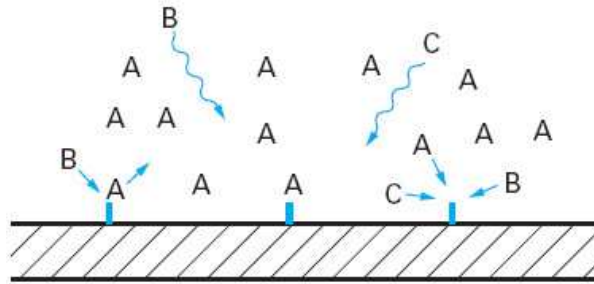


FIG. 1.6 – Compétitions des espèces gazeuses à la surface [22].

surface du matériau et fortement chimisorbées empêchent le gaz que l'on veut détecter de s'y adsorber. On assiste à un masquage de l'effet du gaz. Il arrive également qu'une molécule, s'approchant de la surface, réagisse directement avec une particule adsorbée, laissant derrière elle un site vierge. Ce phénomène est essentiel dans la détection des gaz combustibles par les oxydes métalliques.

#### 1.2.4 Propriétés de détection

Les phénomènes d'adsorption modifient donc la conductivité de la surface du matériau sensible. C'est cet effet qui est exploité pour la détection des gaz.

La majorité des oxydes semi-conducteurs, utilisés en tant qu'éléments sensibles pour la détection de gaz, ont une morphologie granulaire jointive (cf. fig. 1.7).

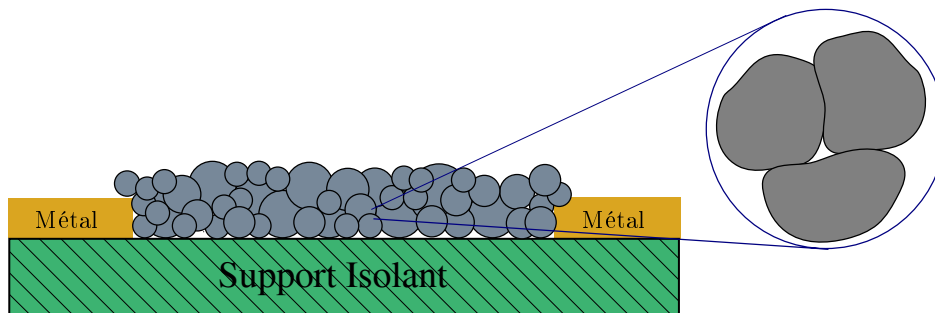


FIG. 1.7 – Représentation basique d'un capteur à base d'oxydes semi-conducteurs (morphologie granulaire).

Des études ont montré que la taille des grains conditionne la sensibilité aux gaz du matériau [23]. Selon McAleer *et al.* [24] notamment, la résistance du matériau poly-cristallin dépend non seulement de la conductivité de chaque grain mais aussi des barrières éner-

gétiques intergranulaires. Le transfert électronique (induit par les phénomènes de chimisorption) modifiant la conduction, peut-être contrôlé soit par canaux (ouverts ou fermés), soit par barrières de Schottky.

Du fait de la non homogénéité d'un matériau réel, le comportement électrique de celui-ci est généralement considéré comme la résultante de l'ensemble de ces modèles de conduction intergranulaire.

De manière générale, il est à retenir que plus la taille des grains est faible plus l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la conduction du matériau - et donc la sensibilité - est importante.

Finalement, de façon plus globale, les différents mécanismes de conduction sont résumés tel que sur la figure 1.8 [25].

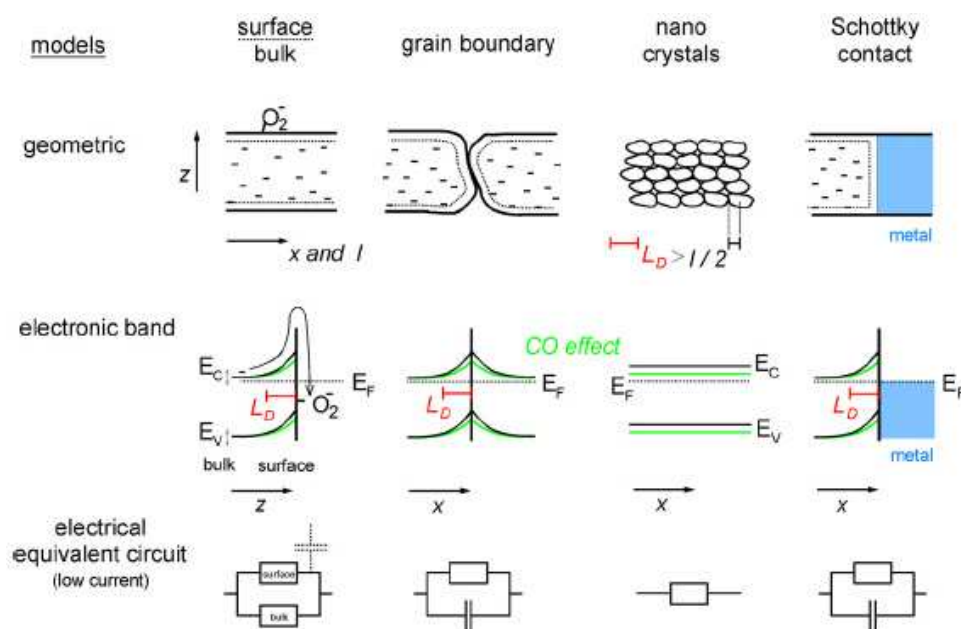


FIG. 1.8 – Différents mécanismes de conduction et influence de l' $O_2$  et du CO sur le matériau sensible [25].

## Rôle de la température

La température joue un rôle crucial au niveau du mécanisme de détection. En effet c'est elle qui fournit l'énergie nécessaire à la chimisorption des espèces gazeuses, ce qui influence particulièrement la sensibilité. Cette dernière est différente d'un gaz à l'autre pour une température donnée comme le montre l'exemple de la figure 1.9. Ce phénomène s'explique par les considérations évoquées au paragraphe 1.2.3.

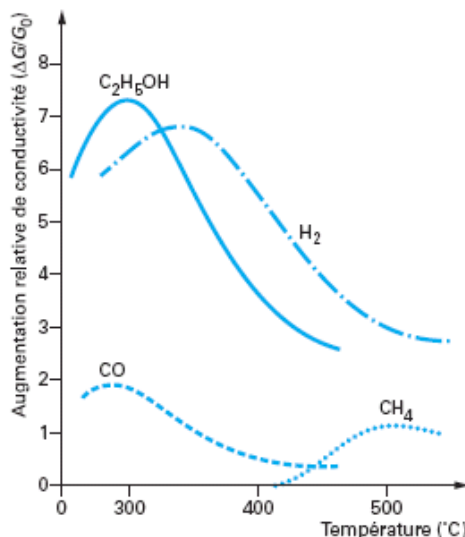


FIG. 1.9 – Effet de la température sur la sensibilité à différents gaz [26].

### Rôle de l'oxygène

La détection repose essentiellement sur les variations de concentration d'oxygène adsorbé en surface. En effet les oxydes semi-conducteurs sont souvent déficitaires en atome d'oxygène, et de ce fait le solide réagit naturellement avec le dioxygène de l'air à température ambiante.

L'oxygène adsorbé se présente généralement sous la forme de quatre espèces :  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$  ou  $O^{2-}$ , qui peuvent être respectivement désorbées à 80 °C, 150 °C, 560 °C et au dessus de 600 °C [27]. Les conversions successives des différentes espèces d'oxygène [28] sont décrites par les équilibres chimiques suivants :

Adsorption physique de l'oxygène :



Adsorption chimique de l'oxygène :



Dissociation de l'oxygène qui peut diffuser dans le volume en présence de lacunes :



La chimisorption de l'oxygène s'accompagne d'un transfert d'électrons du matériau vers les niveaux énergétiques de l'oxygène. Ainsi, une zone de déplétion, donc une barrière

de potentiel au niveau des joints de grains, apparaît. Ceci se traduit par un appauvrissement de la surface du solide. L'adsorption de l'oxygène entraîne donc une augmentation apparente de la résistivité du matériau sensible. Aussi, la résistance établie à la surface du matériau entre les grains domine la conductivité de l'ensemble de l'oxyde semi-conducteur. Dès lors, tout phénomène influant sur l'adsorption d'oxygène, entraîne un changement de conductance.

Cependant les mécanismes demeurent assez complexes et mal explicités. La modélisation du rôle de l'oxygène l'est tout autant. Il ne semble pas envisageable de décrire de façon générale les réactions de l'oxygène. Seuls des modèles partiels ont à ce jour été proposés. Ainsi Williams *et al.* [29] ou plus récemment Guerin *et al.* [30] ont proposé un modèle pour la détection d'ozone avec une couche de  $\text{WO}_3$ ...

### Influence de l'humidité relative

L'humidité relative (HR) varie selon les conditions climatiques (taux compris entre 30 et 70% pour l'atmosphère ambiante) et selon les conditions de mesure. Or le comportement des oxydes métalliques est modifié par cette variation. Cela se manifeste par un changement de leurs résistances à l'air [24], ou encore de leurs sensibilités. L'humidité relative intervient donc dans la détection des gaz comme une grandeur d'influence perturbatrice.

Pour la plupart des oxydes métalliques, les caractéristiques sont garanties à 20 °C pour des humidités relatives supérieures à 10%. La résistance de base (en l'absence de gaz à détecter) et la sensibilité évoluent fortement en-dessous de cette valeur [22]. L'humidité à la surface de l'oxyde peut se dissocier pour former des groupements hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Ces groupes agissent comme des états donneurs conduisant à une diminution de la résistance de la couche.

Aussi, pour des capteurs à base de  $\text{SnO}_2$ , la vapeur d'eau peut accroître la sensibilité des capteurs aux gaz réducteurs, tel le monoxyde de carbone [28], ou au contraire inhiber la détection de gaz oxydants.

### Expression de la conductance

La conductance d'un oxyde semi-conducteur de type n s'exprime généralement de la façon suivante :

$$G = A \cdot \sigma_b \cdot \exp\left(\frac{-eV_s}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

avec  $G$  la conductance de la couche sensible (S),  
 $A$  un facteur géométrique (m),  
 $\sigma_b$  la conductivité de coeur des grains ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  
 $V_s$  la courbure de bande en surface de grain (V).



Cette expression n'est pas généralisée dans la pratique. Le plus souvent, il est retenu que le principe de détection de gaz s'exprime simplement ainsi : pour les semi-conducteurs de types n, les gaz oxydants (accepteurs d'électrons) entraînent une diminution de la conductivité, tandis qu'à l'inverse les gaz réducteurs (donneurs d'électrons), entraînent une augmentation de la conductivité (ceci réciproquement pour un semi-conducteur de type p).

### 1.2.5 Différents types d'oxydes semi-conducteurs

Le nombre d'oxydes semi-conducteurs utilisés pour la détection de gaz est important, et il l'est d'autant plus lorsque le mode d'élaboration et les procédés d'amélioration de la sélectivité (cf. § 1.2.6) sont pris en compte. Les plus fréquemment étudiés sont référencés dans le tableau 1.4 selon les gaz cibles détectables [31], donnant ainsi un aperçu de la diversité des matériaux utilisés pour la détection.

TAB. 1.4 – Quelques oxydes oxydes semi-conducteurs fréquemment étudiés.

Oxydes métalliques	Type	Gaz ciblés	Température optimale ( ° C)	Résistance à l'air
SnO <sub>2</sub>	n	O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	300-350	2·10 <sup>5</sup>
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	450-500	2·10 <sup>6</sup>
WO <sub>3</sub>	n	O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub>	450-500	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>
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	10 <sup>7</sup>
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	10 <sup>6</sup>
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	N.C.
Rb <sub>4</sub> SiW <sub>17</sub> O <sub>40</sub>	n	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	300	10 <sup>4</sup>
CeO <sub>2</sub>	n	O <sub>2</sub>	700-1100	N.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	10 <sup>3</sup>
CS <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	n	H <sub>2</sub> , CO, C <sub>3</sub> HS, NH <sub>3</sub>	300-470	2·10 <sup>4</sup>
SrTiO <sub>3</sub> (1 % Ta)	n	CO <sub>2</sub>	619	N.C.
CrNbO <sub>4</sub>	p	CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub>	280	2·10 <sup>4</sup>
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	p	H <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub>	550	2·10 <sup>7</sup>

Bien que ce tableau ne laisse pas entrevoir une différenciation particulière entre les matériaux, il est courant de distinguer deux grandes classes d'oxydes semi-conducteurs : ceux dits en couche épaisse et ceux dits en couche mince. De manière générale les couches

TAB. 1.5 – Principales techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration d'oxydes métalliques.

Couche mince		Couche épaisse	
Dépôt chimique	Dépôt physique	Encre	Sol-gel
CVD thermique	Pulvérisation cathodique	Jet	Dip coating*
CVD plasma activé	Pulvérisation réactive	Sérigraphie	Spin coating**
CVD laser induite	Évaporation thermique	Pyrolyse d'aérosol	Spray coating***
	Évaporation réactive		

\* *Dépôt par immersion* ; \*\* *Dépôt par rotation* ; également utilisé pour des couches minces ; \*\*\* *Dépôt par jet*.

épaisse sont constituées à partir de poudres d'oxyde semi-conducteur, tandis que les couches minces sont réalisées à partir de cibles de métal pur ou de cibles en oxyde fritté. Suivant ces deux classes, il est possible de lister les principales techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration des oxydes semi-conducteurs (cf. tableau 1.5 [32]). La définition d'épaisseur est elle-même assez ambiguë selon la vision physique ou chimique, nous retiendrons pour notre part qu'une couche mince est de l'ordre de quelques nanomètres.

Les méthodes céramiques traditionnelles (pressage et frittage), les plus anciennement utilisées et notamment développées par la société Figaro Engineering Inc. pour réaliser les couches de SnO<sub>2</sub> des TGS, ne sont pas citées dans le tableau 1.5 de part leur faible utilisation en recherche.

Sans entrer dans le détail des techniques de dépôt, il est essentiel de retenir la nécessité d'effectuer un frittage ou un recuit à haute température pour chacune d'elles. Cette étape a pour but d'assurer la cohésion du matériau en le cristallisant (formation des grains), puisqu'avant traitement thermique il est le plus souvent amorphe.

Jusqu'à présent, les oxydes semi-conducteurs ont été présentés de manière assez générale. De façon plus précise, le SnO<sub>2</sub> est le matériau qui a été le plus largement étudié, et qui est le plus utilisé industriellement à ce jour. Cependant, ses aptitudes à la détection sont encore imparfaites, ce qui motive de nouvelles considérations pour des matériaux tel le TiO<sub>2</sub> ou le WO<sub>3</sub>.

### Le WO<sub>3</sub>

À présent, il est opportun de s'intéresser plus particulièrement au WO<sub>3</sub> car c'est un des éléments clés de notre projet, qui fait l'objet de recherche au sein de notre équipe de recherche du L2MP.

De part ses propriétés électrochromiques ou photochromiques [33], le  $\text{WO}_3$  présume d'une certaine aptitude à interagir électroniquement en présence de gaz. C'est dans ce sens que plusieurs études ont été menées. Ainsi le  $\text{WO}_3$ , pur ou dopé, élaboré suivant diverses méthodes, a montré des capacités à détecter particulièrement l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ) ou encore l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) [34].

Le trioxyde de tungstène, comme tous les autres oxydes métalliques semi-conducteurs, doit ses propriétés électriques à sa structure. C'est un composé constitué de polyèdres  $\text{MO}_6$  (octaèdres) qui s'apparente à la structure cubique du  $\text{ReO}_3$  (perovskite) [17] telle la figure 1.10.

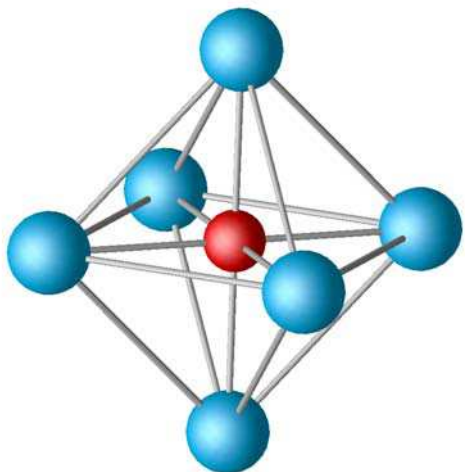


FIG. 1.10 – Forme élémentaire du  $\text{WO}_6$ .

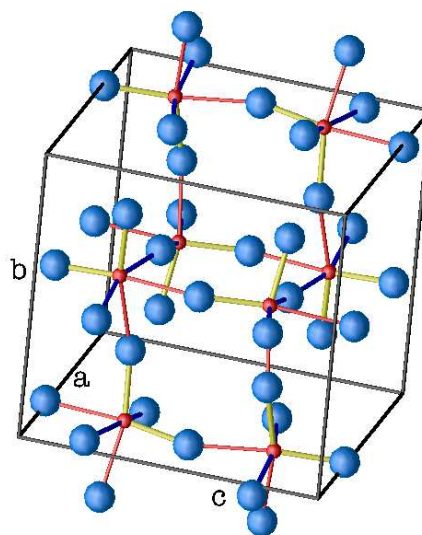


FIG. 1.11 – Maille cristalline du  $\text{WO}_3$ .

Le réseau du tungstène est en réalité irrégulier. Il diffère de la structure idéale du  $\text{ReO}_3$  par l'effet de distortions qui sont fonction de la température de cristallisation. Différents polymorphes du  $\text{WO}_3$  sont ainsi répertoriés dans le tableau 1.6 [35].

Si la notion de phase semble peu importante de prime à bord, il est néanmoins intéressant de remarquer que certains travaux ont montrés que la sensibilité à certains gaz pouvait être différente selon la phase de l'oxyde de tungstène.

Le  $\text{WO}_3$  considéré ici, ou plutôt le  $\text{WO}_{(3-x)}$  de par la sous stœchiométrie due à la présence de lacunes en oxygène (cf. § 1.2.2), est élaboré par pulvérisation cathodique.

Bien que ce matériau élaboré au L2MP soit recuit à une température de 450 °C (cf. section 3.1.4), des études préliminaires ont montré que la phase dominante était monoclinique.

La maille s'apparente à une structure parallélépipédique où les octaèdres  $\text{WO}_6$  sont reliés par les sommets dans le plan (on parle d'atomes d'oxygène pontants, cf. figure 1.11). Compte tenu de données expérimentales et de simulations par calcul numérique, Lambert-

TAB. 1.6 – Structures cristallines du  $\text{WO}_3$  en fonction de la température.

Phases	Symétrie	Domaine de température
$\alpha$ - $\text{WO}_3$	Tétragonale	$\geq 720^\circ\text{C}$
$\beta$ - $\text{WO}_3$	Orthorhombique	$320^\circ\text{C} \leq T \leq 720^\circ\text{C}$
$\gamma$ - $\text{WO}_3$	Monoclinique	$17^\circ\text{C} \leq T \leq 320^\circ\text{C}$
$E$ - $\text{WO}_3$	Triclinique	$-40^\circ\text{C} \leq T \leq 17^\circ\text{C}$
$E$ - $\text{WO}_3$	Monoclinique	$\leq -40^\circ\text{C}$

Mauriat et Oison [36] ont notamment obtenu les paramètres d'une maille de  $\text{WO}_3$  synthétisé au L2MP ( $a=7,24 \text{ \AA}$ ,  $b=7,45 \text{ \AA}$ ,  $c=7,61 \text{ \AA}$ ,  $\beta=90,5^\circ$ ).

### 1.2.6 Amélioration de la sélectivité

Ce paragraphe expose les principales solutions utilisées aujourd'hui pour améliorer la sélectivité des matériaux du point de vue « physique » en ajoutant d'autres composés modifiant l'adsorption de gaz, c'est-à-dire : les filtres sélectifs, l'adsorption spécifique, le dopage et les promoteurs. Il existe d'autres travaux qui visent quant à eux à améliorer cette sélectivité par le biais de méthodes analytiques (cf. § 1.4.3).

#### Filtres sélectifs

L'emploi d'un filtre se résume à ajouter une couche supplémentaire à la couche sensible. La sélectivité peut alors être améliorée soit en bloquant les espèces gazeuses indésirables, soit en favorisant celles que l'on cherche à détecter :

- *Les filtres physiques*, sorte de tamis moléculaires, n'interagissent pas en théorie avec les gaz que l'on cherche à détecter. Ce sont généralement des filtres internes, c'est-à-dire directement déposés sur l'oxyde semi-conducteur. Les matériaux les plus couramment utilisés sont le  $\text{SiO}_2$  [37–39],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou les zéolithes [40].
- *Les filtres chimiques ou catalyseurs* peuvent favoriser ou au contraire empêcher la réaction des gaz avec la couche sensible. Les filtres externes (sans contact avec l'oxyde semi-conducteur) sont utilisés de manière assez généralisée sous la forme de charbons actifs qui servent surtout à « stopper » les grosses molécules et limiter l'humidité... [41]. Les filtres « intégrés » sont, quant à eux, beaucoup moins utilisés.

En outre, de nouvelles générations de filtres mésoporeux, comparables aux zéolithes, sont à l'étude [42]. L'intérêt de ce type de filtre s'explique assez simplement. D'une part, leur surface développée à l'air est très grande, d'autre part, il est technologiquement possible de contrôler la taille des pores, et donc de mieux sélectionner les molécules désirables/indésirables. Enfin, ces filtres peuvent être le siège de réactions catalytiques (physique ou chimique) par un traitement adéquat (introduction de métaux tels que le Pt par exemple).

Les filtres sélectifs semblent donc avantageux. Il convient toutefois de parler dans ce cas de sélectivité relative et non de sélectivité absolue. Par ailleurs, cette méthode présente le défaut d'avoir une durée de vie limitée. Les filtres actuels finissent toujours par être saturés par les espèces qu'ils filtrent, les rendant du même coup inefficaces.

Il serait donc adéquat d'utiliser des filtres pouvant se régénérer. Enfin, il est à noter que l'utilisation d'un filtre tend à diminuer le temps de réponse - autre paramètre important pour la détection - suivant son épaisseur.

### Adsorption spécifique

Peu répandue, cette solution consiste à utiliser un composé déposé à la surface d'un semi-conducteur, qui adsorbe ou réagit uniquement avec un seul gaz. Debligny [22] nous donne l'exemple de l'acide sulfanilique qui réagit spécifiquement avec le  $\text{NO}_2$ . L'acide sulfanilique déposé sur un semi-conducteur de type p va se lier en cédant des électrons. Lors d'une réaction entre le gaz et le composé, un nouvel échange de charge entraînera une variation de la résistivité du « capteur ».

### Dopage

Le dopage consiste à introduire des impuretés dans le réseau cristallin. La position du niveau de Fermi est alors modifiée, et un niveau donneur  $E_d$  et accepteur  $E_a$  sont introduits, ce qui influe sur la quantité et la cinétique de réaction des molécules chimisorbées (cf. fig. 1.4). Excepté quelques oxydes spécifiques (par ex. le  $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ , [43]), cette voie a été très peu explorée tant par le monde de la recherche que le monde industriel.

### Promoteurs (« dopage » en surface)

Cette méthode a largement été étudiée et utilisée du fait d'une certaine simplicité relative à sa mise en œuvre et son aptitude à modifier efficacement la sensibilité au gaz. En effet, un ajout en quantité appropriée de « dopants<sup>2</sup> » en surface (généralement inférieur à 5% du volume total) améliore la sensibilité comme le montre l'exemple de la figure 1.12 [22] d'après Matsuura et Takahata.

Les matériaux les plus largement utilisés sont des métaux « nobles » : le Pt, le Pd, l'Au et l'Ag. Ces derniers n'ont pas forcément le même effet selon la nature de la couche sensible. Plus rarement sont utilisés des oxydes métalliques tel que le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou le  $\text{MoO}_3$ ...

Pour expliquer l'accroissement de l'interaction entre gaz et oxydes semi-conducteurs lors de l'adjonction de métaux nobles, deux mécanismes sont proposés [45] :

- *Le mécanisme par sensibilisation chimique* (« spill-over » et « reverse spill-over »),
- *le mécanisme par effet électronique* (contrôle de l'énergie de Fermi).

---

<sup>2</sup>Le terme de « dopage » est en réalité ici un abus de langage.

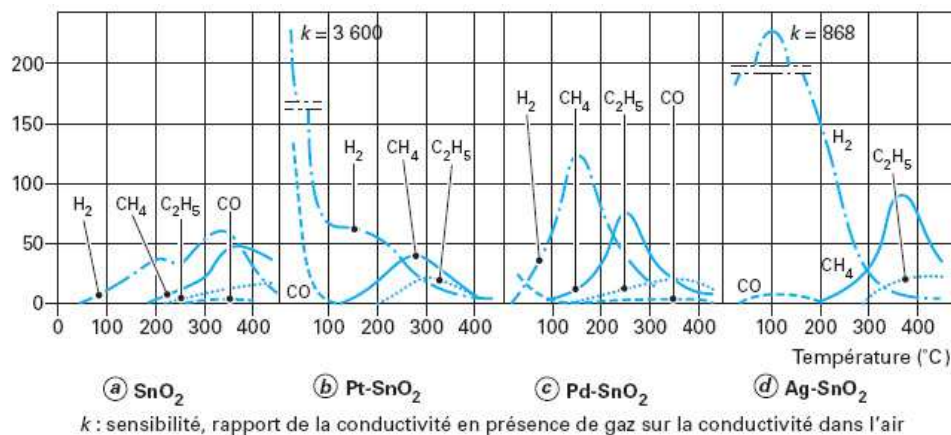


FIG. 1.12 – Exemples d’influence du dopage en surface du  $\text{SnO}_2$  sur la sensibilité pour différents gaz [22].

Pour le premier mécanisme, l’additif agit comme un catalyseur hétérogène [46] en dissociant les molécules de gaz qui migrent alors dans le matériau. Ceci permet d’augmenter la concentration en espèces actives (fig. 1.13(a)).

Pour le second mécanisme, l’adsorption d’oxygène par l’additif va arracher des électrons à ce dernier, qui lui-même va en arracher à l’oxyde semi-conducteur. Le transfert d’électrons entre phases est à l’équilibre : l’adsorption d’oxygène par le dopant diminue le niveau de Fermi de celui-ci, et par conséquent celui du semi-conducteur également. Le niveau de Fermi est donc constant dans tout le système et imposé par l’additif (fig. 1.13(b)).

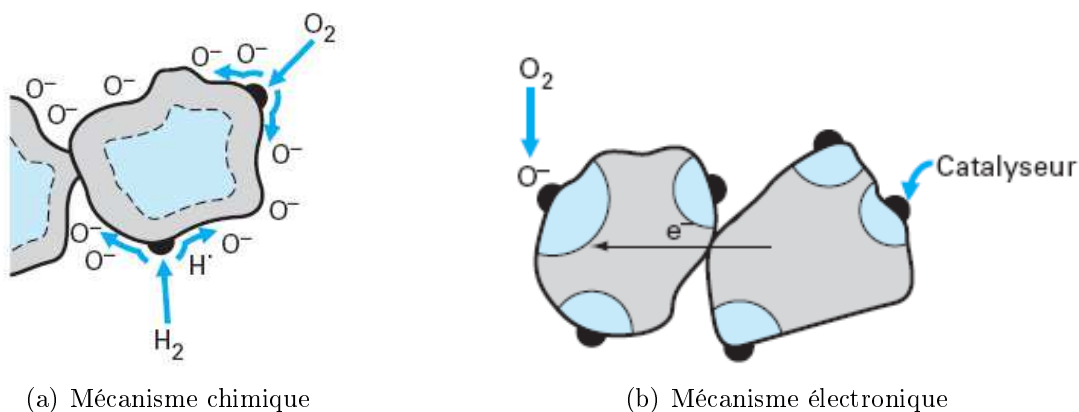


FIG. 1.13 – Mécanismes en jeu lors d’un dopage de surface.

## 1.3 Technologie de fabrication des capteurs

La section précédente présente de façon générale les matériaux sensibles. Seuls, ces derniers ne suffisent pas à la détection de gaz : il est nécessaire de les conditionner en température (cf. § 1.2.4), c'est pourquoi une structure spécifique est requise.

### 1.3.1 Types de structures employées

L'architecture, de façon générale, se décompose en deux parties distinctes :

- *la structure chauffante* : elle comprend un support intégrant une résistance chauffante isolée électriquement, ainsi que les connexions nécessaires aux prises de contacts électriques ;
- *la couche sensible* : le cas échéant, il s'agit bien entendu d'un oxyde semi-conducteur. Actuellement il existe principalement trois types de capteurs de gaz.

La première architecture est celle dite « figaro » (cf. fig. 1.14) qui est utilisée avec des couches sensibles frittées (série TGS8xx, Figaro [47]). Classiquement, la poudre de matériau sensible est déposée sur un support en céramique isolant et poreux ( $\varnothing=1$  mm,  $L=3$  mm). Le chauffage de la couche sensible est assuré par un filament en platine, situé à l'intérieur du support tubulaire. Les électrodes pour assurer le contact électrique de la couche sensible sont peintes aux extrémités du support avant le dépôt de la couche sensible. Le capteur est ensuite rapporté dans un boîtier. Mise à part les capteurs ne nécessitant pas de chauffage, sur la quarantaine de produits que propose à l'heure actuelle la société Figaro Engineering Inc., 95% nécessitent une puissance supérieure à 210 mW (les moins économiques consommant environ 1W).

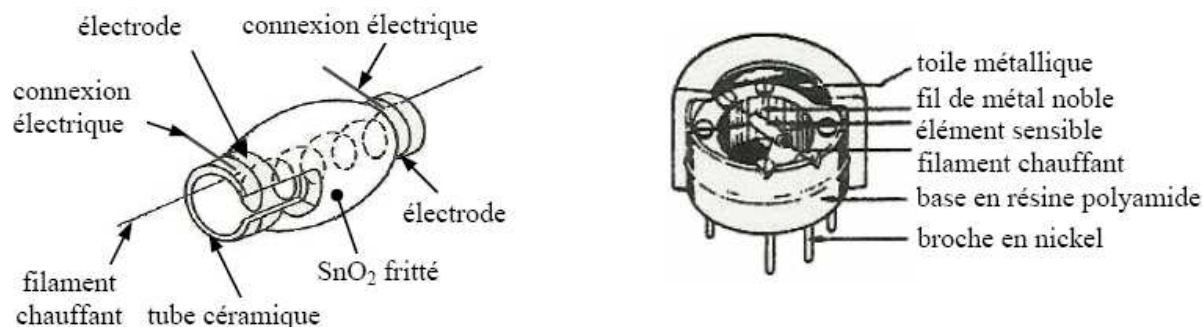


FIG. 1.14 – Structure d'un capteur sur support céramique cylindrique (type Figaro) à base de poudre de  $\text{SnO}_2$  frittée.

Pour les couches sérigraphiées, un simple support d'alumine plan est couramment employé (cf. fig. 1.15) [48–51]. Le substrat d'alumine est dans ce cas doté d'électrodes de mesure sur l'une des faces (or) et d'une résistance chauffante sur l'autre (platine).

L'avantage de ce dispositif est la compatibilité technologique de la couche sensible et du support.

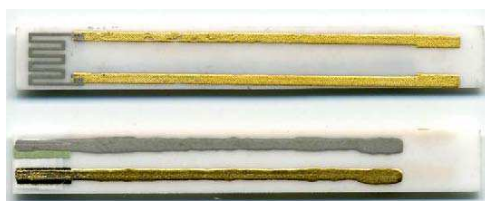


FIG. 1.15 – Image d'un capteur sur support d'alumine plan pour couche sérigraphiée [50].

Parallèlement, l'essor de la micro-électronique a permis la miniaturisation et l'intégration des dispositifs (cf. fig. 1.16) [52–54]. Ils sont construits sur le même principe que les structures précédemment énoncées.

Les couches minces tirent particulièrement profit de ces derniers, là encore de par la compatibilité des technologies mises en œuvre pour la réalisation des dispositifs. Cette structure basée sur la technologie silicium reste peu étendue en volume de vente au niveau industriel. Elle est cependant la plus prometteuse car elle permet de réduire le temps de réponse (cf. § 1.4.1), la puissance consommée et le prix de production à l'unité.

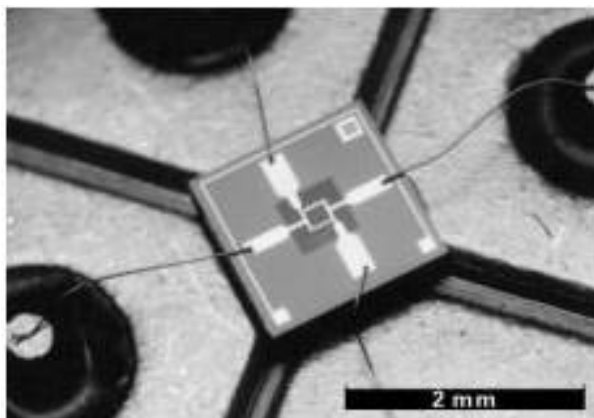


FIG. 1.16 – Image d'un capteur Microsens sur support silicium monté en boîtier [52].

Ainsi, la suite de cette section détaille un peu plus les micro-capteurs. Elle introduit d'une part l'architecture générale liée à la technologie micro-électronique, et d'autre part elle présente une synthèse des méthodes de réalisation basées sur cette technologie.



### 1.3.2 Architecture générale d'un capteur de gaz intégré sur silicium

La structure chauffante utilisée pour le capteur de gaz micro-électronique, communément désignée par le terme anglophone « micro hot-plate », est en réalité assez générique. Elle est par conséquent largement utilisée pour d'autres dispositifs assez similaires (pélistor, anémomètre, thermopile...). La figure 1.17 représente schématiquement cette architecture constituée d'un substrat (typiquement en silicium) sur lequel repose une membrane qui elle-même supporte l'élément chauffant, les connexions électriques et enfin la couche sensible.

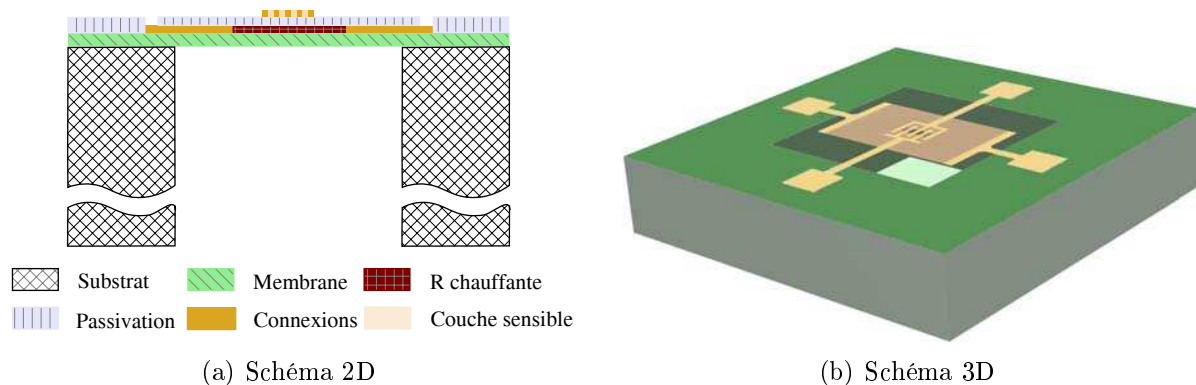


FIG. 1.17 – Exemple de schémas d'un capteur de gaz intégré sur support silicium.

#### La Membrane

Le rôle de la membrane est de limiter les pertes thermiques par conduction, et par conséquent la puissance à fournir pour maintenir le micro-système à la bonne température de fonctionnement. Le dispositif de détection, qui est classiquement porté à des températures de l'ordre de 250 à 500 °C, nécessite alors seulement quelques dizaines à une centaine de mW, tandis que pour le même dispositif sans membrane quelques watts seraient nécessaires. La membrane est une couche mince, donc la proportion de matière dissipant de la chaleur est plus faible qu'un dispositif sur substrat. L'inertie thermique du système se trouve de ce fait améliorée.

En outre, la membrane doit dans le même temps être en mesure de supporter mécaniquement le dispositif de détection. La réalisation de la membrane met ainsi en évidence deux impératifs technologiques antagonistes : l'isolation thermique requiert l'épaisseur la plus faible possible tandis que la tenue mécanique requiert l'épaisseur maximale. Par conséquent, ceci implique de faire un compromis au niveau de l'épaisseur.

### L'élément chauffant

L'élément chauffant, ou « heater », a pour fonction de porter l'élément sensible à sa température de fonctionnement. C'est un élément essentiel du fait qu'il conditionne l'homogénéité de la température de la couche sensible. Il se décline sous forme de résistances en « poly-silicium dopés » ou métalliques.

De nombreux travaux ont été publiés sur le sujet, offrant des compromis plus ou moins adéquats selon l'application, mais aucun ne fournit à ce jour de solution idéale. Enfin, les solutions actuelles ne permettent pas de travailler au delà 500 °C, température à laquelle intervient une destruction du dispositifs ou de forte dégradation au cours du temps 1.3.4.

### Les électrodes

Les électrodes, tant pour la prise de contact de la résistance chauffante que de la couche sensible, sont majoritairement réalisées en platine [55–57]. En effet, ce matériau offre des propriétés électriques stables - en température notamment : il ne diffuse pas dans les autres matériaux, notamment la couche sensible. De plus, ce métal présente un effet catalytique sur l'adsorption oxygène qui peut être mis à profit pour améliorer les conditions de détection des gaz.

### La couche sensible

Les différents aspects de la couche sensible ont largement été passés en revue dans la section précédente et plus précisément au paragraphe 1.2.5.

## 1.3.3 La membrane : support du dispositif de détection

La fabrication d'une membrane se décompose en deux étapes : le dépôt en couches minces du (ou des) matériau(x) la constituant sur le substrat, puis le micro-usinage en face arrière (libération par gravure du substrat).

### Matériaux couramment utilisés

Une grande diversité de membranes est rapportée dans la littérature. Elle est due aux nombreux matériaux utilisés et aux technologies de mises en œuvre (méthodes de dépôt et paramètres de réalisations).

Le choix des matériaux porte sur des isolants thermiques. De manière non-exhaustive, les matériaux les plus couramment utilisés pour réaliser des membranes sont le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le  $\text{SiN}_x$ , le  $\text{SiO}_2$  ou encore le  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  [58]. Plus rarement, l'arséniure de galium (GaAs) [59], le carbure de silicium (SiC) [57] ou les polyimides (PI) [60] sont également employés.

En règle générale, la membrane est constituée d'une seule couche, mais il existe également des bi-couches et des tri-couches.

En effet, afin de contrôler la contrainte pour une bonne tenue mécanique du dispositif, les paramètres de dépôt mais aussi les épaisseurs de la membrane sont l'objet d'ajustements spécifiques. Ainsi, une membrane bi-couche par exemple a souvent une couche en compression et l'autre en tension, l'ajustement des épaisseurs permettant alors de compenser la contrainte d'une couche avec l'autre selon la formule de Stoney qui exprime la contrainte résiduelle  $\sigma_r$  ainsi :

$$\sigma_r = \frac{\sum \sigma_i \times e_i}{\sum e_i} \quad (1.16)$$

avec  $\sigma_i$  la contrainte du matériau,  
 $e_i$  l'épaisseur du matériau.

Cette diversité de membranes se retrouve au niveau des caractéristiques intrinsèques des membranes. Malheureusement, trop peu d'informations transparaissent tant à ce niveau qu'au niveau des paramètres de réalisations. D'autre part, il est important de tenir compte des étapes technologiques suivantes pour tenter de limiter les contraintes effectives de la membrane en fin de procédé. Par conséquent, une étude adaptée aux besoins doit précéder la réalisation de membranes.

### Micro-usinage

Le substrat étant couramment du silicium, son attaque se fait par gravure sélective soit de type humide (KOH, TMAH, EDP...), soit de type sèche ou plasma (DRIE). Les avantages et inconvénients de ces gravures sont rapportés dans le tableau 1.7.

TAB. 1.7 – Avantages et inconvénient des gravures sèche et humide.

	Avantages	Inconvénient
<i>Gravure humide</i>	– Très sélective (chimie)	– Parfois moins contrôlable (agitation, consommation de réactifs, adhérence du masque)
	– Facile à mettre en oeuvre	– Contaminations – Isotrope – Inapproprié pour les faibles dimensions
<i>Gravure sèche</i>	– Très sélective (physique + chimie)	– Équipements et processus complexes
	– Potentiellement très anisotrope	– Génération de défauts, impuretés, re-déposition
	– Propre	
	– Très bien contrôlable	

Pour l'application qui est considérée ici, le défaut majeur des gravures humides est que le silicium est gravé préférentiellement suivant ses plans cristallins. Les motifs obtenus, en forme de « V », sont tels que l'angle entre la surface et le plan cristallin gravé est de  $54,7^\circ$  (cf. figure 1.18). Ceci représente un frein à l'intégration.

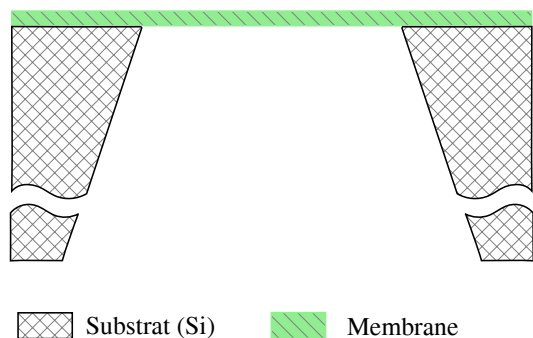


FIG. 1.18 – Exemple de gravure humide.

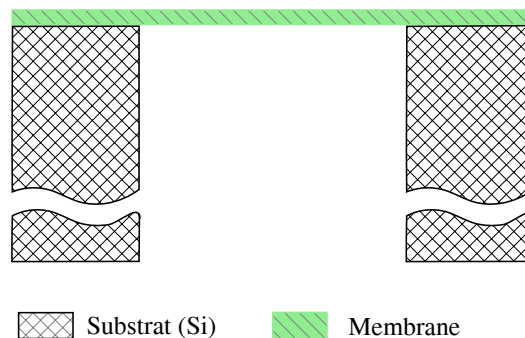


FIG. 1.19 – Exemple de gravure sèche.

Dès lors, les masques pour la gravure humide ne sont pas aux cotes de l'ouverture souhaitée : pour cela ils doivent prendre en compte le profil de gravure.

En outre, les temps de gravure ne sont pas comparables (cf. tableau 1.8) [61]. Cependant, il faut savoir que la gravure humide permet des traitements par lots (vingtaine de wafers et plus) tandis que la gravure sèche est beaucoup plus limitée à ce niveau de part l'équipement (quelques unités).

TAB. 1.8 – Vitesse de gravure du silicium (100).

Méthode	Vitesse de gravure ( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ )
KOH	$\approx 1$
DRIE	2 à 2,4

Deux types de structures de membrane se distinguent : les membranes dites « fermées » et les membranes dites « suspendues ».

### Membranes fermées

Ce type de membrane est réalisé par la gravure du substrat en face arrière (cf. fig. 1.20(a)). La membrane fermée peut parfois comporter un îlot de substrat sous la membrane tel la figure 1.20(b).

Le but affiché dans ce cas est d'optimiser la distribution de la température sur la surface de l'élément sensible, au détriment de la puissance consommée [62, 63].

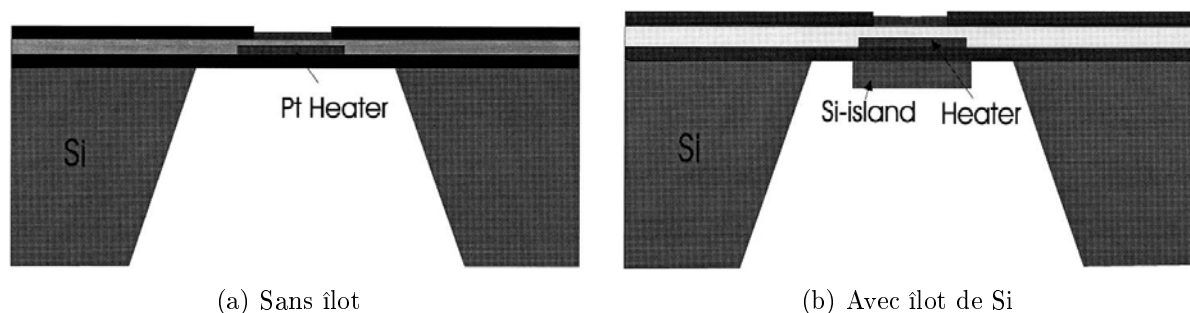


FIG. 1.20 – Vues en coupe schématique d'un capteur à membrane fermée [62].

Par ailleurs, des études portant sur des membranes fermées sans îlot ont montré qu'un facteur géométrique entre la surface chauffante du capteur et la membrane devait être respecté pour minimiser les pertes thermiques [32]. Ce facteur ( $r_m/r_h$ ) est défini comme le rapport du diamètre de la membrane sur celui de la zone chauffante pour un capteur rapporté à une géométrie circulaire. Il prévaut selon les auteurs de conserver ce facteur supérieur à 3 pour pouvoir conserver des pertes thermiques par conduction faible.

### Membranes suspendues

Les membranes suspendues sont réalisées par des procédés face avant uniquement. Ce type de membrane s'affiche clairement comme compatible avec la technologie CMOS. Cependant cet avantage est à nuancer dès lors que le dispositif intègre des matériaux « exotiques » qui ne sont pas forcément compatibles avec les filières classiques (platine...). Ce type de géométrie nécessite un procédé technologique parfaitement contrôlé.

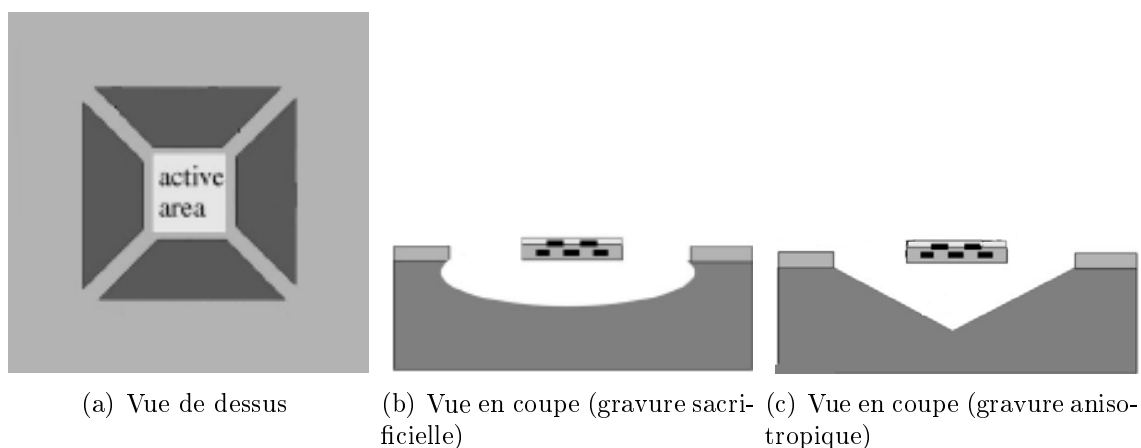


FIG. 1.21 – Vues schématiques d'un capteur à membrane suspendue [32].

### 1.3.4 Résistance chauffante et matériaux destinés aux hautes températures

Le choix du matériau constituant une résistance chauffante est conditionné par :

- une plage de température de fonctionnement adaptée au besoin,
- une bonne linéarité dans la plage considérée.

La plage de température de fonctionnement d'un capteur de gaz est directement imposée par la couche sensible utilisée, voire par l'application qui en est faite. Typiquement cette plage s'étend de 250 à 500 °C [56, 64, 65], mais il peut être nécessaire d'atteindre de plus hautes températures. Dans le cadre de la réalisation de micro-réacteur, Alépée [66] a effectué une comparaison des différents matériaux pouvant être utilisés comme résistance chauffante pour une application hautes températures. Ainsi le tungstène (W), le platine (Pt), le nitrure de titane (TiN), l'oxyde de ruthénium (RuO<sub>2</sub>), ou encore le silicium cristallin (c-Si) et le poly-silicium (poly-Si) dopé sont les principaux candidats à cette application.

