



**HAL**  
open science

# Capteur d'humidité en Silicium poreux pour la fiabilité des Systems in package

Willy Ludurczak

► **To cite this version:**

Willy Ludurczak. Capteur d'humidité en Silicium poreux pour la fiabilité des Systems in package. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT: . tel-00399559

**HAL Id: tel-00399559**

**<https://theses.hal.science/tel-00399559>**

Submitted on 26 Jun 2009

**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.



N° d'ordre : 2244

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES DE L'INGENIEUR

Par LUDURCZAK Willy

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

SPECIALITE : MICROELECTRONIQUE

## Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package

Thèse dirigée par PELLET Claude

Soutenue le 3 novembre 2008

Devant la commission d'examen formée de :

M BARBIER Daniel	Professeur - INSA Lyon	Rapporteur
M BOSSEBOEUF Alain	Directeur de recherche CNRS - U. Paris sud 11	Rapporteur
Mme DUFOUR Isabelle	Professeur - U. Bordeaux 1	
M LAFONTANT Xavier	NOVAMEMS	
M TOUPANCE Thierry	Professeur - U. Bordeaux 1	
M VERJUS Fabrice	NXP Semiconducteurs	
M PELLET Claude	Professeur - U. Bordeaux 1	Directeur de thèse

---

## REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma reconnaissance pour mes encadrants, Mr. Claude Pellet et Mr Fabrice Verjus pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse, respectivement au laboratoire IMS et au sein de la société NXP Semiconducteurs. Je remercie Mr Pellet et Mr Verjus pour leur aide et leur disponibilité tout au long de mes travaux. Je souhaite également remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé durant ma thèse, au laboratoire IMS, dont notamment Mme Nicole Lavigne, Mr Cyril Hainaut, Mr Jean-Luc Lachaud, Mr Gilles N'Kaoua, Mr Bernard Plano ; et à NXP Semiconducteurs.

Je remercie Mme Elisabeth Dufour-Gergam et Mr Olivier Garel du laboratoire IEF pour les échanges constructifs que nous avons eus au cours de cette thèse.

Concernant les analyses morphologiques des couches de Si poreux ; je remercie Mr Thierry Toupance et Mme Odile Babot du laboratoire ISM pour leur précieuse collaboration sur les mesures de sorption d'azote par le Si poreux. De la même manière, j'exprime ma gratitude à l'égard de Mr Yannick Berthoumieu et Mr Marc Donias du laboratoire IMS (département LAPS) pour leur aide concernant le traitement d'image de surface de couches de Si poreux.

Je remercie également Mr Xavier Lafontan et Mr Djemel Lellouchi de NOVAMEMS pour leur collaboration quant aux mesures de sorption d'humidité par le Si poreux.

---

**SOMMAIRE**

Chapitre I. Introduction	p5
Chapitre II. Etat de l'art	p10
1. Les microcavités	p10
1.1. Techniques de scellement	p10
1.2. Caractérisation et analyse des SiP	p11
1.2.1. Analyse directe de la qualité du scellement	p11
1.2.2. Herméticité	p12
2. Capteurs d'humidité	p16
2.1. Généralités	p16
2.2. Techniques de transduction	p18
2.2.1. Capteurs capacitifs	p18
2.2.2. Capteurs résistifs	p20
2.2.3. Capteurs hygrométriques	p21
2.2.4. Capteurs gravimétriques	p22
2.2.5. Capteurs optiques	p24
2.3. Discussion	p25
3. Silicium poreux	p26
3.1. Fabrication	p27
3.2. Morphologie	p28
3.3. Influence des conditions de formation	p29
3.4. Mesure de la porosité	p31
3.5. Membrane en Si poreux	p32
3.6. Capteurs basé sur le Si poreux	p33
3.7. Aspect électrique	p34
4. Conclusion	p35
Chapitre III. Caractérisation morphologique du Si poreux et interactions solide/gaz	p36
1 Mesures de sorption	p37
1.1 Sorption d'azote : Mesure de la surface spécifique et de la taille des pores	p37
1.1.1 Adsorption d'un gaz par un solide	p37
1.1.2. Isotherme de sorption du couple diazote / silicium poreux	p39
1.1.3. Théorie de l'adsorption Brunauer, Emmet, Teller (BET)	p42
1.1.4. Théorie de l'adsorption Barrett-Joyner-Halenda	p44
1.2 Sorption de vapeur d'eau	p46
1.2.1. Dispositif expérimental	p46
1.2.2. Résultats cinétiques	p48
1.2.3. Résultats statiques	p49
1.3. Si poreux préoxydés	p50
2. Traitement d'images pour la caractérisation morphologique des couches de Si poreux	p52
2.1. Préambule : Niveaux de gris	p52
2.2. Hypothèse	p52
2.3. Principe	p53
2.4. Application à l'estimation de la surface spécifique et de la porosité	p57
2.5. Bilan des résultats issus des mesures et théories de sorption - Discussion	p59
3. Conclusion	p62

---

Chapitre IV. Mesures électriques - Tests en humidité	p63
1. Présentation du test TLM	p63
2. Test en humidité	p65
2.1. Dispositif expérimental	p65
2.2. Mesures statiques	p66
2.3. Mesures dynamiques	p71
2.4. Hystérésis	p72
2.5. Mesures dynamiques	p73
3. Tests I-V	p75
3.1. Présentation	p75
3.2. Test 2 pointes - Résultats	p76
4. Capteurs encapsulés	p77
4.1. Présentation	p77
4.2. Réponse à un échelon d'humidité	p78
5. Conclusion	p80
Chapitre V - Interprétations : transport électrique dans le Si poreux. Perspectives : modélisation	p81
1. Transport électrique dans le Si poreux	p81
1.1. Analyse des mesures Courant-Tension (I-V)	p81
1.2. Comparaison entre cinétique de sorption et réponse temporelle des capteurs	p83
1.3. Relations entre résistance électrique et nanostructure des couches de Si poreux	p84
2. Perspectives : modélisation	p87
2.1. Sorption d'eau par un solide	p87
2.1.1. Isotherme de type V	p87
2.1.2. Favorisation de la sorption	p88
2.2. Résistance d'un solide avec sorption au contact d'un gaz	p91
3. Conclusion	p92
Chapitre VI - Conclusion	p93
Références	p97

## CHAPITRE I - INTRODUCTION

La technologie microélectronique comprend différents niveaux successifs d'assemblage des composants d'un système. A chacune de ces étapes est associé le conditionnement des dispositifs : le packaging (Fig. 1).



Figure 1. Premiers niveaux de packaging microélectronique.

Les enjeux du packaging sont principalement :

- La tenue mécanique, le package doit supporter les contraintes dues aux variations de température, et offrir une protection contre les chocs et la corrosion qui conduisent à une altération du scellement entre le substrat et le capot.
- La protection thermique.
- L'herméticité.
- La transmission de l'information et de l'énergie avec le MEMS, et donc les questions de connectique, électrique ou optique.

Dans le cas de certains MEMS (Micro Electro Mechanical Systems), le packaging est une question d'autant plus importante qu'elle doit apporter une garantie supplémentaire avec l'herméticité. Contrairement aux circuits, certains MEMS ne peuvent fonctionner lorsque le package emprisonne totalement la structure dans un solide (figure 2). Le package et le support du système à packager forment alors une microcavité. On parle de microcavité dans le cas de packaging de MEMS. Les systèmes et leur protection sont globalement appelés Systems in Package (SiP).

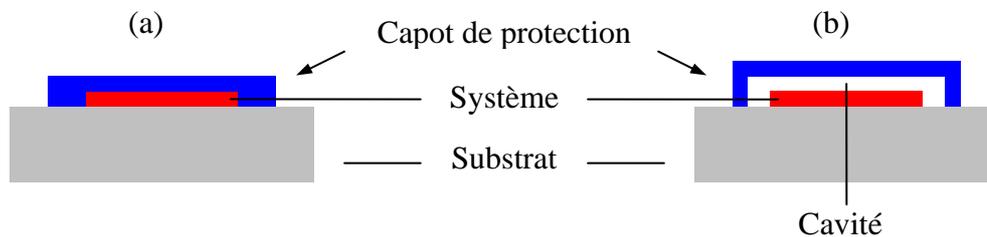


Figure 2. (a) Packaging de système sans cavités et (b) Packaging de système avec cavité

Un enjeu majeur de ces dispositifs est leur herméticité. En plus du cahier des charges précédemment décrit, le packaging doit au maximum limiter les flux gazeux entre la cavité et l'environnement extérieur. L'infiltration de gaz provoque des dysfonctionnements par pollution ou par modification de la pression dans la cavité en cas de fuite ; la fuite de gaz est problématique lorsque le MEMS fonctionne dans une cavité à atmosphère contrôlée. Le packaging est le niveau 0 du packaging global. D'un point de vue fabrication il intervient juste avant la découpe du wafer ; et fait donc partie intégrante du procédé de fabrication du composant (Fig. 3). Le principe repose sur l'assemblage du support du MEMS et d'un capot de protection.

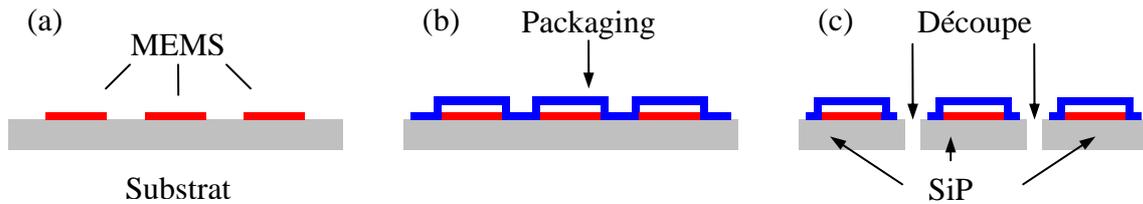


Figure 3. (a) Wafer avant l'étape de packaging (b) Packaging (c) Découpe et obtention des SiP

Cette étape du procédé de fabrication est un enjeu fondamental, en effet cela représente la majeure partie du coût de fabrication ; et les dysfonctionnements causés par les défauts de packaging sont à l'origine de 50% des dysfonctionnements des MEMS.

Le point de départ de cette étude concerne les problèmes dus aux fuites ou à la pénétration de gaz, et plus précisément à l'infiltration d'humidité, et les dysfonctionnements que cela provoque sur les systèmes. Notre travail porte sur un capteur d'humidité intégré à l'intérieur de la cavité pour mesurer le taux d'humidité in situ ; et corriger les dérives occasionnées.

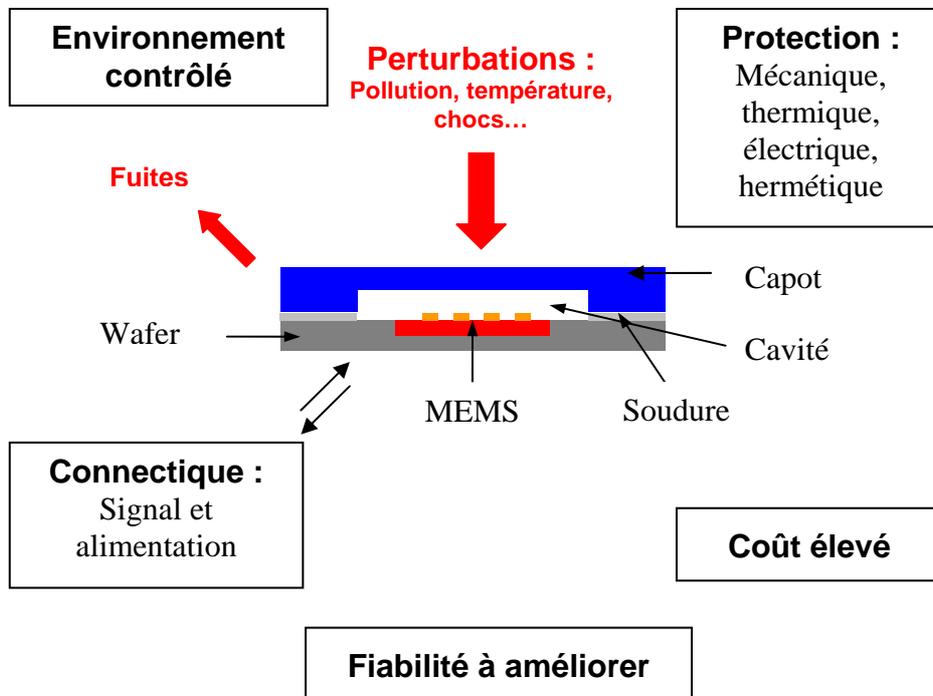


Figure 4. Enjeux de la technologie SiP.

Cette étude s'effectue plus globalement dans le cadre d'un projet ANR, collaboration entre NXP et les laboratoires IMS, IEF et LIRMM. La thématique est l'amélioration de la fiabilité des SiP et le concept de Packaging intelligent ; le projet consiste en l'intégration de capteurs de température, pression et humidité à l'intérieur des SiP. Le but d'un tel dispositif est de pouvoir contrôler régulièrement l'atmosphère de la cavité suivant les trois précédents paramètres, et, via une électronique dédiée, corriger de manière autonome les dérives causées sur le signal de sortie d'un dispositif (MEMS, circuits...) par une variation d'un ou des paramètres précités.

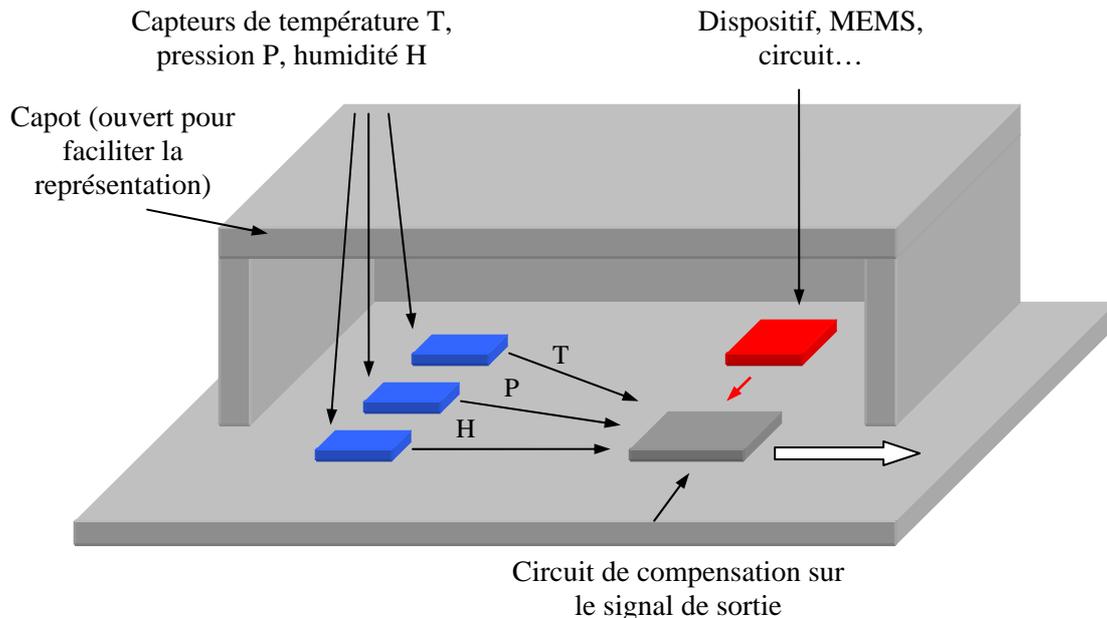


Figure 5. Représentation du packaging intelligent selon le projet ANR MIDISSPI

Un tel système permettrait d'améliorer à la fois la fiabilité des SiP et la capacité d'intégration. Il vise à terme à produire un MEMS et son package très peu sujet aux dysfonctionnements causés par les perturbations extérieures, en accord avec les exigences des marchés automobile et médicale par exemple, et compatibles avec les actuels procédés de fabrication microélectronique.

Un des enjeux réside également dans l'évaluation de la qualité des techniques de scellement des SiP. Les techniques actuelles de test sont coûteuses et délicates à réaliser à grande échelle. Le projet offre de ce fait une alternative aux moyens habituels d'investigation sur la fiabilité des SiP. En outre le packaging intelligent permettrait simplifier la partie électronique en aval de la chaîne et de laisser plus de ressources à la partie numérique des dispositifs.

Le présent travail porte précisément sur l'étude du capteur d'humidité. Son principe repose sur l'utilisation de silicium poreux en tant que couche sensible. Le Si poreux présente une grande aire spécifique favorable à la fixation de particules gazeuses et donc à des applications capteurs. La transduction est basée sur la mesure de la variation d'impédance électrique de couches de Si poreux suite à la sorption d'humidité. Le matériau présente également l'avantage d'être bien adapté à la technologie microélectronique.

Le capteur d'humidité recèle plusieurs problématiques (Fig. 6) :

- Le matériau est instable d'un point de vue électrique étant donné sa grande surface spécifique et l'oxydation normale du silicium avec le dioxygène ; nous verrons que des études sont menées pour améliorer la stabilité du matériau.
- Les propriétés électriques macroscopiques d'un matériau poreux où les diamètres poreux et distance inter pores sont de l'ordre du nanomètre.
- La sorption d'humidité par le solide poreux ou la relation entre le taux d'humidité présent dans l'atmosphère et la quantité d'humidité retenue par le solide ; cela englobe les problèmes d'hystérésis rencontrés lors du retour à un faible taux d'humidité après avoir exposé le matériau à un niveau d'humidité élevé.
- Les problèmes de connectiques, déjà connus, qui apparaissent lorsque l'on dépose des contacts électriques à la surface du Si poreux. La qualité des contacts souffre généralement d'une faible reproductibilité ; et le transport de charges reste difficile à modéliser.
- Le dernier élément consiste en l'étude de la modification des propriétés électriques d'un solide après sorption de particules de gaz.

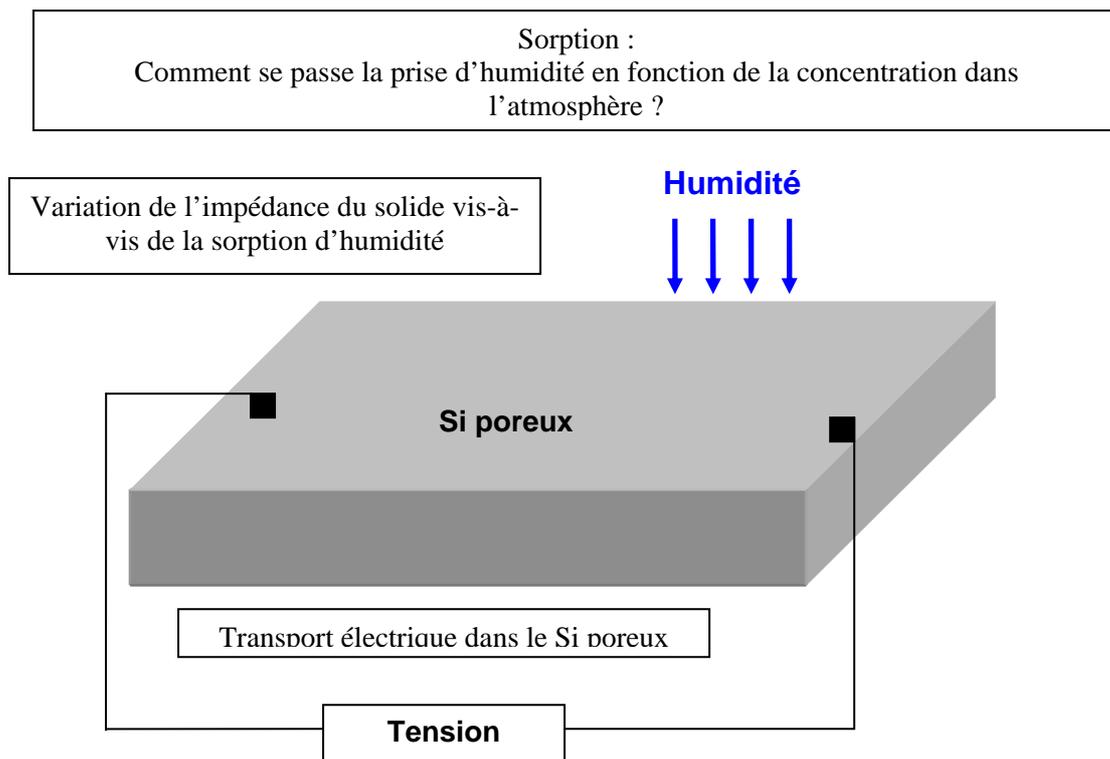


Figure 6. Problématiques du capteur d'humidité à base de Si poreux

Un état de l'art est présenté concernant :

- La technologie des Systems in Package : fabrication, tests, et méthodes actuelles d'évaluation de la qualité du scellement.
- Les capteurs d'humidité, les généralités sur les capteurs en microélectronique, et une liste des techniques de transduction sont exposées.

- Le silicium poreux, comprenant la présentation du matériau, ses techniques de fabrication et caractérisation, domaines d'utilisation.

Le chapitre suivant est consacré à la caractérisation de la morphologie de couches de Si poreux. Ce paramètre est extrêmement important, tous les phénomènes physiques impliqués dans l'utilisation du Si poreux dépendent de la morphologie du matériau. La connaissance quantitative précise de ces paramètres est donc nécessaire. Deux couches de Si poreux présentant des morphologies différentes ont été caractérisées dans cette thèse : SP1 et SP2. Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus en caractérisant les couches de Si poreux, par les mesures de sorption d'azote et théories associées.

Sont également exposés les résultats obtenus avec une nouvelle méthode de traitement d'images de surface Si poreux développée pour caractériser la morphologie du matériau. Les résultats sont confrontés à ceux obtenus avec les théories de sorption et mettent en évidence la validité de la méthode.

Le capteur proposé dans cette étude est de type résistif. Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation électrique du Si poreux. Nous avons relevé la résistance de couches de Si poreux exposées à des variations d'humidité. Les mesures ont été faites d'un point de vue statique et dynamique. Le but étant de mettre en évidence l'influence de la morphologie des couches de Si poreux sur la sensibilité et le temps de réponse des capteurs ; paramètres primordiaux dans l'étude de capteurs.

Des tests courant-tension (I-V) ont également été réalisés pour étudier le transport électrique dans les couches de Si poreux. Le phénomène est complexe et reste difficile à modéliser. Une interprétation sur la spécificité de ce transport dans les structures étudiées est proposée dans le chapitre V. Ce chapitre expose en outre les perspectives relatives aux travaux présentés dans cette thèse, et comprend plusieurs éléments de modélisation. Le premier concerne la relation entre résistance des couches de Si poreux et les paramètres morphologiques du matériau. La modélisation de la sorption d'humidité par le Si poreux, et de la variation de résistances des couches sensibles exposées à des variations d'humidité sont également évoquées.

## CHAPITRE II - ETAT DE L'ART

Cet état de l'art est articulé autour des trois principaux domaines concernés par cette thèse. La première partie est consacrée à la technologie des  $\mu$ cavités. La seconde partie est consacrée aux capteurs, avec l'exposition de leur cahier des charges ainsi que les techniques de transduction utilisées pour réaliser des capteurs d'humidité. La dernière partie concerne le silicium poreux : ses applications, sa synthèse, ses principales caractéristiques...

### 1. Les microcavités ( $\mu$ cavités)

L'encapsulation de MEMS dans les  $\mu$ cavités est un enjeu technologique primordial. Nous avons vu que cette étape conditionne le bon fonctionnement des MEMS en assurant la protection des dispositifs, la connectique et une bonne herméticité dans le cas d'atmosphère contrôlée. Les travaux actuels portent à la fois sur les techniques de fabrication et sur les méthodes d'analyse selon les critères précédemment rappelés. Les différentes techniques utilisées pour assembler le substrat et le capôt, ainsi que les différents moyens d'investigation pour analyser la qualité des scellements que ce soit en termes de tenue mécanique, d'exposition à des conditions de vieillissement, ou d'herméticité sont présentés.

#### 1.1. Techniques de scellement

La technique de scellement du support du MEMS et du capot constitue un axe de recherche [1]. Le scellement est un élément critique, c'est le lieu d'infiltrations ou de fuites et il doit permettre la connectique. Plusieurs méthodes de scellement peuvent être recensées :

- Soudure directe Si-Si, ou soudure par fusion : mise en contact de 2 wafers et recuit à haute température.
- Soudure anodique verre-Si, mise en contact d'un substrat de verre et d'un wafer, la soudure s'effectue à haute température et en présence d'un champ électrique.
- Soudure avec joint eutectique, basée sur la température de fusion de l'alliage Au/Si ou Al/Si inférieure à la température de fusion des éléments séparés.
- Soudure avec joint métallique, similaire à l'eutectique utilisant 2 métaux, Au/Sn, Pb/Sn...
- Soudure par thermocompression, liaison par application de pression et température importantes entre 2 matériaux
- Soudure avec joint de verre fritté, de type thermocompressive, utilisant le verre fritté pour son point de fusion bas, en couche intermédiaire.
- Soudure avec joint polymère, une couche de polymère est placée entre les surfaces à coller, puis subit un passage de phase liquide à solide : la polymérisation, caractérisée par les propriétés d'adhésion du matériau.
- Encapsulation monotranchée avec un film mince [2] : Technique d'encapsulation dite de couche mince. La technique repose sur le recouvrement du MEMS par une couche sacrificielle ensuite recouvert d'une couche de polymère qui fera office de capot. La couche sacrificielle est ensuite retirée par gravure plasma et le volume libéré constitue la cavité.

Les techniques d'encapsulation sont évaluées selon leur compatibilité avec la technologie CMOS, leur gamme de fonctionnement en température, leur comportement vis-à-vis du vide, la rugosité de surface du scellement, l'environnement nécessaire à leur réalisation, la sensibilité aux polluants, et leur compatibilité avec les procédés industriels.

## 1.2. Caractérisation et analyse

### 1.2.1. Analyse directe de la qualité du scellement

Comme exposé dans l'introduction, la caractérisation de l'encapsulation fait l'objet de plusieurs méthodes d'investigation. En effet l'amélioration de la fiabilité des dispositifs utilisant des MEMS passe notamment par la connaissance des performances des  $\mu$ cavités en termes d'herméticité, de résistance thermique ou mécanique... Différents types de tests existent, de l'évaluation de la qualité du scellement jusqu'aux mesures de taux de fuite. Les techniques concernant l'analyse du scellement quant à sa régularité, au bon alignement entre le substrat et la soudure sont présentés ; ainsi que les méthodes mécaniques de mesure de l'adhérence [1].

Techniques d'évaluation des défauts de scellement :

- Imagerie : observation des déformations et des défauts de soudure, une méthode interférométrique permet notamment d'évaluer l'alignement entre le capot et un joint de soudure.
- Observation en coupe par microscopie : l'analyse de l'interface capot-substrat permet de détecter des défauts d'adhérence jusqu'au nanomètre, par microscopie électronique à balayage (MEB) ou transmission (MET).
- Microthermographie infrarouge : analyse du contact thermique entre les deux surfaces soudées, résolution de 10  $\mu$ m.
- Microscopie acoustique à balayage : une impulsion acoustique de l'ordre du MHz est envoyée sur la surface du capot, l'intensité transmise permet d'évaluer localement la qualité du scellement, résolution de 8 à 25  $\mu$ m.

Caractérisation de l'adhérence des scellements (Fig. 1) :

- a) Essai en coin : une lame est insérée entre les deux surfaces, la longueur de la fissure résultante est d'autant plus faible que l'adhérence est élevée.
- b) Essai de traction : application d'une force de traction pour séparer les deux surfaces, l'adhérence est évaluée à partir de la contrainte critique.
- c) Test du chevron : Variante de l'essai en traction basée sur l'utilisation de poutre, pour créer le décollement sur un côté de l'échantillon.
- d) Test de cisaillement : application d'une force latérale sur le substrat supérieur jusqu'au décollement.
- e) Blister test : un trou est réalisé dans un des substrats pour pressuriser la cavité, la pression critique permet de déterminer l'énergie d'adhérence.

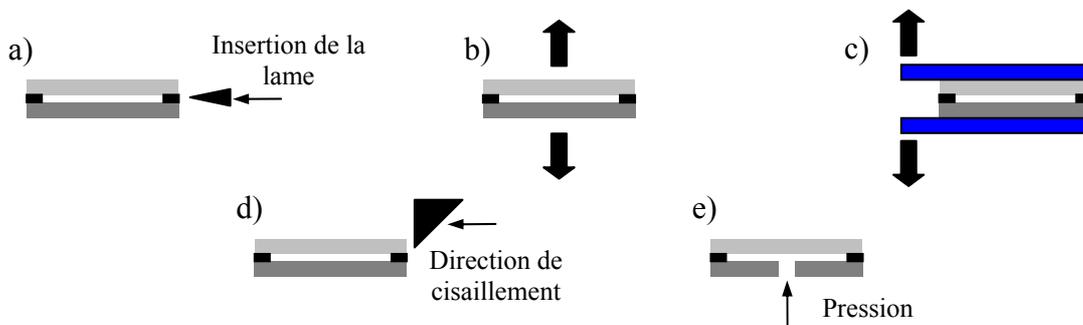


Figure 1. Techniques de caractérisation de l'adhérence des scellements

### Tests de détérioration

Suivant une approche fiabilité, une des techniques d'analyse est basée sur l'observation des performances de SiP exposés à des sources de détérioration.

Ces tests standards sont décrits par l'IEC (International Electrotechnical Commission), MIL (Military standards), Telcordia. Les plus communément utilisés sont [3] :

- Exposition à des cycles de température, en évitant les transitions brutales pour éviter les effets de chocs thermiques. Gamme de température allant de -40 à 125°C
- Pic de température, test popcorn : brutal changement de température, au moins 30°C/min, causant contraintes mécaniques, déformations...
- Haute température, altération de la composition métallique
- Autoclave, test HAST (Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test) : typiquement, exposition à 121°C et 100% d'humidité relative ; permet d'évaluer la corrosion. Le test 85/85, similaire, inclut une tension électrique pour accélérer l'effet de migration métallique ; de l'ordre de 1000 heures
- Tests de vibration
- Chocs mécaniques

Ces tests ne sont pas absolus, et des tests spécifiques doivent être envisagés en fonction des applications visées.

Des moyens d'investigations plus élaborés qu'une exposition directe à une cause de détérioration sont également développés pour évaluer l'herméticité.

#### *1.2.2. Herméticité*

L'herméticité des  $\mu$ cavités est un des principaux enjeux de leur fiabilité. C'est une condition nécessaire au bon fonctionnement et à la longévité des MEMS encapsulés. Elle protège contre l'intrusion de pollution et assure la tenue en pression de la cavité lorsque cela est requis. L'humidité notamment provoque des dysfonctionnement par corrosion, transport de métaux.

Les critères généraux d'herméticité sont un faible taux de fuite [1], une quantité de vapeur d'eau inférieure à 5000 ppm, ou une quantité d'eau inférieure à 3 monocouches d'eau liquide sur la surface interne de la cavité.

Le taux de fuite, pour des cas très faibles, est exprimé pour quantifier le transport de gaz entre la cavité et l'extérieur. L'estimation du taux de fuite de gaz fait l'objet de simulation comme de mesures, il est actuellement le principal moyen d'investigation concernant l'évaluation de l'herméticité des SiP. Les mesures sont basées sur l'utilisation de gaz traceurs (He, N<sub>2</sub>O). De manière générale on exprime le flux du gaz  $dP/dt$  :

$$V \frac{dP}{dt} = C \Delta P \quad (1)$$

V représente le volume de la cavité, C la conductance entre la cavité et l'extérieur et  $\Delta P$  la différence de pression entre la cavité et l'extérieur. A partir de ce type d'équation de diffusion, un taux de fuite tolérable est déterminé en fonction de la durée estimée pour équilibrer les pressions.

La résolution de l'équation permet d'exprimer l'évolution de la pression dans la cavité après pressurisation (c.f. équation (2) ci-après)

Différents moyens d'investigations permettent d'évaluer les performances d'un dispositif packagé :

- Analyse à l'aide d'un gaz traceur (Fig. 2).

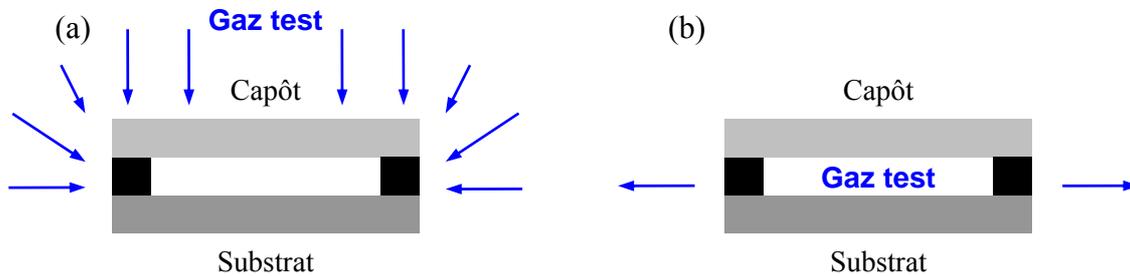


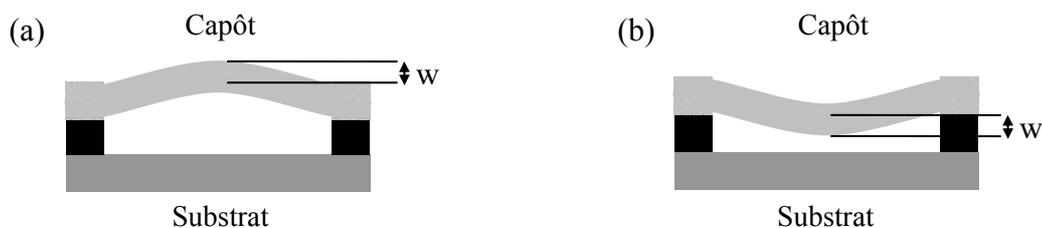
Figure 2. Analyse de l'herméticité des SiP par dégazage : (a) Pénétration de gaz dans la cavité. (b) Dégazage.

L'analyse est quantitative et basée sur la quantité de gaz qui pénètre ou qui est dans la cavité, soumise à une pression élevée : le bombing. Les gaz de test utilisés sont l'hélium, vapeur d'eau, N<sub>2</sub>O, néon ou hydrogène [1]. L'équation (2) présente, dans le cas (a) de la figure 2, l'évolution de la pression partielle de gaz traceur à l'intérieur d'une cavité :

$$P = P_I + (P_E - P_I) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{L}{P_0 V} t_1\right) \right] \exp\left(-\frac{L}{P_0 V} t_2\right) \quad (2)$$

où  $P$  est la pression partielle du gaz à l'intérieur de la cavité,  $P_I$  est la pression partielle interne initiale,  $P_E$  est la pression partielle externe,  $P_0$  la pression atmosphérique,  $V$  le volume de la cavité,  $L$  le taux de fuite,  $t_1$  la durée d'exposition au gaz test,  $t_2$  le temps de pause : durée entre la fin de la pressurisation et l'instant de mesure.

- Analyse par mesure de déflexion mécanique du capot (Fig. 3)



$w$  : déflexion maximale au centre du capot

Figure 3. Analyse par mesure de déflexion du capôt. (a)  $P_{ext} < P_{int}$ . (b)  $P_{ext} > P_{int}$

La mesure de la déflexion du capôt permet de déterminer la pression à l'intérieur et d'estimer le taux de fuite suite à une variation de pression à l'intérieur de la cavité, selon les cas (a) et (b) (Fig. 3). La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité est reliée à la déflexion  $w$ , la relation est un polynôme du troisième ordre faisant intervenir les paramètres géométriques et mécaniques du capôt déformé.

- Analyse spectroscopique infrarouge [4]

La méthode repose sur une analyse de la transmission optique de la cavité d'un SiP (Fig. 4) ; elle est basée sur l'absorption par les molécules de gaz dans le domaine infrarouge (IR). Cette méthode permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition d'une atmosphère. Initialement dédiée à l'analyse chimique et aux matériaux, son utilité a été mise en évidence pour l'analyse de l'herméticité des  $\mu$ cavités. Cette méthode est adaptée à l'analyse de packages en silicium car ce matériau est considéré comme transparent au rayonnement IR. Le principe du test consiste en à la comparaison des spectres en transmission d'une cavité témoin (contenant de l'air uniquement)  $T_{Background}$  et d'une cavité contenant le gaz à détecter  $T_{Measure}$ . Le rapport  $T_{BombedGas}$  définit en (3) est directement relié à la pression partielle de gaz dans la cavité.

$$T_{BombedGas} = \frac{T_{Measure}}{T_{Background}} \quad (3)$$

Le gaz choisi doit à la fois présenter une forte absorption dans l'IR et des molécules de petite taille pour favoriser la pénétration dans la cavité lors de l'étape de *bombing*. Le gaz choisi est souvent le  $N_2O$ .

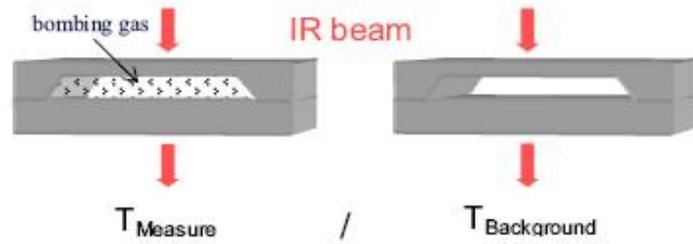


Figure 4. Analyse spectroscopique de l'herméticité de  $\mu$ cavités

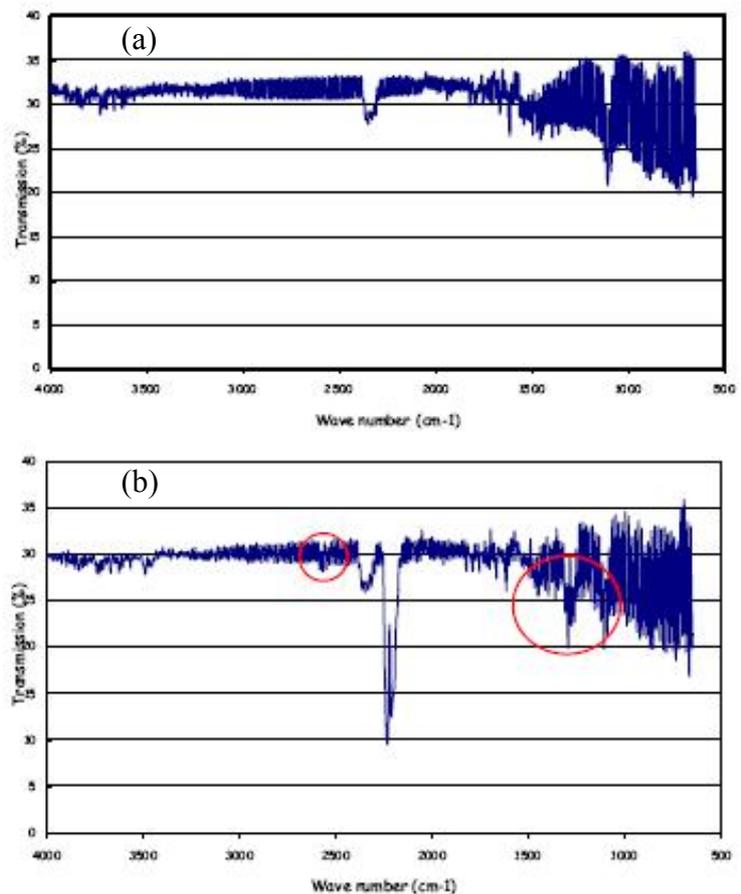


Figure 5. Transmission IR d'une cavité test (a) et en présence de  $N_2O$  (b)

Figure 5, sont présentés les spectres d'une cavité témoin et d'une cavité contenant  $N_2O$ . La présence de gaz est mise en évidence par les pics d'absorption, principalement au nombre d'onde  $2240 \text{ cm}^{-1}$ . La hauteur du pic est proportionnelle à la pression partielle de gaz.

Le désavantage de cette méthode dite *ex situ*, est qu'elle consiste en un unique test après fabrication du dispositif mais ne permet pas de contrôler a posteriori un changement de composition des  $\mu$ cavités. Une analyse dynamique permet de déterminer le taux de fuite selon l'équation de Howl et Mann [5].

### Détection chimique

Analyse basée sur l'oxydation d'un matériau réactif par l'humidité, la transduction est assurée par une mesure électrique sur un film de cuivre ou de tungstène ou par mesure optique. [6].

Un exemple de dispositif de détection de fuites de gaz est présenté. Il est basé sur la mesure de la transmission optique d'un film de cuivre oxydé. Les auteurs montrent comment l'oxydation par le dioxygène influe sur la transmission optique du film de cuivre (figure 6).

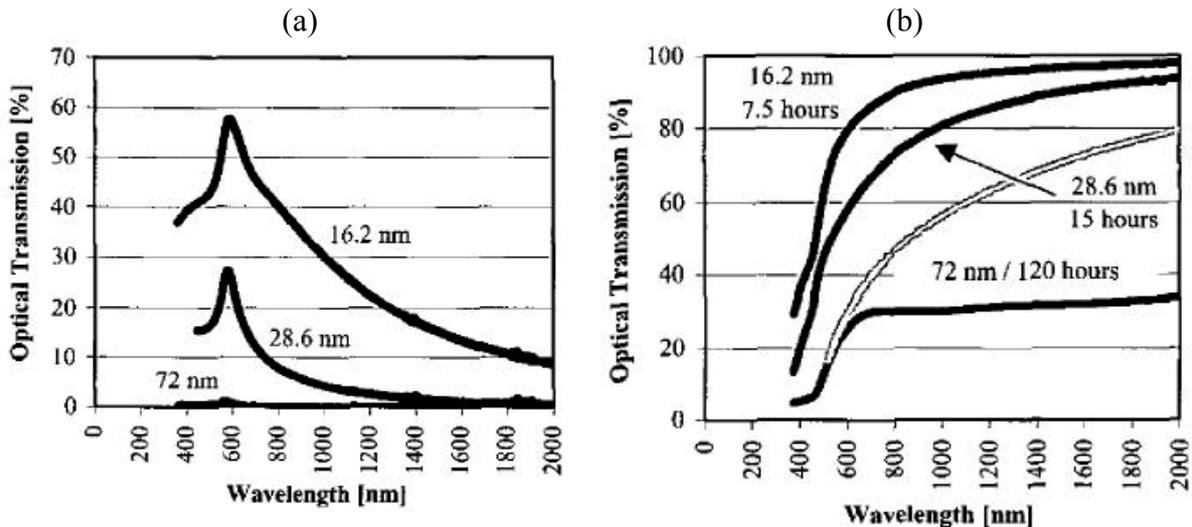


Figure 6. Transmission optique de films de cuivre de différentes épaisseurs, non oxydés (a), et oxydés (b) dans une atmosphère de 1% de  $O_2$ , 99% Ar à 800 mbar et 175 °C

### Détection par condensation

Cette méthode est basée sur l'observation du point de rosée : condensation de la vapeur d'eau lors d'un abaissement de température. La détection de gouttelettes d'eau se fait par méthode optique ou électrique.

Dans le cadre de la fiabilité des SiP et de l'herméticité des  $\mu$ cavités, l'objet de cette thèse est de développer une méthode d'évaluation de l'herméticité par mesure in situ du taux d'humidité dans les  $\mu$ cavités. L'intérêt du dispositif est de pouvoir mesurer directement la quantité d'humidité à l'intérieur des  $\mu$ cavités, ce qui devrait être plus fiable qu'une estimation basée sur le taux de fuite ; et surtout permettre une mesure tout au long de la durée de vie du système, contrairement aux méthodes existantes qui ne permettent qu'un unique contrôle post production.

Le cahier des charges afférant à la conception d'un capteur ainsi que les techniques de transduction utilisées sont présentées. Une revue des différentes grandeurs décrivant le taux d'humidité dans l'atmosphère est également exposée.

## 2. Capteurs d'humidité

### 2.1. Généralités

Le taux d'humidité, avec la température comptent parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées, de par l'influence de ces paramètres sur le fonctionnement des systèmes [7]. La miniaturisation des dispositifs a généralisé la diffusion des capteurs. Les champs d'application comprennent :

- agroalimentaire où l'humidité joue un rôle dans l'altération de stocks et développement de moisissure.
- pharmaceutique où le taux d'humidité des produits sous forme de poudre doit être étroitement contrôlé.
- industrie gazière, une pollution de gaz par l'humidité pouvant entraîner un changement de la composition chimique.
- agriculture, où le taux d'humidité est prépondérant dans le développement des cultures...
- biens de consommation : automobiles (détection de pluie), électroménager...
- médicale : mesure du taux d'humidité de l'air expiré, détection de fuite dans un système fluide de traitement du sang...
- électronique, et notamment la fiabilité des systèmes.

De manière générale on distingue les critères suivants de performances utilisés pour évaluer la qualité d'un capteur :

- Sensibilité
- Faible hystérésis, problème fréquent dans le cas d'un capteur d'humidité étant donné l'hystérésis entre la sorption et la désorption d'humidité
- Linéarité
- Temps de réponse
- Sélectivité, par rapport aux autres gaz dans le cas d'un capteur d'humidité
- Faible dérive en température et pression
- Fiabilité
- Faible coût

Du point de vue métrologue, les capteurs sont qualifiés selon les erreurs de mesure. Les erreurs aléatoires sont causées par l'hystérésis, les effets parasites, une trop faible résolution... tout ce qui tend à disperser les valeurs données par le capteur. Les erreurs systématiques sont causées par un mauvais réglage ou mauvais étalonnage et tendent à éloigner la valeur moyenne des mesures du capteur de la valeur réelle du mesurande (grandeur à mesurer). La précision est la faculté du capteur à donner des valeurs le moins dispersées possible lors de plusieurs mesures successives du même mesurande. La justesse est la faculté à donner des valeurs proches de la valeur réelle. La fidélité traduit à la fois la justesse et la précision du capteur (Fig. 7).

