



HAL
open science

Lithographie optique, dépôts de films minces de tungstène et trioxyde de tungstène dédiés aux capteurs de gaz semiconducteurs

Nathalie Verbrugghe

► To cite this version:

Nathalie Verbrugghe. Lithographie optique, dépôts de films minces de tungstène et trioxyde de tungstène dédiés aux capteurs de gaz semiconducteurs. Matériaux. Université du Littoral Côte d'Opale, 2019. Français. NNT : 2019DUNK0527 . tel-02324991

HAL Id: tel-02324991

<https://theses.hal.science/tel-02324991v1>

Submitted on 22 Oct 2019

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.



UNIVERSITE DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

École Doctorale : **SMRE**

Unité de recherche : **Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**

THESE

Présentée par **Nathalie VERBRUGGHE**

Soutenue le **11 juillet 2019**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Discipline : **Electronique, science des matériaux**

Lithographie optique, dépôts de films minces de tungstène et trioxyde de tungstène dédiés aux capteurs de gaz semiconducteurs

Composition du jury

Rapporteure

Présidente du jury : C. Champeaux Professeure, IRCER, Université de Limoges

Rapporteure : M. Guilloux-Viry Professeure, ISCR, Université de Rennes 1

Examinatrices : R. Benzerga Maître de conférences, IETR, Université Rennes 1

S. Députier Maître de conférences, ISCR, Université de Rennes 1

Directeur de thèse : D. Fasquelle Professeur, UDSMM, Université du Littoral Côte d'Opale

Pour Gabriel, Samuel et Gaëlle

A tous ceux qui m'ont soutenue

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du laboratoire Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Abdelhak Hadj Sahraoui, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale et directeur de l'UDSMM, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, je lui exprime ma sincère reconnaissance pour sa confiance et son soutien.

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur Didier Fasquelle, Professeur à l'ULCO, pour m'avoir confié ce travail et avoir relu mon manuscrit.

J'exprime mes remerciements à Madame Maryline Guilloux-Viry, Professeure à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'Université de Rennes, et Madame Corinne Champeaux, Professeure à l'Institut de Recherche sur les CERamiques de l'Université de Limoges, d'avoir accepté d'être les rapporteuses de ma thèse. Je les remercie pour leurs conseils et remarques avisés.

Je tiens à remercier Madame Ratiba Benzerga maître de conférences à l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes et Madame Stéphanie Députier maître de conférences à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'Université de Rennes d'avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance de thèse en tant qu'examinatrices. Je les remercie toutes deux pour les corrections apportées au manuscrit et Madame Stéphanie Députier, pour toutes les mesures DRX des films de W et WO_3 et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier Monsieur Joël Gest, Professeur à l'ULCO et directeur de l'IUT-LCO, de m'avoir fait confiance et donné toute latitude pour gérer la responsabilité de la plateforme technologique en parallèle avec mes travaux de recherche.

Je remercie très sincèrement Monsieur Benoît Duponchel, ingénieur de recherche à l'UDSMM, pour les analyses MEB et AFM des films de W et WO_3 , son aide pour la rédaction du manuscrit, sa disponibilité et ses encouragements.

Je remercie Madame Lucie Courcot, ingénieure de recherche au Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences pour les analyses MEB des résines et ses conseils.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Nicolas Uschanoff, directeur du service recherche et développement de la société SIMTRONICS, d'avoir eu la gentillesse de m'accueillir au sein de son entreprise pour les mesures sous gaz de mes capteurs.

Je remercie sincèrement Monsieur Redouane Douali, professeur à l'ULCO et Messieurs Frédéric Dubois et Freddy Krasinski, maîtres de conférences à l'ULCO, pour leur aide précieuse et leurs conseils avisés lors des répétitions de ma soutenance.

Je n'oublie pas mes amis et mes collègues qui m'ont soutenue et encouragée.

Et enfin, je remercie de tout mon cœur Benoît et mes enfants, Gabriel, Samuel et Gaëlle, pour leur soutien et leur amour sans faille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	7
-----------------------------	---

PREMIERE PARTIE

Lithographie optique, dépôts de films minces de tungstène et trioxyde de tungstène

CHAPITRE I : Généralités et état de l'art.....	15
1. Historique	19
2. Techniques de lithographie.....	20
2.1. Lithographie UV	20
2.1.1. Principe.....	20
2.1.2. Exposition aux UV	22
2.1.3. Résines photosensibles	24
2.1.4. Développement.....	26
2.1.5. Limites de la lithographie optique.....	27
2.2. Lithographie DUV et EUV	29
2.3. Lithographie par nano-impression	29
2.4. Lithographie électronique	30
3. Techniques de dépôt de films minces	30
3.1. Dépôt chimique en phase vapeur	31
3.2. Dépôt physique en phase vapeur.....	32
3.2.1. Evaporation sous vide	32
3.2.2. Pulvérisation cathodique magnétron	33
3.2.2.1. Principe	33
3.2.2.2. Pulvérisation cathodique RF.....	35
3.2.2.3. Processus de croissance des films minces	36
4. Techniques de caractérisation microstructurales	39
4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	39

4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
4.3. Microscopie à force atomique (AFM)	42
REFERENCES :	43

CHAPITRE II : Développement du procédé de lithographie optique ... 45

1. Introduction	49
2. Conditions expérimentales	49
2.1. Elaboration des masques de structures	49
2.2. Nettoyage du substrat.....	50
2.3. Dépôt de résine	51
2.4. Traitement thermique de la résine.....	53
2.5. Insolation et développement	54
2.6. Procédé de Lift-Off.....	56
3. Résultats expérimentaux.....	56
3.1. Elaboration de couches épaisses de résine.....	57
3.1.1. Dépôt en multicouche de résine à faible viscosité	57
3.1.2. Couches épaisses par dépôt monocouche de résines à haute viscosité	60
4. Synthèse des expérimentations	65
REFERENCES	68

CHAPITRE III : Elaboration de couches minces de tungstène et de trioxyde de tungstène par pulvérisation DC et RF 71

1. Etude expérimentale du dépôt par pulvérisation DC de W sur silicium et alumine... 75	75
1.1. Introduction.....	75
1.2. Etude des films de tungstène déposés sur SiO ₂ /Si.....	76
1.2.1. Procédure expérimentale	76
1.2.2. Résultats et discussion.....	77
1.2.3. Caractérisation de la microstructure des films de W déposés sur SiO ₂ /Si.....	80
1.2.3.1. Etude de la morphologie.....	80
1.2.3.2. Etude de la structure cristalline	83
1.2.4. Etude de la résistivité	90
1.3. Etude des films de tungstène déposés sur alumine	92
1.3.1. Procédure expérimentale	92
1.3.2. Résultats et discussion.....	92
1.3.3. Caractérisation de la microstructure des films de W déposés sur alumine	93

1.3.3.1.	Etude de la morphologie	93
1.3.3.2.	Etude de la structure cristalline	95
1.3.4.	Etude de la résistivité	101
1.4.	Conclusion de l'étude des films de W déposés sur alumine et silicium	103
2.	Etude expérimentale du dépôt par pulvérisation RF non-réactive de WO ₃ sur silicium	104
2.1.	Introduction.....	104
2.2.	Essais préliminaires de dépôt de WO ₃	105
2.2.1.	Réglage de la puissance RF.....	106
2.2.2.	Réglage de la pression d'argon	107
2.2.3.	Température du porte-échantillon	108
2.2.4.	Traitement thermique après dépôt.....	109
2.3.	Etude des films de WO ₃ déposés sur silicium et recuits à 400 et 500 °C.....	111
2.3.1.	Procédure expérimentale	111
2.3.2.	Etude de la structure cristalline	111
2.3.3.	Etude de la morphologie	116
2.4.	Conclusion de l'étude des films de WO ₃ déposés sur silicium.....	117
3.	Conclusion	117
	REFERENCES :	121

DEUXIEME PARTIE

Application aux capteurs de gaz semi-conducteurs

CHAPITRE IV : Etat de l'art à propos des capteurs de gaz

semiconducteurs	127
1. Introduction	131
2. Caractéristiques des capteurs de gaz	132
3. Structure des capteurs de gaz.....	133
3.1. Elément sensible	134
3.1.1. Principe de détection de gaz par des oxydes semi-conducteurs.....	134
3.1.2. Facteurs influençant la réponse des capteurs	139
3.1.2.1. Influence de la température sur la sensibilité aux gaz	139

3.1.2.2.	Influence de l'épaisseur et de la structure du film.....	140
3.1.2.3.	Perturbations extérieures	141
3.2.	Elément chauffant	142
3.2.1.	Matériaux utilisés dans la fabrication des résistances chauffantes	142
3.2.2.	Différentes structures de plateforme chauffante	144
3.2.2.1.	Plateformes chauffantes sur substrat	144
3.2.2.2.	Plateformes chauffantes sur membrane.....	145
3.2.3.	Géométrie des résistances chauffantes.....	147
3.3.	Electrodes métalliques	149
3.3.1.	Matériaux d'électrodes.....	149
3.3.2.	Géométrie et position	152
3.4.	Substrat	157
	REFERENCES :	159

CHAPITRE V : utilisation du tungstène et du trioxyde de tungstène

dans les capteurs de gaz.....	163
1. Introduction	167
2. Fabrication des capteurs	169
2.1. L'élément chauffant	169
2.1.1. Géométries étudiées	169
2.1.2. Elaboration des éléments chauffants	173
2.1.3. Caractérisation électrique des éléments chauffants.....	174
2.2. Elément sensible	176
2.3. Assemblage des capteurs	177
3. Etude des capteurs à base de tungstène	179
3.1. Modèle de conduction.....	179
3.2. Caractérisations sous air	183
3.3. Caractérisations sous H ₂ S	186
3.3.1. Dispositif expérimental	186
3.3.2. Propriétés de détection d'H ₂ S	188
3.3.2.1. Température de fonctionnement.....	188
3.3.2.2. Réponses dynamiques des capteurs.....	190
3.3.2.3. Comparaison à la littérature.....	194
3.4. Caractérisations sous d'autres gaz	195

3.4.1. Détection du monoxyde de carbone	196
3.4.2. Détection du dioxyde d'azote.....	197
3.4.3. Détection de l'ammoniac	199
4. Conclusion	201
REFERENCES :	203
CONCLUSION GENERALE.....	209
PRODUCTION SCIENTIFIQUE.....	215
RESUME	219

INTRODUCTION GENERALE

Pour des raisons essentiellement liées à des considérations environnementales, de sécurité et de contrôle des procédés, le marché des capteurs de gaz est en constante évolution au cours des dernières décennies. Selon les organismes de recherche et d'analyse financière business to business, cette tendance va se poursuivre dans les années à venir. En effet, dans un rapport publié en août 2017, le site MarketsandMarkets prévoit un taux de croissance annuel composé de près de 7% pour le marché mondial entre 2017 et 2023 [1].

Nous pouvons trouver les capteurs de gaz dans de nombreux domaines d'application. Cela va de l'emploi domestique pour la détection de fuites de monoxyde de carbone ou de fumées à l'usage industriel pour la détection de gaz explosifs ou toxiques. Le secteur automobile, par exemple, est de plus en plus utilisateur de ce type de dispositifs. Ceux-ci permettent de contrôler la qualité de l'air dans l'habitacle ou d'estimer le taux d'alcoolémie du conducteur par mesure éthylométrique. Ils sont également insérés dans les pots d'échappement afin de réguler la combustion des moteurs. Les capteurs de gaz sont évidemment largement employés dans le domaine environnemental pour les mesures du niveau de pollution. Enfin, des applications militaires existent aussi pour la détection de gaz mortels en cas d'utilisation d'armes chimiques.

A la lumière de cette liste non exhaustive apparaît le réel besoin d'une technologie fiable en matière de détection. Les applications actuelles demandent des capteurs robustes, sensibles, sélectifs, bon marché et si possible de dimensions réduites. De nos jours, les capteurs commercialisés sont basés sur différentes technologies : ils peuvent être électrocatalytiques, à semi-conducteur, à infra-rouge ou électrochimiques. Parmi ceux-ci, les capteurs à oxyde semi-conducteur présentent un faible coût de production et sont, pour la plupart, sensibles à une grande variété de gaz différents avec des temps de réponse relativement courts. Toutefois, ils souffrent d'une faible sélectivité en comparaison des capteurs opto-électroniques notamment.

Un capteur de gaz semi-conducteur se compose de plusieurs éléments :

- l'élément sensible qui est le siège du mécanisme réactionnel permettant la détection. Il est généralement basé sur un oxyde métallique semi-conducteur (WO_3 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 ...).
- l'élément chauffant qui maintient le système à la température de fonctionnement optimale. Le platine est le métal le plus couramment utilisé.

- les électrodes qui mesurent la résistance électrique de l'oxyde métallique, elles sont élaborées en or dans la plupart des cas.

L'objectif de ce travail de doctorat est d'élaborer un capteur de gaz à base de trioxyde de tungstène pour l'élément sensible, et de tungstène pour l'élément chauffant et les électrodes. Le procédé de dépôt de ces matériaux est la pulvérisation cathodique magnétron. Une étape préliminaire de lithographie optique est nécessaire pour l'élaboration de la résistance chauffante et des électrodes. Ce capteur très rentable, de par le choix des matériaux et des techniques de fabrication, est dédié à la détection de gaz toxiques en milieu industriel.

Ce mémoire comporte deux parties. La première concerne l'état de l'art et le développement des procédés mis en œuvre dans la fabrication de nos capteurs.

Ainsi, le premier chapitre présente un état de l'art des techniques de lithographie et de dépôt de films minces ainsi qu'une synthèse des techniques de caractérisation microstructurales.

La première étape, et donc la plus importante, dans la fabrication des capteurs, est la lithographie. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des résines utilisées ainsi qu'à la mise au point des procédés lithographiques pour différents types de substrat et de matériaux (films d'oxyde en couche mince et en couche épaisse).

Le troisième chapitre concerne le développement des procédés de pulvérisation cathodique magnétron DC et RF, pour le dépôt des films minces de tungstène et de trioxyde de tungstène.

La seconde partie de ce travail est l'application des procédés mis au point dans la première partie pour l'élaboration de capteurs de gaz semi-conducteurs.

Nous présentons donc, dans le chapitre IV, une étude bibliographique concernant chaque élément composant un capteur, à savoir, l'élément sensible, l'élément chauffant et les électrodes.

Finalement, le chapitre V traite de l'utilisation du tungstène et du trioxyde de tungstène dans la fabrication de capteurs de gaz. La réponse de nos capteurs soumis au sulfure d'hydrogène y est caractérisée.

[1] <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/gas-sensor-market-245141093.html>

PREMIERE PARTIE

**Lithographie optique, dépôts de films
minces de tungstène et trioxyde de
tungstène**

CHAPITRE I

Généralités et état de l'art

Table des matières

1. Historique	19
2. Techniques de lithographie.....	20
2.1. Lithographie UV	20
2.1.1. Principe.....	20
2.1.2. Exposition aux UV	22
2.1.3. Résines photosensibles	24
2.1.4. Développement.....	26
2.1.5. Limites de la lithographie optique.....	27
2.2. Lithographie DUV et EUV	29
2.3. Lithographie par nano-impression	29
2.4. Lithographie électronique	30
3. Techniques de dépôt de films minces.....	30
3.1. Dépôt chimique en phase vapeur	31
3.2. Dépôt physique en phase vapeur.....	32
3.2.1. Evaporation sous vide	32
3.2.2. Pulvérisation cathodique magnétron	33
3.2.2.1. Principe	33
3.2.2.2. Pulvérisation cathodique RF.....	35
3.2.2.3. Processus de croissance des films minces	36
4. Techniques de caractérisation microstructurales	39
4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	39
4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
4.3. Microscopie à force atomique (AFM)	42
REFERENCES :	43

1. Historique

C'est en cherchant un procédé peu coûteux pour l'impression de ses œuvres, que l'auteur dramatique allemand Aloys Senefelder mit au point entre 1796 et 1798 une technique révolutionnaire de gravure chimique sur pierre. Il découvrit qu'un texte écrit avec un mélange de cire, de suif, de noir de fumée et d'eau sur une pierre calcaire de Solenhofen restait intact et formait une saillie après immersion dans un bain d'eau forte (acide nitrique HNO_3) et d'eau [1].

Passionné par les travaux de Senefelder, le physicien français Nicéphore Niepce mit au point vers 1826, le procédé de photogravure, le moyen de reporter des images en relief sur une plaque de métal ou de pierre. Ayant découvert les propriétés photosensibles du bitume de Judée, il en enduisit une plaque d'étain polie qu'il exposa huit heures durant à une vue de son jardin focalisée par un simple appareil photographique (obscura). Il développa ensuite cette image dans une solution composée d'huile de lavande et de pétrole blanc. Le bitume de Judée exposé à la lumière du soleil étant devenu moins soluble, le développement révéla une structure en relief dans la couche de bitume de Judée.

Niepce n'est pas seulement l'inventeur de la photographie mais aussi de la photolithographie, la photogravure du cardinal d'Ambroise en est la preuve. Cette œuvre fut réalisée par l'impression par contact sur le bitume de Judée de l'image du cardinal représentée sur une pièce de vélin servant de masque. La plaque d'étain fut exposée quelques heures au soleil, développée, puis gravée à l'acide.

Le procédé de photogravure du cardinal est similaire à celui utilisé dans la fabrication des composants semi-conducteurs de nos jours.

Les travaux de Nicéphore Niepce sur le bitume de Judée ont ouvert la voie aux recherches sur les résines photosensibles. En 1839, Mungo Ponton, inventeur écossais, démontre les propriétés photosensibles du dichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Mais c'est William Henry Fox Talbot, un scientifique britannique, qui produisit la première véritable résine photosensible, en incorporant de la gélatine au dichromate d'ammonium. Ses travaux ont fait naître l'industrie de la photolithographie dans les années 1900, la gélatine bichromatée était utilisée pour transférer des images imprimées sur des plaques de métal ou de pierre.

La fabrication des premiers circuits intégrés a poussé plus loin les recherches sur les résines photosensibles. Les chercheurs des laboratoires Kodak se sont penchés sur le problème. Louis Minsk développa le polyvinyl cinnamate ($[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)-]_n$) qui présentait néanmoins des problèmes d'adhésion aux substrats. Vers la fin des années 1950, Martin Hopher, le responsable du département arts graphiques de Kodak, et Hans Wagner, un chimiste organique allemand, ont mis au point la KTFR (Kodak Thin Film Resist). Cette résine photosensible fut largement utilisée dans l'industrie du semi-conducteur entre 1957 et 1972. Néanmoins, les recherches se poursuivirent afin d'améliorer la résolution des résines photosensibles, la KTFR étant limitée à environ deux micromètres. C'est Oskar Suss, chimiste de Kalle, une compagnie allemande spécialisée dans la reprographie, qui inventa la technologie DNQ/novolak qui est un mélange de diazonaphtoquinone (DNQ) et de résine de phénolformaldéhyde (novolak). A partir de 1972, cette résine supplante les autres produits photosensibles dans l'industrie du semi-conducteur utilisant la lithographie par projection [2,3].

2. Techniques de lithographie

2.1. Lithographie UV

2.1.1. Principe

La photolithographie est une technique très utilisée dans l'industrie du semi-conducteur. Elle permet la création en trois dimensions de structures de matériau (métal, oxydes...) sur un substrat (silicium, alumine...). Ce procédé comporte différentes étapes représentées par la figure 1. Un film de résine déposé sur la surface d'un substrat est exposé aux rayons ultraviolets à travers un masque sur lequel sont dessinés les motifs à imprimer. Les propriétés de solubilité de la résine exposée aux rayons UV sont modifiées. Ces motifs sont ensuite révélés dans un bain de solution aqueuse basique (développeur) laissant à la surface du substrat les zones de résine peu soluble. Selon la nature de la résine, positive ou négative, les zones exposées seront respectivement plus ou moins solubles dans le développeur.

L'étape suivante consiste à déposer un matériau sur la totalité de la surface du substrat, les différentes techniques de dépôt sont détaillées plus loin.

Enfin, le trempage dans un bain de solvant spécifique permet d'enlever la résine résiduelle laissant apparaître à la surface du substrat les motifs constitués du matériau déposé. Cette opération est délicate, notamment dans les zones de très faibles dimensions et nécessite l'utilisation d'une résine de sous-couche (Lift Off Resist, LOR). Cette dernière étape est généralement définie par le terme anglophone « Lift-Off » (figure 2).

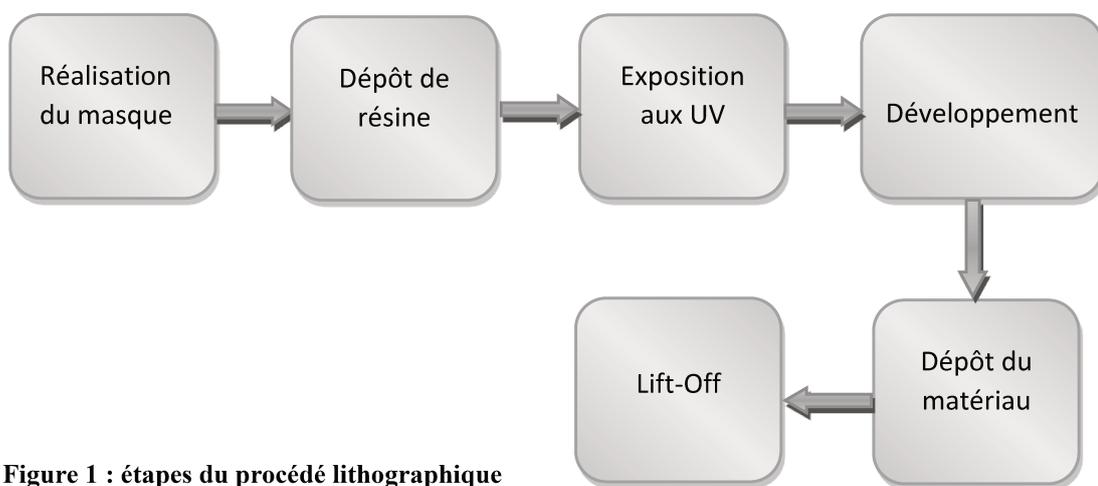
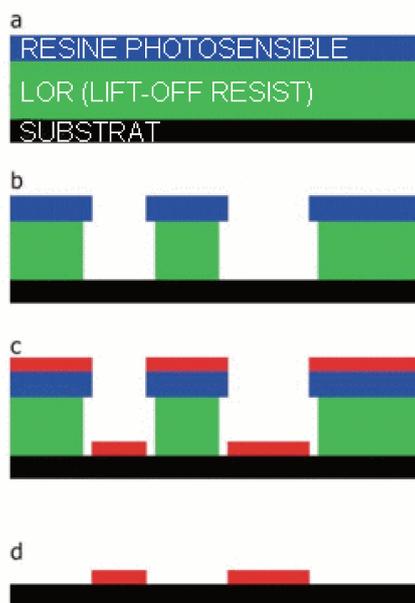


Figure 1 : étapes du procédé lithographique



- a) Dépôt de résine sur le substrat
- b) Après exposition et développement
- c) Après dépôt du matériau
- d) Après Lift-Off

Figure 2 : Illustration du procédé de Lift-Off.