Selon cette comparaison le poly-Si et le Pt semblent être les matériaux les plus adéquats, et au regard des applications référencées dans la littérature ce sont effectivement les plus largement utilisés. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à ces matériaux potentiellement utilisables au LAAS.

#### Résistance chauffante en « poly-silicium dopé »

Le poly-silicium a été et est encore largement utilisé pour des applications intégrées hautes températures. Il apparaît cependant que ce matériau ne permet pas de dépasser des températures avoisinant 500 °C tout en assurant un fonctionnement reproductible [67]. Le dépôt de film minces de poly-Si<sup>++</sup> est généralement réalisé par LPCVD, un procédé standard de fabrication et relativement bien contrôlé.

Même saturé en élément dopant, le poly-Si<sup>++</sup> présente une résistivité relativement élevée par rapport à celle d'un métal ( $\approx 20 \Omega \cdot \text{cm}$  contre  $10,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  pour le platine par exemple). Elle permet toutefois une utilisation à faible puissance ( $\approx 100 \text{ mW}$ ).

Le poly-Si<sup>++</sup> a un coefficient thermique de résistivité faible de l'ordre de  $1,2 \cdot 10^{-03}$  [68] comparé à celui du platine qui est de l'ordre de  $3,9 \cdot 10^{-03}$ . En définitive, le poly-Si est beaucoup moins adéquat que le platine pour mesurer une températures.

Ce type de résistance présente surtout un défaut majeur lié à son niveau de dopage élevé. En effet, la résistivité du poly-Si<sup>++</sup> évolue de façon irréversible dans le temps et d'autant plus vite à haute température. Or cette dérive est néfaste pour la stabilité du capteur et entraîne une dégradation des performances de détection [69].

#### Résistance métallique en platine

Depuis quelques années, des résistances métalliques en platine sont développées pour différentes applications tels que des capteurs de températures, des micro-réacteurs ou les capteurs de gaz.

En effet, le platine est connu pour son comportement stable en température, ce qui le rend particulièrement intéressant pour réaliser une résistance chauffante alternative aux résistances chauffantes en poly-Si<sup>++</sup>.

Le platine est généralement déposé par pulvérisation cathodique ou évaporation et associé au procédé lift-off<sup>3</sup> pour le micro-structurer.

**Choix de la couche d'adhésion** Malheureusement le platine a une adhésion pauvre sur les matériaux isolants (SiN<sub>x</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>...). Dans le cadre de la réalisation de micro-réacteurs au laboratoire [70], un dépôt de platine par évaporation a fait l'objet d'une étude qui a mis en évidence deux points :

- Sur un substrat de SiO<sub>2</sub> à température ambiante, le platine n'adhère pas sans couche d'accroche.
- Sur un substrat de SiO<sub>2</sub> à 150 °C, le platine adhère sans couche d'accroche.

Ce résultat est intéressant mais, du fait que le platine est pratiquement toujours déposé par procédé lift-off et que les résines employées ne supportent pas des températures supérieures à 150 °C, il est tout de même nécessaire d'employer une couche d'accroche avant un dépôt de platine.

Selon le domaine de fonctionnement, il est possible de trouver différents matériaux. Ceux qui ont un faible point d'ébullition comme l'aluminium (658 °C) sont à exclure. Ainsi, les principaux matériaux employés sont le chrome (Cr), le titane (Ti) et le tantale (Ta) [66].

**Le chrome** est couramment utilisé en tant que couche d'accroche pour les dépôts d'or. Des études réalisées sur la stabilité en température ont montré qu'à des températures de l'ordre de 300-400 °C, le chrome diffuse fortement dans la couche d'or et s'oxyde. Il est fort probable que le comportement d'un dépôt Cr/Pt soit similaire, c'est pourquoi le chrome en tant que couche d'accroche du platine est écarté.

**Le titane** est le matériaux le plus communément utilisée pour augmenter l'adhésion de l'or et du platine. Plusieurs études tendent à dire qu'au delà de 600 °C le titane diffuse dans la couche de platine (en formant du PtTi<sub>x</sub>) d'une part et/ou s'oxyde avec la couche sur laquelle il est déposé (cas du SiO<sub>2</sub>) ou avec l'oxygène de l'atmosphère (en formant du TiO<sub>y</sub>) d'autre part. Au final, la couche d'adhésion n'existe plus générant alors une forte contrainte dans la couche de platine, ce qui peut entraîner un décollement de celle-ci. La température exacte à laquelle intervient ces phénomènes n'est pas clairement établie et se situerait dans la plage allant de 400 à 600 °C.

Pour ces raisons, ne semble pas être le matériau le plus adapté pour une application hautes températures.

---

<sup>3</sup>Dépôt de matériaux pleine plaque préparée avec un masque en résine qui une fois retiré conserve uniquement les parties désirées

**Le tantale** est un matériau qui est de plus en plus utilisé en lieu et place du titane pour assurer l'adhésion du platine. Tout comme le titane, le tantale s'oxyde pour des températures avoisinant 600 °C, cependant à la différence du titane, il ne diffuse pas massivement dans le platine (formation de  $Ta_2O_5$ ).

Ceci s'explique par le fait que le tantale diffuse plus lentement dans le platine que l' $O_2$ , l'oxydation prenant place à l'interface Ta/Pt et permettant ainsi de générer une contrainte plus faible que le titane sur la couche de platine et surtout de conserver les bonnes propriétés électriques du platine.

Au final, les propriétés d'adhésion étant équivalente pour le titane et le platine, il est préférable de choisir le matériau réagissant le moins aux températures élevées. C'est pourquoi le tantale semble être le plus indiqué pour une application hautes températures.

**Méthodes de dépôt** Ces dépôts peuvent être réalisées à l'aide de procédé PVD (évaporation ou pulvérisation cathodique) ou encore de dépôts électrolytiques dans certains cas. La méthode employée conditionne généralement les caractéristiques intrinsèques du dépôt.

Comme évoqué auparavant, la résistance chauffante conditionne l'homogénéité thermique de la couche sensible. L'élément chauffant idéal s'apparenterait à une plaque ayant une surface égale à celle de la couche sensible et qui serait isotherme. Une plaque chauffante réelle n'est pas isotherme mais reste cependant la géométrie la plus adéquate. À titre d'exemple, la forme rectangulaire est celle utilisée pour les capteurs à résistance poly-Si des sociétés Microsens et MiCS [71]. Cependant, du fait de la faible résistivité des métaux en général, cette géométrie rectangulaire n'est pas adaptée à la résistance en platine et par conséquent souvent remplacée par des formes méandrées.

## 1.4 Caractérisations métrologiques et systèmes de mesures

Après s'être intéressé aux aspects « physico-chimiques » puis aux aspects technologiques, il est nécessaire de s'intéresser aux aspects métrologiques du capteur de gaz.

Ainsi, dans un premier temps, cette section présente les paramètres caractéristiques des capteurs de gaz. Ensuite, elle rappelle les différents types de mesures couramment employées, avant d'exposer les systèmes multi-capteurs pour conclure ce chapitre.

### 1.4.1 Paramètres caractéristiques

La notion de performances d'un capteur de gaz est liée à plusieurs paramètres caractéristiques, dont certains ont été abordés précédemment. Il est d'abord utile de noter que c'est l'ensemble du système qui est considéré, et non seul l'élément sensible, car chaque élément du capteur joue un rôle plus ou moins important sur le résultat final.



En effet, en pratique les phénomènes d'adsorption et de variation de charges liés à la détection de gaz sont généralement observés par des mesures de conductance ou de résistance de la couche sensible, mesures elles mêmes dépendantes de la géométrie du capteur et du conditionnement thermique.

La « règle des 3S », fréquemment citée dans le domaine du capteur, met largement en avant trois paramètres que sont : la sensibilité, la sélectivité et la stabilité. En marge de ces trois paramètres fondamentaux, un autre paramètre est largement pris en compte : le temps de réponse.

### La sensibilité

La sensibilité est le paramètre exprimant la variation du signal de sortie du capteur en fonction de la variation du signal d'entrée. En toute rigueur elle s'exprime sous sa forme générale ainsi :  $\Delta s = S \cdot \Delta m$  (cf. § 1.1.2).

Cependant, de façon plus pratique, ce qui est généralement apprécié est en réalité une « réponse » (ou un rapport de réponse), communément apparenté par abus de langage à la sensibilité. En considérant la résistance comme valeur mesurée (il en est de même avec la conductance), la sensibilité peut être définie de plusieurs façons. Il est possible de dénombrer une dizaine de définitions dont les plus courantes sont [65, 72] :

- la variation différentielle  $R_S - R_0$ ,
- la variation relative  $\frac{R_S}{R_0}$ ,
- la variation fractionnelle  $\frac{R_S - R_0}{R_0}$ ,
- ou enfin la variation logarithmique  $\ln \frac{R_S}{R_0}$ .

$R_0$  est dans ce cas la résistance à l'air ambiant et  $R_S$  la résistance en ambiance gazeuse. La valeur de sortie est généralement de même nature que la valeur d'entrée, ainsi il est également possible de parler de gain.

La sensibilité sera principalement fonction de l'oxyde semi-conducteur et une fois encore de la température. Plus la valeur de sensibilité  $S$  est importante plus le capteur réagit, et plus il est envisageable de s'attendre à pouvoir mesurer des faibles concentrations. En revanche, le capteur peut réagir fortement, mais à plusieurs composés en même temps, ce qui introduit la notion de sensibilité croisée, ou de sélectivité.

### La sélectivité

La sélectivité est définie comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz à concentrations égales, et pour des conditions de mesures identiques. Un capteur est donc qualifié de sélectif s'il a la capacité de distinguer un gaz donné dans un mélange inconnu.

De manière générale, les oxydes semi-conducteurs souffrent intrinsèquement d'un manque de sélectivité. Cependant, dans certaines conditions de mesure il est possible de mettre en exergue des sensibilités différentes pour des gaz donnés, et donc une pseudo sélectivité en modulant la température. Ceci est détaillé dans la suite du chapitre.

## La stabilité

La stabilité juge de la fidélité du capteur, c'est-à-dire de sa capacité à donner des mesures exemptes d'erreurs accidentelles. Cela s'observe simplement par une variation de la résistance à l'air (ligne de base) engendrée par des fluctuations diverses : milieu ambiant, d'état de la surface, polarisation, température.

La stabilité fait également référence à la dérive temporelle : variation lente de la ligne de base. Cette dérive peut être irréversible. Elle introduit alors la notion de vieillissement du capteur : élément sensible et élément chauffant. Dans certains cas, le vieillissement peut être l'occasion d'apporter plus de stabilité aux capteurs. C'est notamment le cas de certains capteurs industriels. Cette dérive, si elle est prédictible et donc modélisable, peut être compensée.

En outre, un capteur stable est par définition réversible. Il faut entendre par réversible, la capacité du matériau à revenir à son état initial en l'absence d'excitation gazeuse. Lorsque cela n'est plus le cas, cela signifie que le capteur est « empoisonné », donc qu'il fournit des mesures inexploitable (non reproductibles).

Ce paramètre doit être considéré avec attention, pour éviter d'entacher d'erreurs les mesures. La température est le principal facteur jouant sur la stabilité.

## Temps de réponse

Le temps de réponse est le temps nécessaire pour que la valeur de sortie du capteur soit plus ou moins stable lorsque les conditions de mesures varient brutalement d'un état à un autre. Rigoureusement, le temps de réponse  $t_r$  est mesuré lorsque la valeur de sortie est égale à 5% près de la valeur finale. Parfois, c'est le temps de montée  $t_m$  mesuré entre 10% et 90% de la valeur stabilisée, qui est considéré. Dans le cas des capteurs de gaz, le temps de réponse dépend essentiellement :

- Du type de capteur employé et donc de la plate-forme chauffante (cinétique thermique),
- de l'élément sensible considéré (cinétique des réactions d'adsorptions chimiques mises en jeu),
- de la présence ou non de filtre.

De manière générale, il est possible d'affirmer que les capteurs à base de couches minces et de technologies intégrées, présentent les temps de réponse les plus courts (5ms [73],...). Il est à noter qu'il est souvent délicat d'estimer ce temps avec précision sans prendre en compte celui du banc de caractérisations, qui peut être soit plus petit, soit équivalent, soit bien plus important en fonction des conditions de mesure.

Ces principales caractéristiques servent de référence à toute étude ayant pour but la caractérisation d'un capteur de gaz. Elles permettent de mieux évaluer les paramètres d'influence et les paramètres interférants liés aux dispositifs de détection. Les industriels mettent en avant, entre autres, ces paramètres pour vanter les mérites de leurs produits [71, 74, 75, Synkera, FIS Inc., Microsens]... Ainsi, généralement un capteur présentant à la fois tous ces paramètres caractéristiques est considéré comme performant.

## 1.4.2 Rappel sur les types de mesures

### Réponse statique en mode isotherme

La réponse statique est largement employée. L'élément sensible chauffé à température constante, est utilisé pour mesurer comparativement la résistance à l'air et en présence de gaz. Ceci est utile notamment pour caractériser la stabilité et la sensibilité.

À partir de la sensibilité de différents gaz (obtenue dans les mêmes conditions), il est possible de pré-juger des qualités d'un matériau en terme de sélectivité par comparaison de ces sensibilités dites croisées. En outre ce type de réponse permet également d'estimer le temps de réponse du dispositif à une évolution de concentration gazeuse.

### Réponse dynamique par modulation thermique

La sensibilité est fonction de la température de fonctionnement (cf. § 1.2.4). Lors de la mesure d'une réponse statique en mode isotherme, la sensibilité est donc généralement optimum pour un seul gaz. Ceci limite l'information liée à la sélectivité. De ce constat, découle l'utilité d'utiliser un conditionnement dynamique par une modulation thermique. Celle-ci peut-être de forme triangulaire, rectangulaire, sinusoïdale... (cf. exemple fig. 1.22) [76].

Ainsi le temps de mesure se trouve fortement réduit, et la sélectivité à partir du capteur peut se trouver améliorée.

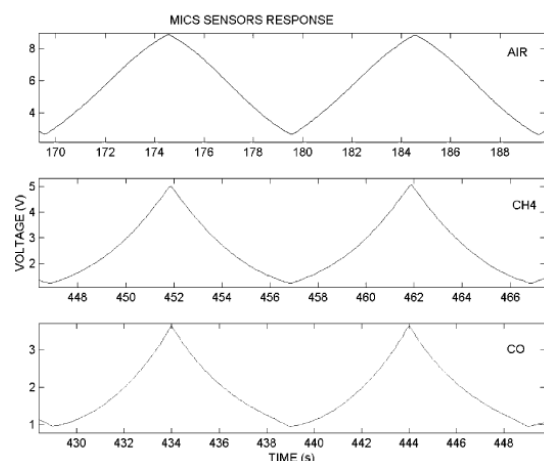


FIG. 1.22 – Réponse transitoire d'un capteur  $\text{SnO}_2$  à un échelon de température [77].

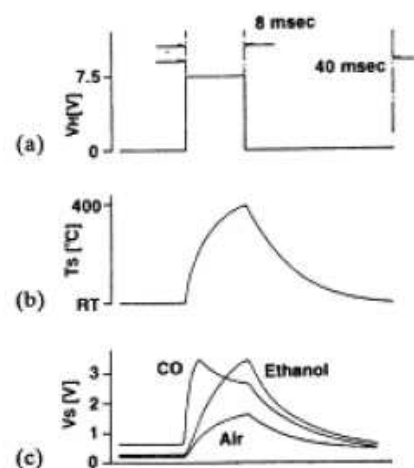


FIG. 1.23 – Réponse transitoire d'un capteur  $\text{SnO}_2$  à un échelon de température [77].

### Réponse en mode thermique pulsée (réponse transitoire)

La réponse transitoire consiste à mesurer sur une courte durée (inférieure à la seconde [65, p. 98]) la réponse de la couche sensible à un échelon de température. Dans ce cas, ce sont les cinétiques réactionnelles, notamment d'adsorptions, qui sont observées. Un échelon permet alors de distinguer des réponses différentes selon le gaz en présence. Ceci est illustré par l'exemple de la figure 1.23, avec un seul capteur de  $\text{SnO}_2$  soumis à un échelon de température soit en présence d'air, soit de CO ou encore d'éthanol [77]. Le temps de mesure est encore réduit par rapport à la réponse dynamique. Il est également possible de travailler avec une suite d'échelons de température. Ceci a pour objectif de rechercher la température optimale de fonctionnement et d'obtenir une sélectivité partielle pour un gaz associé à une température [65].

### Réponse par analyse du bruit d'adsorption

Ce type de mesure appliqué aux capteurs est assez récent [21]. Cela consiste à étudier le bruit d'adsorption-désorption généré par les capteurs en présence de gaz. Ce travail est à la fois théorique et expérimental.

Gomri *et al.* ont notamment développé des modèles basés sur les théories d'adsorption et de désorption de Langmuir et de Wolkeinstein. Ils ont aussi effectué des mesures sur des micro-capteurs à base de  $\text{SnO}_2$ . Les paramètres intervenants sur la densité spectrale de puissance (DSP) lors de la variation de résistance du capteur sont propres aux gaz détectés, dès lors ceci constitue une signature spécifique (cf. fig. 1.24). L'avantage principal de cette méthode est une sélectivité accrue. En revanche, la mesure et le traitement demeure lourd à mettre œuvre : il est nécessaire de disposer d'une enceinte de mesure éliminant tout bruit extérieur couplé à un analyseur de bruit, matériel qui reste peu portable.

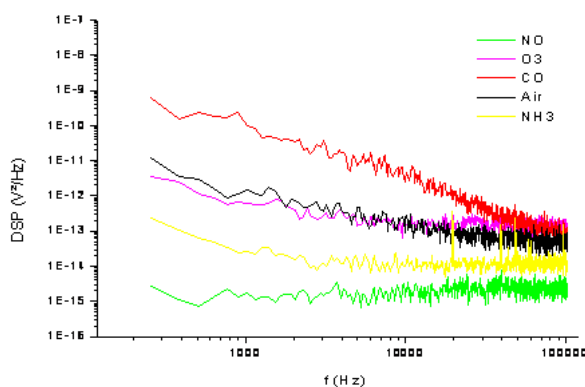


FIG. 1.24 – Exemple de densité spectrale de puissance de bruit (DSP) mesurée avec un pont de quatre capteurs  $\text{SnO}_2$  sous cinq gaz (100 ppm) [21].

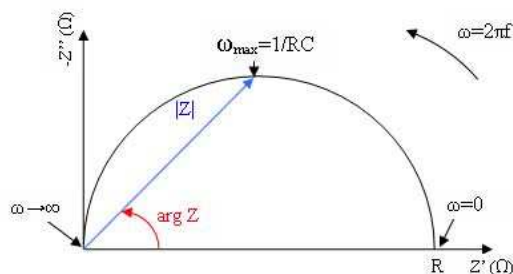


FIG. 1.25 – Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle.

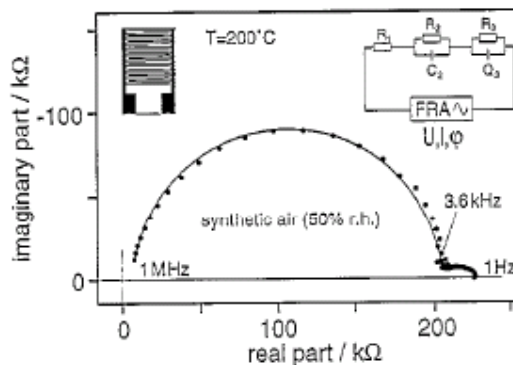


FIG. 1.26 – Exemple de spectroscopie d'impédance pour différents gaz.

### Spectroscopie d'impédance (mesure en AC)

Largement employé en électrochimie des liquides, ce type de mesure est un peu en marge des mesures citées plus haut : celle-ci n'est en effet pas utilisée pour réaliser de la détection à proprement parler. La spectroscopie d'impédance est principalement employée pour modéliser la partie sensible du capteur, en établissant la contribution de chaque élément (électrodes, grains, joints de grains et éventuellement les ajouts métalliques à la surface du capteur pour modifier sa sensibilité) en fonction des gaz.

L'élément sensible est soumis à une excitation électrique (généralement une tension alternative sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable  $U(\omega) = U_0 \cdot \exp(i\omega t)$ ). Ceci engendre une réponse déphasée (en l'occurrence un courant  $I(\omega) = I_0 \cdot \exp(i\omega t + \phi)$ ) qui représente la réponse. L'impédance correspondante  $Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}$  est alors représentée graphiquement. La représentation de Nyquist (partie réelle en abscisse et imaginaire en ordonnée) est largement employée (cf. fig. 1.25). Elle permet de séparer visuellement, et avec facilité, les contributions électriques (cf. fig. 1.26). Il est ensuite possible d'établir un modèle électrique équivalent au comportement du capteur, les différentes contributions reproduisant le même comportement que les différents constituants du capteur.

### 1.4.3 Système multi-capteur, nez électronique

Le principal défaut des capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs, c'est-à-dire le manque de sélectivité, est connu. Une première approche pour pallier ce problème repose sur l'amélioration des performances de l'élément sensible (cf. § 1.2.6).

De plus, il faut être conscient que certains capteurs ne seront jamais assez sensibles à certains gaz, dans un environnement gazeux donné. Et pour ce qui a trait à la sensibilité, peu de solutions existent. De ce fait, une approche consiste à considérer un système plus complet, c'est-à-dire composé de plusieurs capteurs.

Un système multi-capteur en soi n'apporte rien de plus si les couches sensibles restent identiques et si il n'est pas associé à un traitement de l'information adéquat, afin de



FIG. 1.27 – Analogie du fonctionnement du nez électronique et du nez humain.

reconnaître des odeurs ou gaz pouvant être complexes. Cet ensemble fait référence à la désignation de nez électronique, terme apparu pour la première fois dans les années 1980 [78].

### Principe

Une fois encore, l'homme copie la nature. En effet, sur le principe, le nez électronique imite le fonctionnement du système olfactif humain. Ceci peut être détaillé assez simplement. Le processus de reconnaissance d'odeur se décompose en trois étapes résumées sur la figure 1.27 [79].

Dans un premier temps, des molécules (odeurs ou gaz) sont captées (nez/matrice de capteurs) : c'est l'acquisition. Ensuite les données sont analysées (bulbe olfactif/analyse logiciel) : c'est le traitement. Enfin les données traitées sont soumises à comparaison pour aboutir ou non à la reconnaissance d'une empreinte (cortex olfactif/reconnaissance de forme) : c'est l'étape de décision.

La première et la dernière étape conditionnent particulièrement les performances du système. Plus l'acquisition sera riche en informations (c'est-à-dire que les capteurs de la matrice donneront des informations différentes), plus l'étape de décision sera apte à reconnaître une empreinte et plus le système sera efficace.

C'est entre autre pour cela que les performances du nez électronique et du nez humain sont à l'heure actuelle incomparables. En effet, le nez humain est à même de distinguer un nombre important de gaz et d'odeurs (milliers) avec une sensibilité pouvant être inférieure au ppb. Même si la comparaison et la quantification du nez humain sont relatives à une certaine subjectivité, elles restent largement inégalées par les systèmes électroniques. C'est pourquoi la désignation « nez électronique » est quelque peu abusive.

Il existe cependant quelques gaz indétectables par le nez humain, le monoxyde de carbone (CO) étant le meilleur exemple. En outre, plusieurs facteurs physiologiques ou pathologiques modifient la perception olfactive : par exemple à partir d'une certaine durée d'exposition à un gaz ou une odeur, la sensibilité du nez humain s'estompe (ce qui peut se transformer en avantage dans certains cas pour l'Homme) [80]. C'est en ce sens que le nez électronique a un rôle important à jouer dans des domaines d'applications variés notamment lorsque les gaz à détecter sont nocifs et/ou inodores.

## Matrice de capteurs

Les matrices de capteurs actuellement utilisées peuvent être classées en deux groupes que sont [81] :

- *Les matrices mono classes*, composées de capteurs de gaz de même nature (semi-conducteur, ondes acoustiques, polymères...),
- *les matrices hybrides*, composées de capteurs de natures différentes (association de capteurs électrochimiques, semi-conducteur, ondes acoustiques, infrarouges...), souvent utilisées pour des nez électroniques commerciaux (ex. MOSES II [82]...).

Les matrices de capteurs hybrides ont un spectre de détection bien plus étendu, mais requièrent des dispositifs de mesures plus lourds et plus encombrants que les matrices mono classes. Ces dernières sont les plus employées dans la logique du bas coût et de la portabilité. Il est possible de distinguer deux sortes de matrices mono classes :

- Les matrices constituées de *mono-capteurs intégrés*, commerciaux le plus souvent, notamment ceux de la société Figaro Engineering Inc. [83–85] (cf. fig. 1.28).
- Les matrices *multi-capteurs intégrés*, qui font souvent l'objet d'études de recherche en laboratoire [55, 86].

## Analyse multivariable

La matrice de capteurs permet d'obtenir un ensemble de données facilement mesurables (variable X). L'objectif est d'évaluer à partir de ces données un ensemble de variables Y, fournissant en l'occurrence des informations sur les types de gaz, les concentrations... Pour étudier simultanément plusieurs variables dépendantes il est nécessaire d'utiliser une méthode analytique adéquate : l'analyse multivariable, qui est assimilée à une reconnaissance de forme au sens large.

La méthodologie de l'analyse multivariable peut se décomposer en deux étapes, l'apprentissage et la prédiction, telle la description de la figure 1.29.

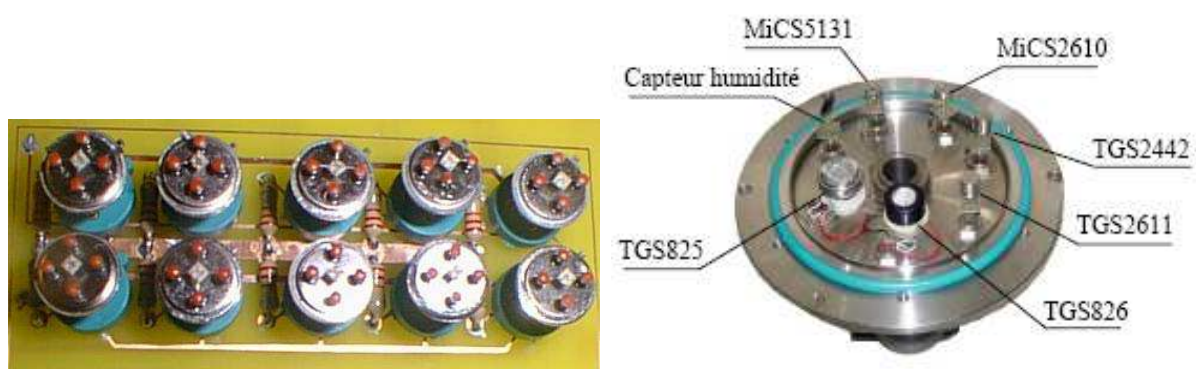


FIG. 1.28 – Deux exemples de matrice de capteurs à base de TGS [81, 87].

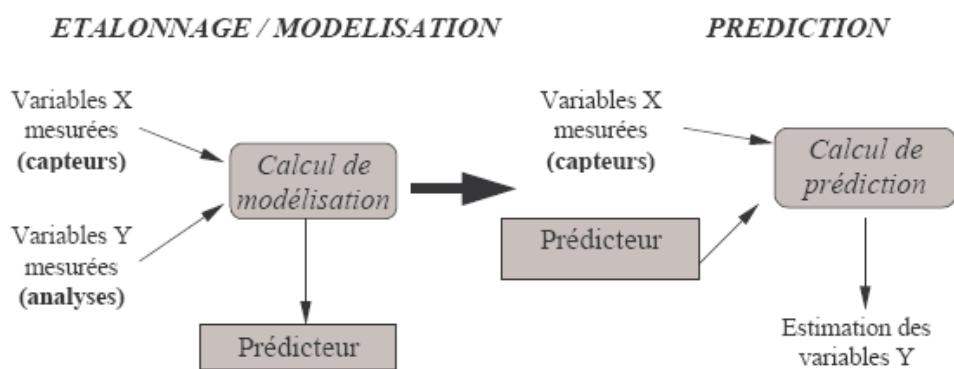
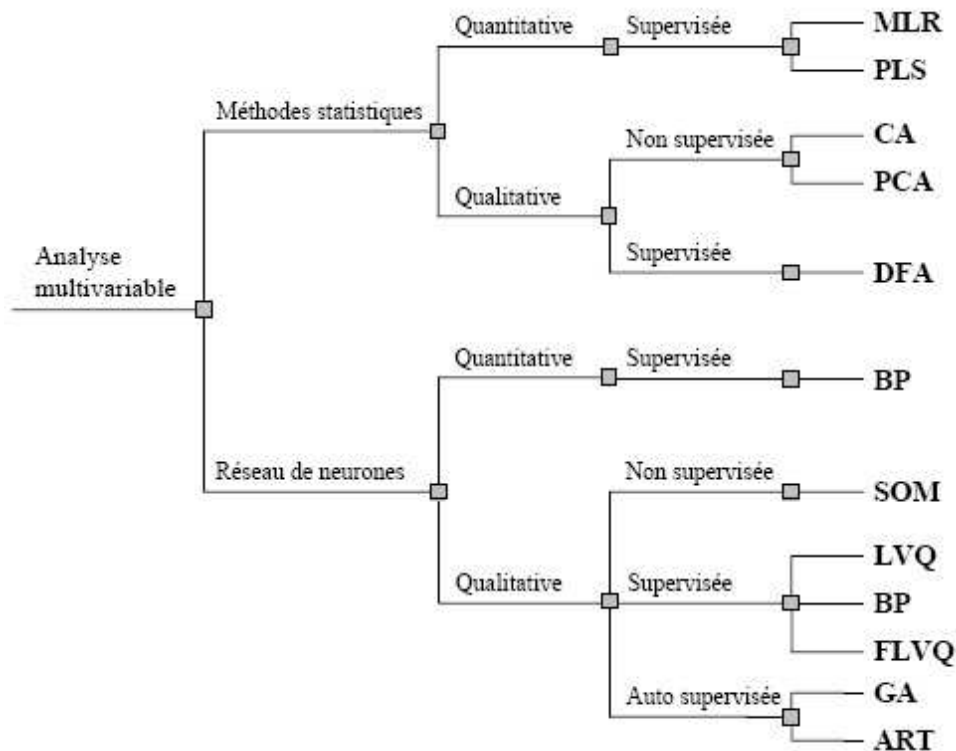


FIG. 1.29 – Méthodologie de l'analyse multivariable.





*MLR : Régression linéaire multiple ; PLS : Régression par moindres carrés partielles ; CA : Analyse des clusters ; PCA : Analyse en composantes principales ; DFA : Analyse fonctionnelle discriminante ; BP : Rétropropagation ; SOM : Cartes auto-organisatrices ; LVQ : Quantification vectorielle ; FLVQ : Quantification vectorielle floues ; GA : Algorithmes génériques ; ART : Théorie de résonance adaptée*

FIG. 1.30 – Principales techniques d'analyses multivariées.

L'analyse multivariée est basée sur une méthode mathématique, soit de type statistique, soit de type réseau de neurones. Ainsi Gardner et Bartlett [72] ont classifié les principales techniques de traitement multivariées (cf. fig. 1.30).

Les méthodes statistiques, selon qu'elles soient ou non « supervisées », permettent ou non la prédiction. Lorsque l'apprentissage est non supervisé, l'analyse n'aboutit pas à un modèle de prédiction mais seulement à une classification. Il s'agit d'obtenir, à partir d'un ensemble de données de grandes dimensions, des classes homogènes selon des critères de ressemblances inconnus (résultats de classification visuels le plus souvent). À contrario, lorsque l'apprentissage est supervisé, c'est-à-dire que certaines dépendances connues entre les variables de sorties et d'entrées sont considérées, des échantillons d'étalonnage  $X$  vont permettre d'obtenir une fonction :

$$Y = F(X) \quad (1.17)$$

Les réseaux de neurones ont pour rôle la prédiction. Ils sont généralement supervisés, et lorsque cela n'est pas le cas, la structure s'auto-organise pour aboutir à une prédiction.

En outre, les données avant analyse peuvent être pré-traitées par commodité ou nécessité. En effet, les variables X et Y ne sont pas obligatoirement du même ordre de grandeur. Classiquement, les variables peuvent alors être transformées suivant une :

- Standardisation (centrage et réduction).
- Normalisation.
- Linéarisation.
- Pondération.

Il est également possible d'utiliser les résultats d'analyse statistique comme variables d'entrées d'un réseau de neurones.

Parmi les analyses multivariées, la méthode PCA et le réseau de neurones adoptant une structure perceptron sont les plus communément employés dans le domaine des capteurs de gaz. Il est donc intéressant de s'attarder sur ces deux méthodes susceptibles d'être utilisées pour la suite des travaux.

### Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (PCA) est une méthode non supervisée, basée sur l'analyse factorielle. Cette méthode est utilisée pour réduire un jeu de données multidimensionnelles (matrice de données) de grande taille, en une taille plus petite tout en perdant le moins d'informations possible. En d'autres termes, elle a pour but de dégager l'essentiel de l'information recueillie. Elle permet de détecter des ressemblances entre les individus ou des relations entre les variables. De façon plus précise elle permet de :

- *Classifier des groupes de gaz ou des groupes de concentrations d'un même gaz* par regroupement des données présentant des similitudes. Cela consiste à projeter les individus (ou observations) sur les plans principaux (cf. fig. 1.31 [88]),
- *évaluer la pertinence (ou contribution) de chaque capteur d'une matrice* par projection des variables sur les plans principaux. La position de chaque capteur par rapport au cercle de corrélation présente sa contribution à la classification (cf. fig. 1.32 [81]),
- *détecter les points aberrants* : les aberrations sont projetées sur les plans principaux, et l'analyse des points de chaque individu dans cet espace permet de déceler les anomalies (points non regroupés)
- *pré-traiter les données* : l'analyse PCA peut être utilisée comme une étape préliminaire. Les coordonnées des composantes principales sont utilisées comme données en entrée d'une analyse par réseaux de neurones [89].

### Réseau de neurones artificiel

Les réseaux de neurones (ANN) sont considérés comme un algorithme d'analyse multivariée. C'est en réalité une méthode universelle, utilisée dans de nombreux domaines,

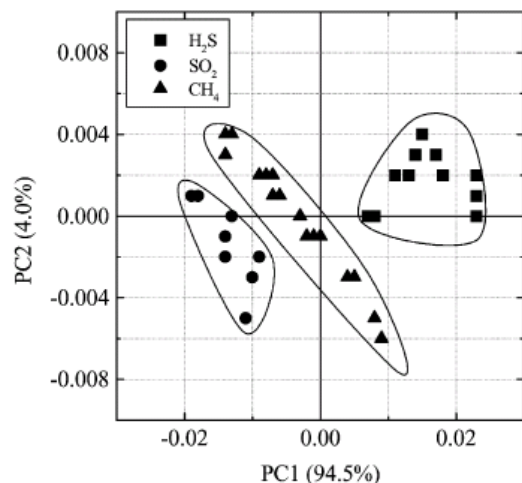


FIG. 1.31 – Exemple de classification de trois gaz.

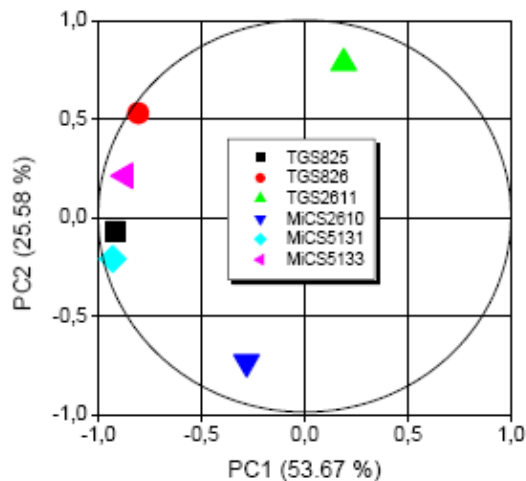


FIG. 1.32 – Pertinence de chaque capteur d'une matrice.

dans la mesure où il n'est plus nécessaire de faire l'hypothèse mathématique initiale. Seule la structure du réseau peut changer.

Un neurone est une fonction algébrique, paramétrée et à valeurs bornées. Un réseau de neurones est constitué de plusieurs neurones (ou cellules), connectés entre eux par des liaisons synaptiques affectées d'un poids (ou coefficients synaptiques). Ces liaisons permettent à chaque neurone de recevoir ou d'envoyer des signaux en provenance d'autres neurones du réseau. Les neurones peuvent être regroupés par couches. La structure la plus utilisée dans le domaine des capteurs chimiques est le perceptron multi-couches (MLP). L'exemple de la figure 1.33 illustre la structure d'un réseau MLP composé de trois couches.

Ainsi :

- *La première couche, appelée couche d'entrée, reçoit les données d'entrée.* Elle contient autant de neurones qu'il y a de nombre de variables, c'est-à-dire de capteurs dans la matrice.
- *La seconde couche est appelée couche cachée.* Le nombre de neurones de cette couche est ajusté selon la complexité du problème à modéliser.
- *La dernière couche est la couche de sortie.* Elle fournit les variables de sortie. Le nombre de neurones de cette couche est égal au nombre de variables de sortie (ex : nombre de gaz à identifier, valeur des concentrations...).

## Synthèse

À l'issue de ce chapitre, la plupart des aspects des capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs a été passée en revue.

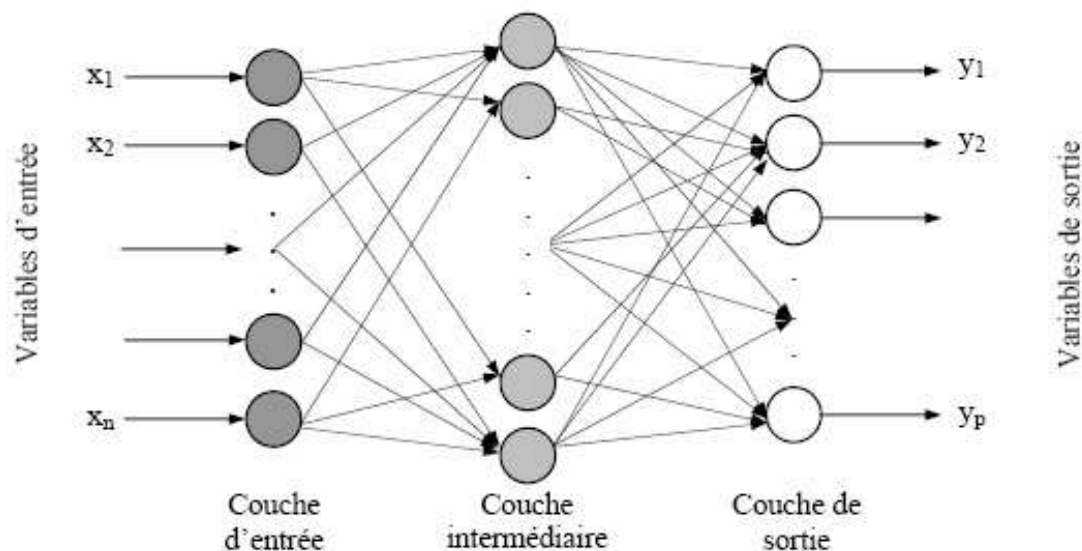


FIG. 1.33 – Structure d'un réseau perceptron composée de trois couches.

En premier lieu, l'aspect théorique lié aux oxydes semi-conducteurs a été abordé. En traitant les phénomènes physique et chimique qui entrent en jeu, cet aspect a mis en évidence le fait que la physique du semi-conducteur ne suffit pas à décrire les mécanismes de détection de gaz. Ainsi cela donne un aperçu de la complexité à mettre en œuvre des modélisations exploitables et pouvant être mises en relation avec l'expérience. La détection d'espèces gazeuses peut-être réalisée par différents matériaux, cependant ces derniers présentent tous le défaut d'avoir une faible sélectivité. Des méthodes « physiques » pour accroître cette sélectivité existent, mais celles communément mises en œuvre n'ont pas pour autant permis de dégager une solution simple et efficace.

En second lieu, la technologie de fabrication des capteurs de gaz associée au matériau sensible a été détaillée. La réalisation d'un capteur de gaz intégré a été présenté plus en détail, mettant en avant deux éléments critiques : la membrane et l'élément chauffant. Les techniques de fabrication et les matériaux utilisés pour la réalisation de membrane offrent nombres de solutions qui semblent le plus souvent imposées par le matériel à disposition. En ce qui concerne l'élément chauffant, deux matériaux sont employées de façon récurrente : il s'agit du poly-Si dopé et du platine. Si la compatibilité des procédés peut imposer le choix du matériau, de part sa meilleur stabilité et sa linéarité en température, le platine apparaît comme le meilleur matériau à ce jour. Cependant une mise au point spécifique du dépôt s'avère souvent nécessaire.

En dernier lieu, ce chapitre s'est attaché à rappeler les aspects métrologiques et expliciter les notions liées au nez électronique. Ceci rend compte du fait que la mise au point d'un nez électronique semble assez simple sur le principe, mais qu'elle demeure beaucoup plus complexe d'un point de vue pratique : la matrice de capteurs doit être dimensionnée justement, et le traitement des données mesurées adapté en fonction du besoin.

Dans le cadre du travail rapporté dans ce manuscrit, seules deux méthodes d'analyse multivariées ont été abordées. L'analyse PCA semble donc adéquate pour évaluer les capacités d'un système peu ou pas connu (lorsque les paramètres externes sont connus), en déterminant visuellement les concentrations à un gaz donné ou le caractère sélectif ou pas d'un système. Pour réaliser de la prédiction, c'est-à-dire établir des résultats sur les gaz en présence sans connaître le milieu, il est alors nécessaire de recourir à des méthodes supervisées. L'analyse par réseaux de neurones est plus fréquemment utilisée pour ce faire, mais reste plus complexe à mettre en œuvre.

Les travaux présentés dans la suite s'appuient ainsi sur cette base.

## Conception d'une « nouvelle génération » de micro-capteurs de gaz

Le premier chapitre a permis de passer en revue les différents aspects se rapportant aux capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs. Ce second chapitre situe tout d'abord le cadre de travail et énonce les différents objectifs de cette thèse. Il présente ensuite la conception d'une nouvelle génération de micro-capteur de gaz - gardant le même principe que les micro-capteurs actuels mais utilisant de nouveaux matériaux afin de réaliser une plateforme robuste et stable pour atteindre des températures de fonctionnement de l'ordre de 600 °C. Quelques notions liées à l'approche numérique par méthodes des éléments finis sont rappelées. Puis les considérations nécessaires à une étude électro-thermique sont exposées, avant de détailler une étude sur différentes géométries d'éléments chauffants.

### 2.1 Cadre de l'étude

L'objectif général de réaliser un nez électronique passe par la conception de micro-capteurs de gaz dits de « nouvelle génération », en opposition aux filières classiques. Il faut donc entendre par ce terme « dispositif intégré sur silicium utilisant une résistance chauffante métallique », ce qui n'est encore pas (ou très peu) utilisé dans l'industrie. Ce choix se justifie doublement. Les capteurs à résistance poly-silicium dopé sont des dispositifs parfaitement fonctionnels ayant une très bonne homogénéité en température sur la surface active. Malheureusement, cette technologie souffre de dérives dégradant les performances de détection. Compte tenu des éléments évoqués à la section 1.3, il apparaît donc nécessaire d'utiliser un autre matériau pour s'affranchir de ce défaut.

En outre, la réalisation d'un nez électronique implique l'intégration de différentes couches sensibles. Ainsi, dans le cadre du projet, l'intégration de couches sensibles épaisses déposées par sérigraphies a été considérée comme une éventualité. Or ceci conditionne alors le dispositif à atteindre des températures de l'ordre de 600-650 °C pour des raisons technologiques (cf. § 3.3.2). Ceci n'est pas envisageable avec des capteurs poly-silicium.

Le procédé général de fabrication d'un micro-capteur est connu et détaillé plus loin au chapitre 3. L'étape de conception consiste donc à mettre au point la plate-forme chauffante de laquelle se dégage deux aspects en particulier, comme évoqué au paragraphe 1.3.2 : l'aspect mécanique et l'aspect thermique. D'une part, la membrane doit supporter les éléments de chauffage et de détection. D'autre part, le système complet doit fournir une quantité de chaleur maximale pour une puissance minimale, tout en assurant la meilleure répartition thermique possible pour l'élément sensible de détection.

Il est possible de trouver des éléments d'études thermiques [90] et mécanique [91] pour des dispositifs utilisant les films minces telle la membrane. En revanche, il existe un manque réel de connaissances à propos du couplage de ces deux aspects. Des dispositifs à membranes ont déjà été réalisés et éprouvés par le LAAS. De ce fait, nous avons choisi de nous baser sur ce savoir-faire technologique, et donc de ne pas nous attacher à l'aspect mécanique (du point de vue théorique) dans le cadre des travaux de cette thèse.

L'étude menée est une analyse numérique qui finalement porte spécifiquement sur l'élément chauffant. Elle se limite purement au domaine électro-thermique dans le but d'optimiser la géométrie de la plate-forme de manière à assurer un bon transfert thermique avec une répartition la plus homogène possible au niveau de la couche sensible.

Les principaux objectifs des travaux considérés ici ont été initialement déclinés ainsi :

- Concevoir un micro-capteur de nouvelle génération.
- Réaliser technologiquement le dispositif.
- Évoluer vers une structure multi-capteur intégrant différentes couches sensibles.
- Caractériser les performances des composants fabriqués.
- Effectuer une première évaluation des capacités de détection des micro-capteurs en milieu gazeux plus ou moins complexes.

La démarche présentée n'est pas exclusive, nombres de principes étant inspirés de la littérature. Certains résultats ne sont donc pas toujours en soi novateurs, néanmoins ils n'en sont pas moins nécessaires à l'établissement d'une base de travail pour atteindre des performances bien supérieures à celles connues sur le marché des capteurs de gaz.

## 2.2 Approche et rappels

La simulation numérique est devenue un outil essentiel dans le domaine de la R&D. Les logiciels du marché sont capables de simuler à peu près tous les phénomènes physiques, et ceci tant au niveau d'un composant ou d'une pièce, que d'un système complet. Ces outils apportent notamment une diminution du nombre de prototypes à fabriquer, du nombre de tests à effectuer et engendrent donc des gains de temps et d'argent significatifs.

L'étude de conception s'appuie sur des simulations basées sur la méthode des éléments finis (FEM) : cela consiste à résoudre un problème discrétisé par résolution d'équations aux dérivées partielles décrivant le comportement d'un système physique [92]. Le système à étudier est donc discrétisé tel l'exemple simpliste de la figure 2.1. La discrétisation est plus particulièrement une modélisation des surfaces (ou des volumes) par des éléments de base. Un élément est défini par un nombre de noeuds variable selon sa géométrie (par exemple un élément triangulaire 2D aura ainsi trois noeuds), et des degrés de liberté (grandeurs physiques) auxquels sont associés des équations algébriques décrivant une réponse physique à un chargement de paramètres donnés (conditions aux limites). Les éléments sont liés entre-eux par les noeuds, chaque noeud devant être à l'équilibre. La réponse de chaque élément constituant le modèle donne ainsi la réponse totale du système.

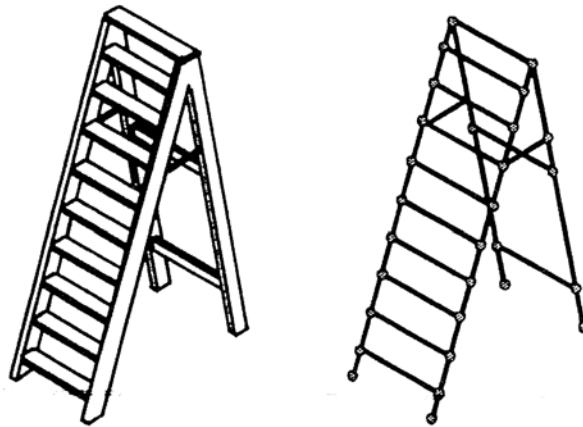


FIG. 2.1 – Exemple simple de discrétisation.