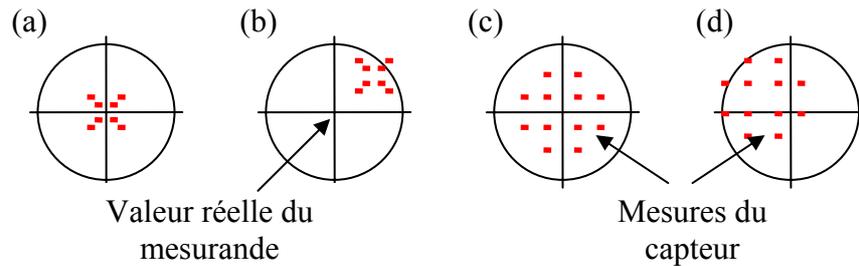


Figure 7. Représentation des performances d'un capteur sur les erreurs de mesure : a) capteur fidèle, à la fois juste et précis ; b) capteur précis mais non juste ; c) capteur juste mais non précis ; d) capteur non juste et non précis

▪ Rappel sur les grandeurs utilisées pour représenter le taux d'humidité :

- Humidité relative : grandeur la plus fréquemment utilisée, rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau  $p_w$  et la pression de vapeur saturante  $p_s$ , généralement exprimée en %

$$HR = \frac{p_w}{p_s}$$

- Parties par million, ppm : exprimées en volume ou en masse respectivement  $ppm_m$  ou  $ppm_v$ . Représente le nombre de parties d'eau parmi un million de parties d'air.

$$ppm_m = \frac{m_w}{m_v} \times 10^6 \text{ ou } ppm_v = \frac{V_w}{V_a} \times 10^6 \text{ et } ppm_m = ppm_v \times \frac{M_w}{M_a}$$

où  $m_w$ ,  $m_v$ ,  $V_w$ ,  $V_a$ ,  $M_w$ ,  $M_a$  représentent respectivement le nombre de parties de masse d'eau, de masse d'air, de volume de vapeur d'eau, de volume d'air, la masse molaire de l'eau et celle de l'air.

- Point de rosée (Dew point) : température de condensation de l'humidité lorsque l'on abaisse la température de l'air à pression constante. Exemple : Un air à 30°C et 20% HR a point de rosée à 3°C. Le point de rosée représente la température à laquelle la pression de vapeur est égale à la pression de vapeur saturante. La figure 8 présente les courbes de point de rosée pour différents gaz [8].

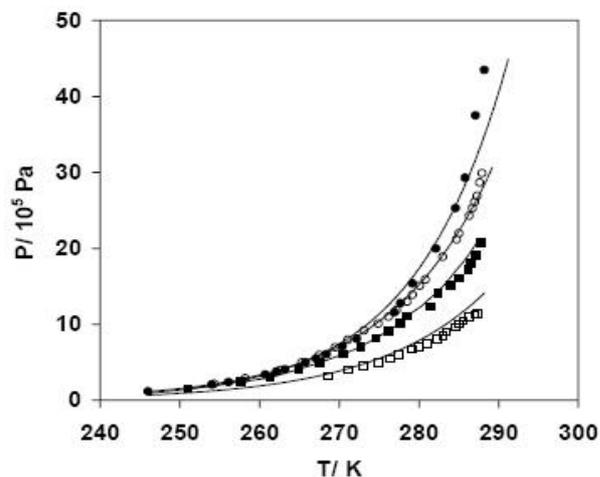


Figure 8. Points de rosée expérimentaux et modélisés selon [8]

- D'autres grandeurs sont également utilisées comme l'humidité absolue : masse de vapeur par unité de volume, le rapport massique  $W$  : rapport entre masse de vapeur et masse d'air, l'humidité spécifique qui équivaut à  $W/(1+W)$ , le rapport molaire  $y$  : entre quantité de vapeur et quantité d'air, la fraction molaire qui équivaut à  $y/(1+y)$ .

## 2.2. Techniques de transduction

Les principales techniques de transduction sont récapitulées dans ce paragraphe, à ce jour, on distingue les capteurs capacitifs, résistifs, hygrométriques, gravimétriques, et optiques.

### 2.2.1. Capteurs capacitifs

Représentant la majeure partie des systèmes dotés d'un capteur d'humidité, ils sont basés sur la variation de capacité d'une couche diélectrique exposée à un changement du taux d'humidité.

Exemple de capteur d'humidité capacitif en Si poreux [9] :

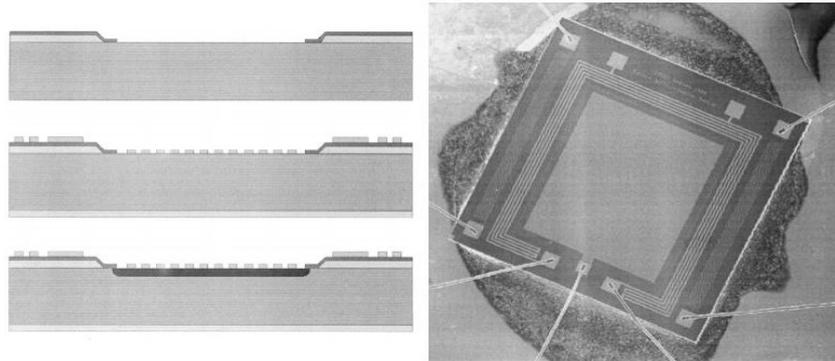


Figure 9. Capteur d'humidité [9]

Le principe du capteur repose sur un dépôt d'électrodes métalliques Cr/Au/Cr à la surface d'une couche de Si poreux épaisse de 1  $\mu\text{m}$  (Fig. 9). L'électrode consiste en un maillage de la couche métallique. Une thermistance est incluse pour permettre l'évacuation de l'humidité. Le silicium poreux a été obtenu avec une solution d'acide fluorhydrique à 50 % et une densité de courant 20 mA/cm<sup>2</sup>. La sensibilité obtenue entre 20 et 95 % HR est comprise entre 100 et 150 % (Fig. 10).

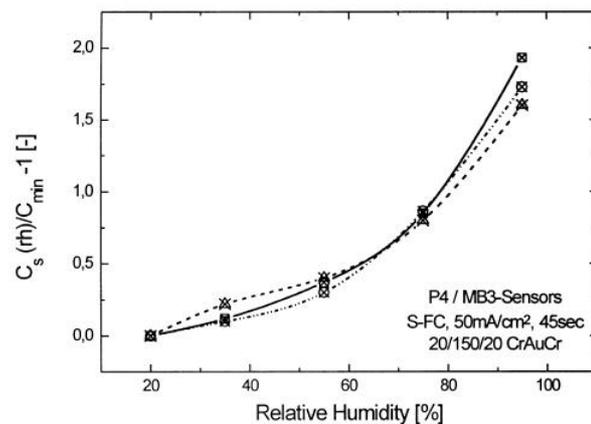


Figure 10. Réponse du capteur en fonction du taux d'humidité [9]

Les études portent principalement sur deux aspects :

- les propriétés hygroscopiques du matériau sensible, ou la faculté d'un matériau à présenter une constante diélectrique sensible à la prise d'humidité.
- la configuration des électrodes disposée pour générer le champ électrique, ou comment optimiser la diffusion de l'humidité (obstruée par les électrodes) avec une distribution du champ électrique aussi uniforme que possible.

La figure 10 [10] illustre l'influence de la configuration d'électrodes interdigitées sur la capacité d'une structure ; et comment la configuration des électrodes peut augmenter la capacité d'une structure et optimiser la sensibilité d'un capteur. Avec  $W$  la largeur des peignes et  $G$  la distance inter-peigne des électrodes, le paramètre  $\eta$  est tel que :

$$\eta = \frac{2W}{W + G} \quad (4)$$

Les résultats présentés sont analytiques, basés sur le calcul de la capacité entre deux électrodes en prenant en compte à la fois constante diélectrique du matériau sensible et la constante diélectrique du substrat sur lequel repose la structure. La capacité est calculée selon les règles d'association lorsque plusieurs électrodes sont mises côte à côte, et en fonction de géométrie du diélectrique : fini ou infini... Les expressions de la capacité  $C$  en fonction du paramètre  $\eta$  sont de la forme :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{K(k)}{K(\sqrt{1-k})} \text{ avec } k = \frac{2\sqrt{\eta}}{1+\eta} \quad (5)$$

où  $K$  est l'intégrale elliptique complète du premier ordre du paramètre  $k$  ;  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  représente respectivement les constantes diélectriques du vide et du matériau sensible (Fig. 11).

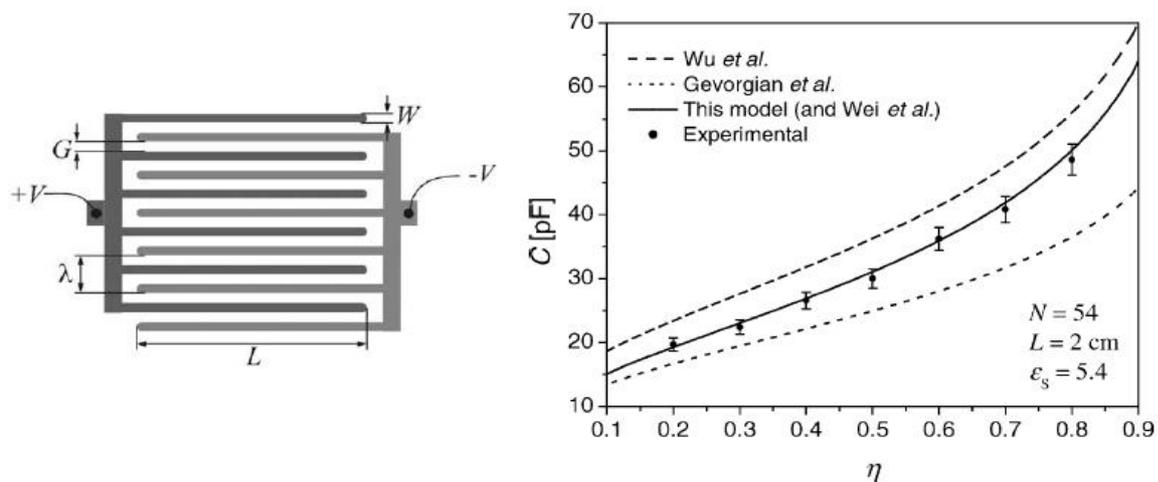


Figure 11. Influence de la configuration des électrodes sur la capacité en fonction de la géométrie des électrodes [10]

La figure 12 présente les résultats obtenus pour la caractérisation d'une couche sensible pour un capteur d'humidité. Le matériau sensible est un film précipité d'hydroxyde d'aluminium cathodiquement induit, matériau hydrophile donc utile pour développer un capteur d'humidité. Les auteurs ont mesuré l'impédance de la couche excitée par un champ électrique (axe normalisé  $R^2$ ) et cherché à mettre en évidence le rôle de la fréquence de l'amplitude de l'excitation sur la réponse d'un capteur, pour conclure que le capteur avait une réponse linéaire entre 11% et 85% d'humidité relative, sous certaines conditions d'excitation. Dans ce cas la zone de linéarité est maximale pour un signal d'amplitude 100 mV et 1 kHz.

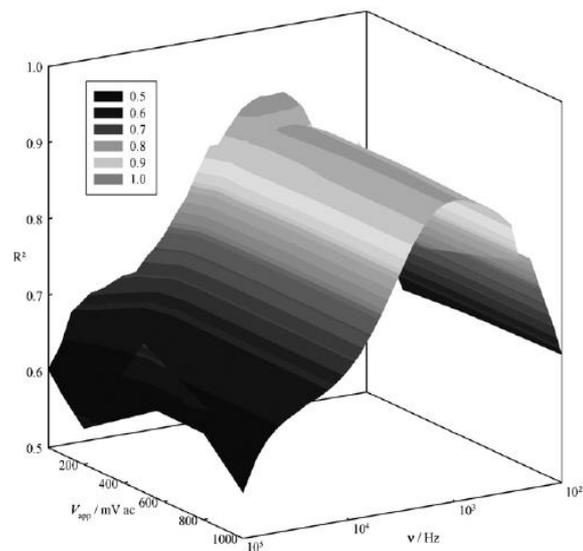


Figure 12. Caractérisation d'une couche de (oxy)-hydroxyde d'aluminium [11]

2.2.2. Capteurs résistifs

Les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible après absorption d'humidité. 3 types de matériaux sont généralement utilisés : céramiques, polymères et électrolytes. Typiquement la variation de résistance d'une céramique exposée à des variations d'humidité est décrite par la relation :

$$\log\left(\frac{R(r_h)}{R_0}\right) = \frac{\log a - \log r_h^n}{1 + b/r_h^n} \quad (6)$$

Exemple de capteur d'humidité résistif (Fig. 13) [12] :

Le matériau sensible utilisé est un trioxyde de tungstène, préparé par sol-gel et déposé sur les résistances dédiées à la transduction. La conductance de la couche de polysilicone est donnée par la relation suivante :

$$G = gq \mu_s N_d \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (7)$$

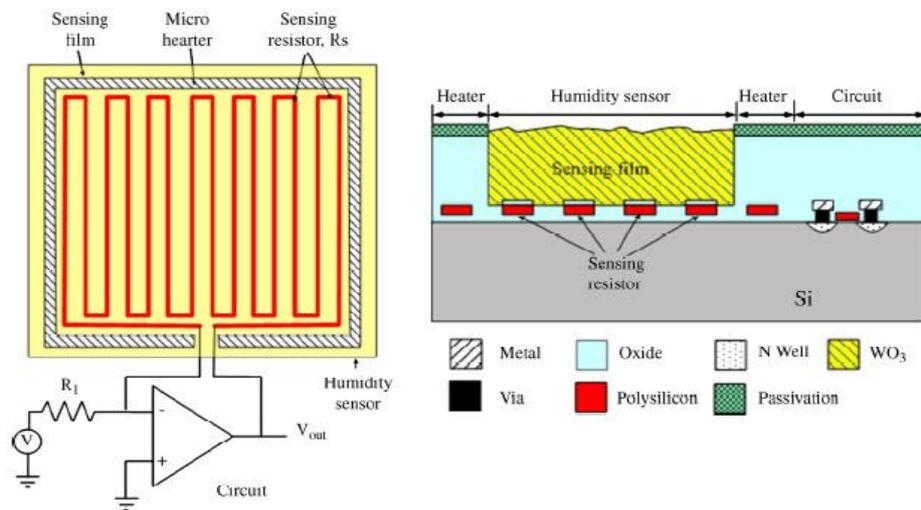


Figure 13. Capteur résistif avec un film sensible de  $WO_3$ , et le principe du circuit d'instrumentation avec amplificateur opérationnel. Le capteur comporte des résistances chauffantes pour l'évacuation de l'humidité dans la couche sensible.

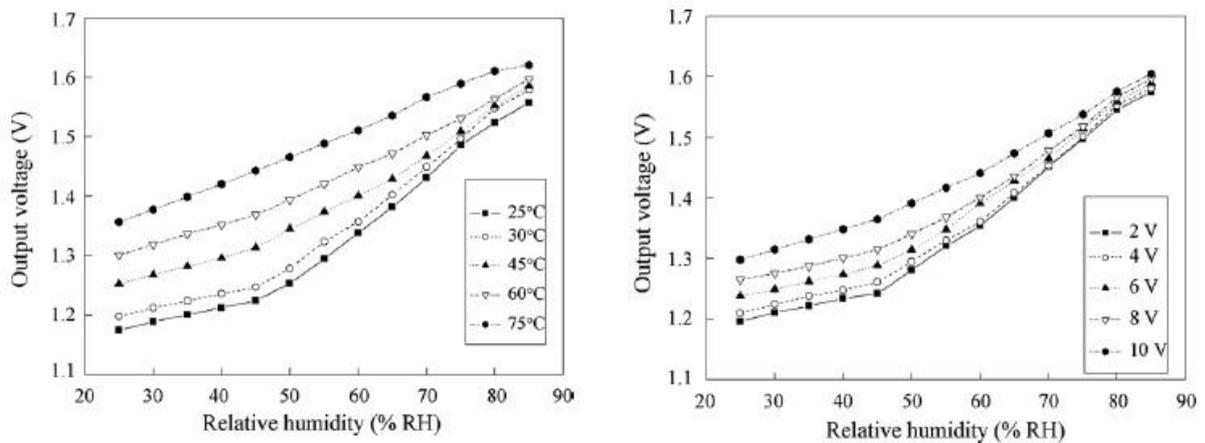


Figure 14. Influence de la température (a) et de la thermistance sur la réponse du capteur

2.2.3. Capteurs hygrométriques

Ce principe est historiquement le premier utilisé pour évaluer le taux ambiant d'humidité. La transduction repose sur la déformation d'un solide : membrane, cheveu... après absorption d'humidité [13]. L'avantage de cette technique de transduction est qu'elle n'est pas sujette à la dérive en température, le matériau est généralement fiable sur une longue durée.

Un exemple de capteur hygrométrique est présenté [13], dans cette étude, les auteurs utilisent un cheveu comme matériau sensible. Un échantillon de matériau sensible de 25 cm de longueur présente une variation de 1.5 mm entre 1 % et 100 % HR. La transduction repose sur l'intensité lumineuse modulée par un cache solidaire du cheveu, la dilatation ou contraction du cheveu selon qu'il absorbe ou relâche de l'humidité déplace le cache et influe sur la quantité de lumière transmise par le dispositif (Fig. 15). La figure 15 (a) montre que lorsque le système est bien ajusté, la variation relative de photocourant par rapport à la dilatation du cheveu entre 0 et 100% RH varie 0 à 100 ; la variation n'est cependant pas linéaire.

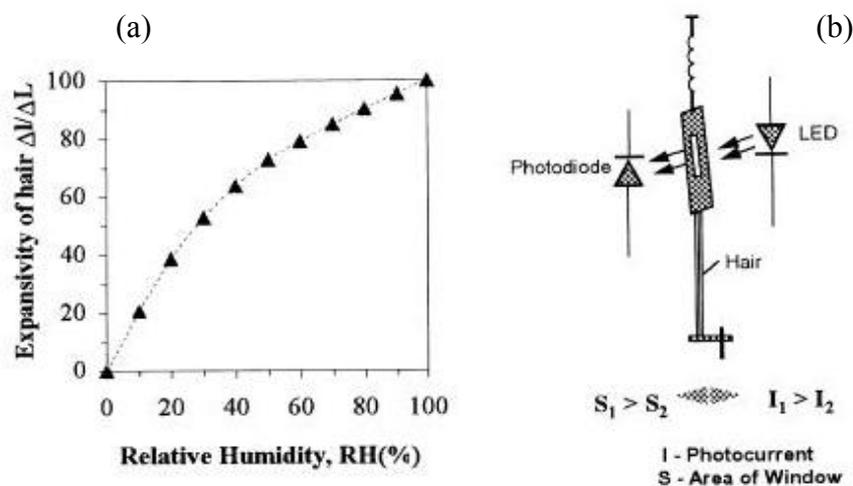


Figure 15. Capteur d'humidité hygrométrique : (a) Variation relative de l'intensité du photocourant transmis par rapport à la dilatation du cheveu (b) Schéma de principe du capteur [13]

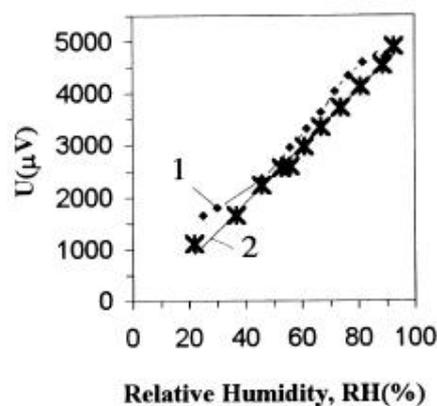


Figure 16. Réponse du capteur pour deux types de cache (1) rectangulaire, (2) triangulaire

La courbe (a) Fig. 15 montre que la relation entre déformation et taux d'humidité n'est pas linéaire. D'après les auteurs, la linéarité peut être améliorée en influant sur la forme et la taille du cache ; ainsi figure 16, le signal de sortie est plus linéaire lorsque l'on utilise une fenêtre triangulaire.

### 2.2.4. Capteurs gravimétriques

Le principe de transduction repose sur la variation de masse d'une couche sensible exposée à une variation du taux d'humidité. Ces capteurs utilisent généralement une microbalance à quartz pour détecter la variation de masse. La mesure est alors effectuée en mesurant la variation de fréquence de résonance du quartz, matériau piézorésistif, excité par un signal électrique [14]. La résolution de ces microbalances atteint les quelques nanogrammes par  $\text{cm}^2$  de surface exposée. Pour améliorer la sensibilité de ces dispositifs, un matériau hydrophile est généralement associé.

Un exemple de capteur utilisant une microbalance à quartz est présenté figure 17 et 18 [15]. Ce dispositif ne comporte pas de matériau sensible. Il est associé à un refroidissement par Peltier [16] pour abaisser la température du Quartz, et atteindre le point de rosée. L'effet Peltier ou thermoélectricité est le transfert de chaleur entre deux conducteurs de nature différente lorsqu'ils sont parcourus par le même courant. La condensation provoque une apparente variation de masse du quartz. Par étalonnage, le taux d'humidité est déterminé par le délai entre l'activation du module Peltier et la détection de variation de fréquence de résonance de la microbalance (Fig. 18).

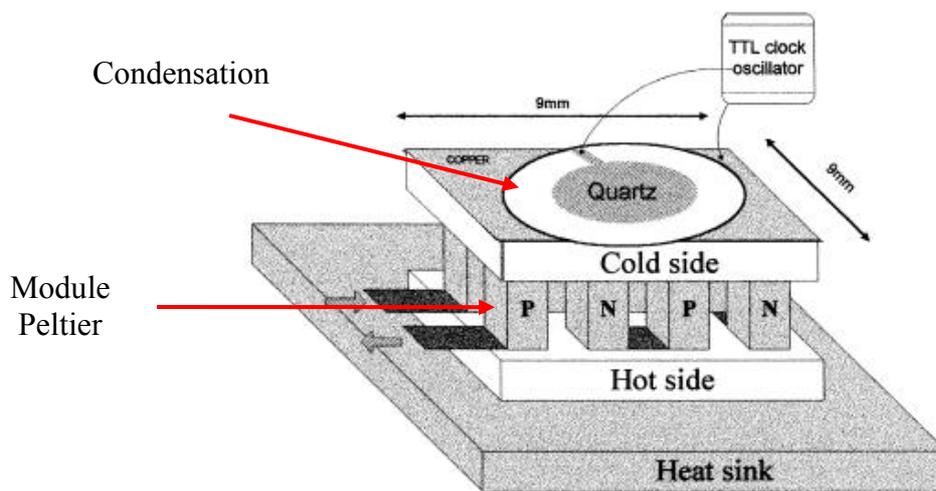


Figure 17. Capteur d'humidité gravimétrique avec module Peltier[15]

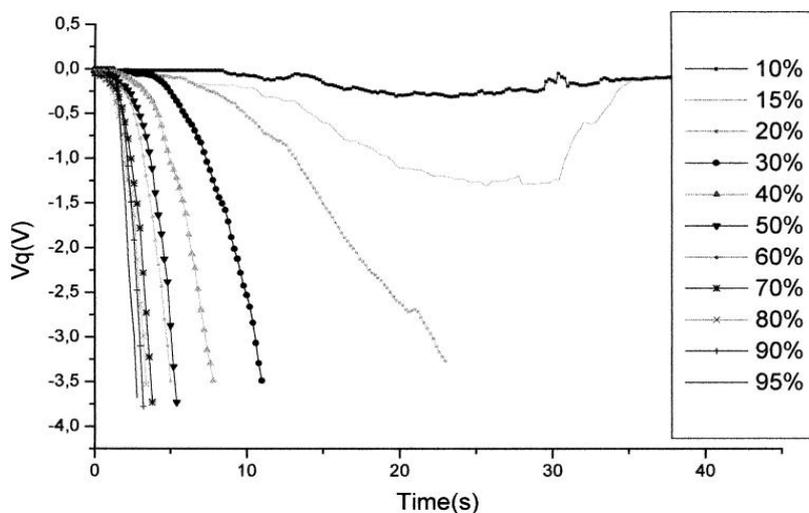


Figure 18. Tension traduisant la variation de la fréquence de résonance pour différents taux d'humidité

Les auteurs considèrent un délai total  $t_t$  correspondant au délai entre le moment d'activation du module Peltier et le moment où la tension de sortie atteint la valeur  $-2V$ , considéré comme l'instant où la condensation est effective :

$$t_t = t_d + t_c$$

avec  $t_d$  temps mis pour atteindre le point de rosée et  $t_c$  temps de charge de la balance au-delà du point de rosée. A partir de là, le dispositif permet également de déterminer la vitesse de condensation ou vitesse de vaporisation, qui représente la quantité de molécules qui passent de la phase gazeuse à la phase liquide ou réciproquement par unité de temps. D'après la figure 18, il est possible de tracer la pente des courbes à  $Vq = -2V$  pour chaque niveau de HR, on obtient une représentation linéaire correspondant à la vitesse de charge de la balance  $VQ$  (Fig.19) :

$$VQ = f_{seuil} / t_c = k * \Delta HR$$

avec  $f_{seuil}$  la fréquence de vibration au seuil  $-2V$  et  $k$  la pente de la droite. La vitesse de condensation est directement reliée à  $VQ$ . Le paramètre  $t_d$  est donc déterminé expérimentalement et permet la vérification du modèle de calcul du taux d'humidité relative, dont la variation est causée par l'activation du module Peltier (Fig. 19) (b).

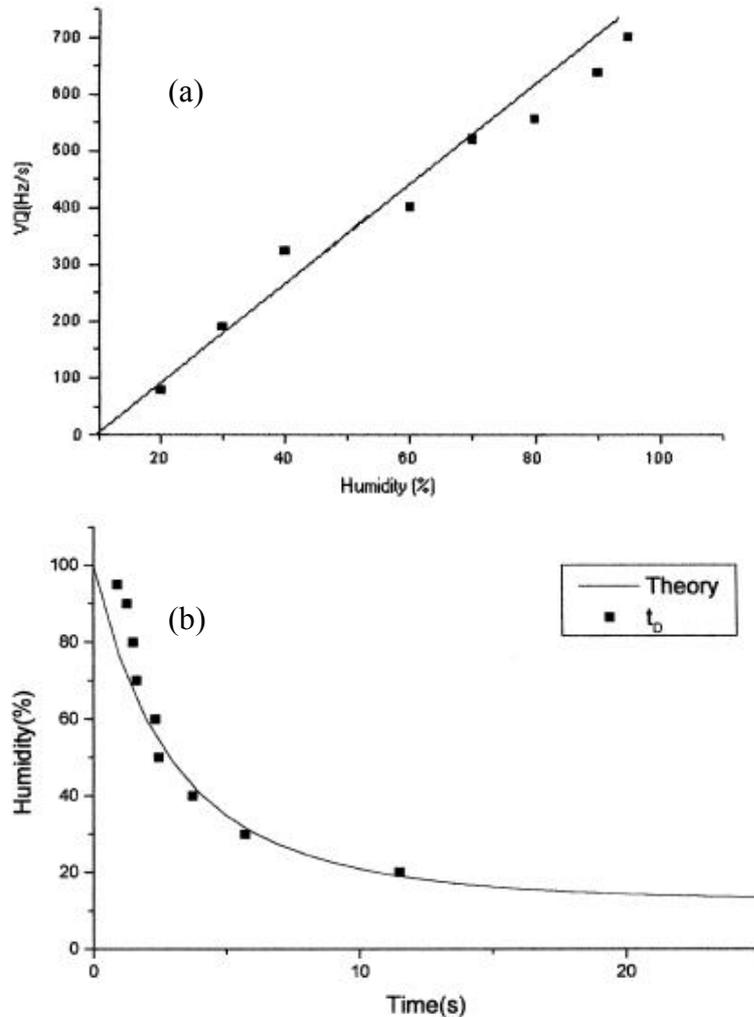


Figure 19. (a) Représentation de la vitesse de charge du Quartz en fonction de l'humidité relative (b) Variation de HR en fonction du temps pour la tension de seuil  $2V$

### 2.2.5. Capteurs optiques

L'avantage de ces capteurs réside dans leurs performances. Ce sont des systèmes peu encombrants, ils peuvent présenter des temps de réponse en dessous de la minute, ils sont chimiquement stables et peu sujets aux perturbations électromagnétiques. Ils sont en revanche coûteux et lourds à concevoir et intégrer.

Ces capteurs reposent généralement sur l'utilisation de fibres optiques. Leur principe est basé sur la variation des propriétés physiques d'un composant de la fibre sous l'influence de l'humidité, cela se traduit soit par une variation de l'intensité lumineuse transmise, une variation du spectre de fluorescence, ou une variation d'indice d'optique qui permettent des mesures par réflectométrie [17-18].

Un exemple de capteur utilisant une fibre à diffraction de Bragg est présenté [19], utilisant une gaine de polyimide en tant que matériau sensible. L'absorption d'humidité provoque une variation d'indice optique de la gaine et une variation de la longueur d'onde de Bragg. La variation de longueur d'onde  $\Delta\lambda$  en fonction des sensibilités de la température  $S_T$  et de l'humidité relative  $S_{RH}$ , et des variations de température  $\Delta T$  et d'humidité relative  $\Delta\phi$ .

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = S_T \Delta T + S_{RH} \Delta\phi \quad (8) \text{ et } S_{RH} = (1 - Pe) \left[ 1 - \frac{E_F r_F^2 C_0}{E_F r_F^2 + E_P (t^2 + 2t r_F)} \right] \beta_P \quad (9)$$

où  $Pe$  représente le coefficient élasto-optique de la fibre ;  $E_F$  et  $r_F$  le module d'Young et le rayon de la fibre ;  $\beta_P$ ,  $E_P$  et  $t$  le coefficient d'expansion dû à l'humidité, le module d'Young et l'épaisseur du polyimide ;  $C_0$  le coefficient de cohérence entre le cœur de la fibre et la gaine polyimide. La variation de longueur d'onde de Bragg en fonction de la variation du taux d'humidité est représentée figure 20.

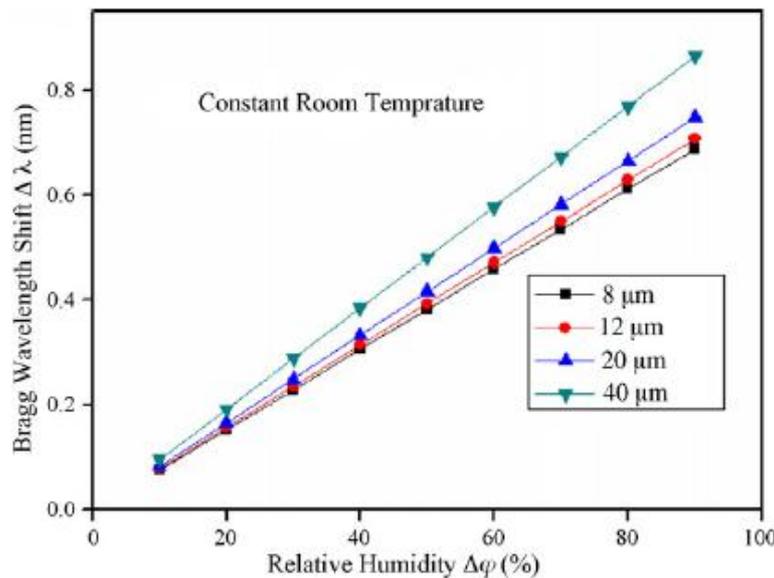


Figure 20. Variation de la longueur d'onde de Bragg en fonction du taux d'humidité pour différentes épaisseurs de gaine polyimide [19].

La variation  $\Delta\lambda/\lambda$  est convertie en variation de tension  $\Delta U$ . La variation  $\Delta U$  s'exprimant en une fonction affine du taux d'humidité  $\Delta\phi$ .

### 2.3. Discussion

Le cahier des charges afférant à la conception d'un capteur a été présenté ainsi que les différentes techniques de transduction utilisées pour détecter les variations du taux d'humidité.

Concernant les critères de performance, d'après les différents types de capteur présentés, il est notable que les courbes de réponse ne sont généralement pas linéaires ; cela constitue une difficulté supplémentaire de conception puisque ce défaut devra être pris en compte au niveau du traitement électronique. Les réponses présentent généralement une forme parabolique, ceci sera explicité au chapitre III consacré aux phénomènes de sorption de gaz par un solide.

La sélectivité du capteur étudié dans cette thèse n'a pas fait l'objet d'étude particulière. Nos travaux portent sur la fiabilité de systèmes électroniques utilisés dans des produits d'usage courant (téléphone, automobile...), et fonctionnant dans des atmosphères où les seules variations de concentrations gazeuses susceptibles d'entraîner des perturbations concernent l'humidité. La détection d'espèces gazeuses différentes ne fait pas partie de notre cahier des charges.

La non linéarité globalement présentée par les capteurs d'humidité pose un problème quant à leur sensibilité ou leur résolution (quantité minimum susceptible d'être détectée). Étant donné la forme parabolique des courbes de réponse, il apparaît que la sensibilité sera faible dans la gamme 0 - 30 % HR. Nous verrons que les paramètres morphologiques et surtout le traitement chimique de la couche sensible permet d'améliorer leur propriété hydrophile et la prise d'humidité.

Le capteur de type hygrométrique présente des performances intéressantes en termes de temps de réponse, en dessous de la minute. Notre capteur, disposé à l'intérieur de  $\mu$ cavités, fait office de signal d'alerte quant à la présence d'humidité. Nous rappelons que les perturbations causées par l'humidité concernent le vieillissement la corrosion, qui sont des phénomènes lents. Un capteur très performant en termes de temps de réponse n'est donc pas indispensable dans ce cas précis.

L'hysteresis est un problème indissociable de l'étude des capteurs d'humidité (Fig. 21). Dans le cas du Si poreux, nous verrons que ce phénomène a lieu dès lors que l'on dépasse un seuil, correspondant à la condensation capillaire, qui limite à la libération de l'humidité une fois retenue dans les pores. Ce paramètre doit être pris en compte et corrigé, soit par des dispositifs généralement basés sur l'utilisation de résistances chauffantes, soit corrigé par traitement électronique ou logiciel.

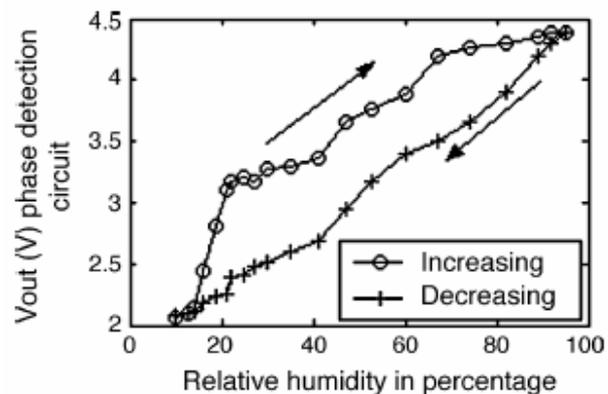


Figure 21. Réponse d'un capteur en Si poreux selon le taux d'HR croissant et décroissant [20]

Le capteur que nous étudions est de type résistif. Ce type de transduction est déjà largement utilisé pour détecter des concentrations de gaz [21-22]. Son principal avantage réside dans la simplicité de son procédé technologique de fabrication : dans notre cas, il s'agit d'un dépôt métallique sur un substrat rendu poreux ; et dans la bonne adaptation à la technologie microélectronique, puisque le dispositif constitue une résistance.

### 3. Silicium poreux

Le Silicium poreux (SP) a été découvert en 1956 par Ulhir et al. dans les laboratoires Bell [23]. On distingue différents champs d'application :

Canham a tiré la première fonctionnalité dans les années 80, concernant les effets de confinement quantique [24], suivi de la découverte des propriétés de photoluminescence du SP en 1990 [25] (Fig. 22). Du fait de l'instabilité du matériau, son utilisation est encore peu répandue. Les travaux montrent que le phénomène est dû à l'altération de la surface du solide, mise en évidence par des mesures de photoconductivité microonde.

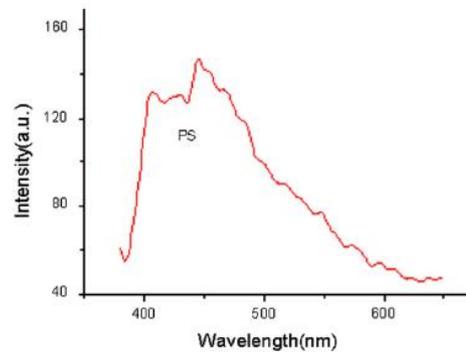


Figure 22. Spectre de photoluminescence d'une couche de Si poreux

Le Si poreux est également employé en tant que couche de diélectrique isolant. Un exemple d'utilisation en tant que couche de passivation de cellules photovoltaïques a été présenté [26]. Dans ce cas le Si poreux s'avère utile pour favoriser la recombinaison de porteurs dans une zone utile de la cellule, favorisant le rendement de la cellule et la diminution de son encombrement.

Le Si poreux trouve une utilisation dans le domaine des biotechnologies ; avec par exemple la nécessité de détecter des virus, bactéries... que ce soit pour des applications médicales, environnementales, d'alertes biologiques... Le Si poreux est un matériau adapté car ses caractéristiques morphologiques sont à l'échelle nanométrique, il convient au développement de micro biocapteurs. Un exemple de capteurs de virus bactériophage MS2 a été proposé [27] (Fig. 23).

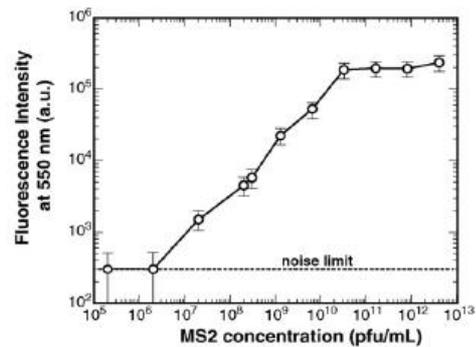


Figure 23. Réponse du capteur

Un des champs d'investigations du Si poreux réside dans les nanocomposites semiconducteur/métal. Un dispositif associant matériau ferromagnétique (matériau pouvant s'aimanter en présence d'un champ magnétique) et Si poreux a été présenté [28]. Le matériau est doté d'un moment magnétique de spin à champ magnétique bas et présente des propriétés paramagnétiques (alignement des dipôles avec un champ magnétique externe) à champ magnétique élevé.

Au contact d'un agent oxydant ( $\text{NaClO}_4$ , Sulfure,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ) [29], une réaction explosive peut être obtenue avec le Si poreux. Les auteurs de l'étude ont montré l'existence d'un optimum d'énergie libérée en fonction de la taille de pores.

Le Si poreux est utilisé en tant qu'isolant thermique, couche sacrificielle, membrane (c.f. 3.5.). De par la grande surface spécifique du matériau, son utilisation est répandue en tant que couche sensible de capteurs de gaz :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ... [30], ou chimique : méthanol, éthanol, acétone... [31] (c.f. 3.6.).

### 3.1. Fabrication

Plusieurs techniques de synthèse de silicium poreux ou nanocristallin existent [32], on distingue :

- Dépôt chimique en phase vapeur de couches d'oxyde
- Pulvérisation réactive d'un substrat
- Ablation laser
- Attaque par impulsions électriques
- Dépôt de clusters par décomposition d'un gaz silane
- Synthèse de nanostructure sous forme d'aérosol
- Recristallisation de couches de Si amorphe
- Nanostructuration par microscopie à sonde locale
- Les couches de Si poreux étudiées dans cette thèse ont été obtenues par anodisation électrochimique de substrats de silicium (Fig. 24) :

La technique consiste en une attaque du substrat par une solution d'acide fluorhydrique (HF) en présence d'un courant d'anodisation. Le mécanisme amenant la porosification n'est pas totalement élucidé à ce jour. Lehmann et Gösele ont proposé un modèle [33] qui est aujourd'hui le plus communément admis. Lorsque le wafer est simplement immergé dans la solution d'HF, la surface du solide est inerte. En présence du courant d'anodisation, lorsque un trou atteint la surface du wafer relié à la cathode, il polarise et fragilise les liaisons Si-H en surface qui sont substituées par des liaisons Si-F, avec libération de  $H_2$ , d'électrons et la création d'une lacune dans le solide. La modification de la surface entraîne une modification du champ électrique local, par une zone déplétée. Les réactions suivantes auront préférentiellement lieu aux fonds des lacunes créées et justifient la formation verticale des pores.

Le silicium est rendu poreux à partir de sa surface. Le maintien du courant d'anodisation provoque la porosification progressive ; lorsque l'on stoppe le courant avant porosification totale du substrat, on obtient une couche de Si poreux solidaire du reste du substrat non poreux.

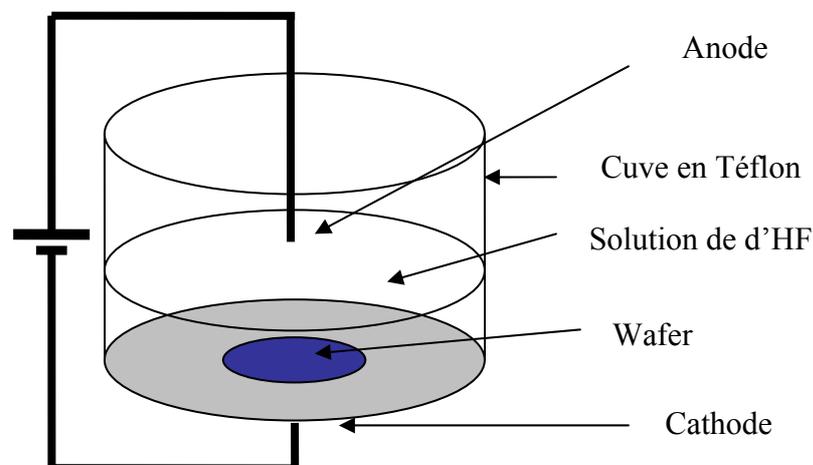


Figure 24. Fabrication du Si poreux par anodisation électrochimique

### 3.2. Morphologie

Pour décrire les solides poreux, différents paramètres ont été instaurés [32]. Ces solides peuvent observer des structures plus ou moins régulières, et des formes différentes (Fig. 25). Leur étude nécessite de quantifier selon des critères morphologiques.

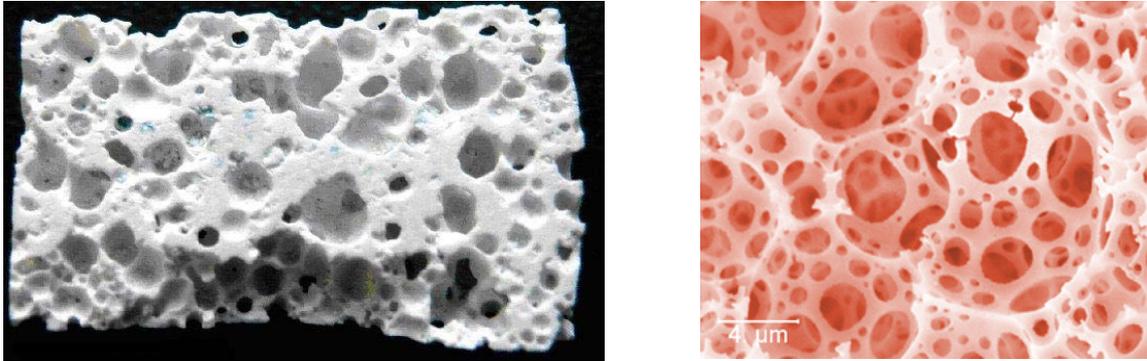


Figure 25. Représentation de solides poreux

Ces paramètres sont illustrés figure 26, Le silicium poreux étudié dans cette thèse est représenté figure 25 par une structure ordonnée, où les pores assimilés à des cylindres verticaux. Cette simplification sera justifiée par les résultats d'analyse morphologique présentés au chapitre III. On distingue 4 paramètres pour caractériser la nanostructure des solides poreux et du Si poreux :

- Porosité : Rapport entre le volume poreux et le volume total de la structure poreuse, généralement exprimée en %.
- Surface spécifique : Aire délimitée par la structure poreuse, ramenée à sa masse ou son volume, exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  ou  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ .
- Taille de pore ou distribution de taille de pore, classification des pores de la structure selon leur diamètre.
- Epaisseur de la couche.

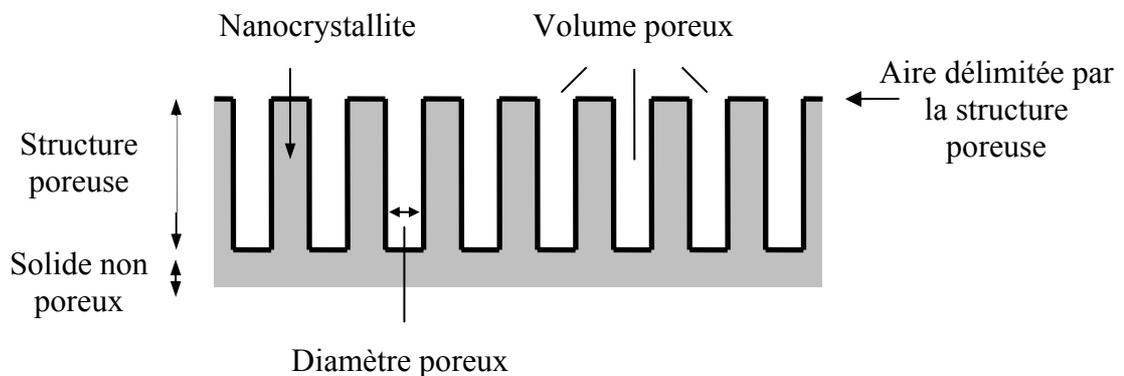


Figure 26. Représentation d'une couche de Si poreux

### 3.3. Influence des conditions de formation

Les caractéristiques morphologiques du Si poreux sont fortement influencées par les conditions de formations lors de l'anodisation du substrat : concentration de la solution d'HF, intensité du courant d'anodisation, durée d'anodisation, nature du substrat.