2.1.2. Exposition aux UV

Il existe plusieurs techniques d'exposition : la lithographie par contact, la lithographie de proximité et la lithographie par projection (figure 3). Le rayonnement ultraviolet est généralement produit par des lampes à vapeur de mercure dont la longueur d'onde se situe dans le MID UV [I-line ($\lambda = 365$ nm), H-line ($\lambda = 405$ nm) et G-line ($\lambda = 436$ nm)]. Les longueurs d'onde en H-line et G-line appartiennent au spectre ultra-violet visible.

La dimension minimale b_{min} des motifs transférables dépend du système d'insolation utilisé et est donnée par la relation (1).

$$2b_{min} = 3\sqrt{\lambda(s + \frac{1}{2}e)} \quad (1)$$

Où λ représente la longueur d'onde des rayons ultraviolets, s l'espace entre le masque et la résine et e l'épaisseur de la résine.

En lithographie par contact, le masque est pressé contre le substrat résiné pendant l'exposition aux rayons ultraviolets. La résolution de cette technique peut atteindre $0,1\mu\text{m}$ et est limitée seulement par les effets de diffusion pouvant apparaître dans le film de résine. En effet, plus le film de résine est épais, plus les effets de diffusion seront importants.

L'inconvénient majeur de la lithographie par contact est la contamination par des impuretés du masque et du film de résine à la surface de l'échantillon. Cette technique n'est plus utilisée dans l'industrie du semi-conducteur depuis le milieu des années 70 mais est bien adaptée pour la fabrication de prototypes en laboratoire car c'est un procédé peu coûteux et facile à mettre en œuvre.

La lithographie de proximité résout le problème de contamination et d'usure en introduisant un espace de 10 à $50\mu\text{m}$ entre le masque et le substrat, mais des effets de diffraction en champ proche (diffraction de Fresnel) apparaissent, dégradant la résolution. Si on reprend la relation (1), l'épaisseur de la résine, inférieure à $5\mu\text{m}$, étant négligeable par rapport à l'espace entre le masque et la résine, on obtient :

$$2b_{min} \approx 3\sqrt{\lambda s} \quad (2)$$

Ainsi, si l'espace entre le masque et la résine est de 10 μm et la longueur d'onde du rayonnement ultraviolet de 400 nm, on obtient une résolution d'environ 3 μm .

La lithographie par projection ou photo-répéteur offre une meilleure résolution, inférieure à 0,1 μm . Le principe de cette technique est de projeter et répliquer à plus petite échelle, les motifs du masque qui se trouve à plusieurs centimètres du substrat. Ici, deux systèmes optiques sont mis en œuvre, celui placé sous la source lumineuse a pour but de focaliser le rayonnement ultraviolet qui passe ensuite à travers le masque sur lequel est dessinée à grande échelle la structure à imprimer. Les rayons incidents sont alors diffractés au niveau du masque.

Le deuxième système optique réduit la dimension du motif et focalise les rayons sur le substrat. Les motifs sont reproduits sur la résine par photo-répétition contrairement aux méthodes précédentes où la surface du substrat est entièrement insolée en une seule étape. Comme pour la lithographie de proximité, c'est la diffraction des rayons ultraviolets qui limite la résolution. La distance entre le masque et le substrat étant plus grande, on parle ici de diffraction en champ éloigné ou diffraction de Fraunhofer. La résolution du système est déterminée par l'équation de Rayleigh (3) et dépend des paramètres du système optique et de la résine.

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (3)$$

Où k_1 est une constante déterminée par les paramètres des éléments optiques utilisés, le type de masque et la résine, λ la longueur d'onde du rayonnement, et NA l'ouverture numérique de l'optique de projection. [4]

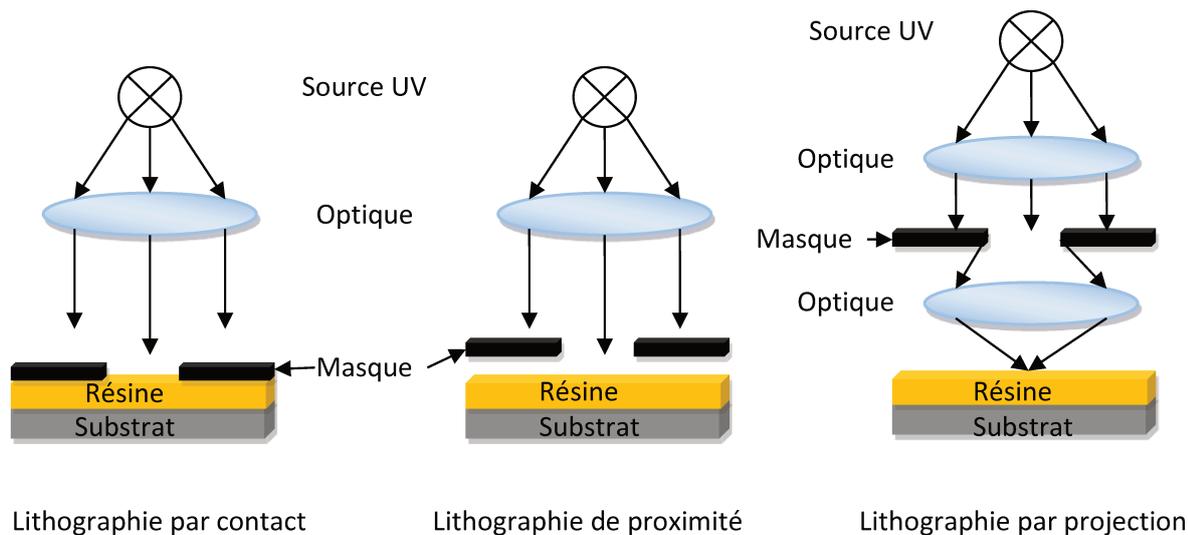


Figure 3 : Techniques de lithographie optique

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de lithographie par contact. Notre laboratoire de recherche a fait l'acquisition d'un aligneur de masques Süss MJB3 en 2013. L'intensité de lumière UV émise par une lampe à vapeur de mercure de 350 W (typique des aligneurs de masques) est approximativement de 20 à 30 mW/cm² en G-line ($\lambda = 436\text{nm}$).

2.1.3. Résines photosensibles

Durant notre étude, nous avons utilisé essentiellement des résines positives DNQ-Novolak. Ces résines sont composées de trois ingrédients [5] :

- La matrice qui est une résine Novolak, elle procure au film ses caractéristiques mécaniques et physiques une fois polymérisée.
- Le PAC (Photo Active Compound) est le composé photo-actif de la résine. Ce composé est le DNQ (diazonaphtoquinone), il interagit avec la résine Novolak lors de la polymérisation :
 - pour les parties non exposées aux UV, en inhibant la solubilité de la résine dans le développeur par la formation de liaisons hydrogène avec la matrice.
 - pour les parties exposées, en libérant les liaisons hydrogène et en produisant de l'acide carboxylique qui va augmenter la solubilité de la résine dans le

développeur.

- Le solvant PGMEA (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate), le pourcentage de solvant détermine la viscosité de la résine.

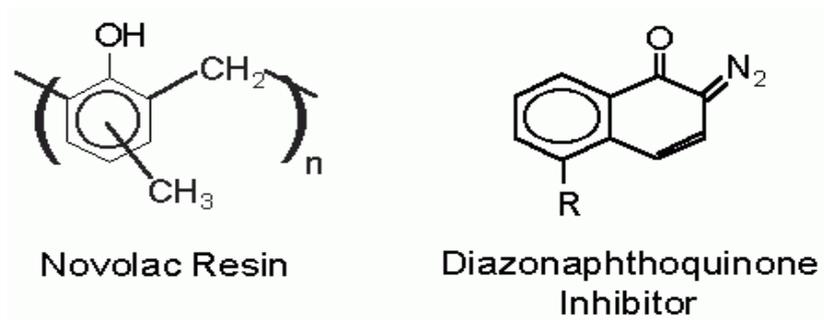


Figure 4 : Présentation des deux principaux composants de la résine à base DNQ

La longueur d'onde dans le spectre UV pour laquelle la résine positive DNQ-Novolak est réactive se situe dans une gamme allant de 365 nm à 436nm. La résine à base DNQ devient transparente durant l'exposition. Le temps d'exposition et la dose de rayonnement UV varient selon l'épaisseur du film de résine.

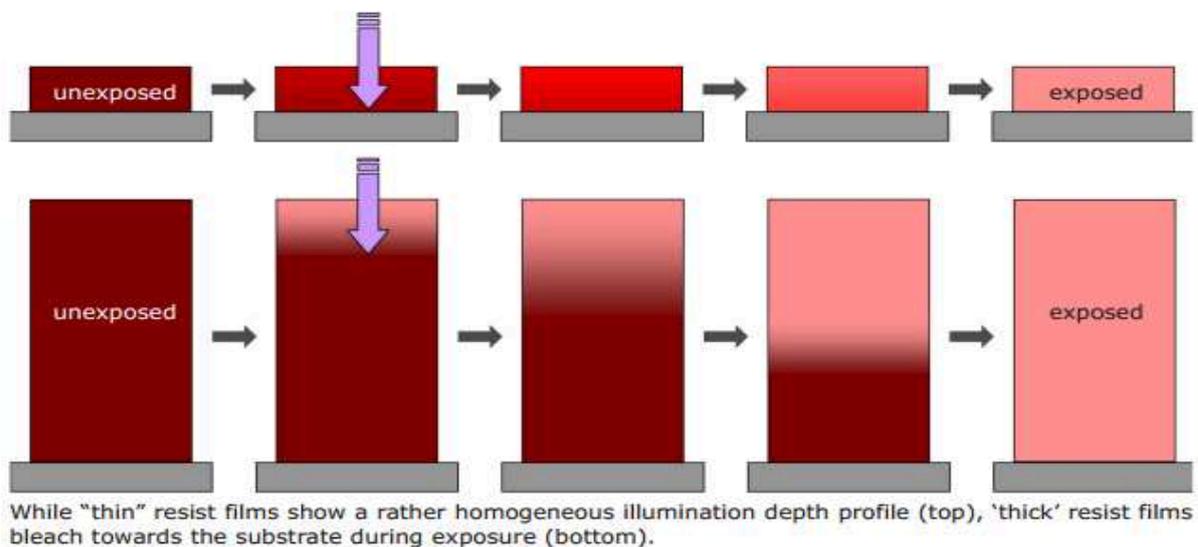


Figure 5 : évolution de la transparence de la résine lors de l'exposition pour film mince (en haut) et film épais (en bas) [6]

2.1.4. Développement

Durant l'exposition, le DNQ se transforme en acide carboxylique, libérant une molécule de N_2 et absorbant de l'eau.

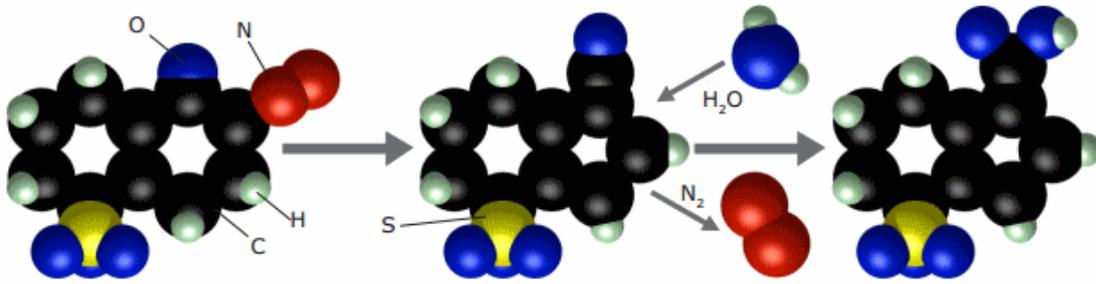


Figure 6 : transformation du diazonaphtoquinone en acide carboxylique [6]

Pendant l'étape de cuisson avant l'insolation, appelée softbake, la concentration en eau diminue, or il est nécessaire de maintenir une concentration en eau suffisante pour, d'une part, la réabsorption d'eau lors de la phase d'insolation et d'autre part, permettre un développement rapide et un haut contraste des structures développées.

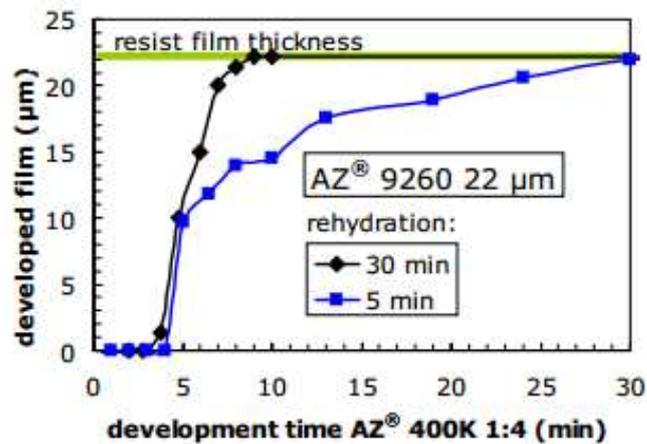


Figure 7 : Epaisseur de film développé en fonction de la durée de développement pour une réhydratation de 30 et 5 min [7]

La figure 7 montre qu'avec une durée de réhydratation insuffisante le temps de développement devra être plus long entraînant une baisse de contraste et des défauts dans

les structures développées. Il est donc recommandé de respecter un délai entre la cuisson et l'insolation pour réhydrater le film à température ambiante. La durée de réhydratation dépend de la température, du taux d'humidité et de l'épaisseur du film (généralement recommandé : 10min / 10 μ m d'épaisseur de film).

2.1.5. Limites de la lithographie optique

Trois grands facteurs définissent les limites de la lithographie optique : le taux de dissolution de la résine photosensible, son contraste et la résolution des équipements d'exposition.

Le composé photo-actif DNQ inhibe la solubilité de la résine Novolak des parties non exposées dans le produit de développement.

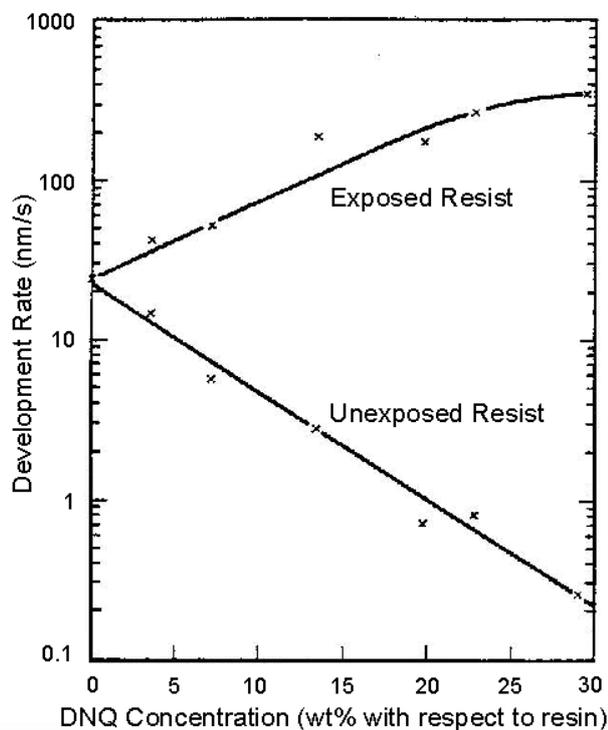


Figure 8 : Taux de dissolution de la résine exposée et non exposée en fonction de la concentration en DNQ [8]

Les courbes de la figure 8 montrent que sous exposition le taux de dissolution augmente

au-delà de celui de la résine Novolak pure. Le taux de dissolution de la résine DNQ-Novolak exposée varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres selon la concentration en DNQ.

Le taux de dissolution de la résine non exposée n'atteint pas zéro, ce phénomène est dû à la perte d'épaisseur du film appelé « dark erosion ».

La variation du taux de dissolution de la résine est non linéaire et dépend de la dose de radiation et de la concentration en PAC restant dans le film après l'insolation. La méthode utilisée pour décrire ce comportement non linéaire consiste à mesurer l'épaisseur du film restant au bout de différentes durées de développement en fonction de la dose de radiation ; on obtient une courbe de contraste de la résine (figure 9) définie par l'équation (4) :

$$\gamma = [\log_{10} (D_0/D_1)]^{-1} \quad (4)$$

Avec :

D_0 : dose d'énergie pour une complète dissolution de la résine

D_1 : le seuil de dose d'énergie à partir duquel la dissolution est amorcée

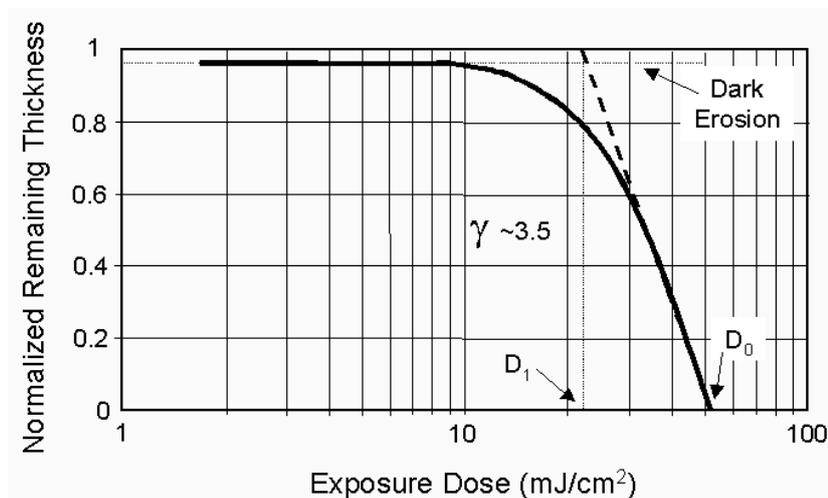


Figure 9 : exemple de courbe de contraste pour une résine positive DNQ-Novolak [8]

2.2. Lithographie DUV et EUV

D'autres procédés de lithographie par projection fonctionnent avec des sources lumineuses émettant à des longueurs d'ondes plus faibles que le MID-UV [9]. Ces techniques permettent d'obtenir une meilleure résolution. En effet, si on reprend l'équation de Rayleigh (3), on constate que la résolution dépend également de la longueur d'onde.

La lithographie DUV (Deep UV) utilise des lasers à excimère KrF (fluorure de krypton) et ArF (fluorure d'argon) émettant des rayonnements UV dits « profonds » dont la longueur d'onde est comprise entre 193 nm pour le fluorure de krypton et 248 nm pour le fluorure d'argon.

La lithographie EUV (extreme UV) fonctionne avec une source lumineuse à plasma émettant des UV à une longueur d'onde de 13,4 nm. Cette technologie est en cours de développement.

2.3. Lithographie par nano-impression

Cette technologie émergente utilise un moule présentant des motifs tridimensionnels sur sa face active (face en contact avec la résine). Plusieurs techniques de nano-impression existent parmi lesquelles, la nano-impression thermique et la nano-impression assistée par UV [10].

Dans le cas du procédé thermique, le substrat recouvert d'un polymère thermoplastique et le moule sont chauffés puis pressés l'un contre l'autre. Le polymère rendu liquide sous l'effet de la chaleur, remplit les cavités du moule. Le substrat et le moule sont ensuite refroidis afin de solidifier la résine et séparés l'un de l'autre. Cette technique présente néanmoins certains inconvénients comme la pression appliquée qui peut fragiliser le substrat et les effets de dilatation thermique du moule et du substrat qui entraînent des défauts dimensionnels du motif.

La nano-impression assistée par UV résout ces problèmes en utilisant un moule transparent et une résine photosensible fluide à température ambiante. La mise en contact du moule et du substrat se fait à faible pression. La résine est ensuite exposée aux rayonnements UV à travers le moule entraînant sa polymérisation.

Dans les deux cas, une étape supplémentaire de gravure plasma est nécessaire pour retirer

la couche de résine résiduelle au fond des motifs.

2.4. Lithographie électronique

La lithographie électronique ou lithographie par faisceau d'électrons utilise un faisceau d'électrons pour tracer des motifs directement sur une surface recouverte de résine. A la différence de la photolithographie UV, elle ne nécessite pas de masque.

La lithographie électronique permet d'atteindre des résolutions largement submicroniques. En effet, la faible longueur d'onde du faisceau d'électrons limite les phénomènes de diffraction observés en lithographie UV et améliore ainsi la résolution qui peut atteindre, dans des conditions idéales, 10 nm.

Le principe de fonctionnement des systèmes de lithographie électronique est analogue à celui des microscopes électroniques à balayage (MEB) (voir paragraphe 4.2). La seule différence entre ces deux systèmes est la gestion du déplacement du faisceau d'électrons [11].

Dans le cas du MEB, le faisceau d'électrons balaye toute la surface de l'échantillon ligne après ligne. En lithographie électronique, un obturateur (beam-blanker) placé dans la colonne optique permet de stopper le faisceau et ainsi l'exposition de la résine afin de tracer les motifs. Les bobines de déflexion assurant le balayage du faisceau d'électrons et les moteurs actionnant le porte-échantillon sont interfacés à un ordinateur qui pilote les déplacements.