Nombres d'outils multi-physiques (ou généralistes) existent parmi lesquels sont notamment disponibles au laboratoire les logiciels ConventorWare, ANSYS Multiphysics et COMSOL Multiphysics depuis peu. ANSYS est relativement bien maîtrisé au laboratoire, mais surtout il présente une bibliothèque d'éléments très étendue et aboutie. De plus, dans l'hypothèse d'une étude complémentaire de type thermo-mécanique à l'avenir, ce logiciel semble mieux adapté.

En effet, à ce jour ANSYS reste une référence dans le domaine de la simulation physique couplée (électro-thermique et surtout thermo-mécanique) de micro-systèmes. C'est la raison pour laquelle notre choix s'est porté sur ce logiciel.

En outre, COMSOL Multiphysics, en cours de prise en main au LAAS comme au L2MP, séduit par sa flexibilité, sa prise en main « facile » et surtout par son prix bien plus attractif qu'ANSYS. Nous manquons encore de recul pour pouvoir scientifiquement comparer le deux.



### 2.2.1 Présentation du modèle général

La structure globale du modèle (modèle 0) s'apparente à celle décrite au paragraphe 1.3.2, mais s'avère quelque peu simplifiée et donc incomplète. Elle est ainsi constituée d'un substrat en Si ( $e=400 \mu\text{m}$ ), d'une membrane bi-couche en  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  ( $e=0,8/0,6 \mu\text{m}$ ) développée au LAAS (cf. chapitre 3), de la résistance chauffante en poly-Si fortement dopée et des contacts électriques en platine. Les plots de contact ne sont pas modélisés. En effet, du fait que ceux-ci soit positionnés au niveau du substrat, leurs influences sont à priori négligeables sur le comportement thermique (cf. fig. 2.2).

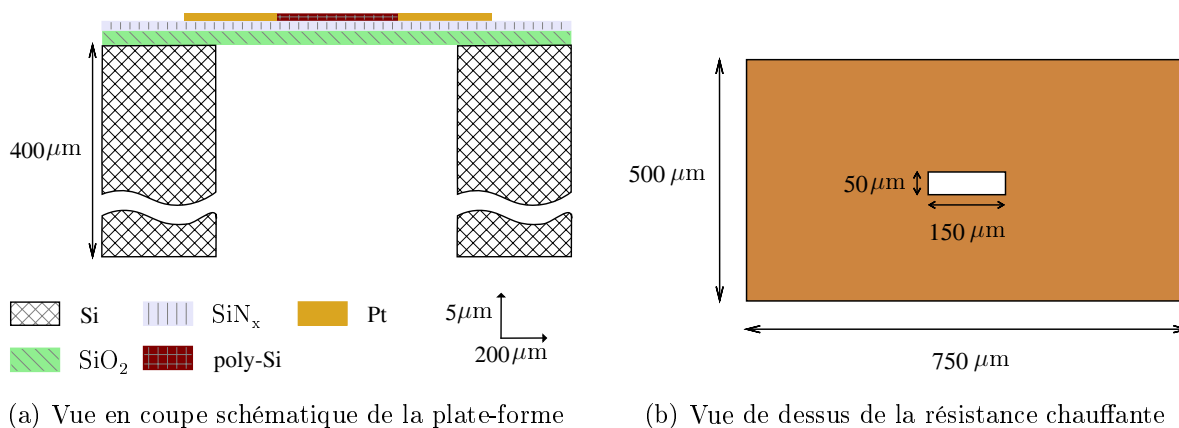


FIG. 2.2 – Modèle simplifié d'un micro-capteur poly-silicium.

Pour approcher le capteur réel, deux autres modèles sont considérés. Le premier (modèle 1) intègre une couche thermiquement isolante en face arrière (colle époxy servant à fixer la puce lors du montage en boîtier). Le second (modèle 2) reprend le modèle 1 et intègre en sus la couche de passivation en  $\text{SiO}_2$  de la résistance chauffante.

### 2.2.2 Rappels physiques liés à la thermique

La plate-forme du micro-capteur met en œuvre un chauffage électrique par effet joule : l'énergie électrique est transformée en énergie calorifique. Une résistance de section  $S$ , de longueur  $L$  et de résistivité  $\rho$  soumise à une différence de potentiel  $V_2 - V_1$  est parcourue par un courant électrique  $I$  qui va générer une quantité de chaleur  $q_J$  (W) telle que :

$$q_J = \frac{\rho L}{S} \times I^2 \quad (2.1)$$

Cette chaleur va être transmise suivant trois types de phénomènes [93, 94] :

- *la conduction* : échange d'énergie entre un corps en contact avec un autre corps dû à un gradient de température,
- *la convection* : échange d'énergie entre un corps et un fluide,

- *le rayonnement* : transfert d'énergie issue d'un corps ou entre deux corps par les ondes électromagnétiques.

La loi de Fourier traduit la relation existant, en chaque point d'un corps, entre le flux thermique et le gradient de température :

$$\vec{q}_{conduction} = -\kappa \overrightarrow{grad}T \quad (2.2)$$

avec  $\vec{q}$  la densité de flux de chaleur ( $\text{W.m}^{-2}$ ),  
 $\kappa$  la conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $\overrightarrow{grad}T$  le gradient de température ( $\text{K.m}^{-1}$ ).

Ainsi dans le cas d'une conduction multidimensionnelle, la densité de flux de chaleur, s'exprime :

$$\begin{aligned} \vec{q}_{conduction} &= -\kappa (\vec{u} q_x + \vec{v} q_y + \vec{w} q_z) \\ &= -\kappa \left( \vec{u} \frac{\partial T}{\partial x} + \vec{v} \frac{\partial T}{\partial y} + \vec{w} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Le flux thermique dû à la convection est donné par la loi de refroidissement de Newton :

$$q_{convection} = hA (T_s - T_f) \quad (2.4)$$

avec  $h$  le coefficient de convection ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $A$  l'aire de la surface en contact avec le milieu ambiant,  
 $T_s$  la température à la surface du corps,  
 $T_f$  la température du milieu ambiant.

La puissance thermique de rayonnement de la surface  $i$  à la surface  $j$  est dérivée de la loi de Stefan-Boltzmann. Dans le cas d'un rayonnement mutuel :

$$q_{rayonnement} = \sigma \varepsilon A_i F_{ij} (T_s^4 - T_f^4) \quad (2.5)$$

avec  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^2.\text{K}^4$ ),  
 $\varepsilon$  l'émissivité de la surface  $i$ ,  
 $F_{ij}$  le facteur de forme  $i \rightarrow j$  (surface  $j$  vue d'un point de la surface  $i$ ),  
 $T_s$  la température à la surface source,  
 $T_f$  la température de la surface en regard de la source.

A partir de ces équations fondamentales, le logiciel d'analyse va résoudre les équations aux dérivées partielles correspondantes sous forme matricielle (cf. [95]).

### 2.2.3 Rappels de méthodologie

Quel que soit le logiciel utilisé, une modélisation utilisant la méthode des éléments finis se décompose de façon assez commune en trois étapes : le pré-traitement, la résolution et enfin le post-traitement [96].

## Le pré-traitement

L'étape de pré-traitement (preprocessor) permet de modéliser la structure que l'on cherche à étudier. Cette modélisation comporte deux phases : la définition de la géométrie et le maillage. Il est possible de définir la géométrie suivant deux approches : la modélisation descendante (définition de volumes ou surfaces qui sont ensuite combinés pour obtenir la forme finale) ou la modélisation ascendante (définition de points clés à partir desquels lignes, surfaces et volumes sont construits). La seconde méthode est celle qui a été retenue pour les travaux présentés ici du fait qu'elle soit plus adaptée à la construction de géométrie complexe.

Après avoir représenté une vue en 2D (de dessus le cas échéant) de la structure à partir de points clés, le dessin est maillé avec un élément « neutre ». Cet élément neutre sert uniquement à définir le maillage initial et ne sera pas pris en compte lors de la résolution. Ensuite les volumes de la structure sont créés par extrusion<sup>1</sup> en définissant pour chacun d'eux une épaisseur et un matériau (c'est-à-dire les caractéristiques physiques associées) d'une part, et en affectant l'élément d'analyse qui convient d'autre part. Les volumes ainsi créés seront maillés suivant le maillage réalisé au niveau du dessin en 2D.

Le maillage peut-être entièrement défini manuellement, mais en présence de géométrie non régulière, il est préférable de laisser le maillage « libre » pour assurer une meilleure convergence lors de la résolution.

## La résolution

La phase de résolution (solution) consiste à définir d'une part les conditions aux limites (température, potentiel, convection...), et le choix du type (stationnaire ou transitoire) et des options d'analyse d'autre part.

Une fois ceci réalisé, la résolution mathématique peut s'effectuer.

## Le post-traitement des résultats

Cette phase (General Postproc ou TimeHist Postproc) permet la visualisation des résultats sous forme graphique ou tabulaire. Elle permet d'extraire les informations désirées et de les traiter indépendamment.

## Considérations spécifiques

En simulation, une structure est généralement décomposée en parties élémentaires suivant ses plans de symétrie, et modélisée en conséquence. La modélisation étant simplifiée, cela permet principalement de gagner en temps de calcul. Dans notre cas, la résistance chauffante n'est pas obligatoirement symétrique, c'est pourquoi la structure du micro-capteur a été intégralement modélisée en 3D. Dès lors, le choix des éléments constituant les modèles s'est résumé au seul élément SOLID69 : élément solide 3D à couplage électrothermique [95]. Il est utile de remarquer que l'approche générale employée n'a pas permis

---

<sup>1</sup>effet spécial applicable à un dessin vectoriel, par analogie à l'extrusion mécanique.

d'utiliser des éléments de types « coques » (SHELL), notamment pour la modélisation des films minces comme la membrane. . . Lorsque ces derniers sont modélisés avec un élément solide 3D, le nombre d'éléments dans l'épaisseur est restreint par le facteur de forme, et par conséquent la précision l'est aussi (voire la validité du résultat). Les éléments coques sont des éléments 2D (assimilables à des surfaces) mais auxquels il est possible d'attribuer une épaisseur ce qui permet de pallier ce problème de facteur de forme.

La modélisation exempte d'éléments coques semble être sans conséquence pour une analyse thermique, mais pourra être plus problématique pour une étude thermo-mécanique [97].

En marge de l'étude électro-thermique à proprement parler, le logiciel ANSYS fonctionne aussi bien en mode graphique qu'en ligne de commande (BATCH). Cependant le logiciel présente la particularité de ne pas autoriser l'opération « annuler la dernière action ». De plus, le mode BATCH présente l'avantage d'être plus flexible. Ainsi les simulations réalisées ont été faites à partir d'un jeu de scripts, séparant la modélisation géométrique, de la partie résolution et post-traitement.

## 2.3 Étude électro-thermique à l'aide du logiciel ANSYS

### 2.3.1 Définition des paramètres physiques

La caractérisation de matériaux dans le domaine thermique, en particulier en micro-électronique avec les facteurs de formes importants des films minces, reste assez complexe. Dès lors il est important de rappeler qu'une certaine incertitude existe quant à la justesse des valeurs utilisées. Aussi une part des valeurs est directement tirée de la littérature, une autre est le résultat de caractérisations réalisées au laboratoire, et certaines ont même été simulées à partir de données déjà acquises [98]. Les caractéristiques retenues pour la modélisation sont résumées dans le tableau 2.1.

TAB. 2.1 – Caractéristiques à 293 K des matériaux utilisés pour la modélisation.

Matériau	Masse Volumique $\rho_v$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Chaleur massique $C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique $\kappa$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Résistivité électrique $\rho$ (ohm.m)
Si	2330	702	148,0	$3,0 \cdot 10^{+08}$
SiO <sub>2</sub>	2270	1000	1,4	$1,0 \cdot 10^{+13}$
SiN <sub>x</sub>	3100	790	17,4	$1,0 \cdot 10^{+14}$
poly-Si <sup>+++</sup>	3280	700	180,0	$1,5 \cdot 10^{-05}$
Pt	21440	132	73,0	$3,4 \cdot 10^{-07}$
Époxy H70E	2000	1000	0,9	$1,0 \cdot 10^{+11}$

\* *poly-silicium fortement dopé.*

Pour cette étude, seule la résistivité électrique  $\rho$  et le coefficient de température  $\alpha$  pour les matériaux utilisés comme résistance chauffante ont fait l'objet de caractérisation. La résistivité du poly-silicium a été évaluée pleine plaque par mesure « 4 pointes », tandis que le coefficient de température a été évalué à partir d'un micro-capteur finalisé sur plaque de silicium. La résistivité du platine et son coefficient de température ont été mesurés sur un motif de test « ligne » également sur plaque de silicium (cf. annexe A). Ce motif s'apparente à une structure TLM afin d'éliminer les résistances dues aux câblages et aux contacts. Ceci a été réalisé par une mesure de résistance « 4 fils » à l'aide d'un testeur sous pointes ayant un support de plaquette thermo-régulé jusqu'à 300 °C (cf. fig. 2.3).

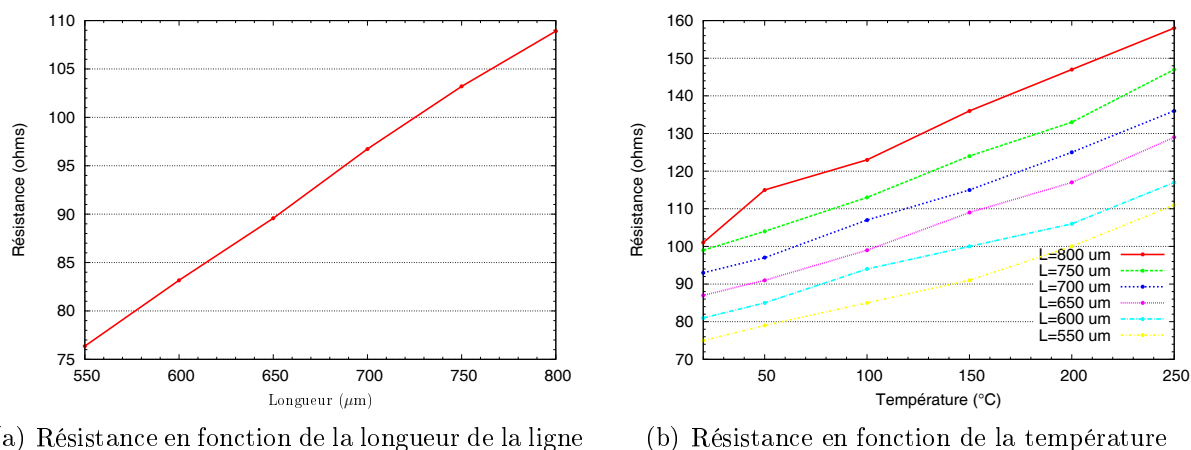


FIG. 2.3 – Caractérisations électriques sur motif de test.

Pour les deux matériaux, le comportement de la résistance en fonction de la température a été considéré linéaire sur la plage mesurée telle la définition donnée par l'équation 2.6 [99].

$$R(T) = R(T_0)(1 + \alpha\Delta T) \quad (2.6)$$

avec  $\alpha$  le coefficient thermique de résistivité en °C<sup>-1</sup>.

La température est le plus souvent exprimée en °C, ce qui importe peu finalement pour l'expression du coefficient thermique de résistivité qui traduit la même variation quelle que soit l'unité.

Les valeurs utilisées pour l'analyse numérique sont répertoriées dans le tableau 2.2, et leur domaine de validité a été extrapolé jusqu'à 650 °C. Cette hypothèse simplificatrice ne tient pas compte de la probable non-linéarité du poly-Si au dessus de 300 °C, ainsi que de son vieillissement lié au dopage et à l'oxydation à haute température. Le platine est quant à lui supposé avoir un coefficient de température linéaire pour des températures allant de -200 à 1000 °C (plage de mesures de certaines sondes à résistance de platine) [12].

TAB. 2.2 – Comparaison des caractéristiques du platine.

		Valeur théorique	Valeur expérimentale
<i>poly-Si</i>	$\rho$ (ohm.m)	–	$1,50 \cdot 10^{-05}$
	$\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$1,20 \cdot 10^{-03}$	$1,28 \cdot 10^{-03}$
<i>Pt</i>	$\rho$ (ohm.m)	$1,00 \cdot 10^{-07}$	$3,40 \cdot 10^{-07}$
	$\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$3,92 \cdot 10^{-03}$	$2,05 \cdot 10^{-03}$

En ce qui concerne le platine, il s'avère que la valeur théorique de la résistivité couramment donnée dans la littérature est 3,4 fois plus faible que la valeur expérimentale, et le coefficient de température 2 fois plus faible. En utilisant distinctement la valeur théorique et la valeur expérimentale sur la simulation d'un même modèle, il est possible d'observer des écarts dépassant les 100 °C entre les deux résultats. Une première explication justifiant une telle différence peut relever du fait de travailler en couche mince (alors que les données « théoriques » font référence à du matériau massif), ce qui modifie le comportement des matériaux. Une deuxième explication à considérer est le fait que le dépôt métallique considéré ne peut finalement pas être assimilé à du platine pur, mais un alliage avec le titane qui apporterait une contribution non négligeable (cf. section 3.2.1 pour plus de détails).

Il faut en outre remarquer qu'il aurait été judicieux de caractériser la conductivité thermique, vu que ce paramètre est lié à la résistivité électrique. La conductivité thermique étant nécessaire seulement à l'analyse transitoire, et sa caractérisation étant complexe à mettre en oeuvre, les valeurs retenues sont celles de la bibliographie.

### 2.3.2 Conditions aux limites

Une première condition est une température uniforme assignée à chaque noeud égale à la température ambiante (20 °C).

Ensuite, le dispositif est considéré comme étant posé sur un plan où la température d'équilibre entre les deux corps est également celle de l'ambiante. Cette condition n'est pas totalement juste puisque qu'elle apparente le plan à une pompe à chaleur alors qu'en réalité le dispositif a très probablement tendance à augmenter la température d'équilibre entre les deux corps.

Un potentiel haut (tension variable) et bas (0 V) est appliqué aux bornes de la résistance pour générer l'effet joule.

Enfin, une dernière considération consiste à négliger les phénomènes de rayonnement dans l'étude, et appliquer comme condition les coefficients de conduction expérimentaux donnés dans le tableau 2.3, conformément aux travaux de Rossi [100] et Astie [58].

Le rayonnement n'est pas considéré nul mais négligeable par rapport aux phénomènes de conduction et de convection.

TAB. 2.3 – Coefficients de convection.

	<b>Face avant</b> <b>(surfaces apparentes)</b>	<b>Face arrière</b> <b>(surfaces sous la membrane)</b>
<b>h</b> (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	125	62,5

Il n'a cependant pas pu être mesuré, ni même observé lorsque le dispositif était entouré de matériaux rayonnant (aluminium). De plus, l'intégration du phénomène de rayonnement dans le modèle de simulation alourdirait énormément le calcul.

Les coefficients de convection pour l'air sont très largement supérieurs aux valeurs que l'on trouve dans la littérature ( $h=10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  en convection libre, voire  $30 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  en convection forcée) ce qui les rendent discutables. Cependant, les phénomènes de convection ne sont pas toujours bien explicités, notamment lorsque les échelles en jeu considérées (micro-système) n'ont rien de comparable avec les échelles macroscopiques. Dans ce cas les informations disponibles sont empiriques. Astie a montré que la convection était moins importante sous la membrane de part le volume d'air restreint et que les valeurs retenues donnaient des résultats simulés en adéquation avec les résultats expérimentaux.

L'utilisation de la convection impose au logiciel une méthode de résolution non-linéaire de type Newton-Raphson (algorithme pour trouver les zéros d'une fonction par itérations successives, permettant notamment la résolution de systèmes de  $n$  équations linéaires ou non-linéaires).

### 2.3.3 Validation du modèle considéré

Il est important de valider la méthode de modélisation et les paramètres utilisés (données physiques et conditions aux limites). Pour ce faire, les résultats de simulation sont comparés aux résultats expérimentaux d'une plate-forme à élément chauffant en poly-Si<sup>++</sup> commercialisée par MiCS. Il est notamment fait l'hypothèse suivant laquelle la structure alimentée à  $U_h \approx 3,2 \text{ V}$  permet d'atteindre des températures de l'ordre de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un temps de réponse de l'ordre de  $20 \text{ ms}$  (cf. [65, p.74]). Il ne s'agit donc pas d'obtenir des valeurs exactes, mais de vérifier les ordres de grandeur.

#### Analyse stationnaire

Un exemple de résultat de simulation est donné figure 2.5. Le profil de température suivant l'axe  $x=0$  montre que la température est proche de l'ambiante sur le substrat, ce qui illustre bien l'utilité de la membrane.

Dans un premier temps, le meilleur compromis entre temps de calcul et précision est recherché. Une des spécificités de la modélisation à éléments finis est que plus le nombre d'éléments croît (densité de maillage) plus le résultat obtenu s'approche d'une solution « juste ».

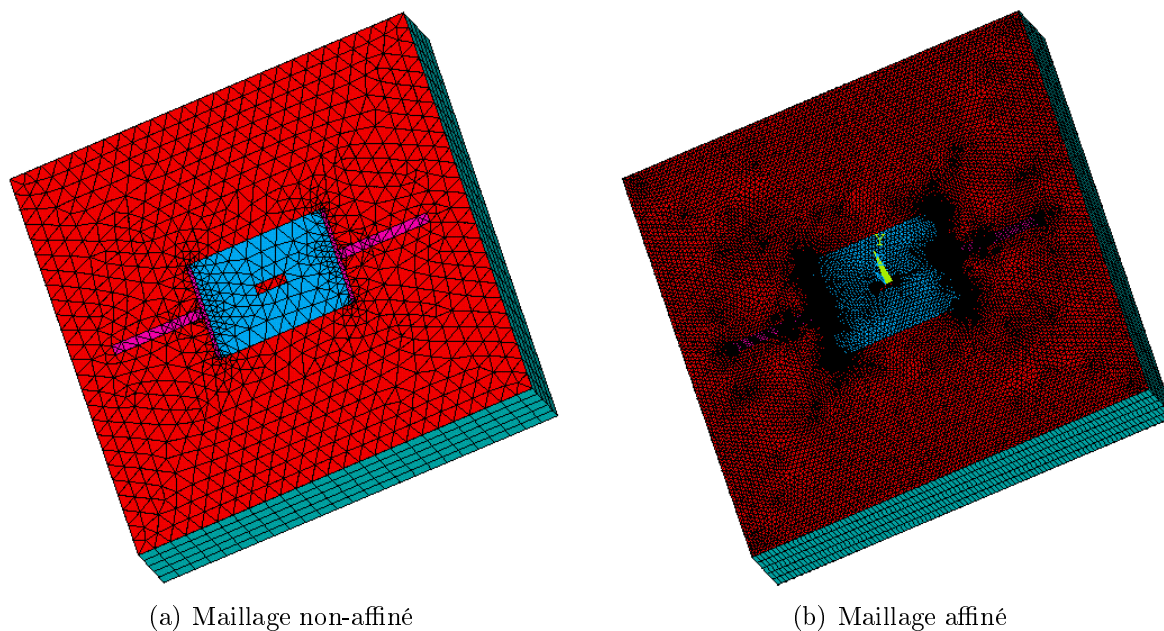
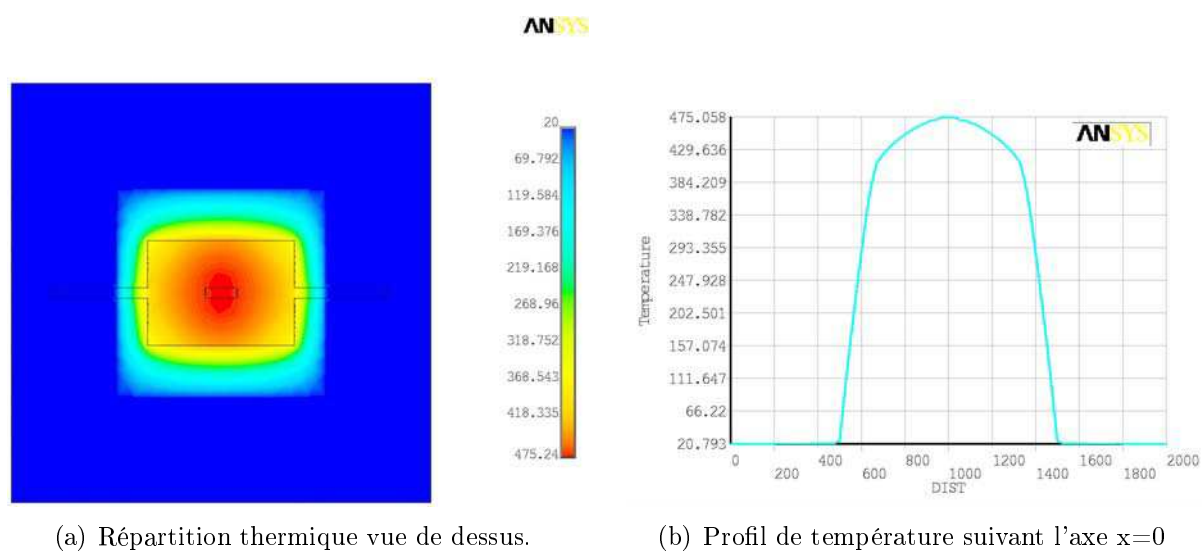


FIG. 2.4 – Exemple de maillage du modèle.

FIG. 2.5 – Exemple de simulation électro-thermique ( $U_h=3,2$  V).



Cependant le temps de calcul nécessaire augmente considérablement avec le nombre d'éléments. Le modèle initial, maillé sans affinage, comporte 17872 éléments. Le temps de calcul associé est de l'ordre de la minute<sup>2</sup>. En procédant à un affinage du maillage (fig. 2.4), le nombre d'éléments est alors multiplié par 16 et le temps de calcul aussi. La répartition de la température gagne alors en précision mais l'écart de précision sur la température maximale  $T_{\max}$  reste inférieur à 2% seulement<sup>3</sup>. Par conséquent le modèle non affiné suffit amplement pour les besoins de la simulation électro-thermique. Si la précision est jugée trop faible le maillage pourra être affiné de façon parcimonieuse le cas échéant.

Dans un second temps, les modèles améliorés pour approcher le capteur réel sont pris en considération. La température pour diverses tensions de chauffage a été simulée. Les résultats de  $T_{\max}(U)$  et de  $T_{\max}(P)$  pour les trois modèles sont donnés sur la figure 2.6 (modèle 0 : structure basique; modèle 1 : modèle 0 + couche de colle en face arrière; modèle 2 : modèle 1 + couche de passivation en face avant).

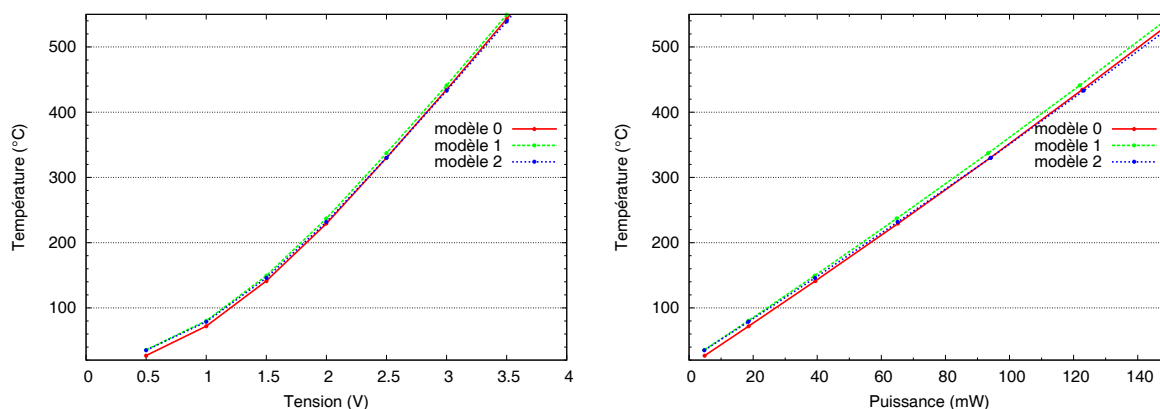


FIG. 2.6 –  $T_{\max}(U)$  et  $T_{\max}(P)$  pour différents modèles de la structure micro hot-plate à résistance poly-Si<sup>++</sup>

L'intégration de la couche de colle et de la couche de passivation semble avoir un effet mineur sur l'analyse stationnaire, puisque l'écart de précision sur  $T_{\max}$  est très faible (écart maximum de 15 °C pour  $P=150$  mW entre les différents modèles, soit 2,5% de différence). Pour une analyse stationnaire, le modèle le plus basique (modèle 0) sera donc suffisant compte tenu des différences négligeables avec les deux autres modèles plus complet.

En outre, l'épaisseur du substrat semble avoir une influence totalement négligeable (même pour une épaisseur faible de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  au lieu de 400  $\mu\text{m}$ ).

En revanche, une variation de la géométrie de la membrane entraîne des écarts de température conséquents, ce qui est normal dans la mesure où son rôle est de limiter les pertes thermiques par conduction.

<sup>2</sup>avec PC x86 Intel P4 CPU 3.2GHz; 2Go de RAM; ANSYS 10.0 sous environnement Windows XP

<sup>3</sup>Pour des géométries plus complexes cet écart peut croître jusqu'à 5%; En outre, un affinage du maillage dans l'épaisseur abouti à une conclusion similaire.

Enfin, dans le but de vérifier la validité des coefficients de convection, ceux-ci ont été considérés uniformes et égaux à une valeur moyenne de  $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . La température obtenue est alors 20% plus élevée qu'avec les simulations employant les valeurs du tableau 2.3, ce qui laisse penser que le choix initial est adapté.

### Analyse transitoire

Les micro-capteurs de gaz pouvant être utilisés en mode non continu (modulation thermique, cf. § 1.4.2; alimentation de la résistance chauffante par PWM [101]), il est intéressant de connaître le temps de réponse thermique du micro-système.

Le résultat de l'analyse transitoire de la structure est donné pour les trois modèles figure 2.7.

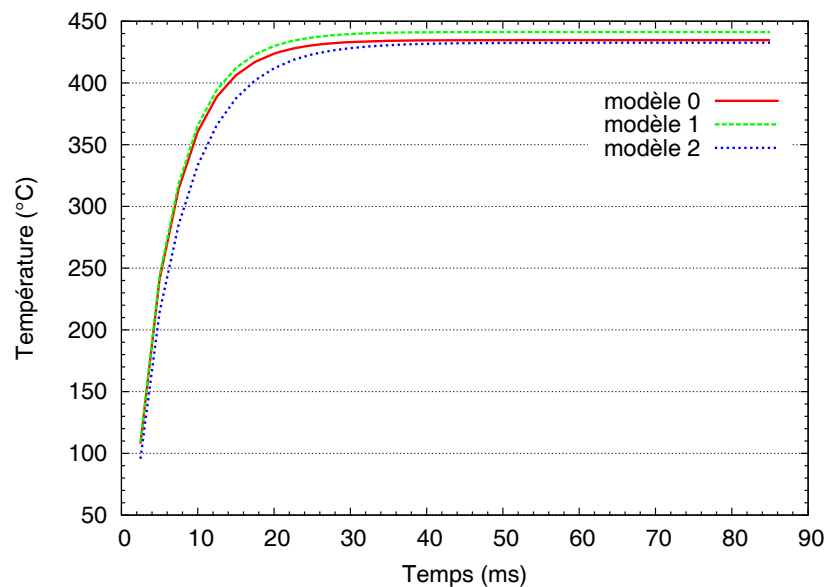


FIG. 2.7 – Temps de réponse de la structure micro hot-plate à résistance en poly-Si<sup>++</sup> pour  $U_h = 3 \text{ V}$ .

Cette analyse, réalisée pour une seule tension ( $U_h = 3 \text{ V}$ ), est l'image de la température en fonction du temps en un point de la surface supérieure (pour  $z = z_{\max}$ ), en l'occurrence au centre de la structure, là où la température est la plus élevée. Le temps de réponse obtenu est de l'ordre de 20 ms. L'adjonction de la colle époxy ne semble pas modifier le résultat, tandis que l'adjonction de la passivation influe de façon non négligeable puisqu'elle augmente le temps de réponse d'environ 15%.

Globalement, au regard du modèle considéré, ces premiers résultats de simulation sont cohérents avec ceux de la littérature, ce qui laisse penser que le modèle est valide.










## 2.4 Optimisation de la géométrie dans le cas d'une résistance chauffante en platine

Cette section expose l'étude visant à déterminer quelle géométrie de résistance en platine est la plus adaptée pour une plate-forme devant atteindre 650 °C avec une bonne homogénéité thermique et une consommation minimale.

### 2.4.1 Présentation des géométries de résistance chauffante

Les géométries modélisées comportent peu de formes arrondies. La raison principale est la difficulté à créer des formes arrondies complexes directement avec le logiciel ANSYS. En outre, le masqueur photo-lithographique utilisé lors de la réalisation de cette étude générerait difficilement des formes arrondies élémentaires, les géométries ont donc été dessinés au mieux. Le tableau 2.4 répertorie différentes géométries étudiées basées sur trois formes que sont : le méandre, l'anneau et la spirale.

TAB. 2.4 – Différentes géométries de résistances en platine étudiées.

Méandre		Anneau		Spirale	
Géométrie	Description	Géométrie	Description	Géométrie	Description
	2F $R_0^*=403,3 \Omega$ 300x320 $\mu\text{m}$ $r_m/r_h : 2,81$		2I $R_0^*=28,5 \Omega$ $\varnothing=150 \mu\text{m}$ $r_m/r_h : 3$		2C $R_0^*=462,8 \Omega$ 370x370 $\mu\text{m}$ $r_m/r_h : 2,43$
	2G $R_0^*=408,7 \Omega$ 340x320 $\mu\text{m}$ $r_m/r_h : 2,65$		2J $R_0^*=28,5 \Omega$ $\varnothing=150 \mu\text{m}$ $r_m/r_h : 3$		2D $R_0^*=541,3 \Omega$ 430x430 $\mu\text{m}$ $r_m/r_h : 2,09$
	2H $R_0^*=388,4 \Omega$ 300x320 $\mu\text{m}$ $r_m/r_h : 2,81$		2K $R_0^*=28,5 \Omega$ $\varnothing=150 \mu\text{m}$ $r_m/r_h : 2,65$		2E $R_0^{**}=382,5 \Omega$ 440x445 $\mu\text{m}$ $r_m/r_h : 2,02$

$R_0$  : Résistance approximative calculée à 20 °C pour une épaisseur  $e=0,15 \mu\text{m}$  et une largeur  $^*l=20 \mu\text{m}$  ou  $^{**}l=30 \mu\text{m}$ .

$r_m/r_h$  : facteur géométrique traduisant les pertes thermiques liées à la membrane (cf. § 1.3.3).

Dans la littérature, les résistances métalliques se présentent couramment sous la forme d'un méandre [60, 102–104]. Cette forme géométrique a pour but d'augmenter la longueur

de la résistance pour compenser la faible résistivité du métal. À priori cette géométrie présente un défaut majeur : la répartition thermique n'est pas homogène [66] et présente un gradient important. En outre, à partir de certaines températures il se forme généralement des « points chauds » (localisés) entre les pistes du méandre, qui peuvent être destructeur pour la résistance chauffante et pour la couche sensible [66].

Une première forme (2F) de méandre régulier (largeur de piste égale à la distance séparant deux pistes) a été modélisée. Cette forme est la couramment employée pour divers dispositifs, il demeure donc important d'étudier son comportement dans le but d'avoir un élément de comparaison. Ensuite, afin d'observer l'influence de la position et de la taille des pistes (ou inter-piste) sur l'homogénéité thermique, un méandre avec une distance variable entre les pistes (2G), et un autre méandre avec une distance entre les pistes égale au double de la largeur des pistes (2H) ont également été considérés.

Parallèlement une forme fermée en anneau a été modélisée. L'intérêt de cette forme, peu courante dans la littérature, est double : en théorie la chaleur générée par la résistance ne peut pas être perdue par conduction à l'intérieur de l'anneau, ce qui peut théoriquement permettre de diminuer la puissance à fournir ; ensuite l'absence de pistes métalliques proches l'une de l'autre évite à priori les points chauds au niveau de la surface utile.

Enfin, une troisième géométrie en forme de spirale, plus exactement de deux colimaçons imbriqués et à pas décroissant, a été étudiée. Les travaux de Cardinali *et al.* [105] et Baroncini *et al.* [54] ont notamment montrés que cette géométrie présentait un bon gradient de température ( $0,2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) du fait du pas variable entre les pistes métalliques. Là encore la position et la taille des pistes (ou inter-piste) ont été modulées pour apprécier leurs influences sur la répartition en température.

## 2.4.2 Résultats numériques

L'appréciation des géométries est basée sur la répartition thermique (gradient, points chauds) et la puissance consommée.

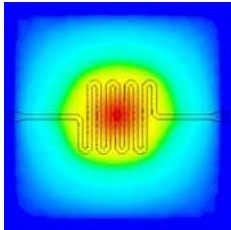
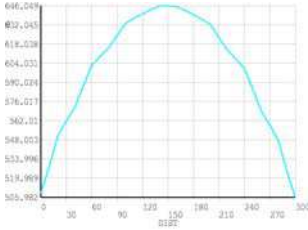
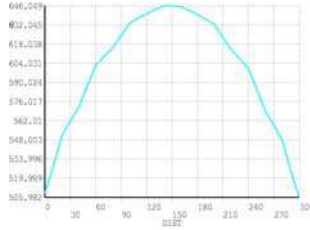
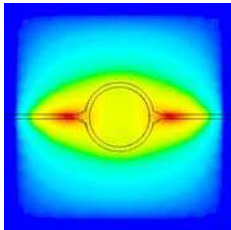
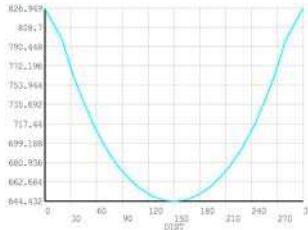
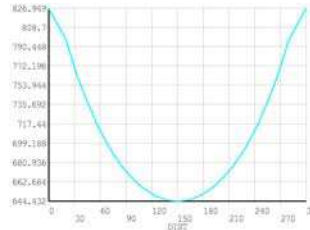
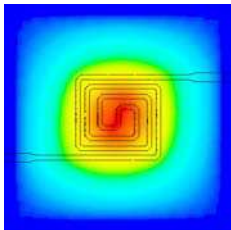
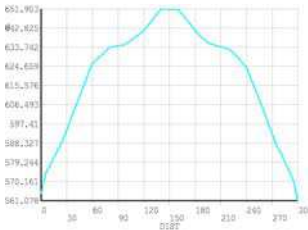
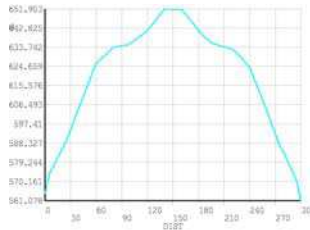
### Répartition thermique

Le tableau 2.5 donne pour chaque type de géométrie un exemple de répartition thermique, ainsi que les profils de température suivant les axes x et y. La répartition de la température n'étant pas uniforme, il est impératif d'avoir un critère pour effectuer une comparaison des géométries. Dans le cas idéal, la température de la couche sensible est considérée uniforme pour la bonne détection de gaz. Mais dans la pratique ce n'est pas le cas, et l'influence du gradient  $\Delta T$  sur la détection n'est pas vraiment connue. Ainsi, de façon plus ou moins arbitraire la définition donnée par Astie [58] a été retenue pour quantifier l'homogénéité H :

$$H = \frac{S_{T_{\max}-T_{40}}}{S_{T_{\max}}} \times 100 (\%)$$

avec  $S_{T_{\max}}$  la surface utile considérée,  
 $S_{T_{\max}-T_{40}}$  la surface présentant un  $\Delta T = T_{\max} - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

TAB. 2.5 – Répartition thermique pour chaque type de géométrie à 650 °C.

Géométrie	Répartition de la température	Profil de température suivant x*	Profil de température suivant y*
Méandre (2F)			
Anneau (2J)			
Spirale (2C)			

\* Sur l'aire correspondante à la couche sensible (cercle de  $\varnothing=300 \mu\text{m}$ ).

La figure 2.8 donne une estimation de l'homogénéité thermique ainsi que de la température moyenne<sup>4</sup> au niveau de la surface de la couche sensible pour les différentes géométries lorsque  $T_{\text{max}}=650 \text{ °C}$ .

La mauvaise répartition thermique des formes méandrées est assez évidente, avec des valeurs de l'ordre de 30%. Les différentes géométries testées n'ont pas montré de différences conséquentes.

La forme annulaire présente des résultats moins tranchés. En effet, la géométrie initiale (2I) a révélé un gros défaut puisque dans cette configuration ce n'est pas la résistance qui chauffe mais les amenées de courant (de même largeur que la résistance en anneau). Le courant se divisant en deux dans l'anneau, l'échauffement n'a pas lieu au bon endroit.

<sup>4</sup>moyenne de 25 pts de mesure.

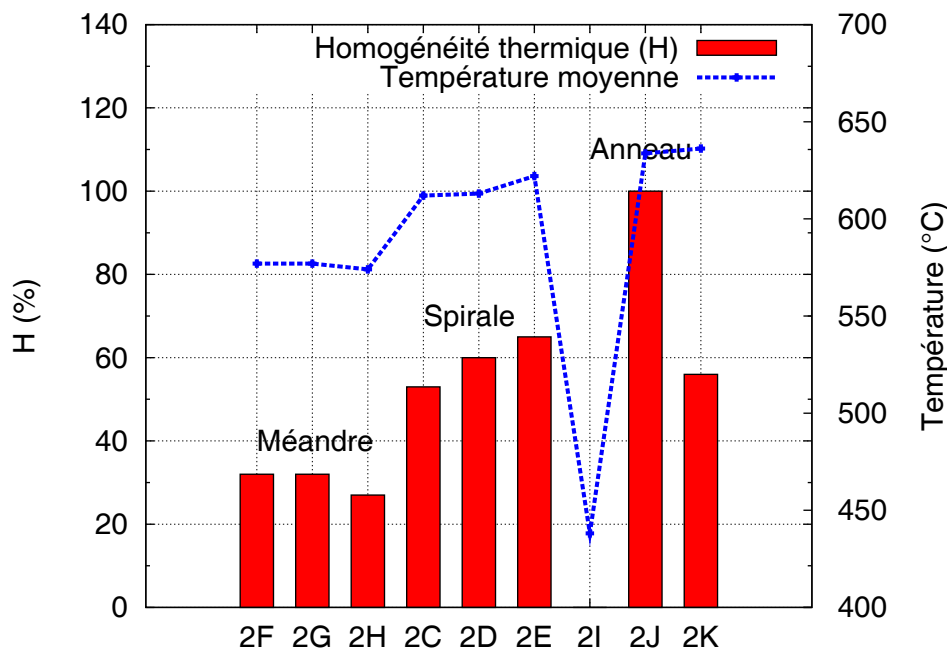


FIG. 2.8 – Homogénéité thermique et valeur moyenne pour différentes géométries de heater pour  $T_{\max}=650$  °C.

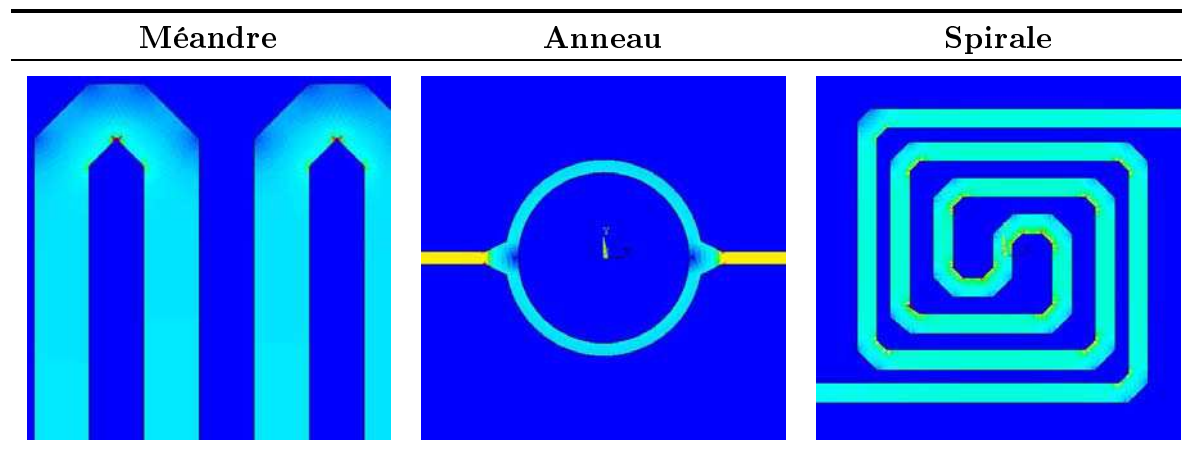
Dans de récents travaux, Li *et al.* [106] se sont confrontés au même problème sans pour autant le résoudre. Or, en augmentant simplement la largeur des amenés de courant (2J), le résultat est grandement amélioré gagnant énormément en homogénéité (100% d'après le critère). En revanche, en considérant une amenée de courant plus progressive (2K), dans l'intention d'accroître un peu plus l'homogénéité, la répartition thermique finalement s'appauvrit. Ceci peut être dû à un artefact de simulation lié au maillage de la géométrie non régulière au niveau du contact amenée–résistance, ou plus simplement dû au fait que l'échauffement Joule dans l'anneau soit moins homogène (l'amenée progressive modifie finalement la résistance de l'anneau).

La forme spirale présente dans l'ensemble des résultats convenables. L'homogénéité est améliorée lorsque le pas inter-pistes est augmenté sensiblement (2D) puisque la répartition thermique gagne alors 7% ; et lorsque les pistes sont sensiblement élargies (2E), où dans ce cas la répartition thermique augmente de 12% (par rapport au modèle initial 2C).

Il est à noter que les valeurs d'homogénéité restent bien en dessous de la géométrie poly-silicium qui présente un  $\Delta T$  de l'ordre de 10 à 15 °C seulement. Ces valeurs sont cependant accentuées à haute température : en effet elles sont en moyenne 30% plus élevées lorsque la température  $T_{\max}$  passe de 450 à 650 °C.

À présent, il est intéressant d'observer le comportement thermique plus localement. ANSYS permet d'examiner la génération par effet Joule, ce qui permet de remarquer d'éventuelles anomalies ponctuelles dans la répartition thermique. Le tableau 2.6 donne un exemple de la répartition effet Joule pour chaque type de géométrie. Ces résultats témoignent du fait que toute forme anguleuse a tendance à accroître l'effet Joule, et par conséquent les points chauds. Il est ainsi possible de conclure quant à l'intérêt positif d'utiliser des formes géométriques le plus arrondies possibles, comme l'illustre bien la forme annulaire.

TAB. 2.6 – Répartition de l'effet Joule à 650 °C.