#### Influence de la densité de courant et du temps d'anodisation.

La durée d'anodisation influe logiquement sur l'épaisseur de la couche comme présentée figure 27 (A) [34]. On observe également que la porosité est fonction de la densité de courant (B) [34] ; nous verrons cependant que la porosité n'est pas simplement une fonction croissante en fonction de la densité de courant. La conséquence du temps d'anodisation, pour densité de courant constante, sur la morphologie du Si poreux est présentée en (C) [35] ; où les images (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux temps d'anodisation 15 min, 30 min, et 45 min.

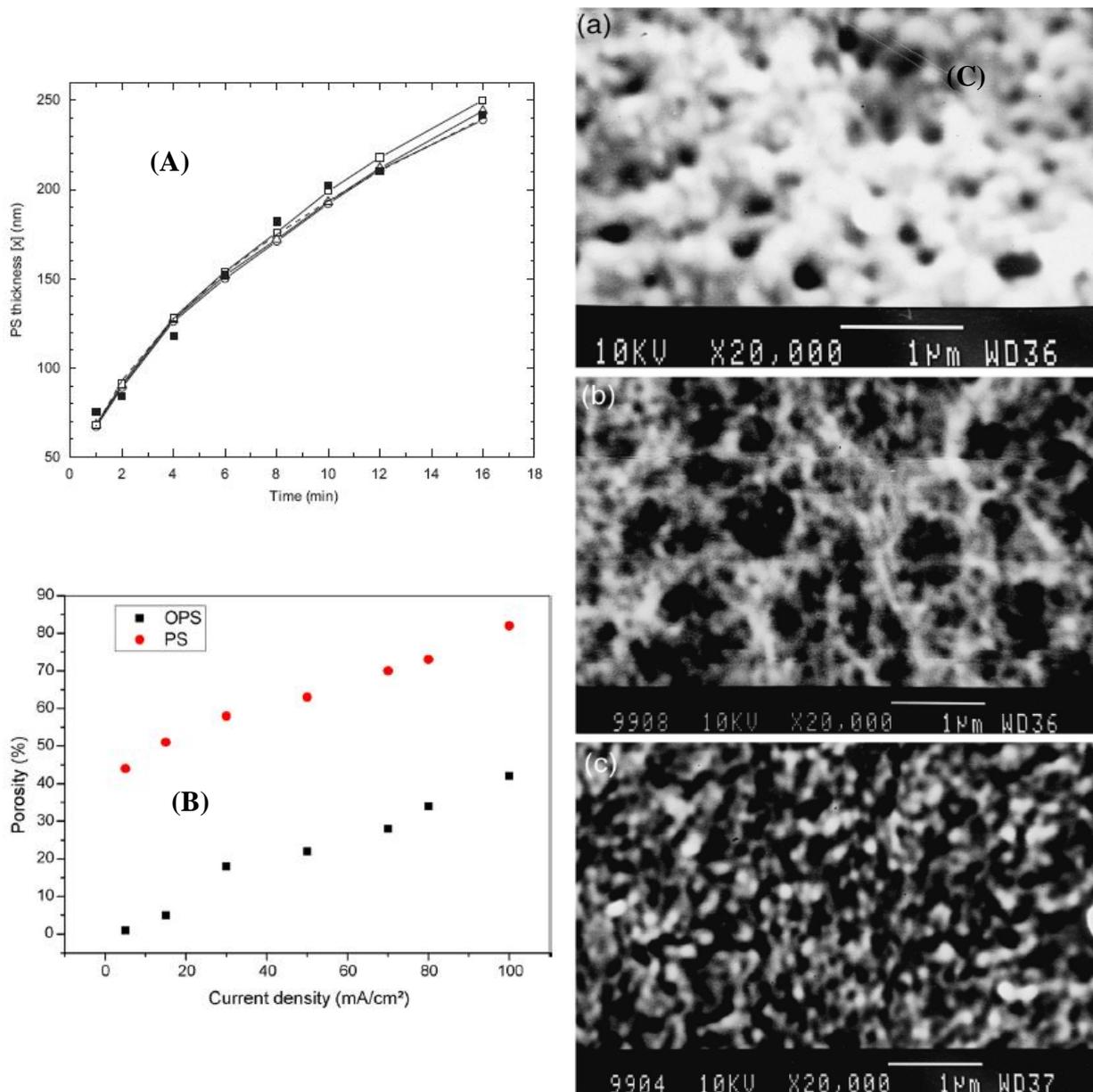


Figure 27. Influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur de la couche de Si poreux (A), de la densité de courant sur la porosité de Si poreux et Si poreux oxydé (B), et du temps d'anodisation sur la morphologie du Si poreux (C).

### Influence de la concentration de la solution de HF

Des images de surface de Si poreux réalisées en faisant varier uniquement la concentration de la solution d'électrolyte sont présentées figure 28 (a) [36]. Dans les quatre cas, la densité de courant est fixée à 5 mA/cm<sup>2</sup>, et la durée d'anodisation à 20 min. L'électrolyte est une solution d'HF à 6.7%, diluée dans H<sub>2</sub>O selon les rapports volumiques H<sub>2</sub>O / HF suivants : (A) 1:1, (B) 3:1, (C) 5:1, (D) 9:1. La solution (D) conduit à des pores plus larges.

### Influence de la nature du substrat

La nature du dopage influe sur la morphologie du SP (Fig. 28, b) [36]. Un substrat p dont le profil de dopage varie en fonction de l'épaisseur ( $\rho$  varie de 0.01 en surface à 110  $\Omega$ .cm) à été rendu poreux en maintenant les conditions de formation constante. La surface du matériau (A) est formée de pores supérieurs à 1  $\mu$ m et d'une couche supérieure de nanopores. Une fois la surface retirée (B), seules les pores de 1  $\mu$ m apparaissent.

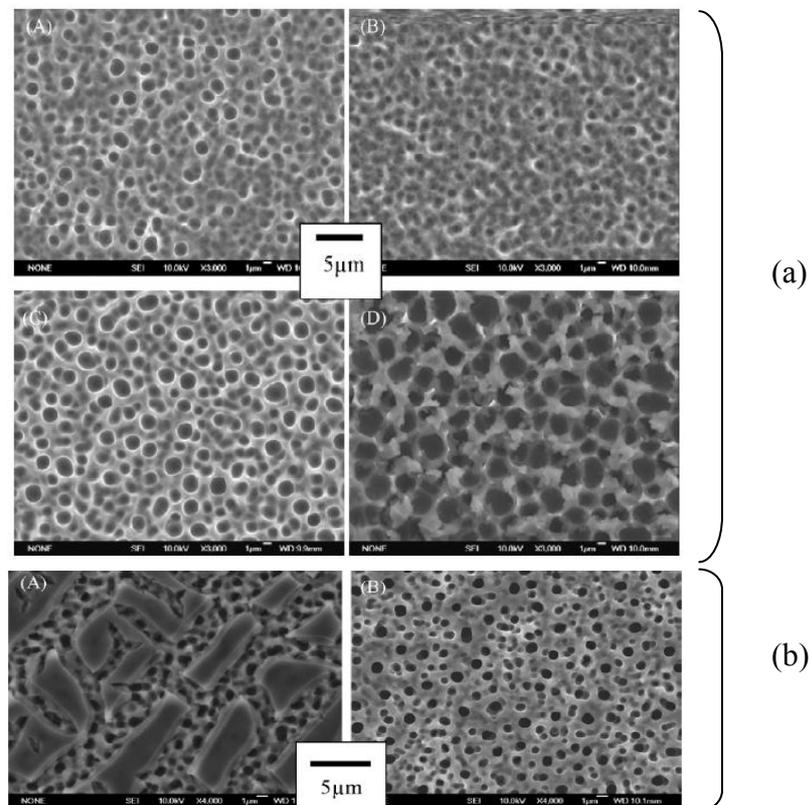


Figure 28. Influence de la concentration de la solution d'HF sur la morphologie du Si poreux (a) et de la nature du substrat (b) [36].

### Bilan

La morphologie des couches de Si poreux est directement conditionnée par les conditions de formation utilisées. Les trois paramètres dont dispose l'opérateur sont la concentration de la solution d'électrolyte, la durée et l'intensité du courant d'anodisation. Ceci permet donc de réaliser des structures poreuses en contrôlant ses paramètres morphologiques. La taille de pores peut ainsi être contrôlée sur une gamme allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. La gamme de porosité réalisable s'étend de 0 à 80 ou 90 % [28]. Cette maîtrise est très utile pour optimiser les dispositifs utilisant du Si poreux, que ce soit dans le domaine des capteurs où la taille des pores doit être adaptée aux molécules à détecter, dans le domaine de la photoluminescence du Si poreux où la longueur d'onde émise dépend de la morphologie du matériau.

### 3.4. Mesure de la porosité

La caractérisation morphologique du Si poreux est indispensable pour comprendre et modéliser les phénomènes physiques dans le matériau ; différents moyens d'investigations sont utilisés pour la caractérisation :

#### Porosité :

La porosité et l'épaisseur sont déterminées par gravimétrie. La masse de la structure est mesurée initialement :  $m_1$ , puis après formation de couche poreuse :  $m_2$ , et après l'élimination de la couche dans un développeur AZ :  $m_3$  (Fig. 29).

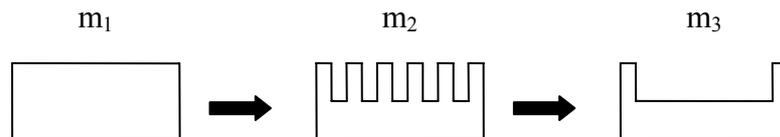


Figure 29. Mesures de masse pour déterminer porosité et épaisseur

La porosité est donnée par la relation (10) :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (10)$$

L'épaisseur est donnée par la relation (11), où  $S$  représente la surface de l'échantillon caractérisé et  $\rho_{Si}$  la masse volumique du Si :

$$e = \frac{m_1 - m_3}{S \cdot \rho_{Si}} \quad (11)$$

La gravimétrie permet également de déterminer le taux d'oxydation  $\tau$ . Après pesée de l'échantillon après oxydation :  $m_4$ ,  $\tau$  est donnée par (12) où  $M_{Si}$  et  $M_{O_2}$  représentent la masse molaire du Si du dioxygène :

$$\tau = \frac{m_4 - m_2}{m_2 - m_3} \frac{M_{Si}}{M_{O_2}} \quad (12)$$

La porosité peut également être mesurée par volumétrie : mesure du volume poreux, puis comparaison avec le volume total du solide [37].

#### Épaisseur

L'épaisseur est généralement mesurée par profilométrie après dissolution de la couche poreuse.

#### Surface spécifique et taille de pores

La surface spécifique peut être estimée par perméabilité au gaz [38] ou ellipsométrie. La distribution de taille de pores (DTP) peut être déterminée par diffraction X [39], résonance magnétique nucléaire [40], thermoporométrie [41].

Une technique largement employée pour caractériser ces deux grandeurs réside dans les mesures de sorption d'azote par le solide, et l'application de théories spécifiques. Cet aspect sera développé au chapitre III et confronté à une nouvelle méthode de caractérisation basée sur le traitement d'images de surface du SP.

### 3.5. Membrane en Si poreux

Nous avons vu que l'anodisation électrochimique conduisait à la formation surfaces poreuses solidaires de la partie solide non poreuse car non attaquée. L'épaisseur de la couche poreuse dépend alors de la durée d'anodisation.

Suivant le même procédé de fabrication, il est possible de créer des membranes poreuses libres de tout solide non poreux (Fig. 30). Le principe consiste à rendre un substrat poreux selon le procédé habituel puis à brutalement augmenter l'intensité du courant d'anodisation. La dissolution est alors très intense et tout le solide est localement dissout.

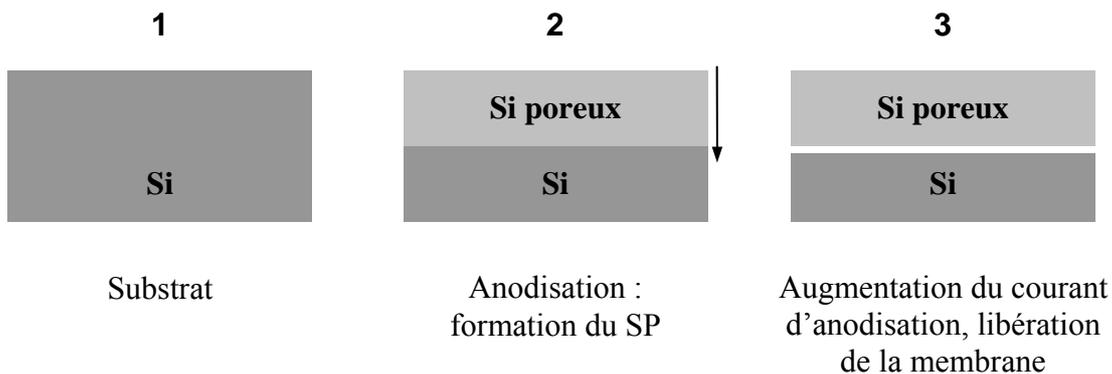


Figure 30. Principe de formation des membranes en Si poreux

La figure 31 représente une couche de Si poreux libérée de la partie du substrat non attaquée [42].

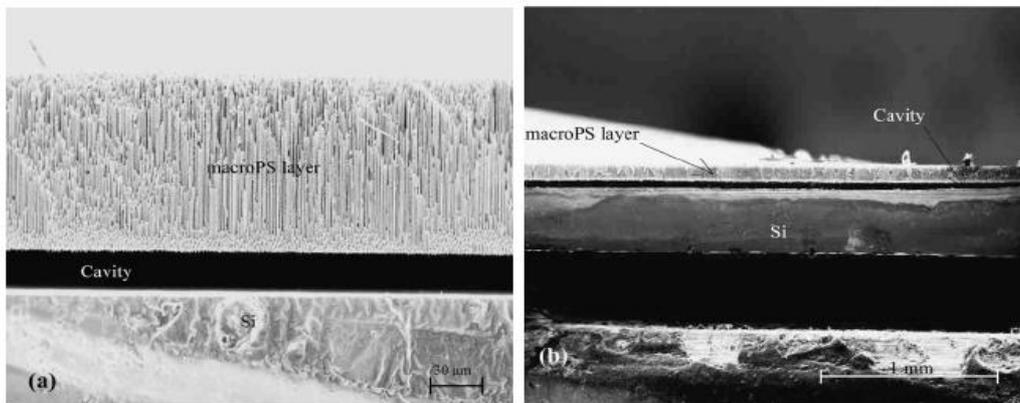


Figure 31. Membrane en Si poreux

Un exemple de dispositif utilisant une membrane en Si poreux est présenté figure 32 [43]. Dans ce cas, la membrane sert à isoler thermiquement de son support un dispositif de chauffage sur un capteur. Des applications de filtrage et lab-on-chip ont également été présentées [42]. L'avantage de ces membranes est leurs épaisseur et morphologie qui peuvent être contrôlées, suivant les paramètres de formation du SP.

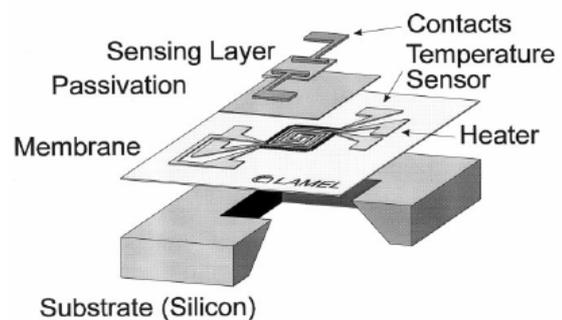


Figure 32. Dispositif avec membrane en Si poreux

### 3.6 Capteurs basés sur le Si poreux

De nombreux capteurs à base de Si poreux ont été proposés. Ce matériau est bien adapté pour la détection d'espèces chimiques en phase gazeuse.

La plus simple et répandue manière de réaliser des capteurs d'humidité en Si poreux consiste à réaliser un dispositif impédance-métrique. Ces dispositifs présentent l'avantage d'être les plus simples à réaliser puisqu'il s'agit généralement de déposer deux contacts sur une couche de Si poreux et d'analyser la réponse à un signal électrique. Ces capteurs ne sont cependant pas les meilleurs en termes de sensibilité.

Un exemple de capteur d'humidité résistif basé sur un substrat de Si poreux de type n est présenté. Le principe du capteur repose sur la variation de courant parcouru par la structure, le dispositif et la variation de courant en fonction du taux d'HR sont présentés figure 33 [44].

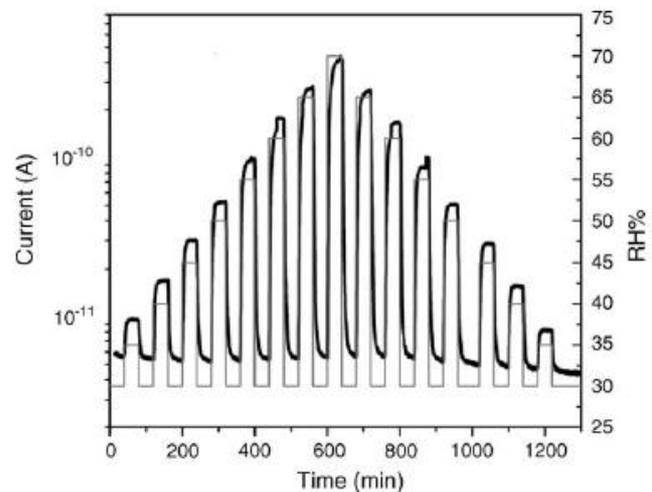
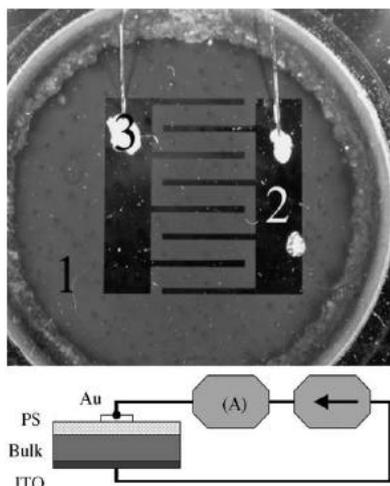


Figure 33. Capteur d'humidité en Si poreux.

Un capteur optique basé sur le SP a été élaboré [44]. Il s'agit d'un réseau de Bragg utilisé dans un guide d'onde dont le SP constitue une couche réfringente. Le principe de transduction est basé sur la variation de longueur d'onde du pic d'absorption du réseau en fonction de la concentration adsorbée par le Si poreux. Le système est utilisé pour détecter du méthanol, de l'éthanol et de l'iso-propanol.

Un deuxième type de capteur optique en Si poreux est présenté figure 34 [45]. Le dispositif utilise les propriétés de photoluminescence du SP. L'intensité lumineuse émise diminue lorsque le matériau est exposé au propane et CO<sub>2</sub>. Les auteurs mettent en évidence le rôle du recuit thermique qui diminue l'intensité émise par rapport au non recuit. Ceci s'avérant positif vis-à-vis de la sensibilité d'un capteur, selon que la variation d'intensité est positive ou négative.

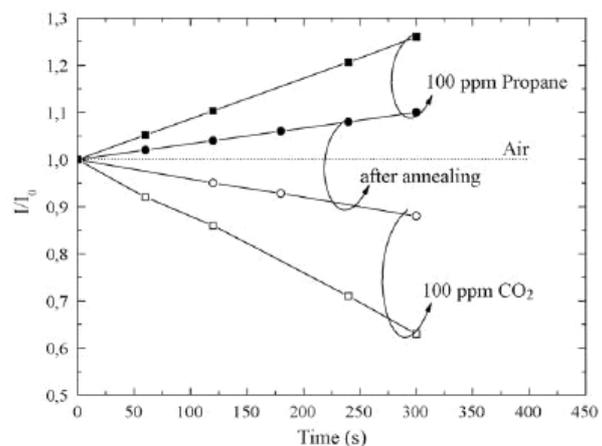


Figure 34. Intensité de la photoluminescence de Si poreux, recuit et non recuit

### 3.7. Aspect électrique

Le transport électrique de charges dans le Si poreux suit des lois spécifiques au transport dans les dimensions nanométriques, proches de la longueur d'onde de Broglie [46]. Longueur d'onde de Broglie : distance associée à toute particule selon la relation (13).

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\gamma m v} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (13)$$

avec  $h$  constante de Planck,  $\gamma$  facteur de Lorentz,  $m_0$  masse de la particule au repos,  $v$  vitesse de la particule. Les phénomènes en jeu sont ceux impliqués dans la physique des puits quantiques. La conséquence de ce phénomène est de limiter le déplacement des électrons dans une direction privilégiée, délimitée par deux barrières énergétiques. On parle de fil quantique lorsque le déplacement des porteurs est limité selon deux directions et de boîte quantique lorsqu'il est limité selon les trois directions. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la bande de gap à mesure du confinement des porteurs. Les modèles de Zunger et Delerue expriment le niveau de gap en fonction de la largeur du confinement dans le cas d'un îlot sphérique (14) et (15) :

$$E_g = 1.167 + \frac{3.77}{d^{1.37}} \quad (14)$$

$$E_g = 1.167 + \frac{3.73}{d^{1.39}} \quad (15), \text{ c.f. Fig. 35}$$

Dans le cas où le Si poreux est nanostructuré, les fragments constituant la maille solide sont appelés nanocristaux, lorsque les distances inter pores sont de l'ordre du nanomètre les effets quantiques apparaissent. Différents modèles existent pour calculer le gap de Si nanostructuré [32] : l'approximation de la masse effective, le modèle du couplage fort, le pseudo-potentielle empirique, le modèle Hartree-Fock, la théorie fonctionnelle de la densité. Une fois le gap du Si nanostructuré calculé, le modèle de l'approximation du milieu effectif (Effective Medium Approximation EMA) est couramment utilisée pour déterminer la résistivité macroscopique du matériau [47]. Ce modèle est basé sur la fraction volumique et conductivité électrique de chaque constituant du matériau. Dans le cas du Si poreux, on considère généralement le Si, l'oxyde de Si et le vide. La conductivité macroscopique  $\sigma$  s'écrit selon (16) avec  $\sigma_i$  et  $v_i$  les conductivités et fraction volumiques des phases  $i$ , le modèle peut être appliqué pour déterminer la conductivité du Si poreux selon sa porosité (Fig. 35) [47].

$$\sum_i \left( v_i \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + 2\sigma} \right) = 0 \quad (16)$$

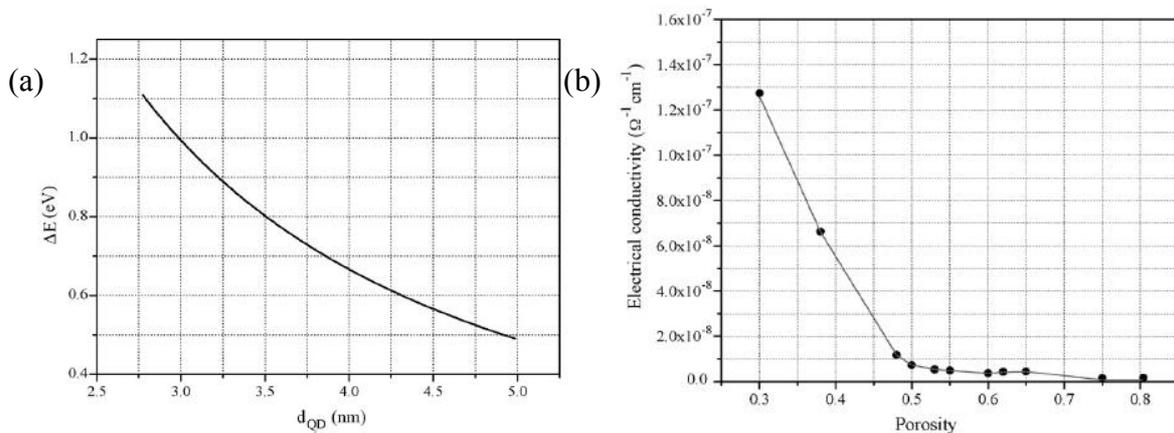


Figure 35. (a) Variation du gap en fonction du confinement selon (15) (b) représentation de la conductivité en fonction de la porosité d'après EMA

## 4. Conclusion

Les différentes techniques de synthèse de cavité pour le packaging des MEMS ont été présentées, elles consistent généralement à fixer un capot sur le substrat du MEMS. Parmi les techniques et critères d'évaluation de la qualité du packaging, l'évaluation de l'humidité par un capteur in situ tout au long de la durée de vie des dispositifs n'a pas encore été réalisée. Des systèmes permettent d'évaluer le taux de fuite comme les techniques de bombing et la spectroscopie infrarouge, cependant ils constituent uniquement une étape de vérification post production. Des capteurs chimiques pour la mesure in situ existent, ils sont cependant basés sur l'oxydation de métaux favorisée par la présence d' $H_2O$  et donc à usage unique.

Nous avons passé en revue, les différents critères de performance d'un capteur : sensibilité, linéarité, temps de réponse, coût, hystérésis... ainsi que les différentes de transduction de l'humidité : détection capacitive, résistive, hygrométrique, gravimétrique et optique. La plupart des capteurs d'humidité existants sont de types capacitif ou résistif à cause de la simplicité de fabrication de ces dispositifs. Les autres systèmes sont généralement plus performants en sensibilité et temps de réponse mais plus lourds à mettre en œuvre et donc plus coûteux.

Une caractéristique importante des capteurs d'humidité est la non linéarité des courbes de réponse. Ceci sera explicité au chapitre suivant qui traite de la sorption de gaz par un solide. Les capteurs impédance-métrique ne sont généralement pas les plus performants au niveau du temps de réponse mais nous avons montré que ce critère n'est pas prédominant dans notre cahier des charges.

Le silicium poreux est le matériau utilisé en tant que couche sensible de notre capteur. Sa grande surface spécifique a déjà montré son utilité dans les dispositifs détecteurs d'espèces en phase gazeuse.

Le silicium poreux traité dans cette thèse est nanostructuré, les dimensions concernant la dimension de ses pores et des cristaux de solides sont de l'ordre du nanomètre. On distingue la porosité, la surface spécifique et la taille des pores pour décrire la morphologie du matériau.

Les couches étudiées ont été réalisées par anodisation électrochimique, les conditions de formation influent directement sur la morphologie du matériau. Et il est admis que les caractéristiques des dispositifs à base de Si poreux dépendent de la morphologie du matériau. Le transport électrique dans le Si poreux nanostructuré est également soumis aux effets quantiques, paramètre important dans l'étude d'un capteur d'humidité résistif en Si poreux.

Dans l'étude de ce capteur, nous verrons comment la morphologie du matériau peut être caractérisée à partir du traitement d'images du Si poreux ; ainsi que l'influence de la surface spécifique sur la courbe de réponse des capteurs. Nous discutons également de la mise en évidence expérimentale de la spécificité du transport électrique dans les structures étudiées.

## CHAPITRE III - CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DU SI POREUX ET INTERACTIONS SOLIDE/GAZ

Les caractéristiques des systèmes basés sur l'utilisation de matériaux poreux sont influencées par la morphologie du matériau poreux utilisé. Au cours de cette thèse, deux couches de Si poreux ont été étudiées. Ces deux couches diffèrent par leur nanostructure (c.f. ci après), deux capteurs respectifs ont été réalisés à partir de ces couches et les résultats obtenus montrent que les paramètres morphologiques ont une influence sur les caractéristiques de sortie de nos capteurs. Dans une optique de modélisation et d'interprétation des résultats obtenus pour l'étude d'un capteur à base de Si poreux ; une caractérisation précise des échantillons de SP étudiés est nécessaire. Ce chapitre est consacré à la caractérisation morphologique des couches de Si poreux étudiées au cours de cette thèse. Dans un premier temps seront présentés les mesures et théories de sorption d'azote utilisées pour mesurer la surface spécifique et la taille des pores. Sera ensuite exposée les résultats obtenus avec une nouvelle méthode de caractérisation basée sur le traitement d'images de surface de Si poreux. Nous présentons également et discutons des résultats obtenus pour la mesure de sorption d'humidité avec ces mêmes couches de Si poreux.

Les deux couches ont été obtenues à partir du même substrat et dans des conditions de formations identiques mis à part l'intensité du courant d'anodisation. Johann Descamps et al. [1] ont montré que l'on pouvait obtenir deux couches de Si poreux présentant une porosité identique mais des surfaces spécifiques différentes ; les deux couches présentant le même volume poreux mais organisé différemment. La figure 1 présente l'influence de la densité de courant utilisé lors de la fabrication des couches, sur la porosité. Deux couches de même porosité peuvent être obtenues pour deux valeurs de courant d'anodisation différentes. Ce travail porte sur l'étude de la couche SP1 réalisé avec un courant de 17 mA/cm<sup>2</sup> et SP2 réalisé avec un courant d'anodisation de 75 mA/cm<sup>2</sup> (réalisées à l'IEF). Les couches obtenues présentent une porosité de 45 %. Les deux couches présentent une épaisseur de 10 µm solidaire du reste du substrat non poreux, initialement épais de 200 µm. Le substrat utilisé est dopé n+, présente une résistivité de 0.003 Ω.cm et est orienté (100). L'électrolyte utilisé est une solution dosée à 25% d'acide fluorhydrique (HF) et d'éthanol.

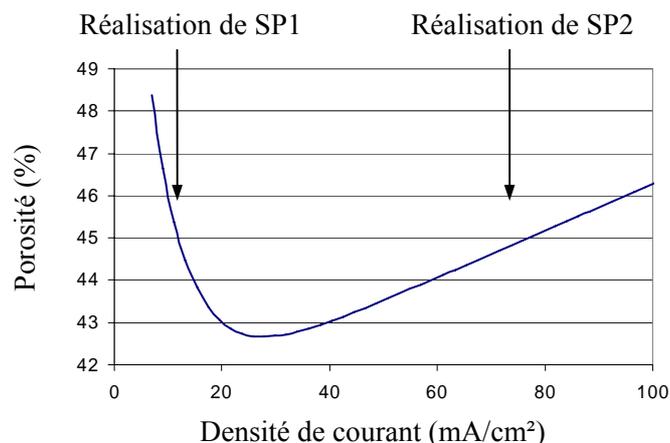


Figure 1. Porosité de la couche de Si poreux en fonction de la densité de courant.

## 1. Mesures de sorption

### 1.1. Sorption d'azote : Mesure de la surface spécifique et de la taille des pores

Des mesures de sorption ont été réalisées, associées aux théories de l'adsorption BET et BJH, elles permettent de déterminer la surface spécifique et la taille moyenne des pores des échantillons des SP. Le traitement d'images MEB de la surface du SP, a permis de déterminer la distribution de la taille des pores du SP.

#### 1.1.1. Adsorption d'un gaz par un solide

L'adsorption désigne la rétention d'un fluide sur la paroi d'un solide [2-3]. L'adsorption est un phénomène de surface, différent de l'absorption, correspondant à la pénétration d'un fluide dans un solide.

Le solide est appelé adsorbant, et le fluide est appelé adsorbable avant d'être retenu à la surface du solide, puis adsorbat une fois retenu.

Selon les types de forces responsables des interactions adsorbant/adsorbable, on distingue l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

L'adsorption chimique rend compte d'échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbable, les propriétés du solide sont modifiées, ce qui rend impossible la caractérisation de la texture d'un matériau par cette méthode. La caractérisation du SP repose sur l'adsorption physique, où les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz réels et de la condensation des vapeurs sont prépondérantes ; dans ce cas les propriétés de l'adsorbant ne sont pas modifiées.

Les forces mises en jeu lors de l'adsorption sont la force de London ou forces de Van der Waals, la force de Keesom, la force d'induction de Debye, et les forces de répulsion qui s'exercent entre les nuages électroniques. Dans le cas de molécules simples, l'énergie liée à ces forces d'interaction est représentée par le potentiel de Lennard-Jones.

Par analogie avec l'équilibre thermodynamique liquide/vapeur, la quantité d'adsorbat retenue à la surface du solide (ou activité dans la phase sorbée) s'équilibre en fonction de la pression du gaz (activité dans la phase gazeuse).

À une température donnée, la représentation de l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante (notée  $p_0$ ) est appelée isotherme de sorption. Cette courbe est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié. Les mesures sont généralement réalisées avec de l'azote dans le rôle de l'adsorbable, à sa température normale de liquéfaction. L'activité dans la phase gazeuse exprimée en grammes ou mol d'adsorbant par unité de masse de solide adsorbant est représentée en fonction de la pression relative de l'adsorbable  $p/p_0$ .

La quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant dépend de :

- la surface spécifique
- la pression du gaz
- la température

L'allure des isothermes sorption est un révélateur fiable des caractéristiques texturales du matériau étudié, c'est une donnée expérimentale objective qui doit être prise en considération avant de rechercher des informations quantitatives. Les isothermes de sorption sont classifiées en six types distincts (Fig. 2).

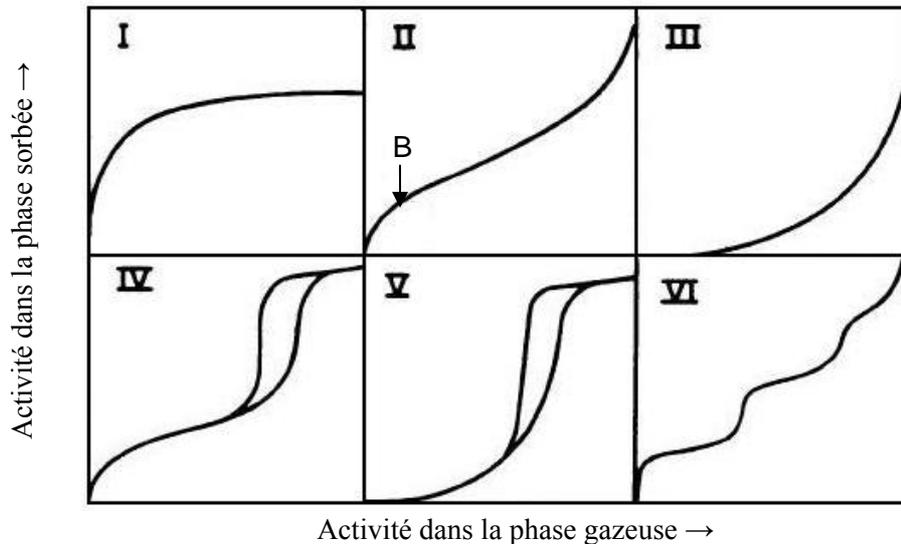


Figure 2. Classification des isothermes d'adsorption physique.

**Type I :** Saturation rapide de l'adsorbant, caractéristique des matériaux microporeux, pores remplis aux basses pressions. Observée dans le cas des zéolites ou certains oxydes poreux.

**Type II :** Propre aux matériaux non poreux ou macroporeux. Zone d'adsorption linéaire, la couche adsorbée s'épaissit progressivement : adsorption multimoléculaire. Le point B marque le début de la zone d'adsorption multimoléculaire.

**Type III :** Absence de point B sur toute la gamme de pression relative. La forme convexe indique que les interactions gaz/gaz sont prépondérantes.

**Type IV :** Identique à celle de type II aux pressions relatives faibles, caractérisée par un premier point d'inflexion lieu de la condensation capillaire, puis d'un palier de saturation. Isotherme caractéristique des matériaux mésoporeux, hystérésis entre la courbe d'adsorption et de désorption.

**Type V :** Similaire à celle de type IV, avec un changement de courbure aux faibles pressions, observées dans le cas où les interactions adsorbable/adsorbable sont prépondérantes ; comme l'adsorption d'eau par une surface hydrophobe.

**Type VI :** Adsorption par palier, le gaz est adsorbé par couches successives sur une surface uniforme non poreuse. La hauteur des paliers est fonction de la capacité monomoléculaire (et donc de la surface spécifique).

Cette classification renvoie à des cas typiques. Dans la pratique, les isothermes sont généralement la combinaison de plusieurs de ces différents types. De manière générale, l'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'autant plus faibles que les interactions adsorbable/adsorbant sont fortes.

L'hystérésis observée sur une isotherme est synonyme de condensation capillaire, sa forme donne des indications concernant les pores. Des branches verticales traduisent par exemple une distribution de taille de pore étroite.

→ En physisorption, selon la dimension des pores, on distingue trois types de solide poreux :

- les macroporeux, dont la largeur des pores est supérieure à 50 nm
- les mésoporeux, dont la largeur des pores est comprise entre 2 et 50 nm
- les microporeux, dont la largeur des pores est inférieure à 2nm

### 1.1.2. Isotherme de sorption du couple diazote / silicium poreux

#### ▪ Aspect expérimental

Les mesures ont été réalisées à l'ISM (Institut des Sciences moléculaires, U. Bordeaux 1 - Fig. 3). Préalablement, la surface des échantillons est débarrassée de toute impureté retenue par adsorption physique. L'échantillon est chauffé et soumis au vide poussé pour favoriser la désorption. Le Si poreux est porté à 200 °C sous une pression de 200 mm d'Hg. Les mesures de sorption d'azote consistent à mesurer la quantité d'azote retenue à la surface du solide en fonction de la pression relative. Le solide est initialement exposé au vide. La pression est progressivement augmentée jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante puis ramenée à la pression initiale.



Figure 3. Dispositif expérimental de mesure de sorption d'azote

Pour obtenir une mesure significative et en relation avec la limite de détection de l'appareillage, une quantité minimum de matériau doit être caractérisée. Dans notre cas les tests ont été effectués avec 80 carrés de de 5 mm<sup>2</sup>, découpés dans les wafers SP1 et SP2

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gazeux et tracer une isotherme de sorption. La méthode utilisée pour réaliser ces mesures est la manométrie d'adsorption. Le principe de cette mesure repose sur la mesure de la variation de pression d'adsorbable au contact de l'adsorbant. L'adsorbable est introduit dans la cellule d'adsorption qui contient le solide à caractériser. Initialement à pression  $p_I$ , la pression du gaz descend jusqu'à une pression inférieure  $p_F$ . Connaissant le volume de la cellule de mesure, et la température, la quantité de matière adsorbée est calculée à partir de la différence  $p_I - p_F$ .

Sur la figure 4, sont représentées les isothermes de sorption des couples azote/SP1 et azote/SP2 à 77K. L'activité dans la phase sorbée est exprimée en cm<sup>3</sup>/g ; correspondant au volume de gaz adsorbé à la pression relative donnée, rapporté à la masse d'adsorbant. Sur le même graphique sont représentées les courbes de sorption (pression relative croissante) et désorption (pression relative décroissante).

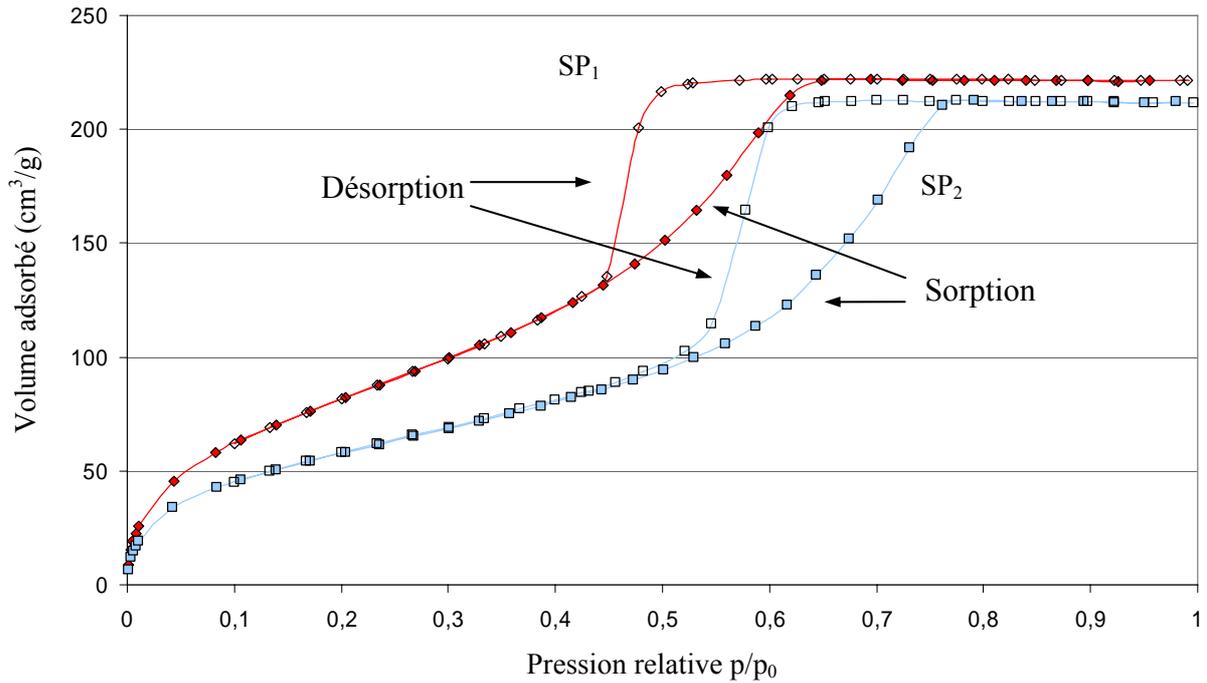


Figure 4. Mesures de sorption réalisées sur les échantillons de Si poreux.

▪ Interprétation

Les courbes obtenues correspondent à une isotherme de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux, on distingue 4 domaines distincts adsorption multimoléculaire, condensation capillaire et palier de saturation. (c.f. Fig. 5)

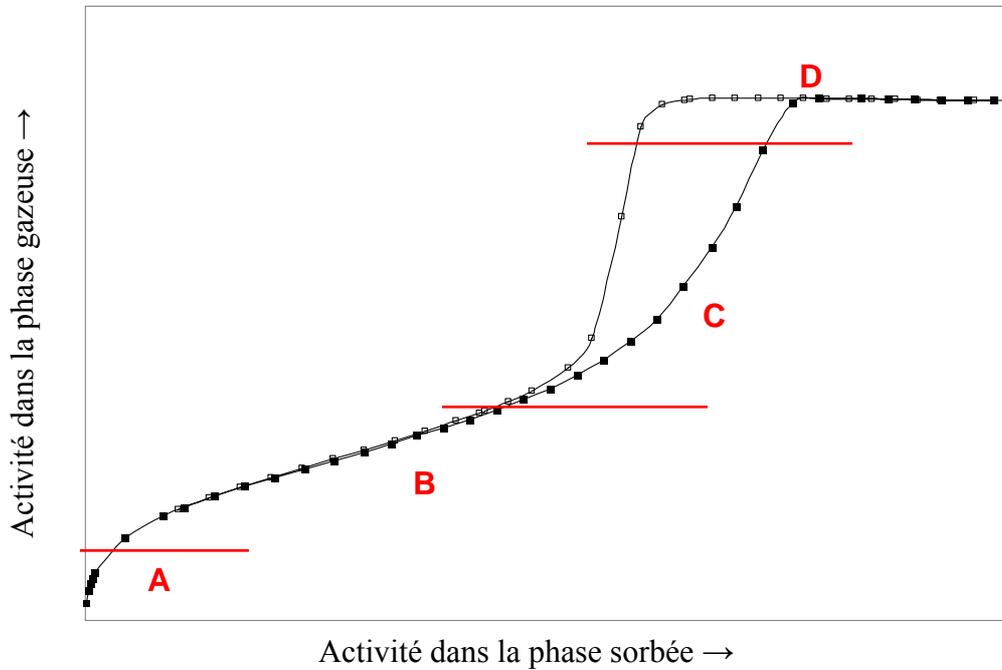


Figure 5. Les différents domaines de l'isotherme de type IV.

A : L'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant dégazé, il se produit une adsorption par ce que l'on appelle les centres actifs (défauts cristallins, impuretés), les molécules fixées sur ces sites sont le plus fortement liées, on parle d'interactions spécifiques. La croissance brutale de la courbe pour ces faibles pressions s'explique aussi par le remplissage des micropores les plus étroits.

B : Croissance quasi linéaire, le solide se recouvre d'une couche de molécules de gaz, qui s'épaissit progressivement : l'adsorption multimoléculaire (c.f. § 1.1.3.)

C : La pression dans les pores augmentent, condensation capillaire (selon la loi de Kelvin qui traduit la diminution de la pression de vapeur saturante en fonction de la taille des pores, de la tension superficielle et du volume molaire de l'espèce sorbée), la quantité de substance sorbée croît de manière plus conséquente. Cette zone comprend une hystérésis entre adsorption et désorption, en effet lors de la désorption, il faut apporter une certaine énergie et donc descendre en dessous d'une certaine pression pour désorber les molécules dans les pores.

Loi de Kelvin, condensation capillaire :

Lorsqu'un liquide est contenu dans un solide, les forces dues aux tensions interfaciales (Solide/Liquide, Solide/Gaz, Liquide/Gaz) sont responsables de la formation d'un ménisque. Lorsque la dimension du volume délimité par le solide est de la même dimension que le rayon du ménisque, le gaz se condense à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante, c'est le phénomène de condensation capillaire. La loi de Kelvin donne la valeur de la pression  $p$  où intervient la condensation capillaire, en fonction du rayon du ménisque  $r_k$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{-2\gamma V_l}{r_k RT} \quad (1)$$

avec  $\gamma$  et  $V_l$  tension superficielle et volume molaire de l'adsorbable liquide à la température  $T$ .

Dans le cas des isothermes de type IV ou V, La condensation capillaire intervient après la zone d'adsorption multimoléculaire, la diminution de la pression de vapeur se traduit par une augmentation exponentielle de l'activité dans la phase sorbée. La condensation capillaire se caractérise par une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption ; et un palier de saturation. La forme de l'hystérésis donne des informations quant à la structure de l'adsorbant étudié. Des branches parallèles étroites indiquent par exemple une distribution étroite de mésopores.

D : Saturation, avant d'avoir atteint la pression de vapeur saturante, le volume délimité par les pores ne peut plus accueillir de molécules de l'espèce sorbée.