3. Techniques de dépôt de films minces

Il existe différentes techniques de dépôt de couches minces dont l'épaisseur est comprise entre quelques nanomètres et une dizaine de micromètres. Ces procédés peuvent être de nature physique comme les méthodes d'évaporation ou de pulvérisation ou bien chimique tel que les dépôts en phase gazeuse ou liquide. Les propriétés des films obtenus dépendent de la technique de dépôt choisie pour une application donnée comme la nanotechnologie, l'optique, le photovoltaïque entre autres. Le diagramme de la figure 10 présente différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élaboration de couches minces.

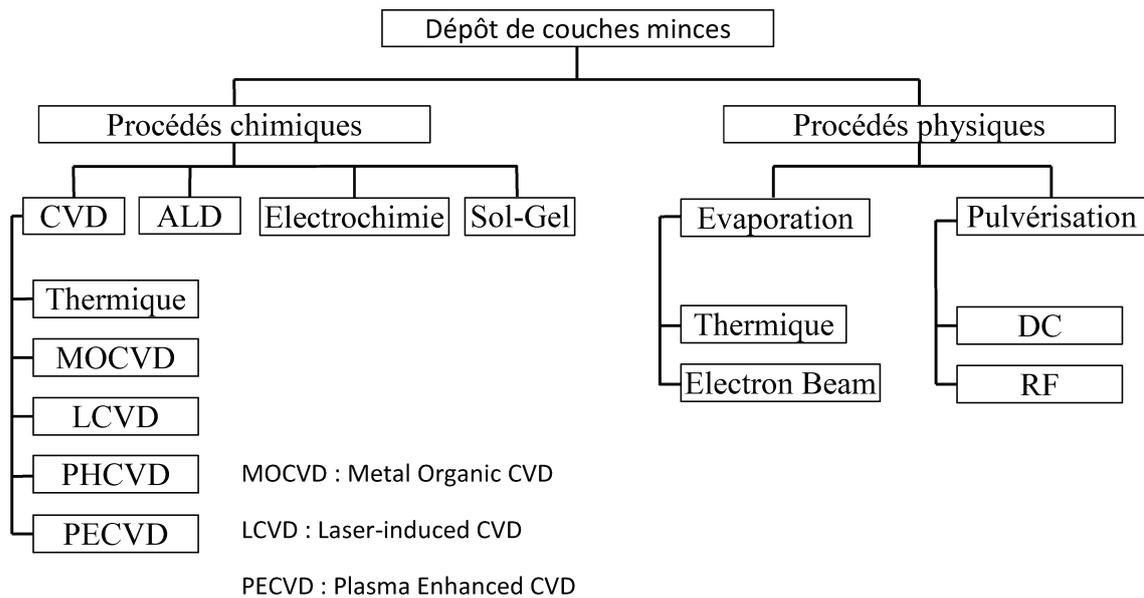


Figure 10. Techniques et procédés de dépôt de couches minces

Cette partie est consacrée à la description brève des techniques les plus courantes de dépôt en phase gazeuse de couches minces et une explication plus détaillée du procédé utilisé dans cette étude, à savoir, la pulvérisation cathodique magnétron.

3.1. Dépôt chimique en phase vapeur

Dans un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un composé volatil du matériau à déposer est mis en contact avec un gaz au voisinage de la surface du substrat ou avec la surface elle-même. Des réactions chimiques sont provoquées afin de produire un dépôt solide de matériau. On distingue plusieurs types de CVD selon les différents types d'énergie utilisés pour activer la réaction chimique [12].

CVD thermique. Dans ce cas, le substrat est chauffé par effet Joule, par induction haute fréquence ou par radiation thermique. C'est la chaleur qui va fournir l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction chimique et à la diffusion des atomes dans le substrat.

MOCVD, ou metal-organic CVD. Les dépôts sont obtenus par réaction chimique avec la

surface du substrat. Les précurseurs réactifs sont sous forme de composés organométalliques ou d'hydrures qui transitent au sein d'un gaz porteur vers le substrat. Celui-ci, soumis à des températures supérieures à 600 °C, est balayé par le gaz chargé en espèces réactives. Les éléments sont pyrolysés à la surface du substrat et déposés. L'inconvénient majeur de cette technique est la nature souvent toxique des précurseurs utilisés. Ces derniers doivent être manipulés avec précaution et leurs déchets récupérés et traités dans des centres spécialisés.

LCVD, ou laser-induced CVD. Ce procédé utilise un faisceau laser continu ou pulsé qui irradie soit la surface du substrat, dans ce cas les réactions chimiques résultent d'une activation thermique, soit la vapeur constituée du gaz porteur et du précurseur afin d'augmenter la réactivité des espèces en présence.

PECVD ou Plasma Enhanced CVD. C'est un plasma constitué de gaz réactifs qui apporte l'énergie nécessaire au bon déroulement de la réaction. Ce plasma, généré le plus souvent par le biais d'une source radiofréquence ou à l'aide d'une décharge entre deux électrodes, va interagir avec la phase gazeuse pour former des espèces chimiquement actives, telles que les ions et les radicaux libres. Comparativement aux autres techniques de CVD, ce procédé permet de réaliser des dépôts à des températures plus faibles, entre 25 et 400 °C, et par conséquent, permet l'utilisation de tout type de substrat.

PHCVD ou Photo-Enhanced CVD. Ici, les espèces présentes dans la phase gazeuse sont activées par radiation électromagnétique, généralement des radiations ultraviolettes de courte longueur d'onde. Comme pour la PECVD, cette technique ne nécessite pas de hautes températures.

3.2. Dépôt physique en phase vapeur

3.2.1. Evaporation sous vide

Cette technique permet le dépôt de couches minces de métaux et d'alliages métalliques. L'évaporation sous vide repose sur deux phénomènes élémentaires : l'évaporation du matériau source chauffé et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le

substrat.

Les dépôts sont réalisés sous vide poussé aux alentours de 10^{-3} , 10^{-4} Pa afin de limiter la collision entre les atomes évaporés et ceux du gaz résiduel et ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt.

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, par effet Joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser [12,13]. Les techniques de chauffage par effet Joule et par induction permettent l'obtention de films minces à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, elles sont moins adaptées au dépôt de métaux réfractaires car elles nécessitent une puissance électrique élevée. D'autre part, l'énergie des particules arrachées au matériau source étant relativement faible, des problèmes d'adhérence du film sur le substrat peuvent apparaître.

L'évaporation par bombardement ionique permet l'évaporation des matériaux les plus réfractaires et présente une grande vitesse de dépôt. Néanmoins, la génération d'émissions électrostatiques peut produire des étincelles ainsi que la pulvérisation du substrat lors de l'évaporation des matériaux diélectriques.

3.2.2. Pulvérisation cathodique magnétron

Dans cette étude, nous avons utilisé deux techniques de pulvérisation cathodique magnétron, à savoir, la pulvérisation à courant continu (DC) pour le dépôt de films métalliques et la pulvérisation radio fréquence (RF) non-réactive pour le dépôt de films d'oxydes métalliques.

3.2.2.1. Principe

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD). C'est un procédé de dépôt atome par atome qui permet d'obtenir des films minces et denses de matériaux conducteurs, semi-conducteurs ou diélectriques.

En fonction de la nature du matériau source, une pulvérisation DC ou RF peut être utilisée. Si le matériau de la cible est conducteur, une tension continue sera appliquée afin d'accélérer les ions à la vitesse de bombardement désirée. Lorsque les ions frappent la surface de la cible, les charges résultantes peuvent bouger librement dans le matériau conducteur évitant une accumulation de charges à la surface. Par contre, si le matériau de

la cible est isolant, la bande de conduction ne permet pas aux charges de se déplacer librement dans le matériau. Lorsque les ions vont frapper la surface de la cible, leurs charges vont s'accumuler à la surface rendant par la suite impossible le bombardement. Afin d'empêcher cette accumulation de charges, un courant alternatif dont la fréquence est de 13,56 MHz pour un système HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) est appliqué, on parle alors de pulvérisation radio fréquence [14,15].

Un système de pulvérisation se compose d'une chambre sous vide, d'une cathode (cible) et d'une anode (substrat). Le champ électrique à l'intérieur de la chambre de pulvérisation accélère les électrons qui entrent en collision avec les ions argon entraînant la création d'un plasma froid.

Les électrons se dirigent vers l'anode et les ions vers la cathode. La pulvérisation est un procédé stochastique résultant d'un processus de collisions en cascade au voisinage de la surface de la cible et déclenché par un projectile énergétique incident. La majeure partie de l'énergie transférée au réseau du matériau cible durant le bombardement ionique est perdue sous forme de chaleur.

L'impact des ions argon, gaz inerte généralement utilisé, avec la cible provoque une série de collisions entre les atomes du matériau entraînant l'éjection d'atomes présents à la surface de la cible.

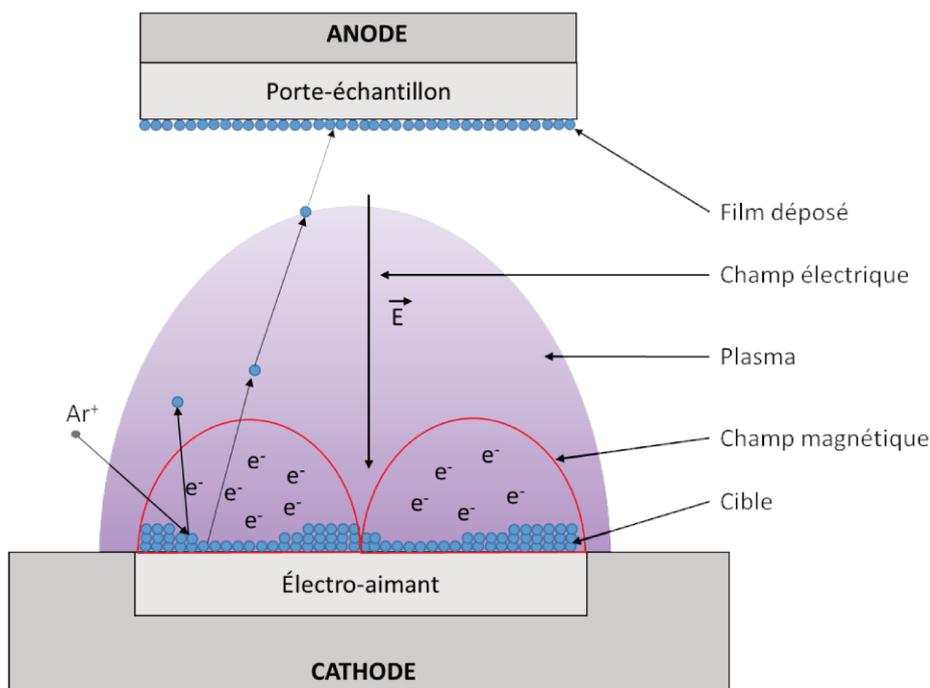


Figure 11 : Représentation schématique du procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

La figure 11 décrit le procédé de pulvérisation cathodique magnétron. Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron qui est constitué d'aimants situés sous la cathode. Ce dispositif crée un champ magnétique à la surface de la cible piégeant les électrons secondaires émis par la cible. La force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant leur trajectoire et leur efficacité d'ionisation.

3.2.2.2. Pulvérisation cathodique RF

Pour la pulvérisation radio fréquence (RF), un générateur haute fréquence, typiquement 13,56 MHz, produit une puissance électromagnétique. Une adaptation d'impédance est nécessaire pour modifier l'impédance de la cathode et la ramener à 50 Ω , valeur requise par le générateur HF.

Le plasma est généré lorsqu'un signal alternatif est appliqué à la cathode induisant une tension moyenne négative (self-bias voltage).

L'élaboration de films céramiques (oxydes, carbures ou nitrures) peut se faire soit par pulvérisation d'une cible du composé céramique en question soit par pulvérisation d'une cible métallique avec apport du métalloïde par voie gazeuse [17]. La pulvérisation d'une cible céramique (oxyde par exemple) se traduit par la synthèse d'un revêtement légèrement sous-stœchiométrique en métalloïde (O) et nécessite l'introduction d'une fraction de gaz réactif (O_2) pour rétablir la stœchiométrie du film déposé.

Le procédé de pulvérisation RF réactive est complexe et a un comportement non linéaire, les paramètres tels que la pression de gaz réactif et la puissance de décharge sont déterminants. De plus, le composé ne se forme pas uniquement sur le substrat mais aussi à la surface de la cible (empoisonnement de la cible) et si la cible entre dans un « mode composé », dans lequel un film de composé recouvre entièrement la surface de la cible, la vitesse de croissance du dépôt diminue.

Si la quantité de gaz réactif introduit dans la chambre de dépôt est trop grande, la cible sera empoisonnée ; d'un autre côté, si la quantité de gaz est trop faible, le film de composé n'aura pas la bonne stœchiométrie et le taux de croissance sera faible.

La figure 12a montre la courbe typique du taux d'érosion de la cible en fonction du flux de gaz réactif où on constate un effet d'hystérésis. Ce phénomène est également observé pour la relation entre la pression de gaz et le flux de gaz réactif (figure 12b). Cela démontre qu'une quantité de gaz réactif plus importante est consommée pour la formation du composé lors de la phase d'augmentation du taux de gaz réactif [18].

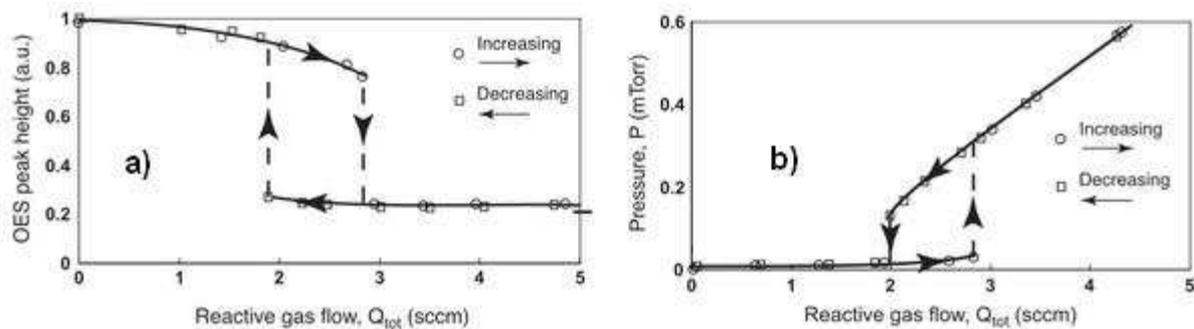


Figure 12 : Courbes typiques expérimentales d'un procédé de pulvérisation réactive. a) : taux d'érosion de la cible en fonction du flux de gaz réactif, b) : pression de gaz de la chambre de dépôt en fonction du flux de gaz réactif [18].

3.2.2.3. Processus de croissance des films minces

Le processus de croissance contrôlant l'évolution microstructurale du film est schématisé dans la figure 13 et comporte plusieurs étapes incluant la nucléation, la croissance et la coalescence des îlots (fig 13a), la formation de germes poly-cristallins et de canaux (fig 13b), le développement d'une structure continue et la croissance du film (fig 13c).

Lors de sa diffusion en surface, si l'atome rencontre un site favorable, il y a chimisorption avec la surface du substrat créant un site de germination. Lorsque qu'un adatome (atome adsorbé) rencontre un site de germination, il peut se lier au germe en formation augmentant ainsi sa taille jusqu'à un maximum dépendant de la vitesse de dépôt et du nombre de sites de germination initialement présents à la surface.

La nucléation des germes se fait le plus souvent au niveau des défauts présents à la surface

du substrat qui n'est pas rigoureusement plane à l'échelle atomique, il peut s'agir de défauts ponctuels (adatoms) et de défauts bidimensionnels (îlots) [19,20].

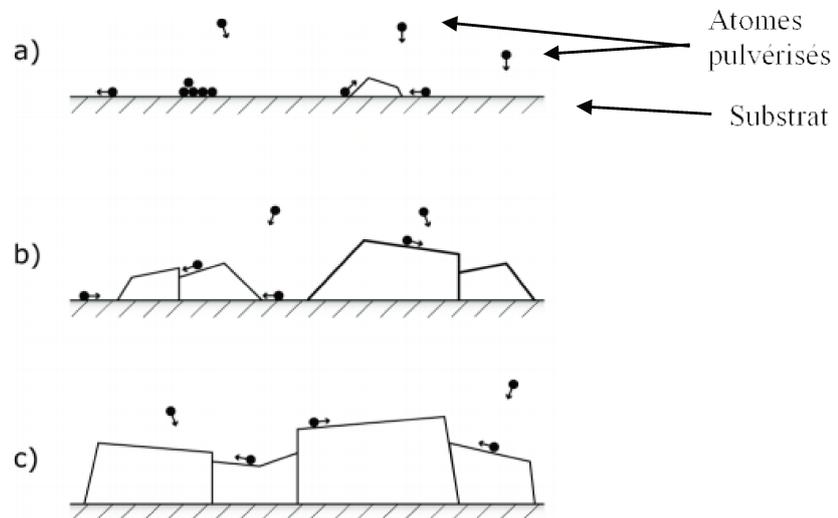


Figure 13 : Etapes de la formation d'un film mince par sputtering a) : nucléation et croissance des îlots isolés ; b) : coalescence des îlots et formation d'îlots poly-cristallins ; c) : développement d'une structure continue et croissance du film

L'évolution de la microstructure du film est principalement contrôlée par le ratio T_s/T_m , où T_s est la température du substrat et T_m , la température de fusion du matériau. Movchan et Demchinsin [21] ont proposé un modèle de zones structurales simple (figure 14) en fonction du rapport T_s/T_m .

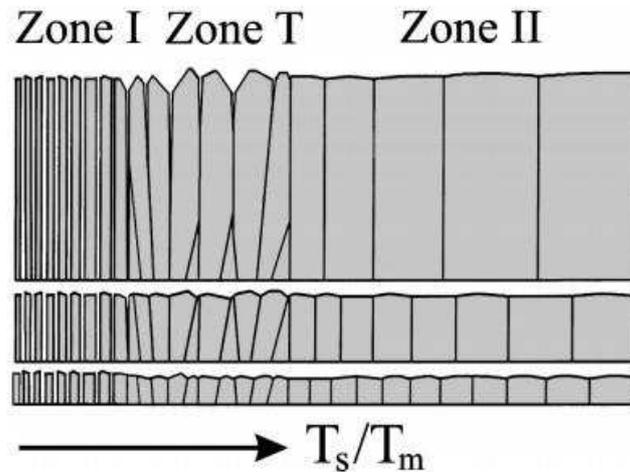


Figure 14 : Modèle de zones structurales représentant l'évolution de la microstructure du film en fonction du ratio T_s/T_m [22]

La zone I ($T_s/T_m < 0,2$) correspond au dépôt à très basse température durant lequel la diffusion des adatoms est négligeable. La microstructure est composée de fines colonnes séparées par des vides inter-colonnaires assez larges.

La diffusion en surface devient significative dans la zone T ($0,2 < T_s/T_m < 0,5$) où la croissance s'effectue sous forme de fibres assemblées en une structure dense.

Dans la zone II ($T_s/T_m > 0,5$), représentant la croissance du film à température élevée (proche de la température de fusion du matériau), la diffusion en surface et en volume devient opérationnelle. La largeur des colonnes est fixe sur l'épaisseur du film et les colonnes sont séparées par des joints de grain bien définis [21, 22].

Thornton [23] a proposé un diagramme de zones microstructurales en fonction du ratio de températures T_s/T_m et de la pression de dépôt (figure 15). Alors que la température du substrat influence les processus de diffusion en surface et en volume, la pression du dépôt caractérise l'énergie des atomes arrivant sur la couche en croissance et leur angle d'orientation. Il est donc possible de déposer des couches denses peu rugueuses à basse température si l'énergie des espèces déposées est suffisamment élevée et plus particulièrement si le matériau déposé est réfractaire et possède une température de fusion élevée (exemple : le tungstène, le molybdène).

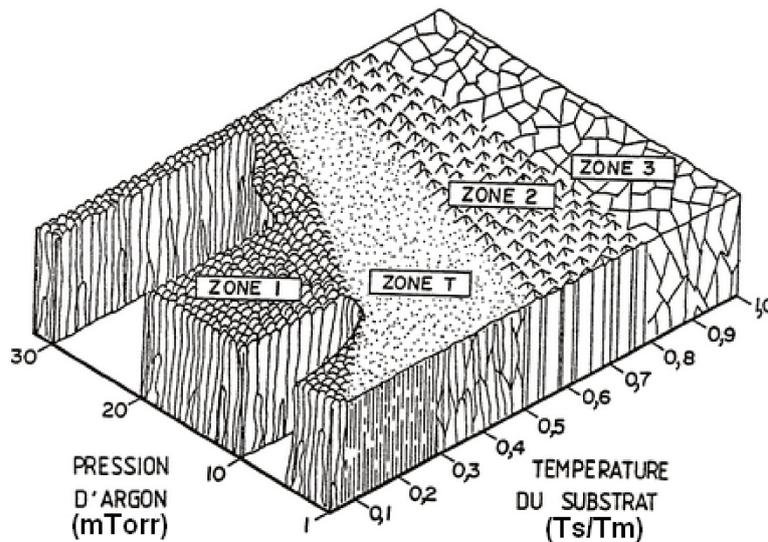


Figure 15 : Diagramme de zones microstructurales selon Thornton en fonction du ratio de températures T_s/T_m et de la pression de dépôt [23]

4. Techniques de caractérisation microstructurales

L'épaisseur est souvent la première mesure effectuée sur un film mince ou épais. Sa connaissance permet d'estimer la vitesse de dépôt. Si le bâti de dépôt n'est pas pourvu en équipements de mesure in situ, la mesure s'effectue après le dépôt du film. Les méthodes généralement employées peuvent être en mode contact (micro-palpeur) telles que la profilométrie et la microscopie à force atomique (AFM) ou en mode non contact telle que la microscopie électronique à balayage (MEB).

La caractérisation de la structure cristallographique des films se fait en utilisant une technique de diffraction des rayons X. Ce procédé permet d'identifier la texture du film ainsi que l'orientation préférentielle des cristallites composant le film étudié.