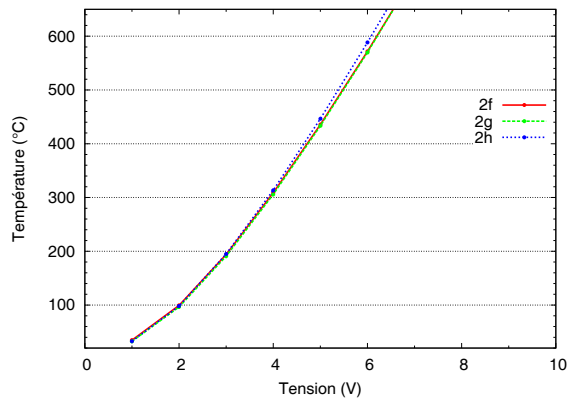
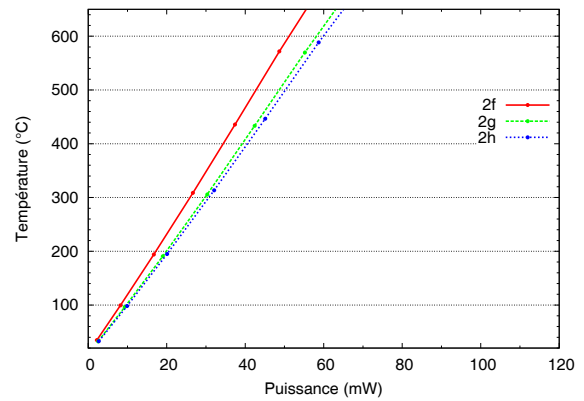
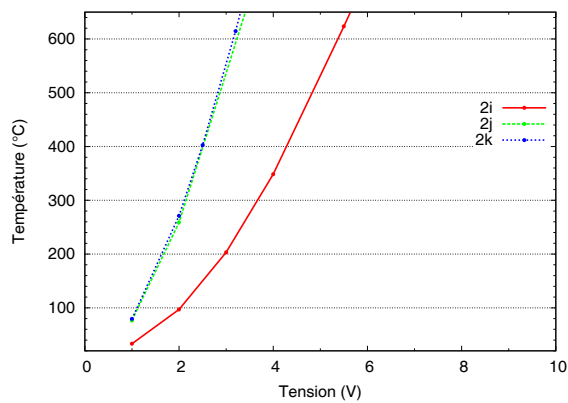
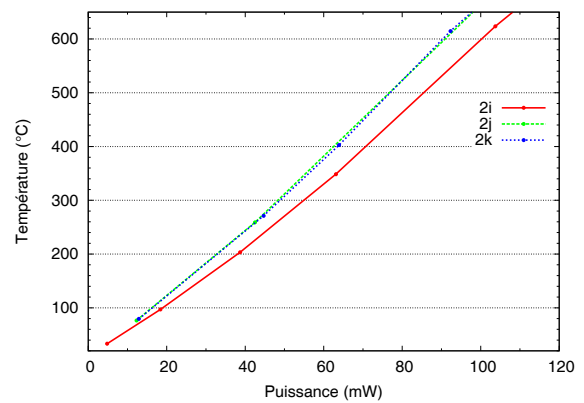
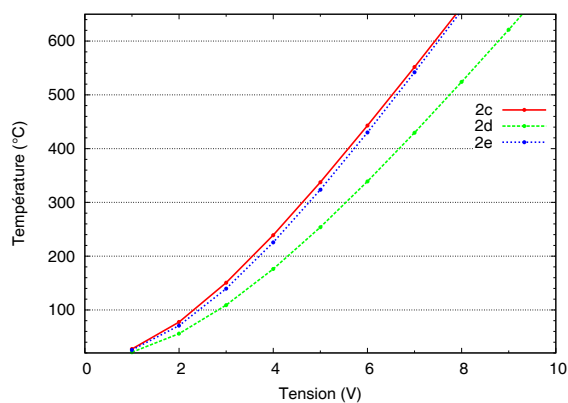
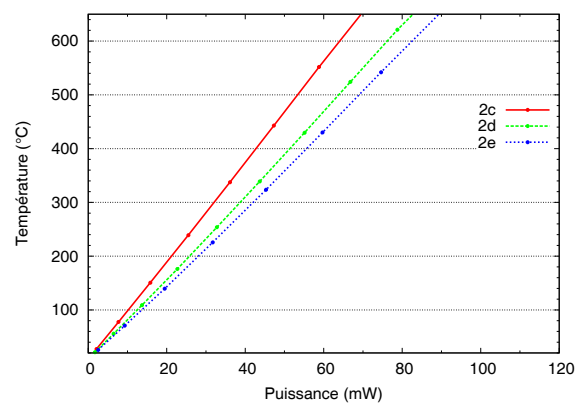


*L'effet Joule est croissant du bleu vers le rouge.*

### Puissance consommée

À partir des simulations obtenues, la température maximale a pu être évaluée en fonction de la tension appliquée et de la puissance électrique (cf. fig. 2.9). D'un modèle à l'autre pour une forme donnée les résultats sont assez homogènes, exception faite pour le modèle annulaire 2I qui se démarque des deux autres modèles du fait de sa résistance bien plus faible (fig. 2.9(c)).

Ces résultats permettent globalement de noter deux points. Le premier point est que la puissance consommée par les structures modélisées semble être de l'ordre de la centaine de mW pour une température avoisinant 650 °C. Ce point va dans le sens du dispositif intégré faible puissance. La forme annulaire est la géométrie qui consomme le plus, tandis que la forme méandrée celle qui consomme le moins (cf. tableau 2.7). Le deuxième point est que la tension à appliquer est bien plus élevée que pour le dispositif à base d'une résistance en poly-Si<sup>++</sup> (du fait de la résistance initiale  $R_0$  importante), exceptée pour la forme annulaire. Or cela peut représenter un frein à l'intégration du capteur dans les dispositifs de détection portatifs, qui utilisent volontiers une tension de 3,3 V voire moins.

(a)  $T_{\max}(U_h)$  formes méandrées(b)  $T_{\max}(P_h)$  formes méandrées(c)  $T_{\max}(U_h)$  formes annulaires(d)  $T_{\max}(P_h)$  formes annulaires(e)  $T_{\max}(U_h)$  formes spiralées(f)  $T_{\max}(P_h)$  formes spiraléesFIG. 2.9 –  $T_{\max}(U)$  et  $T_{\max}(P_h)$  pour différentes géométries de résistances en platine.



TAB. 2.7 – Puissance consommée pour chaque type de géométrie à 650 °C.

<b>Méandre</b>		<b>Anneau</b>		<b>Spirale</b>	
Réf.	P(mW)	Réf.	P(mW)	Réf.	P(mW)
2F	55	2I	109	2C	70
2G	63	2J	98	2D	82
2H	65	2K	101	2E	90

Cette remarque souligne simplement l'intérêt d'avoir des résistances chauffantes ayant des valeurs initiales plus faibles, mais ce n'est pas la priorité dans un premier temps.

## Synthèse

Ce chapitre a permis de se familiariser avec la méthode des éléments finis dans le cadre d'une analyse numérique électro-thermique.

Un modèle basique de micro-capteur à résistance poly-Si<sup>++</sup> (structure réduite au substrat, à la membrane bi-couche, à la résistance chauffante et aux métallisations des contacts) a été validé par comparaison à des résultats expérimentaux obtenus avec un capteur commercial ayant une géométrie similaire.

En se basant sur ce modèle, nous avons pu simuler une plate-forme chauffante à résistance platine. Ainsi, différentes géométries de résistance en platine ont été étudiées, dont les résultats principaux sont résumés dans le tableau 2.8, afin d'obtenir le meilleur compromis entre homogénéité thermique et puissance consommée.

TAB. 2.8 – Synthèse des résultats obtenus pour une forme méandrée, annulaire et spiralee.

	<b>Homogénéité</b>	<b>Puissance consommée</b>
Méandre	–	++
Anneau	++	–
Spirale	+	+

Finalement à l'issue de cette étude, il est apparu d'une part que la forme méandrée est adaptée au cas où la répartition thermique importe peu tandis que la puissance électrique consommée se doit d'être minimale. Au contraire la forme annulaire semble particulièrement adéquate dans le cas de figure inverse, bien que les résultats demandent à être

---

confirmés par l'expérience. La forme spiralée quant à elle offre un compromis tant au niveau de l'homogénéité thermique que de la puissance consommée.

C'est donc cette forme - dans sa géométrie initiale (2C) - qui a été retenue pour la réalisation technologique (cf. chapitre 3).



# CHAPITRE 3

---

## Réalisations technologiques

Les réalisations technologiques présentées dans ce chapitre s'appuient sur un procédé existant élaboré en 1998 au LAAS, en collaboration avec Motorola [58]. Cette technologie, même si elle a été transférée vers l'industrie, présente des défauts non négligeables et limitatifs comme une dérive des caractéristiques dans le temps. Notre objectif consiste à s'appuyer sur cette expérience pour réaliser les avancées nécessaires permettant de mettre au point les multi-capteurs.

Ainsi, ce chapitre développe la mise au point de filières technologiques « micro-capteur » en présentant globalement le procédé de fabrication d'un micro-capteur à résistance chauffante en poly-silicium, puis celui à résistance chauffante en platine. Il détaille ensuite l'élaboration de la couche sensible de  $\text{WO}_3$  et des optimisations de procédé, avant d'aborder la réalisation de plate-formes multi-capteurs. Finalement, des caractérisations visant à juger le comportement des dispositifs réalisés sont présentées.

### 3.1 Procédé de fabrication

La fabrication est issue de la technologie micro-électronique classique : les composants ont donc été réalisés intégralement en laboratoire au sein de la centrale de technologie du LAAS-CNRS, la couche sensible étant réalisée soit au L2MP ( $\text{WO}_3$ ) soit à l'EMSE ( $\text{SnO}_2$ ).

La mise au point d'un procédé technologique de fabrication consiste à définir une succession d'opérations technologiques indépendantes, mais qui doivent être compatibles entre elles. Cette section traite, au delà des procédés eux-mêmes, des compromis qui ont dû être faits.

### 3.1.1 Étapes technologiques

La plate-forme chauffante micro-usinée est réalisée sur un substrat de silicium 4" de 400  $\mu\text{m}$  d'épaisseur poli double face (type p et d'orientation  $\langle 100 \rangle$ )<sup>1</sup> qui constitue un bon compromis entre solidité (liée à la manipulation) et le procédé en lui-même. Les étapes technologiques clefs s'élèvent au nombre de sept et nécessitent un jeu de cinq masques 5" (cf. annexe A). La figure 3.1 représente schématiquement ces différentes étapes.

Le préliminaire à la fabrication est le nettoyage du substrat de Si. En l'occurrence, la plaquette est d'abord nettoyée de tout polluant organique (bain 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 50%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), puis l'oxyde natif de silicium est gravé chimiquement (bain HF dilué).

La première étape est la réalisation de la membrane, qui est constituée par une bicouche  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  (respectivement de 0,8  $\mu\text{m}$  et de 0,6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Le  $\text{SiO}_2$  est obtenu par oxydation thermique en four (1150 °C), tandis que le  $\text{SiN}_x$  est déposé par LPCVD (705 °C). La libération de la membrane s'effectue à la fin du procédé (étape 7).

L'étape 2 consiste à réaliser la résistance chauffante (cf. paragraphes suivants pour plus de précisions).

L'étape 3 est un dépôt  $\text{SiO}_2$  PECVD qui a pour objectif d'isoler électriquement la partie chauffage de la partie mesure. Ce dépôt présente des propriétés thermiques et électriques moindres qu'un oxyde réalisé thermiquement comme à l'étape 1. Cependant, grâce à un procédé basse température (350 °C) autorisé par la technique PECVD, la couche déposée admet une contrainte relativement faible (128 MPa en compression).

À l'étape 4, l'oxyde de passivation est gravé par buffer HF (solution HF tamponnée), pour la prise de contact (ouverture) sur le heater lors de l'étape suivante.

L'étape 5 est une métallisation en platine par la méthode « lift-off » pour réaliser les électrodes interdigitées.

L'étape 6 est celle du dépôt de la couche sensible : 0,03  $\mu\text{m}$  de  $\text{WO}_3$  sont déposés par pulvérisation cathodique réactive RF magnétron pour réaliser l'élément sensible (cf. § 3.1.4).

L'étape 7, dernière du procédé, est une étape face arrière : la membrane est finalement libérée par gravure sèche (DRIE) du silicium.

Comme il a été précédemment énoncé, deux filières technologiques sont ici considérées : une à base de résistance chauffante en poly-Si et une nouvelle à base de résistance métallique.

#### Spécificité du procédé micro-capteur poly-Si

Ce procédé est aujourd'hui précisément celui utilisé pour les capteurs commercialisés par la société MiCS.

---

<sup>1</sup>sans importance le cas échéant, cf. § 3.1.2 pour plus de détails

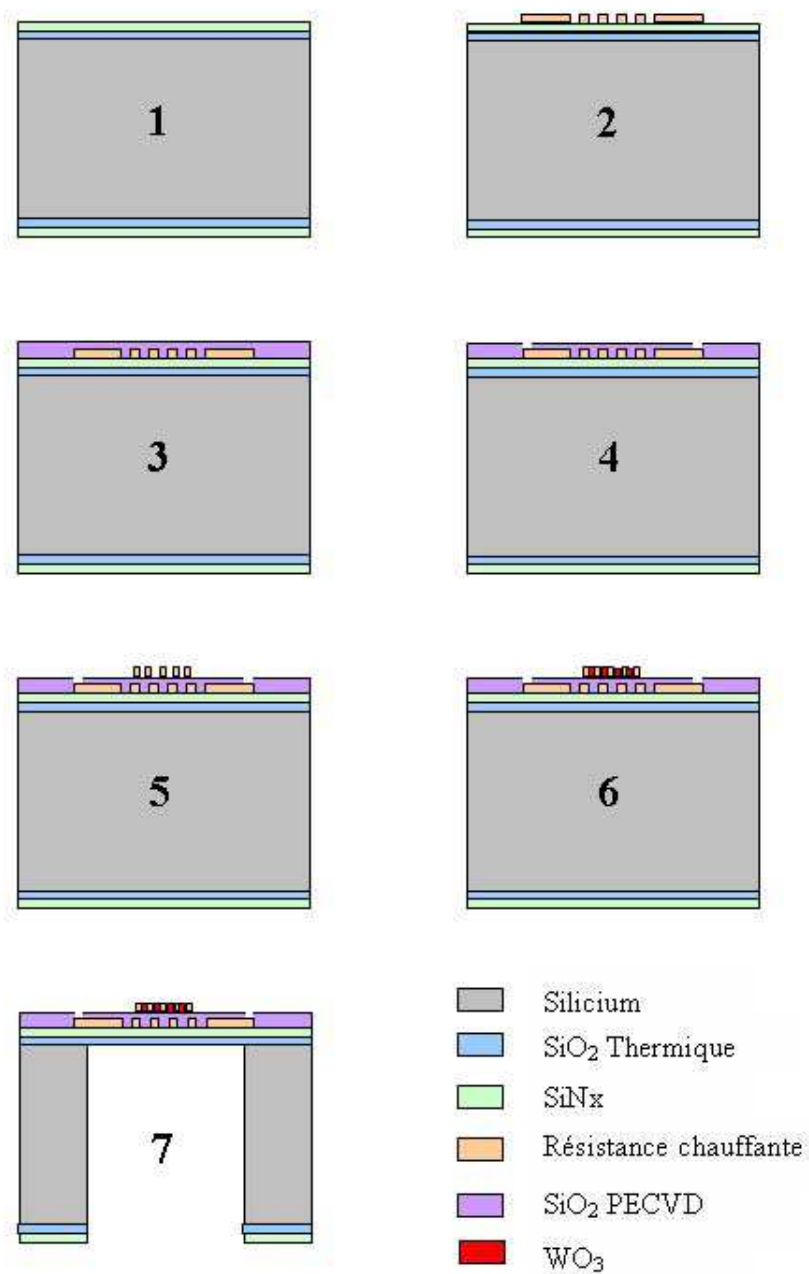


FIG. 3.1 – Étapes technologiques nécessaires à la fabrication d'un micro-capturer.

La résistance est réalisée par dépôt LPCVD d'un film mince de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur de poly-silicium à  $605^\circ\text{C}$  (dépôt pleine plaque). Cette couche est ensuite fortement dopée par diffusion de phosphore à partir de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (type n) jusqu'à atteindre un état dégénéré et des faibles niveaux de résistivité ( $30 \Omega/\text{carré}$ ). Le poly-silicium est ensuite gravé par RIE afin d'obtenir la géométrie souhaitée. Cette géométrie conçue par [58], légèrement améliorée aujourd'hui, permet d'atteindre de très bonnes performances en terme d'homogénéité (absence de point chaud, gradient de température).

La couche de passivation réalisée en  $\text{SiO}_2$  PECVD à l'étape 3 fait  $0,7 \mu\text{m}$  d'épaisseur pour assurer une isolation suffisante puisqu'il s'agit d'un dépôt conforme.

La métallisation de l'étape 5 de cette filière est particulière, puisqu'elle permet à la fois de réaliser les électrodes interdigitées et les contacts de la résistance chauffante. Le choix du dépôt est imposé par la résistance chauffante : il s'agit d'une combinaison de Cr, Ti et Pt ayant pour épaisseurs respectives 10 nm, 20 nm et 300 nm. Cette combinaison, directement basée sur les travaux de Demarne [67], a montré une bonne stabilité de la résistance et peu de défauts ponctuels. Le platine a été choisi pour sa bonne tenue en température, le titane est nécessaire en tant que couche d'accroche tandis que le chrome joue un rôle de barrière limitant les phénomènes d'électromigration au niveau du contact métal - poly- $\text{Si}^{++}$ .

L'épaisseur du dépôt est restreinte à 300 nm afin de limiter les contraintes générées par le platine. En effet, celles-ci deviennent plus importantes au-delà de cette valeur et entraînent plus facilement des décollements de la métallisation tel que sur la figure 3.2.

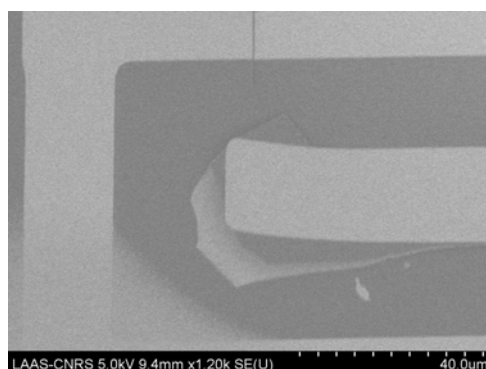


FIG. 3.2 – Décollement d'une électrode en platine de 150 nm.

Les contacts de la résistance chauffante et de la couche sensible sont réalisés durant la même étape, ce qui simplifie le procédé mais aboutit à des électrodes interdigitées de 300 nm d'épaisseur. Nous verrons plus loin que ceci n'est absolument pas optimum pour des dépôts de couches minces de  $\text{WO}_3$  de l'ordre de 30 nm.

### Spécificité du procédé micro-capteur platine

La résistance chauffante est réalisée à l'étape 2 par une métallisation platine de 150 nm d'épaisseur associée à une couche d'accroche de 20 nm de titane, le chrome étant jugé inutile dans ce cas.

La métallisation de l'étape 5 est similaire à celle de l'étape 2. Les dépôts métalliques sont recuits à 450 °C, température maximale de fonctionnement du  $\text{WO}_3$  et donc du dispositif, sous ambiance saturée en  $\text{N}_2$ . Cette étape de recuit sert à stabiliser les matériaux.

Des exemples de réalisations après l'étape de libération de la membrane sont donnés sur la figure 3.3.

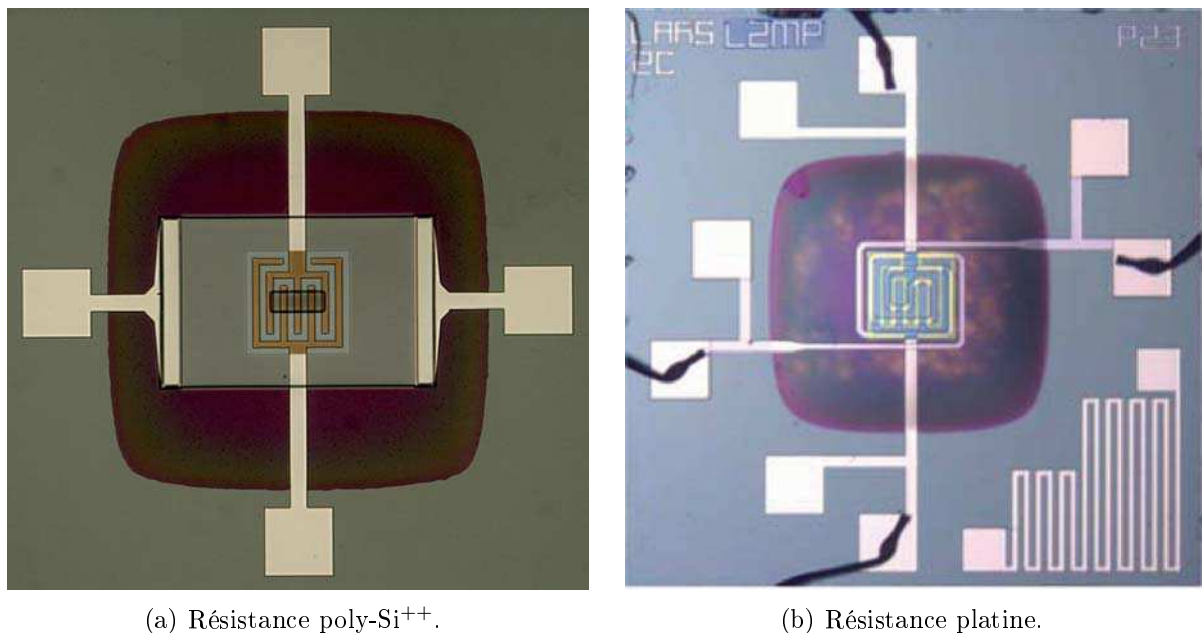


FIG. 3.3 – Images vues de dessus d'un micro-capteur après libération de la membrane.

Il est à remarquer d'une part qu'une sonde de température (thermistance en platine) méandree a été intégrée sur le substrat afin de contrôler la température « ambiante » et donc offrir la possibilité d'adapter la puissance de chauffage en fonction de celle-ci. D'autre part les plots de contact ont été dédoublés, ce qui est particulièrement utile pour les mesures « 4 fils » dans le cadre de mesures d'impédance par exemple. Néanmoins, ces deux spécificités n'ont pas été exploitées dans le cadre des travaux présentés ici.



### 3.1.2 Étude de la membrane

Dans le chapitre 2 la membrane est supposée fiable et reproductible du point de vue de la fabrication. Cela demeure exact pour certaines applications MEMS RF par exemple [91, 107], cependant la membrane n'est pas forcément adaptée dans le cas de notre procédé.

#### Aspect matériau

La membrane utilisée pour la fabrication d'un micro-capteur est la bi-couche  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  (0,8/0,6  $\mu\text{m}$ ). Cette membrane a été développée dans l'objectif d'avoir une contrainte considérée nulle ( $\sigma_r < 100$  MPa en tension) après libération dans le cadre des travaux de Saint-Etienne [107, p. 63], le  $\text{SiN}_x$  intervenant pour compenser la contrainte du  $\text{SiO}_2$ .

À priori, cette spécificité est adaptée à l'application micro-capteur, évitant des déformations (voire des décollements) des couches déposées, inhérentes à la déformation même de la membrane. Des problèmes de tenue mécanique sont toutefois apparus lors de l'utilisation de certains capteurs. En effet, la membrane pouvait se casser simplement ou se déformer suffisamment pour faire apparaître des problèmes de discontinuités électriques (cf. § 3.1.3). En tenant compte du fait que cette membrane n'a pas été étudiée pour des températures de fonctionnement supérieures à 300 °C, ni pour des dispositifs supportant autant de couches supérieures (donc de contraintes supplémentaires, par exemple le platine peut engendrer des contraintes de plusieurs centaines de MPa en tension, fig. 3.9), il est légitime de penser que du point de vue mécanique cette membrane n'est pas forcément adaptée. Ceci dit, le caractère non généralisé de cette fragilité des membranes peut également être imputable à la technique de gravure profonde (DRIE).

En outre, l'inconvénient de cette membrane est que sa fabrication se réalise en deux étapes, alourdissant ainsi le procédé. Ceci a motivé l'étude d'autres membranes, monocouches. Ainsi, deux autres séries de composants ont été fabriquées en parallèle du procédé capteur poly- $\text{Si}^{++}$ , avec pour la première une membrane  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (2,5  $\mu\text{m}$ ), et pour la seconde une membrane  $\text{SiO}_2$  (2,5  $\mu\text{m}$ ). L'intérêt de la membrane  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  réside dans le fait qu'elle présente un bon compromis entre propriétés thermiques et mécaniques. Quant à la membrane  $\text{SiO}_2$ , elle présente d'excellentes propriétés thermiques faisant d'elle la candidate idéale si la tenue mécanique est assurée. Malheureusement, ces deux séries de composants n'ont pu aboutir et être renouvelées par la suite. Les premières observations ont montré que les membranes  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et  $\text{SiO}_2$  souffraient de problèmes de contraintes résiduelles trop élevées ce qui entraînait des fissures dès la première étape de photolithographie pour la membrane  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et après dépôt métallique pour celle en  $\text{SiO}_2$ . Suite à ces constats, un projet interne au LAAS est aujourd'hui en cours pour essayer d'optimiser ces dépôts en fonctions des applications.

Nous avons fait le choix d'utiliser pour la suite une membrane plus épaisse (donc plus solide) et déjà expérimentée au LAAS : celle-ci est toujours constituée de la bi-couche  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  mais ayant pour épaisseur respective 1,4  $\mu\text{m}$  et 0,6  $\mu\text{m}$  [100]. Néanmoins, cette membrane présente l'inconvénient d'avoir une contrainte résiduelle en compression entraînant une flèche d'environ 8  $\mu\text{m}$  de la membrane au repos (à température « ambiante »), à laquelle viendra s'ajouter des déformations - qui restent complexes à

caractériser à ce jour - induites par les dépôts de couches supérieures et la température.

### Aspect réalisation

Comme l'épaisseur du substrat importe peu pour notre procédé, la solution a donc consisté à adopter en toute simplicité des plaquettes de  $400\ \mu\text{m}$  pour pouvoir continuer à utiliser des masques de résines classiques de  $10\ \mu\text{m}$ .

Mis à part ces incidents techniques, la gravure des membranes a globalement donné des résultats très satisfaisants avec un taux de membranes cassées inférieur à 2% après libération (cf. fig. 3.4).

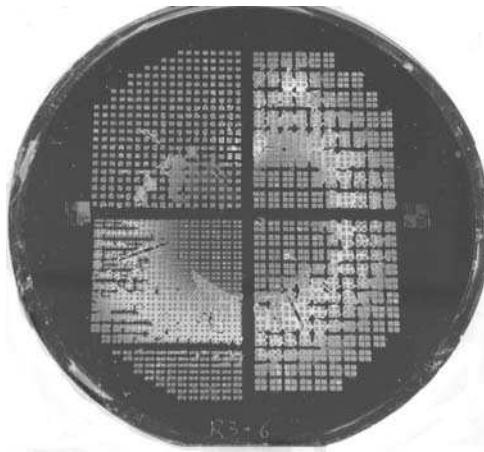


FIG. 3.4 – Vue face arrière d'une plaquette 4" de composants après gravure DRIE.

Cependant, pour obtenir ce résultat, les possibilités de la DRIE n'ont pas complètement été exploitées. En effet, la gravure n'est pas uniforme, se faisant depuis la périphérie vers le centre de la plaquette. De ce fait, pour éviter tout phénomène de sur-gravure du Si au niveau des composants périphériques (et surtout de gravure de la couche d'arrêt en  $\text{SiO}_2$ <sup>2</sup> de la membrane), nous avons stoppé la gravure lorsque toutes les cellules voient leur membrane libérée et non lorsque la gravure est complète pour toutes les cellules.

Le choix de libérer la membrane par DRIE est motivé par sa vitesse de gravure élevée ( $\approx 3\ \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  dans notre cas<sup>3</sup>) par rapport à une gravure KOH, mais surtout par sa capacité à obtenir des flancs verticaux autorisant une diminution de la taille des puces plus importante que par gravure chimique. Or les cotes gravées étant inférieures à celles définies par le masque (écart pouvant atteindre 10% parfois), l'intérêt de la DRIE dans un but d'intégration se trouve remis en cause et souligne la nécessité de maîtriser parfaitement ce procédé.

---

<sup>2</sup>la contrainte globale de la membrane est fonction de l'épaisseur (cf. § 1.3.3).

<sup>3</sup>la vitesse de gravure est fonction du nombre d'ouverture et de la taille de celle-ci.

Si la DRIE permet bien d'obtenir des flancs de gravure verticaux comme le montre la figure 3.5(a), elle laisse des îlots de silicium dans les angles de la membrane pouvant atteindre  $50\ \mu\text{m}$  d'épaisseur (cf. fig. 3.5(b)), et donne à la membrane cette forme arrondie remarquable sur la figure 3.3.

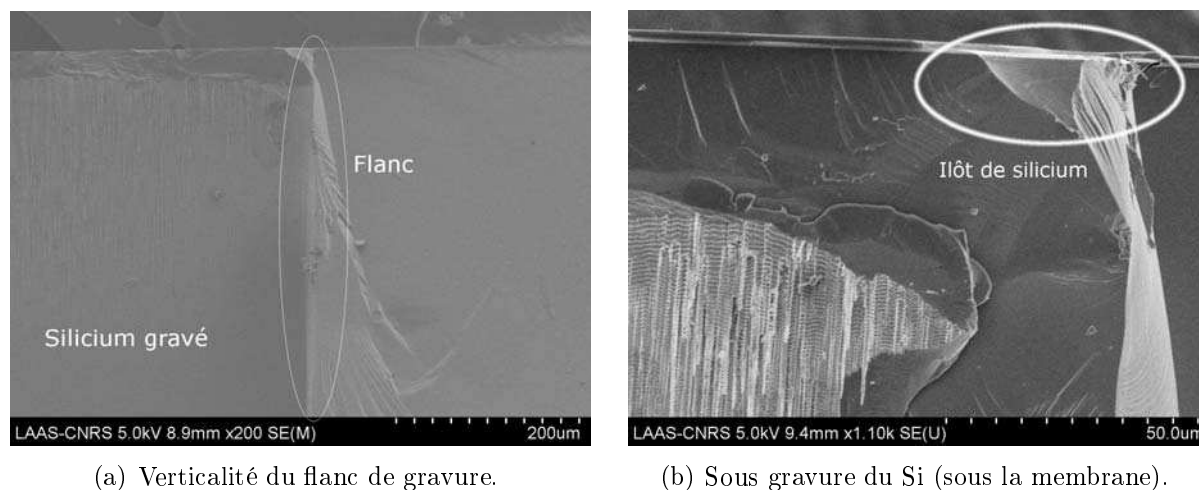


FIG. 3.5 – Images MEB d'un composant après libération de membrane par DRIE.

Pour remédier à ce problème, Saadaoui [91] a réalisé la libération de la membrane en combinant gravure sèche et humide : à l'approche de la membrane, la gravure sèche est remplacée par une gravure KOH assurant ainsi un arrêt de la gravure sur le  $\text{SiO}_2$  (sélectivité plus importante), même si cela nécessite des manipulations supplémentaires.

Cette combinaison de techniques devrait apporter une amélioration de la gravure dans notre procédé.

### 3.1.3 Étude de l'élément chauffant

L'élément chauffant de notre plate-forme peut-être une résistance en poly-silicium fortement dopé (pour diminuer sa résistivité) ou bien une résistance métallique (cf. § 1.3.4). Les précédentes études ont montré que le poly- $\text{Si}^{++}$  permettait d'obtenir de très bonnes homogénéités thermiques en utilisant une géométrie particulière (plaque rectangulaire évidée au centre pour éviter un « point chaud »). Cette technique, à ce jour utilisée par MiCS pour les capteurs commerciaux, reste difficile à réaliser mais constituera une référence en terme de caractéristiques thermiques. Par contre, le poly-silicium traversé par des densités de courant élevées révèle des dérives non négligeables de sa résistance. Ce phénomène est assimilé à une diffusion de dopants au niveau des joints de grains. C'est précisément pour tenter d'éviter ce problème de dérive temporelle que nous avons voulu étudier un autre type d'élément chauffant - de type métallique.

### Procédé poly-Si

La filière technologique du laboratoire associée à ce type de micro-capteur est assez récente. Ainsi le procédé initial a mis en évidence sur certains échantillons un problème de discontinuité électrique au niveau de la résistance chauffante lors de caractérisations automatisées avec un testeur sous pointes.

Après observations au microscope et au profilomètre optique<sup>4</sup> (cf. fig. 3.6), la métallisation de prise de contact sur le poly-silicium a été mise en cause.

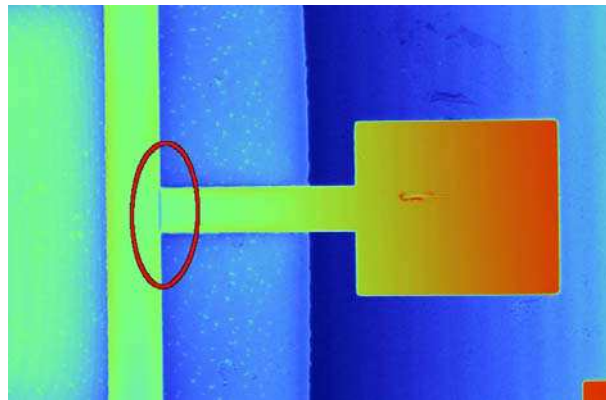


FIG. 3.6 – Contact métal–poly-Si<sup>++</sup> défailant.

En effet, le masque employé exige (de par le dessin du composant) un alignement rigoureux du masque d'ouverture suivi d'une gravure parfaitement contrôlée (fig. 3.7(a)), faute de quoi la métallisation est fragilisée (fig. 3.7(b)), voire défectueuse.

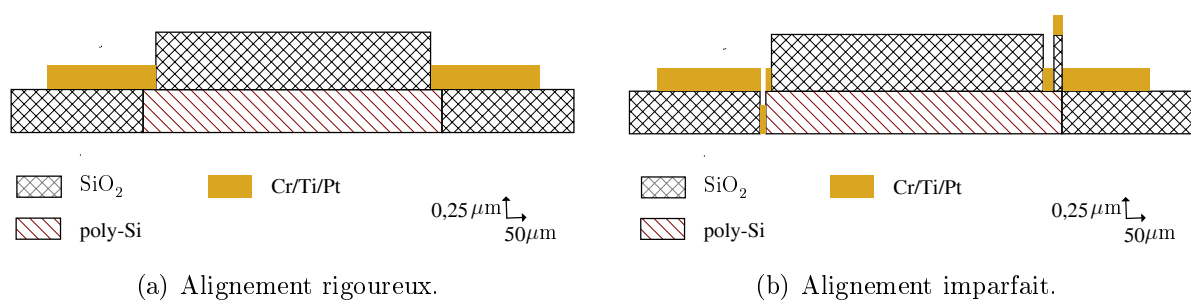


FIG. 3.7 – Contact métal–poly-Si<sup>++</sup> pour le procédé initial selon l'alignement.

Même dans le cas d'une métallisation correcte, l'utilisation du chauffage de façon discontinue et répétée accentue le défaut en fragilisant le contact.

<sup>4</sup>Veeco WYKO NT 3300

Pour pallier ce problème, la conception du masque a été revue en tenant compte de ce problème tel le schéma théorique de la figure 3.8.

Théoriquement cette révision semble parfaitement adéquate, mais elle apporte un inconvénient de taille : la métallisation en elle-même devient plus critique puisque désormais il y a une marche de  $0,7 \mu\text{m}$  d'oxyde que le métal doit recouvrir, alors que la métallisation est limitée à  $0,3 \mu\text{m}$  d'épaisseur. En réalisant un dépôt en plusieurs fois (couches successives), il semblerait qu'il soit possible d'atteindre des épaisseurs plus importantes mais au risque de phénomènes de décollement plus importants.

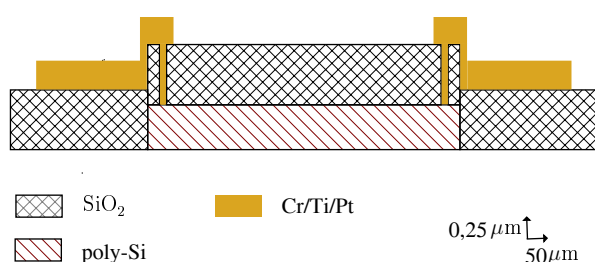


FIG. 3.8 – Prise de contacts métal–poly-Si<sup>++</sup> après révision.

Par conséquent, pour assurer une métallisation correcte nous avons envisagé la solution suivante : d'une part le poly-Si reste toujours gravé par RIE mais de façon anisotropique pour créer des flancs inclinés et d'autre part le dépôt de métal est réalisé à l'aide d'un support tournant (« planétaire ») permettant un recouvrement maximum de surface.

Des observations au MEB ont permis de confirmer le bon recouvrement de la marche d'oxyde et ainsi l'élimination totale du problème.

### Procédé Pt

La technologie de cette filière ne diffère finalement que très peu de la précédente, l'élément chauffant étant la principale différence. Par conséquent la mise au point a essentiellement porté sur l'étude du dépôt platine en lui-même et sur sa géométrie.

Comme l'illustre l'exemple de la figure 3.9, le platine est un matériau ayant une contrainte résiduelle en tension importante, d'autant plus dans le cas d'un film mince. Pour limiter les phénomènes de fissures ou de casses, cette contrainte doit être minimisée.

Avant tout, les géométries en platine ont intérêt à comporter le moins d'angles droits (d'angles de façon générale) possible. Limité par les capacités du masqueur utilisé pendant cette thèse, seuls les angles droits des géométries, des heaters surtout, ont été chanfreinés à  $45^\circ$  pour répartir un peu mieux la contrainte (fig. 3.3(b)).

Dans un premier temps, la vitesse de dépôt<sup>5</sup> a été prise en considération : à priori plus

<sup>5</sup>dépôt réalisé dans un bâti d'évaporation sous vide à canon à électrons (Varian).

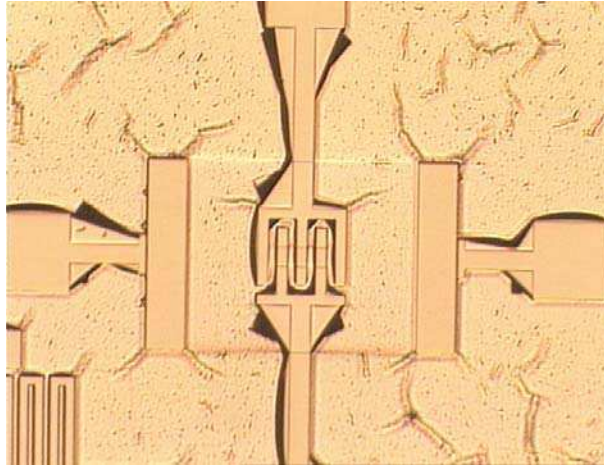


FIG. 3.9 – Dépôt de Pt avant lift-off : craquelure de la résine induite par la contrainte (départ de fissures dans les angles).

la vitesse de dépôt est lente, plus le dépôt est régulier et la contrainte faible. De plus, une vitesse de dépôt faible évite un échauffement trop important du masque en résine et donc un fluage de cette dernière pouvant entraîner une perte de définition. Cependant, les tests effectués ont montré que la contrainte n'était pas linéaire avec la vitesse de dépôt et que notamment la contrainte augmentait de 17% lorsque la vitesse de dépôt employée habituellement ( $2 \text{ nm.m}^{-1}$ ) était divisée par 10.

Dans un second temps, l'évolution de la contrainte du dépôt de platine en fonction de l'épaisseur du dépôt a été quantifiée, ceci pour différentes températures de recuit allant de 250 à 450 °C. La figure 3.10 présente ces résultats qui mettent bien en valeur la nécessité du recuit. Ils semblent en outre indiquer que, dans les conditions de dépôt utilisées, la contrainte soit minimale pour 150 nm de platine, épaisseur retenue pour notre procédé. La contrainte dans ce cas a une valeur relativement faible puisque proche de 100 MPa.

Enfin, il est possible de remarquer que la couche d'accroche employée pour le dépôt est en titane, contrairement à ce que suggérait le paragraphe 1.3.4 notamment pour atteindre de plus hautes températures. Cependant, la non disponibilité du tantale au laboratoire a imposé ce choix.

### 3.1.4 Élaboration de la couche d'oxyde de tungstène

Parmi les matériaux semi-conducteurs sensibles existants, nous avons choisi d'étudier l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) du fait de ses bonnes performances en comparaison à ce qui est cité dans la littérature. Compte tenu du rôle que joue cet élément intégré sur la plateforme chauffante, il est important de détailler sa synthèse. L'élaboration de cette couche sensible a été mise au point lors des travaux de thèse de Boulmani [108] : elle est déposée par pulvérisation cathodique réactive magnétron radio-fréquence.

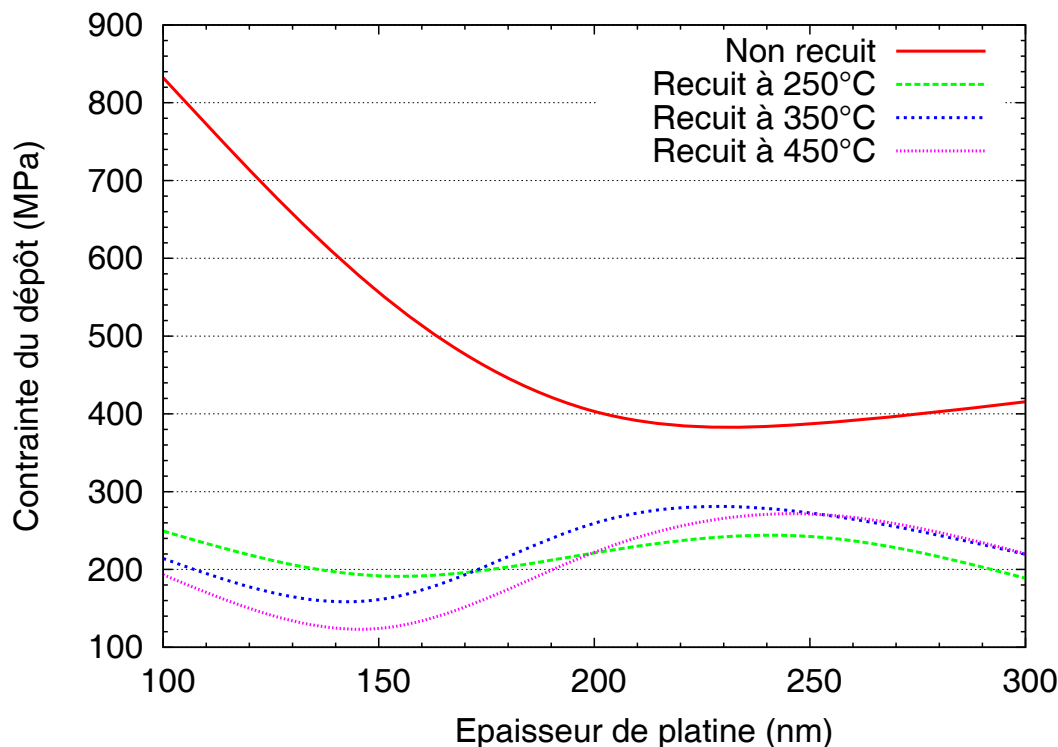


FIG. 3.10 – Évolution de la contrainte du platine en fonction de l'épaisseur de dépôt pour différentes températures de recuit ( $e_{Ti}=20$  nm).

### Rappel du principe de dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat [109, 110]. Cette méthode est largement la plus utilisée pour la préparation de couches minces.

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid composé d'électrons, d'ions, de photons et de particules neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interaction entre le substrat et le dépôt en formation.

La décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis par la cible. En effet, lors de collisions inélastiques, ceux-ci transfèrent une partie de leur énergie cinétique

en énergie potentielle aux atomes d'argon qui peuvent s'ioniser.

La pulvérisation cathodique réactive fait référence à une pulvérisation où le film déposé est formé par réaction chimique entre le matériau de la cible et un gaz introduit dans le réacteur.

**Effet magnétron** Dans le principe de dépôt rappelé ci-dessus, lorsque des électrons secondaires ne rencontrent pas de molécules de gaz ils s'éloignent perpendiculairement à la cathode (cible) et sont captés par l'anode sans avoir été ionisés.

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés sous la cible. Ils créent un champ magnétique  $\vec{B}$  parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique  $\vec{E}$ . La combinaison de ces deux champs donne naissance à des lignes de champ qui piègent les électrons secondaires. La force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant ainsi leur trajectoire et, de ce fait, accroît considérablement leur efficacité d'ionisation. L'effet magnétron permet ainsi d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail et d'augmenter le rendement de pulvérisation de manière importante ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de dépôt. La différence de vitesse entre les ions et les électrons d'une part et la structure géométrique du réacteur d'autre part, peuvent induire l'établissement d'un potentiel moyen négatif (auto-polarisation).

**Alimentation RF** Lors d'une pulvérisation cathodique d'un matériau isolant, il se crée des phénomènes de charges près de la surface de la cible conduisant rapidement à l'arrêt du processus de pulvérisation.

L'accumulation de charges sur des cibles isolantes peut être évitée par l'utilisation d'une alimentation RF qui autorise un changement de signe de la polarisation anode-cathode à fréquence élevée (de l'ordre du mégahertz) : les charges positives accumulées sur la cible pendant une demi-période sont neutralisées durant l'autre demi-période.

### Conditions expérimentales de dépôt

L'élément sensible est synthétisé à partir d'une cible de tungstène dans un bâti mis au point au L2MP. La synthèse suit un protocole bien défini pour assurer la reproductibilité, condition de viabilité de tout procédé micro-électronique. Ce protocole se détaille en une dizaine d'étapes :

1. Préparation des échantillons : nettoyage, dépôt d'un masque résine pour lift-off.
2. Mise en place des échantillons sur le porte-substrat.
3. Pompe turbo-moléculaire pour obtenir le vide dans l'enceinte ( $P \approx 10^{-7}$  mbar).
4. Introduction de gaz neutre (argon) pour augmenter la pression dans l'enceinte.
5. Réglage du débit d'argon (5 sccm).
6. Plasma de nettoyage à l'argon (10 min).



7. Introduction de l'oxygène à un débit équivalent à celui de l'argon (5 sccm).
8. Réglage de la pression totale dans l'enceinte ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar).
9. Pré-pulvérisation (1 h).
10. Dépôt de la couche sensible ( $\approx 10$  min pour 30 nm), puis retrait du masque par lift-off.

La réalisation du masque résine est effectuée dans les mêmes conditions que les différentes métallisations. Mais vu les très faibles épaisseurs en jeu, une simple résine positive sans gravure particulière des flancs serait satisfaisante pour cet usage.

Le bâti de pulvérisation cathodique n'a pas été développé pour accepter des plaquettes de silicium 4". De ce fait, le centrage de l'échantillon avec la cible (opération manuelle) est souvent imparfait, entraînant des inégalités dans les épaisseurs de dépôt sur la plaquette. Par exemple, des mesures en cinq points d'une plaquette 4" révèlent des écarts de l'ordre de 25%, tandis que l'écart d'une opération micro-électronique généralement toléré est de l'ordre de 5%. Ce point est en cours d'amélioration grâce à l'acquisition d'un équipement plus performant.

Après le retrait du masque de résine, un recuit du dépôt d'oxyde de tungstène à 450 °C pendant une heure (où 400 °C pendant 1h30) est nécessaire pour restructurer la surface de la couche déposée et finaliser l'oxydation [111]. Pour des échantillons de petites tailles, un recuit sur plaque chauffante peut suffire. Par contre, pour des échantillons 4" un recuit en four est plus adapté, ce dernier assurant une meilleure homogénéité de recuit compte tenu de la surface. De plus, le four autorise le contrôle de l'ambiance de recuit : le cas échéant de l'air synthétique (80% de N<sub>2</sub> et 20% de O<sub>2</sub>).

### 3.1.5 Étape d'assemblage

L'étape d'assemblage est précédée d'une étape de découpe. Classiquement réalisée à la scie diamantée, cette dernière implique une enduction de résine en face avant de la plaquette pour protéger les composants d'éventuels éclats de découpe qui peuvent être fatal aux membranes. Or cette résine peut modifier le comportement de la couche sensible. Même si aucun changement évident n'est apparu, aucune étude spécifique n'a été réalisée.

Les micro-capteurs sont montés dans un boîtier TO-5 (10 broches) tandis que les multi-capteurs, dont il est question plus loin, seront montés dans un boîtier TO-8 (16 broches).

La puce est fixée à l'aide d'une colle époxy (EPO-TEK H70E [112]), et les connexions entre puces et boîtier sont réalisées par micro-cablage en aluminium par wedge bonding<sup>6</sup> (cf. annexes B pour le détail du brochage).

Le TO-5 de par sa taille est plus ou moins compatible avec les supports de tests « conventionnels » en admettant que toutes les broches du composant ne soient pas utilisées. En revanche, le TO-8 est moins conventionnel, et inutilisé dans l'industrie. De ce fait, les solutions en matière de supports sont inexistantes, ce qui implique la réalisation de supports expérimentaux dédiés (cf. chapitre 4).