Les mesures de sorption réalisés avec l'azote et les théories associées donnent des indications quant aux caractéristiques physiques du solide. Ces isothermes sont propres au couple Si poreux/azote, elles permettent d'obtenir une tendance générale des aspects de sorption de gaz par le Si poreux. Cependant, à cause de l'intensité des interactions gaz/gaz, différente selon l'adsorbable considéré, ces courbes ne peuvent pas directement être transposées pour caractériser le couple Si poreux/vapeur d'eau par exemple. Dans le cas de sorption d'eau par un matériau poreux, les isothermes obtenues sont plus généralement de type V (c.f. § 1.2.), la mesure d'isothermes pour le couple Si poreux/vapeur d'eau s'avère donc nécessaire.

1.1.3. Théories de l'adsorption Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Cette théorie exploite les données de sorption dans le cas d'une isotherme de type IV et permet de déterminer principalement la surface spécifique du solide étudié.

Préliminaire : Théorie de Langmuir

La première théorie de l'adsorption est la théorie de Langmuir, élaborée pour la chimisorption, et à la base de la théorie de BET, de l'adsorption multimoléculaire.

D'après la théorie de Langmuir, lors de l'adsorption, la surface du solide est recouverte d'une couche de molécule d'adsorbat. Une fois que cette couche est fixée, il n'y a plus de sites disponibles, on parle d'adsorption monomoléculaire. D'après cette théorie, la fraction  $\theta$  de sites recouverts s'écrit en fonction de la pression  $p$  (2) :

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (2)$$

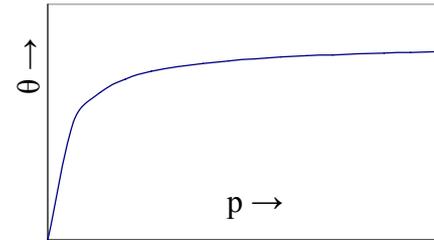


Figure 6. Isotherme de Langmuir

$b$  est une constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption  $E$ , caractéristique du couple adsorbable/adsorbant (Fig. 6).

Théorie BET

Emmett et Brunauer remarquèrent que l'isotherme de sorption de diazote à 77K par un catalyseur comportait une zone de linéarité (Fig. 5). Ils mirent en évidence que le début de cette zone correspondait à la fin du recouvrement du solide par une couche monomoléculaire. Basée sur la théorie de Langmuir et l'observation des isothermes de type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire. Les hypothèses de base sont l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées et l'existence d'un seul type de site indépendant d'adsorption.

Les molécules adsorbées constituent des sites d'adsorption, l'adsorption se fait par couches successives. Pour une pression donnée, une fraction de surface est occupée par les molécules comme décrit par la théorie de Langmuir, la théorie s'applique ensuite sur la fraction de surface déjà recouverte formant une deuxième couche (Fig. 7).

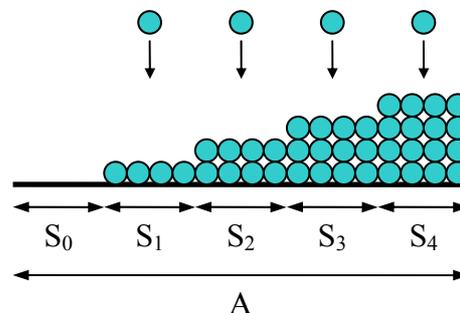


Figure 7. Représentation du modèle d'adsorption moléculaire. A chaque pression d'équilibre  $p$ , la théorie de Langmuir entre la fraction entre la fraction de surface  $S_0/A, S_1/A, S_2/A...$  sur lesquelles se fixent 0,1,2... couches de molécules.

Le modèle conduit à l'équation transformée BET qui exprime sous forme linéaire la quantité d'adsorbable sorbée  $n^a$  à la surface du solide (3):

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[ \frac{C-1}{n_m^a C} \right] (p/p_0) \quad (3)$$

avec  $C$  constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche  $E_1$ , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable  $E_l$ , à la température  $T$ , et  $R$  constante des gaz parfaits (4).

$$C \approx \exp\left[ \frac{E_1 - E_l}{RT} \right] \quad (4)$$

$n_m^a$  : quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire

L'équation transformée est applicable pour les pressions relatives inférieures à 0.35 ; et selon l'approximation considérant que l'adsorption multimoléculaire s'est faite sur plus de 4 couches. La surface spécifique  $a$  peut être écrite sous la forme (5) :

$$a = \frac{A}{m^s} = \left( \frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m \quad (5)$$

avec  $m^s$  masse de l'adsorbant,  $N_A$  constante d'Avogadro,  $\sigma_m$  aire occupée par une molécule adsorbée (ex : pour la molécule de diazote,  $\sigma_m = 0.162 \text{ nm}^2$ )

Les paramètres  $m^s$ ,  $N_A$ , et  $\sigma_m$  étant connus, le calcul de la surface spécifique repose sur le calcul de la capacité monomoléculaire  $n_m^a$ . Ce paramètre est déterminé par l'application de la théorie BET aux données expérimentales des mesures de sorption.

Une méthode graphique permet d'obtenir une valeur approchée de la capacité monomoléculaire, à partir du point B, correspondant au début de la zone d'adsorption linéaire (si on est en présence d'une isotherme de type IV). L'aire spécifique  $a$  se détermine selon :

$$a \text{ (m}^2\text{/g)} = 0.097 n_B^a \text{ (}\mu\text{mol/g)} \quad \text{ou} \quad a \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 V_B^a \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

#### Rayon mésoporeux moyen ou rayon BET

Dans le cas où l'on considère que les pores sont cylindriques, la valeur moyenne du rayon mésoporeux est donnée par la relation (6) :

$$\bar{r}_p = 2V_p / a \quad (6)$$

avec  $V_p$  volume poreux spécifique évalué à partir du palier de saturation en considérant que le diazote adsorbé dans les mésopores est à l'état liquide, et  $a$  aire spécifique BET. Les surfaces spécifiques et rayon poreux de SP1 et SP2 par la théorie BET appliquée aux précédentes mesures de sorption sont présentées dans le tableau 1.

	SP1	SP2
Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	330	223
Diamètre poreux (nm)	4.2	7.2

Tableau 1. Aire spécifique et diamètre poreux de SP1 et SP2 selon la théorie BET

#### 1.1.4. Théorie de l'adsorption Barrett-Joyner-Halenda

La distribution de taille de pore (DTP) a d'abord été estimée d'après les mesures de sorption et la théorie Barrett Joyner Halenda (BJH). Cette méthode repose sur l'utilisation des données expérimentales des isothermes de sorption de type IV (hystérésis et palier de saturation) utilisant l'azote en tant qu'adsorbable ; dans le domaine de condensation capillaire.

La méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- le solide poreux est constitué de mésopores indépendants, de géométrie définie.
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les mésopores de la même façon que sur une surface plane.
- la loi de Kelvin est supposé applicable dans les mésopores.
- la condensation capillaire se produit sur les parois déjà recouvertes d'une couche d'adsorption multimoléculaire d'épaisseur  $t$  ; et la surface est parfaitement mouillante (angle de contact nul).

La théorie BJH permet de déterminer le rayon moyen des pores, à partir des courbes d'adsorption et de désorption distinctement. On considère que la branche désorption est plus représentative de l'équilibre qui existe entre l'azote gazeux et condensé dans les pores. La présence du palier de saturation est indispensable pour justifier le calcul des mésopores.

Exemple de calcul en considérant la désorption. Les pores sont considérés en catégories de rayon différent. Le calcul se déroule en plusieurs étapes. On considère la désorption de l'azote condensé, dans les pores de plus grand rayon seulement. Dans un deuxième temps, on considère la désorption du diazote retenu lors de l'adsorption multimoléculaire, dans le même temps, on considère la désorption de l'azote condensé dans les pores de la deuxième catégorie (selon leur dimension).

A chaque étape le volume poreux libre est exprimé, en tenant compte de la quantité de matière désorbé, du rayon des pores et de l'épaisseur de la couche d'adsorption multimoléculaire. Le calcul du rayon des pores se fait par récurrence. Cette méthode permet de calculer la distribution de la taille des pores, le rayon moyen, le volume poreux, la surface spécifique du solide. Les distributions de taille de pore calculées avec la théorie BJH sont présentées figure 8, et les diamètres poreux moyens présentés dans le tableau 2.

	SP1	SP2
Diamètre moyen BJH (Adsorption) (nm)	4.3	5.5
Diamètre moyen BJH (Désorption) (nm)	3.1	4.1

Tableau 2. Diamètre moyen de SP1 et SP2 calculés selon la théorie BJH

Généralement considérée comme moins représentative par rapport aux courbes obtenues avec les données de désorption, la DTP selon les courbes de sorption seront préférées dans le cas présent, pour raison thermodynamique. Il est établi que dans le cas de mesures sorption d'azote, la courbe de désorption ne peut se superposer à la courbe de sorption à une pression relative inférieure à 0,42. Or dans le cas SP1 notamment, la courbe de désorption rallie de manière trop abrupte la courbe de sorption autour de la pression relative 0,42 (c.f. Fig. 4) pour considérer la théorie BJH désorption comme la plus pertinente.

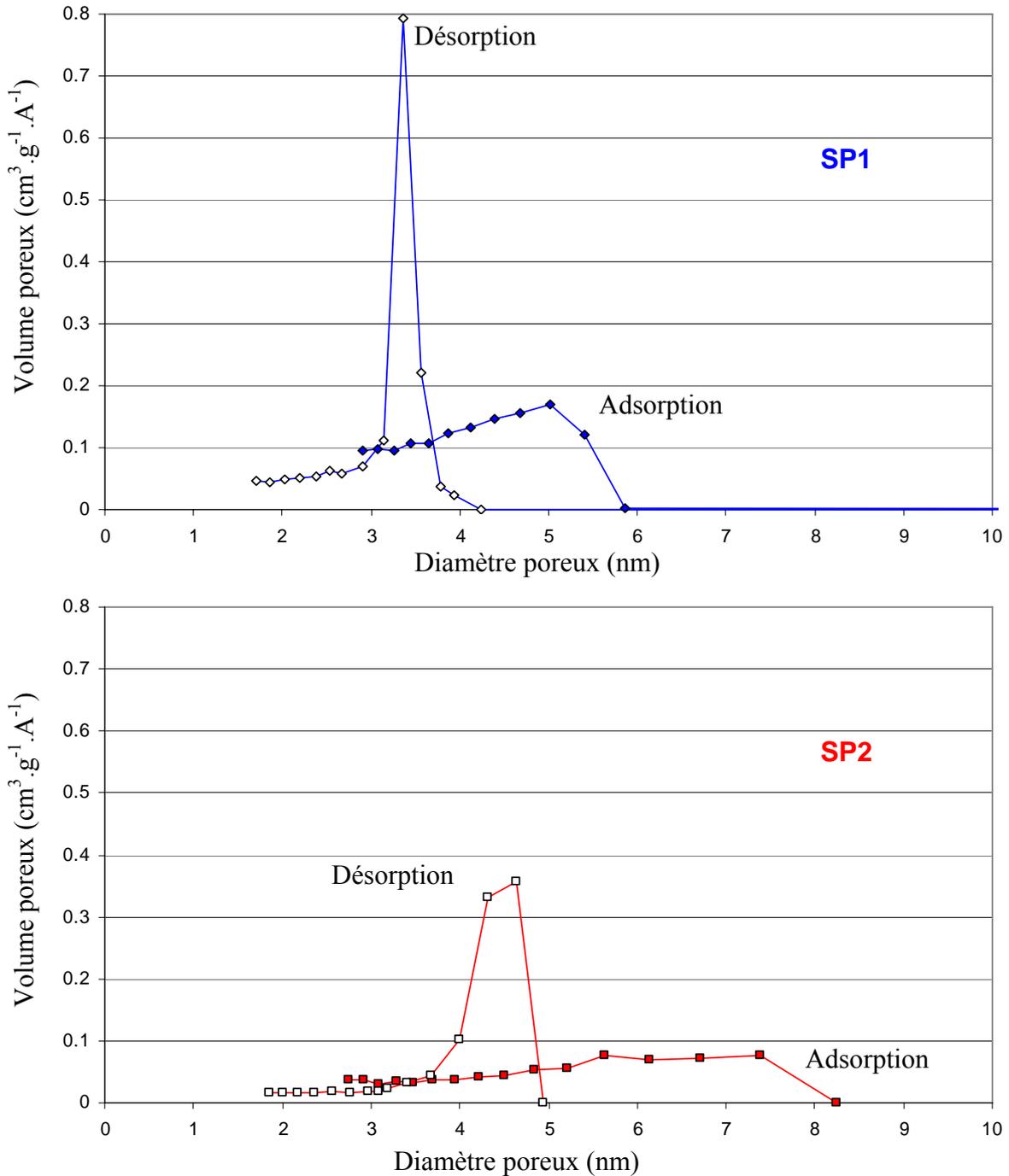


Figure 8. Distribution de taille de pore de SP1 et SP2 selon les données d'adsorption et désorption.

## 1.2. Sorption de vapeur d'eau

L'étude d'un capteur d'humidité basé sur les variations de propriété physique du silicium poreux entre dans le domaine de la sorption d'un gaz par un solide. L'étude de la sorption de vapeur d'eau comporte la représentation des mesures expérimentales des isothermes de sorption du couple eau/solide étudié, et leur modélisation. D'après la littérature, la sorption d'humidité par un solide mésoporeux suit généralement une isotherme de type V.

Tout comme les isothermes de type IV, ces isothermes sont spécifiques à chaque couple gaz/solide caractérisé. Ces isothermes sont également conditionnées quantitativement par la morphologie du solide étudié. La modélisation de ces isothermes repose donc sur une connaissance précise de l'adsorbant.

La sorption de vapeur d'eau par le Si poreux (SP1) présentée dans [4] suit une isotherme de type V. La figure 9 donne les isothermes de sorption d'une couche composée de trois couches différenciant par leur épaisseur et porosité. Les propriétés des couches *l1*, *l2* et *l3* sont présentées figure 9.

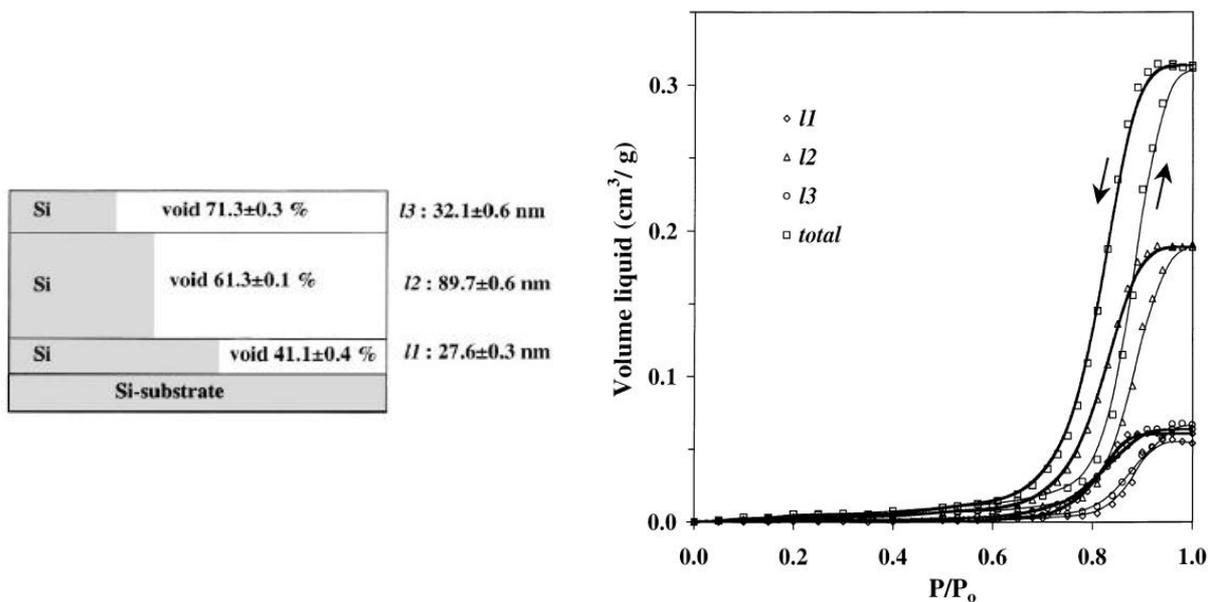


Figure 9. Structure des couches *l1*, *l2*, *l3* (a) et sorption d'eau par les couches de Si poreux *l1*, *l2* et *l3* à 295 K.

### 1.2.1. Dispositif expérimental

Nous avons mesuré les isothermes de sorption des couples eau/SP1 et eau/SP2. La méthode de mesure est gravimétrique, elle consiste à mesurer la masse des structures poreuses lors de leur exposition à une variation du taux d'humidité.

Les mesures ont été effectuées par la société NOVAMEMS (CNES) avec le système de control de l'humidité DVS Advantage de Surface Measurement Systems (Fig. 10). L'appareil est réglé en température ; il est équipé d'une balance pouvant détecter des variations de masse correspondant à des variations du taux d'HR inférieures à 1 ppm.

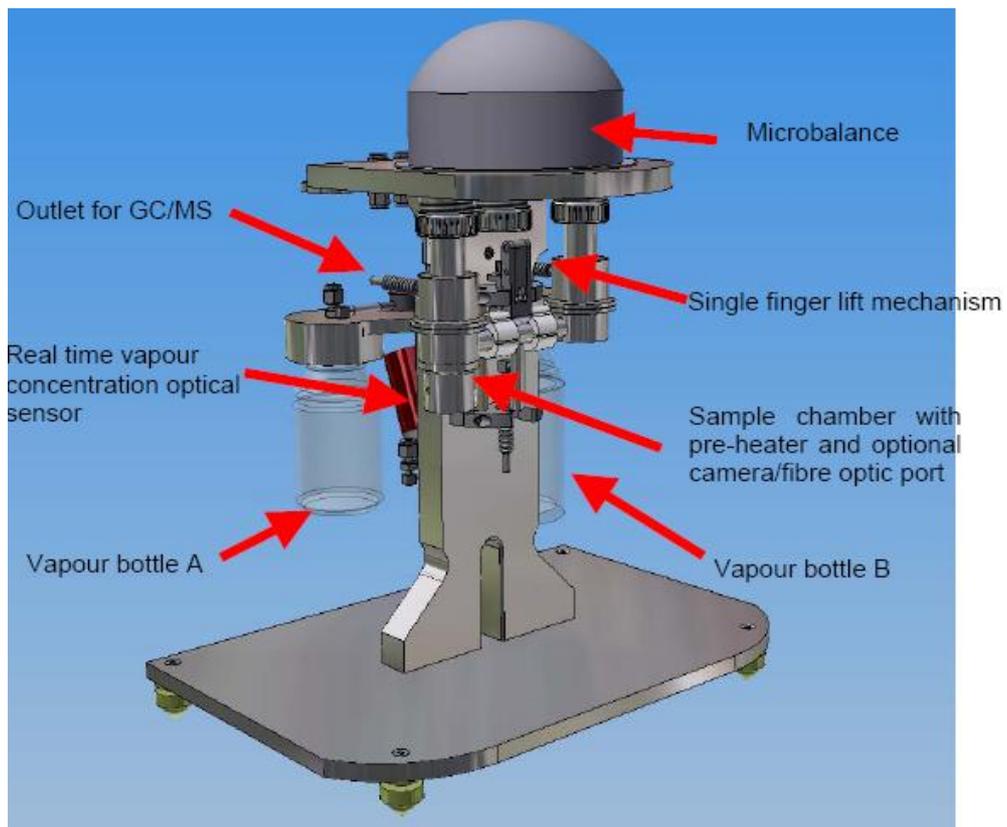
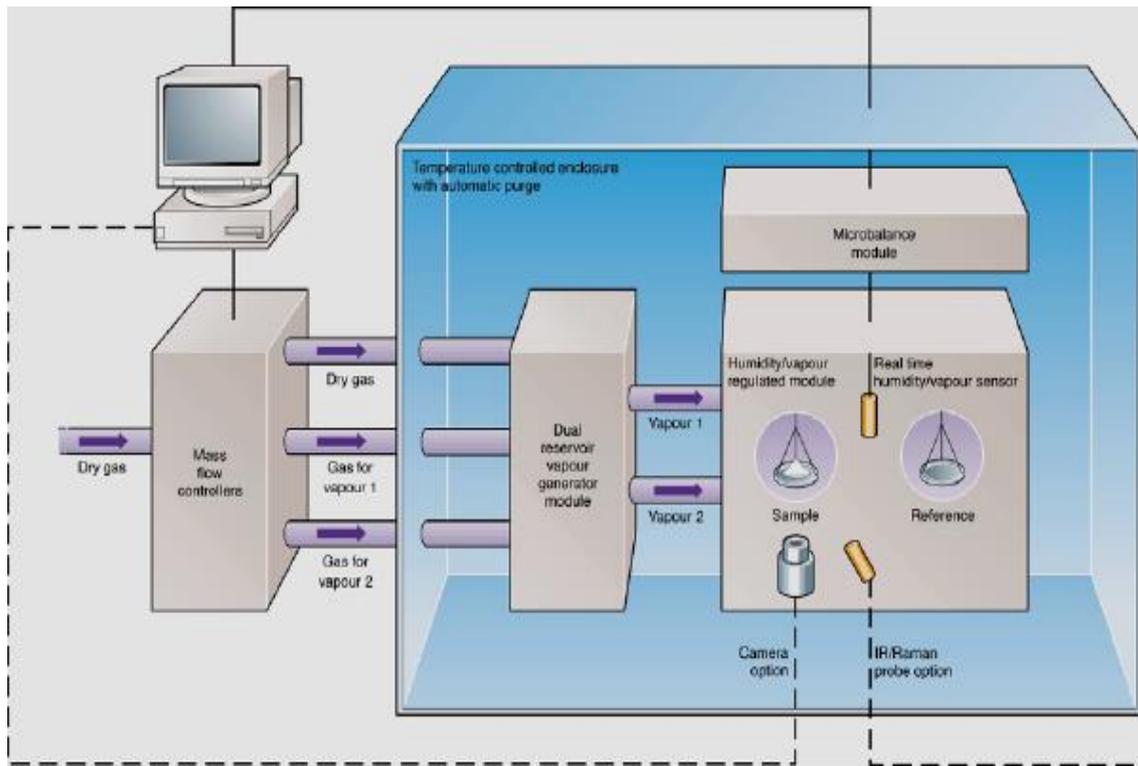
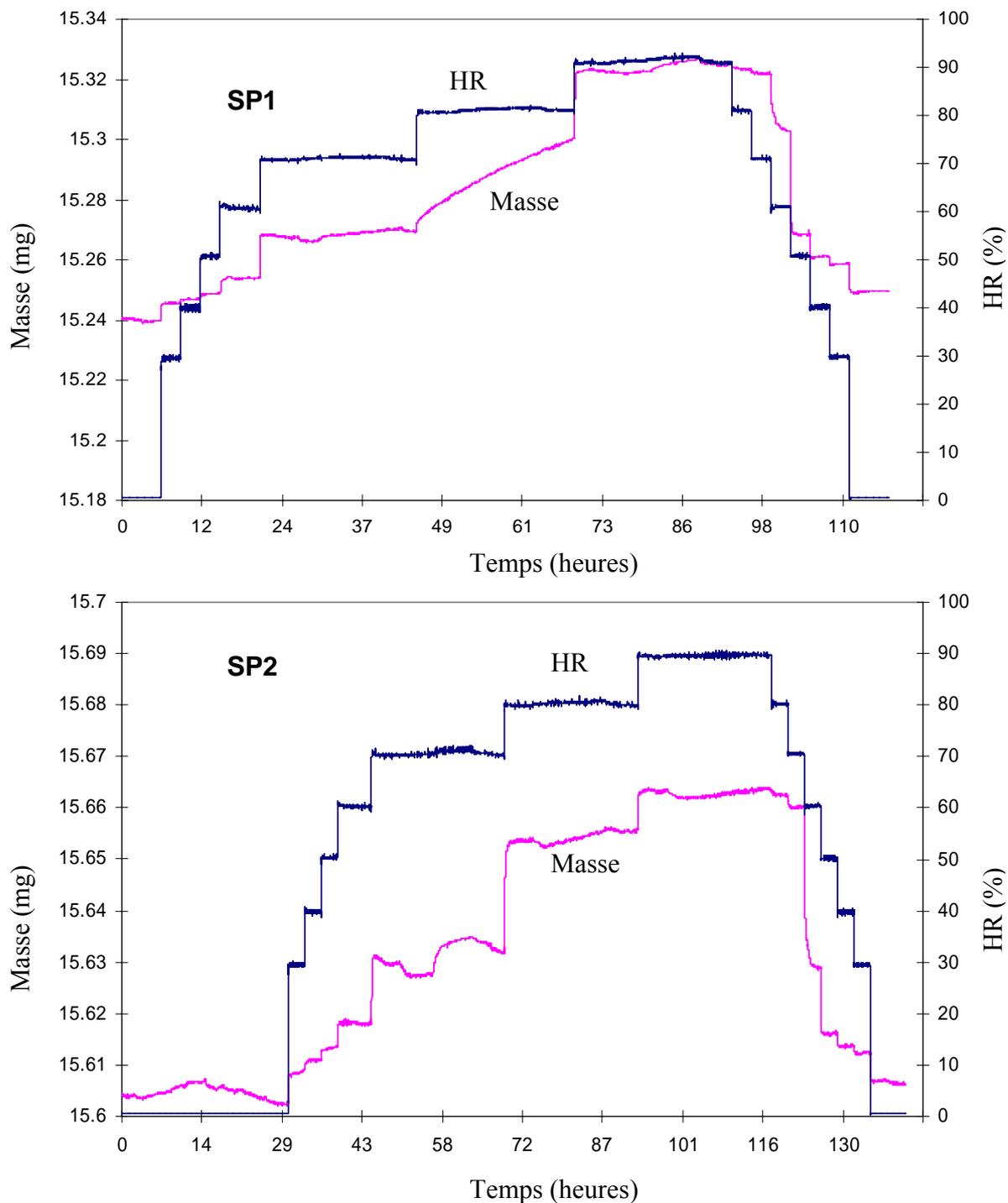


Figure 10. Dispositif expérimental de control d'humidité pour la mesure des isothermes eau/solide poreux.

1.2.2. Résultats cinétiques

La mesure consiste à faire varier le taux d'HR de 0 à 90 % par palier, et à enregistrer dans le même temps la masse du solide. Les courbes représentant le taux d'HR et la variation de masse en fonction du temps sont représentées figure 11.



1.2.3. Résultats statiques

D'après les données de sorption cinétique, nous avons reconstitué l'isotherme de sorption statique du couple humidité/Si poreux. Nous avons associé à chaque niveau d'HR la valeur de la masse de l'échantillon juste avant de passer au niveau d'HR suivant. Les résultats sont récapitulés dans le tableau et représentés figure 12. SP1 et SP2 présentent une isotherme de type V avec une faible sorption entre 0 et 40 %HR, condensation capillaire, saturation et hystérésis.

SP1 Sorption		SP2 Sorption		SP1 Désorption		SP2 Désorption	
HR (%)	m (mg)	HR (%)	m (mg)	HR (%)	m (mg)	HR (%)	m (mg)
0.52	15.2398	0.52	15.6028	80.9	15.3233	80.2	15.6626
26.51	15.2457	29.51	15.609	71.12	15.3216	70.52	15.66
40.01	15.2472	39.89	15.611	61.18	15.3029	60.42	15.6289
50.75	15.2488	50.43	15.6138	50.81	15.2682	50.34	15.6158
60.72	15.2537	60.3	15.6181	40.31	15.261	40.02	15.6138
70.75	15.2695	70.16	15.6318	29.89	15.2585	29.38	15.612
81.1	15.3004	80	15.6558	0.52	15.2498	0.52	15.15.6063
91.08	15.325	89.73	15.6635				

Tableau 3. Masse de SP1 et SP2 selon les taux d'HR croissants et décroissants.

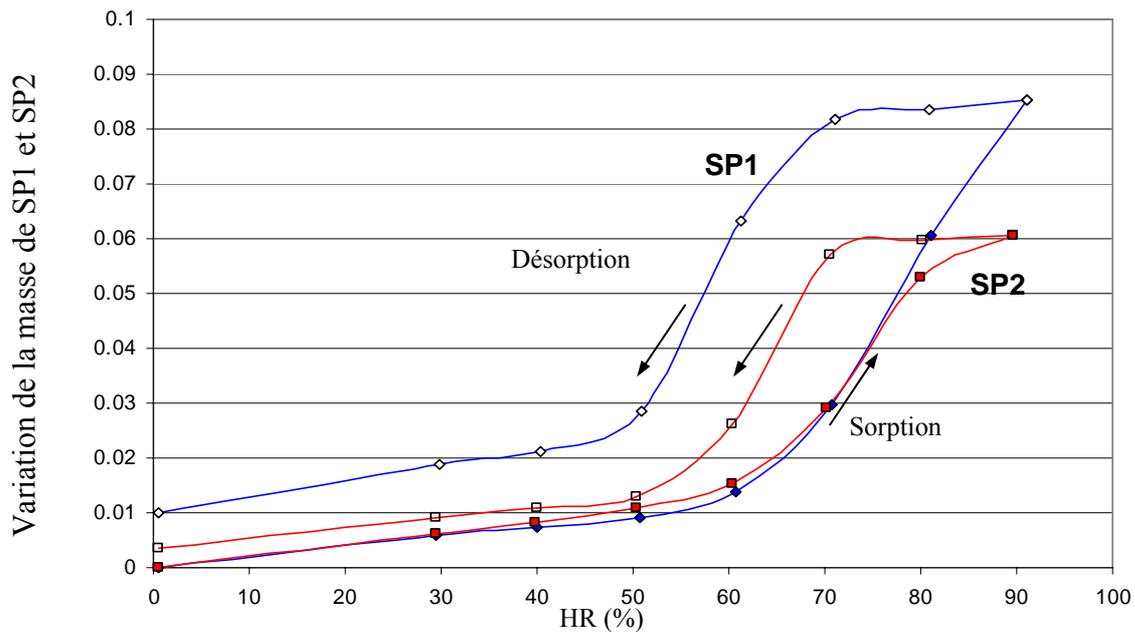


Figure 12. Sorption d'eau par PS1 et PS2.

### 1.3. Si poreux préoxydés

Les mesures et théories de sorption BET ont été utilisées pour caractériser deux autres couches de Si poreux SP1p et SP2p réalisées à l'IEF.

Ces couches ont été réalisées dans les mêmes conditions que SP1 et SP2 puis ont subi un recuit thermique de 300°C pendant 30 minutes. Le but du procédé est stabiliser le matériau vis-à-vis de l'oxydation native du Si dans l'atmosphère.

La morphologie de ces couches a été caractérisée par BET et BJH (Tab. 4). Les mesures de sorption d'eau ont été réalisées. La sorption d'azote présente bien une isotherme de type IV (Fig. 13) et la sorption d'eau une isotherme de type V (Fig. 14). Nous n'avons pas pu tester de capteurs réalisées à partir de SP1p et SP2p, mais le traitement tend à diminuer la surface spécifique et le diamètre poreux, la quantité de gaz sorbée est moins importante, ce qui ne favorise pas la sensibilité d'un capteur.

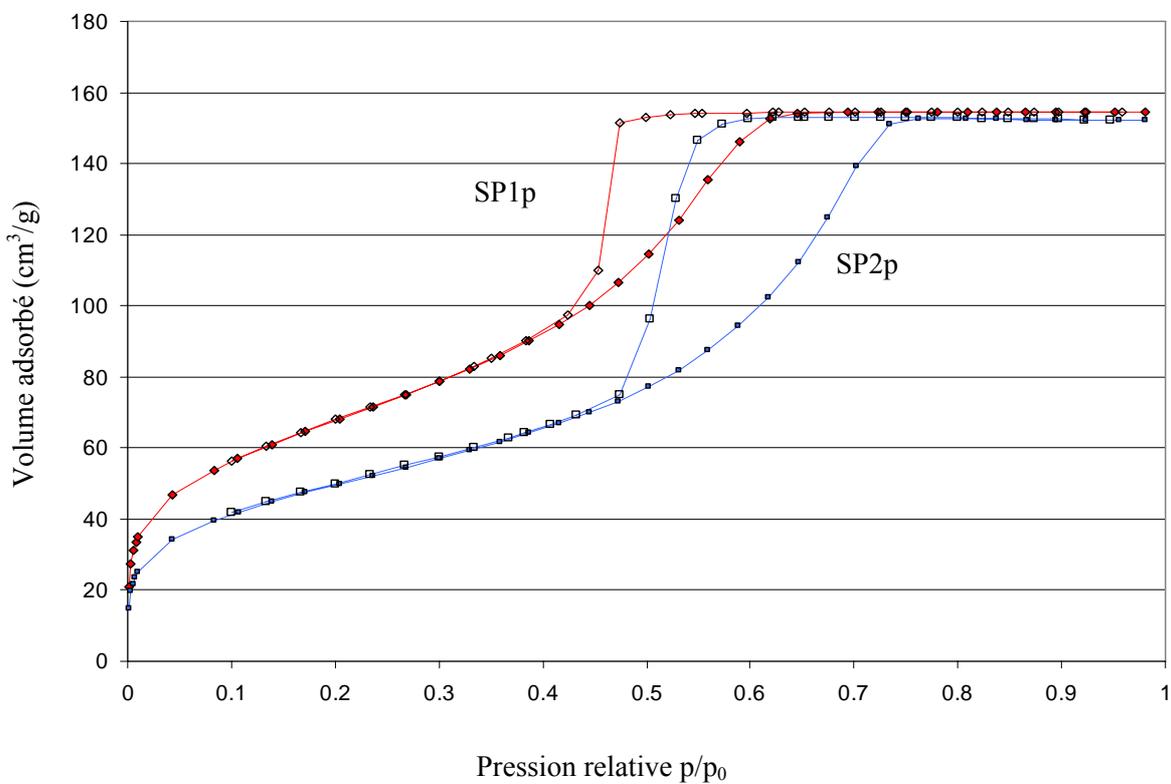


Figure 13. Mesures de sorption et désorption de diazote réalisées sur les échantillons de Si poreux préoxydés.

	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre poreux BET (nm)	Diamètre poreux BJH (Adsorption) (nm)	Diamètre poreux BJH (Désorption) (nm)
SP1p	247	4.5	4	3.7
SP2p	180	5.3	5.3	3.8

Tableau 4. Aire spécifique et diamètre poreux moyen de SP1p et SP2p.

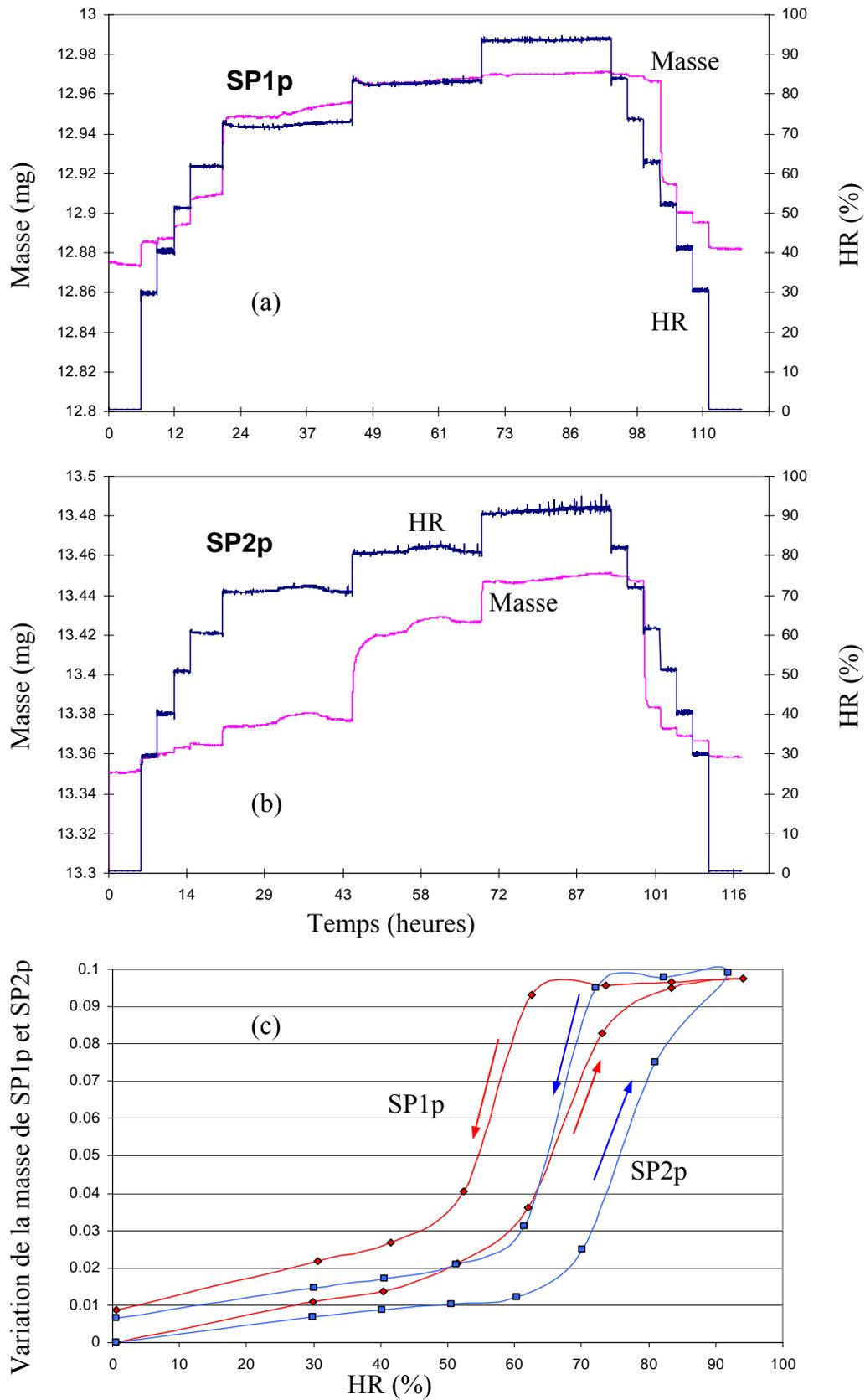


Figure 14. Cinétique de sorption de SP1p (a), SP2p (b) et isothermes de sorption statiques (c).

## 2. Traitements d'images pour la caractérisation morphologique des couches de Si poreux

### 2.1. Préambule : niveaux de gris

En représentation numérique, le niveau de gris représente la concentration de points de trame, et constitue quantitativement l'intensité d'une couleur (Fig. 15). Dans le cas d'image noir et blanc, l'image est uniquement constituée de pigments noirs, et chaque pixel a son niveau de gris propre. Cette grandeur est l'entrée de base de tout traitement d'images.

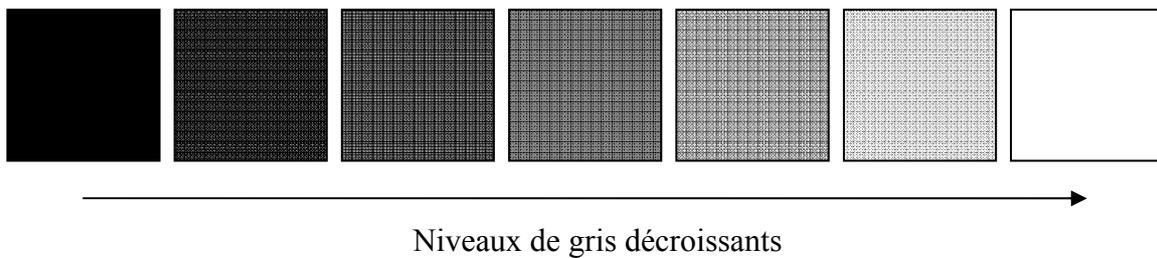


Figure 15. Représentation de niveaux de gris.

### 2.2. Hypothèse

Des images MEB de la surface des échantillons de Si poreux ont été réalisées (IEF) dans le but d'estimer la distribution de taille de pores. L'hypothèse de départ consiste à considérer le Si poreux comme un solide comportant des pores verticaux cylindriques de même hauteur, (l'épaisseur de la couche étant considérée comme uniforme), et de différents diamètres (Fig. 16).

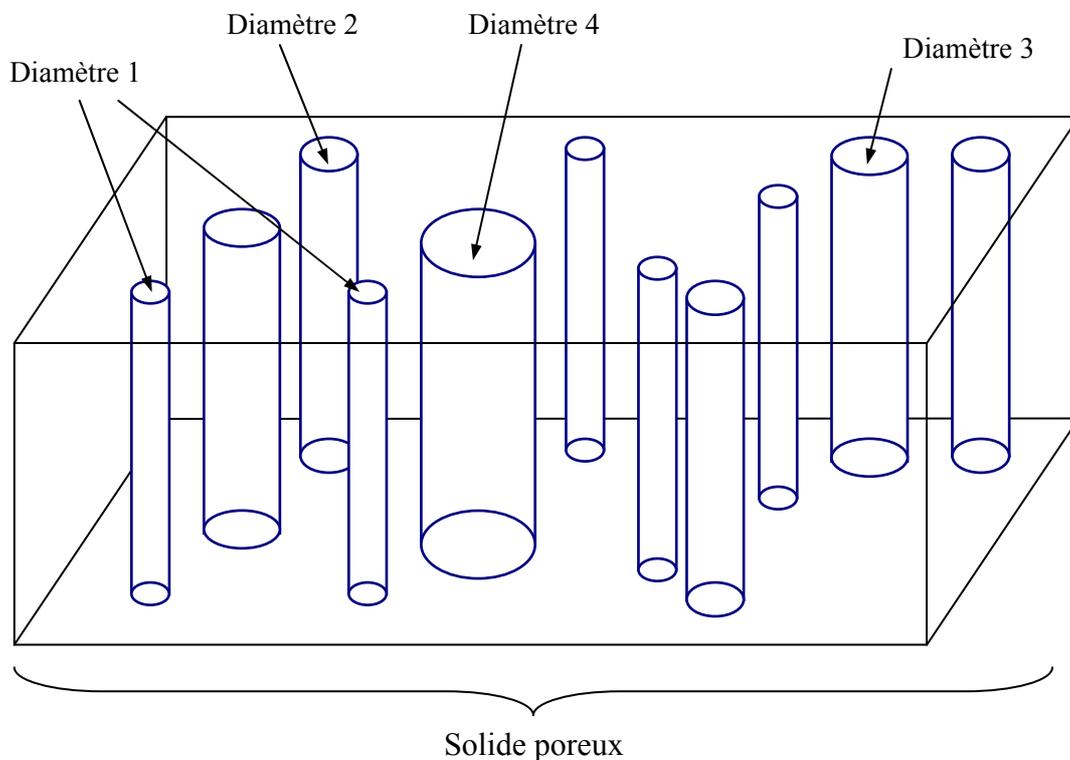


Figure 16. Représentation du solide poreux selon l'hypothèse des pores cylindriques verticaux de différents diamètres.

## 2.3. Principe

### Travail préliminaire

Les images ont préalablement été traitées avec le logiciel Axone afin d'estimer dans un premier temps la pertinence de la méthode. Les images ont été réalisées à l'IEF par microscopie électronique à balayage (MEB) à haute résolution (Philips XL30S). Ce traitement est basé sur un seuillage manuel. Axone permet de binariser une image en définissant un niveau de gris limite. L'image originelle est présentée figure 17, les tâches noires correspondent aux pores. Une fois l'image binarisée, les zones de niveau de gris inférieur au niveau limite constituent des amas de pixels.

Le même traitement a été effectué pour 10 images des échantillons SP1 et SP2. Une fois les images segmentées (binarisées) et nettoyées, les objets sont listés selon leur dimension. Un premier calcul montre que SP1 présente une densité de pores par unité de surface supérieure. La distribution présentée figure 18 représente la moyenne des résultats obtenus à partir des 10 images.

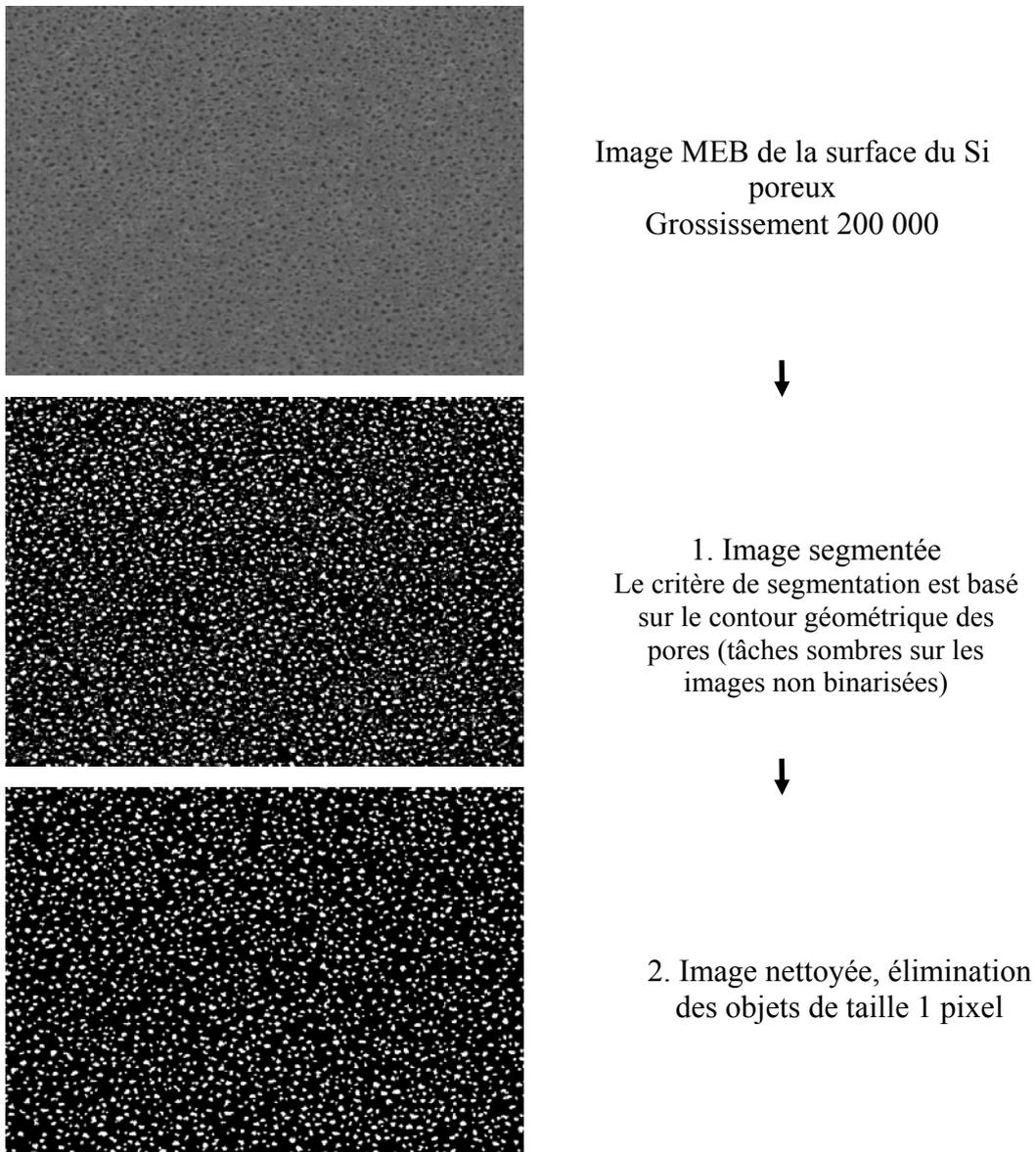


Figure 17. Traitement d'images pour l'estimation de la DTP.