4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau solide cristallisé. Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes ont la capacité, sous certaines conditions, à réfléchir le rayonnement X. C'est le phénomène de diffraction.

Ainsi en orientant judicieusement un faisceau de rayons X par rapport à l'échantillon étudié et en positionnant de manière adéquate le détecteur, on peut capter le signal diffracté par une famille de plans cristallins de l'échantillon. Il est alors possible de déterminer les paramètres de maille du matériau étudié en utilisant la loi de Bragg suivant l'équation (5) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

Avec :

d , la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques
 θ , l'angle de Bragg représentant la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur

n , l'ordre de diffraction

λ , la longueur d'onde des rayons X.

A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction, le diffractogramme. Cette signature unique permet donc de caractériser et d'identifier les phases mais aussi de déterminer les constituants cristallisés du matériau étudié.

La caractérisation structurale des films de tungstène et de trioxyde de tungstène a été faite au sein de l'ISCR de l'université de Rennes 1 par le docteur Stéphanie Députier. L'appareil utilisé est un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ Bruker D8 Advance utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (figures 16). Il est équipé d'un détecteur LynxEye à localisation linéaire comportant 192 détecteurs rectilignes permettant une acquisition simultanée sur 4° d'un monochromateur.

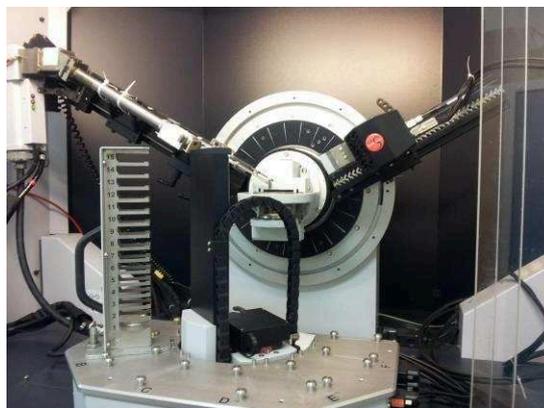


Figure 16 : Diffractomètre Bruker D8 Advance de l'université de Rennes

4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour *scanning electron microscopy*) est une technique produisant des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle est basée principalement sur la détection d'électrons secondaires émergeant à la surface du film étudié sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires. Ce dernier est produit par un canon à électrons à émission thermoionique ou par effet de champ. Les électrons ainsi produits sont accélérés par une haute tension (quelques kilo volts) et traversent une colonne optique pour atteindre la surface de l'échantillon. La colonne optique, composée de lentilles électromagnétiques, est maintenue sous vide secondaire, généralement de l'ordre de 10^{-4} Pa, afin de limiter la diffusion des électrons.

Les lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon.

L'interaction entre les électrons primaires et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du faisceau. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image avec une impression de relief.

Dans le cadre de cette thèse, deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés pour l'observation de la microstructure et de l'épaisseur des différents films déposés.

Dans un premier temps, c'est un microscope électronique à balayage à émission thermoionique, LEO/ZEISS 438VP du laboratoire d'océanographie et de géosciences, le LOG (laboratoire associé au CNRS, à l'université de Lille et à l'ULCO), qui a été utilisé pour l'analyse des films de résine photosensible. Ces mesures ont été faites par Lucie Courcot, ingénieure de recherche au LOG.

Par la suite, des microscopes électroniques à balayage à émission par effet de champ ont été utilisés, le JEOL JSM-6301 F du Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse de l'ISCR de Rennes (mesures faites par le docteur Stéphanie Députier), pour l'étude des films de tungstène et le JEOL JSM-7100F de l'UDSMM (mesures faites

par Benoît Duponchel, ingénieur de recherche UDSMM), pour l'étude des films de trioxyde de tungstène.

4.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est une technique permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Elle est basée sur la mesure des forces entre un micro-levier flexible muni d'une pointe très fine, appelé « cantilever », et la surface étudiée. La surface de l'échantillon est balayée par la pointe du cantilever. L'analyse des flexions du micro-levier permet de connaître la position verticale de la pointe pour chaque point balayé ainsi que les forces d'interaction pointe-surface, reproduisant ainsi la topographie de la surface de l'échantillon étudié.

L'AFM existe sous trois principaux modes de fonctionnement, à savoir, le mode contact, le mode tapping et le mode non-contact. En mode contact, la pointe touche la surface de l'échantillon durant tout le scan. Les frottements lors des déplacements de la pointe peuvent engendrer des usures et déformations de la surface de certains échantillons comme les polymères perturbant ainsi la qualité des images. Pour ce genre de matériaux fragiles, le mode tapping est plus adapté. Il consiste à faire osciller le cantilever à sa fréquence de résonance avec une amplitude définie. Lorsque la pointe entre en contact avec la surface de l'échantillon, l'amplitude d'oscillation diminue de façon à ce que le contact pointe-échantillon reste doux. Ici, la rétroaction se fait sur l'amplitude du cantilever. Ce mode nécessite un temps de réglage plus long que le précédent mais le temps de contact très court entre la pointe et la surface n'induit pratiquement pas de forces de frottement.

Le mode non-contact permet des mesures de topographie en utilisant la force de Van der Waals entre la surface de l'échantillon et la pointe, autrement dit l'interaction électrique de faible intensité entre les atomes de la surface et de la pointe. Ce mode est moins stable que les deux précédents et plus délicat à gérer.

Les valeurs de rugosité des différents films étudiés ont été obtenues avec un microscope à force atomique en mode contact de la marque Brüker (anciennement VEECO), de l'UDSMM.

REFERENCES :

- [1] A. Senefelder, The invention of lithography, New York : the Fuchs & Lang manufacturing company, Book, pp. 3-23, (1911).
- [2] C. Willson, R. Dammel, A. Reiser, Photoresist Materials: A Historical Perspective. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). vol 3051, pp. 28-41, (1997).
- [3] A. Reiser, A life in science 1939-2009. Personalities in Czech science, VSCHT Praha, pp. 11-28, (2010)
- [4] C. Dupas, P. Houduy, M. Lahmani, Les nanosciences : Nanotechnologies et nanophysique. (3rd edition) ISBN : 978-2-7011-5347-6, Belin Edition, Vol.1, pp 43-50, (2009)
- [5] Introduction to DNQ-Novolak resists, HENDERSON Research Group. School of Chemical and Biomolecular Engineering at the Georgia Institute of Technology. (2008).
- [6] Exposure of photoresists, MicroChemicals, http://www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html (2013).
- [7] Rehydration of photoresists, MicroChemicals, http://www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html (2013).
- [8] D. Meyerhofer, Photosolubility of diazoquinone resists, IEEE Trans. Electron Devices ED-27 (1980) 921-926.
- [9] C.Gwyn, R. Stulen, D. Sweeney, D. Attwood, extreme ultraviolet lithography, J. Vac. Sci. Technol. B, 16(6) 3142 (1998)
- [10] L. Guo, Recent progress in nanoimprint technology and its applications. J. of Phys. D: Applied Physics, 37 123-141 (2004)
- [11] C. Dupas, P. Houduy, M. Lahmani, Les nanosciences : Nanotechnologies et nanophysique. (3rd edition) ISBN : 978-2-7011-5347-6, Belin Edition, Vol.1, pp 51-55, (2009)
- [12] W. Kern, K.K. Schuegraf, Handbook of thin film deposition processes and techniques. (2nd edition) ISBN: 0-8155-1442-5, edited by K. Seshan. NOYES Publications pp. 11-44 (2002)
- [13] D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. ISBN: 0-8155-1422-0, NOYES Publications pp. 288-342(1998)

- [14] S. Rossnagel, Handbook of thin film deposition processes and techniques. (2nd edition) ISBN: 0-8155-1442-5, edited by K. Seshan. NOYES Publications pp. 319-348 (2002)
- [15] D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. ISBN: 0-8155-1422-0, NOYES Publications pp. 343-405 (1998)
- [16] R.K. Waits, Planar magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. 15 179 (1978)
- [17] A. Billard, F. Perry , Pulvérisation cathodique magnetron. Techniques de l'ingénieur m1654 (2005)
- [18] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering process. Science Direct (2005)
- [19] P. Sigmund , Theory of sputtering. Phys. Rev., 184, 383 (1969)
- [20] D. Rosen, Studies of the reactive sputtering process and its application in electro-acoustic devices, UPSALA UNIVERSITE (2006).
- [21] B.A. Movchan et A.V. Demchishin, Fiz. Met. Metalloved., 28 (1969) 653
- [22] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene , Microstructural evolution during film growth, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) S117
- [23] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 3059.
- [24] E. Eyraud, Diélectriques solides anisotropies et ferroélectricité, Gauthier-Villars Paris (1967)

CHAPITRE II

Développement du procédé de lithographie optique

Table des matières

1. Introduction	49
2. Conditions expérimentales	49
2.1. Elaboration des masques de structures	49
2.2. Nettoyage du substrat.....	50
2.3. Dépôt de résine	51
2.4. Traitement thermique de la résine.....	53
2.5. Insolation et développement	54
2.6. Procédé de Lift-Off.....	56
3. Résultats expérimentaux.....	56
3.1. Elaboration de couches épaisses de résine.....	57
3.1.1. Dépôt en multicouche de résine à faible viscosité	57
3.1.2. Couches épaisses par dépôt monocouche de résines à haute viscosité	60
4. Synthèse des expérimentations	65
REFERENCES	68

1. Introduction

La lithographie par contact est utilisée dans l'élaboration de motifs à l'échelle micrométrique entrant dans la composition des composants électroniques. C'est une technique peu coûteuse comparée à la lithographie par projection ou la lithographie électronique. Elle n'est plus utilisée dans l'industrie du semi-conducteur depuis les années 1970 mais est couramment utilisée dans les laboratoires.

Le choix de la résine photosensible est important dans le procédé lithographique. Une résine peut être de nature positive ou négative et être plus ou moins visqueuse. La nature de la résine utilisée détermine le sens du masque comportant les motifs à lithographier. Avec une résine positive le masque doit être négatif et inversement. Quant au choix de la viscosité, il dépend de la nature du substrat sur lequel la résine est appliquée et de l'épaisseur du matériau à déposer.

Les études de lithographie ont débuté dans le cadre de la thèse de Mohamad El Romh (UDSMM) [1]. Au début de l'année 2014, l'UDSMM s'est alors équipé d'un aligneur de masques MJB3 de la marque Süss, et les procédés lithographiques pour différents matériaux à surface lisse ou rugueuse ont pu être mis au point.

Toutes les étapes de lithographie ont été réalisées sous lumière inactinique et sous atmosphère non contrôlée.

2. Conditions expérimentales

2.1. Elaboration des masques de structures

Les structures sont dessinées à l'aide d'un logiciel de CAO, Altium Designer qui génère un fichier GERBER, format reconnu par le photo-traceur MIVA 2864 de la marque MIVATEC. Le photo-traceur utilisé possède une lampe à décharge au xénon d'une puissance de 350 W qui permet l'émission de lumière sous forme de flashes lumineux ultra-violets en I-Line (365 nm) et G-Line (436 nm). La résolution du photo-traceur peut atteindre 1 μm . Le support utilisé pour l'élaboration des masques est un film polyester recouvert sur une face d'un film photosensible à base d'halogénures d'argent.

Le procédé de développement des films est similaire à celui utilisé dans la photographie argentique et comporte quatre étapes. Le film est d'abord trempé dans un bain de développement jusqu'à l'apparition nette des motifs, puis dans un bain d'arrêt (eau), afin de stopper le processus de développement. Le bain de fixation permet de fixer les zones voilées (i.e. exposées aux flashes lumineux du photo-traceur) et d'éclaircir les autres zones, le film est donc transparent aux endroits non exposés par les rayons du photo-traceur. Enfin, le masque est trempé dans un bain de rinçage (eau) afin de nettoyer le film des résidus de produits utilisés. Le séchage se fait en suspendant les masques à température ambiante et à l'abri de la poussière.

Les étapes d'exposition dans le photo-traceur ainsi que le procédé de développement ont été faites sous lumière inactinique rouge n'ayant pas d'effet photochimique sur les films photosensibles utilisés.

2.2. Nettoyage du substrat

Cette phase est très importante dans le procédé lithographique. Les substrats doivent être nettoyés soigneusement afin d'éliminer les poussières, les traces de solvants et autres résidus pouvant altérer la qualité du film déposé et son adhésion. Ce nettoyage se fait en plusieurs étapes à savoir :

1. Trempage dans un bain d'acétone soumis aux ultra-sons pendant 2 à 5 min, cette étape est facultative, elle est nécessaire si les échantillons sont très souillés.
2. Trempage dans un bain d'isopropanol soumis aux ultra-sons pendant 2 à 5 min
3. Rinçage à l'eau distillée
4. Premier séchage en surface à l'aide d'une bombe d'air sec
5. Séchage et déshydratation sur plaque chauffante à 150°C pendant 5 min

Chauffer le substrat à 150 °C avant l'enduction permet d'augmenter l'adhésion de la résine. En effet, à partir de 100 °C, l'eau encore présente en surface est évacuée. A partir de 150 °C, les liaisons OH présentes sur les surfaces telles que le silicium, le quartz ou le verre sont thermiquement brisées.

2.3. Dépôt de résine

L'enduction centrifuge ou spin coating est un procédé couramment utilisé pour le dépôt de résine photosensible sur substrat. Pour nos travaux, nous avons une tournette SPIN 150 (figure 1). La résine est appliquée à l'aide d'une seringue en déposant une petite dose au centre du substrat avant la mise en rotation. L'enduction se fait en deux phases : une phase d'étalement à faible vitesse sur une courte durée et une phase à vitesse plus élevée sur une durée plus longue, pour homogénéiser le film de résine (figure 2).



Figure 1 : Spin-coater SPIN 150.

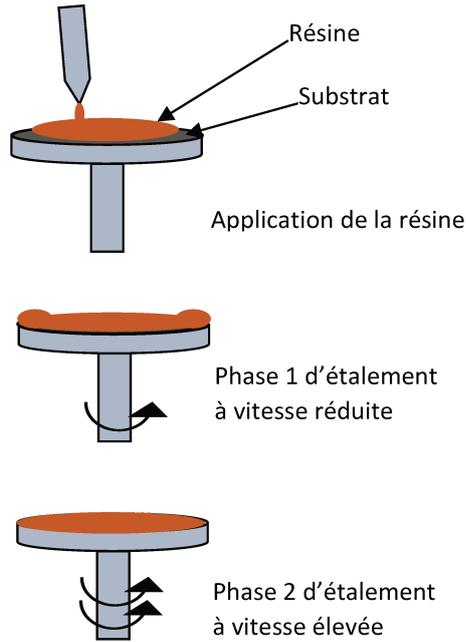


Figure 2 : Dépôt de résine par spin-coating.

Nous avons opté pour des résines positives dans le cadre de cette étude.

L'épaisseur du film déposé dépend non seulement de la viscosité de la résine mais aussi de la vitesse et de la durée de rotation durant l'enduction. A viscosité égale, augmenter la vitesse ou la durée de rotation a pour effet de réduire l'épaisseur du film.

Dans un premier temps, une résine fluide, i.e. à faible viscosité, a été utilisée, MICROPOSIT S1818. Ce type de résine est adapté pour l'obtention de films minces de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Cependant, si l'on souhaite réaliser des films épais d'environ 10 μm , l'usage de résines à faible viscosité est problématique. En effet, baisser la vitesse de rotation pendant l'enduction permet d'obtenir des films plus épais mais provoque des surépaisseurs sur les bords du substrat. Par ailleurs, le dépôt en multicouche entraîne la dissolution partielle ou complète du film inférieur et peut engendrer des défauts dans les couches supérieures tels que des gonflements ou des fissures. Enfin, pendant l'insolation, les couches inférieures de résine seront difficilement atteintes par le rayonnement ultra-violet. Augmenter la dose de rayonnement et/ou la durée d'exposition entraîne une baisse de la résolution des motifs.

L'utilisation d'une résine épaisse est plus appropriée pour réaliser des films épais.

Nous avons donc ensuite utilisé une résine plus épaisse, la MEGAPOSIT SPR-220 7.0 avec

laquelle il est possible d'obtenir des films de 10 μm d'épaisseur en une seule enduction. Néanmoins, un profil adapté devra être utilisé afin d'éviter les défauts dans le film. Pour obtenir un film très épais de plusieurs dizaines de micromètres, on peut diminuer la vitesse ou la durée de rotation du spin-coater. Or diminuer la vitesse peut engendrer des inhomogénéités dans le film. Dans ce cas, un procédé de dépôt en multicouche de résine est recommandé [2]. Cette technique inclut deux étapes de cuisson douce, entre 50 et 100 °C, après chaque couche de résine déposée. Ce procédé est utilisé si l'épaisseur désirée du film n'est pas atteinte avec une seule couche de résine.

2.4. Traitement thermique de la résine

L'étape de cuisson des résines a été réalisée sur plaque chauffante CORNING PC-400D possédant un plateau en céramique. Cette technique est recommandée par les fabricants de résines photosensibles. En effet, contrairement à la cuisson au four, le contact direct du substrat avec la plaque chauffante minimise l'impact de l'épaisseur et de la conductivité thermique des différents substrats utilisés (silicium, alumine...) sur la température atteinte.

Après l'enduction, le film de résine contient une concentration en solvants résiduels comprise entre 10 et 35 %, selon l'épaisseur et la nature de la résine utilisée. Le but de la cuisson douce ou softbake, est non seulement de polymériser la résine mais aussi de réduire la concentration en solvants afin :

- d'éviter la contamination du masque avec la résine lors de l'insolation
- d'éviter les défauts à la surface du film
- d'augmenter l'adhésion de la résine sur le substrat
- dans le cas des multicouches, d'éviter la dissolution de la couche inférieure de résine

Le profil de température et de durée dépend de la résine et de l'épaisseur du film. La figure 3 montre la variation de la concentration en solvants résiduels en fonction de la durée et de la température de cuisson pour deux épaisseurs de films différentes. Après un court laps de temps, la concentration en solvants commence à saturer, cette durée diminue avec l'augmentation de la température de cuisson. On constate également que plus la

température augmente plus la concentration en solvants diminue.

Une cuisson dont la durée est trop courte et/ou la température trop basse provoque des défauts dans le film dus à une concentration en solvants trop importante. Si, au contraire, la durée est trop longue et/ou la température trop élevée, alors les propriétés photosensibles de la résine peuvent être altérées.

Les documentations techniques des résines photosensibles données par les fabricants nous informent sur le réglage de ces paramètres. Les résines épaisses nécessitent un temps de cuisson plus long et une température plus élevée que les résines fluides.

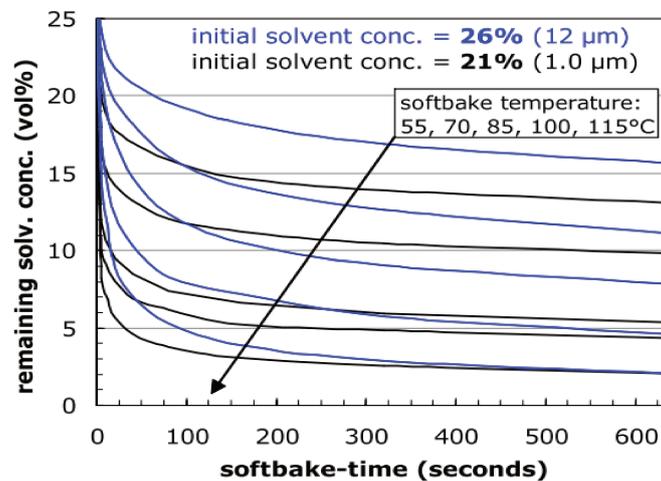


Figure 3 : Variation de la concentration en solvants résiduels en fonction de la durée et de la température de softbake [3].

2.5. Insolation et développement

Dans notre étude, nous avons utilisé un aligneur Süss MJB3 (figure 4) permettant de transférer l'image d'un masque sur un substrat par irradiation d'une résine photosensible. Cet appareil est pourvu d'une lampe à vapeur de mercure de 350 W. La longueur d'onde du rayonnement ultra-violet émis est 365 nm. La résolution des motifs en mode contact du MJB3 est d'environ 1,5 μm.

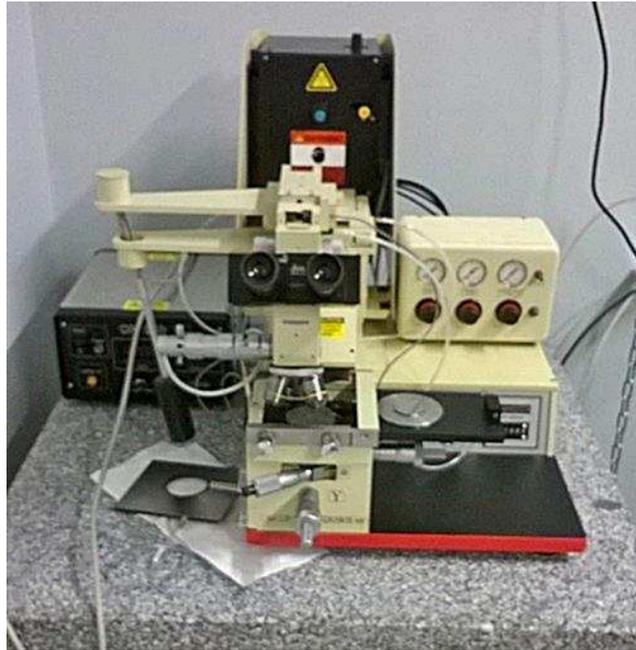


Figure 4 : Aligneur de masque Süss MJB3.

La durée d'insolation dépend de la nature du substrat et de l'épaisseur de film de résine. De nombreux essais et observations nous ont permis d'optimiser le temps d'exposition. Le tableau 1 donne la durée d'insolation en fonction de la résine photosensible utilisée. Dans notre cas, les résines sont optimisées pour une utilisation en I-Line c'est-à-dire pour une longueur d'onde de 365 nm. L'énergie surfacique en I-Line nécessaire a été calculée à partir de la valeur donnée dans la documentation technique de l'aligneur, à savoir 16,5 mW/cm², multipliée par la durée d'exposition.