---

<sup>6</sup>soudure à « froid » combinant pression et ultrasons.

L'étape de collage doit elle aussi faire l'objet d'une attention particulière. En effet, en général les colles employées pour fixer les composants nécessite un étuvage (phase de durcissement) car elles sont notamment composées de solvants. Ceci peut donner lieu à une éventuelle pollution de la couche sensible, or ce point a été négligé dans l'étude à suivre au chapitre 4. Cependant il sera important à l'avenir d'investiguer l'influence de la colle sur les performances de détection.

## 3.2 Optimisations de procédé

### 3.2.1 Optimisation du dépôt métallique

L'utilisation de composants issus du procédé Pt a montré une certaine instabilité de la résistance, malgré le recuit à 450 °C, se manifestant par une augmentation de  $R_h$  qui n'a pas été quantifiée. Ce constat suggère d'une part que la température atteinte lors de l'utilisation des dits composants est probablement supérieure à 450 °C, et d'autre part que le dépôt métallique Ti/Pt n'est par conséquent pas stable.

Néanmoins, même réduit à l'utilisation du titane par les moyens de la centrale technologique, nous avons cherché à optimiser le dépôt Ti/Pt selon nos moyens, de manière à stabiliser le comportement en température de la résistivité. Ainsi, la figure 3.11 donne l'évolution de la résistivité du platine en fonction de la température de recuit, et ce en modulant l'épaisseur de la couche de titane.

Pour des raisons de reproductibilité, l'épaisseur minimale du titane a été établie à 10 nm. En effet, pour des épaisseurs plus faibles l'adhérence du platine n'est plus assurée de façon homogène, faisant apparaître des « trous » dans la métallisation. Cette limitation semble inhérente au procédé de dépôt qui ne permet pas un bon contrôle des épaisseurs, et surtout qui n'est probablement pas homogène pour les épaisseurs considérées.

Cette remarque mise à part, la figure 3.11 révèle que la résistivité globale du dépôt évolue de manière importante autour de 450 °C, température jusqu'alors employée pour le recuit. Le croisement observable entre les courbes  $e_{Ti}=10$  nm et  $e_{Ti}=20$  nm reste inexpliqué, les mesures n'étant pas en causes. En outre, il apparaît clairement que plus l'épaisseur de la couche de titane est faible, plus la résistivité du dépôt est faible et les amplitudes de variations moindres. L'épaisseur de la couche d'accroche a en conséquence été réduite de 20 à 10 nm et le recuit porté à 550 °C.

Finalement, un dépôt de 150 nm de platine ( $Ti=20$  nm) a été observé au SIMS avant et après recuit à 550 °C pendant une heure. La figure 3.12 semble montrer clairement que suite au recuit il y a eu diffusion du titane dans le platine. Ce résultat est en accord avec ceux de Olowolafe *et al.* [113] et Park *et al.* [114] et confirme bien les limites du titane à hautes températures. Si le titane est conservé comme couche d'accroche, il pourra être utile d'étendre les mesures SIMS pour déterminer la température limite de recuit correspondant à l'apparition du phénomène de diffusion.

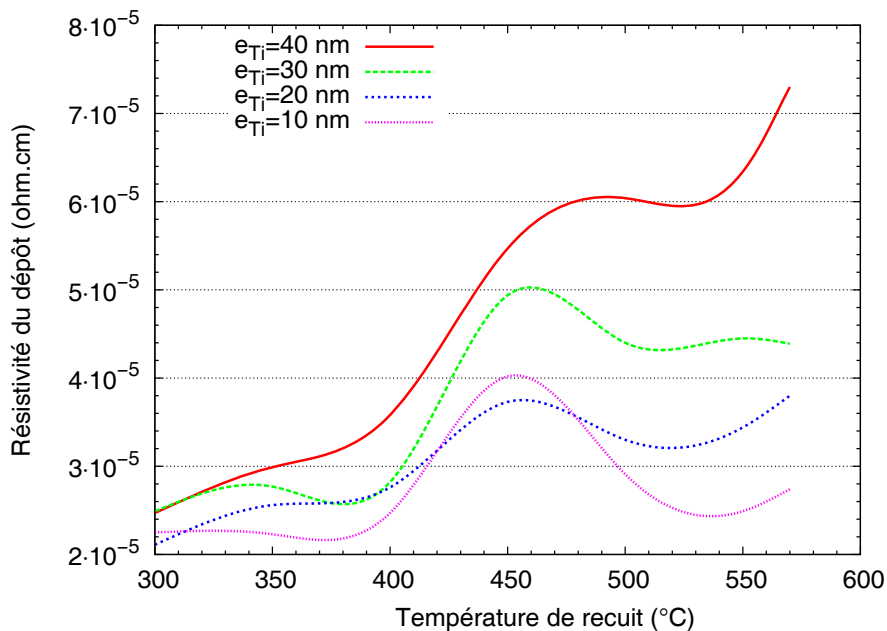


FIG. 3.11 – Évolution de la résistivité du platine en fonction de la température de recuit pour différentes épaisseurs de couche d'accroche en titane.

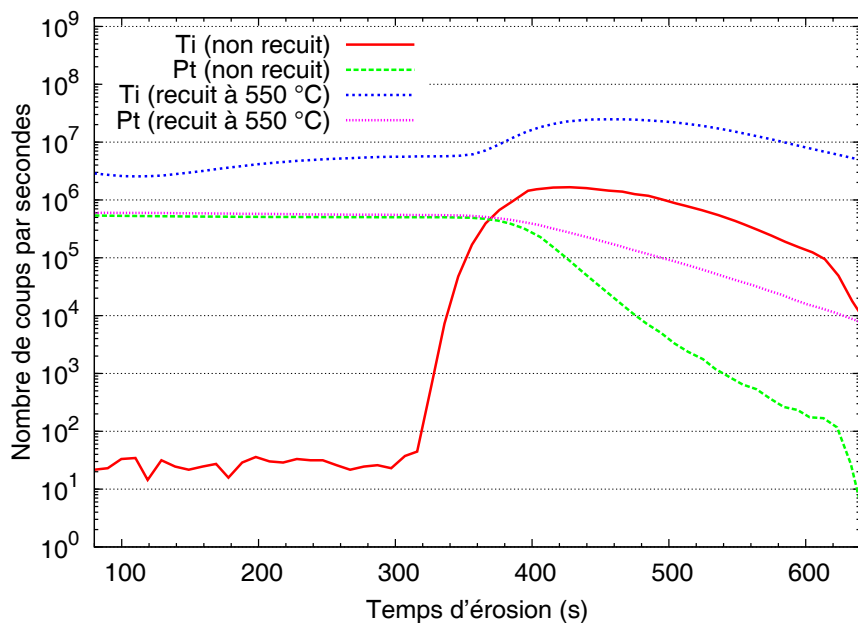


FIG. 3.12 – Profils SIMS d'un dépôt de Ti/Pt non recuit et recuit une heure à 550 °C.

## Bilan

Les résultats présentés rappellent clairement l'impossibilité d'atteindre des températures de l'ordre de 600 à 650 °C avec une couche d'accroche en titane, et donc la nécessité d'employer du tantale en lieu et place du titane.

Ces résultats ont également montré les limites du bâti de dépôt par évaporation en révélant entre autres des difficultés à déposer de très faibles épaisseurs, ce qui restreint les études possibles. À l'avenir, pour optimiser le dépôt il faudra donc s'assurer de pouvoir déposer une couche d'accroche optimale suivant l'épaisseur du platine.

Les récents travaux de Courbat *et al.* [115] sur le Ta/Pt pourront également être suivis. En effet, ces derniers ont notamment montré que la dégradation de la couche à haute température pouvait être ralentie en ajoutant une couche supplémentaire (en l'occurrence de l'iridium) au-dessus du platine.

Toutefois, le comportement du platine à température moins élevée ne semble pas remettre en cause la stabilité du dispositif, point abordé plus en détails au paragraphe 3.4.2.

### 3.2.2 Amélioration de l'état de surface pour les électrodes et la couche sensible d'oxyde de tungstène

#### Problématique

La forme de l'élément chauffant adoptée engendre un défaut géométrique lié d'une part à l'utilisation d'électrodes interdigitées et d'autre part à l'emploi de couches très minces ( $\approx 30$  nm). La figure 3.13 permet de visualiser ce défaut de discontinuité au niveau des électrodes (en clair) et de supposer que la mesure électrique au niveau de la couche sensible s'en trouve de fait altérée.

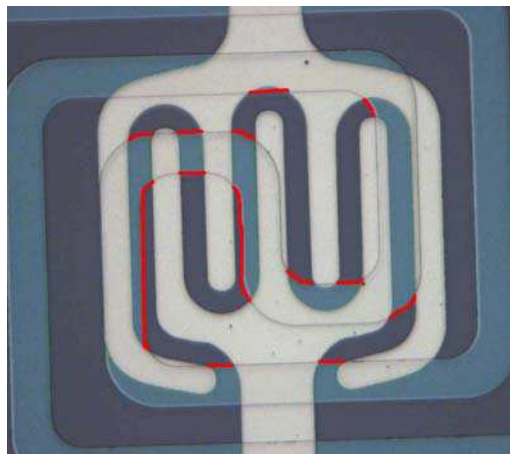


FIG. 3.13 – Électrodes interdigitées sans couche sensible : défaut de discontinuité.

En considérant une couche épaisse, ce défaut n'a pas lieu d'être un problème puisqu'au contraire les excroissances (induites par la résistance chauffante) auront tendance à favoriser l'adhérence (cf. fig. 3.14(a)). Dans le cas d'une couche mince, à défaut d'être un problème technologique, cela demeure un défaut majeur. Deux solutions sont alors envisageables. La première, la plus naturelle, est de diminuer l'épaisseur du dépôt métallique. Or l'épaisseur de dépôt retenue est imposée par la technique de dépôt d'une part et la recherche d'un minimum de contrainte d'autre part (cf. § 3.1.3). De plus, ceci implique une parfaite maîtrise du dépôt. La seconde solution consiste à préparer la surface sur laquelle sont déposées les électrodes interdigitées, en diminuant ou supprimant les excroissances.

La méthode la plus couramment employée pour ce faire est la planarisation par polissage mécano-chimique (CMP) [116].

### Rappel du principe du CMP

La technique CMP, qui rend possible la fabrication de circuits électroniques à très haute densité d'intégration tels les processeurs, est un polissage utilisant une solution chimique d'attaque (généralement un colloïde) ainsi qu'un abrasif à grains variables selon l'application.

Pendant le polissage, une force mécanique est appliquée sur le support qui se transforme en pression de travail sur la plaquette. Ainsi, les points les plus hauts de la plaquette sont soumis à des pressions plus élevées que leurs voisins, plus bas, faisant que la vitesse d'enlèvement y est plus forte.

Cette différence de vitesse entre les points hauts et bas crée l'effet « planarisation ».

Dans ces conditions, il est possible d'obtenir une surface parfaitement plane de la couche considérée, qui pourra alors servir de surface de base pour le niveau supérieur (cf. fig. 3.14(b)).

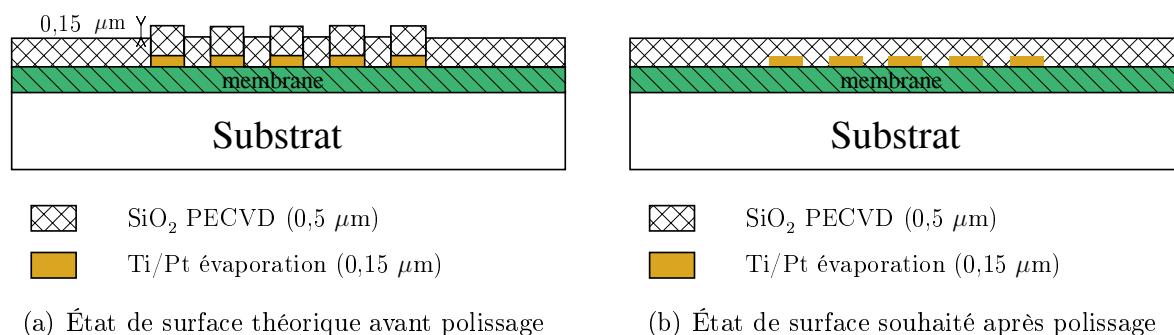


FIG. 3.14 – État de la surface accueillant les électrodes interdigitées.

L'intégration d'une étape de polissage dans notre procédé de fabrication nécessite donc une mise au point spécifique. En effet, en fonction des matériaux, des surfaces et des épaisseurs en jeu, les paramètres de polissage (pression, vitesse, solution chimique) sont différents.

### Essais préliminaires

Pour assurer de bons résultats de polissage, l'épaisseur d'oxyde doit être augmentée afin d'obtenir un résultat homogène. Or le dépôt de  $\text{SiO}_2$  PECVD permet d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  seulement (à cause de la contrainte).

Les épaisseurs en jeu sont donc relativement faibles, ce qui limite fortement la marge de manœuvre surtout si la contrainte de la plaquette est considérée.

Ainsi, des premiers essais ont montré que le polissage avait pour effet d'augmenter les excroissances au lieu de les diminuer. Ce résultat est probablement imputable à un effet de sur-gravure, dû à la solution chimique, entre les excroissances.

D'autres tests ont donc été effectués en tenant compte de ce résultat : les échantillons ont alors été enduits de résine classique de façon à limiter l'action chimique entre les excroissances. Malgré cela, les résultats ne se sont guère avérés plus concluants : la résine n'étant pas assez rigide en comparaison à l'oxyde, son adjonction est quasi sans effet. Pour obtenir des résultats concluants, il semblerait qu'il faille polir des épaisseurs bien plus importantes ( $>50 \mu\text{m}$ ) avec des résines époxy (type SU8) selon des études internes au LAAS.

Ces essais préliminaires ont donc mis en avant la nécessité d'utiliser une machine CMP parfaitement adaptée aux besoins et de réviser le procédé complet pour réussir cette étape de planarisation. Faute de temps, nous n'avons pas pu mener cette étude à son terme.

## 3.3 Réalisation de multi-capteurs

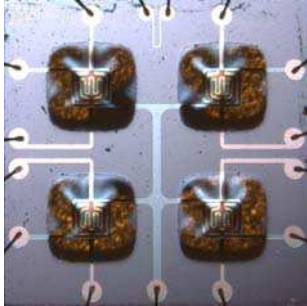
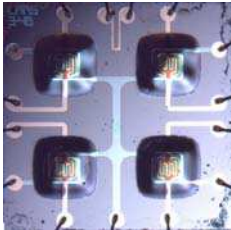
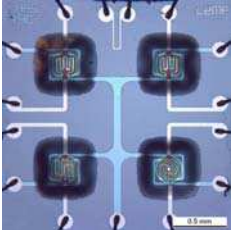
Après avoir travaillé sur le procédé de réalisation de mono-capteur, notre objectif dans le cadre de l'ACI pour s'approcher du nez électronique est de concevoir des composants multi-capteurs intégrant dans un premier temps des couches sensibles de  $\text{WO}_3$ , mais qui pourront ensuite intégrer d'autres types de matériaux sensibles ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ...). Cette section présente donc les structures qui ont été conçues et considérées.

### 3.3.1 Présentation des structures

Les multi-capteurs ont été réalisés en se basant entièrement sur le procédé de fabrication micro-capteur Pt. Leur fabrication fait donc intervenir un jeu de cinq masques pour substrat  $4''$ , qui se trouve être à motifs multiples. En effet, il a été décidé d'expérimenter plusieurs types de multi-capteurs : précisément des structures à deux, quatre et six cellules. Cependant, pour des raisons d'ordre pratique et temporel, seuls les composants à quatre cellules ont été étudiés : ce sont les seuls à être détaillés ici, les autres figurant en annexe A.

Le tableau 3.1 rassemble les principales caractéristiques des multi-capteurs à quatre cellules. Il est possible de distinguer deux types de multi-capteurs selon leur taille : un premier composant de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  (3-4A) et un deuxième composant de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  (3-4B). De manière générale, la réduction de taille a pour but d'augmenter la densité de cellules de détection sur un composant.





TAB. 3.1 – Différentes structures multi-capteurs à quatre cellules considérées.

	3-4A	3-4B	3-4C
Géométrie			
Dimension de la puce	3,0x3,0 mm <sup>2</sup>	2,2x2,2 mm <sup>2</sup>	2,2x2,2 mm <sup>2</sup>
Dimension membrane	0,9x0,9 mm <sup>2</sup>	0,6x0,6 mm <sup>2</sup>	0,6x0,6 mm <sup>2</sup>
Espace inter-membranes	0,36 mm	0,36 mm	0,36 mm
Dimension heater	0,37x0,37 mm <sup>2</sup>	0,29x0,29 mm <sup>2</sup>	0,29x0,29 mm <sup>2</sup>
Nombre de plots*	15	15	15
Dimension des plots**	Ø=0,2 mm	Ø=0,15 mm	Ø=0,15 mm

\* Sonde de température incluse.

\*\* Les plots de la sonde de température sont toujours de 0,15 mm de diamètre.

TAB. 3.2 – Différents types d'électrodes interdigitées.

Puces équipées	Électrode 1		Électrode 2	Électrode 3
	3-4A	3-4B/3-4C	3-4C	3-4C
Géométrie				
Dimension couche sensible (µm)	Ø=330	Ø=260	Ø=330	Ø=330
Dimension globale (µm)	260x260	200x200	255x255	280x280
Nombre d'électrodes	7	7	9	6
Largeur de piste (µm)	20	15	15	15
Espace inter-pistes (µm)	20	15	15	15
Longueur développée (µm)	968	855	≈1665	≈1500
Surface sensible utile (cm <sup>2</sup> )	19,4·10 <sup>-5</sup>	12,8·10 <sup>-5</sup>	25,0·10 <sup>-5</sup>	22,5·10 <sup>-5</sup>

Or il est important de valider les performances d'un composant réduit en taille avant de généraliser cette intégration, en le comparant à un composant non-réduit. Le choix de réaliser les deux types de multi-capteurs 3-4A et 3-4B a donc été motivé en ce sens dans le cadre de cette thèse.

Les géométries retenues sont quasi identiques pour les deux composants en considérant le fait que les dimensions sont rapportées à leur taille. Une variante (3-4C) du composant 3-4B a également été considérée, ceci en intégrant différents types d'électrodes interdigitées (deux « électrode 1 », une « électrode 2 » et une « électrode 3 ») dont les spécificités sont résumées dans le tableau 3.2. Les différentes géométries proposées ont pour but de permettre d'étudier l'influence des électrodes interdigitées sur la détection.

Il est à noter la mise en commun de la masse des résistances chauffantes afin de réduire le nombre de plots, dans l'intention d'utiliser un boîtier TO-8 (au delà de seize broches un boîtier DIL est nécessaire).

La sonde de température ambiante est toujours présente et dimensionnée à  $R_S=100 \Omega$  à l'ambiante pour  $e_{Pt}=150 \text{ nm}$ .

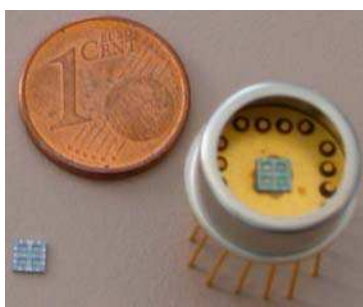


FIG. 3.15 – Image d'un multi-capteur monté en boîtier TO-8.

Les multi-capteurs présentés au paragraphe 3.3.1 intègrent la même couche sensible, en l'occurrence de l'oxyde de tungstène pour chacune de leur cellule. Or, comme il a été évoqué au paragraphe 1.4.3, l'intérêt du multi-capteur est d'avoir le maximum de cellules différentes, et donc de couches différentes, afin d'obtenir le maximum d'informations indépendantes. Cette démarche était incluse dans les objectifs du projet ACI en projetant d'étudier les résultats de détection des couches minces et épaisses.

### 3.3.2 Intégration d'une couche d'oxyde d'étain en couche épaisse par sérigraphie

L'oxyde d'étain en couches épaisses est étudié depuis de nombreuses années. Un nombre très important de publications a été réalisé sur le sujet, ceci peut témoigner d'une certaine maturité du sujet.



## Problématique

Du latin *sericum* « soie » et du grec *graphein* « écrire », la sérigraphie est un procédé d'impression utilisant un écran constitué d'un maillage qui laisse passer l'encre à l'aide d'une raclette. Après dépôt, l'encre (généralement constituée d'un liant organique, d'un liant minéral et du matériau actif) subit un traitement thermique pouvant s'étendre de 400 à 1200 °C selon les liants [117]. Ce recuit est nécessaire à l'adhésion et au durcissement du dépôt. En l'occurrence, l'encre employée nécessite normalement un recuit de l'ordre de 900 °C, mais elle autorise cependant un compromis avec la « micro hot-plate » puisque la couche peut fonctionner après un recuit « basse température » de l'ordre de 600-650 °C (sous réserve du comportement de la structure chauffante).

La problématique d'intégration dans le procédé « micro-capteur » est donc double : l'adhésion du dépôt d'une part et l'alignement des motifs d'autre part.

Le problème d'adhésion est directement lié à la température de recuit et au dépôt sur une surface à faible rugosité ( $\text{SiO}_2$  sur plaquette de Si, comparativement aux supports céramiques).

Le problème d'alignement est assez évident au regard des résolutions de travail : généralement millimétrique en sérigraphie, et plutôt micrométrique pour la plate-forme chauffante.

## Essais préliminaires

La réalisation des couches épaisses faisant l'objet de notre étude a été confiée à nos partenaires du département MICC de l'ENSM de S<sup>t</sup> Étienne.

La démarche qui a été adoptée est celle consistant à utiliser un masque de résine photo-lithographique classique. Des échantillons (plaquette de Si recouvert de  $\text{SiO}_2$ ) dotés préalablement d'un masque résine (résine AZ4562, épaisseur 9,5  $\mu\text{m}$  motifs carré 1x1  $\text{mm}^2$ ) ont donc subi des dépôts (sans l'aide d'écran, cf. fig. 3.16) à partir d'une encre de sérigraphie  $\text{SnO}_2$  conventionnelle, c'est-à-dire contenant seulement de la poudre  $\text{SnO}_2$  et un liant organique.

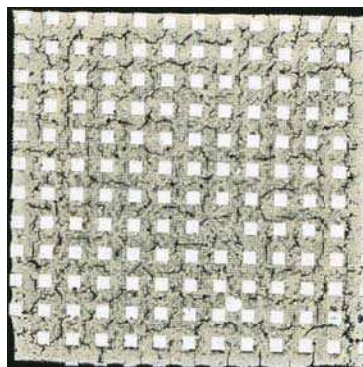


FIG. 3.16 – Exemple de dépôt sérigraphié de  $\text{SnO}_2$  sur un masque résine.

Ces essais ont montré que :

- lorsque les couches sérigraphiées sont simplement séchées (température ambiante sous vide ou jusqu'à 100 °C en étuve), elles ne résistent pas au traitement par bain d'acétone pour retirer le masque ;
- lorsque la température de séchage est élevée jusqu'à 150 °C, elles résistent mais il n'est plus possible de retirer le masque résine qui a été durcit.

Une deuxième étape a consisté alors à améliorer l'adhérence des couches sur le substrat. Des couches contenant un précurseur (Prolabo et Nanoamorphous) ont été employées. Des essais pleine plaque ont clairement montrés que l'adhésion restait pauvre pour des températures inférieure à 650 °C. Pour résoudre ce problème, une solution envisagée a été de déposer une sous-couche mince d'étain avant le dépôt par sérigraphie.

## Bilan

Les essais semblent globalement indiquer que l'intégration d'une couche épaisse demeure difficile. À priori, en l'absence de résine organique pouvant résister à des températures élevées, cette intégration ne pourra se faire qu'avec une encre (associée ou non à une sous-couche) présentant de bons résultats d'adhérence à basse température. De plus, pour un retrait convenable du masque de résine, la sérigraphie devra se faire en utilisant un écran aligné grossièrement avec ce masque ce qui est relativement difficile.

Ces échecs n'ont donc pas permis l'intégration des deux types de matériaux ( $\text{WO}_3$  et  $\text{SnO}_2$ ) sur un même multi-capteur au cours de la thèse. Cela constitue toujours un objectif majeur pour les trois partenaires de ce projet et donc une perspective court terme à ces travaux de thèse.

## 3.4 Caractérisations élémentaires

Cette section présente des résultats visant à établir les caractéristiques intrinsèques des composants fabriqués.

### 3.4.1 Comportement thermique : mesures électriques et thermographiques

#### Considérations liées à la thermographie

Les mesures par thermographie ont été réalisées à l'aide d'une caméra thermique infrarouge<sup>7</sup>. Celle-ci est équipée d'un objectif grossissant qui permet d'observer une scène à l'échelle du micro-système.

La caméra intègre un détecteur matriciel (320x256 pixels), les pixels (de forme carrée) ayant une dimension de 20  $\mu\text{m}$  de côté. Chaque pixel mesure l'énergie rayonnée dans l'infrarouge pour la zone correspondant à l'échantillon considéré, recréant une image.

---

<sup>7</sup>Caméra CEDIP Jade.

Cette énergie qui augmente avec la température est reliée à celle-ci à l'aide de courbes de calibrations réalisées avec un corps noir.

Une première remarque est liée au fait que l'échantillon n'est pas un corps noir. Ceci implique naturellement d'ajuster l'émissivité ( $\epsilon < 1$ ) de façon à obtenir la température correspondant à l'échantillon. Or l'émissivité est différente pour chaque matériau (le micro-capteur comporte du Pt, du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{WO}_3$  en surface) et évolue en fonction de la température. Pour être rigoureux, cela aurait nécessité une étude spécifique. De plus le micro-capteur offre une scène qui n'est pas uniforme en émissivité de part la géométrie de l'élément chauffant, compliquant ainsi la mesure. Ceci est d'autant plus vrai que la membrane est transparente - dans le visible mais aussi dans l'IR, entraînant une perturbation partielle de la mesure au niveau de la zone chaude (par le matériau sur lequel est posé le capteur).

Une deuxième remarque peut être faite en rapport à la résolution. En effet, la largeur des pistes constituant la résistance chauffante est de 15-20  $\mu\text{m}$  soit tout juste la taille d'un pixel, ce qui interdit une observation d'échauffement localisé sur la résistance. Compte tenu de ces difficultés délicates à maîtriser complètement, l'émissivité a donc été ajustée empiriquement à  $T_{\text{ambiante}}$  et moyennée sur une surface correspondant à la couche sensible pour diminuer l'erreur de mesure.

### Estimation de la température et du temps de réponse

La température moyenne mesurée par thermographie en fonction de la tension de chauffage ( $U_h$ ) et la puissance de chauffage ( $P_h$ ) est confrontée aux valeurs obtenues par mesures électriques<sup>8</sup> et par simulation sur la figure 3.17.

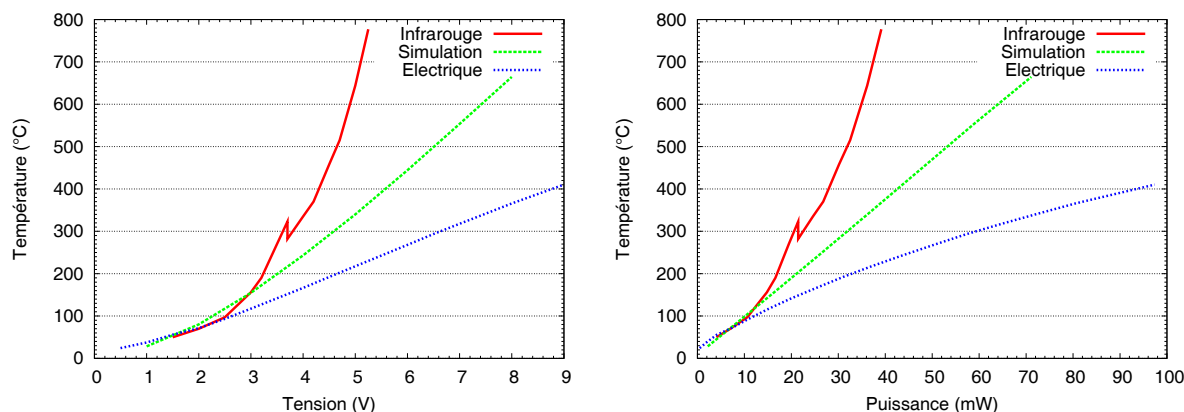


FIG. 3.17 –  $T_{\text{max}}(U_h)$  et  $T_{\text{max}}(P_h)$  d'une structure micro hot-plate à résistance Pt.

La discontinuité de la courbe obtenue par caractérisation infrarouge est due à un

<sup>8</sup>la température est évaluée selon une mesure I(V) et d'après le coefficient de température  $\alpha$  ajusté selon le dépôt à 0,0016  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

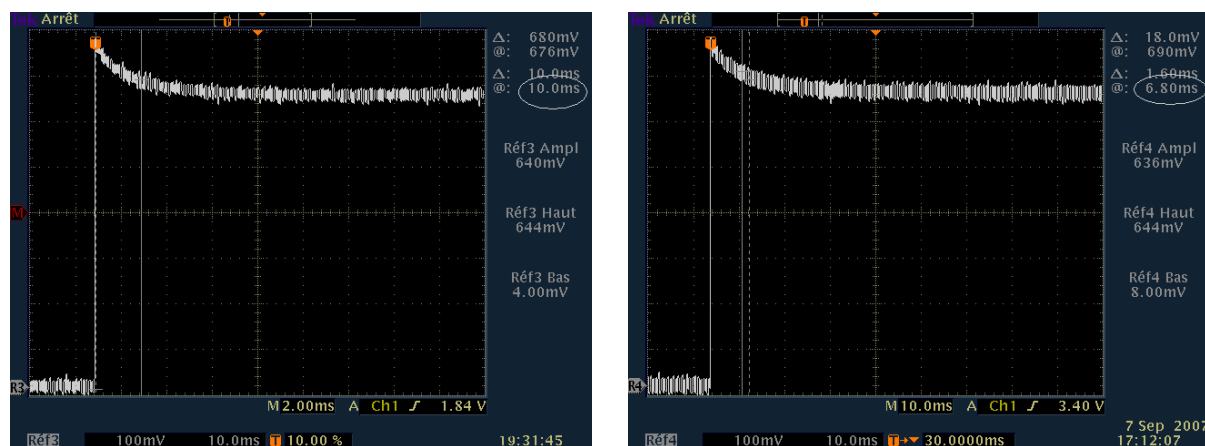
changement de gamme de mesure, en l'occurrence les deux gammes ne se recoupent pas exactement.

À première vue, le point le plus remarquable concerne la dispersion sur l'estimation de la température. En effet, il est par exemple possible d'observer un écart d'environ 300 °C pour une puissance de 30 mW selon la méthode de mesure. En outre, il est à souligner que les mesures électriques et simulées donnent des résultats linéaires (hypothèse du  $\alpha$  constant) à l'inverse des mesures par thermographie qui semblent indiquer une évolution polynomiale.

Les mesures électriques et thermographiques, telles qu'elles ont été effectuées, ont donc permis d'obtenir essentiellement des résultats qualitatifs. Cependant, il est à supposer au regard des résultats que les mesures électriques ont tendance à sous-évaluer la température, tandis que les mesures par thermographie semblent être sur-évaluées (rappelons que les simulations seront plutôt interprétées comme une tendance qualitative). Ceci laisse penser que la température effective du capteur se trouve comprise entre les deux estimations.

Globalement, ces estimations apparaissent donc incertaines, soulevant un point critique qui est la connaissance de la température effective de fonctionnement. La solution qui apparaît la plus fiable à l'avenir est une mesure en four. En effet, ce dernier permet un chauffage homogène de l'échantillon, et l'ambiance isotherme à l'intérieur de son enceinte évite tout phénomène de convection. La résistance peut alors être mesurée à une température très précise.

Parallèlement à ces mesures de température, le temps de réponse à 5% de la valeur finale a également été évalué (cf. fig. 3.18(a)).



(a) Cellule 2x2 mm<sup>2</sup>, membrane 1x1mm<sup>2</sup>.

(b) Cellule 1,1x1,1 mm<sup>2</sup>, membrane 0,6x0,6mm<sup>2</sup>.

FIG. 3.18 – Temps de réponse de capteurs à résistance chauffante platine.

La caméra étant limitée en précision par la fréquence, la mesure a été effectuée au travers d'un montage potentiométrique, en observant à l'aide d'un oscilloscope l'image du courant circulant dans la résistance chauffante. Les résultats sont donnés figure 3.18(a)

pour une cellule de dimensions  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  (mono-capteur et multi-capteur réf. 4A), et figure 3.18(b) pour une cellule de dimensions  $1,1 \times 1,1 \text{ mm}^2$  (multi-capteurs réf. 4B et 4C).

Le temps de réponse relevé pour un mono-capteur est alors de l'ordre de 10 ms, la présence (ou non) du capot ouvert n'ayant aucune influence apparente sur la mesure. Le capteur réduit en taille voit son temps de réponse chuter à 6,8 ms, très certainement à cause du fait qu'il y a moins de matière à chauffer. Ce résultat est particulièrement intéressant et surtout parmi les meilleurs de ceux de la littérature ( $\approx 30 \text{ ms}$ ).

### Remarques liées à la structure multi-capteur

Bechtold *et al.* [118] ont montré par simulation, sur un modèle de plate-forme chauffante comportant plusieurs cellules, qu'il existait un transfert thermique d'une cellule à l'autre. La proximité des cellules sur la plate-forme multi-capteur, surtout pour les motifs 4B et 4C, peut laisser penser à une telle influence thermique inter-cellules. Les mesures par thermographie, qui en théorie aurait pu permettre de vérifier cette hypothèse, n'ont en pratique pas donné de résultats. En effet, lorsqu'une cellule est chauffée, la mesure par thermographie se fait dans la gamme adaptée, rendant la température des zones « froides » non mesurable de part l'écart important (niveau bas de saturation)<sup>9</sup>. Ceci étant, visuellement aucun rayonnement n'est apparent.

En outre, les valeurs des quatre résistances chauffantes d'un composant ne sont pas identiques, alors que les géométries de chaque cellules le sont en principe. L'écart de résistance mesurée deux par deux est en moyenne de  $35 \Omega$ , ce qui correspond à la résistance induite par la longueur supplémentaire de la masse commune ( $\approx 300 \mu\text{m}$ ). En effet, les résistances présentent des valeurs appairées qui s'expliquent simplement par le masque dessiné (cf. annexe A). Dans le cas où l'alimentation de chacune des résistances chauffantes est indépendante, cette disparité n'engendre aucune conséquence si la puissance est adaptée selon la résistance. En revanche, dans le cas contraire, la température des cellules n'est pas identique pour les quatre cellules, mais seulement deux par deux comme le montre la figure 3.19.

Pour pallier ce problème qui en soit reste mineur, il suffirait de corriger le dessin du masque de façon à ce que la résistance soit égale pour les quatre cellules tel le schéma de la figure 3.20.

### 3.4.2 Comportement de la plate-forme chauffante dans le temps

À défaut d'avoir pu quantifier avec précision la température des capteurs, la tension d'alimentation  $U_h$  a été prise comme référence. Le capteur semble être très stable pour des tensions n'excédant pas 7 V environ (soit une température de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  d'après les mesures électriques et supérieure à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  d'après les mesures infrarouges), ceci aussi bien avec un mono-capteur qu'un multi-capteur de réf. 4A. En effet, après plusieurs semaines d'utilisation en discontinu à ces tensions, la valeur  $R_0$  de la résistance chauffante à l'ambiante ne

<sup>9</sup>Ceci est également vrai pour la détermination de la température du substrat.

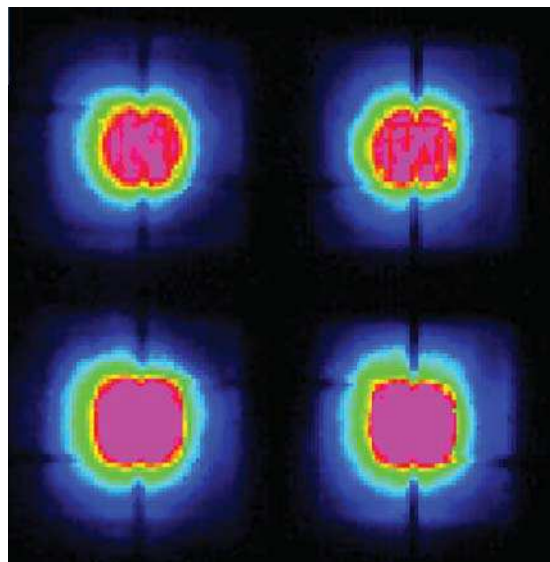


FIG. 3.19 – Éléments chauffants appariés.

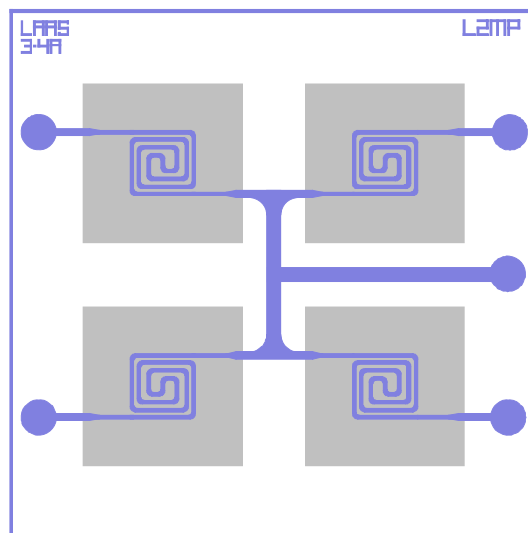


FIG. 3.20 – Masque révisé.

présente pas de variation supérieure à 1% de la valeur avant utilisation. Ainsi l'exemple de la figure 3.21(a) témoigne de cette stabilité : un mono-capteur alimenté durant un mois en continu consomme la même puissance.

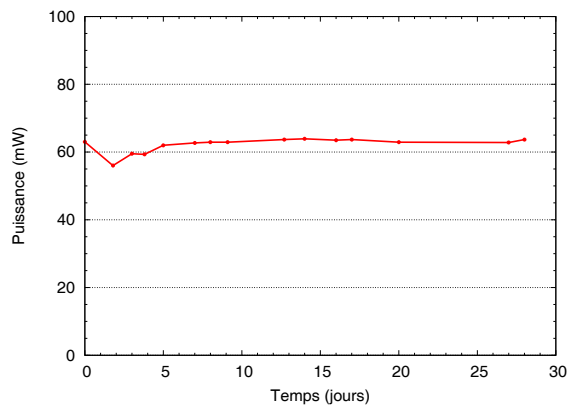
Au delà de cette limite il est possible d'observer une augmentation de la puissance dans la première semaine d'utilisation avant stabilisation, la valeur  $R_0$  étant alors modifiée de façon irréversible. La figure 3.21(b) illustre une dérive de l'ordre de 15 mW lorsque le capteur est alimenté en continu à 8 V. Il semble cependant que la même puissance consommée finisse par se stabiliser (stable à 1% de la valeur finale au bout de 6 jours). Ce constat est à mettre en relation avec les résultats du paragraphe 3.2.1, suggérant alors que la température atteinte est supérieure à celle du recuit du dépôt métallique (environ 550 °C), ou que l'étape de recuit mérite d'être améliorée.

Par ailleurs, la stabilité observée est remarquable en comparaison à celle observée sur des résistances en poly-Si<sup>++</sup> (valeur de dérive constante).

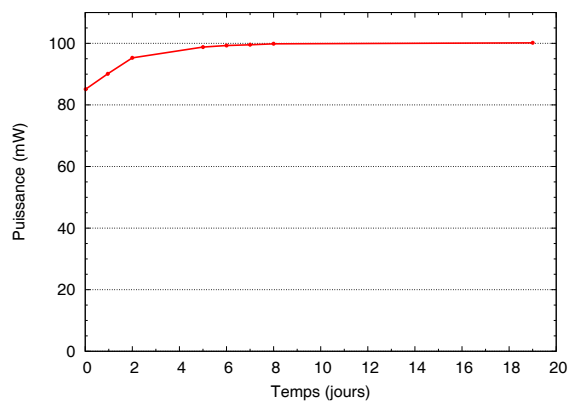
### Vieillessement sur 12 échantillons

Dans le but de confirmer les résultats précédents, une étude plus large a été menée en considérant un ensemble de 12 échantillons : six multi-capteurs de réf. 4A et six autres de réf. 4B, chaque type étant alimenté par une tension continue égale soit à 8 V, soit à 10 V (cf. tableau 3.3), la mesure étant réalisée à travers un montage potentiométrique.

Plusieurs points sont remarquables : En premier lieu, si le composant n'est pas utilisé en condition extrême, tout en admettant une légère dérive ( $\leq 1\%$ ), celui-ci demeure relativement stable attestant ainsi d'une certaine fiabilité de la structure (cf. fig. 3.22(a)).

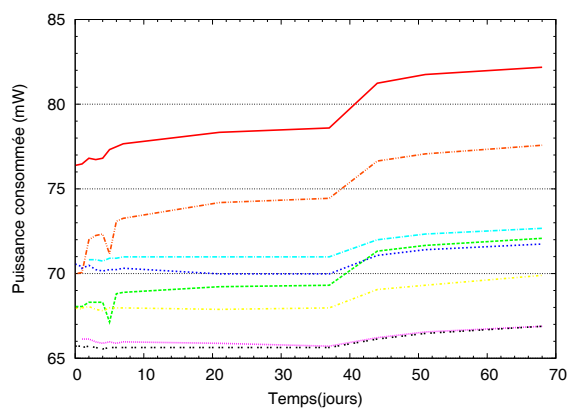


(a) Mono-captur alimenté à 7 V en continu pendant 28 jours.

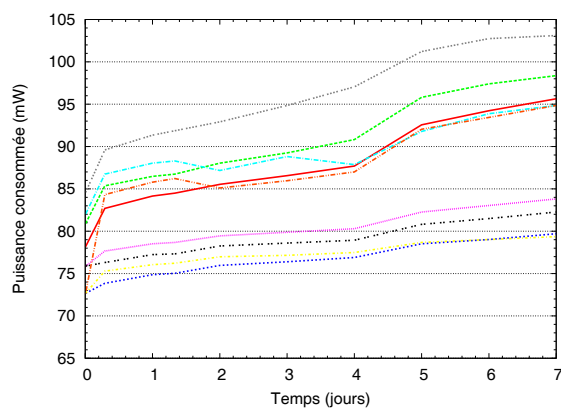


(b) Mono-captur alimenté à 8 V en continu pendant 20 jours.

FIG. 3.21 – Dérive de la puissance consommée en fonction du temps.



(a) Tension de chauffage  $U_h=8$  V



(b) Tension de chauffage  $U_h=10$  V

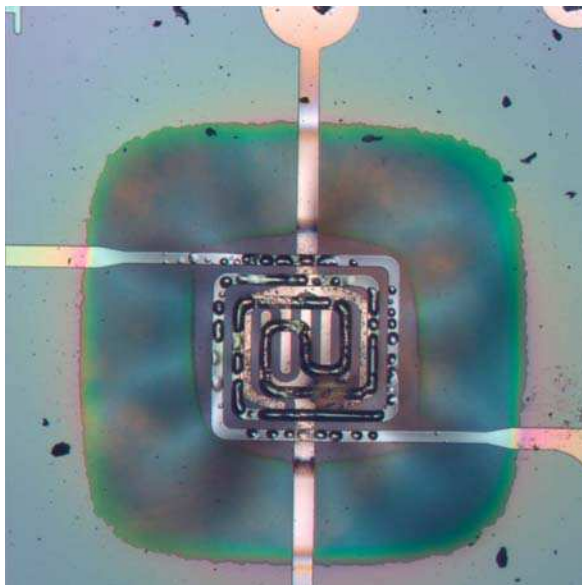
FIG. 3.22 – Puissance consommée en fonction du temps d'un multi-captur 4A.

TAB. 3.3 – Vieillessement des plate-formes chauffantes.

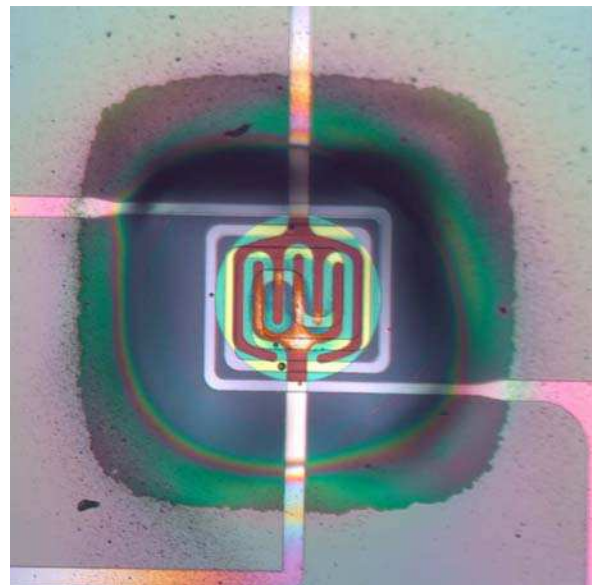
$U_h$	Type de capteur	Durée de fonctionnement*
8V	4A	70 jours (et plus?)
	4B	$\approx 70$ jours
10V	4A	10 jours
	4B	24 à 48 h

\* Un problème matériel a interrompu l'étude au bout de 70 jours.

En outre, le niveau de polarisation semble avoir un effet destructeur sur la résistance. En effet, les capteurs 4A alimentés à  $U_h=10$  V ( $P_h \approx [75;100]$  mW) ont une durée de vie limitée à une dizaine de jours, tandis que les capteurs 4B alimentés à  $U_h=8$  V (soit une puissance consommée supérieure de 20 à 30 mW) ont une durée de vie de 70 jours environ. Ceci laisse donc à penser que ce n'est pas la puissance admise mais une tension supérieure à 8 V qui détériore la résistance chauffante, comme le montre la figure 3.23(a).



(a) Détérioration avancée d'un heater Ti/Pt lorsque la tension de chauffage  $U_h=10$  V



(b) Détérioration légère de la couche sensible lorsque  $U_h \geq 8$  V

FIG. 3.23 – Différentes vues de dessus d'une cellule d'un multi-capteur, après « vieillissement ».



Nous pouvons aussi remarquer sur la figure 3.23(b), qu'à partir de  $U_h=8$  V la couche sensible est également détériorée. La photo suggère que l'oxyde de tungstène a été vaporisé, puisque l'on retrouve des particules tout autour de la membrane. Deux hypothèses peuvent être émises à notre niveau : Une température de chauffage trop élevée ou une adhérence pauvre de la couche sensible, les deux hypothèses pouvant être liées.

En ce qui concerne la température, l'incertitude liée à celle-ci ne nous permet pas vraiment de conclure. Il est seulement possible de constater que le  $WO_3$  a subi un recuit à  $450$  °C sans problème pendant une heure, et donc que l'utilisation du chauffage intégré à peut-être dépassé cette température (à priori l'oxyde de tungstène ne s'évapore pas en dessous de  $900$  °C).

En ce qui concerne l'adhérence plusieurs suppositions sont envisageables. D'une part le dispositif est globalement contraint (la membrane, le platine...) ce qui peut influencer sur l'adhérence. D'autre part la rugosité du dépôt platine notamment peut elle aussi être un facteur allant dans ce sens. Des mesures AFM (figure 3.24), ont montré que la rugosité du platine était du même ordre de grandeur ( $20$  à  $30$  nm) sur nos échantillons que sur un autre type de support à électrodes interdigitées du L2MP n'ayant pas rencontré ce problème (réalisés en pulvérisation, cf. [108]). Là encore, il n'est pas possible de conclure.