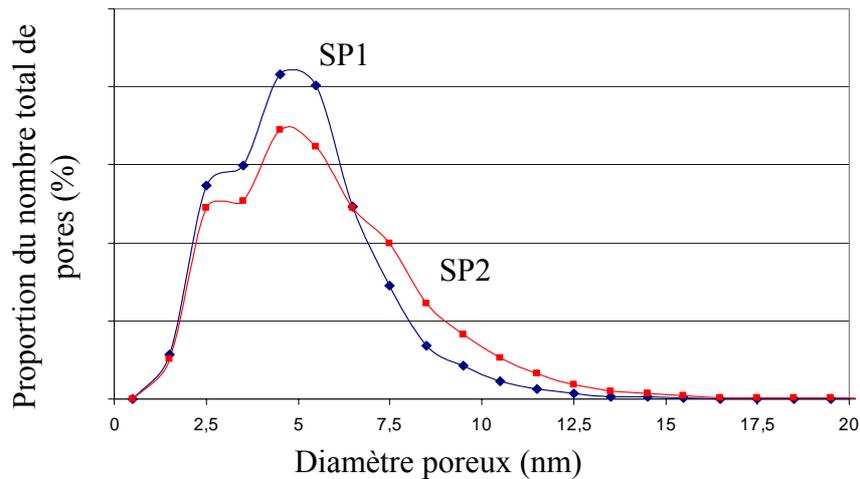


Figure 18. DTP obtenue avec le logiciel Axone

D'après la figure 8, SP1 présente globalement une distribution de pores plus étroite que SP2. Les deux échantillons présentent un même maximum en 4.5 nm. D'après les distributions estimées, SP1 et SP2 présentent les diamètres poreux suivants :

SP1, diamètre moyen : 5.08 nm

SP2, diamètre moyen : 5.7 nm

Lors de ce travail préliminaire, le seuillage, étape où les pores sont différenciés, a été réalisé de manière manuelle, une méthode de seuillage automatique a été développée pour valoriser la méthode.

#### Traitement automatisé

Ce travail a été effectué avec la collaboration de Yannick Berthoumieu et Marc Donias (IMS, département LAPS). La segmentation [5] de l'image consiste à discriminer les pores et le solide ; elle est basée sur l'analyse des niveaux de gris. Le travail porte sur la différenciation entre des niveaux de gris dégradés entre les taches sombres représentant les pores et les niveaux de gris plus élevés représentant le solide. Dans ce paragraphe est exposé une méthode permettant de seuiller l'image de manière automatique, de manière à éliminer les erreurs humaines que l'on peut rencontrer dans le travail préliminaire. Le traitement d'image est développé en langage C et sous Matlab.

Le Si poreux est toujours considéré comme un solide présentant des pores cylindriques verticaux de différents diamètres comme présentés figure 9.

Tout d'abord un filtre médian 3\*3 est appliqué aux images pour limiter l'influence du bruit ; les niveaux de gris sont lissés par un filtre passe-bas Gaussien et un filtre De Riche. La dynamique est ensuite étalée de 0 à 255 niveaux de gris, les images étant codées sur 8 bits. La segmentation est basée sur une méthode de croissance par région [6]. Le travail s'effectue sur les images en négatif (Fig. 19), les pores sont les taches claires sur un fond sombre représentant le solide. La méthode consiste en une détection des maxima locaux avec un seuil fixé très haut. Des itérations sont effectuées, selon le niveau de gris, sur les pixels voisins des maxima, et forment des agrégats. Les itérations se poursuivent jusqu'à ce qu'un agrégat doive fusionner avec un agrégat voisin. Et ainsi jusqu'à obtenir une trame d'agrégats de pixels. Ces agrégats sont sélectionnés selon la valeur médiane des maxima locaux. Les maxima en deçà de la médiane étant éliminés car considérés comme non représentatifs, et les maxima supérieurs sont comptabilisés comme des pores.

Les agrégats sont étiquetés en vecteurs comportant le diamètre poreux, initialement en pixels, puis en nanomètres connaissant l'échelle des images. Les pores sont ainsi comptabilisés selon leur diamètre pour représenter la distribution de taille de pore. Les figures 20 et 21 représentent respectivement le schéma block de la méthode, et l'étape de seuillage automatique. Figure 22 est représentée à la DTP de SP1 et SP2.

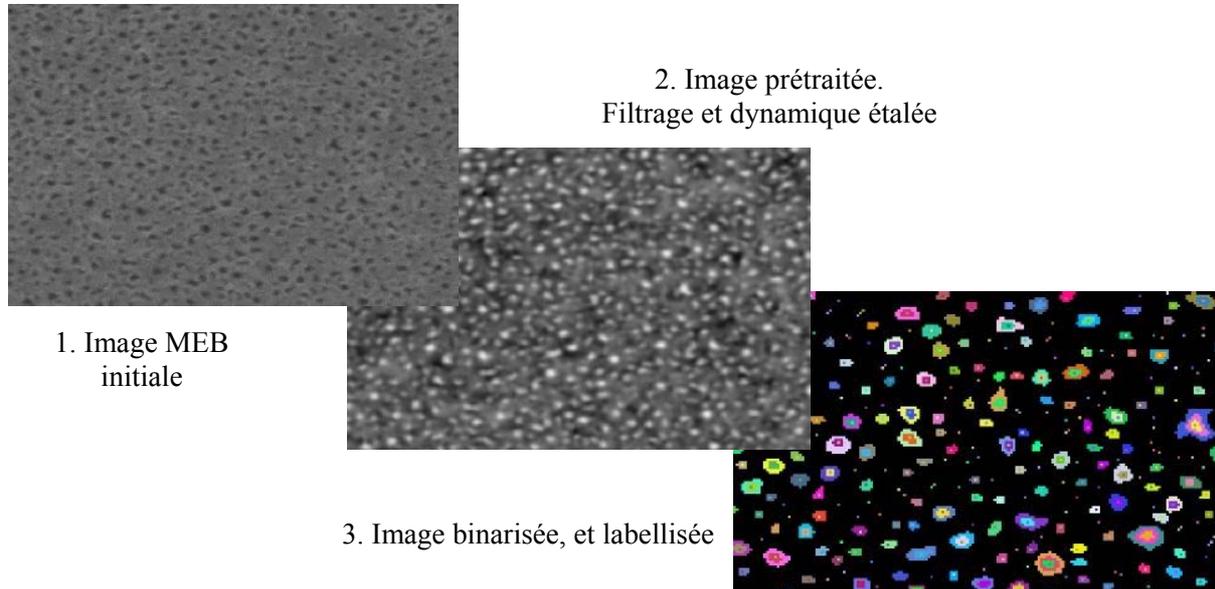


Figure 19. Image MEB à différentes étapes du traitement.

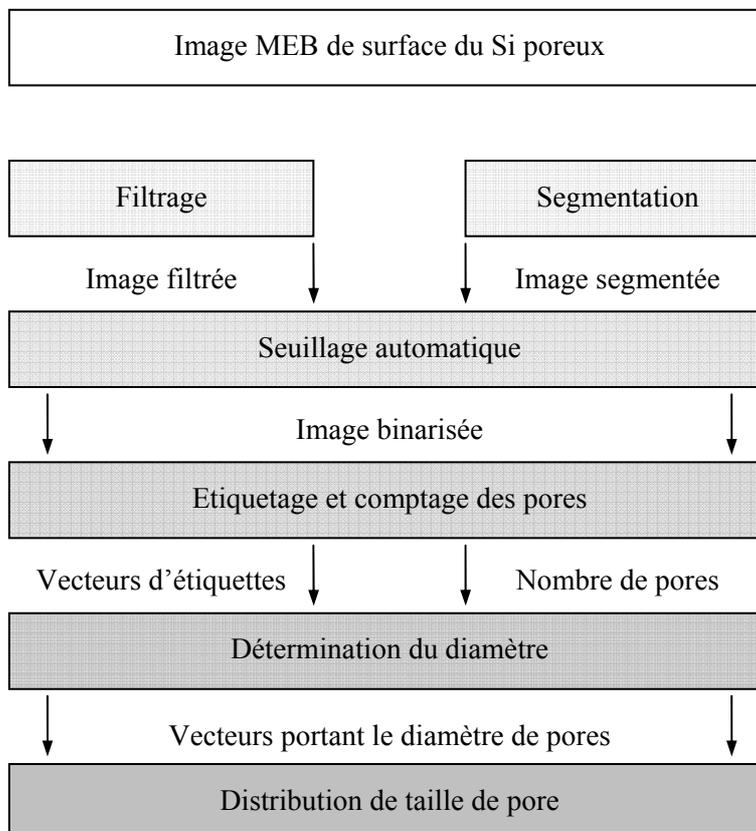


Figure 20. Schéma-block du traitement d'images.

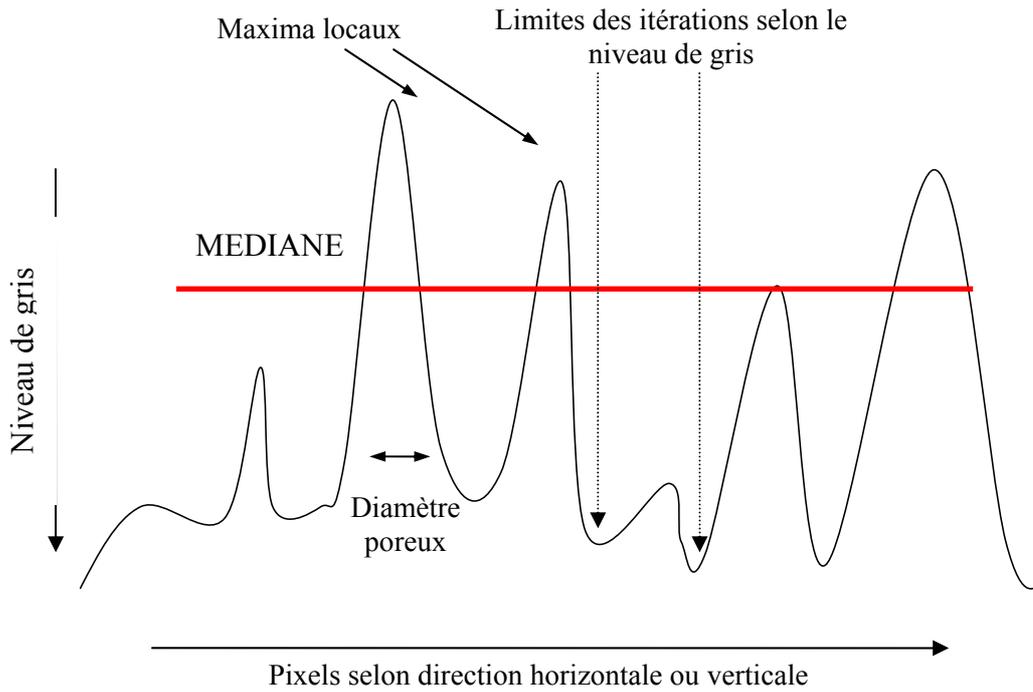


Figure 21. Seuillage automatique.

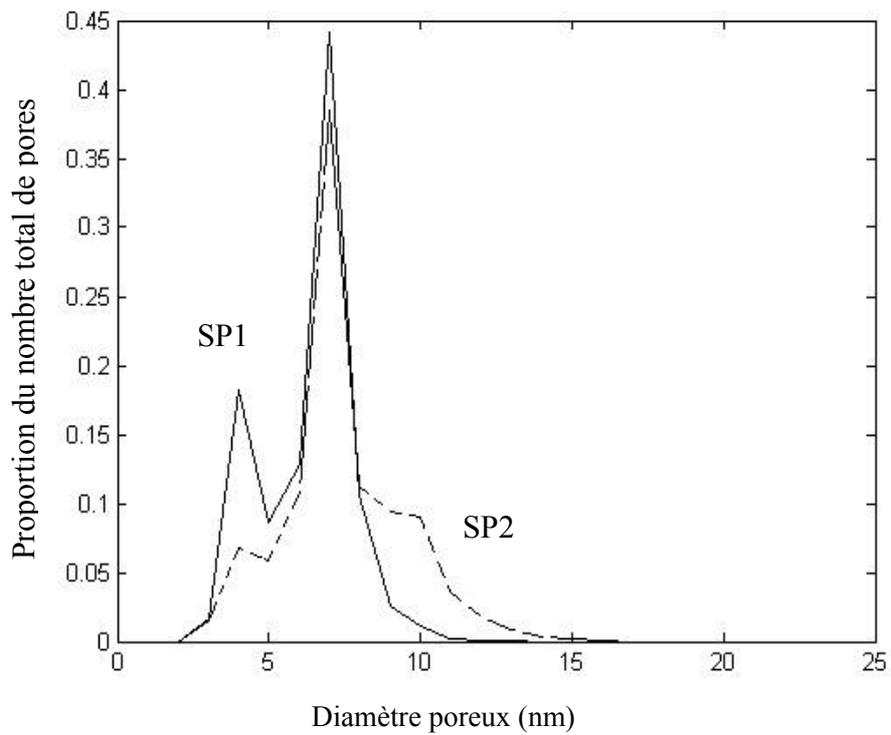


Figure 22. DTP de SP1 et SP2 selon le second traitement d'images.

## 2.4. Application à l'estimation de la porosité et de la surface spécifique

Sur l'hypothèse d'un solide aux pores cylindriques verticaux, les données de la DTP obtenues par traitement d'images ont été utilisées pour estimer la porosité et la surface spécifique des couches de Si poreux.

### Porosité

Suivant la représentation de la structure poreuse décrite figure 16, considérons la surface S délimitée par une fenêtre image. La valeur de S est connue d'après l'échelle des images. Le traitement d'images a permis de déterminer le nombre de pores  $n_i$  ayant un diamètre de catégorie  $D_i$  dans une surface S. Le nombre total de pores dans une surface S étant la somme des pores de catégories  $n_1$  à  $n_n$ . La densité de pores par unité de surface des pores de catégories est notée  $N_i$ . La porosité de la structure poreuse peut s'exprimer selon la relation (7) où  $h$  représente l'épaisseur de la couche poreuse ; puis être réduite à l'expression (9).

$$P = \frac{V_p}{V_s} = \frac{n_1 \left(\frac{D_1}{2}\right)^2 \pi h + \dots + n_n \left(\frac{D_n}{2}\right)^2 \pi h}{Sh} \quad (7)$$

$$P = \frac{\pi}{4} \left[ \frac{n_1 D_1^2}{S} + \dots + \frac{n_n D_n^2}{S} \right] \quad (8)$$

$$P = \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^n N_i D_i^2 \quad (9)$$

### Surface spécifique

D'après la même hypothèse sur la structure poreuse, la surface spécifique peut être exprimée en exprimant la surface de la structure poreuse  $S_p$  en prenant comme approximation qu'elle est uniquement donnée par la surface totale des parois des cylindres. La masse de la structure poreuse  $M_p$  est exprimée par le produit de la masse volumique du silicium du volume de solide non poreux. (10)

$$A_s = \frac{S_p}{M_p} = \frac{n_1 D_1 \pi h + \dots + n_n D_n \pi h}{\mu S h (1 - P)} \quad (10)$$

En remplaçant P par son équivalent selon (9), on obtient (11) réduite à (12), où  $\mu$  représente la masse volumique du solide non poreux :

$$A_s = \frac{\pi \sum_{i=1}^n N_i D_i}{\mu \left( 1 - \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^n N_i D_i^2 \right)} \quad (11)$$

$$A_s = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i}{\mu \left( \frac{1}{\pi} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n N_i D_i^2 \right)} \quad (12)$$

Les surfaces spécifiques, porosités et diamètres poreux moyens calculés d'après le traitement d'image sont récapitulés dans le tableau 1 et confrontés aux valeurs obtenues avec les méthodes gravimétriques et de sorption.

### Fraction volumique d'oxyde

Nous avons évalué la fraction volumique  $F_{ox}$  d'oxyde à partir de la méthode traitement d'images décrites au chapitre III. Au contact de l'air, il se forme une couche d'oxyde  $SiO_2$  à la surface du silicium.

Les couches SP1 et SP2 ayant la même porosité, SP1 qui présente la plus grande surface spécifique doit normalement présenter une fraction volumique de  $SiO_2$  supérieure à SP2. Nous avons utilisé la méthode traitement d'images présentée au chapitre III pour quantifier cette fraction volumique.

La couche d'oxyde à la surface d'un pore est représentée figure 23. Nous faisons l'approximation qui consiste à considérer que le diamètre poreux n'est pas modifié par la couche d'oxyde et que cette dernière se développe uniquement dans le Si. Nous obtenons une couche d'oxyde circulaire concentrique au pore, et de diamètre  $D^*$ , fonction du diamètre  $D$  du pore et de l'épaisseur d'oxyde  $r$ , tel que (13).

$$D^* = D + 2r \quad (13)$$

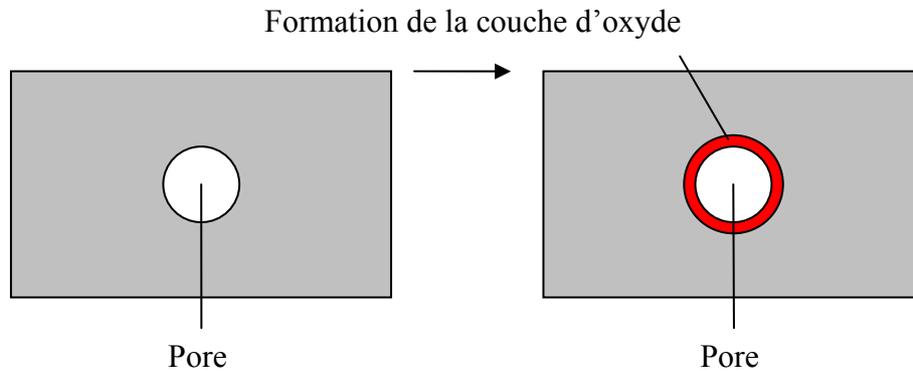


Figure 23. Représentation de la couche d'oxyde autour d'un pore.

Selon la représentation figure 23 et l'hypothèse sur la structure du solide figure 16, la fraction volumique d'oxyde peut s'écrire tel que (14) :

$$F_{ox} = \frac{V_{ox}}{V_S} = \frac{\left[ n_1 \left( \frac{D_1}{2} + r \right)^2 \pi h - n_1 \left( \frac{D_1}{2} \right)^2 \pi h \right] + \dots + \left[ n_n \left( \frac{D_n}{2} + r \right)^2 \pi h - n_n \left( \frac{D_n}{2} \right)^2 \pi h \right]}{Sh} \quad (14)$$

avec  $V_{ox}$  le volume d'oxyde,  $V_S$  la volume du solide, les paramètres  $n_1$ ,  $n_n$ ,  $D_1$ ,  $D_n$ ,  $h$  et  $S$  définis précédemment. L'équation (14) réduite devient :

$$F_{ox} = \pi N_1 \left[ \frac{D_1^2}{4} + D_1 r + r^2 - \frac{D_1^2}{4} \right] + \dots + \pi N_n \left[ \frac{D_n^2}{4} + D_n r + r^2 - \frac{D_n^2}{4} \right] \quad (15)$$

$$F_{ox} = \pi \sum_{i=1}^n N_i (D_i r + r^2) \quad (16)$$

En prenant arbitrairement, à titre d'exemple, une épaisseur d'oxyde de 1 nm, on obtient respectivement des fractions volumiques de 0.42 et 0.3 pour SP1 et SP2.

## 2.5. Bilan des résultats issus de mesures et théories de sorption - Discussion

		SP1	SP2
Diamètre poreux moyen (nm)	BET	4.2	7.2
	BJH	4.3	5.5
	TI	5.6	7.5
Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	BET	330	223
	TI	343	217
Porosité	Gravimétrie	0.45	0.45
	TI	0.55	0.48
Fraction volumique d'oxyde	TI	0.42	0.3

Tableau 5. Récapitulatif des résultats de caractérisation de la morphologie des couches SP1 et SP2 avec mesures et théories de sorption, traitement d'image (TI)

Le diamètre poreux déterminé avec le traitement d'image (TI) est proche de celui déterminé avec la théorie BJH adsorption, considérée dans ce cas comme le plus représentatif parmi les valeurs déterminées par les théories de sorption.

Le principal avantage du traitement d'images est qu'il s'agit d'une mesure directe, les résultats ne sont pas tributaires de modèles mathématiques ; contrairement aux théories de sorption où la forme des courbes où la forme des courbes n'est pas en mesure de donner une information complète comme pics secondaires présents sur les courbes données par TI.

TI permet, en plus de la distribution de taille de pore, permet de calculer la densité de pore par unités de surface, puis d'estimer la surface spécifique et de manière moins satisfaisante la porosité. TI permettrait également de calculer la fraction volumique d'oxyde du Si poreux. Ce dernier résultat n'a cependant pas pu être comparé avec une autre méthode d'analyse.

Contrairement aux équipements nécessaires aux mesures de sorption, le MEB est un outil courant en microélectronique. La méthode permet aisément de caractériser globalement les couches de Si poreux ; tout en rappelant l'hypothèse de base associant la structure poreuse à un solide avec des pores cylindriques verticaux. TI présente d'autre part l'avantage de ne reposer sur aucune hypothèse sur la taille des pores contrairement aux techniques utilisées pour estimer la DTP. La théorie de sorption BJH par exemple, exploite les données de sorption dans la zone de condensation capillaire, ce phénomène n'apparaissant que dans le cas de matériaux mésoporeux (taille de pore de 2 à 50 nm).

Cependant dans ce cas, les valeurs de diamètre annoncées sont proches de l'incertitude de lecture donnée liée à la résolution de l'image. En effet, un pixel équivaut à 0.8 nm ce qui n'est pas négligeable devant les valeurs 5.6 et 7.5 nm.

Estimons les incertitudes d'après la seule erreur de lecture sur le diamètre poreux. L'estimation de l'incertitude de mesure d'une grandeur  $u_{c(f(x))}$  donnée par une fonction  $f(x)$ , basée sur la mesure d'une grandeur  $x$  s'exprime tel que (17) :

$$u_{c(f(x))} = \sqrt{\left(\frac{\partial f(x)}{\partial x}\right)^2 (u_{l(x)})^2} \quad (17)$$

avec  $u_{l(x)}$  incertitude de lecture sur  $x$ .

Exprimons tout d'abord la dérivée partielle de la porosité, aire spécifique et fraction volumique par rapport au diamètre poreux :

Porosité :

$$P = \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^n N_i D_i^2 \quad (9)$$

$$\frac{\partial P}{\partial D_i} = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^n N_i D_i \quad (18)$$

Surface Spécifique :

$$A_s = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i}{\mu \left( \frac{1}{\pi} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n N_i D_i^2 \right)} \quad (12)$$

L'expression de  $A_s$  est une fonction de type  $u/v$ , dont la dérivée s'écrit  $(u'v - uv')/v^2$ ,  $u$  et  $v$  étant exprimées par (19) et (20) :

$$u = \sum_{i=1}^n N_i D_i \quad (19)$$

$$\text{et } v = \mu \left( \frac{1}{\pi} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n N_i D_i^2 \right) \quad (20)$$

$$u' = \sum_{i=1}^n N_i \quad (21)$$

$$v' = -\frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n N_i D_i \quad (22)$$

$$\frac{\partial A_s}{\partial D_i} = -\frac{2 \sum_{i=1}^n N_i}{\mu \sum_{i=1}^n N_i D_i} \quad (23)$$

Fraction volumique d'oxyde :

$$F_{ox} = \pi \sum_{i=1}^n N_i (D_i r + r^2) \quad (24)$$

$$\frac{\partial F_{ox}}{\partial D_i} = \pi \sum_{i=1}^n N_i (r + r^2) \quad (25)$$

L'incertitude sur  $D_i$  est liée à la dimension  $x$  représentée par un pixel, elle est telle que (26) :

$$u_{l(D_i)} = \frac{x}{\sqrt{3}} \quad (26)$$

Les incertitudes  $u_c(P)$  et  $u_c(A_s)$  et  $u_c(F_{ox})$  s'expriment alors (27), (28), (29) :

$$u_{c(P)} = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial D_i}\right)^2 (u_{l(D_i)})^2} = \sqrt{\left(\frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^n N_i D_i\right)^2 \left(\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (27)$$

$$u_{c(A_s)} = \sqrt{\left(\frac{\partial A_s}{\partial D_i}\right)^2 (u_{l(D_i)})^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i}{\mu \left(\frac{1}{\pi} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n N_i D_i^2\right)}\right)^2 \left(\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (28)$$

$$u_{c(F_{ox})} = \sqrt{\left(\frac{\partial F_{ox}}{\partial D_i}\right)^2 (u_{l(D_i)})^2} = \sqrt{\left(\pi \sum_{i=1}^n N_i (r + r^2)\right)^2 \left(\frac{x}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (29)$$

	SP1	SP2
$u_{l(D_i)}$ (nm)	0.24	
$u_{c(P)}$ (%)	4.3	3.2
$u_{c(A_s)}$ (m <sup>2</sup> /g)	47	21
$u_{c(F_{ox})}$ (%)	1.5	1

Tableau 6. Incertitude sur la porosité et la surface spécifique d'après le traitement d'image.

Les incertitudes de mesures sont moins larges avec SP2 qu'avec SP1. Ceci est lié au fait que le diamètre moyen de SP2 est supérieur à celui de SP1. L'erreur de lecture sur le diamètre, ce sur quoi sont basés les calculs, sera donc moins conséquente sur la largeur des incertitudes.

Ceci est manifeste sur l'évaluation de la porosité par le traitement de d'images. En considérant un facteur d'élargissement 2 (valeur habituelle dans l'estimation d'incertitudes), pour SP1 on obtient une porosité de  $55 \pm 8.6$  %, ce qui n'englobe pas la valeur référence donnée par la mesure gravimétrique. Pour SP2, on obtient  $48 \pm 6.4$ , dans ce cas la valeur référence est comprise dans l'intervalle d'incertitudes. Cela constitue une limite de validité sur l'application.

Pour les deux SP, l'estimation de la surface spécifique par TI donne une valeur proche de la valeur calculée par BET.

La fraction volumique doit être estimée selon une autre méthode pour pouvoir être confrontée.

### 3. Conclusion

La morphologie du Si poreux est un paramètre fondamental de tout système utilisant ce matériau. Une connaissance précise de la porosité, de la taille des pores, et de la surface spécifique est donc nécessaire. Ce chapitre est consacré à la caractérisation de deux couches de Si poreux utilisées pour réaliser des capteurs d'humidité. Ces deux couches ont été réalisées avec deux densités d'anodisation différentes pour obtenir une même porosité de 45 %, les deux couches différant par l'organisation de leur structure poreuse.

Nous avons présenté les mécanismes de sorption de gaz sur un solide car ces phénomènes sont à la base du fonctionnement de notre capteur. Ce phénomène physique est exploité pour caractériser la morphologie des matériaux poreux ; ainsi les mesures de sorption d'azote par les couches SP1 et SP2 ont permis de déterminer leur surface spécifique et leur diamètre poreux par les théories BET et BJH.

SP1 et SP2 présentent respectivement des surfaces spécifiques de 330 m<sup>2</sup>/g et 223 m<sup>2</sup>/g. Les diamètres calculés par la méthode BJH selon les courbes de sorption sont de 4.3 nm et 5.5 nm. Nous avons montré que dans ce cas cette méthode est considérée comme la plus représentative parmi les différentes méthodes d'évaluation basée sur la sorption.

Bien qu'ayant caractérisé la sorption de diazote par le Si poreux et mis en évidence la nature mésoporeuse des solides, de par les isothermes de type IV présentées ; nous avons également mesuré les isothermes de sorption des couples eau/SP1 et eau/SP2 car les isothermes sont spécifiques à chaque couple gaz/solide étudié.

Les isothermes mesurées avec l'humidité sont de type V, caractérisée par une faible adsorption pour les taux d'HR compris entre 0 et 40 %. La forme de la courbe montre que la variation de quantité de gaz sorbée ne varie pas linéairement avec HR, ce qui entraînera probablement une réponse non linéaire des capteurs. Ceci devra être pris en compte dans la conception ou le traitement de la réponse du capteur. Autre handicap à la performance d'un capteur : la courbe présente un hystérésis entre la sorption et la désorption ; il apparaît que SP1 présente un cycle d'hystérésis plus large, ce qui peut être explicité par le diamètre poreux moyen plus étroit de SP1 qui favorise la condensation capillaire. De ce point de vue SP2 serait donc avantageux.

Une nouvelle méthode de caractérisation morphologique de Si poreux est présentée. Elle est basée sur l'analyse de traitement d'images de surface du matériau. L'hypothèse de départ est que la surface est une représentation du volume de la structure.

Dans un premier temps, à partir d'une image MEB, un algorithme analysant les niveaux de gris permet de différencier les pores du solide. Connaissant l'échelle de l'image, nous avons répertorié et déterminé la taille des pores pour tracer la distribution de taille de pores. La comparaison avec les méthodes de sorption valident la méthode traitement d'images.

Cette méthode a ensuite été développée pour estimer la surface spécifique et la porosité à partir de la distribution de taille de pores. Le calcul d'incertitudes montre la limite de ce modèle, lorsque les valeurs de diamètre approchent la résolution de l'image. Nous avons également estimé la fraction volumique, ce résultat doit être confronté à une autre méthode d'investigation.

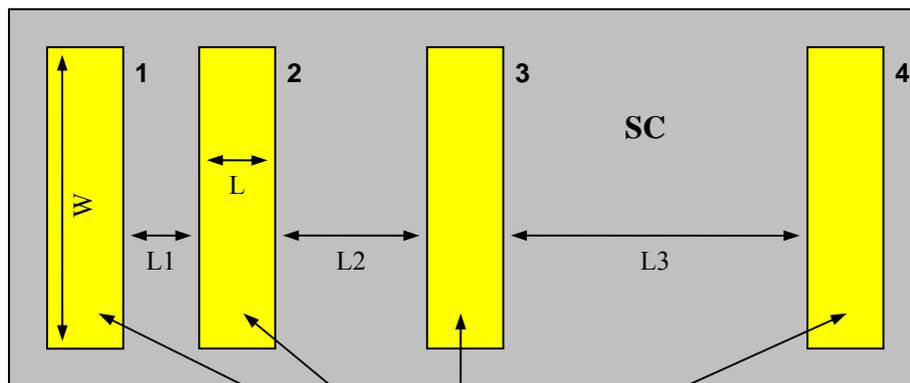
L'étude du capteur à proprement parler est présentée dans le chapitre suivant mettant en évidence le rôle de la morphologie du Si poreux sur la réponse des systèmes.

## CHAPITRE IV - MESURES ELECTRIQUES - TESTS EN HUMIDITE

Le principe des capteurs repose sur la mesure de l'impédance électrique des couches de Si poreux ; la sorption d'humidité par le solide poreux entraîne en effet une modification de son impédance. Deux types de capteurs ont été élaborés basés sur les couches de SP1 et SP2. Nous avons déposé des motifs TLM (Transmission Line Method) (c.f. 1.) pour mesurer la résistance carré de SP1 et SP2 exposée à des variations d'humidité relative. Plusieurs travaux ont déjà été présentés [1] concernant la pertinence de ce dispositif. Nous avons effectué des mesures en statique et en dynamique pour mettre en évidence l'influence de la nanostructure du Si poreux sur les caractéristiques d'un capteur. Nous avons ensuite procédé à des caractérisations courant tension (I-V) afin de mieux comprendre le transport électrique dans la structure solide poreux - solide non poreux. Enfin et suivant la problématique du capteur d'humidité encapsulé, les résultats obtenus avec un procédé technologique d'encapsulation de capteurs en Si poreux sont présentés

### 1. Présentation du test TLM

TLM est habituellement utilisé pour la caractérisation électrique de semiconducteurs (SC) dans le cas de contacts ohmiques entre le SC et la couche métallique déposée pour assurer le contact. Le dispositif consiste en un alignement de motifs métalliques rectangulaires identiques, disposés à différents intervalles de distance à la surface du SC (Fig. 1). SP1 et SP2 montés sur les cartes PCB utilisées pour les tests sont visibles figure 2.



Barrettes métalliques de contact

Figure 1. Motif de test TLM.

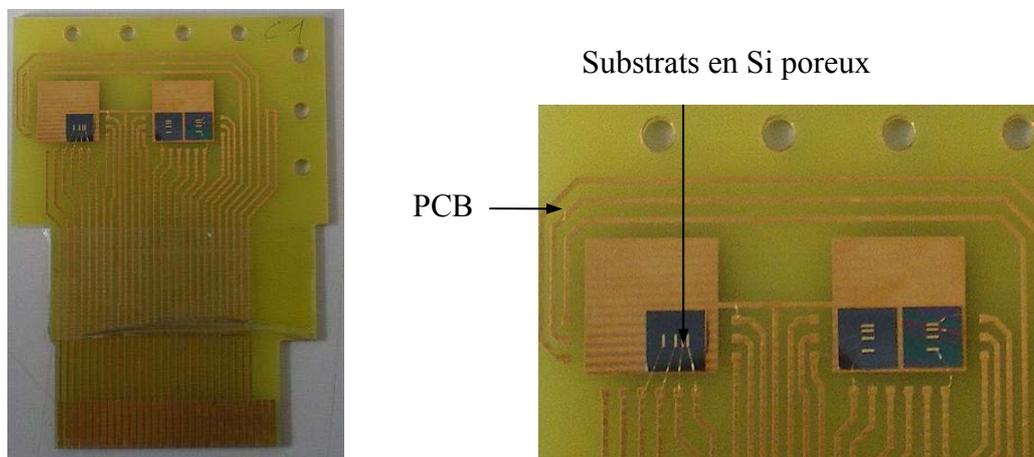


Figure 2. Dispositifs TLM montés sur PCB.

TLM permet de déterminer la résistance par carré  $R_{SH}$  du SC et la résistance de contact  $R_C$  entre le métal déposé et le SC. Le test consiste en une mesure de l'impédance entre 2 contacts et ce pour toutes les paires de contact possibles. Le motif TLM exposé figure 1 comporte 6 motifs, il offre 6 paires de contacts distinctes : 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4. La résistance est alors exprimée comme une fonction affine de la résistance à partir des couples résistance/distance de valeurs obtenues (1) (Fig. 3). La résistance carré est liée à la courbe de la pente obtenue, et à la résistivité  $\rho$  du SC via l'épaisseur de la couche  $e_{SC}$  (2).

$$R(l) = 2R_C + R_{SH} \frac{l}{W} \quad (1)$$

$$R_{SH} = W \frac{\Delta R(l)}{\Delta l} = \frac{\rho}{e_{SC}} \quad (2)$$

La résistance de contact est  $2R_C$

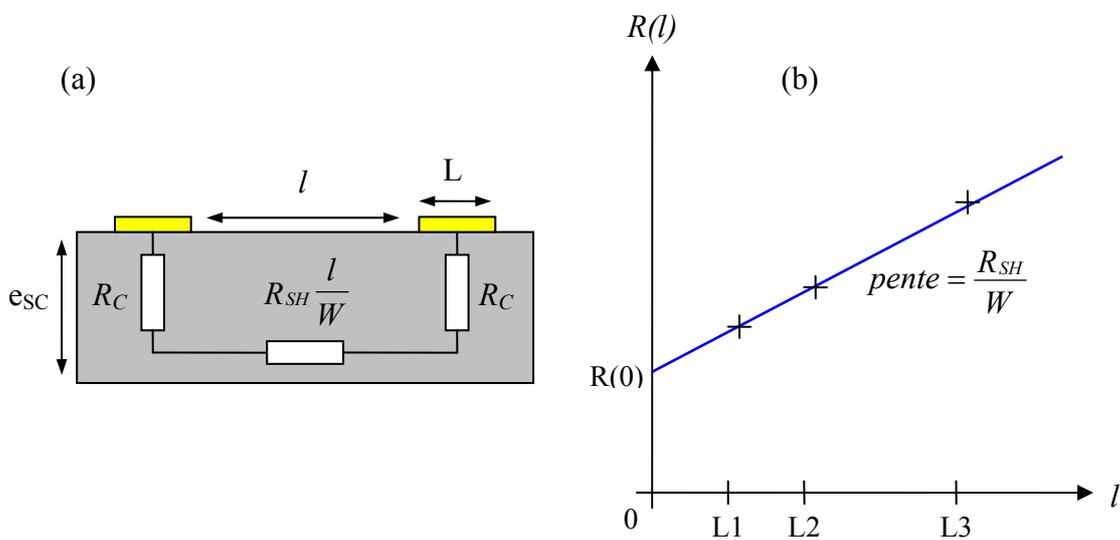


Figure 3. TLM : (a) Circuit équivalent, (b) représentation de  $R(l)$  en fonction de  $l$ .

La configuration TLM en motifs circulaire et les résultats de caractérisation de la résistivité d'un polymère [2] sont représentés figure 4.

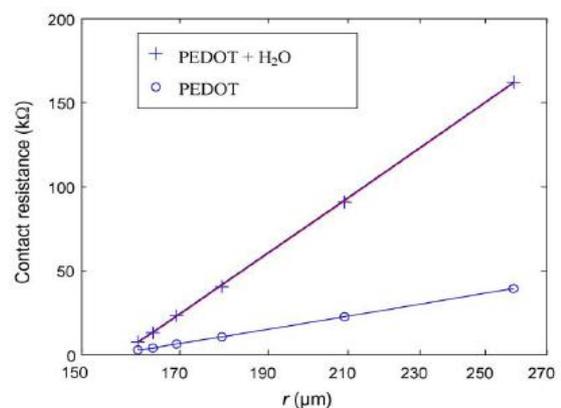
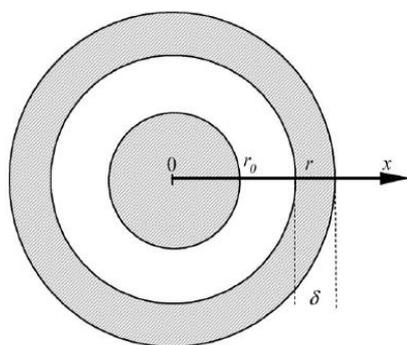


Figure 4. (a) Dessin du dispositif TLM circulaire (b) résistance de la couche de polymère en fonction du rayon : distance  $r-r_0$ .

## 2. Test en humidité

L'étude des capteurs consiste à mesurer la résistance des couches SP1 et SP2 exposées à des variations d'humidité relative. Pour ce faire, des carrés de 5 mm de côté découpés dans les substrats rendus poreux, et comportant les motifs TLM, ont été découpés et assemblés sur des cartes de type PCB (Fig. 2). Les cartes sont ensuite placées dans le dispositif de contrôle de l'humidité présenté dans le paragraphe ci-après.

### 2.1. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé le VGI MEMS de Surface Measurement Systems, développé pour les tests de stiction, de vieillissement, et systèmes basés sur les phénomènes de sorption comme les capteurs. Le dispositif permet de contrôler le taux d'humidité relative entre 0.5% et 95 %, sous condition de la pureté du flux d'azote utilisé pour alimenter le dispositif. Il est également régulé en température. D'expérience l'appareil présente une précision de 1% RH et l'avantage de transiter très rapidement entre 2 niveaux d'HR. Son principe de fonctionnement est basé sur le mélange entre un flux d'azote sec et un flux d'azote saturé en humidité. Le dosage entre les deux flux conduit au taux d'HR désiré.

Le dispositif comporte une cellule de test avec une chambre d'environ 40 cm<sup>3</sup> (Fig. 5) où l'atmosphère est contrôlée. La carte PCB comprenant les puces à tester est disposée dans la chambre, son extrémité demeure à l'extérieur pour réaliser la connexion avec l'appareil de mesure de l'impédance.

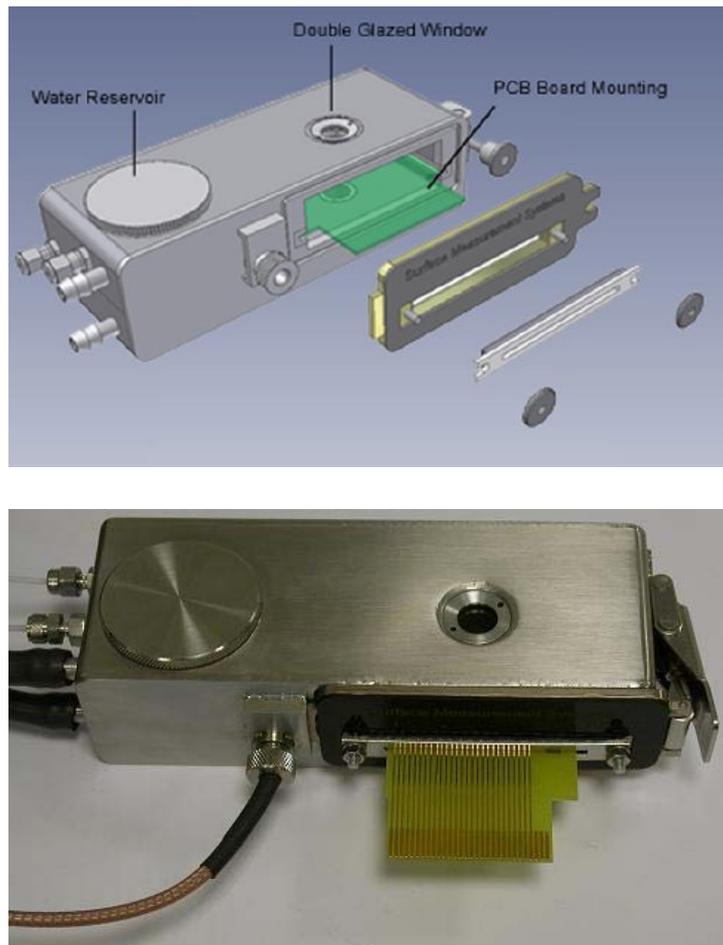


Figure 5. Dispositif de control du taux d'humidité et PCB.

## 2.2. Mesures statiques

Les dispositifs TLM présentés figure 2 permettent de déterminer 5 couples de valeur résistance-distance inter contacts. Les mesures ont été réalisées avec l'analyseur d'impédance 4284 A en appliquant une tension d'amplitude 1V et à 1 kHz. L'appareil affiche le module et la phase du rapport complexe tension appliquée / courant mesuré. Entre 5 et 80 % d'HR l'impédance complexe des couches SP1 et SP2 a été mesurée pour chaque distance inter contact. Les résultats sont récapitulés dans les tableaux 1 et 2 et représentés figure 6 et 7. Les 2 couches présentent des impédances réelles, les couches peuvent donc être assimilées à des résistances.

Distance	0.2 mm		0.4 mm		0.8 mm		1.4 mm		1.8 mm	
	Z (kΩ)	θ (°)	Z (kΩ)	θ (°)						
5	8.12	-0.057	12.84	-0.12	17.62	-0.139	25.81	-0.275	28.29	-0.28
10	8.1	-0.07	12.78	-0.14	17.53	-0.17	25.58	-0.319	28.03	-0.33
20	8.08	-0.105	12.7	-0.214	17.39	-0.268	25.2	-0.49	27.61	-0.52
30	8.02	-0.17	12.51	-0.33	17.04	-0.44	24.41	-0.78	26.69	-0.84
40	7.98	-0.26	12.35	-0.5	16.73	-0.68	23.71	-1.2	25.85	-1.3
50	7.79	-0.41	11.85	-0.74	15.83	-1.03	21.72	-1.75	23.5	-1.9
60	7.47	-0.65	10.99	-1.1	14.38	-1.54	18.76	-2.46	20.04	-2.7
70	6.76	-1.1	9.41	-1.7	11.76	-2.35	14.4	-3.35	15.12	-3.65
80	4.1	-1.716	5.02	-2.202	5.47	-2.863	6.37	-3.475	6.33	-3.64

Tableau 1. Relevé résistance - distance pour de la couche SP1 de 0 à 80 % d'humidité relative.

Distance	0.2 mm		0.4 mm		0.8 mm		1.4 mm		1.8 mm	
	Z (kΩ)	θ (°)	Z (kΩ)	θ (°)	Z (kΩ)	θ (°)	Z (kΩ)	θ (°)	Z (kΩ)	θ (°)
5	3.12	-0.067	5	-0.14	6.86	-0.192	9.63	-0.31	10.98	-0.356
10	3.11	-0.08	4.98	-0.18	6.83	-0.24	9.55	-0.39	10.88	-0.45
20	3.088	-0.115	4.9	-0.245	6.68	-0.336	9.14	-0.56	10.36	-0.647
30	3.05	-0.14	4.78	-0.28	6.47	-0.39	8.62	-0.65	9.69	-0.75
40	3.03	-0.17	4.69	-0.35	6.27	-0.48	8.09	-0.8	9.01	-0.91
50	2.98	-0.23	4.53	-0.5	5.96	-0.68	7.4	-1.1	8.14	-1.25
60	2.92	-0.47	4.31	-1.03	5.55	-1.43	6.58	-2.12	7.11	-2.37
70	2.76	-1.78	3.88	-3.64	4.77	-5	5.35	-6.12	5.61	-6.76
80	2.75	-1.975	3.87	-3.877	4.72	-5.47	5.36	-6.56	5.58	-7.39

Tableau 2. Relevé résistance - distance pour de la couche SP2 de 0 à 80 % d'humidité relative.