Tableau 1 : durée d'insolation et énergie surfacique en fonction de la résine

Résine	Epaisseur film résine (μm)	Durée Insolation (s)	Energie Surfaccique Calculée (mJ/cm ²)	Energie surfaccique donnée dans la documentation des résines [4,5]
S1818	2,2	13	214,5	200mJ/cm ² pour 1,8 μm de résine
SPR 220	6,5	30	504,9	470mJ/cm ² pour 7 μm de résine

L'étape de développement consiste à tremper l'échantillon insolé dans un bain de solution alcaline aqueuse. La durée d'immersion dépend de l'épaisseur du film de résine et est comprise entre 40 s et 3 min. Deux développeurs ont été utilisés : Microposit 351 pour la résine S1818 et Megaposit MF-24A pour la résine SPR220.

2.6. Procédé de Lift-Off

Après le développement, nous avons déposé un film métallique sur toute la surface de l'échantillon par pulvérisation cathodique. Le matériau utilisé pour nos expérimentations lithographiques est le nickel-chrome. L'échantillon est ensuite trempé dans un bain de solution composée de solvants organiques, Microposit Remover 1165, afin de dissoudre la résine restante. La documentation technique du Remover 1165 préconise un bain à température ambiante. Nos tests ont montré que le procédé de Lift-Off est plus rapide si la solution est chauffée à environ 50 °C.

3. Résultats expérimentaux

Le but de ces expérimentations est d'établir un procédé lithographique afin d'obtenir un film de résine LOR de 1 μm d'épaisseur environ dans le but de déposer une couche métallique, dans notre cas du tungstène, de 650 nm d'épaisseur au minimum. L'objectif de cette étude est de réaliser l'élément chauffant et les électrodes d'un capteur de gaz semi-conducteur. Dans notre cas, les électrodes seront déposées sur le film de trioxyde de tungstène. Plusieurs matériaux ont été étudiés au sein de notre laboratoire :

- en couche épaisse et poreuse : le titanate de baryum et strontium dopé à 2 ou 10 % de fer (BSTF-2 ; BSTF-10),
- en couche fine et dense : l'oxyde de zinc ZnO, le dioxyde de titane TiO₂, le trioxyde de tungstène WO₃.

Dans cette thèse, nous avons mis l'accent sur l'étude des dépôts de résine sur substrat lisse, étant donné que les capteurs élaborés sont à base de film mince et dense de WO₃.

3.1. Elaboration de couches épaisses de résine

3.1.1. Dépôt en multicouche de résine à faible viscosité

Une couche sacrificielle de résine de faible viscosité basée sur du polydiméthylglutarimide (PMGI), LOR 7B (Lift-Off Resist), est déposée avant l'application de la résine photosensible sur substrat silicium. Cette résine LOR, soluble dans le révélateur, n'est pas photosensible, elle permet d'améliorer l'élimination de la résine lors de l'étape du Lift-off. L'épaisseur du film de LOR doit être de l'ordre de 1,3 à 1,5 fois l'épaisseur de la couche de matériau devant être déposée par la suite [6].

Nous avons utilisé la résine LOR 7B à faible viscosité. L'épaisseur maximale de cette résine déposée à une vitesse de rotation de 1000 tr/min est 1,2 μ m ce qui limite l'épaisseur du matériau à déposer à 900 nm au maximum. Mais à cette vitesse, on constate une surépaisseur du film de résine au centre de l'échantillon pouvant entraîner des défauts dans le motif lors de l'insolation.

Deux procédés de dépôt en multicouche ont donc été établis. Le procédé n°1 a été réalisé en itérant trois fois en suivant le dépôt de résine comme le montre la figure 5. Le profil d'enduction de la résine LOR 7B est détaillé dans la figure 6.

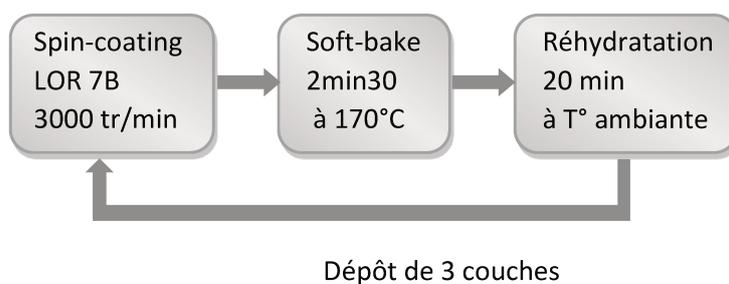


Figure 5 : Procédé 1 de dépôt de résine multicouche par itération.

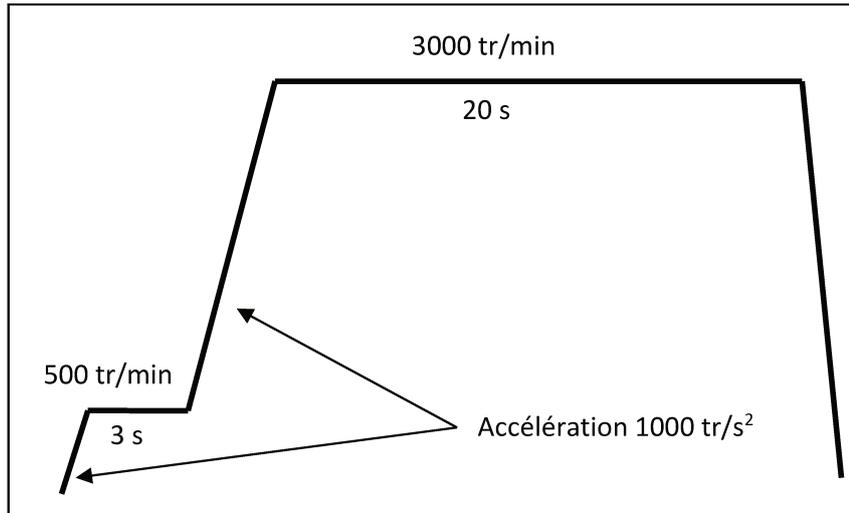


Figure 6 : Profil de spin-coating de la résine LOR7B.

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées par observation au microscope électronique à balayage de la coupe transversale de l'échantillon (figure 7). L'épaisseur d'une couche de LOR 7B est d'environ 750 nm et l'épaisseur totale est de 2,7 μm . On remarque sur l'image MEB qu'entre chaque couche de résine apparaît une strie noire dénotant une différence de structure. Ce phénomène peut être dû à une dissolution partielle de la couche de résine inférieure au contact avec les solvants de la couche supérieure. Ces deux couches intermédiaires d'environ 200 nm d'épaisseur, peuvent poser problème lors de l'insolation. En effet, les rayons UV peuvent être déviés au niveau des stries entraînant des défauts dans le motif lithographié.

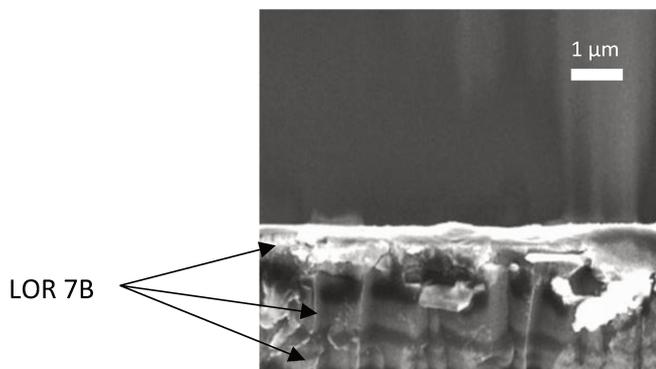


Figure 7 : Image MEB du dépôt de 3 couches de LOR 7B sur Si.

Une autre méthode de dépôt a donc été expérimentée comprenant deux étapes de softbake intermédiaires à faible température. Une étape d'évaporation des solvants a également été ajoutée après l'enduction de manière à effectuer chaque dépôt sur une couche suffisamment sèche. Cette méthode d'application multicouche est habituellement utilisée avec des résines épaisses à faible taux de solvants [7].

Trois couches de résine ont été déposées suivant le procédé 2 décrit dans la figure 8, le profil d'enduction étant identique à celui utilisé précédemment.

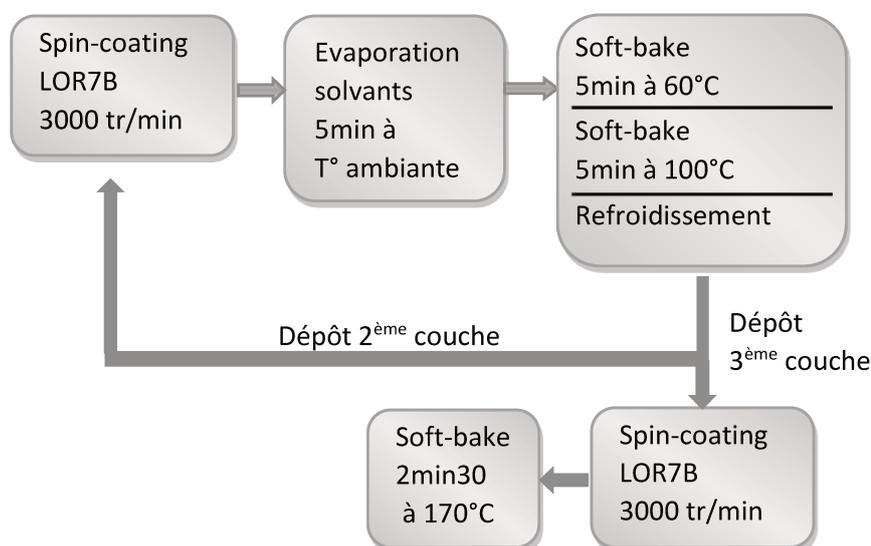


Figure 8 : Procédé 2 de dépôt de résine multicouche avec étape de cuisson douce.

La figure 9 montre l'image MEB de la coupe transversale du dépôt de trois couches de LOR 7B selon le procédé 2. L'épaisseur totale du film de 2,3 μm et l'absence de stries prouvent qu'il n'y a pas eu de dissolution partielle de la résine lors des dépôts successifs. Le procédé 2 de dépôt multicouche est donc bien adapté pour l'obtention de films épais à partir de résines à faible viscosité.

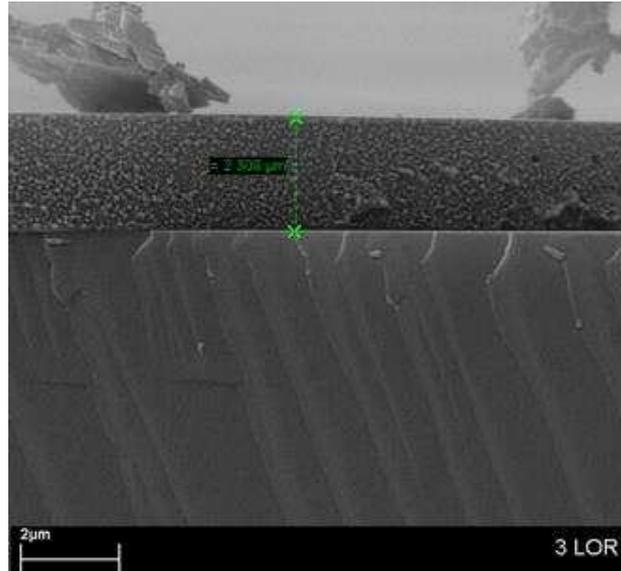


Figure 9 : Photo MEB 3 couches LOR7B déposé sur SiO₂/Si

3.1.2. Couches épaisses par dépôt monocouche de résines à haute viscosité

Les résines à haute viscosité utilisées sont :

- une résine sacrificielle LOR 30 B
- une résine photosensible MegaPosit SPR220-7.0

La résine MegaPosit SPR220-7.0 (SHIPLEY) permet d'obtenir une épaisseur de film de dix micromètres en une seule couche à une vitesse de rotation de 1500 tr/min. Cette résine est utilisée lorsque le substrat est très rugueux et/ou poreux. Concernant la résine LOR 30B, elle est utilisée lorsque l'épaisseur du film de matériau à déposer est de quelques micromètres.

Le procédé de lithographie est décrit dans la figure 10 et le profil d'enduction des deux résines est détaillé dans la figure 11. Nous avons testé plusieurs vitesses de rotation de 1000 à 4000 tr/min.

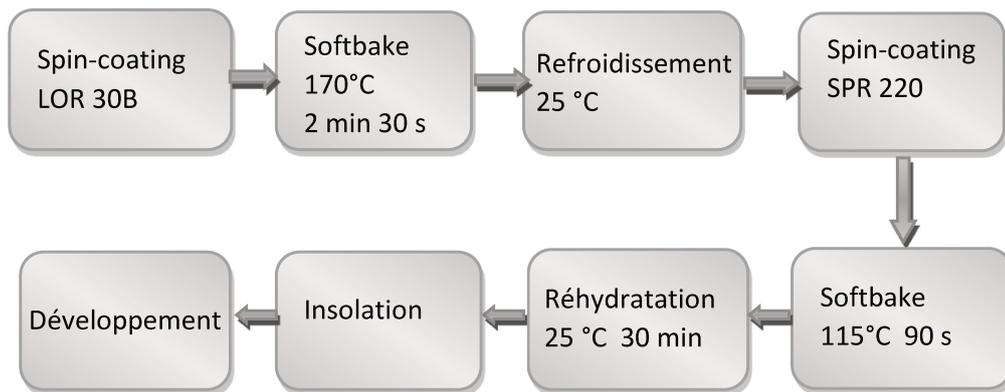


Figure 10 : Procédé de lithographie utilisant les résines LOR 30B et SPR 220.

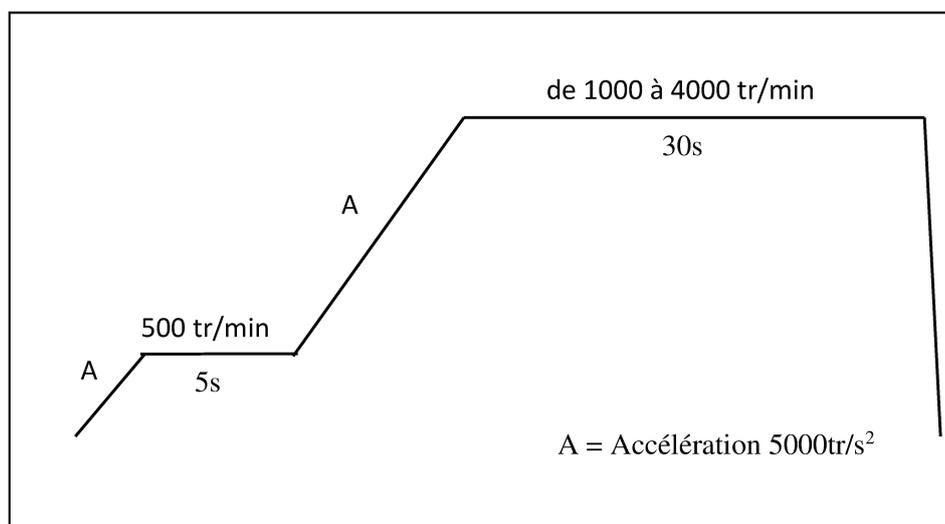
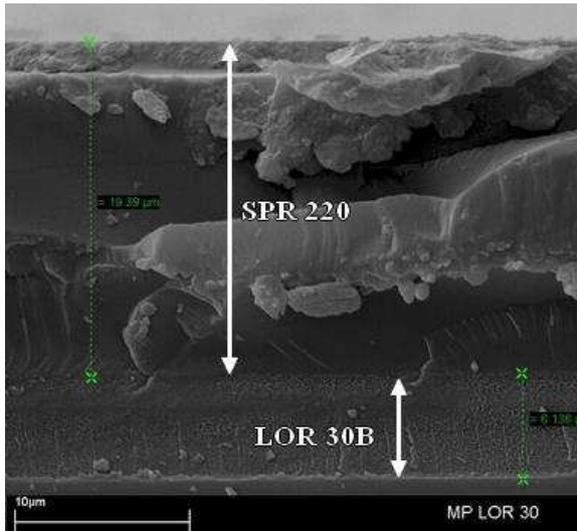
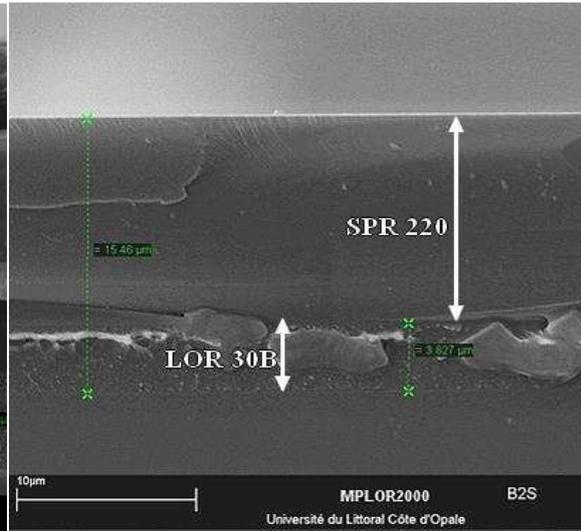


Figure 11 : Profil de spin-coating pour LOR 30B et SPR 220 7.0.

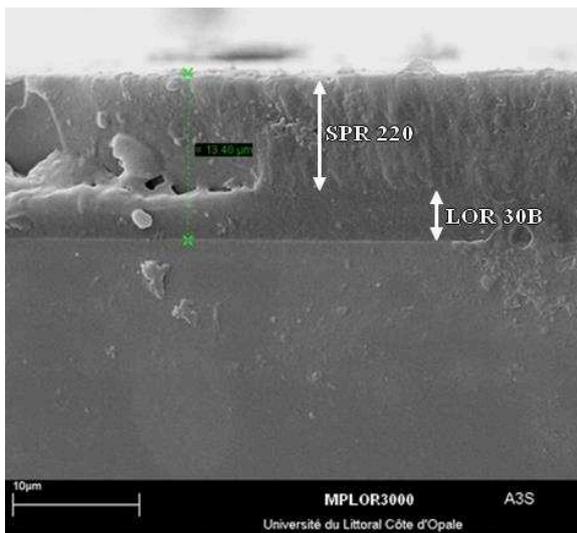
Les figures 12 à 15 représentent les images MEB en coupe transversale des couches de résine LOR et SPR déposées à différentes vitesses de rotation. Dans le tableau 2, nous avons comparé les épaisseurs mesurées avec celles données dans la documentation technique des résines.



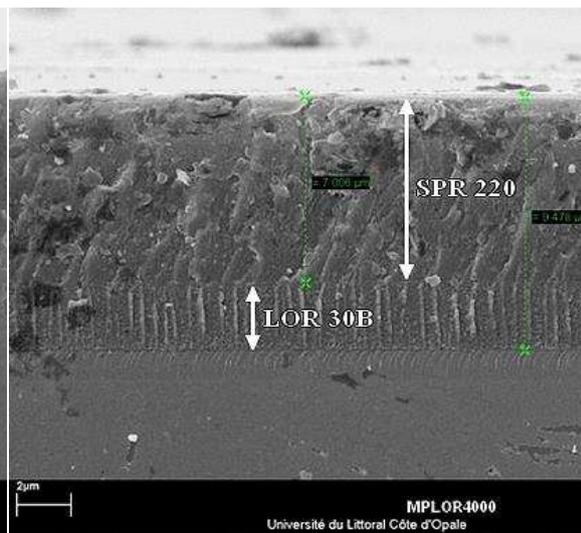
**Figure 12 : Image MEB LOR 30B + SPR 220
7.0 déposés à 1000 tr/min.**



**Figure 13 : Image MEB LOR 30B + SPR 220
7.0 déposés à 2000 tr/min.**



**Figure 14 : Image MEB LOR 30B + SPR 220
7.0 déposés à 3000 tr/min**



**Figure 15 : Image MEB LOR 30B + SPR 220
7.0 déposés à 4000 tr/min.**

Tableau 2 : Comparaison des épaisseurs mesurées avec celles de la documentation des résines déposées à différentes vitesses de rotation.

Vitesse (tr/min)	LOR 30B		SPR 220	
	Mesure (μm)	Documentation (μm)	Mesure (μm)	Documentation (μm)
1000	6	5,8	19,4	13
2000	3,8	3,8	11,5	9
3000	3,5	3	9,8	7,5
4000	2,5	2,8	7	6,5

A faible vitesse de dépôt, 1000 tr/min, on obtient des épaisseurs de résine SPR 220 supérieures aux valeurs données dans les documentations. A vitesse élevée, 4000 tr/min, les valeurs mesurées sont proches de celles données par le fabricant. Nous avons également observé une inhomogénéité de l'épaisseur du film de résine déposé à 1000 tr/min. En effet, la couche de résine est plus épaisse au centre de l'échantillon, comme le montre l'image MEB de la figure 16. Ici les épaisseurs de LOR et de SPR sont respectivement 11,5 μm et 21,3 μm au centre de l'échantillon (figure 16) et 6 μm et 19,4 μm plus près du bord de l'échantillon (figure 12). Cette surépaisseur de résine peut être problématique lors de l'insolation et être à l'origine de défauts dans le motif lithographié. Il est donc préférable de déposer les résines à des vitesses supérieures à 1000 tr/min. Cette technique de dépôt monocouche reste néanmoins plus simple et rapide que les procédés précédents de dépôt multicouche.

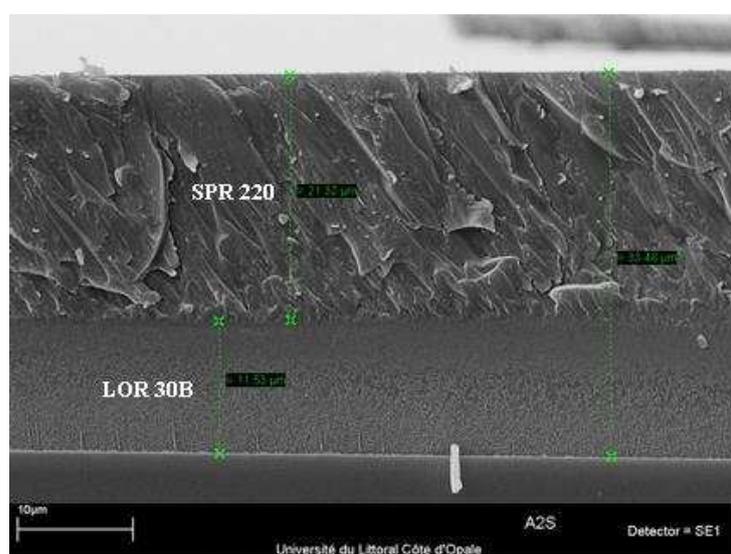


Figure 16 : Image MEB LOR 30B + SPR 220 7.0 déposés à 1000 tr/min (centre de l'échantillon).