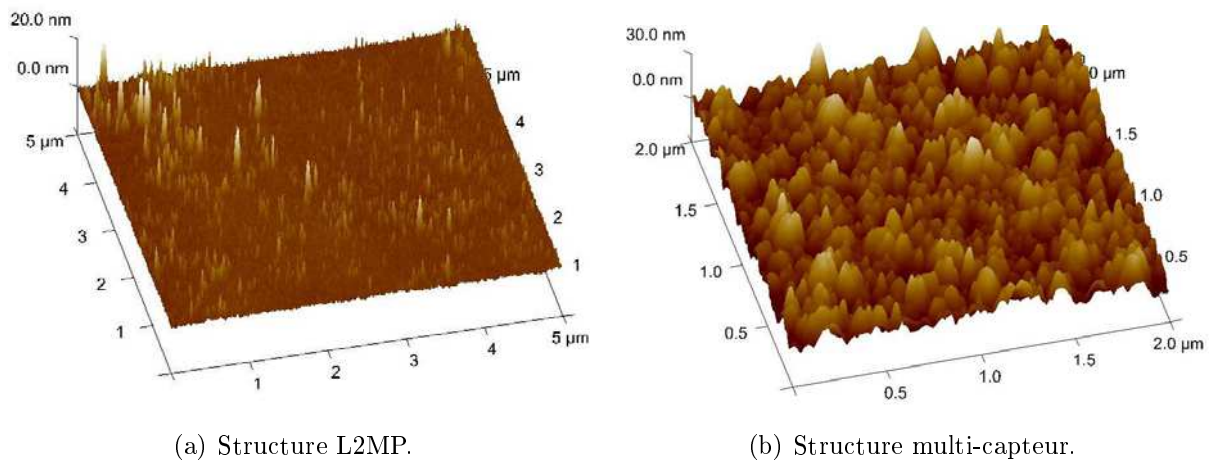


FIG. 3.24 – Rugosité du dépôt platine mesurée par AFM.

## Synthèse

Ce chapitre a présenté l'ensemble des procédés de fabrication d'un micro-capteur à résistance chauffante en poly-silicium et en platine, détaillant l'élaboration d'une couche sensible de  $WO_3$  qui a parfaitement été intégrée au procédé.

Il a soulevé des problèmes liés à la réalisation de la membrane, suggérant la nécessité de poursuivre les études à ce niveau pour permettre une optimisation des micro-capteurs.

Il a en outre souligné les difficultés associées à la mise au point de la résistance chauffante. Dans le cas d'une résistance métallique en platine, il a notamment été mis en évidence que la stabilité du capteur à hautes températures passe impérativement par le choix d'une couche d'accroche autre que celle en titane (du tantale par exemple) et une étude plus approfondie des mécanismes de restructuration du dépôt métallique à ces hautes températures.

Finalement, ce chapitre a mis en avant des dispositifs parfaitement fonctionnels et stables sous réserve ne pas dépasser une température limite de fonctionnement de 450 °C ( $U_h=7$  V pour capteur 4A,  $U_h\approx 5,5$  V pour un capteur 4B).

Bien que l'intégration de différentes couches sensibles n'ait pas encore abouti (difficulté à intégrer du SnO<sub>2</sub> sérigraphié), que la vision d'un certain nombre d'améliorations technologiques pouvait être menées, l'objectif de réaliser des plate-formes multi-capteurs a donc été atteint. Ces composants doivent donc maintenant être testés en ambiance gazeuse afin d'évaluer leurs capacités de détection.



## Caractérisation des multi-capteurs sous gaz

Ce dernier chapitre présente des caractérisations en ambiance gazeuse contrôlée. Ces résultats, obtenus avec les multi-capteurs présentés au chapitre 3, visent à décrire le comportement des dispositifs utilisant la couche de  $\text{WO}_3$  et à établir leurs capacités en terme de discrimination.

### 4.1 Banc de caractérisations

Afin de caractériser les capteurs fabriqués, il est essentiel de contrôler toutes les conditions d'utilisation de ces derniers dans un environnement atmosphérique connu préalablement (température de fonctionnement, taux d'humidité, pression partielle ou encore concentration de gaz). Le banc de caractérisation joue donc un rôle fondamental sur la validité des mesures effectuées.

Les mesures à suivre ont été effectuées au sein du L2MP et s'inscrivent pour partie dans la continuité des travaux de Ngo [81]. Ainsi, le banc de caractérisations utilisé est assez semblable sur le principe à celui utilisé par Ngo. Il a cependant été entièrement conçu au cours des travaux de cette thèse pour permettre la caractérisation des composants réalisés.

### 4.1.1 Structure générale du banc

Ce banc possède la particularité d'avoir été conçu pour réaliser des études pour deux applications différentes :

- Analyse de vapeur d'alcool.
- Analyse de gaz polluants :  $O_3$ ,  $CO$ ,  $NO_2$  (évolutifs suivant les besoins futurs).

Nous ne nous attarderons pas sur l'analyse de vapeur d'alcool qui a fait l'objet de peu d'études jusqu'à présent, mais qui a cependant été testée avec succès avec notre banc.

Le banc, dont le schéma général est donné figure 4.1, se divise classiquement en une partie distribution et contrôle des gaz d'une part et une chaîne de mesure (cf. § 4.1.2) d'autre part. Il est semi-automatique du fait que seule la chaîne de mesure est contrôlée par ordinateur. Cependant, le développement d'une application logicielle en LabView est en cours de validation pour commander les débitmètres et faciliter ainsi la gestion des gaz.

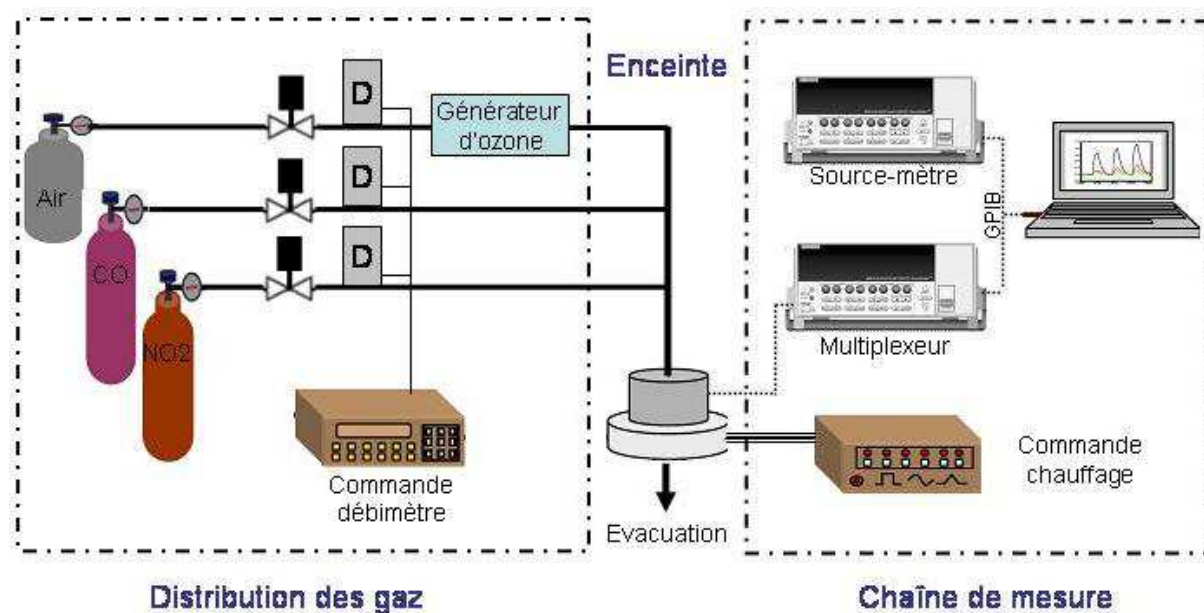


FIG. 4.1 – Schéma général du banc de caractérisations.

Les voies gazeuses, contrôlées par électrovannes et débitmètres massiques, permettent de réaliser des mélanges plus ou moins complexes.

L'air employé est de l'air comprimé asséché et filtré pour s'apparenter à de l'air synthétique « pur » (80%  $N_2$ , 20%  $O_2$ ). Cette voie est régulée par un débitmètre de  $60 \text{ l.h}^{-1}$ , et est utilisée d'une part pour la synthèse de l'ozone et d'autre part pour la dilution du monoxyde de carbone ( $CO$ ) et/ou du dioxyde d'azote ( $NO_2$ ).

L'ozone est synthétisé in-situ à l'aide d'un générateur utilisant une lampe UV : un débit d'air constant (le cas échéant  $30 \text{ l.h}^{-1}$ ) plus ou moins exposé aux ultra-violets produit

ainsi de l’ozone à partir du dioxygène ( $O_2$ ) contenu dans l’air. La concentration obtenue, fonction d’une courbe d’étalonnage, s’étend de 30 ppb à 800 ppb.

Le CO et le  $NO_2$  sont dilués dans du diazote ( $N_2$ ) et conditionnés en bouteille à hauteur d’une concentration de 1000 ppm (+/- 5 ppm selon fournisseur). Ces deux gaz sont contrôlés par des débitmètres de 10 SCCM (résolution à 1%). Dans cette configuration, le taux d’humidité (HR) sera donc en principe invariablement nul.

L’enceinte de test est en acier inoxydable afin de limiter les réactions avec les gaz testés. Elle possède un volume réduit (de l’ordre de 0,5 l) pour minimiser la vitesse de remplissage. En outre, le composant est positionné juste sous le flux de gaz (perpendiculaire au capteur) pour une détection homogène. L’enceinte étant étanche, l’évacuation des gaz injectés se fait grâce à une légère extraction par pompage.

### 4.1.2 Instrumentation

Le banc permet actuellement d’effectuer des tests avec un multi-capteur à 4 cellules. Le chauffage des cellules est contrôlé en tension ( $U_h$ ) de façon collective ou indépendante. La commande demeure manuelle mais pourra être pilotée par ordinateur afin d’automatiser un peu plus le banc.

Les mesures de résistance de la couche sensible se font au travers d’une instrumentation faibles courants. Aucun montage amplificateur ou de conditionnement n’est utilisé : la couche est polarisée en tension et le courant est mesuré à l’aide d’une source-mètre Keithley 6430 [119]. Afin de mesurer quasi simultanément les réponses de chaque cellule du multi-capteur, l’appareil de mesure est couplé à un multiplexeur Keithley 7001 doté d’une carte matricielle bas courant 4x5 voies Keithley 7152 [120].

Ce système de mesure, qui peut-être qualifié de « bas niveau », met en œuvre une instrumentation relativement complexe et non portable. Elle présente en revanche l’avantage de pouvoir caractériser de façon fondamentale le matériau sensible.

Le source-mètre, équipé d’un pré-ampli pour les courants inférieurs au  $1 \mu A$ , est donc relié à la carte matricielle tout comme les 4 cellules du multi-capteur (cf. fig. 4.2). La synchronisation entre le source-mètre et le multiplexeur est assurée par un signal trigger qui permet de commuter sur la cellule suivante lorsque la mesure de la cellule en cours a été effectuée (cf. schéma de principe fig. 4.3).

Les appareils de mesures sont pilotés par ordinateur par le biais d’une carte GPIB PCI (82350B) à l’aide d’un programme en langage HP-VEE. Après avoir initialisé les variables préalablement spécifiées par l’utilisateur (délais de mesure entre chaque cellule, délais entre chaque série de mesure, fréquence d’échantillonnage, tension de polarisation  $U_s$ ), le programme configure les appareils de sorte qu’ils puissent communiquer entre-eux avant d’effectuer des mesures de courant en boucles jusqu’à interruption par l’utilisateur. La réponse de chaque cellule est affichée en temps réel sous forme de résistance.

La chaîne d’acquisition comporte au final trois éléments. Le temps d’acquisition d’une série de quatre mesures est alors la somme du :

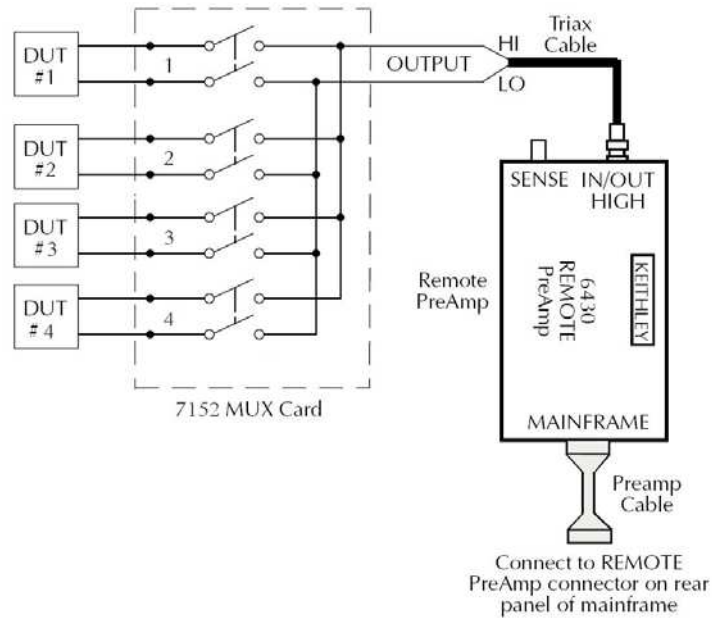


FIG. 4.2 – Connexions entre capteur, multiplexeur et source-mètre.

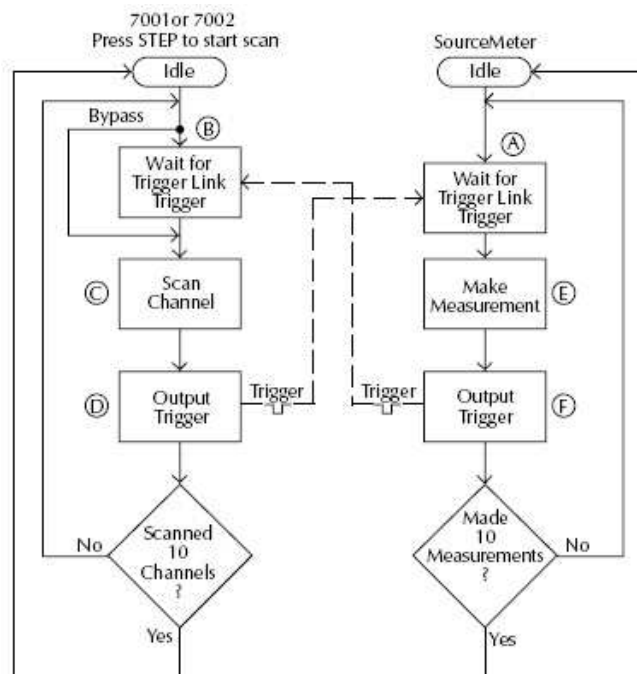


FIG. 4.3 – Principe du déclenchement de la mesure par signal trigger.

- temps de transfert du source-mètre vers l'ordinateur (GPIB) : non évalué, mais a priori faible ;
- temps de commutation des relais (multiplexeur) :  $t=3 \text{ ms} \times 4 \text{ cellules}$ , soit 12 ms ;
- temps nécessaire à la mesure (source-mètre) : temps variable selon plusieurs paramètres (temps de maintien, vitesse d'échantillonnage, niveau de courant de la mesure...).

Si le temps nécessaire à la mesure peut donc être plus ou moins important, c'est essentiellement dû au niveau de courant à laquelle se fait la mesure. En effet, plus le gamme de mesure est faible plus le délai de mesure est long, sous peine de mesurer du bruit. Ainsi, ce délai est de 5 ms pour la mesure d'un courant de l'ordre du  $1 \mu\text{A}$  et devient égal à 350 ms pour un courant de 10 pA voire à 1 seconde pour des courants inférieurs au pA [119, Table 3-4 p. 3-9]. Compte tenu de la résistivité élevée de la couche d'oxyde de tungstène intégrée au multi-capteur, la série de mesure pour les quatre cellules du composant nécessite 1,5 à 4 secondes en moyenne ( $U_s=1 \text{ V}$ ).

En résumé, le banc de caractérisations mis au point pour les multi-capteurs intégrés est fonctionnel. Néanmoins, il serait fort intéressant de le coupler à un analyseur de gaz pour contrôler les concentrations effectives détectées par les capteurs dans l'enceinte, notamment lorsque les concentrations en jeu sont très faibles. En outre, il est important de s'affranchir de tout « polluant » lors des mesures. En effet, il n'est pas impossible d'être confronté à une pollution de l'atmosphère (dans l'enceinte) suite à changement de composant dans l'enceinte ou encore par réaction des gaz avec le banc même si nombre de précautions ont été prises pour éviter ce genre d'interaction.

## 4.2 Études préliminaires

Cette section présente des résultats de « bas niveau » afin d'établir le comportement de la couche sensible sur la micro-structure chauffante. Ainsi plusieurs aspects ont été étudiés, à savoir : la stabilisation du capteur avant utilisation, l'influence de la polarisation, la disparité inter-cellules et la sensibilité en présence d'ozone. Ces différents aspects sont plus ou moins liés entre eux, ce qui complique leur analyse. C'est pourquoi la plupart du temps ils ont été étudiés indépendamment.

Les résultats à suivre dans cette section ont été obtenus avec des multi-capteurs de réf. 4A. Compte tenu des conclusions concernant la température effective du capteur, la référence à la tension de chauffage  $U_h$  est privilégiée pour la description des conditions de fonctionnement.

De plus, afin de limiter d'éventuelles dégradations des composants nous avons volontairement choisi de nous limiter à  $U_{h \text{ max}}=5 \text{ V}$ .

Enfin, le débit d'air est considéré constant et fixé à  $0,5 \text{ l.min}^{-1}$  ( $30 \text{ l.h}^{-1}$ ) dans la suite, ce qui correspond au débit maximum de gaz employé (cas de l'ozone). L'utilisation d'air sec conditionne un  $\text{HR}=0\%$  pendant les mesures.



### 4.2.1 Stabilisation avant utilisation (désorption)

Avant toutes mesures, et particulièrement lorsque celles-ci sont isothermes, il est important que la réponse de la couche sensible soit stable, de manière à ce que toutes variations de résistance soient imputables à un paramètre extérieur. En effet, si un temps de stabilisation n'est pas respecté alors la réponse relative à une concentration de gaz donnée n'est pas reproductible. La figure 4.4 illustre ceci en mettant en évidence que pour une même exposition à l'ozone correspond une amplitude de réponse différente lorsque il n'y a pas eu stabilisation.

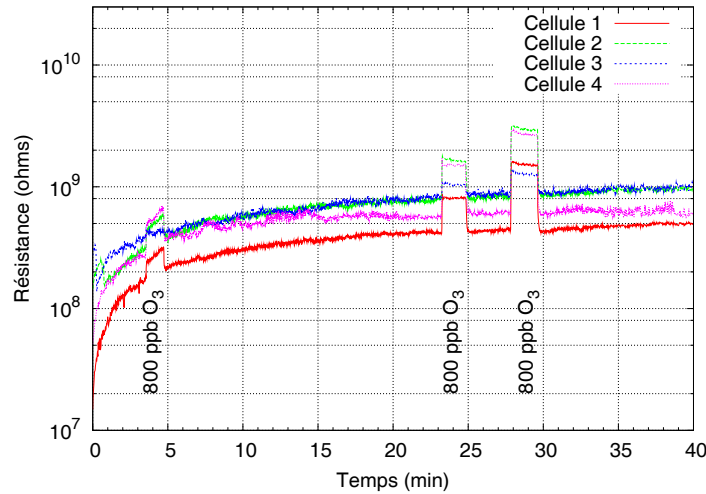


FIG. 4.4 – Exemple de réponse de la résistance de la couche de  $\text{WO}_3$  à  $[\text{O}_3]=800$  ppb avant stabilisation ( $U_h=5$  V,  $U_s=1$  V).

Ainsi, le temps de stabilisation de la couche sensible a été évalué lors d'une première utilisation d'un multi-capteur. L'exemple donné en figure 4.5 montre que la résistance de la couche de  $\text{WO}_3$  polarisée à  $U_s=1$  V ne subit plus de variations importantes après une heure. En outre, entre deux utilisations ce temps de stabilisation est plus ou moins long selon l'intervalle de temps séparant les mesures et l'exposition aux gaz qui a pu être faite.

Sur un temps relativement court, la ligne de base se révèle stable. Pour vérifier que ce résultat est généralisable, nous avons observé l'évolution de la résistance de la couche sensible sur une durée de cinq jours (cf. figure 4.6).

Il est possible de constater que la réponse est relativement stable. Cependant, elle présente une ondulation qui semble périodique toutes les 24 heures. Ces variations périodiques trouvent peut-être leur explication au niveau de la composition de l'air ambiant durant la journée. En effet, ces phénomènes ont déjà été observés dans le cadre des mesures réalisées sur site [121].

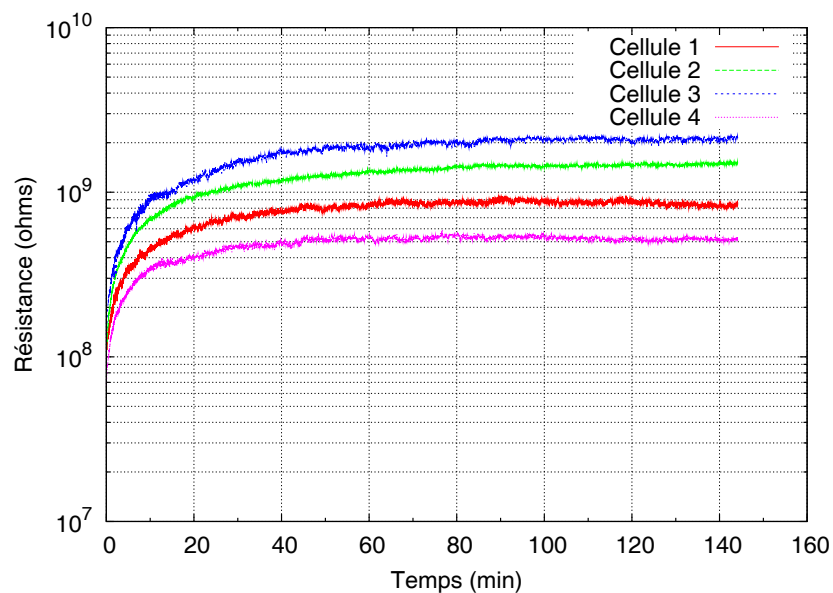


FIG. 4.5 – Temps de stabilisation d'un multi-capteur lors de sa première utilisation ( $U_h=5$  V,  $U_s=1$  V).

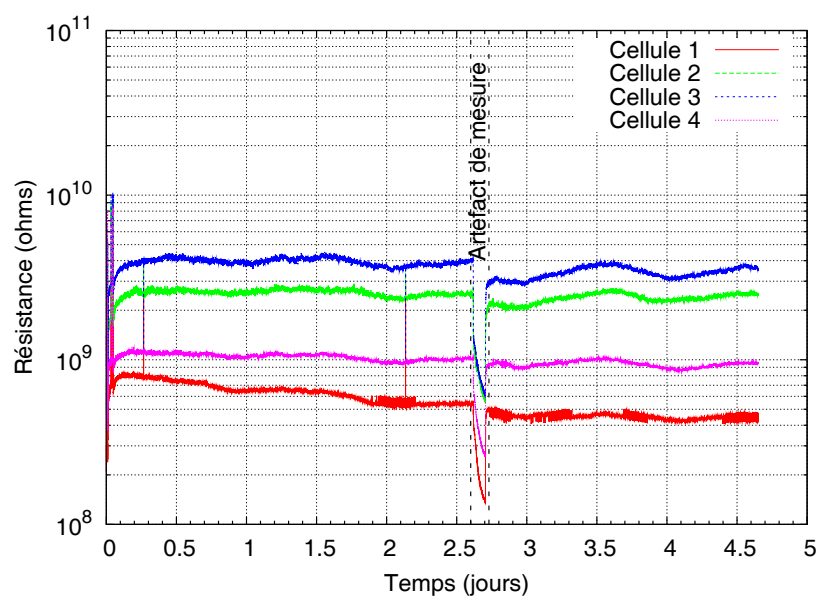


FIG. 4.6 – Évolution temporelle de la résistance de la couche de  $WO_3$  à l'air ( $U_h=5$  V et  $U_s=0,5$  V).

Il est à noter qu'il serait intéressant d'effectuer des tests de vieillissement tels ceux du paragraphe 3.4.2, mais en étudiant le comportement de la couche sensible cette fois-ci pour juger efficacement de sa stabilité.

## 4.2.2 Influence de la polarisation

Une seconde étude préliminaire a été menée sur la tension polarisation (ou bias voltage)  $U_s$ . Elle vise à déterminer l'influence de la tension de polarisation de la couche sensible sur le temps de stabilisation d'une part et sur l'amplitude des réponses relatives (ou « sensibilité ») d'autre part.

### Influence de la polarisation sur la stabilisation

La couche d'oxyde de tungstène polarisée à  $U_s=5$  V dans ce cas montre un temps de stabilisation réduit à 15 min seulement (cf. fig. 4.7).

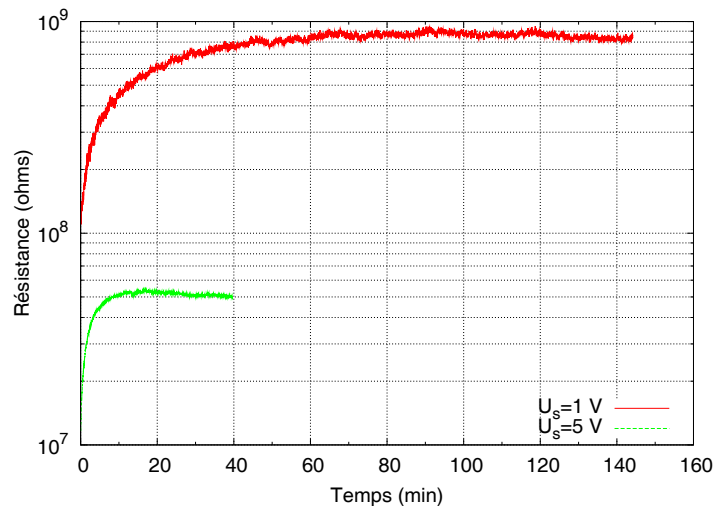


FIG. 4.7 – Influence de la tension de polarisation  $U_s$  de la couche sensible sur le temps de stabilisation lors de la première utilisation.

Ce résultat est particulièrement intéressant. La figure 4.7 montre également que la valeur de la résistance de la ligne de base est environ dix fois plus faible ( $\approx 50$  M $\Omega$ ) lorsque la polarisation  $U_s=5$  V que lorsque  $U_s=1$  V. Ceci permet de réduire le bruit sur la mesure et le temps d'acquisition par la même occasion.

### Influence de la polarisation sur la sensibilité

La figure 4.8 présente la réponse moyenne (ainsi que le minimum et le maximum) des quatre cellules d'un multi-capteur. Ces réponses correspondent à une exposition de 800

ppb d'ozone pendant 30 secondes pour différentes valeurs de  $U_s$  comprises dans la plage de tension  $[0,5;5]$  V (pour rester dans une plage de tension classique).

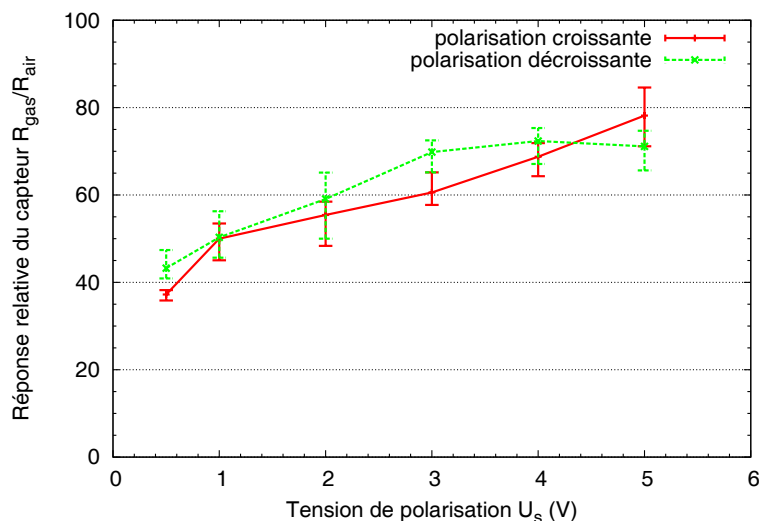


FIG. 4.8 – Influence de la tension de polarisation  $U_s$  de la couche sensible sur la réponse relative moyenne  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$  des quatre cellules (à 800 ppb d'ozone).

Les résultats obtenus montrent clairement que la réponse croît avec la tension de polarisation, et que l'amplitude de la réponse est pratiquement doublée lorsque  $U_s$  passe de 0,5 V à 5 V. À priori, il ne semble pas possible d'établir une conclusion particulière sur le fait que la polarisation soit croissante ou décroissante.

La remarque du paragraphe précédent sur le fait que les mesures sont moins bruitées pour des polarisations plus élevées est vérifiée. Le tableau 4.1 donne les valeurs moyennes de la résistance sensible en  $\text{WO}_3$  selon le niveau de polarisation  $U_s$ . Ceci met ainsi en évidence un facteur 100 entre les mesures réalisées aux tensions de polarisation  $U_s=0,5$  V et  $U_s=5$  V. L'influence de la polarisation sur la sensibilité est peut-être due à un auto-échauffement de la couche de  $\text{WO}_3$ . De ce fait, nous limiterons la tension de polarisation dans la mesure du possible.

TAB. 4.1 – Valeurs moyennes de la résistance sensible de  $\text{WO}_3$  selon la polarisation  $U_s$ .

	$U_s=0,5$ V	$U_s =5$ V
$R_{\text{air}}$	$\approx 1$ G $\Omega$	$\approx 10$ M $\Omega$
$R_{\text{O}_3}$ (800 ppb)	$\approx 10$ G $\Omega$	$\approx 100$ M $\Omega$

### 4.2.3 Disparité des réponses (cas sous air)

À priori, les quatre cellules d'un même capteur sont supposées avoir le même comportement et les mêmes valeurs de réponse à un gaz donné. Or, comme le montre la figure 4.5 le comportement est bien identique mais il y a des disparités entre les valeurs de ligne de base des différentes cellules. Ces disparités atteignent une valeur de 75% dans ce cas. Cette différence apparaît plus faible lorsque la tension de chauffage est plus élevée (de l'ordre de 35% lorsque  $U_h=5$  V).

Cette hétérogénéité semble clairement liée au constat fait au paragraphe 3.4.1, c'est-à-dire à la disparité de la valeur nominale des résistances de chauffage. Pour s'en affranchir, il suffit d'ajuster la puissance de chaque cellule de façon indépendante, ce qui permet alors de réduire la dispersion à environ 5%. Cette solution est empirique et peu pratique, mais dans l'attente d'une correction technologique du problème cela demeure la seule solution envisageable.

L'écart persistant reste à notre avis lié au chauffage en lui même. En effet, l'arrivée de gaz (ou d'air) n'est pas forcément parfaitement centrée sur le composant. De ce fait, le débit d'air à priori vu par les cellules du multi-capteur n'est probablement pas égal pour chacune d'elles (et donc la convection aussi), entraînant une disparité supplémentaire sur la température effective des couches sensibles.

Ces disparités sont cependant à relativiser lorsque la réponse relative est employée comme référence, particulièrement dans le cas de la détection de l'ozone. Cette dernière engendre en effet de fortes réponses ayant tendance à minimiser ce défaut.

## 4.3 Caractérisations isothermes sous ozone

La sensibilité d'une couche sensible à un gaz donné est fonction de la concentration de ce gaz, mais dans des proportions qui restent le plus souvent à déterminer.

Ainsi, nous avons étudié les réponses relatives  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$  pour différentes concentrations d'ozone selon les possibilités du banc de test (30 ppb, 400 ppb et 800 ppb), et pour différentes tensions de chauffage ( $U_h = [3,5 ; 5]$  V).

Les expositions à l'ozone durent 30 sec, et le temps entre deux expositions est généralement de 5 min (temps de rétablissement de la ligne de base). La plage de tension de chauffage retenue a été réduite empiriquement car en dessous de  $U_h=3,5$  V les temps de stabilisation et de réaction sont longs, tandis qu'au dessus les performances de détection diminuent.

### 4.3.1 Réponses $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$

La figure 4.9 est un exemple de mesures brutes. Le temps de réaction aux gaz, qui n'a pu être précisément évalué, est relativement court : il apparaît de l'ordre de la seconde mais en réalité il est certainement plus court puisqu'il intègre ici l'inertie liée au banc de caractérisation. En outre, l'amplitude des réponses mesurées est parfaitement acceptable aux vues des concentrations considérées et largement supérieures à ce que l'on peut trouver

dans la littérature pour des couches similaires (exemple :  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} \approx 4,5$  pour Vallejos *et al.* [122], contre  $\approx 20$  voire plus dans notre cas).

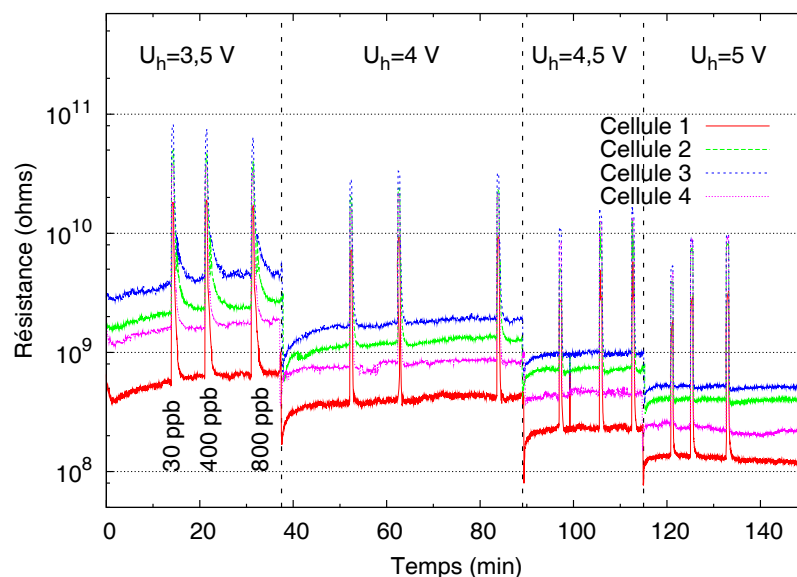


FIG. 4.9 – Exemple de réponses brutes pour différentes concentrations d'ozone obtenues à différentes températures.

En observant à présent les réponses relatives en fonction de la tension de chauffage tel que sur la figure 4.10, il est notamment possible d'énoncer deux remarques.

La première est que les faibles concentrations semblent être mieux détectées à faible température, et à l'inverse les concentrations plus importantes semblent être mieux détectées à des températures plus élevées. Ceci rejoint la théorie qui sous-entend que pour un matériau sensible à oxydes semi-conducteurs l'adsorption est permanente (de façon plus ou moins importante selon la température) tandis que la désorption croît avec la température de fonctionnement. À « faible » température le taux de recouvrement (cf. § 1.2.3) est élevé, ce qui implique alors un nombre de sites libres relativement faible. De ce fait, le matériau a tendance à se saturer rapidement. À l'inverse, à partir d'une certaine température, la désorption est suffisamment importante pour le gaz n'est pas le temps de s'adsorber [30]. De manière générale, il correspond donc à un maximum de réponse pour une concentration donnée, une température optimum. Par exemple, avec notre dispositif pour détecter 800 ppb d'ozone le maximum de réponse est obtenu lorsque la tension de chauffage est approximativement de 4,5 V (rappel : ceci n'est pas une référence du fait que d'un capteur à l'autre les valeurs de résistances peuvent varier). Il sera cependant nécessaire de vérifier dans une étude complémentaire, que la polarisation n'est pas un facteur d'influence à ce niveau. La deuxième remarque soulève un point plus critique.

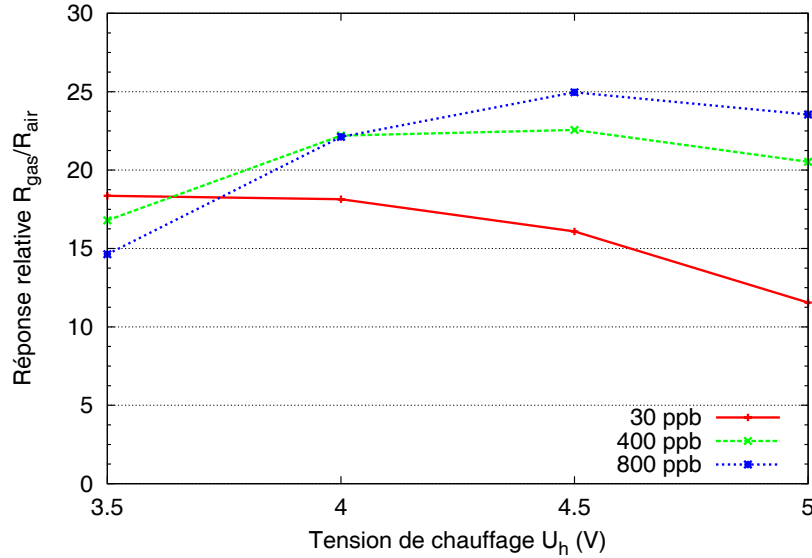


FIG. 4.10 – Réponses relatives  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$  en fonction de la tension de chauffage  $U_h$  (moyenne sur trois séries de mesures ;  $U_s=1$  V).

En effet, il est possible de constater des écarts de réponses relatives très faibles lorsque un capteur détecte 800 ppb et 400 ppb d'ozone. Le tableau 4.2 montre ainsi que l'écart moyen de réponses relatives en valeurs absolues sur une série de 3 mesures est de l'ordre de 2 (quelle que soit la tension de chauffage), soit  $\approx 10\%$  des réponses maximum. Ceci suggère donc des difficultés à quantifier avec exactitude la concentration d'ozone détectée.

Enfin, l'amplitude des réponses obtenues n'est à priori pas directement comparable avec les résultats recueillis par Boulmani [108, chap. V], du fait que les structures de tests et de conditions de mesures sont différentes.

### Reproductibilité des réponses

Après s'être intéressé à l'aspect sensibilité, il est désormais nécessaire d'étudier la reproductibilité des réponses. Cette notion de reproductibilité (ou répétabilité) est très importante car elle est le gage de la fiabilité du composant.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressé à la reproductibilité temporelle des réponses. La figure 4.11 présente donc trois séries de mesures dans le temps<sup>1</sup> (M1, M2 et M3) de quatre tensions de chauffage. Ces séries de mesures sont rapportées pour les quatre cellules d'un multi-capteur 4A. Globalement, s'il est fait abstraction de la disparité

<sup>1</sup>réparties non régulièrement sur deux mois.

TAB. 4.2 – Écarts de réponses relatives entre  $[O_3]=800$  ppb et  $[O_3]=30$  ppb ( $U_s=1$  V).

	$U_h=$	3,5 V	4,0 V	4,5 V	5,0 V
<i>Mesure 1</i>	Cellule 1	-2,01	-1,23	3,64	3,55
	Cellule 2	-3,75	-1,82	-0,23	2,38
	Cellule 3	-2,85	-1,49	1,76	1,31
	Cellule 4	-4,30	-1,83	1,11	1,29
	Moyenne	-3,23	-1,59	1,57	2,13
<i>Mesure 2</i>	Cellule 1	1,11	0,50	1,09	1,38
	Cellule 2	-3,52	-0,48	0,45	2,61
	Cellule 3	-6,44	-0,42	2,41	7,71
	Cellule 4	1,20	4,34	9,54	4,85
	Moyenne	-1,91	0,99	3,37	4,14
<i>Mesure 3</i>	Cellule 1	-1,99	-0,19	1,10	-0,03
	Cellule 2	-0,61	-0,09	1,73	2,18
	Cellule 3	-1,19	0,57	2,34	2,81
	Cellule 4	-1,58	1,16	3,90	6,02
	Moyenne	-1,34	0,36	2,27	2,75
Ecart moyen sur les 3 mesures		-1,89	1,23	1,80	2,01

évoquée au paragraphe 4.2.3, l'ordre de grandeur des réponses apparaît homogène d'une mesure à l'autre, et d'une cellule à l'autre.

Cependant, certaines valeurs empêchent de conclure à une très bonne répétabilité des mesures des composants.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressé à la reproductibilité des réponses obtenues d'un capteur à l'autre. La figure 4.12 présente donc une série de mesures de quatre tensions de chauffage pour chaque cellule d'un multi-capteur 4A (C1,C2,C3,C4). Les mesures ont été répétées sur trois capteurs ayant tous des résistances de chauffage similaires. Dès lors, le comportement un peu différent du capteur 3 par rapport aux deux autres reste non expliqué. En considérant les résultats du capteur 1 et 2 seulement (la cellule 2 du capteur présentant un défaut de mesure), il est néanmoins possible d'observer une reproductibilité convenable d'un capteur à l'autre.



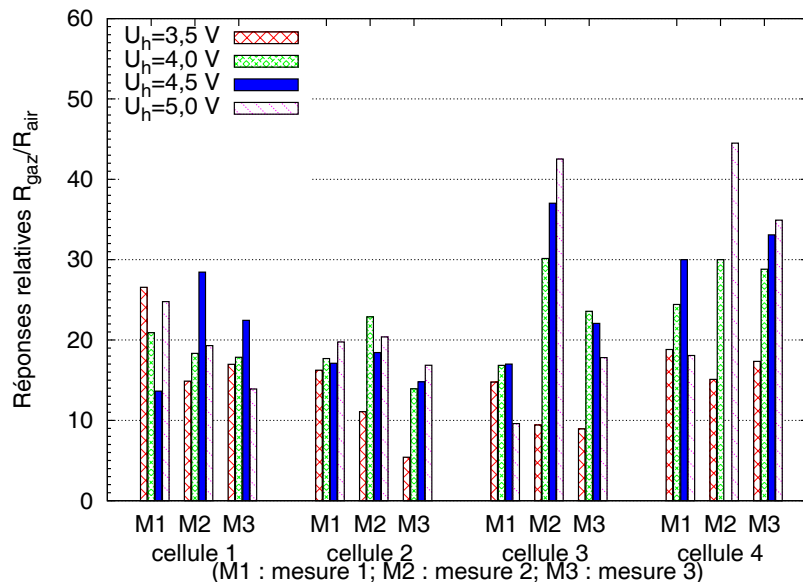


FIG. 4.11 – Reproductibilité des réponses  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$  à 800 ppb d’ozone ( $\text{O}_3$ ) en fonction du temps pour un multi-capteur 4A à l’autre ( $U_s=1$  V).

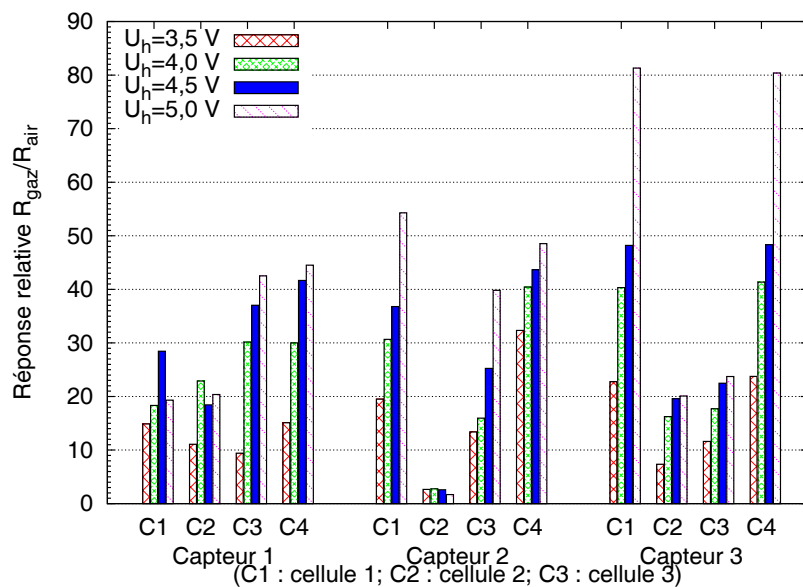


FIG. 4.12 – Reproductibilité des réponses  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$  à 800 ppb d’ozone ( $\text{O}_3$ ) d’un multi-capteur 4A à l’autre ( $U_s=1$  V).

### Influence géométrique

En dernier lieu en ce qui concerne les caractérisations isothermes sous ozone, nous nous sommes attardés sur l'influence géométrique, c'est-à-dire : la taille des cellules d'une part et la géométrie des électrodes d'autres part. Après un temps de stabilisation d'une quinzaine de minutes (polarisation  $U_s=5$  V, chauffage  $P_h=35$  mW soit  $\approx 5$  V pour un composant 4A et  $\approx 4,5$  V pour 4B et 4C), trois séries d'expositions à l'ozone ont été effectuées à 5 minutes d'intervalle, chaque exposition étant elle-même espacée d'environ 2 à 3 min (temps nécessaire au retour à la ligne de base) :

1. Série 1 :  $[O_3]=30, 400, 800$  ppb
2. Série 2 :  $[O_3]=800, 400, 30$  ppb
3. Série 3 :  $[O_3]=30, 400, 800$  ppb

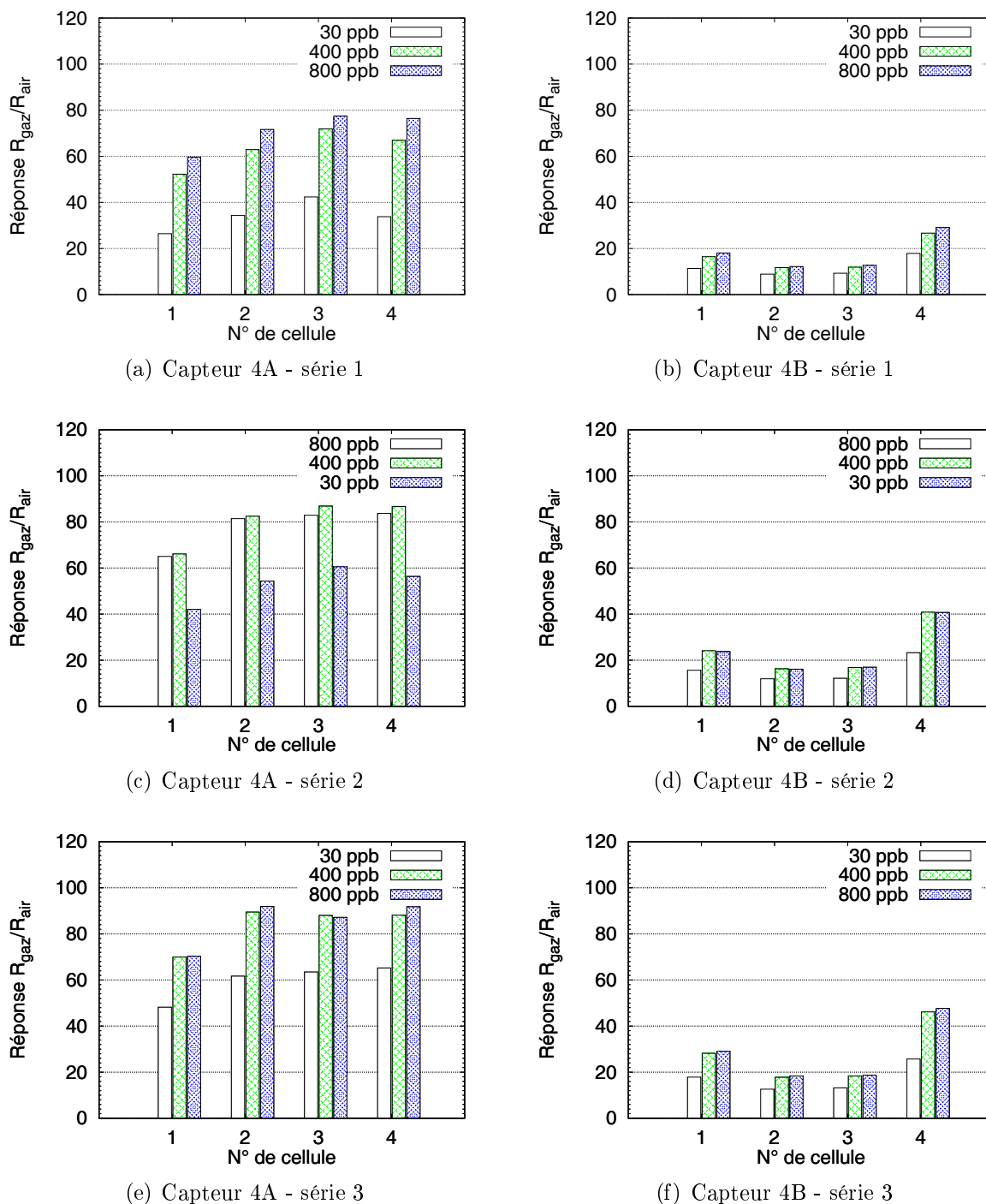
La figure 4.13, qui présente des réponses relatives pour une puce 4A et une puce 4B suivant ce protocole de mesure, met en lumière plusieurs points.