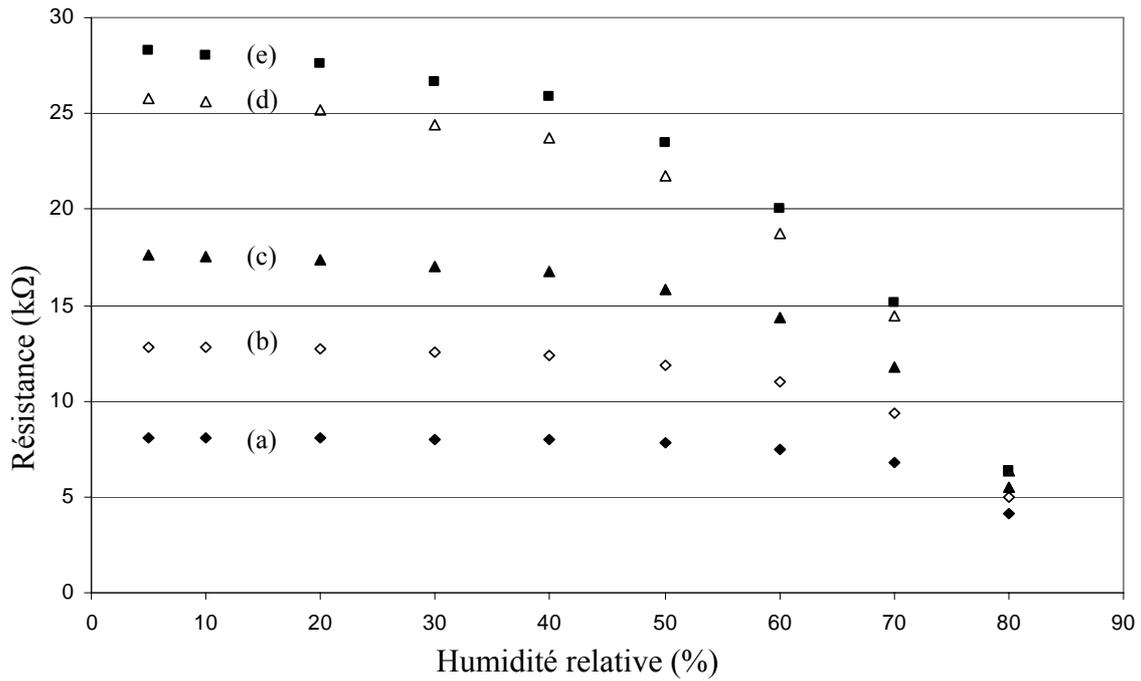


Figure 6. Représentation de la résistance de la couche SP1 en fonction de l'humidité relative, selon les distances inter contacts : 0.2 mm (a), 0.4 mm (b), 0.8 mm (c), 1.4 mm (d), 1.8 mm (e)

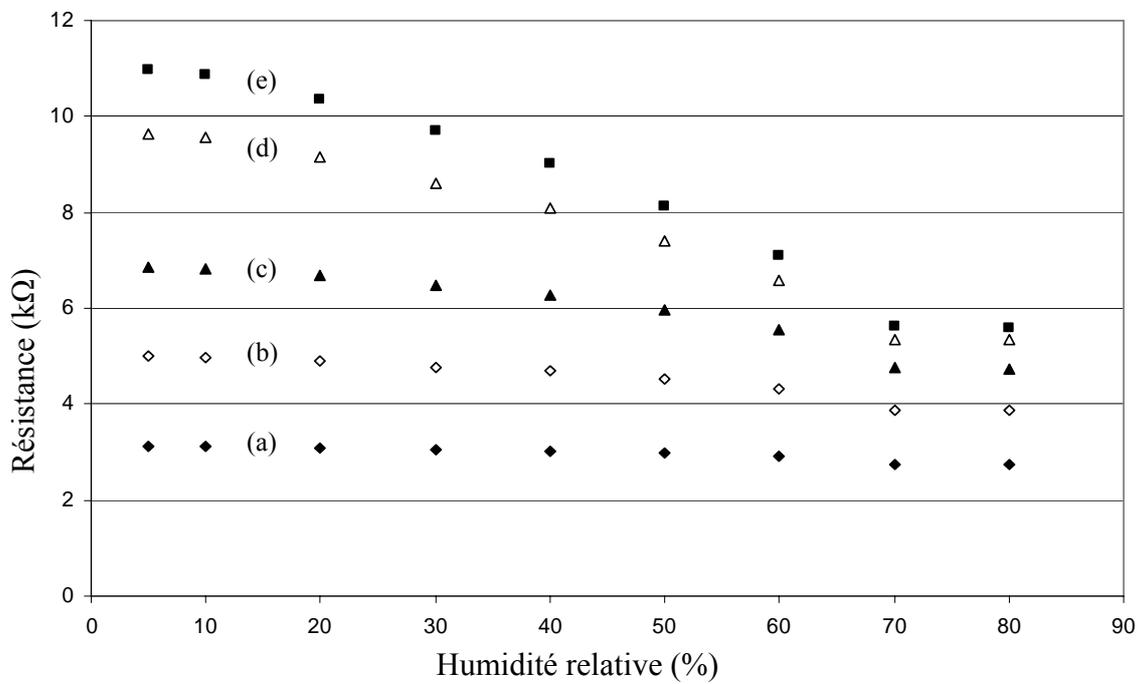


Figure 7. Représentation de la résistance de la couche SP2 en fonction de l'humidité relative, selon les distances inter contacts : 0.2 mm (a), 0.4 mm (b), 0.8 mm (c), 1.4 mm (d), 1.8 mm (e)

Sur la figure 8 sont représentées les résistances mesurées en fonction de la distance inter contacts pour différents taux d'humidité. Les graphiques suivent la représentation d'une fonction affine, droite ne passant par l'origine, et valident l'application du modèle TLM.

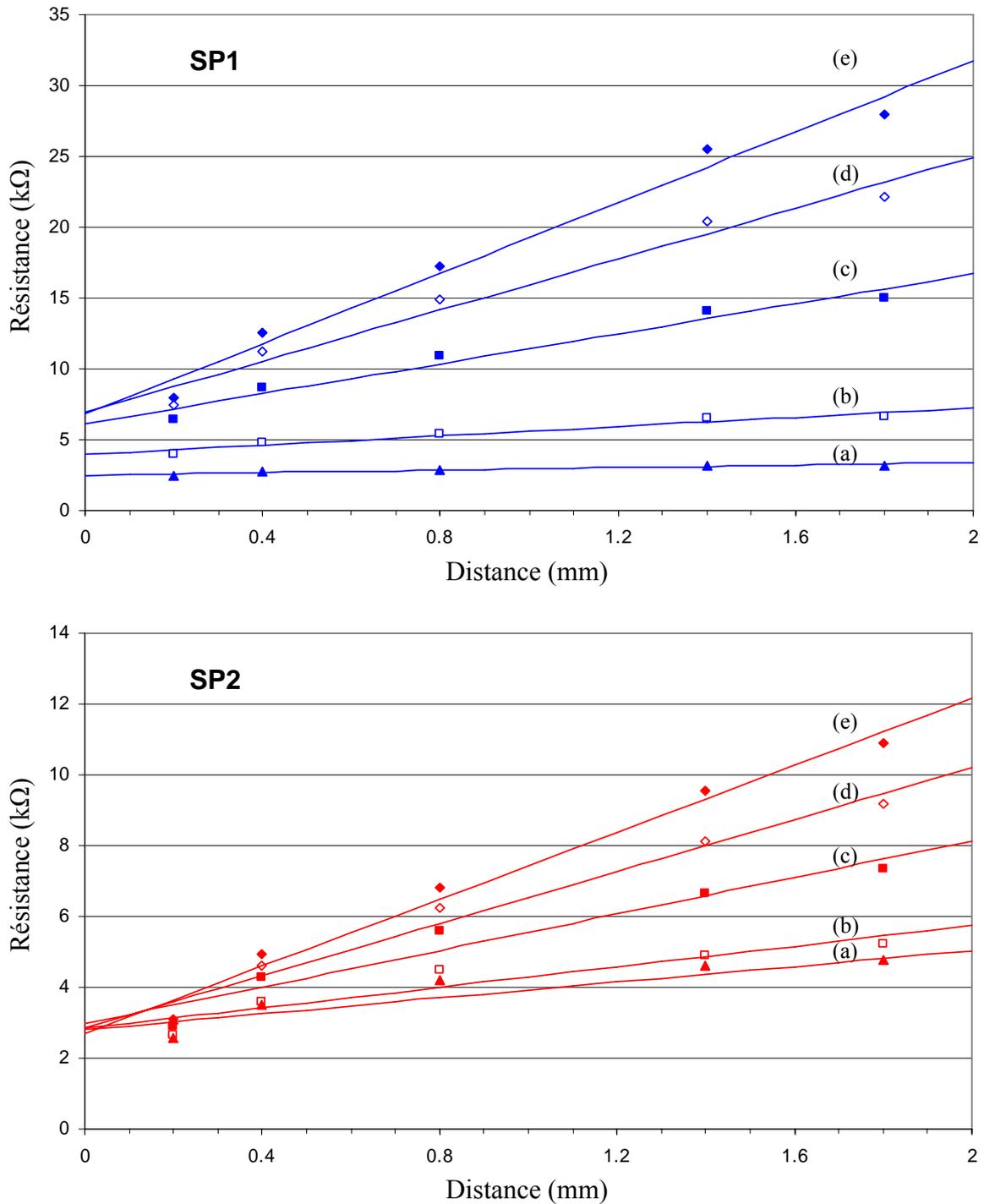


Figure 8. Représentation de la résistance inter contact des couches SP1 et SP2 à 5 % HR (a), 40 % HR (b), 60 % HR (c), 70 % HR (d), 80 % HR (e). Pour chaque valeur de HR, les 5 marqueurs représentent les points expérimentaux, les droites sont obtenues par régression linéaire.

Les tableaux 3 et 4 récapitulent les résistances par carré et  $R_{SH}$  et résistances de contact  $R_C$  des couches SP1 et SP2 calculées selon le modèle électrique TLM, entre 5 % et 80 % HR. Le calcul consiste en une régression linéaire à partir des 5 points expérimentaux

D'après TLM, la pente calculée par régression linéaire équivaut à  $R_{SH}/W$ , avec  $W$  largeur du motif métallique. Dans notre cas,  $W=1\text{mm}$ , le paramètre  $R_{SH}/W$  exprimé en  $\text{k}\Omega.\text{mm}^{-1}$  équivaut algébriquement à  $R_{SH}$  exprimée en  $\text{k}\Omega$ . L'ordonnée à l'origine équivaut à  $2R_C$ .

Les variations de résistance carré et résistance de contact, vis-à-vis de la variation d'humidité sont représentées figure 9.

SP1									
HR (%)	5	10	20	30	40	50	60	70	80
0.2 mm	8.12	8.1	8.08	8.02	7.98	7.79	7.47	6.76	4.1
0.4 mm	12.84	12.78	12.7	12.51	12.35	11.85	10.99	9.41	5.02
0.8 mm	17.62	17.53	17.39	17.04	16.73	15.83	14.38	11.76	5.47
1.4 mm	25.81	25.58	25.2	24.41	23.71	21.72	18.76	14.4	6.37
1.8 mm	28.29	28.03	27.61	26.69	25.85	23.5	20.04	15.12	6.33
$R_{SH}/W=R_{SH}$ ( $\text{k}\Omega$ )	12.53	12.37	12.1	11.55	11.04	9.64	7.64	5	1.33
$2R_C$ ( $\text{k}\Omega$ )	7.01	7.02	7.06	7.11	7.17	7.27	7.3	6.89	4.23
$R_C$ ( $\text{k}\Omega$ )	3.51	3.51	3.53	3.56	3.59	3.64	3.65	3.45	2.12

Tableau 3. Paramètres  $R_{SH}$  et  $R_C$  du capteur SP1 calculés selon le modèle TLM entre 5 et 80 % HR.

SP2									
HR (%)	5	10	20	30	40	50	60	70	80
0.2 mm	3.12	3.11	3.088	3.05	3.03	2.98	2.92	2.76	2.75
0.4 mm	5	4.98	4.9	4.78	4.69	4.53	4.31	3.88	3.87
0.8 mm	6.86	6.83	6.68	6.47	6.27	5.96	5.55	4.77	4.72
1.4 mm	9.63	9.55	9.14	8.62	8.09	7.4	6.58	5.35	5.36
1.8 mm	10.98	10.88	10.36	9.69	9.01	8.14	7.11	5.61	5.58
$R_{SH}/W=R_{SH}$ ( $\text{k}\Omega$ )	4.77	4.71	4.39	3.99	3.56	3.04	2.44	1.62	1.62
$2R_C$ ( $\text{k}\Omega$ )	2.73	2.74	2.8	2.85	2.94	3	3.05	2.98	2.97
$R_C$ ( $\text{k}\Omega$ )	1.37	1.37	1.4	1.43	1.47	1.5	1.53	1.49	1.49

Tableau 4. Paramètres  $R_{SH}$  et  $R_C$  du capteur SP2 calculés selon le modèle TLM entre 5 et 80 % HR.

Le capteur SP1 présente une résistance par carré et une résistance de contact supérieure à SP2. Nous verrons dans le chapitre IV que ceci peut être explicité d'une part par la proportion supérieure d'oxyde de Si dans la couche SP1, et d'autre part par l'effet de confinement plus marqué dans le cas du capteur SP2 du fait de sa nanostructure qui présente des nanocristaux de dimension inférieure.

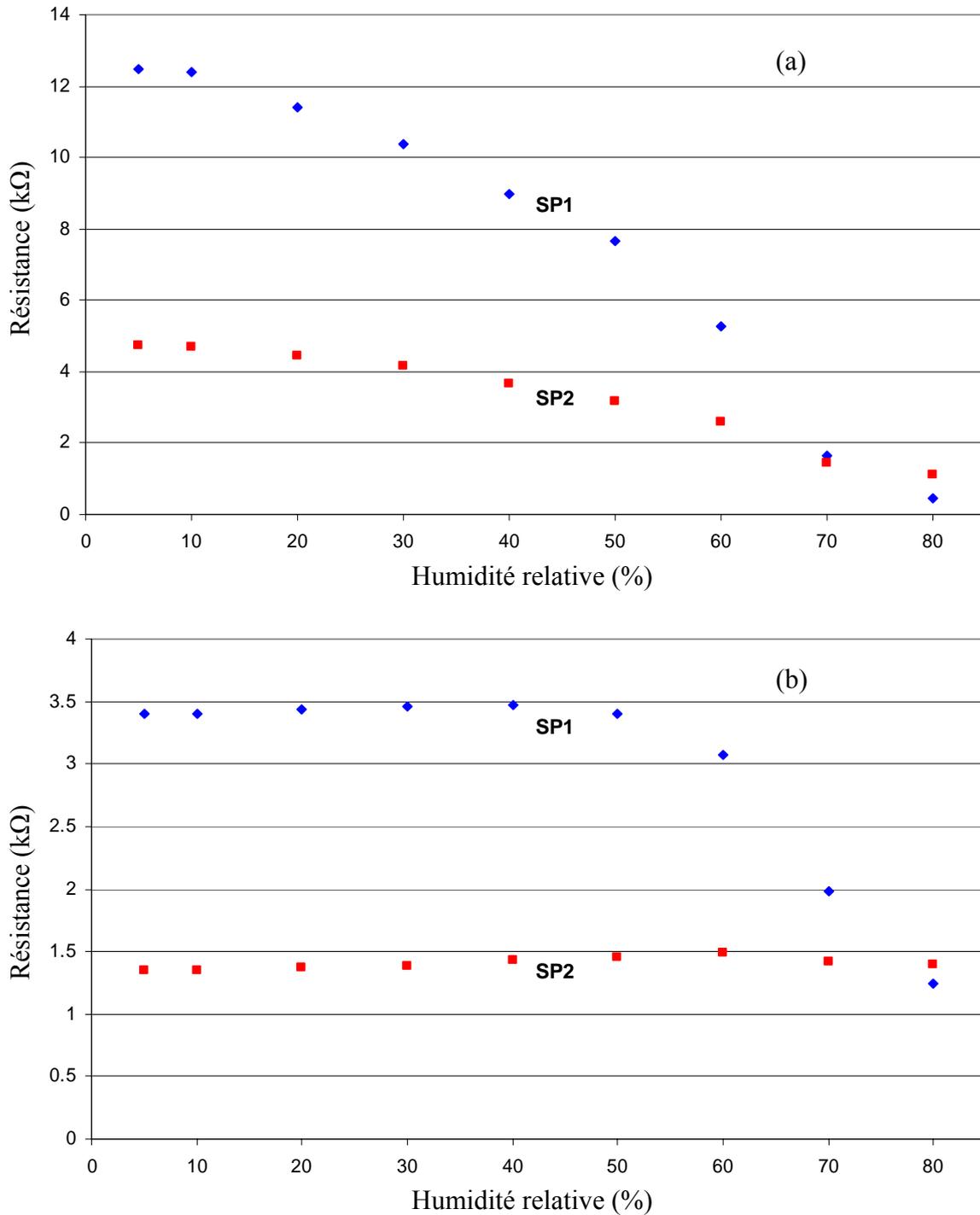


Figure 9. Variation de la résistance carré RSH (a) et de la résistance de contact RC (b) en fonction de la variation du taux d'humidité.

### 2.3. Test TLM sur Si non poreux

Nous avons testé le même dispositif TLM sur un substrat non poreux, le même que celui utilisé pour les couches poreuses. Ceci a pour but de mettre en évidence que le transport électrique se fait bien intégralement dans la couche poreuse de la structure et qu'il n'y pas de court circuit par la zone non poreuse beaucoup plus conductrice, le résultat du test est présenté figure 10.

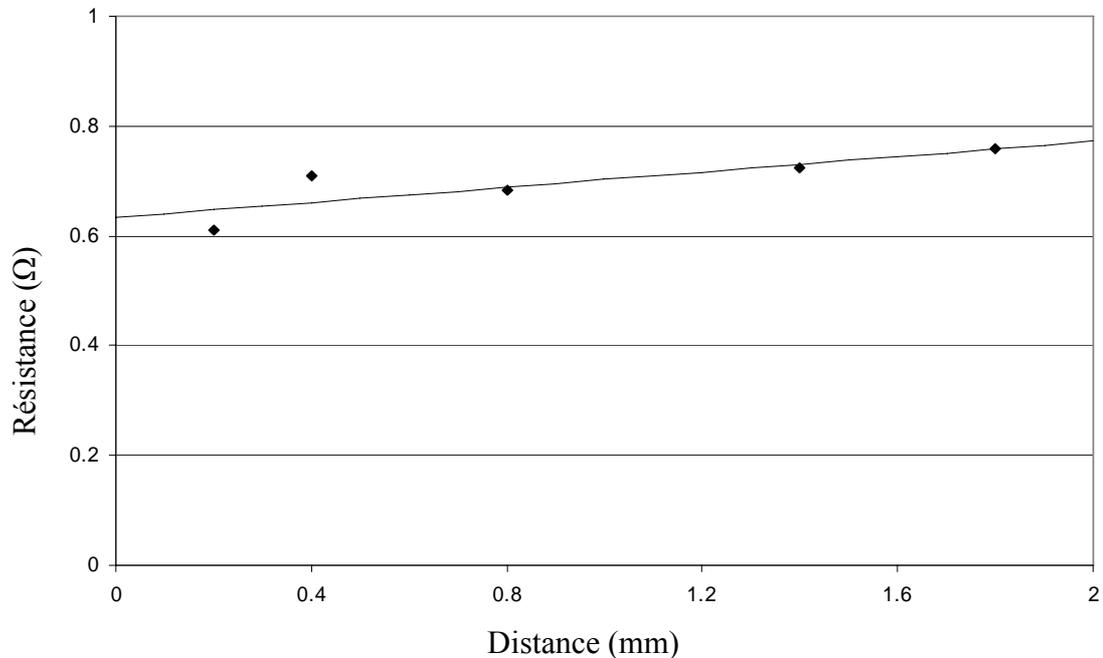


Figure 10. Résultat du test TLM sur substrat non poreux, 5 points expérimentaux, et droite obtenue par régression linéaire.

Le calcul de la pente aboutit à une résistance par carré de 70 mΩ et une résistance de contact de 316 mΩ. Ces valeurs démontrent que le transport électrique dans les résultats précédents a bien lieu dans la couche de Si poreux comme indiqué figure 11. La résistance par carré du Si poreux étant  $10^5$  ou  $10^6$  fois inférieure à la résistance par carré des couches de Si poreux.

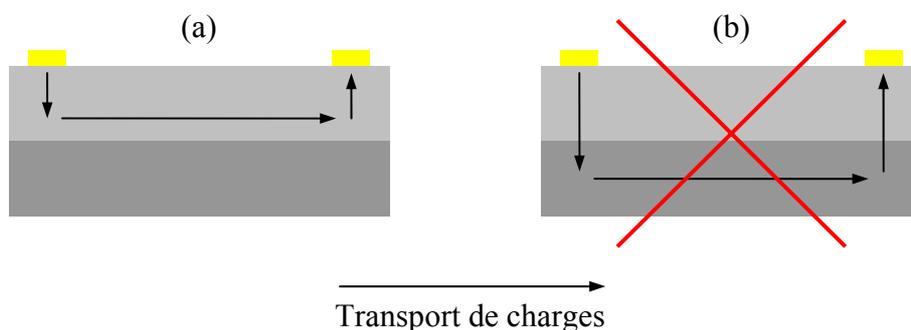


Figure 11. Transport de charges dans les structures poreuses suivant la configuration (a), la configuration (b) étant écartée par les résultats obtenus avec le substrat non poreux.

### 2.4. Hystérésis

Nous avons effectué les mêmes mesures de résistance selon les niveaux d'HR croissants et décroissants. Les mesures de sorption ont montré une hystérésis entre les courbes de sorption et désorption ; ceci doit être considéré du point de vue capteur. En effet cette propriété est néfaste dès lors que l'on souhaite une réponse linéaire et identique quelque soit le cycle de fonctionnement d'un système. Figure 12, il apparait que SP1 présente une hystérésis plus marquée que SP2, ceci peut être expliquée par le fait que SP1 présente des pores plus petits. La condensation capillaire est donc plus marquée que pour SP2, et l'humidité aura moins tendance à désorber lorsque HR diminue.

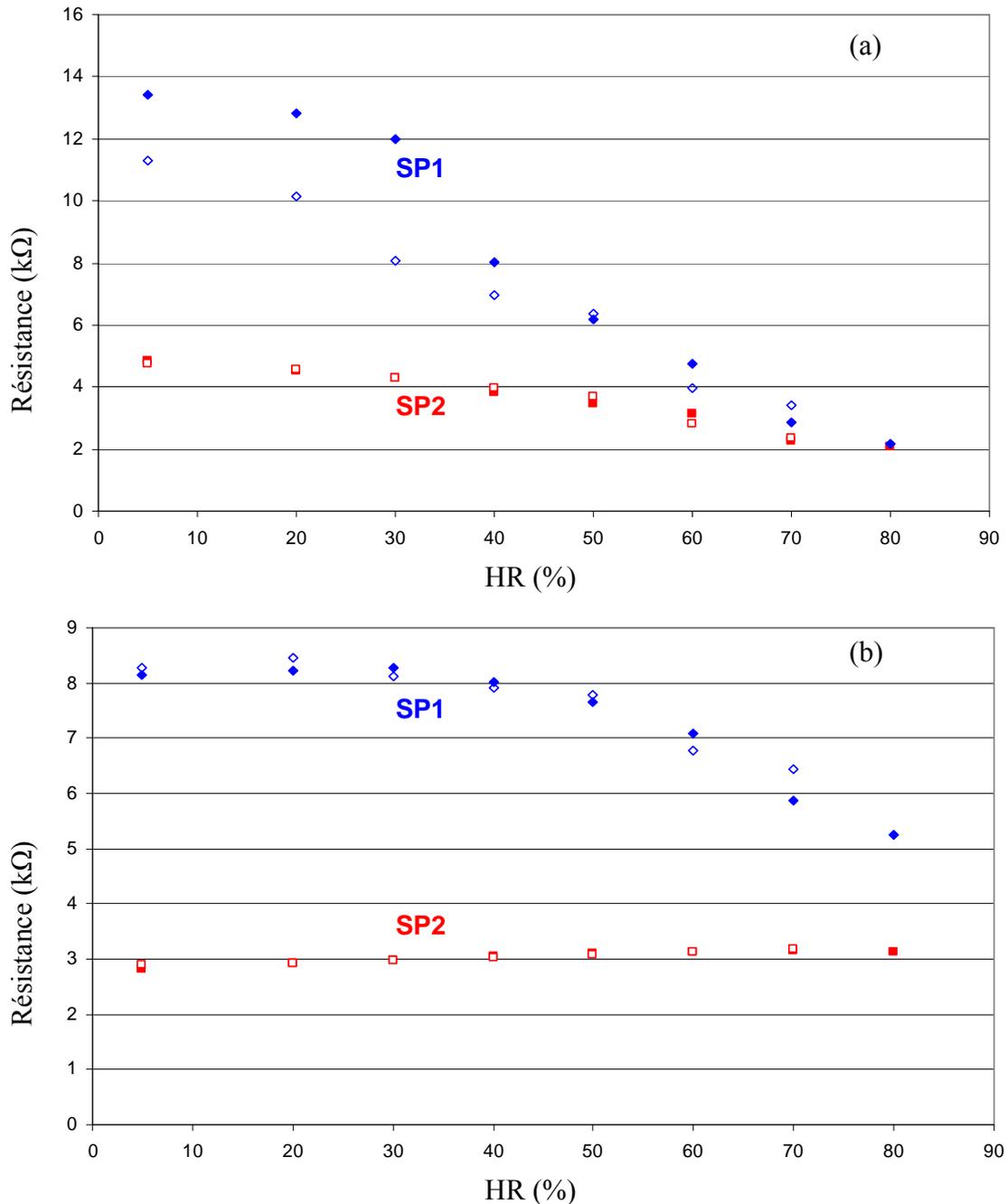


Figure 12. (a) Résistance par carré et (b) résistance de contact des couches SP1 et SP2 selon les niveaux d'HR croissants ■ et décroissants □.

## 2.5. Mesures dynamiques

L'étude et la conception d'un capteur comprennent l'étude du temps de réponse des dispositifs. Il s'agit de vérifier si les systèmes sont performants d'un point de vue dynamique, qu'ils soient en mesure de répercuter aussi rapidement que possible les fluctuations de la grandeur à mesurer.

Les capteurs d'humidité ont donc été caractérisés d'un point de vue dynamique. La mesure consiste à soumettre le capteur à une brutale variation du taux d'humidité et d'observer la réponse du dispositif ; test habituel en automatique.

Nous avons observé le comportement des capteurs entre 5% et 80 % HR. Le dispositif de control du taux d'humidité passe de l'état initial à l'état final en environ 1 minute, tandis que le temps de réponse des capteurs est de plusieurs heures. C'est pourquoi nous considérons que les capteurs sont soumis à un échelon d'humidité (Fig. 13).

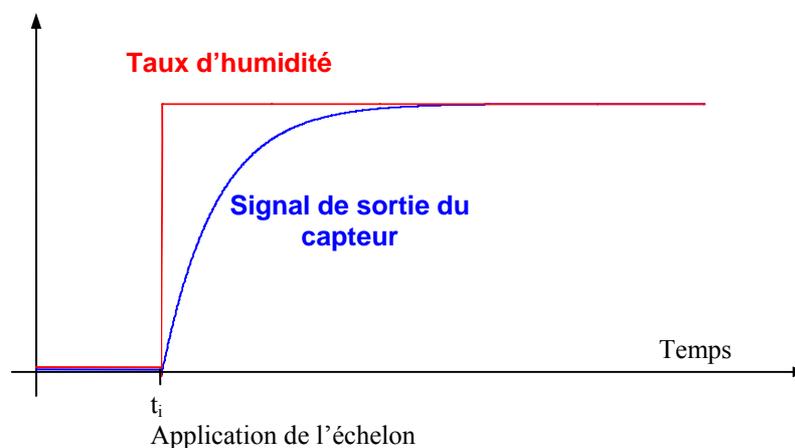


Figure 13. Représentation du temps de réponse du capteur et du temps de montée du dispositif de control de l'humidité.

Figure 14 sont représentées les réponses temporelles des capteurs SP1 et SP2 soumis au même échelon d'humidité.

Les valeurs représentées correspondent à la résistance mesurée entre les 2 contacts les plus distants sur le dispositif TLM. Les valeurs sont normalisées et représentées sur le même graphique pour mieux visualiser la différence des courbes. La transformation (3) est appliqué aux valeurs  $n$  pour obtenir les valeurs normalisées  $n^*$ .

$$n^* = (n - n_{min}) / (n_{max} - n_{min}) \quad (3)$$

avec  $n_{max}$  et  $n_{min}$ , respectivement valeurs maximale et minimale de  $n$  sur l'intervalle de temps étudié.

Les courbes normalisées montrent que les réponses sont relativement similaires. SP1 présente bien une pente à l'origine supérieure mais les courbes se rejoignent à 10% de la valeur maximum normalisée. Dans les deux cas, le temps de réponse est de l'ordre de 3 heures.

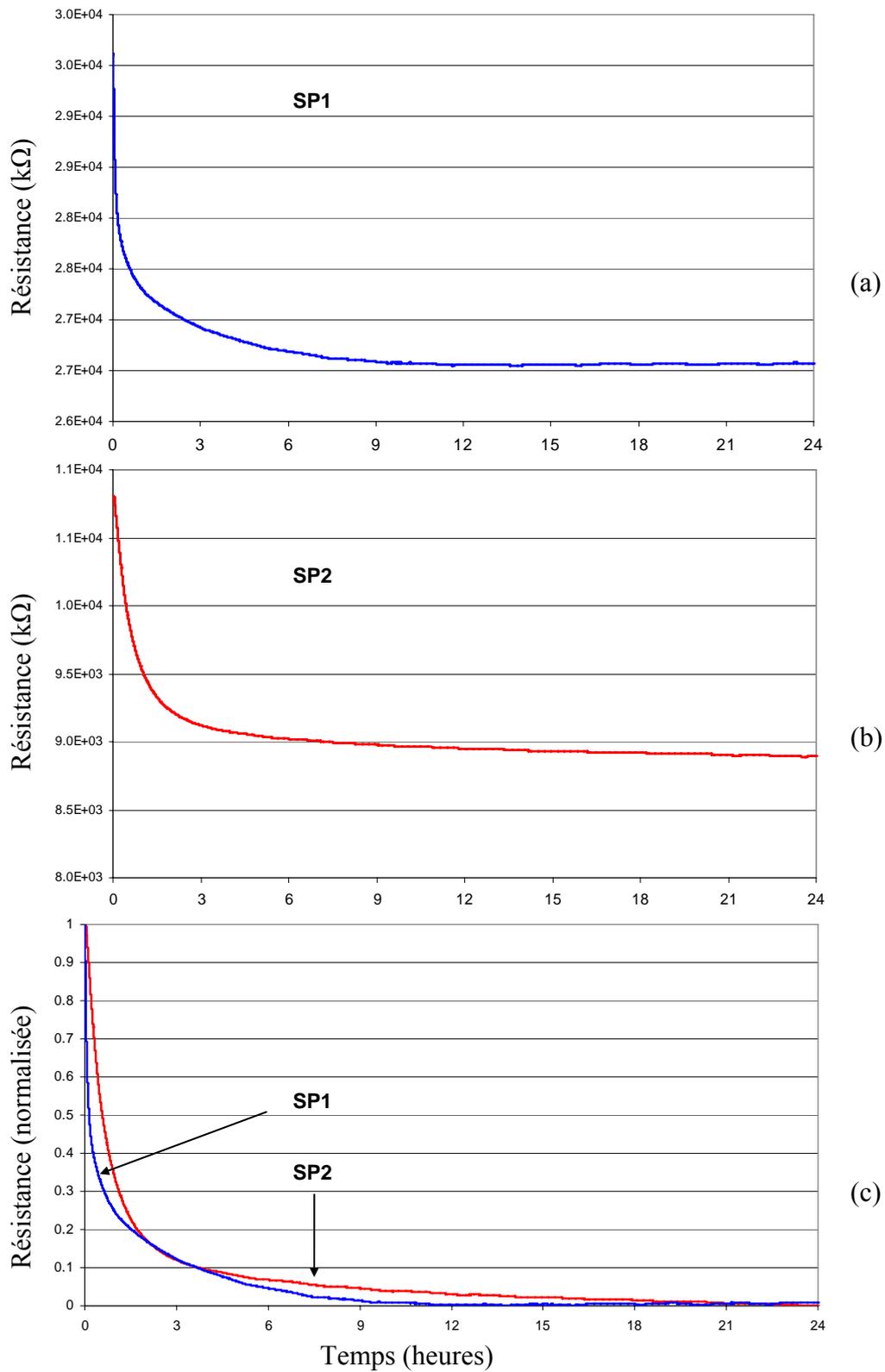


Figure 14. Réponse temporelles des capteurs SP1 (a) et SP2 (b) et courbes normalisées (c). L'instant  $t=0$  correspond à l'application de l'échelon d'humidité

### 3. Tests courant-tension (I-V)

#### 3.1. Présentation

La caractérisation électrique d'une structure semiconducteur - couche métallique de contact nécessite des mesures de type I-V ; dans sa forme la plus simple, cela consiste en une mesure en continu de la tension entre 2 points où l'on fait circuler un courant. Ce test permet de déterminer les propriétés d'une structure : contact ohmique, Schottky, redresseur...

A partir des dispositifs TLM, dans un premier temps nous avons réalisé des mesures avec 2 pointes selon 2 configurations :

- 2 pointes sur 2 des contacts en surface (figure 15 - configuration a)
- 1 pointe sur 1 contact en surface du composant, 1 pointe connectée à la face arrière de la structure, le courant traversant la structure dans la profondeur (figure 15 - configuration b)

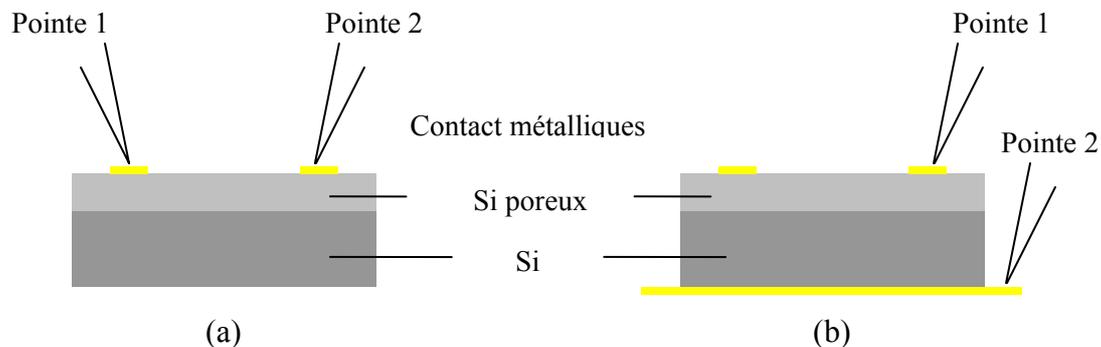


Figure 15. Configuration (a) et (b) des tests I-V avec 2 pointes

Nous avons mesuré procédé à des injections de courant dans le sens croissant entre 0 et 10 mA avec un pas de 250  $\mu$ A, puis entre 0 et -10 mA avec le même pas de 250  $\mu$ A. Les résultats des tests avec 2 pointes en configuration (a) et (b), sur les capteurs SP1 et SP2 sont présentés figure 16, sur les mêmes courbes sont représentées les mesures entre 0 et 10 mA, et entre 0 et -10 mA. Les mesures ont été réalisées à l'air libre.

### 3.2. Test 2 pointes - Résultats

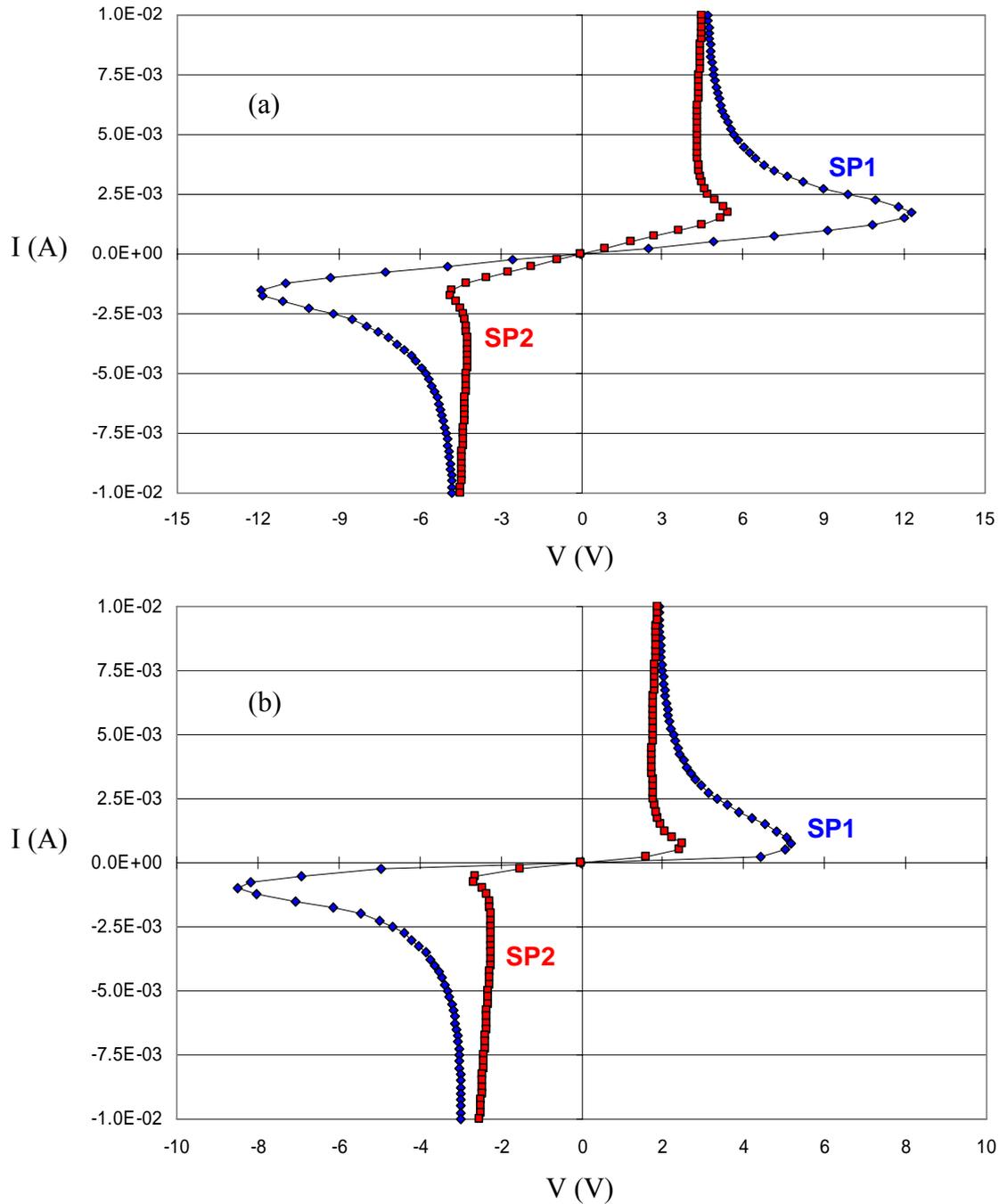


Figure 16. Résultats des mesures I-V avec 2 pointes, configuration (a) et (b).

Dans les deux configurations, les I-V présentent la forme d'un contact ohmique (droite passant par l'origine), conformément aux mesures d'impédance qui ont révélé le caractère résistif des structures SP1 et SP2. Cependant cette zone de linéarité se limite à un domaine de tension seulement. Ce domaine se limite  $+12$  V  $-12$  V dans le cas de SP1 et  $+5$  V  $-5$  V pour SP2. Dans ce domaine, nous avons calculé l'inverse de la pente  $\Delta I/\Delta V$ . Pour SP1 nous avons trouvé pour  $8.77$  k $\Omega$  SP1 et  $3.59$  k $\Omega$  SP2 ; valeurs proches de la valeur mesurée avec le dispositif TLM pour la même distance inter contacts. Au-delà de cette zone linéaire, la tension chute, ce point sera discuté au chapitre V.

## 4. Capteurs encapsulés

### 4.1. Présentation

Nous présentons les premiers résultats obtenus avec un procédé d'encapsulation sur tranche générique intégrant un capteur d'humidité en silicium poreux développé par Olivier Garel et Sébastien Lani à l'IEF. Le processus de fabrication proposé est présenté sur la figure 17. La première étape du processus de fabrication consiste en un dépôt d'une couche mince de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) par dépôt en phase vapeur assisté par plasma sur un substrat en silicium dopé n+. Le film mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est ensuite structuré afin d'être utilisé comme masque pour permettre une anodisation localisée du silicium. Après que des fines couches de titane de 10 nm d'épaisseur et d'or de 300 nm d'épaisseur ont été déposées par pulvérisation cathodique en face avant et qu'un dépôt de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en face arrière est effectué ; les différentes géométries des électrodes sont réalisées au niveau des zones en silicium poreux par lithographie optique de résines photosensibles suivi des gravures 'humides' de l'or, par une solution commerciale de KI et  $\text{I}_2$ , et du titane par une solution diluée à 5% de HF. Pour l'étape de soudure du capot en silicium et silicium poreux avec un autre substrat vierge en verre borosilicaté, un film de polymère sensible, du benzo-cyclo-butène (BCB) est déposé à l'aide d'une tournette sur la surface du capot. Le BCB recouvrant les parties en silicium poreux est retiré par lithographie optique du polymère. A l'aide d'un appareil de soudure, le capot est mis en contact avec le substrat de verre avec une force de  $F = 4000 \text{ N}$  et une température de  $T_s = 250^\circ\text{C}$  pendant une heure, après un pré-recuit à  $150^\circ\text{C}$  d'une demi heure et après avoir atteint une pression de  $P_r = 10^{-3} \text{ mbar}$ . Ensuite, le silicium en face arrière est gravé par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH 20%,  $80^\circ\text{C}$ ) et le premier film déposé de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est gravé au niveau des ouvertures KOH par gravure ionique réactive.

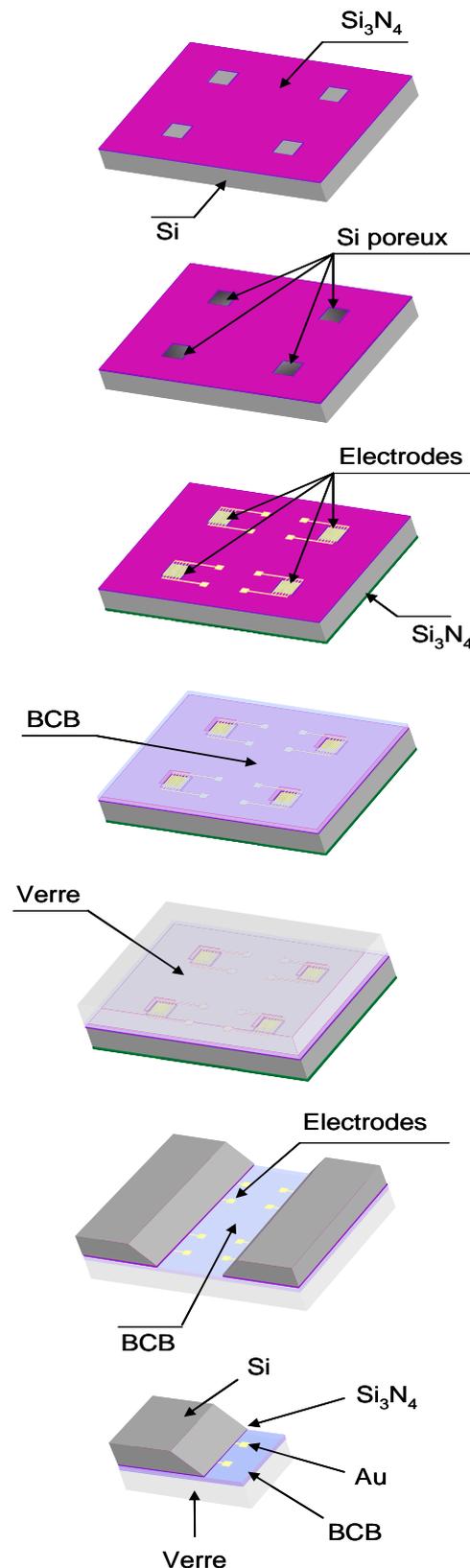


Figure 17. Procédé technologique des capteurs PSP.

La structure des dispositifs est présentée figure 18.