Afin d'améliorer la résolution des motifs à lithographier sur des substrats à surface lisse, dans notre cas, des électrodes inter-digitées de 100 μm de largeur, il est préférable d'utiliser une résine plus fluide que la SPR220-7.0. En effet, une couche mince de résine S1818 est suffisante et permet d'éviter d'éventuels effets de diffraction des rayons UV à travers la résine photosensible. Concernant le film de résine sacrificiel, étant donné que l'épaisseur du film métallique désirée est d'environ 1 μm , le LOR 30B sera utilisé. Cette résine pourra être déposée à une vitesse d'enduction élevée afin d'éviter les inhomogénéités.

La lithographie d'électrodes inter-digitées sur substrats lisses tels que SiO_2/Si , Al_2O_3 ou les couches minces et denses d'oxydes métalliques ont donné de bons résultats, comme le montrent les figures 17 et 18 prise à partie d'un microscope numérique KEYENCE VHX 5000, représentant la lithographie d'électrodes inter-digitées sur un substrat d'alumine et de silicium.

Les résines LOR 30B et S1818 ont été déposées à 3000 tr/min suivant le profil d'enduction de la figure 11. Les durées d'insolation et de développement sont respectivement 13 s et 2 min. L'épaisseur de la couche métallique est 1,60 μm (figure 18). A 3000 tr/min, la couche de LOR 30B doit mesurer environ 3 μm d'épaisseur (tableau 2). Le Lift Off a donc pu se dérouler correctement car la couche sacrificielle de LOR était suffisamment épaisse, i.e. supérieure à 1,5 fois l'épaisseur de la couche métallique.

C'est donc ce procédé de lithographie qui a été utilisé pour la fabrication des éléments chauffants et des électrodes des capteurs de gaz dans cette étude.

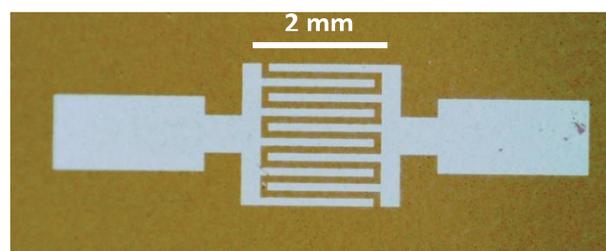


Figure 17 : Lithographie d'électrodes inter-digitées sur Al_2O_3 .

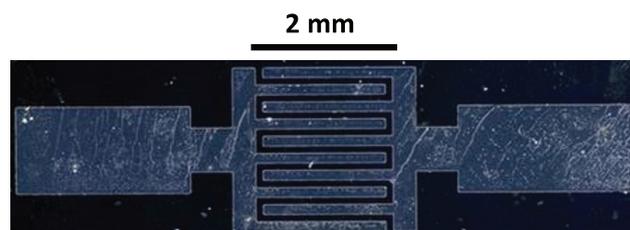


Figure 18 : Dépôt métallique Cr sur silicium après lift off.

4. Synthèse des expérimentations

Des défauts dans le film de résine déposé peuvent apparaître si les paramètres de dépôt de résine ne sont pas correctement établis. Une vitesse de rotation trop faible engendre des surépaisseurs sur les bords du substrat comme le montre la photo de la figure 19 ; ce phénomène s'accroît pour les échantillons de petite taille (< 1 cm de côté).

Des stries ou des bulles dans le film peuvent être dues à un nettoyage du substrat insuffisant ou à une mauvaise application de la résine (figure 20). L'utilisation d'une seringue pour appliquer la résine évite tout problème d'émulsion.



Figure 19 : Surépaisseur de résine sur le bord de l'échantillon.

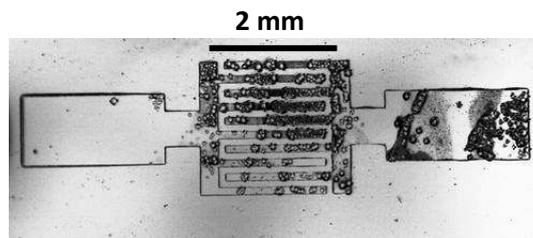


Figure 20 : Microbulles dans le film de résine.

Le softbake permet une diminution de la concentration en solvants résiduels après l'enduction mais il contribue à diminuer la concentration en eau essentielle au développement. Une étape de réhydratation doit être respectée pour les films épais avant

l'insolation, sa durée doit être d'au moins une demi-heure à température ambiante et à l'abri des UV.

Les cuissons supplémentaires après l'insolation (PEB) ou après le développement (Hard Bake) ne sont pas nécessaires pour les résines utilisées dans cette étude. Les tests avec et sans PEB et Hard Bake ont montré que ces étapes de cuisson peuvent endommager le film (effet de rétractation du film, fissures dans le film).

La durée d'insolation dépend de la nature de la résine photosensible, de l'épaisseur du film et de la nature du substrat. Une résine à haute viscosité, comme la SPR 220 7.0, nécessite une dose de rayonnements UV plus forte qu'une résine moins visqueuse comme la S1818. Le substrat peut soit réfléchir les rayons UV soit les absorber. Dans le premier cas, les rayons réfléchis par le substrat peuvent dégrader la résolution des motifs. Dans le deuxième cas, une augmentation de la dose d'UV absorbée dans la résine à proximité du substrat peut engendrer des défauts dans les motifs lors du développement. Dans les deux cas, il est nécessaire d'ajuster la durée d'insolation selon la résine utilisée mais aussi selon la nature du substrat.

Le développement est une étape importante dans le processus de Lift-Off car il permet d'enlever la résine résiduelle. Si la durée de développement est trop faible, la résine permettant le Lift-Off (LOR) ne sera pas entièrement dissoute dans les zones exposées entraînant le décollement partiel ou complet dans les zones exposées de la couche de métal déposée par la suite.

Une durée de développement trop longue provoque une dissolution partielle ou complète de la résine dans les zones non exposées, ce qui entraîne une dégradation ou une disparition des motifs, rendant l'étape de Lift-Off impossible. La figure 21 montre un décollement partiel du dépôt métallique après Lift-Off dû à la présence de traces de résine sur les zones insolées (zones à métalliser).

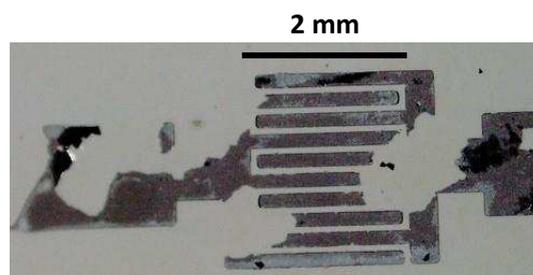


Figure 21 : Décollement partiel du dépôt métallique après Lift-Off.

Une observation optique après développement permet, dans certains cas, de voir s'il reste des traces de résine dans les zones exposées ; si c'est le cas il suffit de tremper pendant quelques secondes l'échantillon dans le bain de développeur.

La nature du substrat détermine les conditions de lithographie notamment le choix des résines. Lorsque la surface du substrat est rugueuse et poreuse, on utilisera des résines à forte viscosité. En effet, l'enduction d'une résine plus fluide aura pour conséquence une inhomogénéité du film de résine et donc l'échec du Lift-Off.

Il est donc essentiel de prendre en compte chaque paramètre (tenue de la résine, dimension de l'échantillon, nature du substrat, ...) pour adapter chaque étape de la lithographie afin de mener à bien le procédé lithographique jusqu'au Lift-Off.

REFERENCES

- [1] M. A. El Romh, Oxydes sans plomb pour la détection de gaz : OSPEGAZ, thèse, (2016).
- [2] Basics of Microstructuring, SPIN-COATING, MicroChemicals,
https://www.microchemicals.com/technical_information/spin_coating_photoresist.pdf
- [3] Basics of Microstructuring, SOFTBAKE, MicroChemicals,
https://www.microchemicals.com/technical_information/softbake_photoresist.pdf
- [4] MICROPOSIT S1800 SERIES PHOTORESISTS, Electronic Materials,
http://microchem.com/products/images/uploads/S1800_Photoresist.pdf
- [5] MEGAPOSIT SPR 220 SERIES PHOTORESISTS, Electronic Materials,
http://micromaterialstech.com/wp-content/dow_electronic_materials/datasheets/SPR220_Photoresist.pdf
- [6] LOR Lift-Off Resists, MicroChem,
<https://www.nanofab.utah.edu/svn/public/documents/Non%20SOPs/Photoresist/LOR%20resist%20spec%20sheet2.pdf>
- [7] Thick Resist Processing, MicroChemicals,
https://www.microchemicals.com/technical_information/thick_resist_processing.pdf

CHAPITRE III

Elaboration de couches minces de tungstène et
d'oxyde de tungstène par pulvérisation DC et RF

Table des matières

1. Etude expérimentale du dépôt par pulvérisation DC de W sur silicium et alumine...	75
1.1. Introduction.....	75
1.2. Etude des films de tungstène déposés sur SiO ₂ /Si.....	76
1.2.1. Procédure expérimentale	76
1.2.2. Résultats et discussion.....	77
1.2.3. Caractérisation de la microstructure des films de W déposés sur silicium	80
1.2.3.1. Etude de la morphologie.....	80
1.2.3.2. Etude de la structure cristalline	83
1.2.4. Etude de la résistivité	90
1.3. Etude des films de tungstène déposés sur alumine	92
1.3.1. Procédure expérimentale	92
1.3.2. Résultats et discussion.....	92
1.3.3. Caractérisation de la microstructure des films de W déposés sur alumine	93
1.3.3.1. Etude de la morphologie.....	93
1.3.3.2. Etude de la structure cristalline	95
1.3.4. Etude de la résistivité	101
1.4. Conclusion de l'étude des films de W déposés sur alumine et silicium	103
2. Etude expérimentale du dépôt par pulvérisation RF non-réactive de WO ₃ sur silicium.....	104
2.1. Introduction.....	104
2.2. Essais préliminaires de dépôt de WO ₃	105
2.2.1. Réglage de la puissance RF.....	106
2.2.2. Réglage de la pression d'argon	107
2.2.3. Température du porte-échantillon	108
2.2.4. Traitement thermique après dépôt.....	109
2.3. Etude des films de WO ₃ déposés sur silicium et recuits à 400 et 500 °C.....	111
2.3.1. Procédure expérimentale	111
2.3.2. Etude de la structure cristalline	111
2.3.3. Etude de la morphologie	116
2.4. Conclusion de l'étude des films de WO ₃ déposés sur silicium.....	117
3. Conclusion.....	117
REFERENCES :	121

1. Etude expérimentale du dépôt par pulvérisation DC de W sur silicium et alumine

1.1. Introduction

Un capteur de gaz semi-conducteur est composé de deux principaux éléments :

- l'élément chauffant. Le métal utilisé généralement dans les capteurs commerciaux est le platine.
- l'élément sensible composé d'un film d'oxyde métallique sur lequel sont déposées des électrodes métalliques, habituellement de l'or, permettant de mesurer les variations de la résistance électrique de l'oxyde.

Dans l'optique de fabriquer des capteurs de gaz semi-conducteurs rentables et fonctionnant à des températures inférieures à 500 °C, nous avons choisi le tungstène comme métal à la fois pour les électrodes et pour la résistance chauffante.

Le dépôt par pulvérisation de films métalliques pour des applications microélectroniques est une technique largement utilisée. Ce procédé est l'une des méthodes usuelles pour déposer des métaux réfractaires tels que le tungstène. Lors de la pulvérisation, les ions de gaz (argon ou xénon) chargés positivement entrent en collision avec la surface de la cible éjectant des particules. Le film de matériau en croissance est bombardé par des particules énergétiques. Plusieurs études [1, 2] ont démontré qu'un tel bombardement modifie les propriétés structurales et électriques du film. La pression de gaz est l'un des paramètres induisant des modifications des propriétés physiques (contraintes, taille des grains, densité, structure) du film déposé et de sa résistivité électrique [3]. Il est bien connu que les films minces de tungstène développent de nombreuses contraintes intrinsèques pendant l'étape de dépôt [4]. Elles peuvent provenir de zones sensibles présentes dans le film (joints de grains, dislocations, lacunes, impuretés) ou à l'interface film/substrat (différents coefficients de dilatation thermique, incompatibilité de mailles). Hélas, ces contraintes déterminent la limite de l'épaisseur du film pouvant être obtenue sans fissure ou délamination.

Dans notre approche, et dans le but d'éliminer les contraintes dans les films de tungstène déposés sur silicium, une stratégie de dépôt en deux couches a été utilisée. Des films épais de tungstène ont été obtenus (> 600 nm) avec une fine couche d'interface (< 100 nm). Les

propriétés structurales et électriques de ces films déposés à trois pressions d'argon différentes ont été étudiées. Finalement, nous avons observé les effets d'un traitement thermique, à 500 °C pendant 30 minutes sur plaque chauffante, sur la résistivité électrique de ces films de tungstène afin de vérifier leur stabilité en vue d'une utilisation à haute température dans le capteur de gaz.

Une étude complémentaire a été menée sur des films de tungstène déposés sur substrat d'alumine par le procédé décrit précédemment dans le but de déterminer le substrat le plus adéquat pour notre application. Des films de tungstène d'environ 800 nm d'épaisseur ont ainsi été obtenus. Les propriétés structurales et électriques de ces films déposés à trois pressions d'argon différentes ont été étudiées.

1.2. Etude des films de tungstène déposés sur SiO₂/Si

1.2.1. Procédure expérimentale

Des films épais de tungstène ont été déposés sur substrat de silicium Si (100) de type n recouvert d'une couche de 1 µm de dioxyde de silicium par pulvérisation magnétron DC à partir d'une cible de tungstène pur à 99,95 %. La pression de base de la chambre de dépôt est fixée à 3.10⁻³ Pa. Le gaz utilisé pour la pulvérisation est l'argon pur à 99,99 %. Le substrat est maintenu à une température de 110 °C pendant le dépôt. Trois échantillons ont été réalisés à trois pressions de dépôt différentes : 0,1, 0,5 et 1 Pa. Pour chaque échantillon, une fine couche d'interface a été déposée à une puissance de 15 Watts puis la puissance a été augmentée in-situ et maintenue à 80 Watts lors du dépôt de la deuxième couche de tungstène. Les propriétés morphologiques des films ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Field Emission Scanning Election Microscope JEOL JSM 7100F). La taille des grains a été analysée par microscopie à force atomique (AFM) (Multimode AFM, Veeco Instruments). Les informations sur la structure cristalline ont été obtenues par l'analyse des mesures par diffraction des rayons X (DRX). C'est un diffractomètre Bruker D8 Advance à géométrie Bragg-Brentano (θ-2θ) utilisant une cible de cuivre de longueur d'onde : $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ qui a été utilisé. Un alignement préalable sur le substrat pris comme étalon interne, via le logiciel DIFFRAC.EVA.V3.1 (Brüker AXS 2010-2013), a été réalisé avant toute exploitation des diagrammes de diffraction des rayons X, dans le cas du silicium, l'alignement a été fait sur le pic de diffraction 400 à $2\theta = 69,130$

° selon le fichier JCPDS n° 00-027-1402. Enfin, les résistivités électriques ont été mesurées par la méthode dite des quatre pointes.

1.2.2. Résultats et discussion

Nous avons commencé notre étude par des dépôts par pulvérisation magnétron DC de couches uniques de tungstène sur silicium. Nous avons observé que les films d'épaisseur supérieure à 200 nm déposés à une puissance comprise entre 80 et 120 Watts commençaient à se rider ou se délaminer rapidement après le dépôt. Le schéma de délamination adopte plusieurs formes selon la puissance de dépôt. A une puissance de dépôt comprise entre 80 et 100 Watts, les films forment des rides orientées aléatoirement comme le montre la figure 1a alors qu'à une puissance au-delà de 100 Watts, les films se décollent en partant des bords du substrat vers le centre (Fig 1b). Des résultats similaires ont été observés dans de précédentes études [5, 6] et s'expliquent par la présence de contraintes de compression dans le film se traduisant par un effet de relaxation du film.

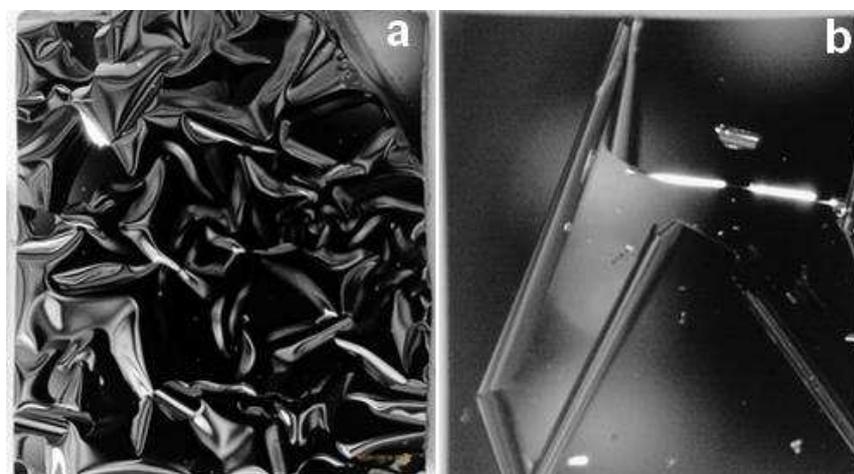


Figure 1 : Délamination de films W déposés à différentes puissances, a : 100 W, b : 120 W. La pression d'argon est identique pour les deux dépôts : 0.5 Pa.

Dans un deuxième temps, nous avons déposé des films de tungstène en multicouche en alternant haute et basse pression d'argon afin de limiter les contraintes. En effet, il a été démontré dans plusieurs études [7, 8, 9] que les contraintes pouvaient être minimisées en les équilibrant dans les couches successivement déposées à haute et basse pression. Des

films de tungstène en multicouche ont donc été réalisés en utilisant une stratégie d'alternance de haute et basse pression d'argon, respectivement 1 et 0,5 Pa à une puissance de dépôt de 80 Watts. Des films de 900 nm d'épaisseur et composés de six couches successives ont été obtenus par cette technique et présentaient une bonne adhésion au silicium à température ambiante. Destinés à l'élaboration d'éléments chauffants de capteurs de gaz semi-conducteurs, nous avons soumis ces films à un traitement thermique à 500 °C afin de tester leur fiabilité à haute température. Les couches métalliques se sont immédiatement décollées laissant le substrat entièrement nu. Ce phénomène peut être attribué à la présence de contraintes dans le film. En effet, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) des films avant le traitement thermique a permis de vérifier cette hypothèse.

La figure 2 représente le diagramme DRX d'un film de tungstène contenant 6 couches alternées dans une gamme d'angles de diffraction 2θ allant de 34 à 90 °. Le film présente un pic de plus forte intensité sur le plan (110) lié à la phase α .

Sur la figure 3 reprenant le diffractogramme précédent dans une gamme d'anges de diffraction 2θ compris entre 35 et 43 ° autour du pic de diffraction (110). On note un décalage de ce pic vers la gauche ($2\theta = 40,156^\circ$) par rapport à la position angulaire du pic de même indexation de la fiche JCPDS n° 00-004-0806, prise comme référence et représentée en pointillé ce qui confirme la présence de contraintes d'extension.

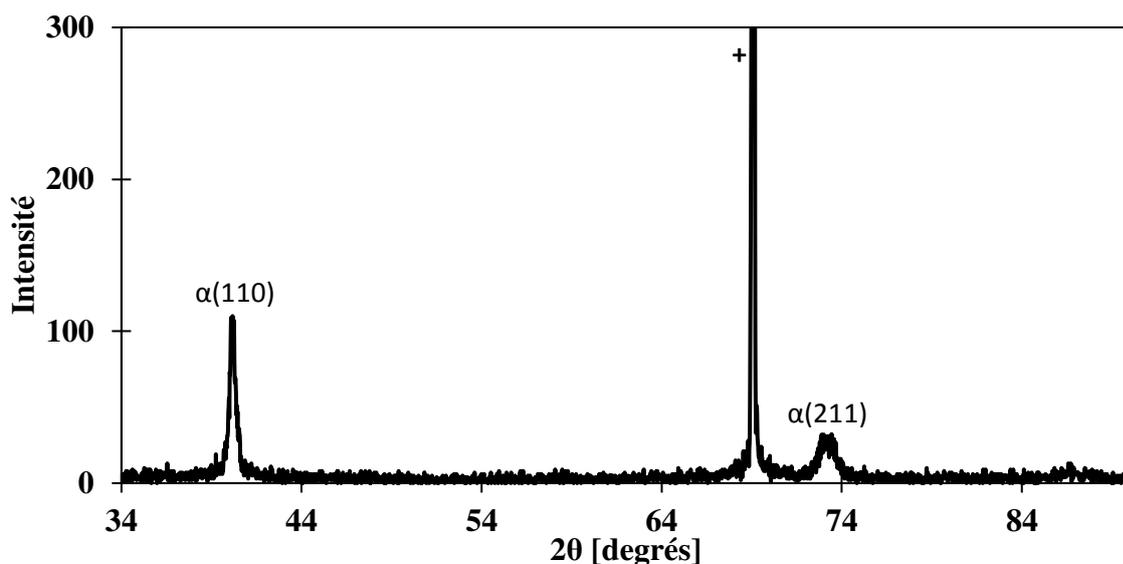


Figure 2 : Diagramme DRX d'un film de tungstène composé de 6 couches alternées 0,5 et 1 Pa.