Tout d'abord, en comparant les deux types de capteurs il est possible de remarquer une différence d'amplitude, de l'ordre d'un facteur 3 à 4, de la réponse  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ . La réduction de taille apparaît comme l'explication la plus évidente pour justifier ce constat. Cependant, il faut rappeler que ces deux types de composants ont été réalisés sur un unique et même substrat, ce qui implique indirectement que l'épaisseur de la couche sensible n'est probablement pas identique (cf. § 3.1.4), et de ce fait les mesures ne sont pas comparables. Du fait que les épaisseurs des couches sensibles ne peuvent être contrôlées après montage en boîtier, il ne nous est pas possible à l'heure actuelle de confirmer que cette différence de réponse entre multi-capteurs 4A et 4B est bien due à la réduction de taille des puces. Dans l'attente de cette confirmation, l'utilisation des capteurs 4A sera donc privilégiée pour la détection d'ozone.

Ensuite, la comparaison des réponses de la série 1 à la série 2, puis de la série 2 à la série 3 montre que les valeurs de réponses ont tendance à augmenter (le constat entre les séries de mesure est identique avec un capteur 4C). Ceci suggère que lors des mesures de la série 3 la couche sensible présentait plus de sites actifs libres pour réagir avec l'ozone que lors des deux premières séries. Ceci ne peut alors s'expliquer que par la désorption d'une espèce X qui aurait réagi avec l'ozone adsorbée. Ce phénomène serait alors en accord avec une autre singularité observée sur nombres de mesures : la résistance de la ligne de base présente une valeur plus faible après une exposition à l'ozone.

Enfin, comme il a été évoqué dans un paragraphe précédent, la difficulté à quantifier les concentrations de 400 et 800 ppb est là encore évidente. Dans le cas des mesures de la série 2, il est même possible de constater que le maximum de réponse est obtenu pour 400 ppb alors que les conditions de mesures sont les mêmes.

En considérant à présent les mesures de la série 3 pour les puces de référence 4B et 4C (figure 4.14), il apparaît que le niveau de réponse soit similaire, et que l'utilisation des différentes électrodes dans le but d'accroître la surface utile n'ait pas d'influence apparente

FIG. 4.13 – Comparaison des réponses à l'O<sub>3</sub> entre un multi-capteur 4A et 4B (U<sub>s</sub>=5 V).

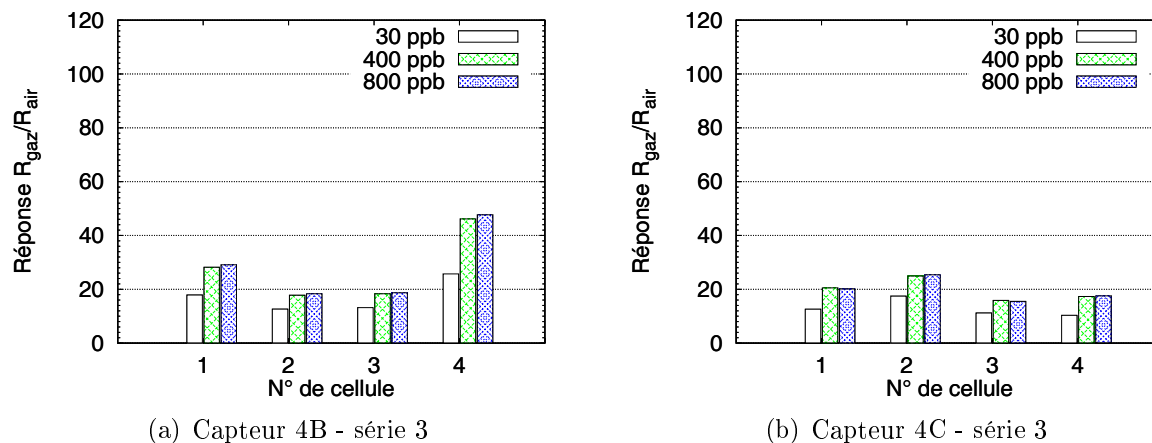


FIG. 4.14 – Comparaison des réponses relatives d'un multi-capteur 4B et 4C ( $U_s=5$  V).

à ce niveau (les deux composants étaient localisés au même endroit sur le substrat, la différence entre couche est a priori mineure). Cela tend à confirmer que la surface utile à la mesure intervient en second plan sur la sensibilité de la couche sensible à l'ozone.

## 4.4 Caractérisations isothermes sous CO et NO<sub>2</sub>

Après avoir détaillé des caractérisations isothermes en présence d'ozone dans la section précédente, il est maintenant intéressant d'observer le comportement de la couche sensible de WO<sub>3</sub> en présence d'autres gaz. Par manque de temps, les caractérisations présentées dans cette section n'ont pas été approfondies et peuvent être considérées comme des tests préliminaires.

Nous nous sommes donc intéressé au monoxyde de carbone (CO) en tant que gaz réducteur et au dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) en tant qu'autre gaz oxydant. Le CO n'a finalement été que très peu étudié du fait de sa faible réactivité avec la couche sensible de WO<sub>3</sub>. La figure 4.15 permet d'observer le pouvoir réducteur de ce gaz du fait de la diminution de la résistance sous ce gaz. La réponse relative observée pour une concentration 200 ppm de CO (soit environ 10 fois plus que le seuil de dangerosité pour l'homme à une exposition prolongée de 8 h selon l'OMS [123]) est de l'ordre de l'unité, mettant ainsi en avant une sélectivité relative du WO<sub>3</sub> en présence du monoxyde de carbone.

Dans le cas du NO<sub>2</sub>, nous avons procédé au même type de mesures que celles détaillées au paragraphe 4.3.1 (tension de chauffage  $U_h=[3,5;5]$ V, mais en se limitant ici à seulement deux concentrations de gaz : 100 ppm et 400 ppm. Les réponses obtenues sont similaires (aspect oxydant, temps de montée rapide) à celles obtenues avec de l'ozone. Un exemple de réponse relatives au NO<sub>2</sub> est donné figure 4.16.

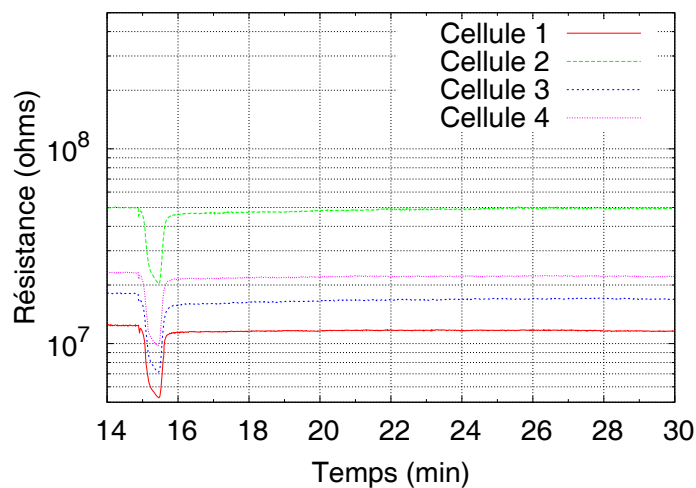


FIG. 4.15 – Réponse d'un capteur 4A à 200 ppm de CO ( $U_h=5$  V,  $U_s=1$  V).

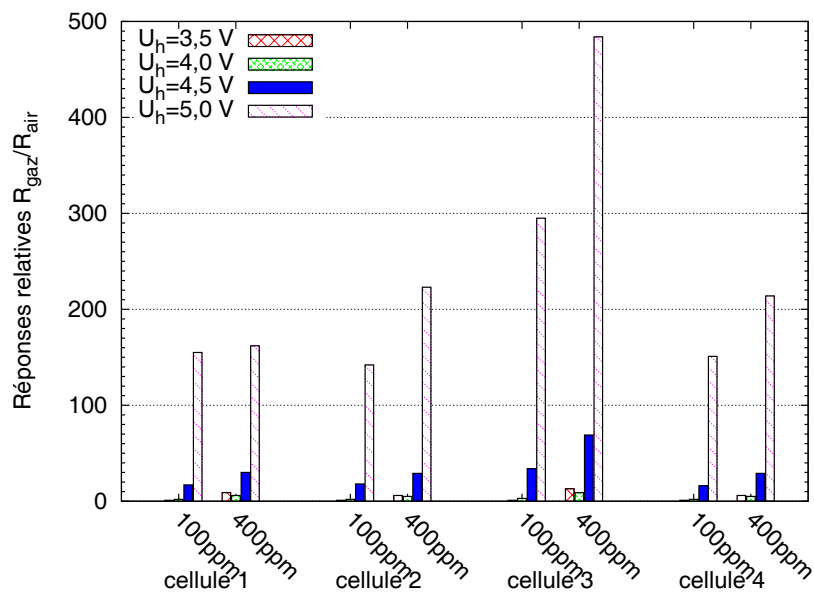


FIG. 4.16 – Réponses relatives  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$  d'un multi-capteur 4A ( $U_h=5$  V,  $U_s=1$  V) aux concentrations  $[\text{NO}_2]=100$  et 400 ppm.

Les réponses, dont l'ordre de grandeur est supérieur à celui des réponses à l'ozone (néanmoins non-comparable du fait de la différence entre les concentrations en jeu), semblent plus sensibles à la température de fonctionnement. Si les résultats présentés démontrent la possibilité d'une bonne détection du NO<sub>2</sub> avec nos dispositifs, l'écart de réponse entre 100 et 400 ppm d'une cellule à l'autre n'est cependant pas du tout homogène (principalement lorsque  $U_h=5$  V), soulignant une fois encore les difficultés à réaliser de la quantification.

De manière générale, ces résultats préliminaires sont donc encourageant et devront être confirmés par une étude plus étendue et des tests de reproductibilité.

Finalement, les résultats obtenus séparément avec l'ozone et le dioxyde d'azote pour des températures et des concentrations de gaz différentes ont été mis en commun pour réaliser une analyse PCA (cf. fig. 4.17) afin de préjuger de la capacité discriminante de l'oxyde de tungstène. Les résultats de cette analyse, qui restent à approfondir et à comparer avec des résultats en présence de mélange gazeux, sont eux aussi très encourageants. Ils montrent qu'il est possible de séparer les réponses à l'ozone de celle au dioxyde d'azote. En outre, en considérant une seule température de fonctionnement différente pour les deux gaz il est probable que la discrimination soit accrue.

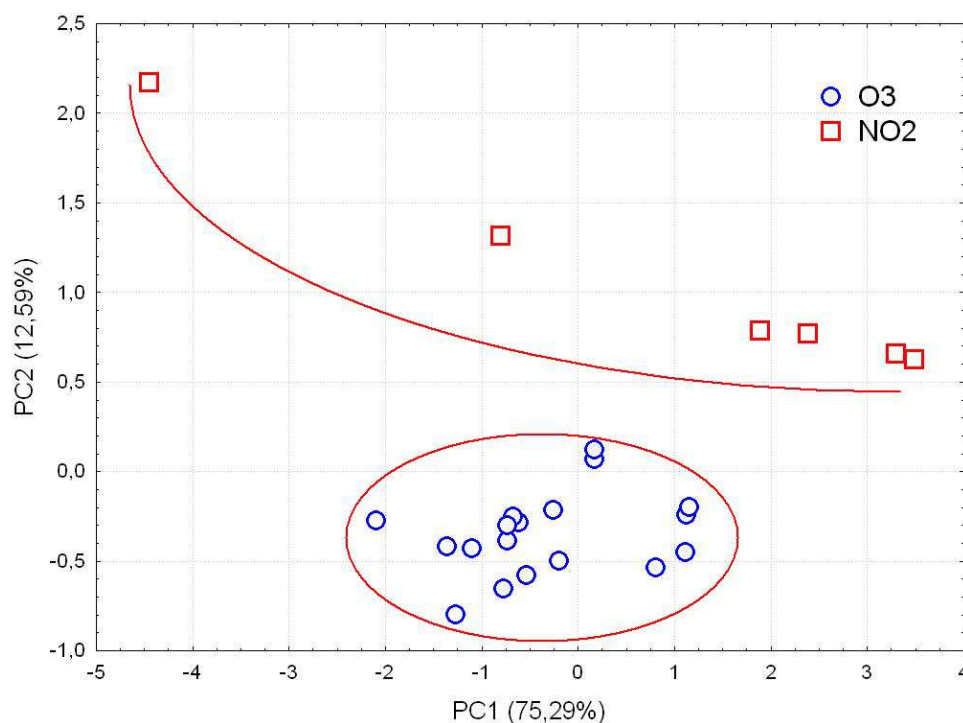


FIG. 4.17 – Analyse PCA.

Globalement, ce résultat laisse entrevoir la possibilité de réaliser des dispositifs de détection sélectifs en utilisant des alimentations de chauffage différentes sur chaque cellule. La sélectivité pourra être augmentée en utilisant d'autres couches sensibles que celle de  $\text{WO}_3$  ce qui promet de faire les premiers pas vers le nez électronique intégré.

## Synthèse

Ce chapitre a présenté la mise en œuvre intégrale d'un banc de caractérisations permettant des mesures à faibles courants. Ce dernier permet à l'heure actuelle l'étude de quatre voies simultanément (adapté au multi-capteur 4 cellules). Plusieurs améliorations - notamment logiciels - de ce banc pourront être effectuées afin de contrôler plus précisément la gestion des gaz d'une part et la gestion des tensions de chauffage d'autre part pour permettre des caractérisations en modulation thermique ou transitoire précises. L'utilisation générale du banc de caractérisation a en outre souligné la nécessité de disposer d'un analyseur de gaz pour s'assurer que les concentrations de gaz arrivant dans l'enceinte de test sont bien conformes aux consignes spécifiées.

Dans un second temps, plusieurs études préliminaires sur les composants fabriqués ont été menées. Elles ont ainsi globalement montré que la couche sensible de  $\text{WO}_3$  employée présentait des temps de réaction courts en présence de gaz et une bonne stabilité de la ligne de base.

En présence d'ozone, cette couche permet d'obtenir des niveaux de réponses relatives élevés et qui peuvent être augmentés voire doublés en la polarisant de façon adéquate, avec une reproductibilité assez bonne. La couche sensible a cependant montré des propriétés plus qualitatives que quantitatives pour la détection d'ozone, ce qui pourra faire l'objet d'études plus approfondies.

D'autres tests préliminaires ont mis en exergue la sélectivité du  $\text{WO}_3$  vis-à-vis du monoxyde de carbone, et la possibilité de discriminer le dioxyde d'azote et l'ozone, deux gaz oxydants. Ces résultats connus sont encourageants compte tenu du fait que la méthode de mesure dite isotherme n'est pas optimale pour réaliser de la discrimination.

Si ce chapitre a fait ressortir l'importance du conditionnement technologique (disparité sur le chauffage ou sur les couches sensibles), il a largement mis en avant les bonnes propriétés de détection de la couche de  $\text{WO}_3$  intégrée à une micro-structure chauffante, validant ainsi les composants fabriqués.

En définitive, en utilisant différentes couches sensibles et une méthode de mesure plus appropriée que la mesure isotherme, il est aisé de voir que le multi-capteur va multiplier considérablement les possibilités de discrimination en comparaison au mono-capteur.

# Conclusion générale

Sur la base du constat que les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs actuels ont une sélectivité pauvre, cette thèse a développé les différentes étapes liées à l'aboutissement d'une plate-forme multi-capteur pouvant intégrer potentiellement plusieurs couches sensibles à base de  $\text{WO}_3$  afin de proposer une solution à cette problématique. Cette aboutissement fait avant tout suite au développement d'une nouvelle génération de capteur en platine afin de disposer de micro-capteur stable dans le temps.

Une étude bibliographique a permis de se familiariser avec les oxydes semi-conducteurs en tant qu'éléments sensibles, avec les technologies de fabrication et les aspects métrologiques et de détection liés aux capteurs de gaz dégagant ainsi des voies de prospection.

Dans un premier temps, un micro-capteur à résistance chauffante en poly-silicium a été modélisé numériquement avec la méthode des éléments finis et validé par comparaison avec des résultats expérimentaux électriques dans le cadre d'une analyse électro-thermique.

Dans notre démarche, la nécessité de remplacer le poly-silicium constituant la résistance chauffante par du platine a amené une étude géométrique de cette résistance afin d'obtenir une plate-forme chauffante adaptée thermiquement à l'application micro-capteur. Les résultats de simulations obtenus ont alors permis de retenir une géométrie à forme spiralée permettant d'obtenir une bonne homogénéité thermique avec un gradient de  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}.\mu\text{m}^{-1}$  sur une surface active de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre.

Ensuite, en se basant pour partie sur ces résultats de conception, des micro-capteurs ont fait l'objet de réalisations technologiques.

L'ensemble des procédés de fabrication de micro-capteurs à résistance chauffante en poly-silicium et en platine intégrant une seule et même couche sensible de  $\text{WO}_3$  a pu être



présenté en détail.

En tenant compte de certaines optimisations, ce travail a donné lieu à l'élaboration de plate-formes multi-capteurs. Ces dispositifs, intégrant à ce jour une couche sensible de  $\text{WO}_3$ , se sont avérés parfaitement fonctionnels et stables sous réserve ne pas dépasser une température limite de fonctionnement de 450 °C.

Une étude complémentaire a permis de montrer la possibilité de réduire d'un tiers la taille du micro-capteur mais des études supplémentaires restent à mener pour évaluer l'effet de cette réduction sur la sensibilité.

Finalement, les composants fabriqués ont été caractérisés en ambiance gazeuse à l'aide d'un banc de caractérisations faible courant intégralement mis au point au cours de ce projet.

Des études isothermes ont globalement montré que la couche sensible de  $\text{WO}_3$  employée présentait une bonne stabilité de la ligne de base et des temps de réaction courts en présence de gaz. Ces résultats ont notamment été rendus possibles grâce à une bonne stabilité et une courte inertie thermique de la plate-forme chauffante. Plus précisément, en présence d'ozone, le multi-capteur a permis d'obtenir des niveaux de réponses relatives élevés avec une certaine reproductibilité, tandis que d'autres tests préliminaires ont mis en exergue la sélectivité partielle du  $\text{WO}_3$  vis-à-vis du monoxyde de carbone ainsi que la possibilité de discriminer deux gaz oxydants qui sont : le dioxyde d'azote et l'ozone.

Les bonnes propriétés de détection de la couche de  $\text{WO}_3$  intégrée à une micro-structure chauffante, ont donc validé les composants fabriqués.

Au terme de cette thèse, de nombreuses perspectives sont envisageables, aussi bien au niveau de la conception, de la réalisation technologique ou encore des caractérisations en ambiance gazeuse.

En ce qui concerne l'aspect conception, les résultats de simulation pourront tout d'abord être optimisés en utilisant un modèle de capteur plus complet (incluant des électrodes interdigitées, la couche sensible).

Ensuite, une optimisation de la taille et de la forme de la membrane selon la géométrie de résistance chauffante, ou encore une modélisation sans formes anguleuses de la résistance chauffante (en couplant des outils extérieurs - tel Matlab - à ANSYS) pourront faire l'objet d'études approfondies.

Sur un autre plan, il serait ensuite intéressant de déterminer de façon plus précise, à l'aide d'expériences dédiées, les caractéristiques électriques et thermiques des matériaux constituant la résistance (notamment déterminer  $\rho(T)$  en four où la température est généralement bien contrôlée).

Enfin, une étude électro-mécanique spécifique au dispositif couplé à l'expérience permettrait probablement d'optimiser la structure dans sa tenue mécanique et donc sa durée de vie.

À propos de l'aspect réalisation technologique, plusieurs étapes du procédé de fabrication peuvent encore être optimisées : particulièrement les étapes liées à la membrane pour

---

optimiser la tenue mécanique et les étapes liées à la résistance métallique en platine pour augmenter la stabilité à haute température (utilisation d'une couche d'adhésion autre que celle en titane, comme le tantale par exemple).

De plus, l'étude des caractéristiques intrinsèques des composants devra être approfondie, particulièrement en ce qui concerne la température effective de la plate-forme chauffante. En outre, l'intégration de différentes couches sensibles reste assurément un objectif à atteindre pour obtenir un multi-capteur plus performant. L'association de couches minces et de couches épaisses n'est pas à écarter. La finalité d'un multi-capteur étant la diversité des différentes cellules le composant, le choix des couches supplémentaires devra être rigoureux en fonction de l'application de détection désirée. Une alternative pour accroître la sélectivité est l'ajout d'élément catalytique (Pt ou Pd par exemple) en surface de la couche de  $\text{WO}_3$ , ou l'emploi de filtres sélectifs. Cette étude est actuellement en cours au L2MP. Dans cet objectif, il reste encore à étudier les différentes techniques d'intégration de couches sensibles et leur enchaînement dans le procédé. En effet, l'intégration d'une couche ne doit pas interférer - voire détériorer - avec les caractéristiques des couches précédemment déposées. Cette problématique fait déjà l'objet d'études dans l'équipe M2D du LAAS en collaboration avec tous ses partenaires.

Enfin, les caractérisations en ambiance gazeuse demandent à être un peu plus approfondies pour montrer tout l'intérêt de fabriquer des multi-capteurs plutôt que des mono-capteurs. Le comportement de la couche sensible de  $\text{WO}_3$  en présence d'ozone mais surtout de dioxyde d'azote et de monoxyde de carbone devra notamment être analysé plus en profondeur (le spectre des gaz étudiés pourra être élargi selon les résultats), notamment en utilisant d'autres modes de fonctionnement (température variable, pulsée et d'autres techniques).

Pour conclure, les études à mener sur ce sujet demeurent donc nombreuses et seront décisives à l'aboutissement d'un nez électronique intégré.



# Bibliographie

- [1] EE TIMES : New hot markets : sensors, actuators. online, avril 2007. URL <http://www.eetimes.eu/france/198800826>. (Cité page 1.)
- [2] ELECTRONIQUE INTERNATIONALE : Les capteurs automobiles, un marché de 11,2 md\$ en 2007. online, mai 2007. URL <http://www.01net.com/article/347939.html>. (Cité page 2.)
- [3] EE TIMES : E2v buys swiss semi specialist. online, mai 2007. URL <http://eetimes.eu/showArticle.jhtml?articleID=199600183>. (Cité page 2.)
- [4] Walter H. BRATTAIN et John BARDEEN : Surface properties of germanium. *The Bell System Technical Journal*, XXXII, 1953. (Cité page 5.)
- [5] G. HEILAND : Zum einfluss von adsorbiertem sauerstoff auf die elektrische leitfähigkeit von zinkoxydkristallen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 138 (3):459–464, juin 1954. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01340692>. (Cité page 5.)
- [6] A. BIELAŃSKI, J. DERÉN et J. HABER : Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts. *Nature*, 179:668–669, mars 1957. (Cité page 5.)
- [7] Tetsuro SEIYAMA, Akio KATO, Kiyoshi FUJIISHI et Masanori NAGATANI : A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Anal. Chem.*, 34(11):1502–1503, 1962. ISSN 0003-2700. URL [http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in\\_doi=10.1021/ac60191a001](http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ac60191a001). (Cité page 5.)

- [8] Naoyoshi TAGUCHI : n° 45-38200. Japan Patent, 1962. (Cité page 5.)
- [9] FIGARO : Gas sensors. Digest catalogue, . URL <http://www.figaro.co.jp/en/company1.html>. (Cité page 5.)
- [10] Isabelle ZDANEVITCH : Veille technologique : Capteur de gaz. Rapport technique, INERIS, décembre 2000. URL [http://www.lcsqa.org/rapport/rap/prog2000/ineris/veilltech\\_captgaz.pdf](http://www.lcsqa.org/rapport/rap/prog2000/ineris/veilltech_captgaz.pdf). (Cité page 6.)
- [11] Centre SPIN : Analyse des gaz. Cours en ligne, janvier 1999. URL <http://www.ensmse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/anagaz.html>. (Cité page 6.)
- [12] Georges ASCH : *Capteurs en instrumentation industrielle*, chapitre Capteurs de température : Thermométrie par résistance, pages 250–271. Bordas, 5ème édition, 1999. URL <http://www.dunod.com/pages/ouvrages/ficheouvrage.asp?id=45777>. (Cité pages 9 et 58.)
- [13] Julian W. GARDNER et Philip N. BARTLETT : A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B*, 18(1-3):210–211, mars 1994. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-44XN0C4-1B/2/43ddaa9c373dbc5a967a5af08031f517>. (Cité page 9.)
- [14] Philippe LETURCQ et Gerard REY : *Physique des composants actifs à semiconducteur*. Bordas, 1978. (Cité page 10.)
- [15] Henry MATHIEU : *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, 2001. (Cité page 10.)
- [16] Simon M. SZE : *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, seconde édition, 1981. (Cité page 10.)
- [17] Gérard AKA : Chimie du solide partie b : défaut ponctuels dans les solides, modèle du cristal réel, mars 2006. URL [https://www.enscp.fr/cours/claroline/course/index.php?cid=CI\\_SPM\\_113B](https://www.enscp.fr/cours/claroline/course/index.php?cid=CI_SPM_113B). (Cité pages 12 et 24.)
- [18] Th. WOLKENSTEIN : *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*. Moscou, 1977. (Cité pages 15, 16 et 17.)
- [19] Th. WOLKENSTEIN : *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*. Springer, mars 1991. (Cité page 16.)
- [20] Avner ROTHSCHILD et Yigal KOMEM : Numerical computation of chemisorption isotherms for device modeling of semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators B*, 93(1-3):362–369, août 2003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-48BKYHY-C/2/c87b1e0d4eac2cf68f727210d065c224>. (Cité pages 16 et 17.)

- [21] Sami GOMRI, Jean-Luc SEGUIN, Jacques GUERIN et Khalifa AGUIR : Adsorption-desorption noise in gas sensors : Modelling using langmuir and wolkenstein models for adsorption. *Sens. Actuators B*, 114(1):451–459, mars 2006. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4GWBDVN-1/2/fca346dab8a80ffeeadbdbbaa0b86a58>. (Cité pages 16, 41 et 158.)
- [22] Marc DEBLIQUY : Capteurs de gaz à semi-conducteurs. *In traité Mesures physiques*, volume R2385. Techniques de l'ingénieur, 249, rue de Crimée 75925 Paris, septembre 2006. URL <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispIntro.asp?nGcmID=R2385>. (Cité pages 17, 18, 21, 26, 27 et 157.)
- [23] Xiaodong WANG, Sinclair S. YEE et W. Patrick CAREY : Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 25(1-3):454–457, avril 1995. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-451WDVV-Y/2/d0d4f6a2177aa2814a69b8638fbbf7e1>. (Cité page 18.)
- [24] Jerome F. MCALEER, Patrick T. MOSELEY, John O. W. NORRIS, David E. WILLIAMS et Bruce C. TOFIELD : Tin dioxide gas sensors. *J. Chem. Soc.*, 84(2):441–457, 1988. URL <http://www.rsc.org/ejarchive/F1/1988/F19888400441.pdf>. (Cité pages 18 et 21.)
- [25] N. BARSAN, D. KOZIEJ et U. WEIMAR : Metal oxide-based gas sensor research : How to? *Sensors and Actuators B : Chemical*, 121(1):18–35, janvier 2007. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4M6SBDC-1/2/caf2a2b0cb27bc0d09ef209ac3652c8f>. (Cité pages 19 et 157.)
- [26] N YAMAZOE : *Chemical sensor technology*. Elsevier, 1991. (Cité pages 20 et 157.)
- [27] Noboru YAMAZOE, Jun FUCHIGAMI, Masato KISHIKAWA et Tetsuro SEIYAMA : Interactions of tin oxide surface with o<sub>2</sub>, h<sub>2</sub>o and h<sub>2</sub>. *Surf. Sci.*, 86:335–344, juillet 1979. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46P3RFD-PN/2/1b6020defd931d6b18673d394f344cbd>. (Cité page 20.)
- [28] P. D. SKAFIDAS, D. S. VLACHOS et J. N. AVARITSIOTIS : Modelling and simulation of abnormal behaviour of thick-film tin oxide gas sensors in co. *Sens. Actuators B*, 21(2):109–121, août 1994. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-448XT88-6/2/d02d1a44c238f5ce17a6dda8956534a0>. (Cité pages 20 et 21.)
- [29] David E WILLIAMS, Simon R ALIWELL, Keith F E PRATT, Daren J CARUANA, Roderic L JONES, R Anthony COX, Graeme M HANSFORD et John HALSALL : Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the

- measurement of ozone. *Meas. Sci. Technol.*, 13(6):923–931, 2002. URL <http://stacks.iop.org/0957-0233/13/923>. (Cité page 21.)
- [30] J. GUERIN, K. AGUIR et M. BENDAHAN : Modeling of the conduction in a  $\text{WO}_3$  thin film as ozone sensor. *Sens. Actuators B*, 119(1):327–334, novembre 2006. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4J32JD0-3/2/9605c7bbfd04bf46fca5a57d1e4c2a0d>. (Cité pages 21 et 115.)
- [31] H. MEIXNER et U. LAMPE : Metal oxide sensors. *Sens. Actuators B*, 33(1-3):198–202, juillet 1996. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3TTDGV5-19/2/e7dc329f2c917092c3ee076cfb5d5931>. (Cité page 22.)
- [32] Isolde SIMON, Nicolae BARSAN, Michael BAUER et Udo WEIMAR : Micromachined metal oxide gas sensors : opportunities to improve sensor performance. *Sens. Actuators B*, 73(1):1–26, février 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-42D2B7T-1/2/1e7ae8dc0fa9a550b52e989c32990925>. (Cité pages 23, 34 et 158.)
- [33] Haitao YANG, Fuliang SHANG, Ling GAO et Haitao HAN : Structure, electrochromic and optical properties of  $\text{WO}_3$  film prepared by dip coating-pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.*, 253(12):5553–5557, avril 2007. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4MRN9MD-N/2/0e5db52050128a744f4ea03c101c8176b>. (Cité page 24.)
- [34] Ahmed LABIDI : * tude de capteurs de gaz à base d’oxydes de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) par spectroscopie d’impédance*. Thèse de doctorat, Université de droit, d’économie et des sciences - Aix-Marseille III et Université de Tunis el Manar, septembre 2006. (Cité page 24.)
- [35] Poltan PINTER : *Caractérisation de couches  paissees de semi-conducteurs  $\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  pour la réalisation de capteurs a  $\text{NO}_2$* . Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliqu es de Lyon, Lyon, décembre 2002. URL <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=pinter>. (Cité page 24.)
- [36] C LAMBERT-MAURIAT et V OISON : Density-functional study of oxygen vacancies in monoclinic tungsten oxide. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18(31):7361–7371, 2006. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/7361>. (Cité page 25.)
- [37] A. KATSUKI et K. FUKUI :  $\text{H}_2$  selective gas sensor based on  $\text{SnO}_2$ . *Sens. Actuators B*, 52(1-2):30–37, septembre 1998. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3VHW509-6/2/ac09951aff015de0c9a396051f59688d>. (Cité page 25.)

- [38] G. TOURNIER et C. PIJOLAT : Selective filter for  $\text{SnO}_2$ -based gas sensor : application to hydrogen trace detection. *Sens. Actuators B*, 106(2): 553–562, mai 2005. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4DD8JV4-3/2/1489684483b8cea8e7fd76716d7aa8ec>. (Cité page 25.)
- [39] M. FLEISCHER et H. MEIXNER : Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors. *Sens. Actuators B*, 52(1-2):179–187, septembre 1998. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3VHW509-W/2/e17361ad2ee5958a6cfa4bcce5fb3da4>. (Cité page 25.)
- [40] O. HUGON, P. BENECH et H. GAGNAIRE : Surface plasmon chemical/biological sensor in integrated optics. *Sens. Actuators B*, 51(1-3):316–320, août 1998. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3VF103G-1P/2/3a2fe0ac37af7e44080a1b113dc4faa4>. (Cité page 25.)
- [41] Takashi OYABU, Yoshinobu MATUURA et Ryohei MURAI : Carbon monoxide gas detector with shortened detecting cycle. *Sens. Actuators B*, 1(1-6):218–221, janvier 1990. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-44B6R66-1H/2/f6d9047dfb625a37c4a9dc3351f4d711>. (Cité page 25.)
- [42] M. BAUMBACH, A. SCHUTZE, Fei CHENG, S. KELLY, H. DELPRAT, F. PARRET, P. MENINI, K. SOULANTICA, B. CHAUDRET et A. MAISONNAT : Novel mesoporous filters for selective gas absorption. In *Sensors, 2004. Proceedings of IEEE*, volume 2, pages 939–942, 2004. (Cité page 25.)
- [43] Suman POKHREL, Yang MING, Lihua HUO, Hui ZHAO et Shan GAO :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $x \leq 0.5$ ) as  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  sensitive resistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(2): 550–555, août 2007. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4N7RW66-2/2/b442c4ea140929f58e611b02b2538bfd>. (Cité page 26.)
- [44] Yoshinobu MATSUURA et Kei TAKAHATA : Temperature programmed desorption study on mechanism of long-term deterioration of  $\text{SnO}_2$  gas sensor. *Denki Kagaku*, 58:1154–1161, 1990. (Cité page 26.)
- [45] D. KOHL : The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors. *Sens. Actuators B*, 1(1-6):158–165, janvier 1990. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-44B6R66-14/2/0ae6a8d8d2a6ec2cc563c53046f3e767>. (Cité page 26.)
- [46] Michel GUISET et Claude NACCACHE : Catalyse hétérogène - mode d'action des catalyseurs. In *traité Opérations unitaires - Génie de la réaction chimique*, volume J1250. Techniques de l'ingénieur, 249, rue de Crimée 75925 Paris, décembre 2004. URL [http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/catalyse\\_heterogene\\_mode\\_daction\\_des\\_catalyseurs/J1250](http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/catalyse_heterogene_mode_daction_des_catalyseurs/J1250). (Cité page 27.)



- [47] FIGARO : Figaro gas sensors 1-series and 8-series. Product catalogue, . 1-8Series0403. (Cité page 28.)
- [48] B. W. LICZNERSKI, K. NITSCH, H. TETERYCZ et K. WISNIEWSKI : The influence of rh surface doping on anomalous properties of thick-film sno2 gas sensors. *Sens. Actuators B*, 79(2-3):157–162, octobre 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-43YR946-C/2/59b8908bd6d75df8cad9d8f910ae95ab>. (Cité page 28.)
- [49] A HAAN, Marc DEBLIQUY et GROULARD : Un nouveau concept pour la régulation de combustion utilisant un capteur de gaz à base d'oxyde métallique. 2004. URL <http://www.kgu.or.kr/admin/data/P-000/Iup30.pdf>. (Cité page 28.)
- [50] J.-P. VIRICELLE, C. PIJOLAT, B. RIVIERE, D. ROTUREAU, D. BRIAND et N.F. de ROOIJ : Compatibility of screen-printing technology with micro-hotplate for gas sensor and solid oxide micro fuel cell development. *Sens. Actuators B*, 118(1-2):263–268, octobre 2006. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4JYTRTS-7/2/c984cd33b6ca623c30c036d4f5512757>. (Cité pages 28, 29 et 157.)
- [51] N BÂRSAN et U WEIMAR : Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of co sensing with sno<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15(20):R813–R839, 2003. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/R813>. A lire, etat de l'art intéressant sur CO notamment. (Cité page 28.)
- [52] MICROSENS : Microsens semiconductor gas sensor. Product catalogue, . URL <http://www.microsens.ch/products/gas.htm>. (Cité pages 29 et 157.)
- [53] J PUIGCORBÉ, D VOGEL, B MICHEL, A VILÀ, I GRÀCIA, C CANÉ et J R MORANTE : Thermal and mechanical analysis of micromachined gas sensors. *J. Micro-mech. Microeng.*, 13(5):548–556, 2003. URL <http://stacks.iop.org/0960-1317/13/548>. (Cité page 29.)
- [54] M. BARONCINI, P. PLACIDI, G. C. CARDINALI et A. SCORZONI : Thermal characterization of a microheater for micromachined gas sensors. *Sens. Actuators A*, 115(1): 8–14, septembre 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THG-4C82NDV-1/2/b7487d47a7610020258e87471b420595>. (Cité pages 29 et 65.)
- [55] M. STANKOVA, P. IVANOV, E. LLOBET, J. BREZMES, X. VILANOVA, I. GRACIA, C. CANE, J. HUBALEK, K. MALYSZ et X. CORREIG : Sputtered and

- screen-printed metal oxide-based integrated micro-sensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 103(1-2):23–30, septembre 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4C1NG07-F/2/887ade97756777fe1d7922680589af57>. (Cité pages 31 et 44.)
- [56] A. GOTZ, I. GRACIA, C. CANE, E. LORA-TAMAYO, M. C. HORRILLO, J. GETINO, C. GARCIA et J. GUTIERREZ : A micromachined solid state integrated gas sensor for the detection of aromatic hydrocarbons. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 44(1-3):483–487, octobre 1997. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3S9KCW1-1F/2/fd22e2308ab57e6cdce8c59263d06f6a>. (Cité pages 31 et 35.)
- [57] G. WICHE, A. BERNS, H. STEFFES et E. OBERMEIER : Thermal analysis of silicon carbide based micro hotplates for metal oxide gas sensors. *Sensors and Actuators A : Physical*, 123-124:12–17, septembre 2005. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THG-4G0495W-4/2/1377e02d65de091a5ea400a24bdd0e5e>. (Cité page 31.)
- [58] Stéphane ASTIE : *Intégration d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur sur silicium*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, décembre 1998. URL <http://www.laas.fr/laas/1-4266-Publications.php>. (Cité pages 31, 59, 60, 65, 73 et 76.)
- [59] S. HASCİK, I. HOTOVY, T. LALINSKY, G. VANKO, V. REHACEK et Z. MOZOLOVA : Preparation of thin gas suspended membranes for gas micro-sensors using plasma etching. *Vacuum*, 82(2):236–239, octobre 2007. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW4-4PGKRB-1/2/088d4141c6d2a6f830b719ee6bec08b8>. (Cité page 31.)
- [60] M. ASLAM, C. GREGORY et J. V. HATFIELD : Polyimide membrane for micro-heated gas sensor array. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 103(1-2):153–157, septembre 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4CN9PP4-1/2/333036291de2ca349026f81f72b27f34>. (Cité pages 31 et 64.)
- [61] K.R. WILLIAMS, K. GUPTA et M. WASILIK : Etch rates for micromachining processing-part ii. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 12(6):761–778, 2003. ISSN 1057-7157. URL [http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\\_all.jsp?arnumber=1257354](http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=1257354). (Cité page 33.)
- [62] D. BRIAND, A. KRAUSS, B. van der SCHOOT, U. WEIMAR, N. BARSAN, W. GOPEL et N. F. de ROOIJ : Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors. *Sens. Actuators B*, 68(1-3):223–233, août 2000.

- URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-41361J8-17/2/a0b9b70b85ef26486519ce994342e23f>. (Cité pages 33, 34 et 158.)
- [63] Danick BRIAND, Stephan HEIMGARTNER, Marc-Alexis GRÉTILLAT, Bart van der SCHOOT et Nicolaas F de ROOIJ : Thermal optimization of micro-hotplates that have a silicon island. *J. Micromech. Microeng.*, 12(6):971–978, 2002. URL <http://stacks.iop.org/0960-1317/12/971>. (Cité page 33.)
- [64] M BENDAHAN, R BOULMANI, J.L SEGUIN et K AGUIR : Characterization of ozone sensors based on wo<sub>3</sub> reactively sputtered films : influence of o<sub>2</sub> concentration in the sputtering gas, and working temperature. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 100(3):320–324, mai 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4C1NG07-4/2/5a5b4ad13b66c22f414820d5b65138a3>. (Cité page 35.)
- [65] Frédéric PARRET : *Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, janvier 2006. URL <http://www.laas.fr/laas/1-4266-Publications.php>. (Cité pages 35, 38, 41 et 60.)
- [66] Christine ALÉPÉE : *Technologies for high-temperature silicon microreactors*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2000. URL <http://library.epfl.ch/theses/?nr=2298>. (Cité pages 35, 36 et 65.)
- [67] Vincent 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 dioxyde d'étain pur et dopé*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 1991. URL <http://library.epfl.ch/theses/?nr=934>. (Cité pages 35 et 76.)
- [68] D. BAUER, M. HEEGER, M. GEBHARD et W. BENECKE : Design and fabrication of a thermal infrared emitter. *Sensors and Actuators A : Physical*, 55(1):57–63, juillet 1996. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THG-3TTDFRM-4R/2/0452976b672848c4f8bc3f517de008ef>. (Cité page 35.)
- [69] Philippe MÉNINI, Habib CHALABI, SCHEID, PARRET, TROPIS, MARTINEZ, CONEDERA, SALVAGNAC, S. ASSIE-SOULEILLE, B. CHAUDRET, MAISONNAT, SOULANTICA, P. FAU et K. AGUIR : Development of a new micromachined metal oxide gas sensor : Application to hazardous gas detection for automotive air quality control. *In Sensact 2005*, 2005. (Cité page 35.)
- [70] Jean-Christophe CAU : Développement de microtechnologies d'intégration hybride pour la miniaturisation d'un réacteur catalytique de dépollution. Rapport de stage 4<sup>e</sup> année INSA Physique, septembre 2004. (Cité page 36.)

- [71] MICROSENS : Microsens semiconductor gas sensor – carbon monoxide gas sensor. Data Sheet <http://www.fisinc.co.jp/Enew051111/products/index.htm>, . URL <http://www.microsens.ch/products/pdf/MSGs-3001.pdf>. (Cité pages 37 et 39.)
- [72] Julian W. GARDNER et Philippe N. BARTLETT : *Electronic noses : principles and applications*. Oxford University Press, 1999. (Cité pages 38 et 46.)
- [73] Maximilian FLEISCHER et Hans MEIXNER : Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures. *Sens. Actuators B*, 43(1-3):1–10, septembre 1997. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3WRK1XS-1/2/d86037c643c0287f352e0b8fd7b29b85>. (Cité page 39.)
- [74] SYNKERA : Low level  $\text{no}_x$ . Data Sheet. URL <http://www.synkera.com/>. (Cité page 39.)
- [75] FIS : Sb-95-12 for carbon monoxide and methane. Data Sheet. URL <http://www.fisinc.co.jp/Enew051111/products/index.htm>. (Cité page 39.)
- [76] Arturo ORTEGA, Santiago MARCO, Alex PERERA, Teodor SUNDIC, Antonio PARDO et Josep SAMITIER : An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor. *Sens. Actuators B*, 78(1-3):32–39, août 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-43N6S2T-6/2/e6a937c51859e3704b290969197f3289>. (Cité page 40.)
- [77] T. AMAMOTO, T. YAMAGUCH, Y. MATSUURA et Y. KAJIYAMA : Development of pulse-drive semiconductor gas sensor. *Sens. Actuators B*, 14(1-3):587–588, juin 1993. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-449V4KM-55/2/7dcf8b1972518b360cfde2bef1fd39a5>. (Cité pages 40, 41 et 158.)
- [78] J. W. GARDNER : Pattern recognition in the warwick electronic nose,. *In 8th International Congress of the European Chemoreception Research Organisation*, 1988. (Cité page 43.)
- [79] ALPHA M.O.S : Principes du nez électronique et de la langue électronique, 2007. URL <http://www.alpha-mos.com/fr/technologie/tecprincipefr.php>. (Cité page 43.)
- [80] Michel FALCY et Stéphane MALARD : Comparaison des seuils olfactifs des substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. Cahier de notes documentaires ND 2221, INRS, 2005. (Cité page 44.)
- [81] Kieu An NGO : *Étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz*. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, juin 2006. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00119934/en/>. (Cité pages 44, 45, 47, 105 et 158.)

- [82] M. PARDO, L. G. KWONG, G. SBERVEGLIERI, K. BRUBAKER, J. F. SCHNEIDER, W. R. PENROSE et J. R. STETTER : Data analysis for a hybrid sensor array. *Sens. Actuators B*, 106(1):136–143, avril 2005. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4CS4MX7-7/2/d4bede8aa18c3851b02936468cbda141>. (Cité page 44.)
- [83] Miguel A. MARTIN, J. P. SANTOS, H. VASQUEZ et J. A. AGAPITO : Study of the interferences of no2 and co in solid state commercial sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 58(1-3):469–473, septembre 1999. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3Y9R61R-2J/2/476941bda1b1855ba10508f78a3c5b56>. (Cité page 44.)
- [84] Denise M. WILSON, Kevin DUNMAN, Thaddeus ROPPEL et Ronald KALIM : Rank extraction in tin-oxide sensor arrays. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 62(3):199–210, mars 2000. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3YYV916-6/2/5eb8ad7d2dee6dd9447dbb3b4c30b976>. (Cité page 44.)
- [85] Claude DELPHA, Martine LUMBRERAS et Maryam SIADAT : Discrimination and identification of a refrigerant gas in a humidity controlled atmosphere containing or not carbon dioxide : application to the electronic nose. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 98(1):46–53, mars 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4BJX2PV-1/2/a020679baf0c72cd54136ab045d40c7a>. (Cité page 44.)
- [86] Dae-Sik LEE, Youn Tae KIM, Jeung-Soo HUH et Duk-Dong LEE : Fabrication and characteristics of sno2 gas sensor array for volatile organic compounds recognition. *Thin Solid Films*, 416(1-2):271–278, septembre 2002. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW0-46MSTJ1-5/2/d155ddb23b8d3e32e258446c2912f7e4>. (Cité page 44.)
- [87] Olivier ROCHEL, Dominique MARTINEZ, Etienne HUGUES et Frédéric SARRY : Stereo-olfaction with a sniffing neuromorphic robot using spiking neurons. *In 16th European Conference on Solid-State Transducers - EUROSENSORS, Prague, Czech Republic*, septembre 2002. URL <http://www.loria.fr/publications/2002/A02-R-139/A02-R-139.ps>. (Cité pages 45 et 158.)
- [88] M. PENZA, G. CASSANO et F. TORTORELLA : Gas recognition by activated wo3 thin-film sensors array. *Sens. Actuators B*, 81(1):115–121, décembre 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-444TPW4-3/2/75936552c642d446bac0e8f47a136ca7>. (Cité page 47.)
- [89] M. ALEIXANDRE, I. SAYAGO, M. C. HORRILLO, M. J. FERNANDEZ, L. ARES, M. GARCIA, J. P. SANTOS et J. GUTIERREZ : Analysis of neural networks and analysis of feature selection with genetic algorithm to discriminate

- among pollutant gas. *Sens. Actuators B*, 103(1-2):122–128, septembre 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4CHJ82K-9/2/032f7e6ffefb4db4ad770414be19253e>. (Cité page 47.)
- [90] Ronghai ZHANG, Yuqin GU, Dezhong ZHU, Jingyang HAO et Zhenan TANG : Thermal measurement and analysis of micro hotplate array using thermography. *Sens. Actuators A*, 100(2-3):144–152, septembre 2002. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THG-45B66PS-1/2/6a2735d5e4ad2f1b71b5b04bfaa04a14>. (Cité page 52.)
- [91] Mohamed SAADAoui : *Optimisation des circuits passifs micro-ondes suspendus sur membrane diélectrique*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, novembre 2005. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011358>. (Cité pages 52, 78 et 80.)
- [92] Pierre SPITERI : Introduction à la méthode des éléments finis. *In traité Mathématiques pour l'ingénieur*, volume af504. Techniques de l'ingénieur, 249, rue de Crimée 75925 Paris, juillet 2002. URL [http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/introduction\\_a\\_la\\_methode\\_des\\_elements\\_finis/AF504](http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/introduction_a_la_methode_des_elements_finis/AF504). (Cité page 53.)
- [93] Max JACOB : *Heat Transfer Volume I*. Max Jacob, 1964. (Cité page 54.)
- [94] René LELEU : Transfert de chaleur. *In traité Chimie–Procédés*, volume J1080. Techniques de l'ingénieur, 249, rue de Crimée 75925 Paris, septembre 1992. URL <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispIntro.asp?nGcmID=R2385>. (Cité page 54.)
- [95] SAS IP INC. : Release 10.0 documentation for ansys. Online, 2005. (Cité pages 55 et 56.)
- [96] CRIL TECHNOLOGY : Ansys manuel de formation - introduction, 2001. (Cité page 55.)
- [97] Karim AKOUCHE : Simulation de membranes bi-couches et monocouche. Mémoire de D.E.A., LAAS, 2005. (Cité page 57.)
- [98] David JUGIEU : *Conception et réalisation d'une matrice de microéjecteur thermique adressable individuellement pour la fonctionnalisation de biopuce*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, mars 2005. (Cité page 57.)
- [99] Thierry VIGNERON : Éléments sensibles à résistance métallique et thermomètres étalons. *In traité Mesures et contrôle*, volume J1250. Techniques de l'ingénieur, 249, rue de Crimée 75925 Paris, décembre 2007. URL <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispIntro.asp?nGcmID=R2740>. (Cité page 58.)