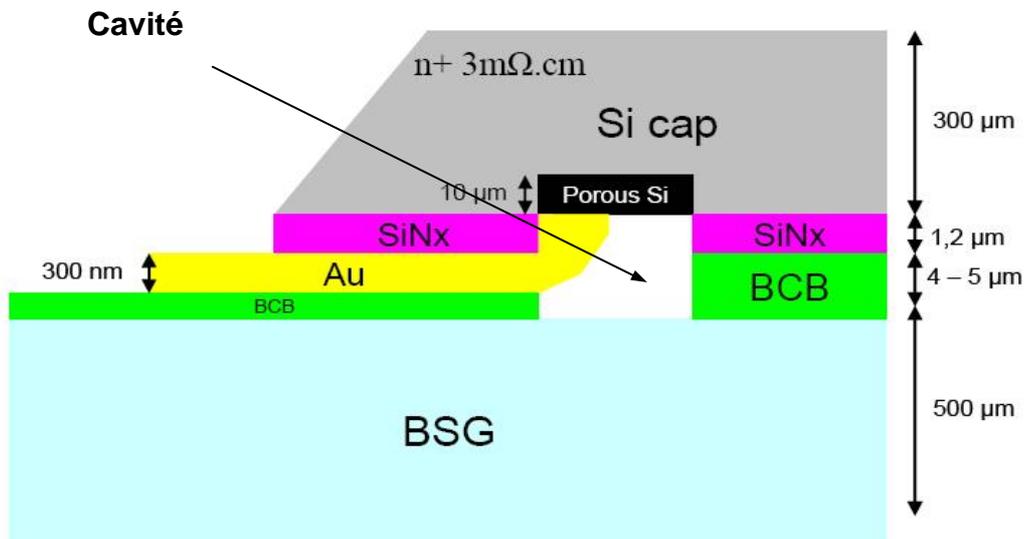


Figure 18. Structure des capteurs encapsulés PSP

Des mesures d'impédance ont été réalisées, les électrodes sont toujours disposées selon une configuration TLM, mais différente de celle présentée au paragraphe 1 (Fig. 19). Le Si poreux a été réalisé avec une densité de courant de 50 mA pendant 120 s. L'épaisseur de la couche est de 10 µm.

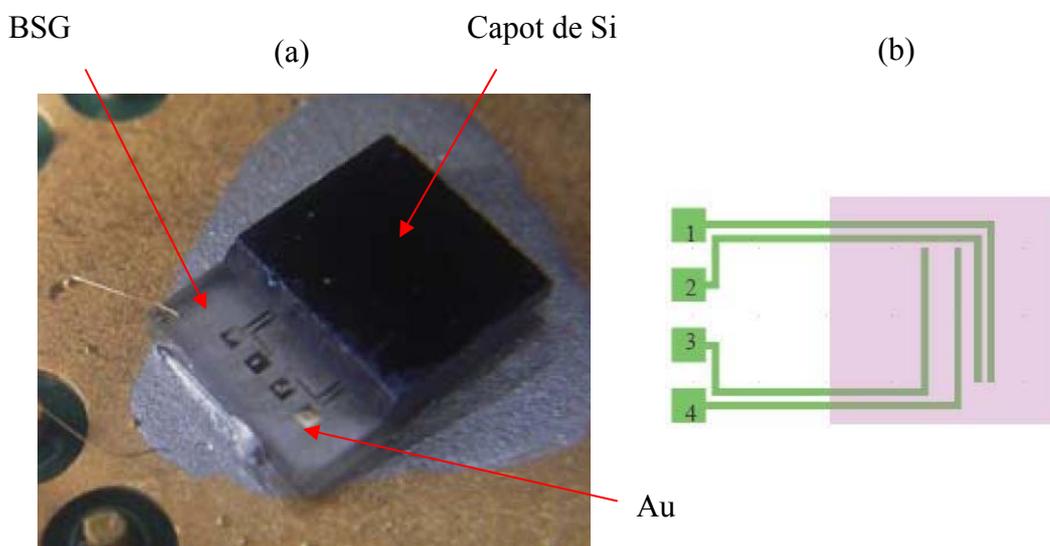


Figure 19. (a) Capteurs encapsulés PSP (b) Configuration des électrodes déposées

#### 4.2. Réponse à un échelon d'humidité

Le module et l'impédance de la couche de Si poreux du dispositif PSP décrit au 4.1 soumis à un échelon d'humidité sont représentés figure 20. Après avoir passé 5 jours à 5% HR, le système est exposé à  $t=0$  à un échelon d'humidité de 80%. Les mesures ont été réalisées sur les électrodes 2 et 3 (Fig. 19).

Nous avons mesuré une impédance capacitive, la phase variant entre  $-80$  et  $-75^\circ$ . Le fait que l'impédance est capacitive et non résistive est probablement dû au procédé de fabrication PSP et notamment en ce qui concerne la couche de dépôt métallique pour les contacts. Il est admis que ce point est une source de difficulté dans les dispositifs basés sur le Si poreux [3], et qu'il présente notamment des problèmes de répétabilité. Dans le cas de PSP, nous rappelons également que la couche d'au est mise à nu par l'arrière, et nous n'avons pour l'instant aucune garantie quant à la bonne qualité de ces contacts. Ils ont simplement permis de détecter une variation d'impédance.

La variation d'impédance montre que ce dispositif d'encapsulation peut être utilisé pour mesurer in situ le taux d'humidité à l'intérieur de la cavité. Il apparaît qu'il y a un jour de décalage entre l'instant d'application de l'échelon d'humidité et le début de variation de la courbe. Ceci peut être interprété comme le délai nécessaire à l'humidité pour diffuser à travers la membrane BCB.

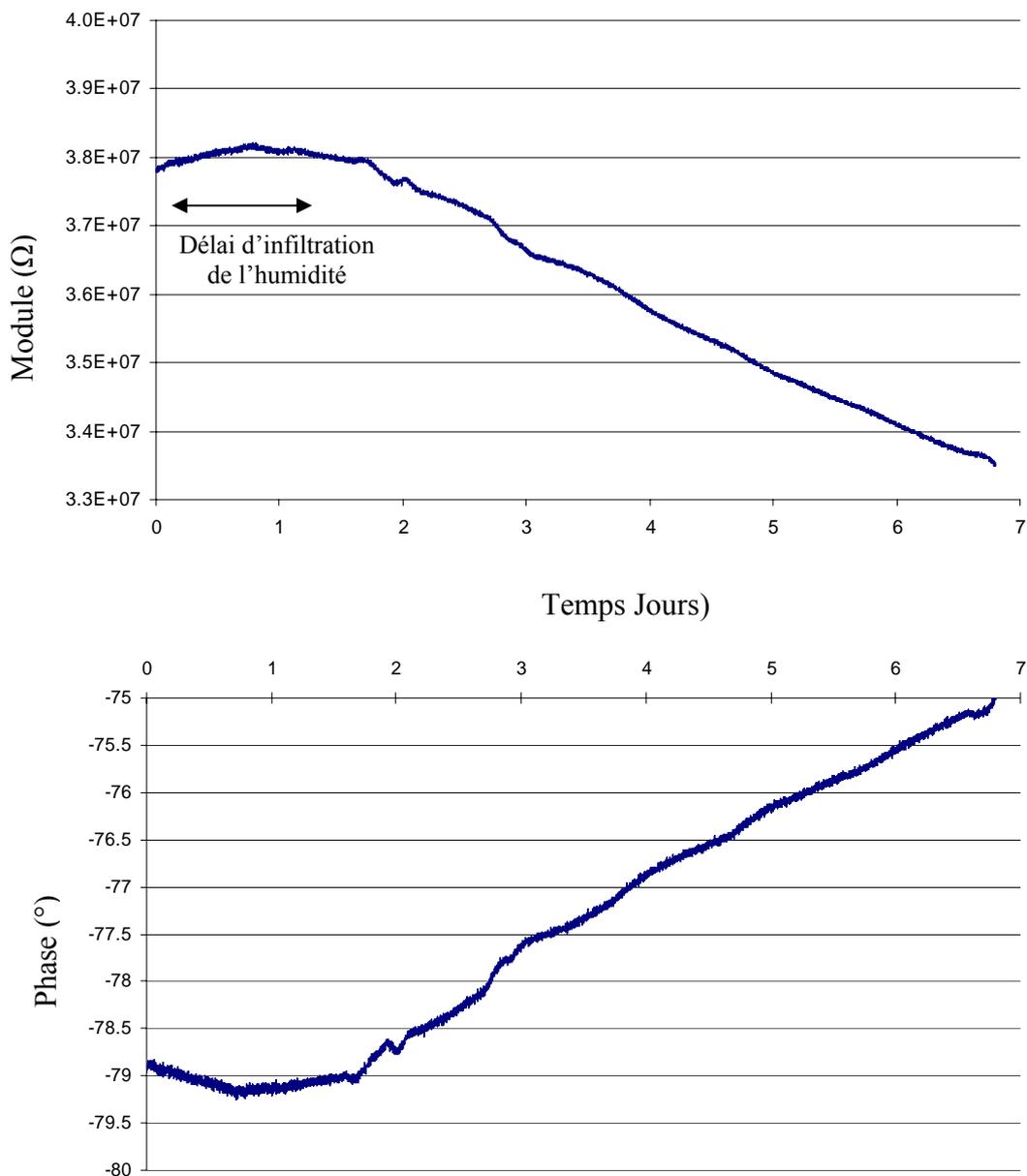


Figure 20. Module et phase de l'impédance complexe du capteur PSP exposé à un échelon d'humidité

## 5. Conclusion

Nous avons réalisé des couches de Si poreux à partir d'un substrat dopé n+, et mesuré que l'impédance de SP1 et SP2 était résistive. Le principe de fonctionnement de nos capteurs est basé sur la variation de résistance des couches de SP exposé à des variations d'humidité. Sur la figure 21 sont représentées la variation de masse de la couche absorbant de l'humidité et la variation de résistance. Les courbes ne sont pas superposées, ce qui indique que la résistance ne varie pas linéairement avec la prise d'humidité.

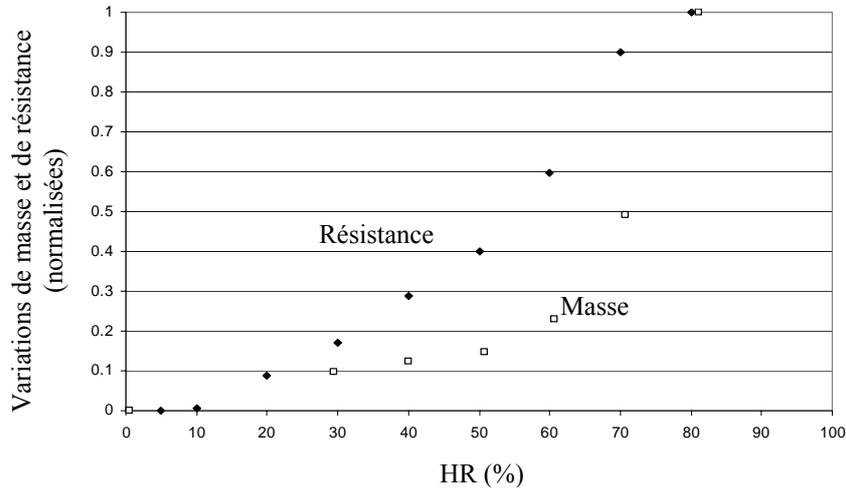


Figure 21. Variation de masse et de résistance par carré de SP1 exposée à HR.

Nous avons représenté les variations relatives de résistance carré de SP1 et SP2, SP1 présente une variation relative plus importante, ce qui est avantageux d'un point de vue capteur en termes de sensibilité (Fig. 22). Les mesures I-V ont mis évidence la spécificité du transport dans les structures SP1 et SP2, ce point sera développé au chapitre V avec notamment la confrontation des résultats cinétiques de sorption et temps de réponse des capteurs. Un procédé technologique d'encapsulation de capteurs pour la mesure in situ de l'humidité à également été présenté.

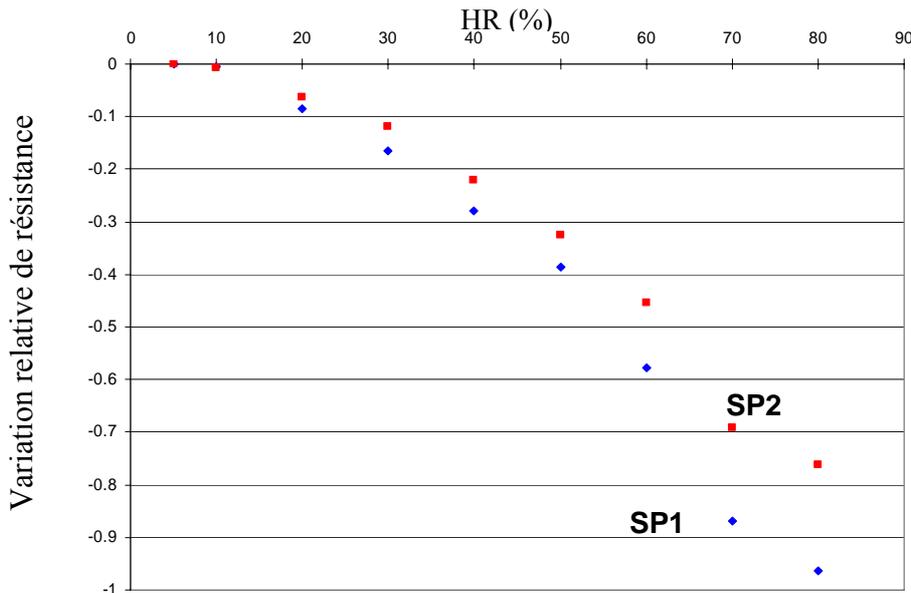


Figure 22. Variation relative de la résistance des couches SP1 et SP2 vis-à-vis de HR.

## CHAPITRE V - INTERPRETATIONS : TRANSPORT ELECTRIQUE DANS LE SI POREUX. PERSPECTIVES : MODELISATION

La modélisation de tout système permet de prédire son fonctionnement et a posteriori d'optimiser son efficacité. Dans le cas du capteur d'humidité en Si poreux, plusieurs mécanismes physiques distincts entrent en ligne de compte.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la problématique de la résistance électrique des couches de Si poreux. Ce phénomène n'est pas complètement élucidé. Des éléments de réponse sur le transport électrique dans les couches de SP solidaires de Si non poreux sont présentés, basés sur l'analyse des mesures I-V, et sur la confrontation des courbes cinétiques de sorption d'humidité et des réponses temporelles des capteurs soumis à un échelon d'humidité. Les perspectives constituent principalement la modélisation du capteur. La problématique suivante concerne la sorption d'eau par le solide ; ce qui équivaut à répondre à la question : quelle quantité d'humidité sera fixée par le solide en fonction du taux d'humidité dans l'atmosphère. Dans le chapitre II nous avons mesuré que la sorption de l'eau par le SP suivait une isotherme de type V ; des modèles connus seront brièvement présentés ; et l'importance de certains paramètres seront mis en évidence quant à l'amélioration des performances d'un capteur. Nous aborderons finalement la question de la résistance électrique d'un solide lorsque des molécules de gaz se fixent à sa surface.

### 1. Transport électrique dans le Si poreux

#### 1.1. Analyse des mesures Courant-Tension (I-V)

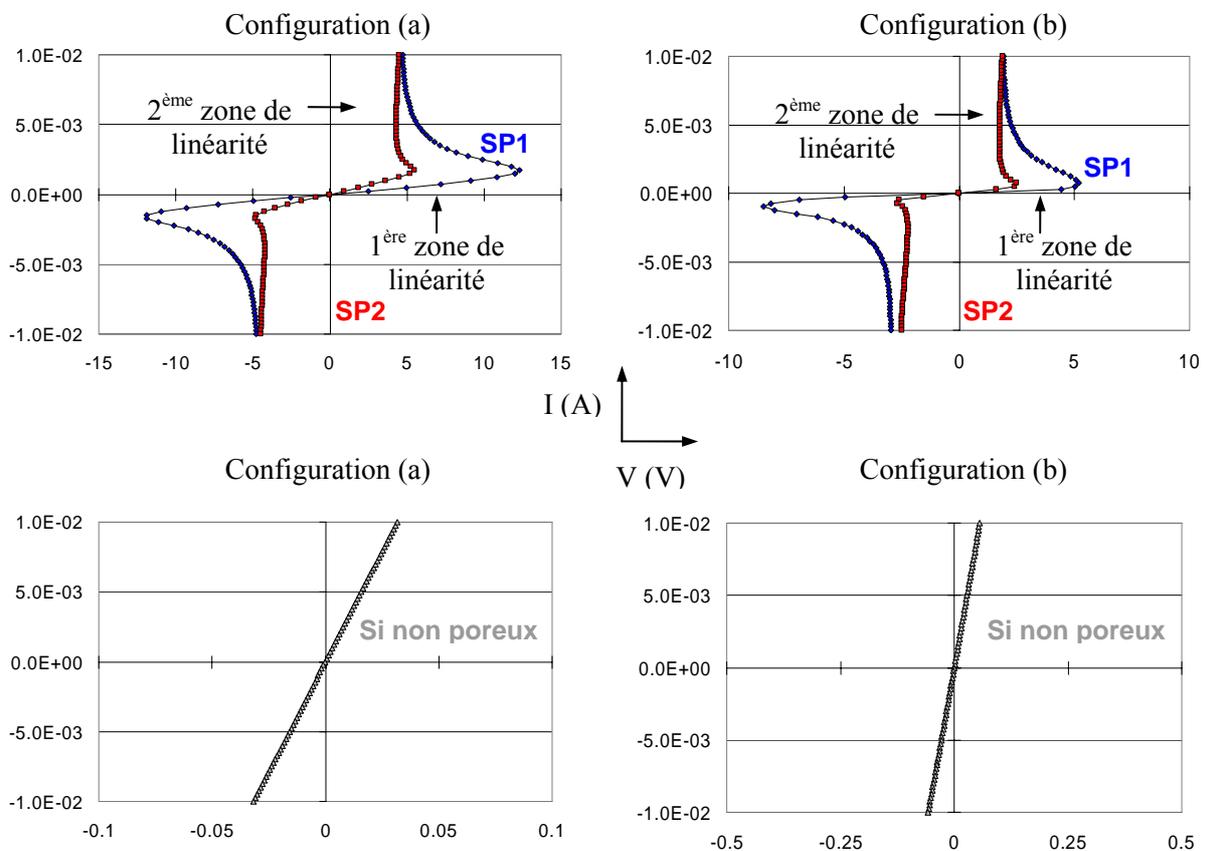


Figure 1. I-V avec 2 points configuration (a) et (b) sur les couches SP1, SP2 et Si non poreux.

Les mesures I-V réalisées sur les couches de SP sont susceptibles de conforter l’hypothèse d’une barrière énergétique au niveau de l’interface Si poreux - Si non poreux. Considérons les mesures réalisées avec 2 pointes dans les configurations (a) et (b) définie au chapitre IV - figure 15.

Considérons SP2, deux zones de linéarité peuvent être observés comme indiqué figure 1. Suivant l’hypothèse d’une barrière énergétique limitant le transport dans le Si poreux comme décrit figure 2, nous pensons qu’au-delà d’un certain niveau de courant injecté ; cette barrière peut être franchie. A partir de là, la conduction se fait dans le Si non poreux. Cette affirmation s’appuie sur l’analyse des pentes dans les deuxièmes domaines de linéarité observés.

Nous avons effectué une régression linéaire dans le domaine 5 mA - 10 mA. L’inverse de la pente ainsi calculée est homogène à une résistance. Nous avons effectué ce calcul pour SP2 et pour le cas du Si non poreux. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

	Configuration (a)	Configuration (b)
SP2 (1 <sup>er</sup> domaine de linéarité)	3.59 kΩ	3.87 kΩ
SP2 (2 <sup>ème</sup> domaine de linéarité)	39.9 Ω	24.6 Ω
Si non poreux	3.2 Ω	5.6 Ω

Tableau 1. Selon les configurations (a) et (b) : Résistance de SP2 dans les 2 domaines de linéarité constatés, et du Si non poreux.

Il apparaît que la résistance calculée dans le deuxième domaine est voisine de celle du Si non poreux ; l’écart de résistance pouvant être attribué au franchissement de la zone de Si poreux de 10 μm. Selon l’hypothèse d’une barrière énergétique, le transport électrique dans la structure Si poreux - Si non poreux, dans le cas d’une injection croissante de courant continu peut être schématisé comme sur la figure 2.

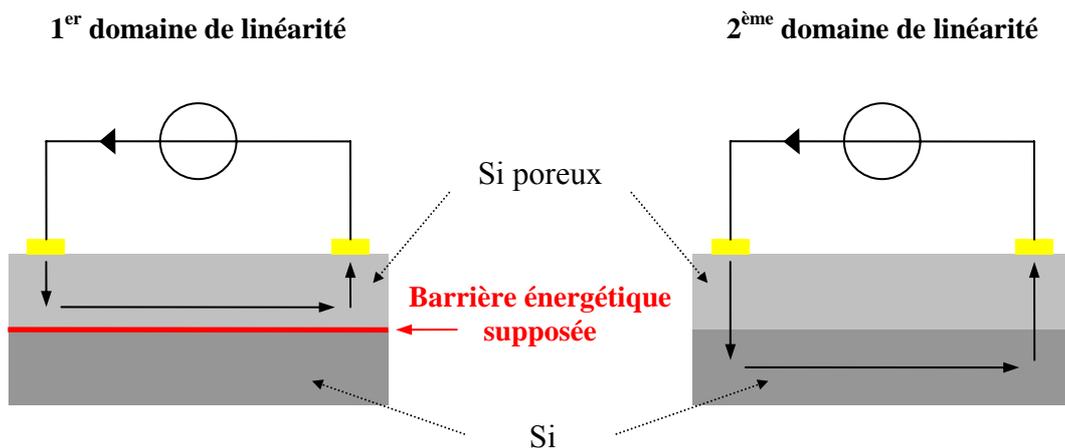


Figure 2. Représentation du transport électrique lors de l’injection de courant en surface du Si poreux, selon les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> domaine de linéarité dans la structure Si poreux - Si non poreux.

## 1.2. Comparaison entre cinétique de sorption et réponse temporelle des capteurs

### Temps de montée

Un critère couramment utilisé pour quantifier le temps de réponse consiste à mesurer le temps de montée. Sur un intervalle de temps défini, il s'agit de l'intervalle de temps entre le moment où la réponse du système varie de 10% à 90% de la variation totale de la réponse sur l'intervalle de temps considéré (Fig. 3).

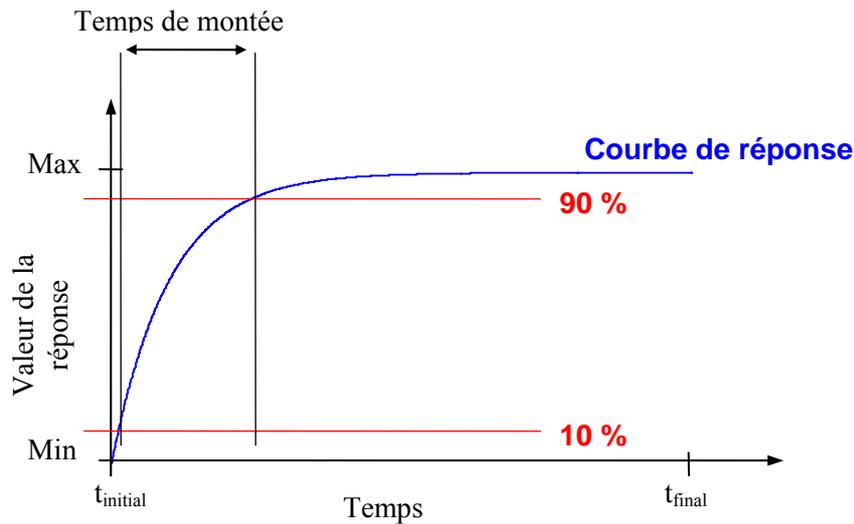


Figure 3. Représentation du temps de montée d'un système.

Nous avons caractérisé d'un point de vue cinétique la sorption d'humidité par SP1 et SP2 en mesurant la variation de masse de la couche et en mesurant la réponse temporelle des capteurs exposés à un échelon d'humidité.

La structure des capteurs est basée sur des contacts métalliques déposés en surface du Si poreux, lors de la circulation de courant via 2 contacts, les lignes de courant seront donc majoritairement réparties sous la surface du matériau, et moins densément réparties dans la profondeur.

Etant donné que la pénétration d'humidité a lieu à la surface de la couche de Si poreux et que la résistivité du Si poreux est conditionnée par la présence d'humidité ; la comparaison entre le temps de réponse des capteurs et la cinétique de sorption qui donne une information globale sur la variation de masse, permet éventuellement de mettre en évidence la localisation des lignes de courant dans le Si poreux. Figure 4, nous avons représenté, pour SP1 et SP2, les résultats obtenus avec les deux approches sur le même graphique. Les grandeurs physiques masse et résistance électrique ont été normalisées entre 0 et 1 ; selon l'équation (3) chapitre IV en ce qui concerne les valeurs de résistance et selon la transformation (1) en ce qui concerne la masse  $m$ . Cette transformation se justifie par le fait que la variation de masse est positive alors que la variation de résistance est négative

$$m^* = - [(m - m_{ii}) / (m_f - m_{ii})] + 1 \quad (1)$$

avec  $m^*$  valeurs normalisées de la masse,  $m_{ii}$  la masse à l'instant d'application de l'échelon d'humidité, et  $m_f$  la masse à  $t = 12h$ .

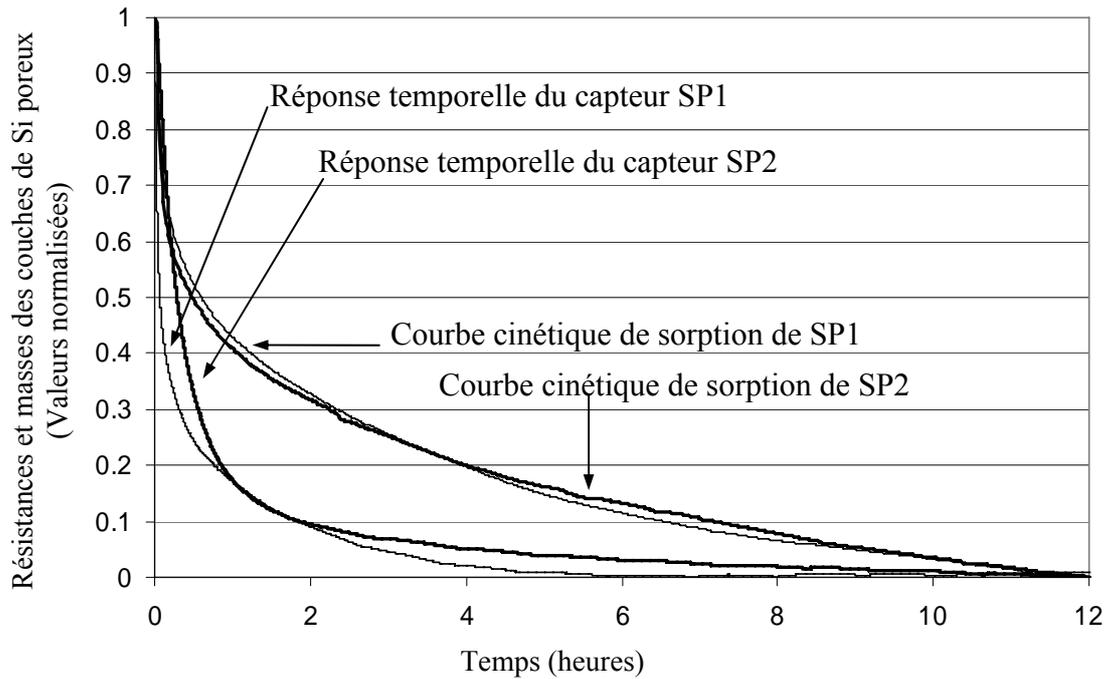


Figure 4. Réponses temporelles des capteurs SP1 et SP2 et courbes de sorption cinétiques de SP1 et SP2.

Il apparaît que la réponse temporelle des capteurs peut être considérée comme plus rapide que la cinétique de sorption. Le temps de montée des capteurs est inférieur à 2 heures tandis que le temps de montée des courbes de cinétique de sorption est supérieur à 6 heures. On peut donc affirmer que la conduction dans les couches de Si poreux étudiées a lieu préférentiellement sous la surface du matériau.

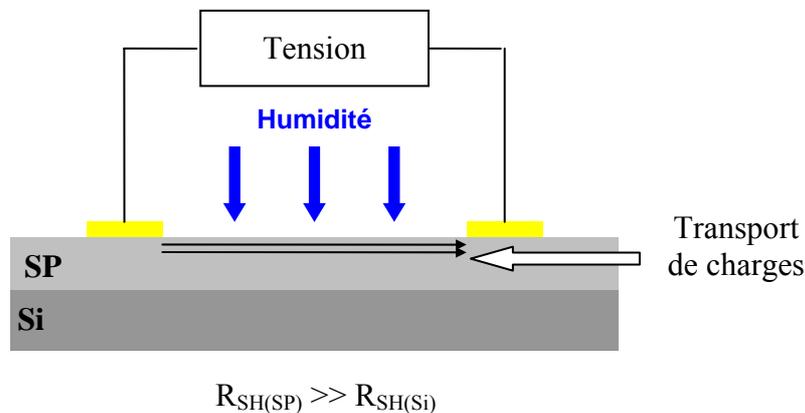


Figure 5. Transport de charges localisé en surface dans le Si poreux.

### 1.3. Relations entre résistance électrique et nanostructure des couches de Si poreux

La formation du Si poreux affecte la conductivité électrique du substrat et les résultats expérimentaux montrent que la résistance des couches de Si poreux dépend de la nanostructure du matériau.

Dans notre cas, les 2 échantillons caractérisés ont la même porosité ; et nous avons mesuré que le SP1 possédant la plus grande surface spécifique présentait la résistance la plus élevée.

Nous avons explicité la différence de résistance relevée, en évaluant la différence de fraction volumique d'oxyde que pouvait présenter SP1 et SP2, et l'influence que ce paramètre pouvait avoir sur la résistance des couches de Si poreux à l'aide de l'approximation du milieu effectif (EMA) [47-Ch.II], qui permet d'évaluer les propriétés macroscopiques d'un matériau composé localement de différentes phases, inégales suivant ces mêmes propriétés.

Nous avons évalué la fraction volumique  $F_{ox}$  d'oxyde à partir de la méthode traitement d'images décrites au chapitre III. Elle peut s'exprimer tel que :

$$F_{ox} = \pi \sum_{i=1}^n N_i (D_i r + r^2) \quad (2)$$

avec  $N_i$  et  $D_i$ , les densités par unité de surface et diamètre des pores selon leur catégorie, et  $r$  l'épaisseur d'oxyde natif.

D'après (3) la conductivité électrique macroscopique du Si poreux peut s'exprimer sous la forme :

$$F_{Si} \frac{\sigma_{Si} - \sigma}{\sigma_{Si} + 2\sigma} + F_{ox} \frac{\sigma_{ox} - \sigma}{\sigma_{ox} + 2\sigma} + P \frac{\sigma_v - \sigma}{\sigma_v + 2\sigma} = 0 \quad (3)$$

avec  $F_{Si}$ ,  $\sigma_{Si}$ ,  $F_{ox}$ ,  $\sigma_{ox}$  respectivement fraction volumique et conductivité électrique du silicium et de l'oxyde de silicium.  $P$  représente la porosité et  $\sigma_v$  la conductivité du vide ou de l'air.

Cette équation se réduit sous la forme d'un polynôme de degré 3 avec pour inconnue  $\sigma$  (4).

$$a \sigma^3 + b \sigma^2 + c \sigma + d = 0 \quad (4)$$

$$a = -4(F_{Si} + F_{ox} + P) \quad (5)$$

$$b = 4(F_{Si} \sigma_{Si} + F_{ox} \sigma_{ox} + P \sigma_v) - 2[F_{Si}(\sigma_{ox} + \sigma_v) + F_{ox}(\sigma_{Si} + \sigma_v) + P(\sigma_{Si} + \sigma_{ox})] \quad (6)$$

$$c = 2[F_{Si} \sigma_{Si}(\sigma_{ox} + \sigma_v) + F_{ox} \sigma_{ox}(\sigma_{Si} + \sigma_v) + P(\sigma_{Si} + \sigma_{ox})] - F_{Si} \sigma_{ox} \sigma_v - F_{ox} \sigma_{Si} \sigma_v - P \sigma_{Si} \sigma_{ox} \quad (7)$$

$$d = F_{Si} \sigma_{Si} \sigma_{ox} \sigma_v + F_{ox} \sigma_{Si} \sigma_{ox} \sigma_v + P \sigma_{Si} \sigma_{ox} \sigma_v \quad (8)$$

Nous cherchons à évaluer l'influence de l'oxyde sur la résistivité globale. Dans une première approximation, nous avons considéré que  $\sigma_{Si}$  équivalait à la conductivité du substrat non poreux. Nous avons considéré que  $\sigma_{ox}$  équivalait  $\sigma_{Si} * 10^{-14}$  comme indiqué dans [1]. Le paramètre  $P$  est fixé à 0.45, puisque SP1 et SP2 présente porosité de 45%.

Les paramètres sont reliés par la relation (9) :

$$F_{Si} + F_{ox} + P = 1 \quad (9) \quad \text{d'où } F_{Si} = 0.55 - F_{ox} \quad (10)$$

Nous avons ensuite résolu l'équation (4) par la méthode de Cardan pour exprimer  $\sigma$  en faisant varier le paramètre  $F_{ox}$  entre 0 et 0.55. Les paramètres  $\sigma_{Si}$ ,  $\sigma_{ox}$ ,  $\sigma_v$ , et  $P$  restant fixes et  $F_{Si}$  variant selon (10). Nous avons estimé la fraction volumique puis  $\sigma$  de SP1 et SP2 en faisant varier l'épaisseur d'oxyde de 0 à 1.3 nm (Fig. 6). Le rapport  $\sigma_{SP1} / \sigma_{SP2}$  varie alors entre 1 et 1.4 (Fig. 6). A 5% d'HR, nous avons mesuré que le rapport des résistances entre SP1 et SP2 était de 1.58. Nous avons donc mis en évidence que la différence de fraction volumique d'oxyde peut être utilisée à l'aide du modèle EMA pour expliquer la variation de résistance ; cependant dans ce cas, elle ne constitue pas une explication suffisante. Un second élément de réponse basé sur le phénomène de confinement quantique est présenté ci-après.

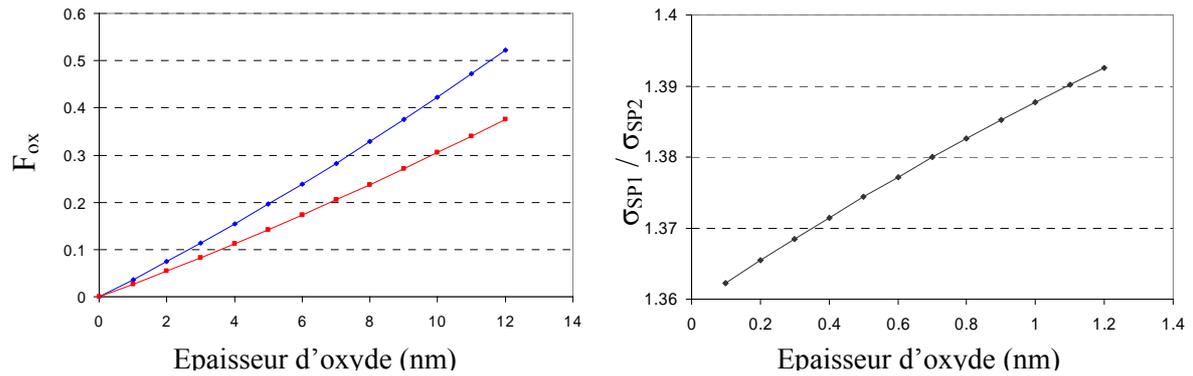


Figure 6.  $F_{ox}$  de SP1 et SP2 et rapport  $\sigma_{SP1} / \sigma_{SP2}$

Considérons la représentation du Si poreux selon la figure 7. La surface est divisée en éléments carrés de solides avec un pore carré au milieu. L’hypothèse est que la surface est représentative de l’ensemble de la structure. La porosité correspond donc à la surface couverte par un pore par rapport à un élément de solide. Posons  $x$  le côté d’un pore, et  $a$  le côté d’un élément de solide.  $a$  et  $x$  sont tels que :  $x^2 = 0.45 a^2$

$x$  est déterminé en considérant le diamètre poreux moyen. La surface  $S$  couverte par un pore débouchant circulaire de diamètre  $D$  est  $S = \pi (D/2)^2$  mais aussi  $S = x^2$  en considérant un pore de même surface carré de côté  $x$ . On obtient  $x^2 = \pi (D/2)^2$ , pour déterminer  $x$ , puis  $a$ . Cette approximation est représentative au sens que la proportion de surface vue de dessus du solide, ou volume poreux est identique qu’elle que soit SP1 ou SP2, mais la densité de pores par unité de surface supérieure est bien représentée dans le cas SP1. Le but de ce calcul est de mettre évidence le rôle du confinement quantique pour expliquer la plus grande résistivité du matériau. Le confinement se fait la dimension  $\Delta$ , distance entre chaque pore tel que :

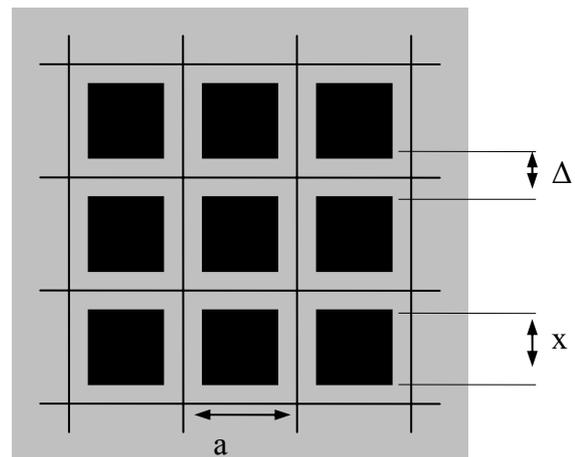


Figure 7. Représentation du Si poreux avec pores carrées.

$$\Delta = a - x$$

	D (nm)	x (nm)	a (nm)	$\Delta$ (nm)
SP1	5.6	5	7.4	2.4
SP2	7.5	6.6	9.9	3.3

Tableau 1. Calcul de  $a$ ,  $x$  et  $\Delta$  pour SP1 et SP2.

Le paramètre est inférieur pour SP1, ce qui implique un confinement quantique plus important et donc une résistante supérieure.

## 2. Perspectives : modélisation

Dans ce paragraphe sont présentés les éléments de modélisation concernant la sorption d'eau par les solides poreux. Une seconde partie sera consacrée à la sorption d'eau par les charbons poreux (CA), de nombreux travaux ont été publiés concernant la sorption d'eau par ce solide. Nous avons fait le parallèle avec la sorption d'eau par le Si poreux car dans les deux cas, les isothermes sont de type V. Ces travaux mettent notamment en évidence l'importance des paramètres favorisant ou limitant la sorption, aspect important puisqu'il intervient sur la sensibilité d'un capteur.

### 2.1. Sorption d'eau par un solide

#### 2.1.1. Isotherme de type V

La sorption d'eau par les charbons actifs (CA) ou Si poreux se caractérisent par une isotherme de type V. Aux pressions relatives faibles, peu de molécules d'adsorbables se fixent à la surface du solide avant d'atteindre un seuil de condensation capillaire. L'isotherme V traduit la prépondérance de l'interaction adsorbable-adsorbable par rapport à l'interaction adsorbable-adsorbant. De manière générale, la condensation capillaire est modélisée par l'équation de Kelvin, diminution de la pression de vapeur saturante en fonction de la taille des pores selon la loi de Kelvin (11) [2-Ch.III].

$$r = \frac{2V_m\gamma}{RT \ln\left(\frac{P}{p_s}\right)} \quad (11)$$

Un modèle a été proposé J.Mahle [2]. Ce modèle est basé sur la distribution de taille de pores. Ce qui est pertinent dans notre cas puisque nous avons une bonne connaissance de la DTP des SP étudiés. Dans un premier temps l'auteur considère la représentation d'une distribution suivant l'équation (12) et représentée figure 8 :

$$y = \frac{1}{b^2 \left( \left( \frac{x}{b} \right)^2 + 1 \right)} \quad (12)$$

avec  $x$  variable représentant la pression relative entre 0 et 1, et  $b$  facteur relatif à la largeur de la distribution, celle-ci pouvant être déplacée sur l'axe horizontal en posant la transformation  $x' = x - k$

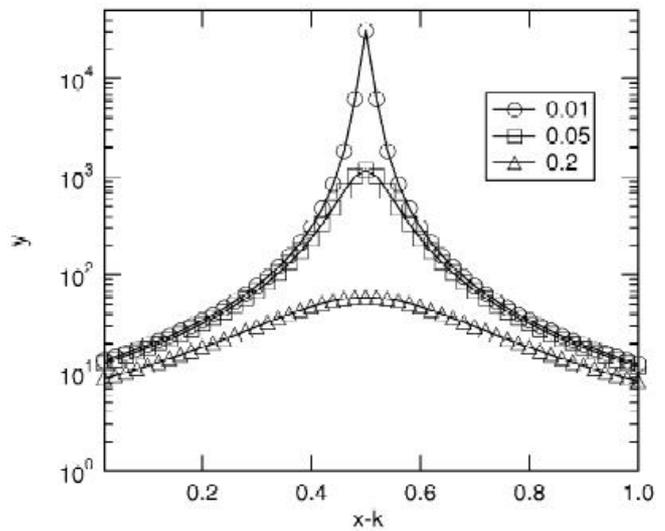


Figure 8. représentation de la distribution selon (12) avec  $k = 0.5$  pour 3 valeurs de  $b$ .

L'intégrale de cette fonction permet de déterminer la quantité cumulée sorbée. La résolution de cette intégrale, et la substitution de  $x$  par  $p^*$  pression relative permet de donner le modèle suivant pour l'isotherme de type V tel que (13), représentée figure 9 :

$$\frac{n}{n_s} = \frac{1}{D} \left( \tan^{-1} \left( \frac{p^* - A}{B} \right) - \tan^{-1} \left( \frac{-A}{B} \right) \right) \quad (13)$$

avec  $n$  quantité de gaz adsorbée,  $n_s$  seuil de saturation, A et B constantes déterminées par les conditions limites. L'avantage de ce modèle est qu'il couvre la gamme des pressions relatives de 0 à 1, et qu'il donne une forme normalisée de  $n/n_s$

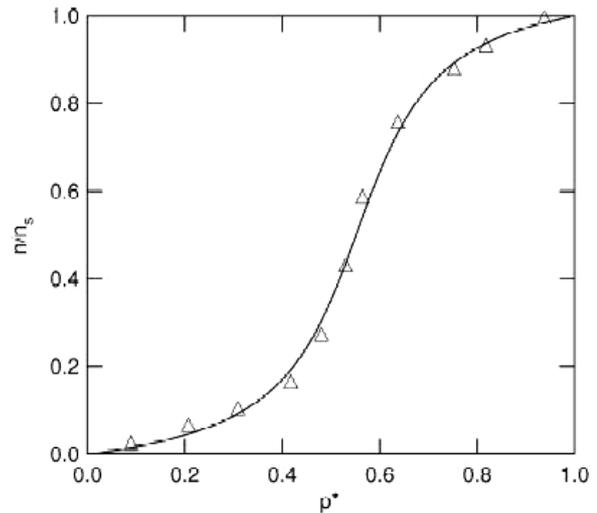


Figure 9. Représentation de l'isotherme de type V.

La formule (13) donne une expression générale de l'isotherme de type V ; les paramètres A, B et  $n_s$  doivent être déterminés pour tracer l'isotherme humidité/solide. Ces paramètres sont déterminés selon des données thermodynamiques comme l'énergie d'adsorption ; et peuvent également être déterminées par la loi de Kelvin donc la taille des pores.

D'autres modèles ont été présentés pour modéliser l'isotherme de type V, généralement basés sur la sorption d'humidité par les CA [3]. On distingue les modèles semi empiriques : Dubinin-Serpinsky, et ceux purement théoriques : Talu-Meunier (Fig. 10), D'Arcy-Watt, Malakhov-Volkov, Do-Do [3].

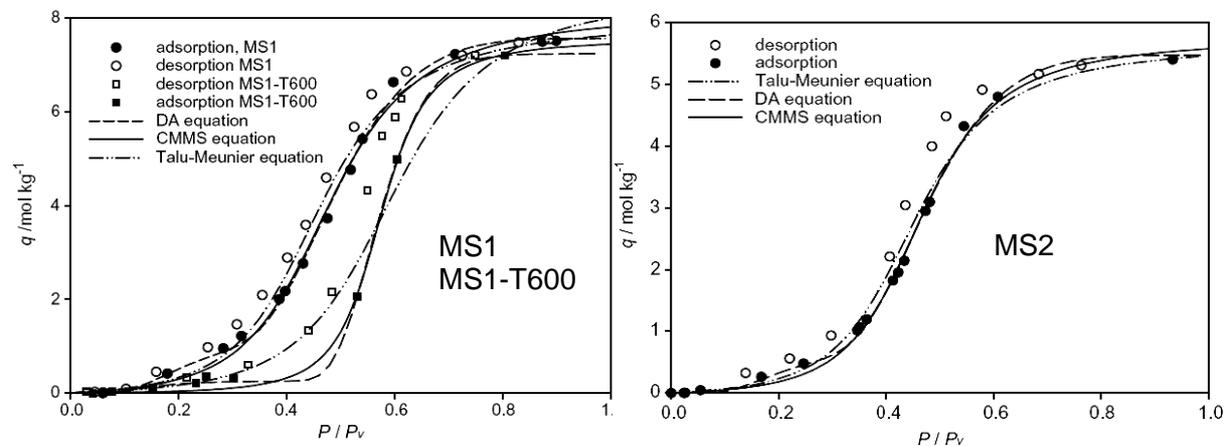


Figure 10. Sorption d'eau par des CA (MS1, MS2, et MS1-T600) à 301 K, données expérimentales et modèles

### 2.1.2. Favorisation de la sorption

#### Charbons poreux [4-5]

Les charbons poreux ou charbons actifs, formes brutes de graphite, sont des adsorbants obtenus par traitements de matériaux de nature végétale, animale ou minérale. Ils comptent parmi les matériaux les plus performants en sorption de par leur force d'adsorption et leur volume poreux. Les charbons actifs peuvent présenter des surface spécifique allant jusqu'à

2000 m<sup>2</sup>/g. Nous utilisons la bibliographie relative à la sorption par ce solide car dans le cas d'humidité, il s'agit d'une isotherme de type V comme pour le Si poreux. De nombreux travaux ont été présentés montrant la possibilité de favoriser la sorption par le solide.