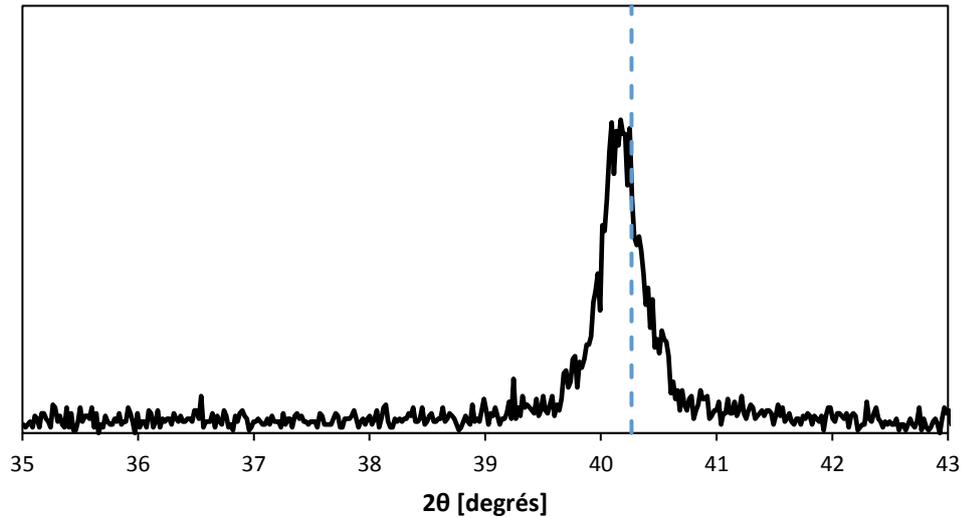


Figure 3 : Diagramme DRX d'un film de tungstène composé de 6 couches alternées 0,5 et 1 Pa autour du pic (110).

Nous avons alors tenté une autre approche consistant à déposer à puissance réduite une fine couche d'interface de tungstène inférieure à 100 nm avant le dépôt d'une couche plus épaisse supérieure à 500 nm à puissance plus élevée, sans changer la pression d'argon. Les films obtenus par cette technique ont montré une bonne adhésion au substrat de silicium avant et après traitement thermique à 500 °C.

Trois échantillons ont été réalisés à trois pressions d'argon différentes (0,1, 0,5 et 1 Pa) et analysés afin de déterminer les conditions de dépôts optimales. Différentes caractéristiques morphologiques, structurales et électriques étudiées plus loin sont listées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Pression de dépôt, épaisseur, taille des grains et rugosité des films W. Paramètres de maille et résistivité avant et après traitement thermique à 500 °C pendant 30 min.

Propriétés	Echantillons		
	W/Si_1	W/Si_2	W/Si_3
Pression d'argon (Pa)	0,1	0,5	1
Épaisseur totale du film (nm)	600 ± 30	700 ± 30	800 ± 30
Épaisseur de la couche d'interface (nm)	43 ± 5	67 ± 5	NA
Taille des grains (nm)	60-120	50-90	30-80
Paramètres de maille a (Å)			
Avant traitement thermique	3,162 ± 0,01	3,171 ± 0,01	3,163 ± 0,01
Après traitement thermique			
Paramètres de maille a (Å)	3,171 ± 0,01	3,170 ± 0,01	3,163 ± 0,01
Résistivité STT ($\mu\Omega.cm$)			
Avant traitement thermique	27 ± 2	54 ± 2	158 ± 2
Après traitement thermique			
Résistivité ATT ($\mu\Omega.cm$)			
Avant traitement thermique	26 ± 2	41 ± 2	200 ± 2
Après traitement thermique			

1.2.3. Caractérisation de la microstructure des films de W déposés sur SiO₂/Si

1.2.3.1. Etude de la morphologie

La morphologie de surface du film de tungstène a été obtenue par microscopie à force atomique (AFM). La taille des grains déterminée par l'analyse AFM pour chaque échantillon (W/Si_1, 2 et 3) est notée dans le tableau 1. La taille moyenne des grains a été obtenue par la méthode suivante : l'image AFM en deux dimensions de 2 μm de côté a été découpée en quatre parties égales. Dans chaque partie, une moyenne a été faite à partir de dix mesures de taille de grains. Ces mesures ont été déterminées par le logiciel de l'AFM. Finalement, la moyenne des moyennes obtenues dans chaque partie a été calculée.

On note que lorsque la pression d'argon augmente la taille des grains diminue. Les figures 4, 5 et 6 montrent les images AFM des films de tungstène déposés à 0,1, 0,5 et 1 Pa d'argon. On note une évolution de la forme des grains avec la pression de dépôt. A 0,1 et 0,5 Pa, les grains sont irréguliers et plus gros en moyenne que ceux du film déposé à 1 Pa.

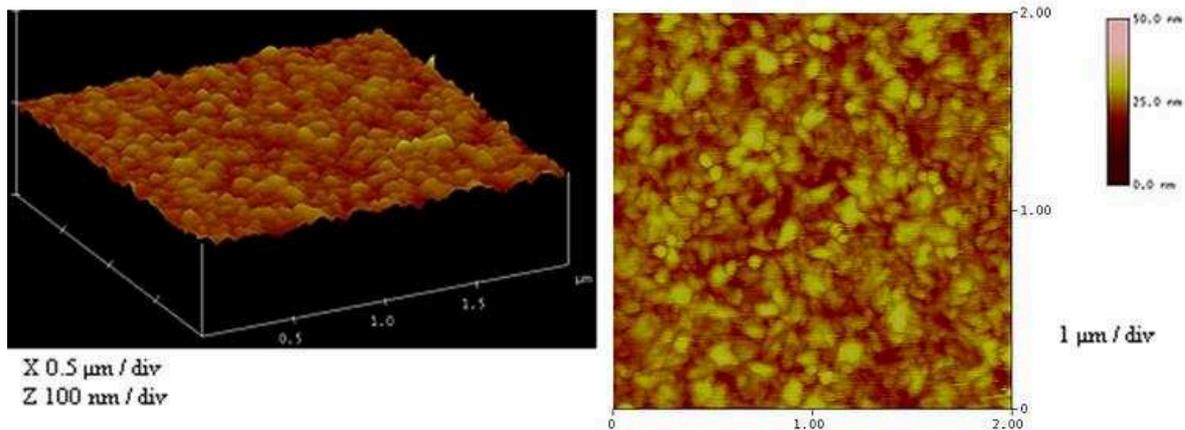


Figure 4 : Images AFM de l'échantillon W/Si_1 déposé à 0,1 Pa.

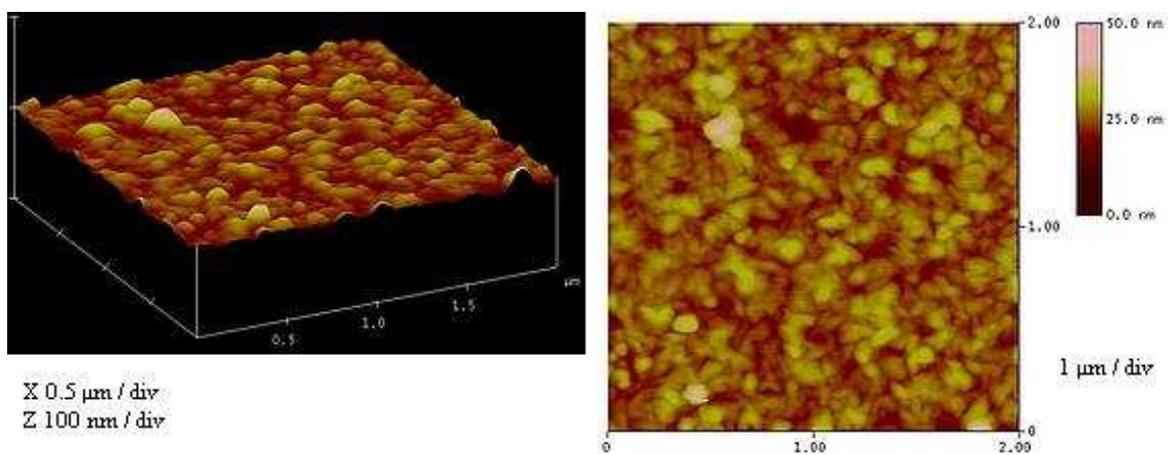


Figure 5 : Images AFM de l'échantillon W/Si_2 déposé à 0,5 Pa.

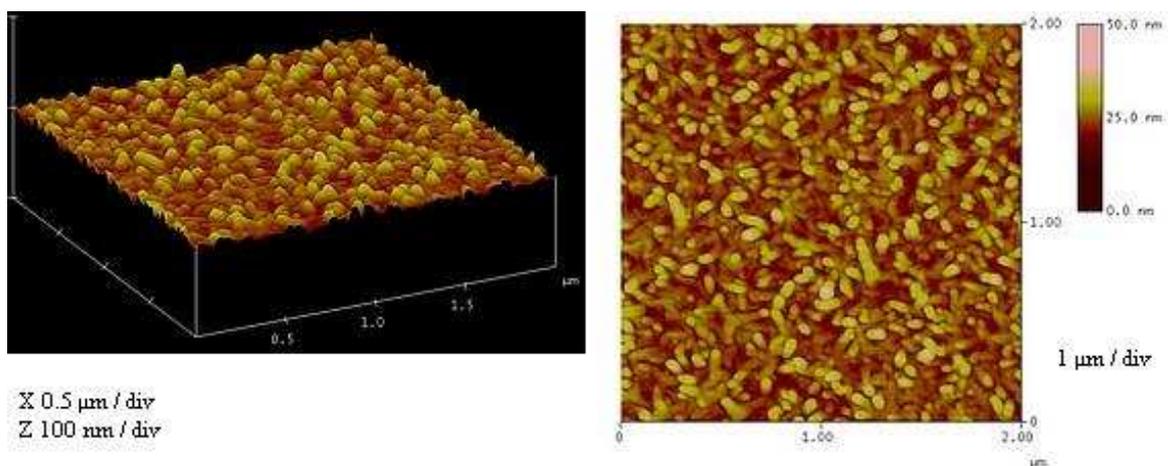


Figure 6 : Images AFM de l'échantillon W/Si_3 déposé à 1 Pa.

L'évolution de la forme et de la taille des grains observée sur les images AFM est en corrélation avec l'analyse de la microstructure des films obtenue par microscopie électronique à balayage (figures 7, 8 et 9). Ces images montrent que tous les films possèdent une structure colonnaire. Lorsque la pression d'argon augmente, la densité structurale diminue et les colonnes deviennent plus fines et régulières ; ce qui est confirmé par la taille moyenne des grains mesurée par AFM.

On note également la présence d'une couche d'interface dense de moins de 100 nm d'épaisseur pour les films déposés à basses pressions (0,1 et 0,5 Pa) (figures 7 et 8). Pour une pression de dépôt de 1 Pa, la couche d'interface se confond avec la deuxième couche. De ce fait, il est impossible d'en déterminer l'épaisseur.

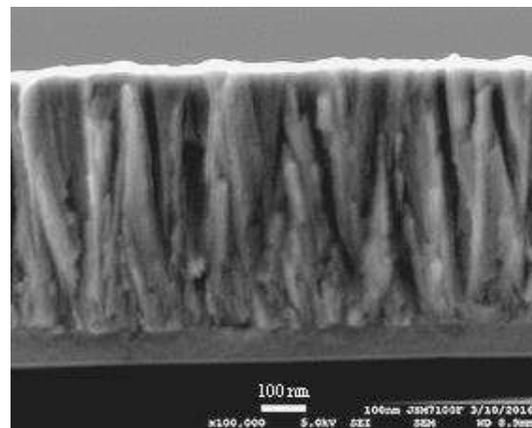


Figure 7 : Image MEB de la coupe transversale de l'échantillon W/Si_1 déposé à 0,1 Pa.

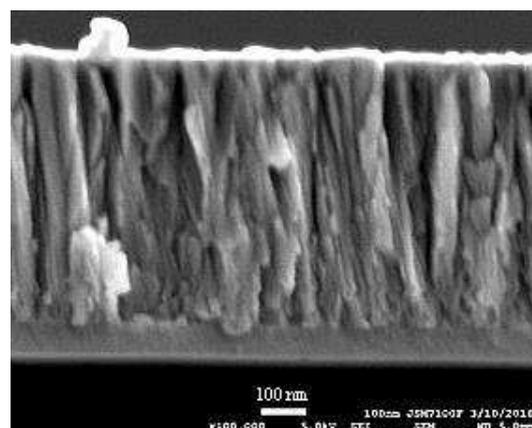


Figure 8 : Image MEB de la coupe transversale de l'échantillon W/Si_2 déposé à 0,5 Pa.

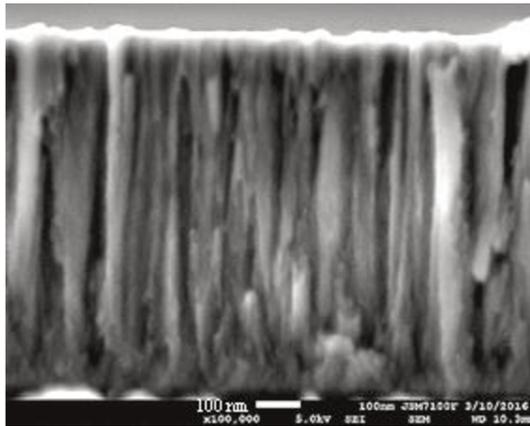


Figure 9 : Image MEB de la coupe transversale de l'échantillon W/Si₃ déposé à 1 Pa.

1.2.3.2. Etude de la structure cristalline

En complément, la structure cristalline des films de tungstène a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Les films de tungstène déposés par pulvérisation DC peuvent présenter plusieurs phases dépendant de leurs conditions de croissance et de leur épaisseur : une phase α stable possédant une structure cubique centrée (body centered-cubic : bcc) appartenant au groupe d'espace $Im-3m$ avec un paramètre de maille $a = 3,16480 \text{ \AA}$ (JCPDS 00-004-0806) (figure 10), et une phase β métastable possédant une structure cubique A15 appartenant au groupe d'espace $Pm-3m$ avec un paramètre de maille $a = 5,05000 \text{ \AA}$ (JCPDS 00-047-1319) (figure 11). Ces deux phases présentent des propriétés structurales et électriques différentes, les paramètres de maille des phases α et β sont respectivement $3,16 \text{ \AA}$ et $5,04 \text{ \AA}$ et la résistivité de la phase β (de $150 \text{ à } 350 \mu\Omega.\text{cm}$) est beaucoup plus élevée que celle de la phase α ($5,5 \mu\Omega.\text{cm}$)[10].

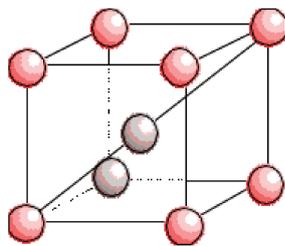


Figure 10 : Réseau cubique centré
phase α .

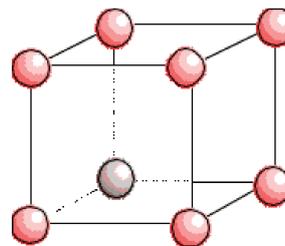


Figure 11 : Réseau cubique simple
phase β .

Les figures 12, 13 et 14 représentent les diagrammes DRX des films de tungstène déposés sur silicium à différentes pressions d'argon, pour un angle de diffraction 2θ compris entre 34 et 90° . On note la présence des phases α et β pour les échantillons W/Si_1 et W/Si_2 correspondant respectivement aux pressions d'argon de $0,1$ et $0,5$ Pa. Pour chaque échantillon, un pic d'intensité plus forte lié à la phase $\alpha(110)$ est présent.

Les intensités des pics de la phase α sur les plans (110) et (220) sont équivalentes quelle que soit la pression ; par contre l'intensité des pics (211) de la phase α diminue lorsque la pression d'argon augmente.

En ce qui concerne la phase β , l'intensité des pics sur les plans (200) et (400) diminue lorsque la pression d'argon augmente. Pour une pression de dépôt de 1 Pa la phase β n'est plus présente. L'occurrence de la phase β dans les films déposés aux pressions les plus basses ($0,1$ et $0,5$ Pa) est en corrélation avec la présence de la couche d'interface mince et dense observée sur les images MEB des figures 7 et 8 ; il a été démontré qu'au-delà d'une épaisseur critique dépendant de la puissance et de la pression de dépôt, la phase β n'est pas présente dans les films de tungstène [11].

On peut donc supposer dans notre cas, que l'épaisseur de la couche d'interface de l'échantillon W/Si_3 est supérieure à cette valeur limite. Ceci pourrait expliquer l'absence de phase β dans l'échantillon W/Si_3.

La figure 15 reprend les diagrammes DRX précédents sans traitement thermique dans une gamme d'angle de diffraction 2θ allant de 36° à 43° de manière à focaliser sur les pics de diffraction $\alpha(110)$. La distance inter-réticulaire d et les paramètres de maille a , listés dans le tableau 1, ont été calculés pour chaque dépôt métallique à partir du pic de diffraction majoritaire de la phase α (110) suivant la loi de Bragg (2) :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2)$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

avec :

d : distance inter-réticulaire (Å)

θ : moitié de l'angle de déviation de l'onde (degrés)

λ : longueur d'onde des raies $K\alpha_1$ du cuivre (1,5406 Å)

a : paramètre de maille (Å)

h, k, l : indices de Miller

Pour l'échantillon W/Si_2 (tableau 1), le paramètre de maille (3,171 Å) des cristallites en phase α est 0,2 % plus grand que celui référencé dans la fiche JCPDS (3,165 Å) rapporté dans la littérature [12]. Cette différence est en adéquation avec la position du pic de diffraction α (110) ($2\theta = 40,180^\circ$) (Fig 15b) qui, par rapport à la position angulaire du pic de même indexation de la fiche JCPDS 00-004-0806 ($2\theta = 40,265^\circ$ position représentée par les pointillés bleus), est légèrement décalé vers la gauche correspondant à un angle 2θ plus petit. Ce décalage est lié à l'existence d'une distance inter-réticulaire plus grande qui indique que le film est soumis à des contraintes d'extension. Néanmoins, celles-ci restent très faibles. Les échantillons W/Si_1 et 3 présentent quant à eux des paramètres de maille équivalents à ceux prévus dans la fiche JCPDS.

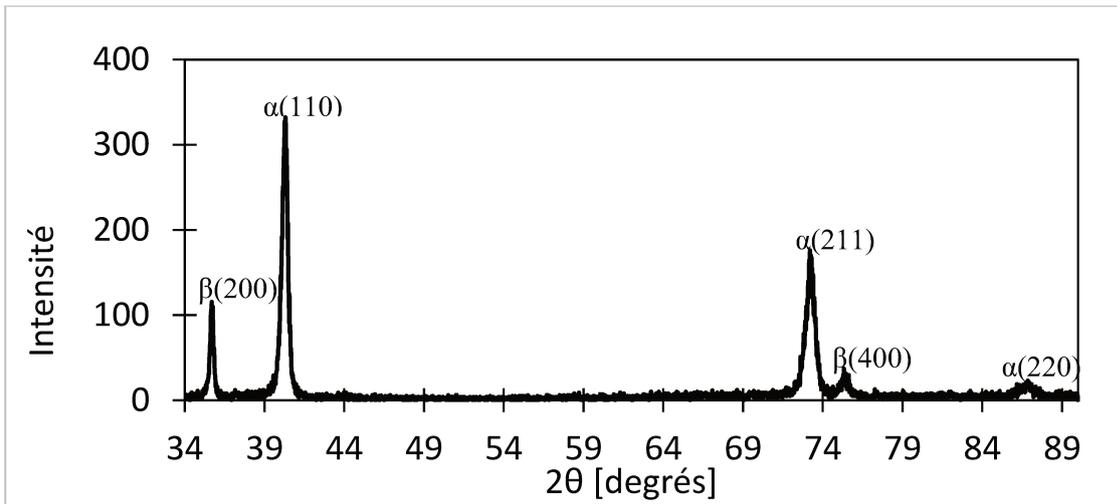


Figure 12 : Diagramme DRX de l'échantillon W/Si_1 avant traitement thermique.

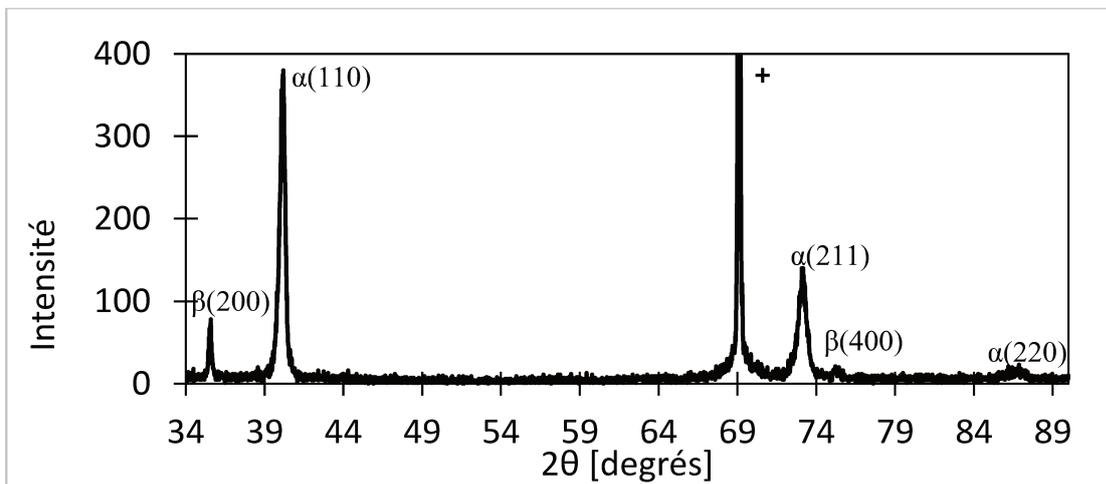


Figure 13 : Diagramme DRX de l'échantillon W/Si_2 avant traitement thermique (+ : pic de diffraction du silicium).