- [100] Carole ROSSI : *Conception et réalisation d'un système de réhydratation pour patch transdermique à partir de micro actionneurs pyrotechniques*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, décembre 1997. URL <http://www.laas.fr/laas/1-4266-Publications.php>. (Cité pages 59 et 78.)
- [101] Patrick MIELLE : Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 34(1-3):533–538, août 1996. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-3TTDGV5-3W/2/9f96c66d74b6167fa1dae9b079a6d128>. (Cité page 63.)
- [102] S. M. LEE, D. C. DYER et J. W. GARDNER : Design and optimisation of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors. *Microelectronics Journal*, 34(2):115–126, février 2003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V44-47K2SYW-1/2/ebbf02ee7532c45ede57f7ad37eab3af>. (Cité page 64.)
- [103] Jianwei GONG, Quanfang CHEN, Weifeng FEI et Sudipta SEAL : Micromachined nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  chemical gas sensors for electronic nose. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 102(1):117–125, septembre 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4CMJDR7-1/2/a8114ed1deb539dba041c2aaf1f71b3d>. (Cité page 64.)
- [104] J. Cerda BELMONTE, J. PUIGCORBE, J. ARBIOL, A. VILA, J.R. MORANTE, N. SABATE, I. GRACIA et C. CANE : High-temperature low-power performing micromachined suspended micro-hotplate for gas sensing applications. *Sens. Actuators B*, 114(2):826–835, avril 2006. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4H5DY95-3/2/fa320cefc55dc5a42c12d516cc2ff106>. (Cité page 64.)
- [105] G. C. CARDINALI, L. DORI, M. FIORINI, I. SAYAGO, G. FAGLIA, C. PEREGO, G. SBERVEGLIERI, V. LIBERALI, F. MALOBERTI et D. TONIETTO : A smart sensor system for carbon monoxide detection. *Analog Integr. Circuits Signal Process.*, 14(3):275–296, 1997. ISSN 0925-1030. (Cité page 65.)
- [106] Tie LI, Lei WU, Yanxiang LIU, Lichun WANG, Yi WANG et Yuelin WANG : Micro-heater on membrane with large uniform-temperature area. In *Sensors, 2006. 5th IEEE Conference on*, pages 571–575, State Key Laboratory of Transducer Technology, National Laboratory of Micro System Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Shanghai 200050, octobre 2007. (Cité page 67.)
- [107] Eric SAINT-ETIENNE : *Nouvelle filière technologique de circuits micro-ondes coplanaires à faibles pertes et à faible dispersion sur membrane composite d'oxyde*

- et de nitrure de silicium*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, novembre 1998. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00141275/fr/>. (Cité page 78.)
- [108] Radouan BOULMANI : *Étude et réalisation d'un microcapteur à base d'oxyde de tungstène pour la détection d'ozone*. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, mars 2006. (Cité pages 83, 102 et 116.)
- [109] Alain BILLARD et Frédéric PERRY : Pulvérisation cathodique magnétron. *In traité Traitements des métaux*, volume m1654. Techniques de l'ingénieur, 249, rue de Crimée 75925 Paris, décembre 2005. URL [http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/pulverisation\\_cathodique\\_magnetron/M1654](http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/pulverisation_cathodique_magnetron/M1654). (Cité page 84.)
- [110] WIKIPÉDIA : Pulvérisation cathodique, septembre 2007. URL <http://fr.wikipedia.org/wiki/Pulv>. (Cité page 84.)
- [111] Céline LEMIRE : *Élaboration et caractérisation de films minces de WO<sub>3</sub> en vue de leur application comme capteur de gaz*. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, octobre 2001. (Cité page 86.)
- [112] EPOXY TECHNOLOGY : Epo-tek h70e technical data sheet. online, octobre 2005. (Cité page 86.)
- [113] J. O. OLOWOLAFE, R. E. JONES, Jr., A. C. CAMPBELL, R. I. HEGDE, C. J. MOGAB et R. B. GREGORY : Effects of anneal ambients and Pt thickness on Pt/Ti and Pt/Ti/TiN interfacial reactions. *Journal of Applied Physics*, 73:1764–1772, février 1993. (Cité page 87.)
- [114] Kyu Ho PARK, Cha Yeon KIM, Young Woo JEONG, Hyun Ja KWON, Kwang Young KIM, Jeong Soo LEE et Sung Tae KIM : Microstructures and interdiffusions of pt/ti electrodes with respect to annealing in the oxygen ambient. *J. Mater. Res.*, 10:1790–1794, 1995. URL [http://www.mrs.org/s\\_mrs/sec\\_subscribe.asp?CID=3176&DID=184327&action=detail](http://www.mrs.org/s_mrs/sec_subscribe.asp?CID=3176&DID=184327&action=detail). (Cité page 87.)
- [115] J. COURBAT, D. BRIAND et N.F. de ROOIJ : Reliability improvement of suspended platinum-based micro-heating elements. *Sens. Actuators A*, In Press, Corrected Proof:–, 2007. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THG-4NJ0TF8-1/2/2725a37b4b59e1e42ee976abde25f26b>. (Cité page 89.)
- [116] WIKIPÉDIA : Chemical-mechanical planarization, septembre 2007. URL [http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical-mechanical\\_planarization](http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical-mechanical_planarization). (Cité page 90.)



- [117] Béatrice RIVIÈRE : *Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse - Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2004. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00012121>. (Cité page 94.)
- [118] Tamara BECHTOLD, Evgenii B RUDNYI, Jan G KORVINK, Markus GRAF et Andreas HIERLEMANN : Connecting heat transfer macromodels for array mems structures. *J. Micromech. Microeng.*, 15(6):1205–1214, 2005. URL <http://stacks.iop.org/0960-1317/15/1205>. (Cité page 98.)
- [119] KEITHLEY : Keithley 6430 sub-femtoamp sourcemeter. Instruction Manual, 1999. (Cité pages 107 et 109.)
- [120] KEITHLEY : Keithley 7152 low current matrix card. Instruction Manual, 2000. (Cité page 107.)
- [121] Marc KAMIONKA : *Développement de systèmes multicapteurs et multivariables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2005. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010218/fr/>. (Cité page 110.)
- [122] S. VALLEJOS, V. KHATKO, K. AGUIR, K.A. NGO, J. CALDERER, I. GRACIA, C. CANE, E. LLOBET et X. CORREIG : Ozone monitoring by micro-machined sensors with wo<sub>3</sub> sensing films. *Sens. Actuators B*, 126(2):573–578, octobre 2007. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THH-4NGKVJM-1/2/b50441dec440d66d8a64408c283c51cd>. (Cité page 115.)
- [123] WORLD HEALTH ORGANIZATION : *Air Quality Guidelines for Europe - Second Edition*. WHO Regional Publications, European Series, No. 91, second edition édition, 2001. URL [http://www.euro.who.int/air/activities/20050223\\_4](http://www.euro.who.int/air/activities/20050223_4). (Cité page 121.)

# ANNEXE A

---

## Masques pour photo-lithographie

### A.1 Procédé Poly-Si (réf. 627)

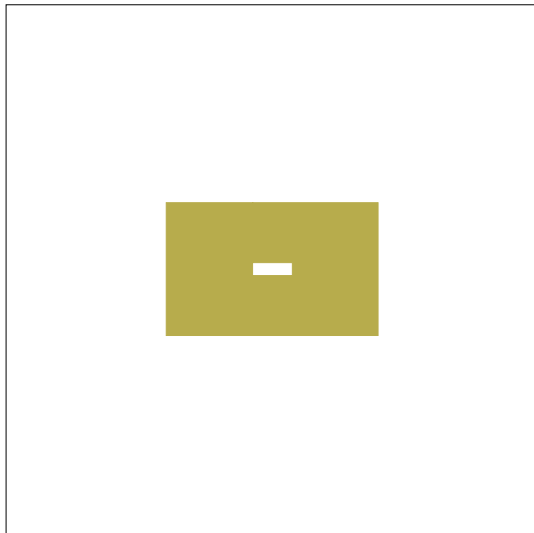


FIG. A.1 – Niveau 1 : gravure poly-Si.

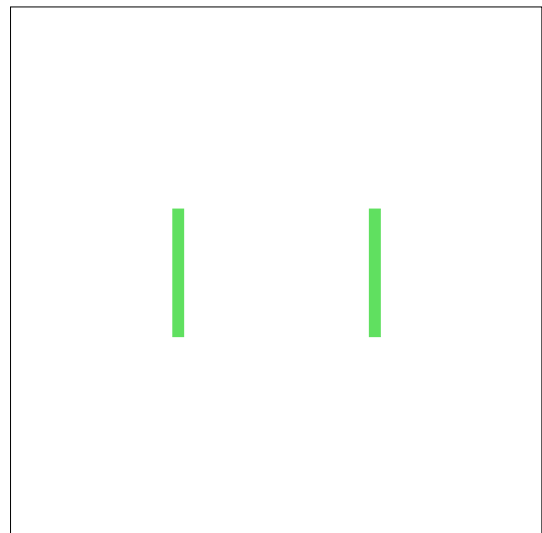


FIG. A.2 – Niveau 2 : ouverture contact.

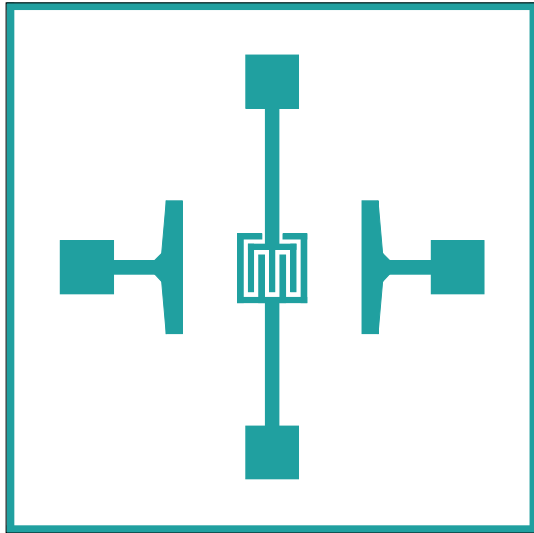


FIG. A.3 – Niveau 3 : Métallisations.

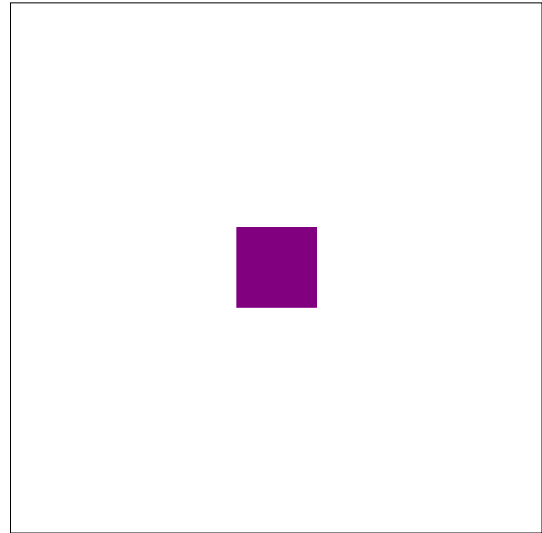


FIG. A.4 – Niveau 4 : couche sensible.

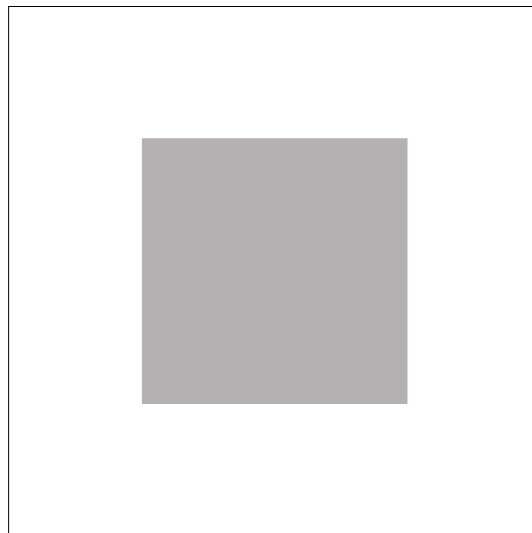


FIG. A.5 – Niveau 5 : membrane.

## A.2 Procédé Pt (réf. 656 & d009)

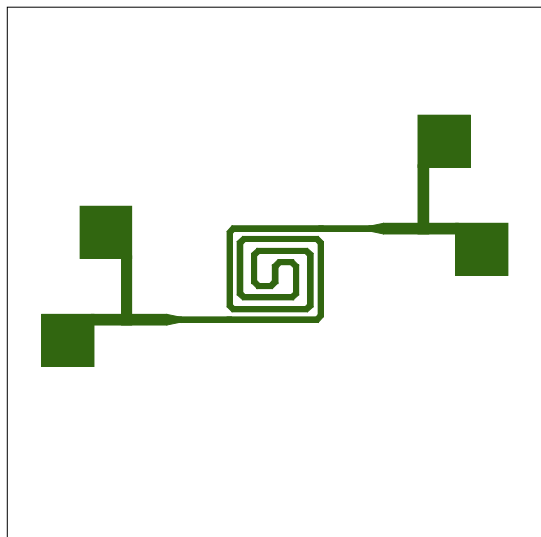


FIG. A.6 – Niveau 1 : lift-off platine.

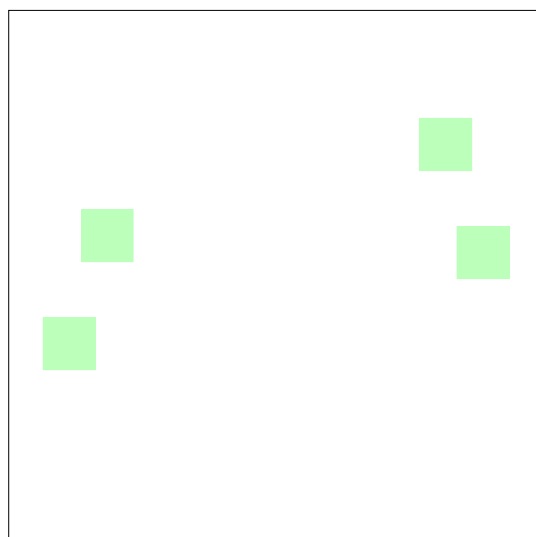


FIG. A.7 – Niveau 2 : ouverture contact.

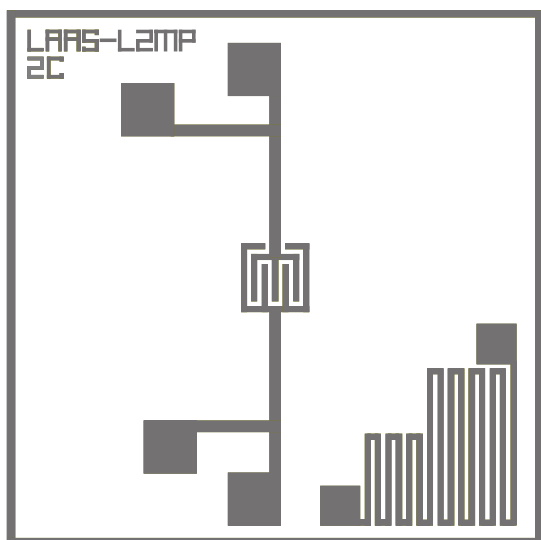


FIG. A.8 – Niveau 3 : lift-off platine.

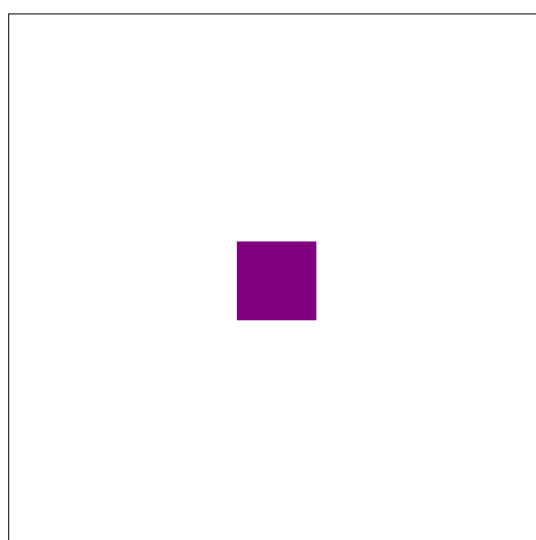


FIG. A.9 – Niveau 4 : couche sensible.

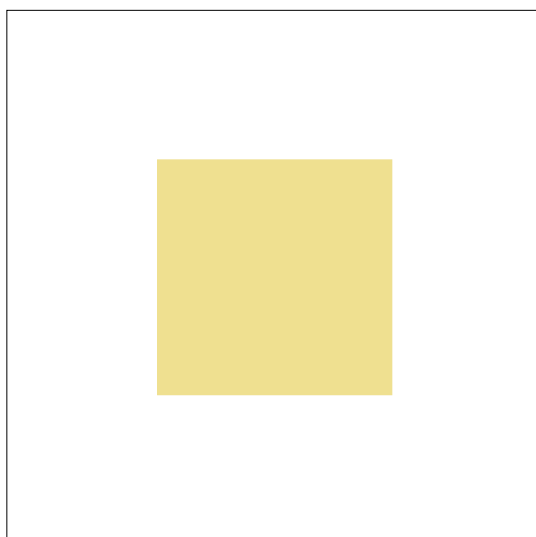


FIG. A.10 – Niveau 5 : membrane.

## A.3 Procédé multi-capteurs (réf. d100)

### A.3.1 Composants du procédé

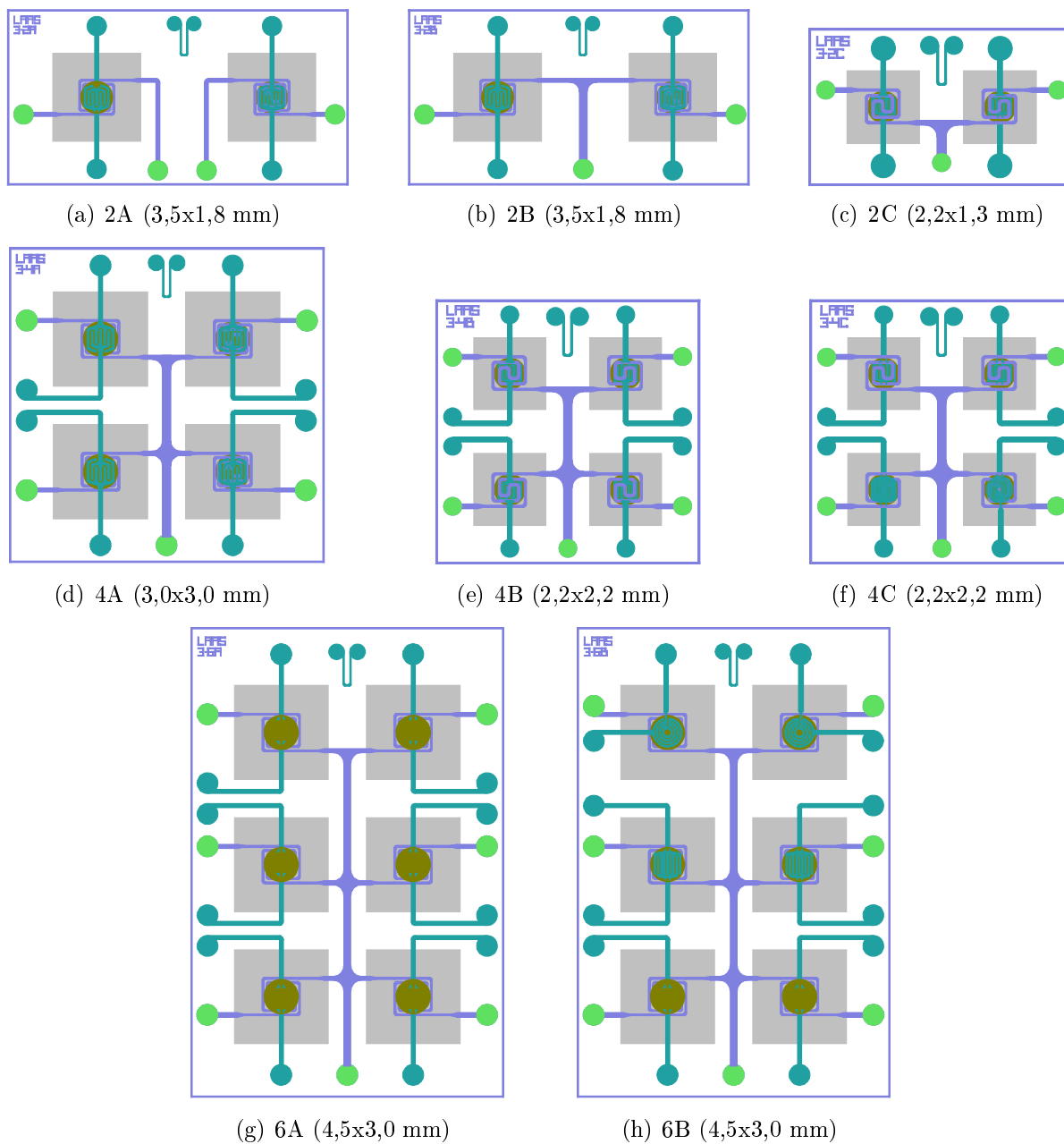
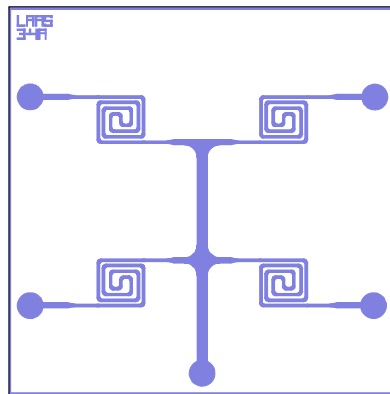
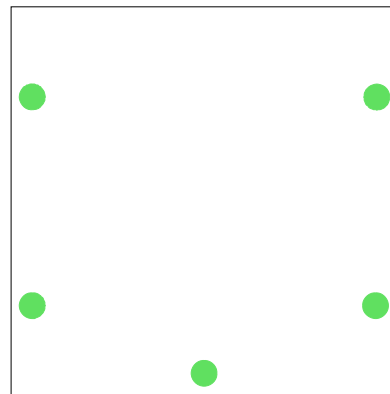


FIG. A.11 – Différents motifs de multi-capteurs : 2, 4 et 6 cellules.

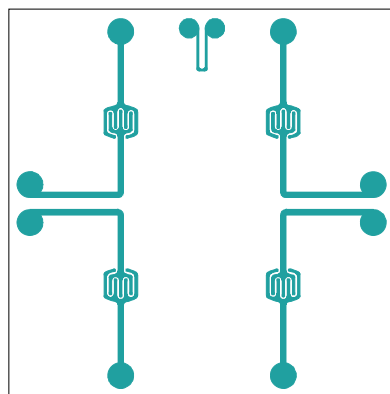
## A.3.2 Niveaux de masques (exemple multi-capteur 4A)



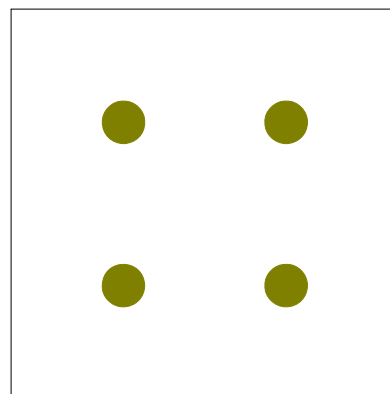
(a) Niveau 1 : résistance.



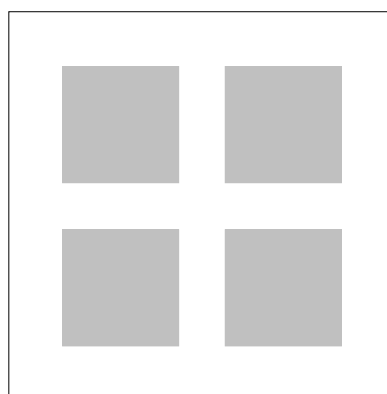
(b) Niveau 2 : ouverture contact.



(c) Niveau 3 : électrode.



(d) Niveau 4 : couche sensible.



(e) Niveau 5 : membrane.

# ANNEXE B

## Brochages

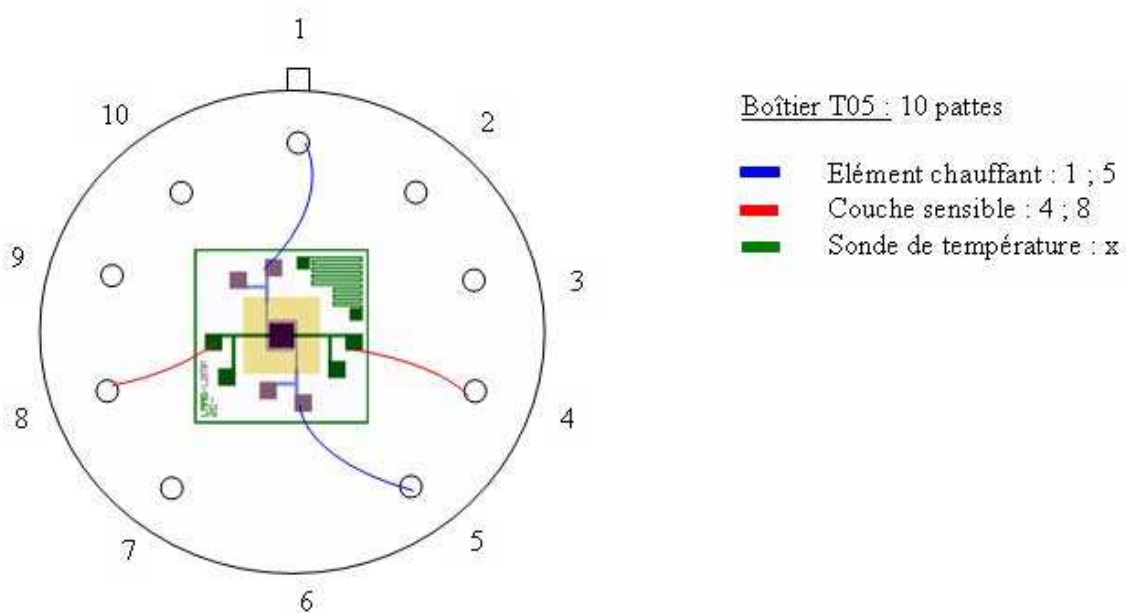


FIG. B.1 – Brochage vue de dessus d'un mono-capteur en boîtier TO-5.



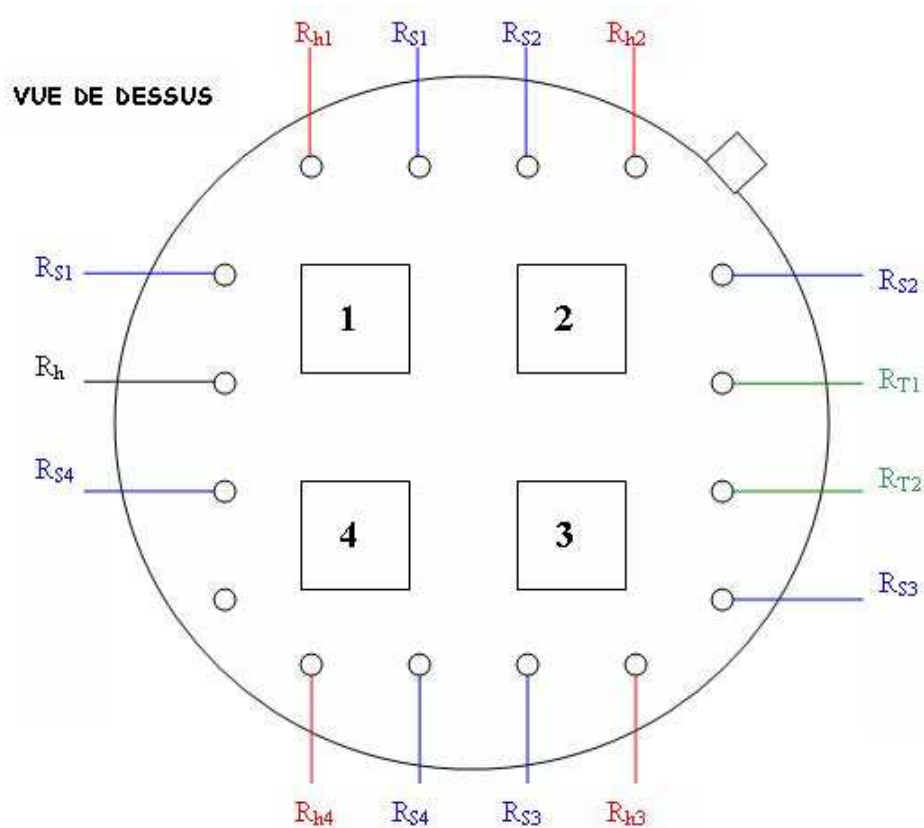


FIG. B.2 – Brochage vue de dessus d'un multi-capteur en boîtier TO-8 ( $R_S$ , résistance de la couche sensible ;  $R_H$ , résistance chauffante ;  $R_T$ , résistance de la sonde de température.).

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Sommaire</b>	<b>viii</b>
<b>Acronymes</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.1.1 Méthodes de détection et d'analyse des gaz . . . . .	6
1.1.2 Différents types de capteurs de gaz . . . . .	9
1.2 Les oxydes semi-conducteurs . . . . .	10
1.2.1 Rappel sur la physique des semi-conducteurs . . . . .	10
1.2.2 Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques . . . . .	12
1.2.3 Notions d'adsorption : interaction gaz-solide . . . . .	14
1.2.4 Propriétés de détection . . . . .	18
1.2.5 Différents types d'oxydes semi-conducteurs . . . . .	22
1.2.6 Amélioration de la sélectivité . . . . .	25
1.3 Technologie de fabrication des capteurs . . . . .	28
1.3.1 Types de structures employées . . . . .	28
1.3.2 Architecture générale d'un capteur de gaz intégré sur silicium . . . . .	30
1.3.3 La membrane : support du dispositif de détection . . . . .	31

1.3.4	Résistance chauffante et matériaux destinés aux hautes températures	35
1.4	Caractérisations métrologiques et systèmes de mesures	37
1.4.1	Paramètres caractéristiques	37
1.4.2	Rappel sur les types de mesures	40
1.4.3	Système multi-capteur, nez électronique	42
	Synthèse	48
<b>2</b>	<b>Conception d'une nouvelle génération de micro-capteurs de gaz</b>	<b>51</b>
2.1	Cadre de l'étude	51
2.2	Approche et rappels	52
2.2.1	Présentation du modèle général	54
2.2.2	Rappels physiques liés à la thermique	54
2.2.3	Rappels de méthodologie	55
2.3	Étude électro-thermique à l'aide du logiciel ANSYS	57
2.3.1	Définition des paramètres physiques	57
2.3.2	Conditions aux limites	59
2.3.3	Validation du modèle considéré	60
2.4	Optimisation de la géométrie dans le cas d'une résistance chauffante en platine	64
2.4.1	Présentation des géométries de résistance chauffante	64
2.4.2	Résultats numériques	65
	Synthèse	70
<b>3</b>	<b>Réalisations technologiques</b>	<b>73</b>
3.1	Procédé de fabrication	73
3.1.1	Étapes technologiques	74
3.1.2	Étude de la membrane	78
3.1.3	Étude de l'élément chauffant	80
3.1.4	Élaboration de la couche d'oxyde de tungstène	83
3.1.5	Étape d'assemblage	86
3.2	Optimisations de procédé	87
3.2.1	Optimisation du dépôt métallique	87
3.2.2	Amélioration de l'état de surface pour les électrodes et la couche sensible d'oxyde de tungstène	89
3.3	Réalisation de multi-capteurs	91
3.3.1	Présentation des structures	91
3.3.2	Intégration d'une couche d'oxyde d'étain en couche épaisse par sérigraphie	93
3.4	Caractérisations élémentaires	95
3.4.1	Comportement thermique : mesures électriques et thermographiques	95
3.4.2	Comportement de la plate-forme chauffante dans le temps	98

---

Synthèse . . . . .	102
<b>4 Caractérisation des multi-capteurs sous gaz</b>	<b>105</b>
4.1 Banc de caractérisations . . . . .	105
4.1.1 Structure générale du banc . . . . .	106
4.1.2 Instrumentation . . . . .	107
4.2 Études préliminaires . . . . .	109
4.2.1 Stabilisation avant utilisation (désorption) . . . . .	110
4.2.2 Influence de la polarisation . . . . .	112
4.2.3 Disparité des réponses (cas sous air) . . . . .	114
4.3 Caractérisations isothermes sous ozone . . . . .	114
4.3.1 Réponses $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ . . . . .	114
4.4 Caractérisations isothermes sous CO et NO <sub>2</sub> . . . . .	121
Synthèse . . . . .	124
<b>Conclusion générale</b>	<b>125</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>129</b>
<b>A Masques pour photo-lithographie</b>	<b>143</b>
A.1 Procédé Poly-Si (réf. 627) . . . . .	143
A.2 Procédé Pt (réf. 656 & d009) . . . . .	145
A.3 Procédé multi-capteurs (réf. d100) . . . . .	147
A.3.1 Composants du procédé . . . . .	147
A.3.2 Niveaux de masques (exemple multi-capteur 4A) . . . . .	148
<b>B Brochages</b>	<b>149</b>
<b>Table des matières</b>	<b>151</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>155</b>
<b>Table des figures</b>	<b>157</b>



# Liste des tableaux

1.1	Principales techniques de détection et d'analyse de gaz. . . . .	6
1.2	Principaux types de capteurs de gaz. . . . .	9
1.3	Les quatre types de composés binaires non stœchiométriques. . . . .	13
1.4	Quelques oxydes oxydes semi-conducteurs fréquemment étudiés. . . . .	22
1.5	Principales techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration d'oxydes métalliques. . . . .	23
1.6	Structures cristallines du $WO_3$ en fonction de la température. . . . .	25
1.7	Avantages et inconvénient des gravures sèche et humide. . . . .	32
1.8	Vitesse de gravure du silicium (100). . . . .	33
2.1	Caractéristiques à 293 K des matériaux utilisés pour la modélisation. . . . .	57
2.2	Comparaison des caractéristiques du platine. . . . .	59
2.3	Coefficients de convection. . . . .	60
2.4	Différentes géométries de résistances en platine étudiées. . . . .	64
2.5	Répartition thermique pour chaque type de géométrie à 650 °C. . . . .	66
2.6	Répartition de l'effet Joule à 650 °C. . . . .	68
2.7	Puissance consommée pour chaque type de géométrie à 650 °C. . . . .	70
2.8	Synthèse des résultats obtenus pour une forme méandree, annulaire et spiralee. . . . .	70
3.1	Différentes structures multi-capteurs à quatre cellules considérées. . . . .	92
3.2	Différents types d'électrodes interdigitées. . . . .	92
3.3	Viellissement des plate-formes chauffantes. . . . .	101

- 4.1 Valeurs moyennes de la résistance sensible de  $\text{WO}_3$  selon la polarisation  $U_s$ . 113
- 4.2 Écart de réponses relatives entre  $[\text{O}_3]=800$  ppb et  $[\text{O}_3]=30$  ppb ( $U_s=1$  V). 117

# Table des figures

1.1	Schéma de principe d'un capteur. . . . .	9
1.2	Structure de bandes d'énergie d'un matériau. . . . .	11
1.3	Bandes d'énergie pour un métal, un isolant et un semi-conducteur. . . . .	11
1.4	Diagramme de bande pour un semi-conducteur intrinsèque, et extrinsèque de type p et n. . . . .	14
1.5	Diagramme des bandes d'énergies modifiée par la chimisorption [22]. . . . .	17
1.6	Compétitions des espèces gazeuses à la surface [22]. . . . .	18
1.7	Représentation basique d'un capteur à base d'oxydes semi-conducteurs (morphologie granulaire). . . . .	18
1.8	Différents mécanismes de conduction et influence de l'O <sub>2</sub> et du CO sur le matériau sensible [25]. . . . .	19
1.9	Effet de la température sur la sensibilité à différents gaz [26]. . . . .	20
1.10	Forme élémentaire du WO <sub>6</sub> . . . . .	24
1.11	Maille cristalline du WO <sub>3</sub> . . . . .	24
1.12	Exemples d'influence du dopage en surface du SnO <sub>2</sub> sur la sensibilité pour différents gaz [22]. . . . .	27
1.13	Mécanismes en jeu lors d'un dopage de surface. . . . .	27
1.14	Structure d'un capteur sur support céramique cylindrique (type Figaro) à base de poudre de SnO <sub>2</sub> frittée. . . . .	28
1.15	Image d'un capteur sur support d'alumine plan pour couche sérigraphiée [50]. . . . .	29
1.16	Image d'un capteur Microsens sur support silicium monté en boîtier [52]. . . . .	29



1.17	Exemple de schémas d'un capteur de gaz intégré sur support silicium. . . .	30
1.18	Exemple de gravure humide. . . . .	33
1.19	Exemple de gravure sèche. . . . .	33
1.20	Vues en coupe schématique d'un capteur à membrane fermée [62]. . . . .	34
1.21	Vues schématiques d'un capteur à membrane suspendue [32]. . . . .	34
1.22	Réponse transitoire d'un capteur SnO <sub>2</sub> à un échelon de température [77]. . . .	40
1.23	Réponse transitoire d'un capteur SnO <sub>2</sub> à un échelon de température [77]. . . .	40
1.24	Exemple de densité spectrale de puissance de bruit (DSP) mesurée avec un pont de quatre capteurs SnO <sub>2</sub> sous cinq gaz (100 ppm) [21]. . . . .	41
1.25	Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle. . . . .	42
1.26	Exemple de spectroscopie d'impédance pour différents gaz. . . . .	42
1.27	Analogie du fonctionnement du nez électronique et du nez humain. . . . .	43
1.28	Deux exemples de matrice de capteurs à base de TGS [81, 87]. . . . .	45
1.29	Méthodologie de l'analyse multivariable. . . . .	45
1.30	Principales techniques d'analyses multivariées. . . . .	46
1.31	Exemple de classification de trois gaz. . . . .	48
1.32	Pertinence de chaque capteur d'une matrice. . . . .	48
1.33	Structure d'un réseau perceptron composée de trois couches. . . . .	49
2.1	Exemple simple de discrétisation. . . . .	53
2.2	Modèle simplifié d'un micro-capteur poly-silicium. . . . .	54
2.3	Caractérisations électriques sur motif de test. . . . .	58
2.4	Exemple de maillage du modèle. . . . .	61
2.5	Exemple de simulation électro-thermique (U <sub>h</sub> =3,2 V). . . . .	61
2.6	T <sub>max</sub> (U) et T <sub>max</sub> (P) pour différents modèles de la structure micro hot-plate à résistance poly-Si <sup>++</sup> . . . . .	62
2.7	Temps de réponse de la structure micro hot-plate à résistance en poly-Si <sup>++</sup> pour U <sub>h</sub> =3 V. . . . .	63
2.8	Homogénéité thermique et valeur moyenne pour différentes géométries de heater pour T <sub>max</sub> =650 °C. . . . .	67
2.9	T <sub>max</sub> (U) et T <sub>max</sub> (P <sub>h</sub> ) pour différentes géométries de résistances en platine. . . . .	69
3.1	Étapes technologiques nécessaires à la fabrication d'un micro-capteur. . . . .	75
3.2	Décollement d'une électrode en platine de 150 nm. . . . .	76
3.3	Images vues de dessus d'un micro-capteur après libération de la membrane. . . . .	77
3.4	Vue face arrière d'une plaquette 4" de composants après gravure DRIE. . . . .	79
3.5	Images MEB d'un composant après libération de membrane par DRIE. . . . .	80
3.6	Contact métal-poly-Si <sup>++</sup> défaillant. . . . .	81
3.7	Contact métal-poly-Si <sup>++</sup> pour le procédé initial selon l'alignement. . . . .	81
3.8	Prise de contacts métal-poly-Si <sup>++</sup> après révision. . . . .	82

3.9	Dépôt de Pt avant lift-off : craquelure de la résine induite par la contrainte (départ de fissures dans les angles). . . . .	83
3.10	Évolution de la contrainte du platine en fonction de l'épaisseur de dépôt pour différentes températures de recuit ( $e_{Ti}=20$ nm). . . . .	84
3.11	Évolution de la résistivité du platine en fonction de la température de recuit pour différentes épaisseurs de couche d'accroche en titane. . . . .	88
3.12	Profils SIMS d'un dépôt de Ti/Pt non recuit et recuit une heure à 550 °C. . . . .	88
3.13	Électrodes interdigitées sans couche sensible : défaut de discontinuité. . . . .	89
3.14	État de la surface accueillant les électrodes interdigitées. . . . .	90
3.15	Image d'un multi-capteur monté en boîtier TO-8. . . . .	93
3.16	Exemple de dépôt sérigraphié de SnO <sub>2</sub> sur un masque résine. . . . .	94
3.17	$T_{max}(U_h)$ et $T_{max}(P_h)$ d'une structure micro hot-plate à résistance Pt. . . . .	96
3.18	Temps de réponse de capteurs à résistance chauffante platine. . . . .	97
3.19	Éléments chauffants appairés. . . . .	99
3.20	Masque révisé. . . . .	99
3.21	Dérive de la puissance consommée en fonction du temps. . . . .	100
3.22	Puissance consommée en fonction du temps d'un multi-capteur 4A. . . . .	100
3.23	Différentes vues de dessus d'une cellule d'un multi-capteur, après « vieillissement ». . . . .	101
3.24	Rugosité du dépôt platine mesurée par AFM. . . . .	102
4.1	Schéma général du banc de caractérisations. . . . .	106
4.2	Connexions entre capteur, multiplexeur et source-mètre. . . . .	108
4.3	Principe du déclenchement de la mesure par signal trigger. . . . .	108
4.4	Exemple de réponse de la résistance de la couche de WO <sub>3</sub> à [O <sub>3</sub> ]=800 ppb avant stabilisation ( $U_h=5$ V, $U_s=1$ V). . . . .	110
4.5	Temps de stabilisation d'un multi-capteur lors de sa première utilisation ( $U_h=5$ V, $U_s=1$ V). . . . .	111
4.6	Évolution temporelle de la résistance de la couche de WO <sub>3</sub> à l'air ( $U_h=5$ V et $U_s=0,5$ V). . . . .	111
4.7	Influence de la tension de polarisation $U_s$ de la couche sensible sur le temps de stabilisation lors de la première utilisation. . . . .	112
4.8	Influence de la tension de polarisation $U_s$ de la couche sensible sur la réponse relative moyenne $R_{gaz}/R_{air}$ des quatre cellules (à 800 ppb d'ozone). . . . .	113
4.9	Exemple de réponses brutes pour différentes concentrations d'ozone obtenues à différentes températures. . . . .	115
4.10	Réponses relatives $R_{gaz}/R_{air}$ en fonction de la tension de chauffage $U_h$ (moyenne sur trois séries de mesures ; $U_s=1$ V). . . . .	116
4.11	Reproductibilité des réponses $R_{gaz}/R_{air}$ à 800 ppb d'ozone (O <sub>3</sub> ) en fonction du temps pour un multi-capteur 4A à l'autre ( $U_s=1$ V). . . . .	118

4.12	Reproductibilité des réponses $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ à 800 ppb d'ozone ( $O_3$ ) d'un multi-capteur 4A à l'autre ( $U_s=1$ V).	118
4.13	Comparaison des réponses à l' $O_3$ entre un multi-capteur 4A et 4B ( $U_s=5$ V).	120
4.14	Comparaison des réponses relatives d'un multi-capteur 4B et 4C ( $U_s=5$ V).	121
4.15	Réponse d'un capteur 4A à 200 ppm de CO ( $U_h=5$ V, $U_s=1$ V).	122
4.16	Réponses relatives $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ d'un multi-capteur 4A ( $U_h=5$ V, $U_s=1$ V) aux concentrations $[NO_2]=100$ et 400 ppm.	122
4.17	Analyse PCA.	123
A.1	Niveau 1 : gravure poly-Si.	143
A.2	Niveau 2 : ouverture contact.	143
A.3	Niveau 3 : Métallisations.	144
A.4	Niveau 4 : couche sensible.	144
A.5	Niveau 5 : membrane.	144
A.6	Niveau 1 : lift-off platine.	145
A.7	Niveau 2 : ouverture contact.	145
A.8	Niveau 3 : lift-off platine.	145
A.9	Niveau 4 : couche sensible.	145
A.10	Niveau 5 : membrane.	146
A.11	Différents motifs de multi-capteurs : 2, 4 et 6 cellules.	147
B.1	Brochage vue de dessus d'un mono-capteur en boîtier TO-5.	149
B.2	Brochage vue de dessus d'un multi-capteur en boîtier TO-8 ( $R_S$ , résistance de la couche sensible ; $R_H$ , résistance chauffante ; $R_T$ , résistance de la sonde de température.).	150

---

CONCEPTION ET RÉALISATION D'UNE PLATE-FORME MULTI-CAPTEUR DE GAZ  
CONDUCTIMÉTRIQUES. . . VERS LE NEZ ÉLECTRONIQUE INTÉGRÉ.

---

**Résumé :** Les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs actuels reposent souvent sur des structures peu stables dans le temps et présentent toujours une faible sélectivité aux gaz. Ainsi ce travail détaille le développement de microcapteurs de gaz dits de « nouvelle génération ». Les différents éléments qui composent ce type de dispositif ont été étudiés et améliorés. En particulier, une nouvelle plate-forme chauffante à résistance en platine a été développée en s'appuyant sur une simulation numérique basée sur la méthode des éléments finis. Le bon contrôle des procédés technologiques a permis la mise au point d'une filière technologique multi-capteur associant quatre cellules sur une puce. Une couche sensible de  $WO_3$  a pu être intégrée à ce dispositif et les caractérisations électriques et thermographiques ont permis de valider le fonctionnement et la très bonne stabilité de ces structures. Des tests préliminaires en ambiance gazeuse contrôlée ont permis de montrer de bonnes performances globales en termes de sensibilité et de sélectivité. Ce travail constitue une première étape encourageante pour la réalisation d'un nez électronique intégré.

**Mots-clefs :** Capteur de gaz, multicapteur, sélectivité, simulation, FEM, ANSYS, plateforme chauffante, conductimétrique, oxydes semi-conducteurs,  $WO_3$

---

DESIGN AND REALIZATION OF CONDUCTIMETRIC GAS MULTI-SENSOR  
PLATFORM. . . TOWARDS THE INTEGRATED ELECTRONIC NOSE.

---

**Abstract :** Semiconducting oxide gas sensors often bases on structures unstable over time and presents always low gas selectivity. Thus this work describes the development of new generation gas microsensors. The different elements of the device have been studied and improved. In particular, a new micro-hotplate with platinum resistance could be achieved by using a numerical approach based on the finite element method. Good control of technological processes has enabled the development of a multi-sensors technology involving four cells on one chip. A  $WO_3$  sensitive layer was able to be integrated into this system and electrical and thermographic characterizations of devices have been enabled to validate functioning and good stability of structures. Preliminary tests in controlled gaseous atmosphere have provided good overall performances in term of sensibility and selectivity. This work is encouraging first stage for electronic nose realisation.

**Keywords :** Gas sensors, array sensors, selectivity, simulation, FEM, ANSYS, micro-hotplate, conductimetric, semiconducting oxides,  $WO_3$