La porosité et la taille des pores ou distribution de taille de pores permettent également de caractériser le matériau. Pour sa fabrication, on distingue l'activation physique : carbonisation suivie d'une oxydation à haute température ; et l'activation chimique : déshydratation par un agent chimique puis réorganisation structurale à des températures plus faibles. Sous forme de poudres, grains ou extrudés, les charbons actifs sont utilisés dans le traitement de l'air, de l'eau, dans l'industrie agroalimentaire. La sorption de vapeur d'eau par les charbons actifs est largement étudiée, et de nombreux modèles ont été proposés.

D'après [6], la sorption de vapeur d'eau par les charbons actifs est représentée par une isotherme de type V. Dans le cas de l'isotherme V, il est admis que la sorption d'eau se fait selon le processus :

- faible adsorption : sorption par les sites hydrophiles, la quantité d'eau sorbée croît avec la densité de sites hydrophiles à la surface du solide.
- formation d'agglomérats autour des molécules sorbées.
- point d'inflexion : brutale augmentation de la quantité sorbée à cause de la condensation capillaire.
- palier de saturation, remplissage des pores par l'eau à l'état liquide.

On observe une hystérésis entre les courbes de sorption et de désorption.

La figure 9 présente des courbes de sorption d'eau par les CA MS1; MS2, et MS1-T600, version du MS1 après traitement par flux d'hydrogène à 620 °C. Sont également présentés les courbes obtenues avec les modèles Equation de Dubinin-Astakhov (DA equation), Sorption Multimoléculaire Coopérative (CMMS equation), et Talu-Meunier.

D'après [7], la sorption d'eau par les CA peut également présenter une isotherme de type IV. Le CA AZ46-0 est oxydé par du (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> selon différentes durées pour obtenir les CA AZ46-1, AZ46-3 respectivement après 1, 3 heures d'oxydation. Les isothermes obtenues sont de type IV (Fig. 11), combinaison entre isothermes de type I et V, l'étude montre comment augmenter la quantité d'eau sorbée par un CA, via traitement oxydation. Ce point peut se révéler très bénéfique si l'on souhaite détecter des faibles traces d'humidité, car dans ce cas l'isotherme de type IV est plus avantageuse.

Les courbes présentées de [8] montrent que la sorption dépend également de la morphologie des CA. Les charbons actifs présentent les morphologies suivantes :

Charbon actif	Aire spécifique mésoporeuse (m <sup>2</sup> /g)	Rayon poreux (nm)
CA	347	6.8
a-CA-41	520	7.3
a-CA-54	684	6.3

Tableau 2. Surface spécifique et rayons poreux des CA testés.

Les courbes présentées figure 12 montrent également la différence de quantité de gaz adsorbé selon le gaz utilisé, adsorption plus importante dans le cas de l'azote ; ainsi que la différence de forme des isothermes. La sorption d'azote est représentée par une isotherme de type IV. Le fait que les CA présentent une isotherme de type IV pour la sorption d'azote, et de type V pour la sorption d'humidité montre la validité de la comparaison.

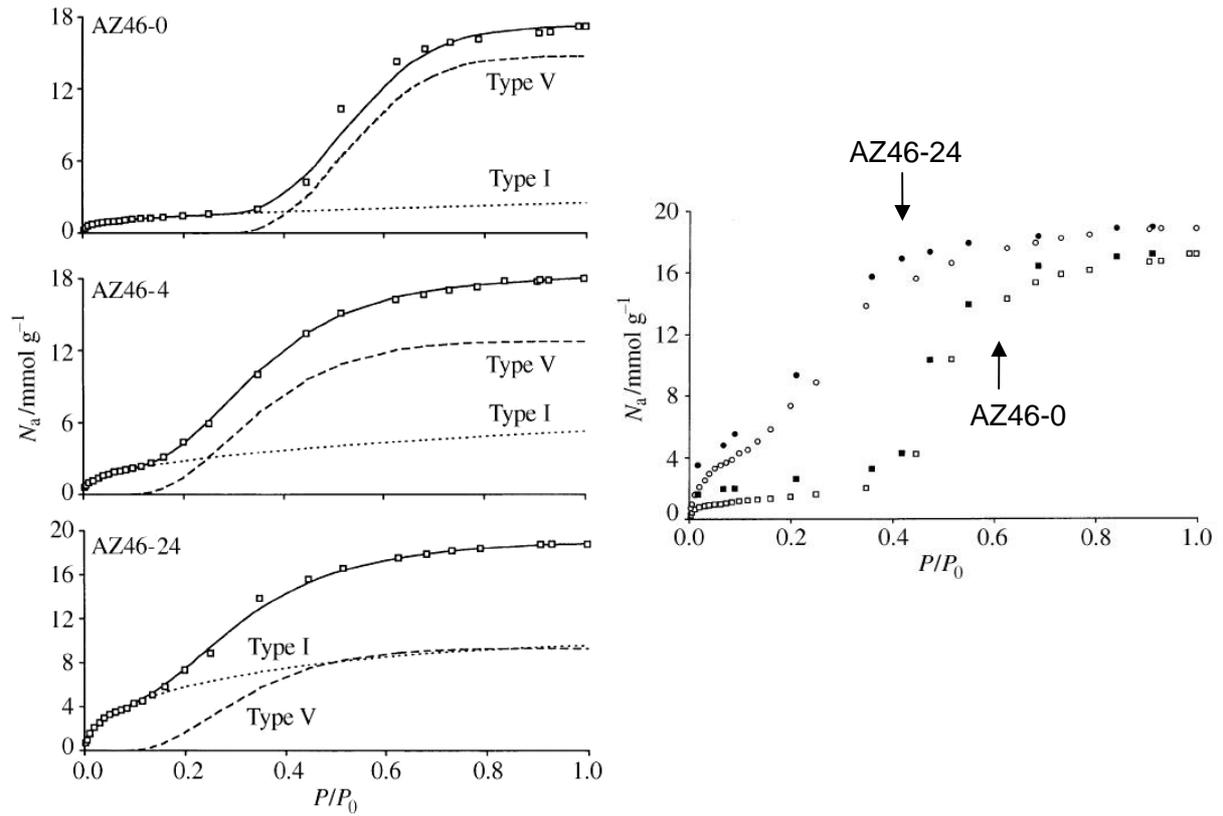


Figure 11. Sorption d'eau par AZ46-0, AZ46-4 et AZ46-24 à 298 K.

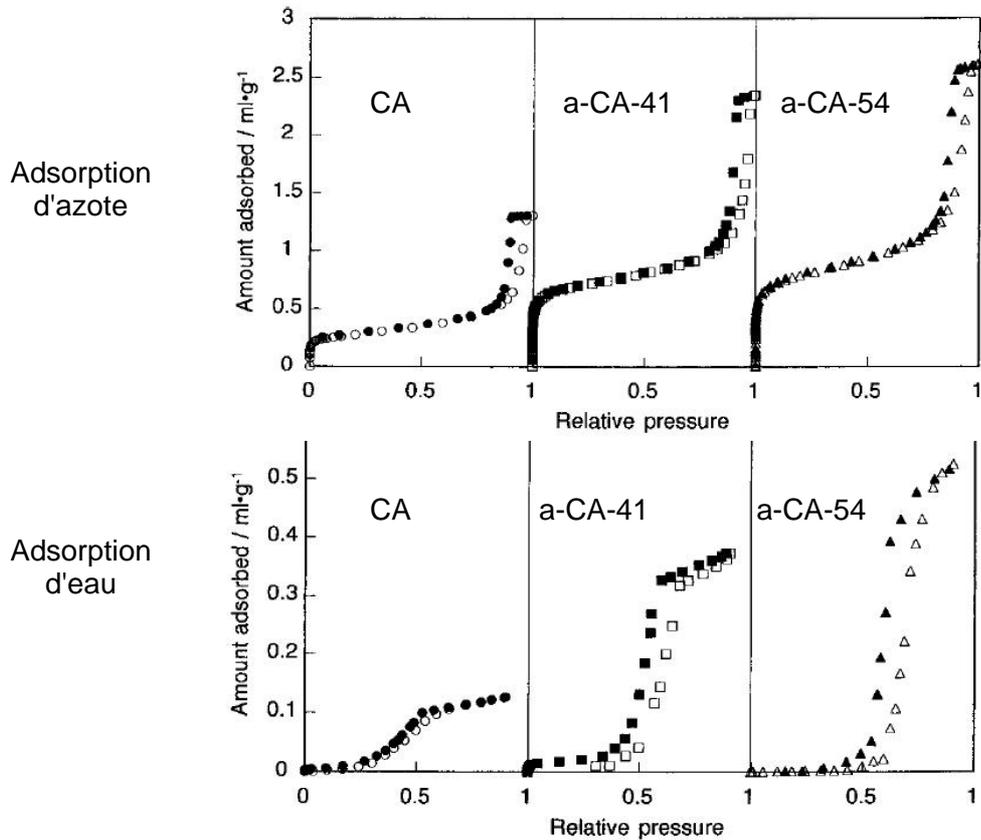


Figure 12. Sorption d'eau et d'azote par CA, a-CA-41 et a-CA-54.

### 2.2. Résistance d'un solide avec sorption au contact d'un gaz

Nous avons mesuré sur la résistance des couches de SP était fonction de la pression relative d'humidité. Ce phénomène est dû à l'accumulation de charges à la surface du solide lorsque les molécules de gaz se fixent à sa surface. Un modèle a été proposé par Yamazoe et al. [9] pour les capteurs basés sur les semiconducteurs (SC) de type n exposés à l'air : l'oxygène se fixe à la surface de ces SC sous forme d'anions  $O^-$ . Il se forme une zone déplétée en électrons de largeur  $w$ , il s'ensuit une modification du diagramme de bandes (Fig. 13).

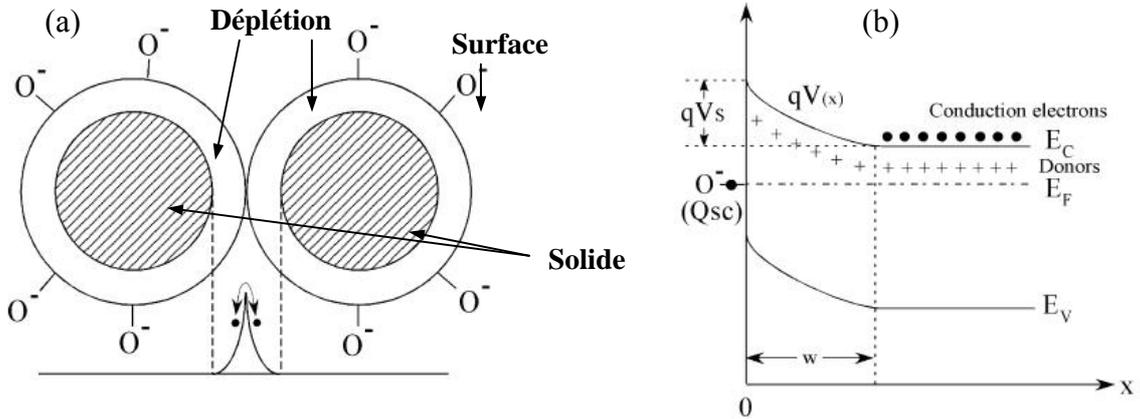


Figure 13. (a) Représentation de la zone déplétée à la surface du solide en présence d'oxygène et (b) représentation du diagramme de bandes, avec la surface du solide à  $x$  distance à la surface.

La résolution de l'équation de Poisson permet d'exprimer localement la résistance de la couche  $R$  selon (14) :

$$\frac{R}{R_0} = \exp\left(\frac{m^2}{2}\right) \quad (14)$$

avec  $R_0$  résistance dans des conditions de non déplétion et largeur de déplétion ramenée telle que  $m = w / L_D$ , où  $L_D$  représente la longueur de Debye.  $R$  est fonction de la pression relative en présence d'un gaz réducteur A (Fig. 14), les ions oxygène libèrent les électrons selon la réaction (15) ou (16) en fonction du nombre d'ions  $O^-$  impliqués dans la réaction de réduction.

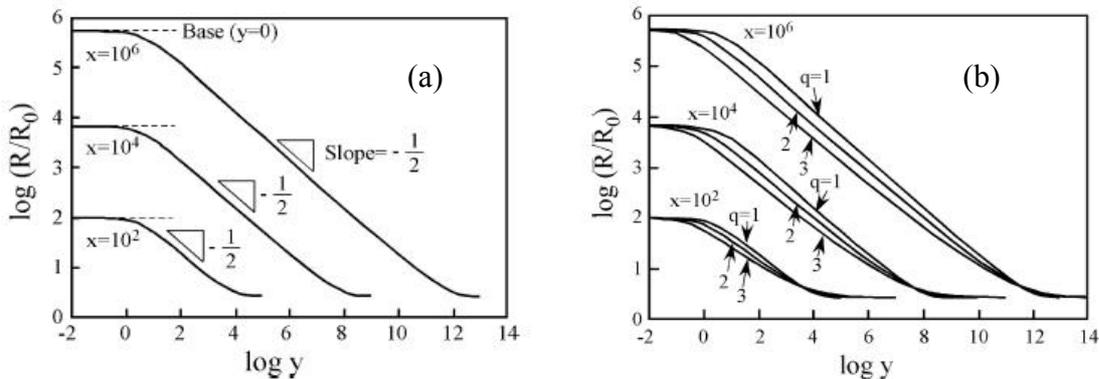
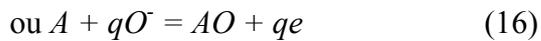
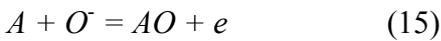


Figure 14. Représentation de  $R/R_0$  en fonction du paramètre  $y$ , fonction de la pression partielle du gaz réducteur. Le paramètre  $x$  est fonction de la pression partielle d'oxygène.

### 3. Conclusion

La modélisation du capteur d'humidité concerne trois principales problématiques.

La première, en dehors de toute exposition du matériau à l'humidité, est la modélisation de la résistance des couches de SP selon leur surface spécifique. Suivant le même thème nous avons également étudié les spécificités du transport électrique dans les structures solide poreux - solide non poreux.

La seconde concerne la physique de sorption, notre capteur est basé sur la variation de résistance en fonction de quantité d'humidité adsorbée ; et il est donc nécessaire de pouvoir anticiper quantité d'humidité adsorbée en fonction du taux d'humidité relative.

La dernière problématique concerne l'expression de l'influence de la sorption d'humidité sur la résistance des couches de SP ; ou quels sont les phénomènes physiques qui conduisent à la diminution de résistance électrique lorsque des molécules d'eau se fixent à la surface du solide.

Nous avons expérimentalement mis en évidence les particularités du transport électrique dans les couches de SP étudiées.

Les mesures I-V ont montré deux domaines de linéarité. Le calcul des résistances respectives associées à ces zones de linéarité suggère que deux régimes de conduction peuvent survenir dans les structures étudiées. Le premier correspond à la conduction dans la couche de Si poreux seul, et le deuxième, au-delà d'un certain niveau de courant injecté, dans le substrat non poreux. Ce résultat met en évidence la spécificité de l'interface entre le solide poreux et le non poreux. En considérant l'épaisseur du poreux qui est de 10  $\mu\text{m}$ , la distance inter contacts des structures étudiées de l'ordre du mm, et le fait que le SP est solidaire d'un solide de l'ordre de 1000 moins électriquement résistif ; la couche non poreuse devrait court-circuiter la couche de SP lorsque le courant est injecté entre deux contacts en surface du SP. Nous avons émis l'hypothèse d'une barrière énergétique limitant le passage des porteurs en dessous d'un certain seuil.

La confrontation entre les courbes cinétiques de sorption d'humidité et les courbes de réponse temporelle des capteurs exposés à des échelons d'humidité a différemment mis en évidence que le transport électrique se déroulait en surface du SP.

La différence de résistance mesurée des couches SP1 et SP2 a été explicitée. Dans un premier temps nous avons souligné que SP1 présentait une surface spécifique, et donc une fraction volumique d'oxyde de Si plus importante, l'oxyde de Si étant bien plus résistif que le Si, cela constitue un élément de réponse quant à la plus grande résistance présentée SP1. Nous avons également montré que l'organisation de la nanostructure de SP1 favorisait le confinement quantique, ce qui tend à augmenter le gap du Si et donc à augmenter sa résistance. D'autre part nous soulignons que le modèle présenté dans ce chapitre pour expliquer la variation de résistance d'un SC en fonction des molécules de gaz sorbées, s'appuie sur une hypothèse de déplétion du SC à sa surface. Cette déplétion se traduit par une hausse de la résistance ; puisque SP1 présente une surface spécifique plus importante, l'effet de hausse de résistance doit donc être plus prononcé. Ce qui constitue un troisième élément de réponse.

La suite de notre travail concerne la modélisation du capteur, trois pistes de travail ont été évoquées pour modéliser la résistance de travail plus élevée de la couche SP1. En sorption, différents modèles de l'isotherme de type V existent, dont au moins un basé sur la DTP du matériau, particulièrement dans notre cas puisque nous connaissons la DTP des couches de SP avec deux moyens distincts d'investigation. Et l'importance de l'activation de la surface du solide pour favoriser la sorption est rapportée. Un modèle de la littérature pour le calcul de la résistance de SC dopés n lorsque des phénomènes de sorption de gaz sont impliqués a été présenté.

## CHAPITRE VI - CONCLUSION

Le packaging est une composante indispensable à tout produit manufacturé, quelque soit l'utilisation ou le destinataire du produit. Que ce soit dans le domaine de la technologie ou n'importe quelle autre activité, il serait impensable de livrer à nu le fruit d'une activité. Avant de considérer l'importance du packaging quant à l'attrait pour le produit qu'il doit susciter, le premier rôle de cette dernière étape de tout procédé industriel est d'assurer la protection et de garantir un bon fonctionnement pour une durée minimum.

Ceci ne fait pas exception à l'activité microélectronique. Depuis le composant, et jusqu'à l'assemblage final qui aboutit à la finalisation d'un système, chaque élément comprend son étape de packaging. Dans le cas des MEMS, qui sont aujourd'hui un élément fondamental de la technologie microélectronique de par leur très large utilisation (automobiles, téléphones mobiles...); cette étape est un point crucial en ce qui concerne l'amélioration de la fiabilité des systèmes.

Nous avons vu que dans le cas des MEMS, plusieurs fonctionnalités étaient associées au packaging : principalement la protection vis-à-vis des perturbations extérieures, et la connectique pour la transmission de l'information et de l'alimentation. La spécificité du packaging des MEMS réside dans le fait qu'il doit parfois constituer de surcroît une cavité ou microcavité au sein desquelles doivent officier le MEMS, contrairement au packaging habituel qui consiste à conditionner un dispositif dans un environnement solide. En effet une des caractéristiques des MEMS tient au fait que certains comportent des parties mobiles comme les capteurs d'accélération, d'autres doivent interagir avec des gaz comme les capteurs chimiques ; tous ces systèmes ne peuvent fonctionner emprisonnés dans un environnement solide. Les principales techniques de scellement utilisées pour réaliser ces microcavités ont été présentées dans le chapitre II.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la fiabilité du packaging associant des microcavités packagées ou encapsulées. Cette thématique comprend un problème majeur qui est l'infiltration ou la fuite de gaz entre la cavité et l'extérieur. Nous travaillons plus précisément sur la problématique de l'herméticité, ou pénétration d'humidité, à l'origine de dysfonctionnements et dérives sur les performances des MEMS packagés. Différentes techniques d'investigation concernant la fiabilité des cavités, et précisément les problèmes de transfert de gaz existent et ont été exposées.

Suivant cette problématique, notre travail porte sur l'étude d'un capteur d'humidité pour mesurer in situ le taux d'humidité à l'intérieur des cavités. Ceci s'inscrit dans un concept de packaging intelligent, qui consiste à inclure des capteurs d'humidité, de température et de pression à l'intérieur des cavités pour contrôler ces paramètres tout au long de l'utilisation des systèmes encapsulés.

Ces trois grandeurs constituent des éléments de control sur la qualité du packaging et de sa bonne herméticité. Des dispositifs de tests existent mais pour l'instant, ils constituent une simple étape de vérification post fabrication. Ceci est désormais insuffisant en termes de qualité, et l'amélioration de la fiabilité des MEMS encapsulés passent par un control de l'atmosphère sur la durée d'utilisation du produit. Le principe du packaging intelligent consiste à mesurer les grandeurs décrites précédemment et de pouvoir corriger de manière autonome les dérives causées par les modifications d'atmosphère sur les caractéristiques de sortie des MEMS encapsulés.

Le capteur d'humidité étudié est basé sur l'utilisation du silicium poreux (SP). Ce matériau est déjà couramment utilisé pour réaliser des capteurs chimiques de par sa grande surface spécifique, il présente en outre l'avantage de s'intégrer aisément aux procédés habituels de

fabrication microélectronique. Nous avons dans premier temps rappelé le cahier des charges habituellement conféré à la conception de capteurs ainsi que les techniques connues de transduction du taux d'humidité. Les principales caractéristiques et utilisations du SP sont également exposées. Une des caractéristiques du SP tient au fait que l'organisation de la structure du matériau dépend fortement des conditions de fabrication utilisées. Les travaux présentés dans cette thèse porte sur l'étude de deux couches SP1 et SP2 présentant des porosités égales de 45% mais différemment organisées. Cette différence provient de la différence de courant d'anodisation utilisé pour la synthèse de SP1 et SP2.

La première partie de notre travail a consisté a caractériser la morphologie de SP1 et SP2 selon leur surface spécifique et la dimension de leurs pores. La connaissance précise de ces paramètres est indispensable pour comprendre et modéliser le fonctionnement d'un système basé sur le Si poreux.

Nous avons d'abord utilisé les résultats de mesure de sorption d'azote et théories associées pour mesurer la surface spécifique, le diamètre poreux et la distribution de taille de pores. Une nouvelle méthode de caractérisation présentée dans ce rapport, basée sur l'analyse d'images de surface sur SP a dans un premier temps permis d'estimer la distribution de taille de pores de SP1 et SP2, puis la porosité, la surface spécifique et la fraction volumique d'oxyde. La confrontation des résultats obtenus avec ceux issus des théories de sorption augurent de la validité de la méthode, bien que des écarts aient été constatés. En guise de validation définitive, nous envisageons de tester notre méthode sur un matériau dont la taille des pores est précisément connue. Les résultats de caractérisation sont récapitulés dans le tableau 1. SP1 présente une surface spécifique supérieure. Cela se traduit par une densité de pores supérieure et un diamètre poreux moyen inférieur, comme représenté figure 1. Nous avons représenté des pores de diamètre unique pour faciliter la représentation. La figure 1 est basée sur l'hypothèse que les pores sont assimilés à des cylindres verticaux (en réalité la taille des pores suit une distribution). Les théories de sorption comme la méthode traitement d'images (TI) sont basés sur l'hypothèse de pores cylindriques verticaux, la proximité des résultats obtenus dans les deux cas nous autorisent par conséquent une telle représentation.

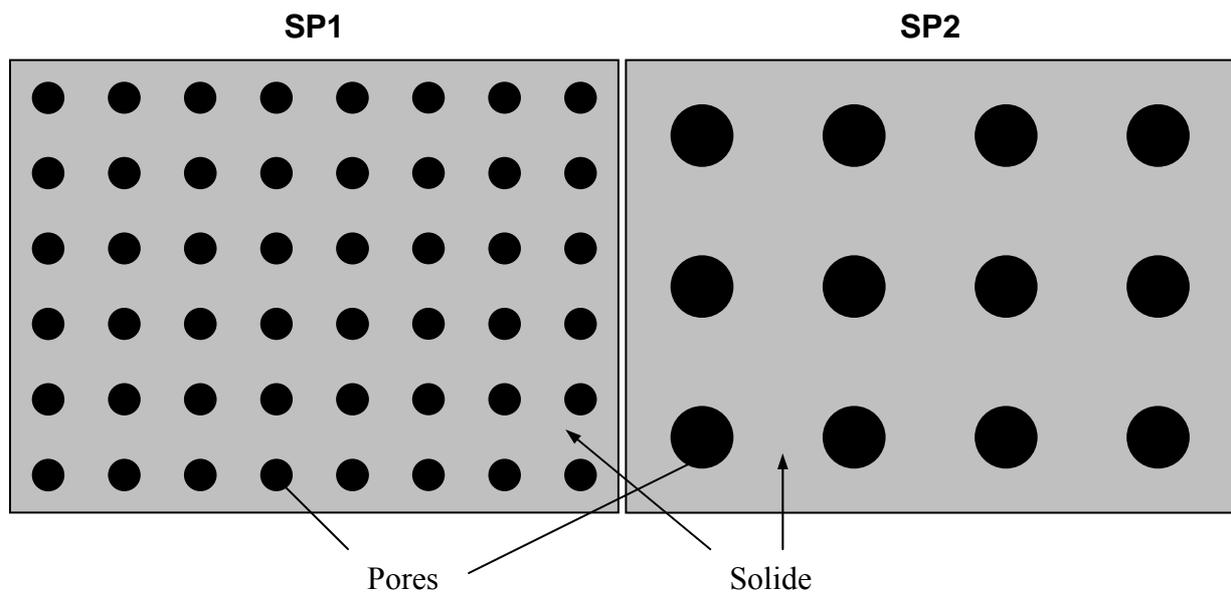


Figure 1. Représentation schématique de l'organisation de la structure de SP1 et SP2, dans les 2 cas la surface couverte par les pores débouchant est identique.

Caractérisation	Grandeur mesurée	SP1		SP2	
Gravimétrie	P	45		45	
Sorption N <sub>2</sub>	Isotherme	Type IV		Type IV	
	Aire BET	330	1.42	223	0.78
	D BET	4.2		7.2	
	D BJH (A)	4.25		5.5	
	D BJH (D)	3.07		4.1	
Sorption H <sub>2</sub> O	Isotherme	Type V		Type V	
TI	N	1.04 <sup>e</sup> -2		0.78 <sup>e</sup> -2	
	D	5.6		7.5	
	P	55	4.3	48	3.2
	Aire	343	47	217	21
	F <sub>ox</sub>	42	1.5	30	1
TLM	R <sub>S</sub>	12.53		4.77	

Tableau 1. Récapitulatif des résultats de caractérisation morphologique de SP1 et SP2 avec mesures et théories de sorption et TI, voir tableau 2 pour la nomenclature. Le deuxième chiffre annoncé pour Aire, P et F<sub>ox</sub> correspond à l'incertitude sur le résultat

P	Porosité (%)
Isotherme	Type d'isotherme mesuré
Aire	Surface spécifique calculée selon BET ou TI (m <sup>2</sup> /g)
D	Diamètre poreux moyen selon BJH Adsorption, Désorption, ou TI (nm)
N	Densité de pores par unité de surface (nm <sup>-2</sup> )
F <sub>ox</sub>	Fraction volumique d'oxyde (%), en considérant une épaisseur d'oxyde de 1 nm
R <sub>S</sub>	Résistance carré à 5% HR (kΩ)

Tableau 2. Nomenclature pour les grandeurs du tableau 1

Nous avons également mesuré les isothermes de sorption (équilibre entre la pression relative d'humidité et la quantité adsorbée par le solide) des couples eau/SP1 et eau/SP2, les isothermes obtenues sont de type V. De ce fait, plusieurs observations sont à apporter concernant l'étude d'un capteur. Tout d'abord la quantité d'eau sorbée ne varie pas linéairement avec la variation d'humidité relative (HR). Une hystérésis apparaît entre les courbes de sorption et de désorption. La quantité d'humidité retenue est faible entre 0 et 30 % HR, ce qui est problématique si l'on souhaite détecter des traces d'humidité.

Notre capteur est de type résistif, son principe de fonctionnement repose sur la variation des couches de SP en fonction de la quantité d'humidité adsorbée. Grâce aux tests de type TLM, nous avons mesuré que SP1 présentait une résistance par carré plus élevée que SP2. Entre 0 et 80 % HR nous avons mis en évidence que SP1 était plus sensible que SP2 avec une variation relative absolue supérieure à 90%. Cependant SP1 montre une hystérésis plus large que SP2. Le temps de montée des capteurs testé est sensiblement égal et voisin de 4h.

Les capteurs étudiés consistent en une couche de SP solidaire d'une couche de Si non poreux. Expérimentalement nous avons mis en évidence la spécificité du transport électrique dans ces structures. Les mesures I-V ont révélé l'existence de deux zones de linéarité, supposées comme correspondantes respectivement à un transport électrique dans la couche de SP seulement, et à un transport dans la couche de Si non poreux au delà d'un seuil d'injection de courant. Cette hypothèse est confortée par le fait que lorsque l'on compare les courbes de cinétique de sorption d'humidité et les réponses temporelles des capteurs, il apparaît que le transport électrique se fait en surface de la couche de SP. Nous émettons l'hypothèse d'une barrière énergétique entre le SP et le Si non poreux.

Concernant la modélisation du capteur, différents éléments de réponse permettent d'explicitier la résistance supérieure présentée par SP1. Le premier tient au fait que SP1 présente une fraction volumique d'oxyde supérieure de par sa plus grande surface spécifique, la conséquence a été explicitée par l'application du modèle EMA. Deuxièmement, l'organisation de la nanostructure de SP1 tend à montrer que l'effet de confinement quantique est plus prononcé dans SP1 que dans SP2. Le confinement se traduit par une augmentation du gap du semiconducteur et donc de sa résistance. Enfin le phénomène de déplétion à la surface du solide, hypothèse de départ quant à l'explication du fonctionnement du capteur, doit également être plus marqué dans le cas de SP1 de par sa plus grande surface spécifique. Le phénomène de déplétion se traduit également par une augmentation de la résistance. Il est probable que ce dernier mécanisme tient une place prépondérante puisque à mesure que l'on augmente le taux d'humidité relative, l'écart relatif de résistance entre SP1 et SP2 s'amenuise.

Différentes méthodes pour la modélisation de l'isotherme de type V existent, la méthode de J.Mahle s'avère intéressante dans notre cas puisqu'elle utilise la DTP et que nous avons une bonne connaissance de la connaissance des SP étudiés. Nous avons également mis l'accent sur l'importance de l'activation de la surface du solide pour favoriser l'adsorption de gaz. Ce paramètre est très important pour augmenter les performances d'un capteur.

Nous avons montré l'utilité de notre dispositif pour détecter des variations d'humidité et l'influence de la morphologie sur la réponse des capteurs. Les perspectives de ce travail consistent en la modélisation du capteur, l'éventuelle augmentation de ses performances par des procédés techniques comme l'activation de sa surface, et l'intégration du dispositif au sein d'une cavité. Un premier procédé d'encapsulation de capteur en Si poreux et les résultats expérimentaux montrant la viabilité du dispositif ont été présentés.

---

## REFERENCES

### CHAPITRE II

- [1] Etude de procédés d'encapsulation sur tranche sous vide ou quasi-hermétique pour les microsystèmes (opto) électromécaniques. *S. Lani*. Rapport de thèse, U-Paris sud. 2007.
- [2] Wafer level thin film encapsulation for MEMS. *C. Gillot, J.L. Pornin, A. Arnaud, E. Lagoutte, N. Sillon, J.C. Souriau*. 7th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC). 2005.
- [3] MEMS packaging: Reliability and analysis techniques. *I. De Wolf*. Patent training. 2005.
- [4] FTIR spectroscopy for the hermeticity assessment of micro-cavities. *D. Veyrié, D. Lellouchi, J.L. Roux, F. Pressecq, A. Tetelin, C. Pellet*. *Microelectronics and Reliability*, Vol. 45, Iss. 9-11, 1764-1769. 2005
- [5] Calculations for Leak Rates of Hermetic Packages. *J. Davy*. *IEEE Transactions on parts, hybrids, and Packaging*, Vol. 11, Iss. 3, 177-189. 1975.
- [6] Ultra low leak detection method for MEMS devices. *F. Gueissaz*. 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 524 - 527. 2005.
- [7] Recent achievements in miniaturized humidity sensors-a review of transduction techniques. *Z.M. Rittersma*. *Sensors and Actuators A*, Vol. 96, Iss. 2-3, 196-210. 2002.
- [8] Dew points of binary carbon dioxide + water and ternary carbon dioxide + water + methanol mixtures. Measurement and modeling. *C. Jarne, S.T. Blanco, M. Artal, E. Rauzy, S. Otin, I. Velasco*. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 216, Iss. 1, 85-93. 2004.
- [9] A novel surface micro-machined capacitive porous silicon humidity sensor. *Z.M. Rittersma, A. Splinter, A. Bödecker, W. Benecke*. *Sensors and Actuators B*, Vol. 68, Iss. 1-3, 210-217. 2000.
- [10] Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. *R. Igreja, C.J. Dias*. *Sensors and Actuators A*, Vol. 112, Iss. 2-3, 291-301. 2004.
- [11] Characterization and humidity sensing properties of aluminium (oxy)-hydroxide films prepared by cathodically induced precipitation. *R.J. Mortimer, R.J. Mayes*. *Sensors and Actuators B*, Vol. 128, Iss. 1, 124-132. 2007.
- [12] A nanowire WO<sub>3</sub> humidity sensor integrated with micro-heater and inverting amplifier circuit on chip using CMOS-MEMS technique manufactured. *C.L. Dai, M.C. Liu, F.S. Chen, C.C. Wu, M.W. Chang*. *Sensors and Actuators B*, Vol. 123, Iss. 2, 896-901. 2007.
- [13] Study and performance of humidity sensor based on the mechanical-optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses. *N.T.T. Ha, D.K. An, P.V. Phong, P.T.M. Hoa, L.H. Mai*. *Sensors and actuators B*, Vol. 66, Iss. 1-3, 200-202. 2000.
- [14] Fabrication and characterization of a force coupled sensor-actuator system for adjustable resonant low frequency vibration detection. *R. Forke, D. Scheibner, K. Hiller, T. Gessner, W. Dötzel, J. Mehner*. *Sensors and Actuators A*, Vol. 145-146, 245-256. 2008.
- [15] Quartz crystal microbalance (QCM) used as humidity sensor. *F. Pascal-Delannoy, B. Sorli, A. Boyer*. *Sensors and Actuators A*, Vol. 84, Iss. 3, 285-291. 2000.
- [16] On-chip array of thermoelectric Peltier microcoolers. *L.M. Goncalves, J.G. Rocha, C. Couto, P. Alpuim, J.H. Correia*. *Sensors and Actuators A*, Vol. 145-146, 75-80. 2008.
- [17] Humidity effects on Pd/Au-based all-optical hydrogen sensors. *Z. Zhao, M. Knight, S. Kumar, E. T. Eisenbraun, M.A. Carpenter*. *Sensors and Actuators B*, Vol. 129, Iss. 2, 726-733. 2008.
- [18] Sensitivity optimization of tapered optical fiber humidity sensors by means of tuning the thickness of nanostructured sensitive coatings. *J.M. Corres, F.J. Arregui, I.R. Matías*. *Sensors and Actuators B*, Vol. 122, Iss. 2, 442-449. 2007.
- [19] Low-cost relative humidity sensor based on thermoplastic polyimide-coated fiber Bragg grating. *X.F. Huang, E.R. Sheng, K.F. Cen, H. Zhou*. *Sensors and Actuators B*, Vol. 127, Iss. 2, 518-524. 2007.
- [20] Hysteresis and nonlinearity compensation of relative humidity sensor using support vector machines. *X. Wang, M. Ye*. *Sensors and Actuators B*, Vol. 129, Iss. 1, 274-284. 2008.

- 
- [21] Resistive CO gas sensors based on  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{InSnO}_x$  nanopowders synthesized via starch-aided sol-gel process for automotive applications. *G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, E. Callone, G. Carturan.* Sensors and Actuators B, Vol. 132, Iss. 1, 224-233. 2008.
- [22] Response properties of resistive oxygen sensors using  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) thick films in propane combustion gas. *N. Izu, N. Oh-hori, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, M. Itou.* Sensors and Actuators B, Vol. 130, Iss. 1, 105-109. 2008.
- [23] Historical perspective on the discovery of porous silicon. *A. Uhler, I. Uhler.* Physica Status Solidi, Vol. 2, Iss. 9, 3185-3187. 2005.
- [24] Potentiostatic formation of porous silicon in dilute HF: Evidence that nanocrystal size is not restricted by quantum confinement. *T.L. Sudesh, L. Wijesinghe, E.J. Teo, D.J. Blackwood.* Electrochimica Acta, Vol. 53, Iss. 13, 4381-4386. 2008.
- [25] Photoluminescence enhancement and stabilisation of porous silicon passivated by iron. *M. Rahmani, A. Moadhen, M.-A. Zaïbi, H. Elhouichet, M. Oueslati.* Journal of Luminescence, Vol. 128, Iss. 11, 1763-1766. 2008.
- [26] Study of electrical properties of oxidized porous silicon for back surface passivation of silicon solar cells. *S.K. Dhungel, J. Yoo, K. Kim, S. Ghosh, S. Jung, J. Yi.* Renewable Energy, Vol. 33, Iss. 2, 282-285. 2008.
- [27] The growth kinetics and optical confinement studies of porous Si for application in terrestrial Si solar cells as antireflection coating. *B.C. Chakravarty, J. Tripathi, A.K. Sharma, R. Kumar, K.N. Sood, S.B. Samanta, S.N. Singh.* Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 91, Iss. 8, 701-706. 2007.
- [28] Influence of experimental parameters on physical properties of porous silicon and oxidized porous silicon layers. *J. Charrier, V. Alaiwan, P. Piratesh, A. Najjar, M. Gadonna.* Applied Surface Science, Vol. 253, Iss. 21, 8632-8636. 2007.
- [29] Nanoporous silicon explosive devices. *Monuko Du plessis.* Materials Science and Engineering B, Vol. 147, Iss. 2-3, 226-229. 2008.
- [30] The potential of porous silicon gas sensors. *S. Ozdemir, J.L. Gole.* Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 11, Iss. 5-6, 92-100. 2007.
- [31] Porous silicon optical cavity structure applied to high sensitivity organic solvent sensor. *D.R. Huanca, F.J. Ramirez-Fernandez, W.J. Salcedo.* Microelectronics Journal, Volume 39, Issues 3-4, March-April 2008, Pages 499-506.
- [32] Nouvelles Morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimique : élaboration, propriétés physico-chimiques et applications. *T. Nychyporuk.* Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2006.
- [33] Porous Silicon formation: a quantum wire effect. *V. Lehmann, U. Gösele.* Applied Physics Letters, Vol. 58, Iss. 8, 856-858. 1991.
- [34] Anodization-related structural variations of porous silicon nanostructures investigated by photoluminescence and Raman spectroscopy. *O. Ben Younes, M. Oueslati, B. Bessaïs.* Applied Surface Science, Vol. 206, Iss. 1-4, 37-45. 2003.
- [35] Influence of anodization time, current density and electrolyte concentration on the photoconductivity spectra of porous silicon. *R.M. Mehra, V. Agarwal, V. K. Jain, P. C. Mathur.* Thin Solid Films, Vol. 315, Iss. 1-2, 281-285. 1998.
- [36] Cylindrical pore arrays in silicon with intermediate nano-sizes: A template for nanofabrication and multilayer applications. *F.A. Harraz, S.M. El-Sheikh, T. Sakka, Y.H. Ogata.* Electrochimica Acta, Vol. 53, Iss. 22, 6444-6451. 2008.
- [37] Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology. *M.J. Moura, P.J. Ferreira, M.M. Figueiredo.* Powder Technology, Vol. 160, Iss. 2, 61-66. 2005.
- [38] Preparation and characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hollow fiber membranes. *L. Jiansheng, W. Lianjun, H. Yanxia, L. Xiaodong, S. Xiuyun.* Journal of Membrane Science, Vol. 256, Iss. 1-2, 1-6. 2005.
- [39] Depth profiling of the lateral pore size and correlation distance in thin porous silicon layers by grazing incidence small angle X-ray scattering. *C. Ferrero, M. Servidori, D. Thiaudière, S. Milita, S. Lequien, S. Sama, S. Setzu and T.H. Metzger.* Journal of the Electrochemical Society, Vol. 150, Iss. 7, 366. 2003.

- [40] Analysis of porosity in porous silicon using hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  two-dimensional exchange experiments. *K. Knagge, J.R. Smith, L.J. Smith, J. Buriak, D. Raftery*. Solide State Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 29, Iss. 1-3, 85-89. 2006.
- [41] Investigation of phase transitions of organic fluids confined in porous silicon. *C. Faivre, D. Bellet, G. Dolino*. Thin Solid Films, Vol. 297, Iss. 1-2, 68-72. 1997.
- [42] Thermal conductivity of sintered porous silicon films. *A. Wolf, R. Brendel*. Thin Solid Films, Vol. 513, 385-390. 2006.
- [43] Thick oxidised porous silicon layer as a thermo-insulating membrane for high-temperature operating thin- and thick-film gas sensors. *P. Maccagnani, R. Angelucci, P. Pozzi, A. Poggi, L. Dori, G. C. Cardinali, P. Negrini*. Sensors and Actuators B, Vol. 49, Iss. 1-2, 22-29. 1998.
- [44] A Porous Silicon based Bragg Grating Waveguide Sensor for Chemical Monitoring. *I. Rea, M. Iodice, G. Coppola, I. Rendina, A. Marino, L. De Stefano*. Sensors and Actuators B, In Press, Accepted Manuscript, available online 7 September 2008.
- [45] Photoluminescence response of gas sensor based on  $\text{CH}_x$ /porous silicon—Effect of annealing treatment. *B. Mahmoudi, N. Gabouze, L. Guerbous, M. Haddadi, H. Cheraga, K. Beldjilali*. Materials Science and Engineering: B, Vol. 138, Iss. 3, 293-297. 2007.
- [46] The possible influence of the de Broglie momentum—wavelength relation on plastic strain “autowave” phenomena in “active materials”. *J.P. Billingsley*. International Journal of Solids and Structures, Vol. 38, Iss. 24-25, 4221-4234. 2001.
- [47] Evaluation of the electrical conductivity of nano-porous silicon from photoluminescence and particle size distribution. *M. Bouaïcha, M. Khardani, B. Bessaïs*. Materials Science and Engineering: B, Vol. 147, Iss. 2-3, 235-238. 2008.

### CHAPITRE III

- [1] Oxidation rate of nanoporous layers with the same macroscopic porosity but different nanotextures and different surface specific areas. *Y. Descamps, O. Garel, E. Dufour-Gergam, A. Halimaoui*.
- [2] Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol*. Techniques de l'ingénieur, 1050. 2003.
- [3] Reporting physisorption data for gas/solid systems. *K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska*. Pure and Applied Chemistry, Vol. 57, No. 4, 603-619. 1985.
- [4] Determination of pore size distribution and surface area of thin porous silicon layers by spectroscopic ellipsometry. *C. Wongmanerod, S. Zangoie, H. Arwin*. Applied Surface Science, Vol. 172, Iss. 1-2, 117-125. 2001.
- [5] Segmentation of color images via reversible jump MCMC sampling. *Z. Kato*. Image and Vision Computing, Vol. 26, Iss. 3, 361-371. 2008.
- [6] Application of region growing method to evaluate the surface condition of grinding wheels. *S. Lachance, R. Bauer, A. Warkentin*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, Vol. 44, Iss. 7-8, 823-829. 2004.

### CHAPITRE IV

- [1] Low resistivity ohmic contact to n-type poly-GaN using a Ti/Au/Ni/Au multilayer metal system. *W.Y. Uen, Z.Y. Li, S.M. Lan, T.N. Yang, Y.-Wen C. and S.M. Liao*. Solid-State Electronics, Vol. 51, Iss. 3, 460-465. 2007.
- [2] Spin-coated conductive polymer film resistivity measurement using the TLM method. *L. Giraudet, S. Fauveaux, O. Simonetti, C. Petit, K. Blary, T. Maurel, A. Belkhir*. Synthetic Metals, Vol. 156, Iss. 11-13, 838-842. 2006.
- [3] AC impedance analysis of Au/porous silicon contacts. *F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodriguez, L.F. Marsal, J. Pallarès*. Microelectronic Engineering, Vol. 83, Iss. 11-12, 2381-2385. 2006.

### CHAPITRE V

- [1] Conductivity modulation of Porous Silicon by formation parameters. *S.K. Dutta, M. Hossain, S. Chakraborty, H. Saha*. Physica Status Solidi A, Vol. 191, Iss. 2, 535-547. 2002.

- [2] An adsorption equilibrium model for type 5 isotherms. *J.J. Mahle*. Carbon, Vol. 40, 2753-2759. 2002.
- [3] Water adsorption on carbons — Critical review of the most popular analytical approaches. *S. Furmaniak, P.A. Gauden, A. P. Terzyk, G. Rychlicki*. Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 137, Iss. 2, 82-143. 2008.
- [4] <http://www.chemvironcarbon.com/fr>
- [5] Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théoriques et expérimentale. *M. A. Slasli*. Rapport de thèse, U. de Neuchâtel. 2002.
- [6] Water adsorption on carbon molecular sieve membranes: Experimental data and isotherm model. *S. Lagorsse, M.C. Campo, F.D. Magalhães, A. Mendes*. Carbon, Vol. 43, Iss. 13, 2769-2779. 2005.
- [7] Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation. *F. Carrasco-Marín, A. Mueden, T.A. Centeno, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla*. Journal of the Chemical Society, Vol. 93, Iss. 12, 2211 - 2215. 1997.
- [8] Determination of pore size distribution and surface area of thin porous silicon layers by spectroscopic ellipsometry. *C. Wongmanerod, S. Zangoie, H. Arwin*. Applied Surface Science, Vol. 172, Iss. 1-2, 117-125. 2001.
- [9] Theory of power laws for semiconductor gas sensors. *N. Yamazoe, K. Shimano*. Sensors and Actuators B, Vol. 128, Iss. 2, 566-573. 2008.