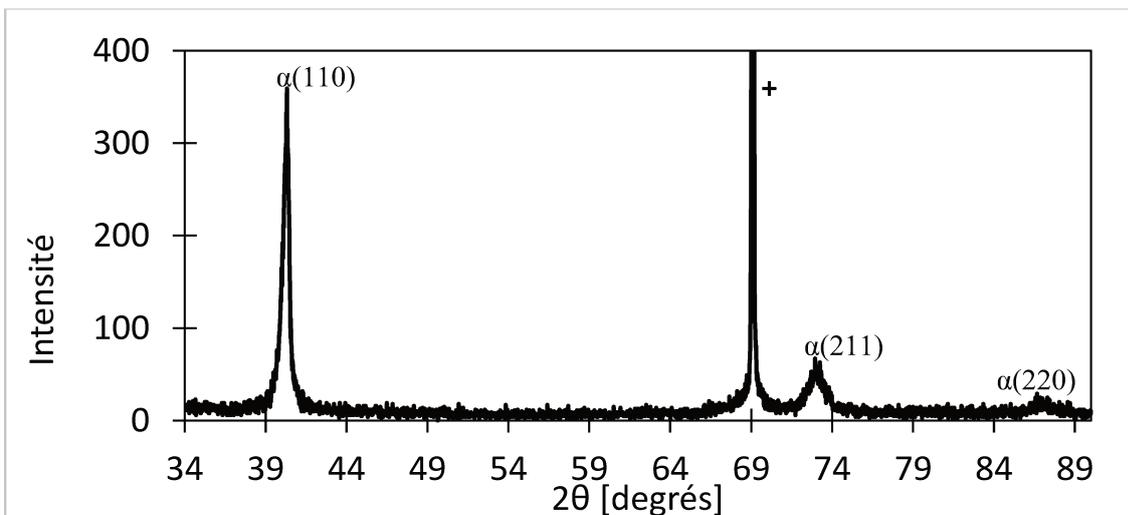


Figure 14 : Diagramme DRX de l'échantillon W/Si_3 avant traitement thermique (+ : pic de diffraction du silicium).

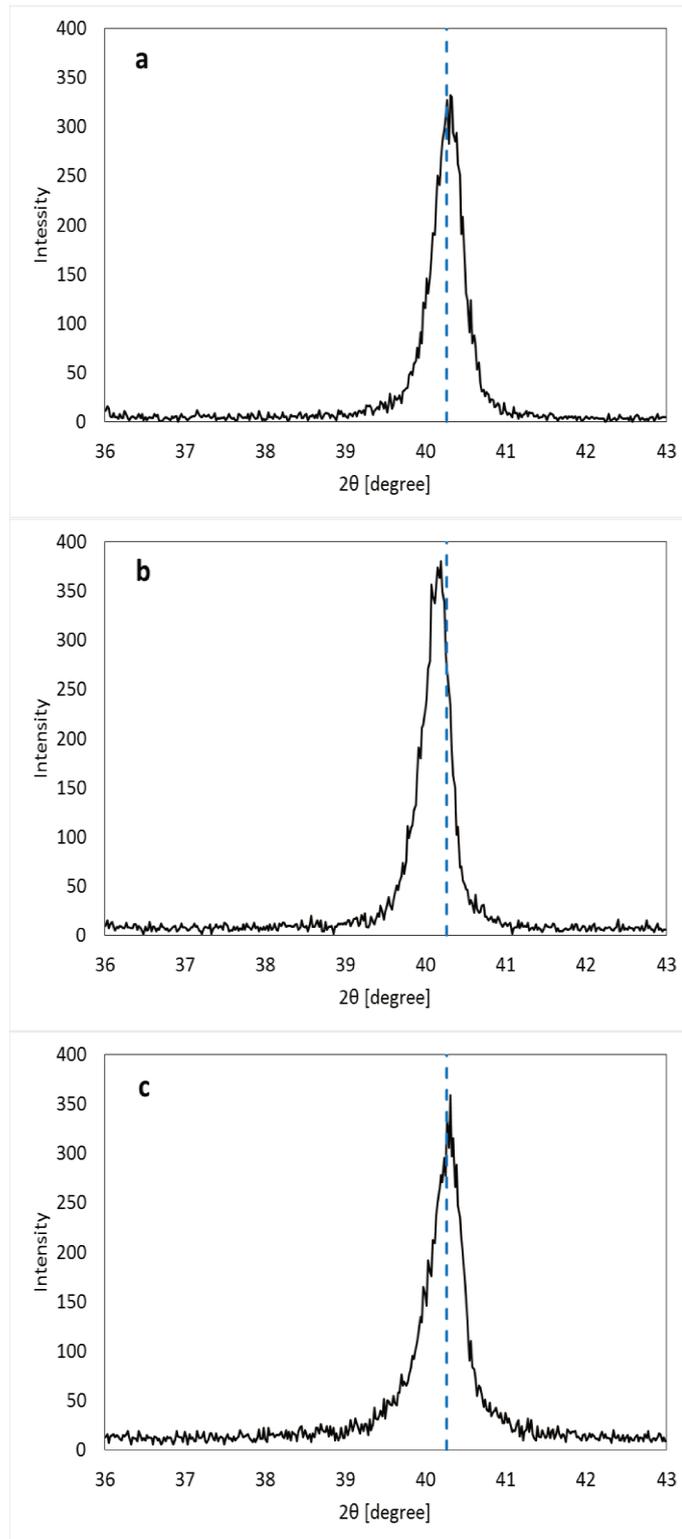


Figure 15 : Diagrammes DRX des films de tungstène déposés sur silicium à a) 0,1 Pa, b) 0,5 Pa et c) 1 Pa sans traitement thermique autour du pic (110) de la phase α .

En vue d'une utilisation du tungstène comme métal pour les éléments chauffants des capteurs de gaz, les trois échantillons ont été soumis à un traitement thermique à 500 °C pendant 30 min et analysés par diffraction des rayons X.

Les figures 16, 17 et 18 représentent les diagrammes DRX pour 2θ allant de 34 à 90 ° des films de tungstène déposés aux trois pressions différentes après traitement thermique. On note la disparition de la phase β dans les diagrammes des films de tungstène déposés à basses pressions (0,1 et 0,5 Pa).

Après traitement thermique, les paramètres de maille des échantillons W/Si_2 ($a = 3,171 \text{ \AA}$) et W/Si_3 ($a = 3,163 \text{ \AA}$) ont les mêmes valeurs qu'avant le traitement thermique (W/Si_2 : $a = 3,170 \text{ \AA}$ et W/Si_3 : $a = 3,163 \text{ \AA}$). Pour le film déposé à plus faible pression d'argon (0.1 Pa), le paramètre de maille ($a = 3,171 \text{ \AA}$) après le traitement thermique est approximativement 0.25 % plus grand que celui calculé avant le traitement thermique, ce qui correspond à un glissement du pic de diffraction α (110) vers des valeurs plus faibles de l'angle 2θ comme le montre la figure 19.

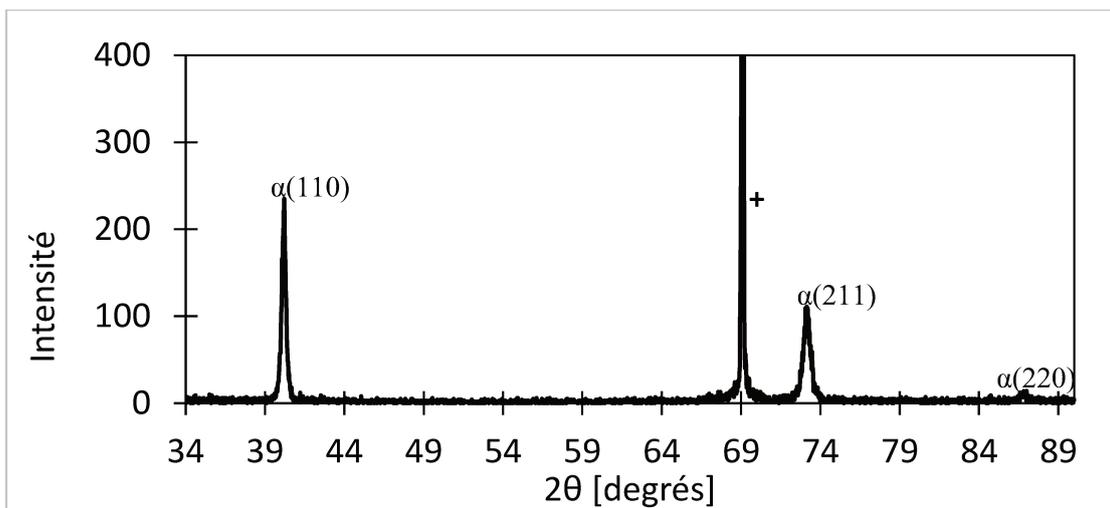


Figure 16 : Diagramme DRX de l'échantillon W/Si_1 après traitement thermique (+ : pic de diffraction du silicium).

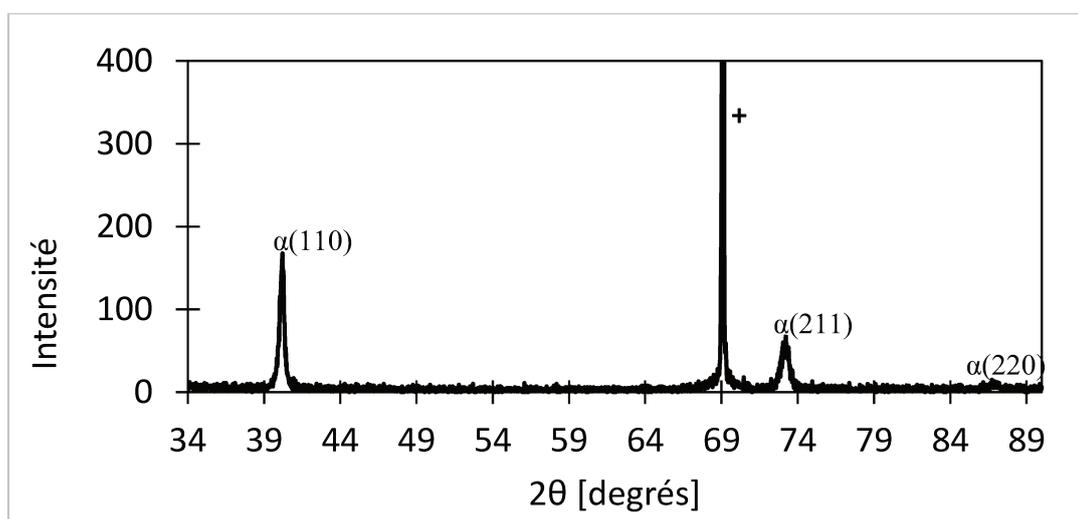


Figure 17 : Diagramme DRX de l'échantillon W/Si_2 après traitement thermique (+ : pic de diffraction du silicium).

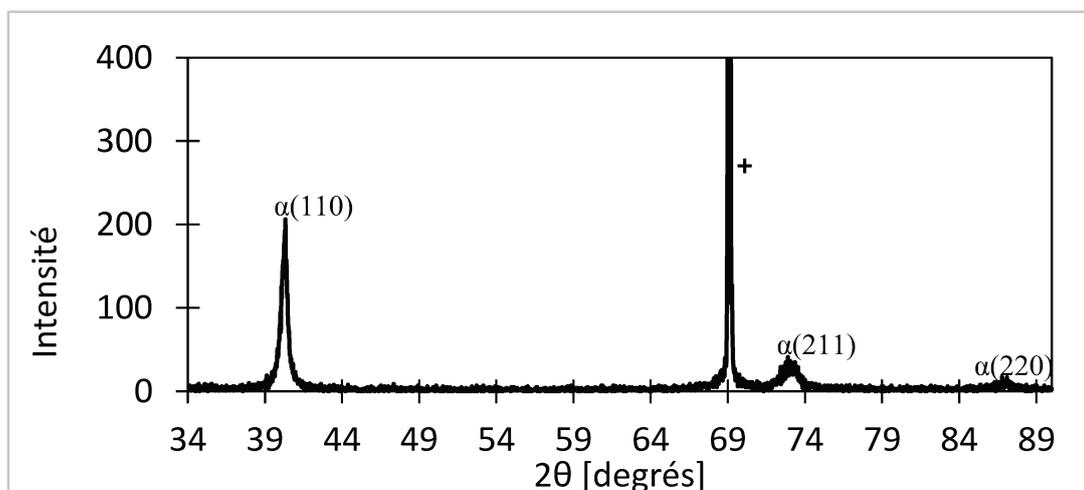


Figure 18 : Diagramme DRX de l'échantillon W/Si_3 après traitement thermique (+ : pic de diffraction du silicium).

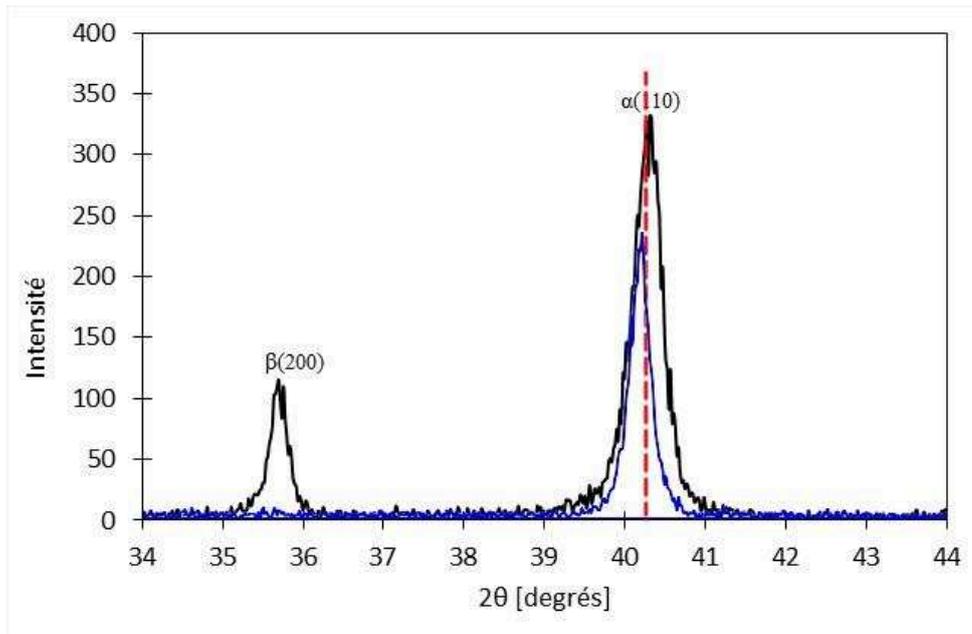


Figure 19 : Diagramme DRX de l'échantillon W/Si_1 avant traitement thermique (en noir), et après traitement thermique (en bleu). La ligne pointillée rouge correspond à la position du pic (110) de la phase α référencée par la fiche JCPDS.

1.2.4. Etude de la résistivité

Les résistivités des films de tungstène avant et après un traitement thermique à 500 °C pendant 30 minutes sont listées dans le tableau 1 et représentées par les courbes de la figure 20 en fonction de la pression de dépôt. La plus faible valeur de résistivité (27 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) a été obtenue pour le film W/Si_1 déposé à 0,1 Pa d'argon et la valeur la plus élevée (> 150 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) pour le film W/Si_3 déposé à 1 Pa avant et après le traitement thermique. Néanmoins, les valeurs de résistivités obtenues sont plus grandes que celle donnée dans la littérature : 5,5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 301 K pour la phase α [13]. Cette différence peut être due d'une part, pour les échantillons W/Si_1 et 2 avant cuisson, à l'occurrence de la phase β et d'autre part, pour l'échantillon W/Si_3, à la présence plus importante de joints de grains. La diminution de la taille des grains, et par ce fait l'augmentation des joints de grain, induit une augmentation de la résistivité des films en fonction de la pression (tableau 1). La phase β possède une valeur de résistivité élevée (de 150 à 350 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), mais néanmoins se transforme en phase α lors d'un traitement thermique à 500 °C. Cette transformation

coïncide avec la diminution de la résistivité après traitement thermique pour les films de tungstène déposés à faibles pressions d'argon (0,1 et 0,5 Pa), et plus particulièrement pour l'échantillon W/Si_2 présentant une couche d'interface de 67 nm, en effet, la valeur de la résistivité de ce film après cuisson est 24 % plus faible qu'avant cuisson. Quant au film W/Si_1, sa résistivité avant et après traitement thermique est sensiblement la même, la faible épaisseur de sa couche d'interface (seulement 43 nm) par rapport à l'épaisseur totale du film (600 nm) peut expliquer ce phénomène.

La résistivité du film W/Si_3 déposé à 1 Pa d'argon après traitement thermique est environ 24 % plus grande que celle avant traitement thermique. Or, nous avons pu constater grâce à l'analyse par diffraction des rayons que ce film ne contient que la phase α . Cette variation de la résistivité peut être attribuée à la réaction du tungstène avec les molécules d'oxygène présentes dans les vides inter-colonnaires se traduisant par une oxydation en profondeur du film.

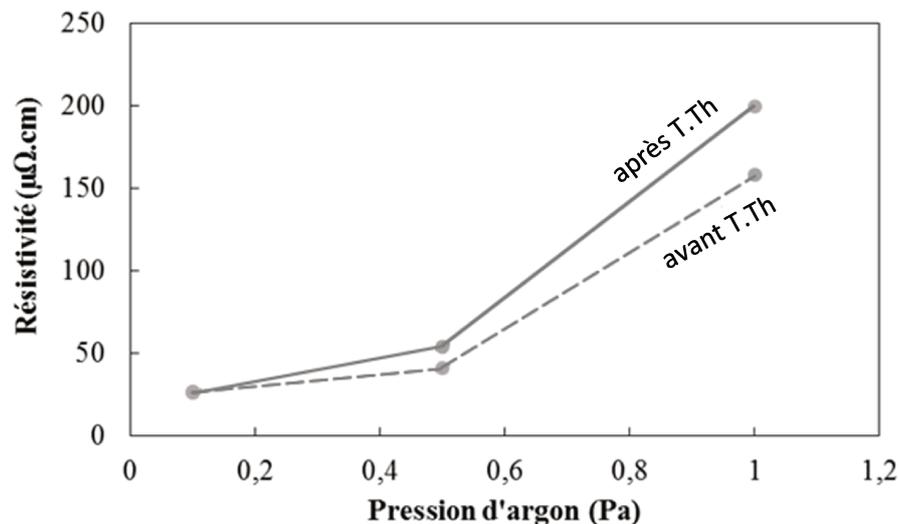


Figure 20 : Evolution de la résistivité des films de tungstène déposés sur silicium à différentes pressions d'argon avant (avant T.Th) et après (après T.Th) traitement thermique.

1.3. Etude des films de tungstène déposés sur alumine

1.3.1. Procédure expérimentale

Des films épais de tungstène ont été déposés sur substrat d'alumine polycristalline par pulvérisation magnétron DC à partir d'une cible de tungstène pur à 99,95 %. La pression de base de la chambre de dépôt est fixée à $3,10^{-3}$ Pa. Le gaz utilisé pour la pulvérisation est l'argon pur à 99,99 %. Le substrat est maintenu à une température de 110 °C pendant le dépôt. Trois échantillons ont été réalisés à trois pressions de dépôt différentes : 0,1, 0,5 et 1 Pa. Pour chaque échantillon, une fine couche d'interface a été initialement déposée à une puissance de 15 Watts puis la puissance a été augmentée in-situ et maintenue à 80 Watts lors du dépôt de la deuxième couche de tungstène. Les propriétés morphologiques des films ont été examinées par microscopie électronique à balayage. La morphologie de surface et la taille des grains ont été analysées par microscopie à force atomique. Les informations sur la structure cristalline ont été obtenues par l'analyse des mesures par diffraction des rayons X. Un alignement préalable sur le substrat pris comme étalon interne, via le logiciel DIFFRAC.EVA.V3.1 (Bruker AXS 2010-2013), a été réalisé avant toute exploitation des diagrammes de diffraction des rayons X, dans le cas de l'alumine, l'alignement a été fait sur le pic de diffraction 101 à $2\theta = 35,145^\circ$ selon le fichier JCPDS n° 00-081-1667.

1.3.2. Résultats et discussion

Le tableau 2 liste l'identification, la pression de dépôt, l'épaisseur, la rugosité et la taille des grains des films de tungstène ainsi que leur résistivité et leur paramètre de maille avant et après un traitement thermique à 500 °C pendant 30 min.

Tableau 2 : Pression de dépôt, épaisseur, taille des grains et rugosité des films W. Paramètres de maille et résistivité avant et après traitement thermique à 500 °C pendant 30 min.

Propriétés	Echantillons		
	W/Al2O3_1	W/Al2O3_2	W/Al2O3_3
Pression d'argon (Pa)	0.1	0.5	1
Épaisseur totale du film (nm)	800 ± 30	800 ± 30	860 ± 30
Taille des grains (nm)	50-140	40-120	30-90
Paramètre de maille a (Å) Avant traitement thermique	3,170 ± 0,01	3,170 ± 0,01	3,166 ± 0,01
Paramètre de maille a (Å) Après traitement thermique	3,171 ± 0,01	3,170 ± 0,01	3,163 ± 0,01
Résistivité (μΩ.cm) Avant traitement thermique	165 ± 2	227 ± 2	406 ± 2
Résistivité (μΩ.cm) Après traitement thermique	184 ± 2	233 ± 2	827 ± 2

1.3.3. Caractérisation de la microstructure des films de W déposés sur alumine

1.3.3.1. Etude de la morphologie

La morphologie de surface du film de tungstène a été obtenue par microscopie à force atomique (AFM). La valeur de la moyenne quadratique de la rugosité (rms) et la taille des grains déterminées par l'analyse AFM pour chaque échantillon (W/Al2O3_1, 2 et 3) sont synthétisées dans le tableau 2. Comme pour les dépôts sur silicium, on note une diminution de la taille des grains lorsque la pression augmente.

Les figures 21, 22 et 23 montrent les images AFM des films de tungstène déposés sur alumine à 0,1, 0,5 et 1 Pa d'argon. La forme des grains varie avec la nature du substrat et la pression de dépôt. A basse pression sur substrats de silicium et d'alumine, les grains présentent majoritairement une forme irrégulière, alors qu'à pression plus élevée (1 Pa) les grains sont de forme allongée pour le dépôt sur alumine (figure 23) et arrondie pour le dépôt sur silicium.

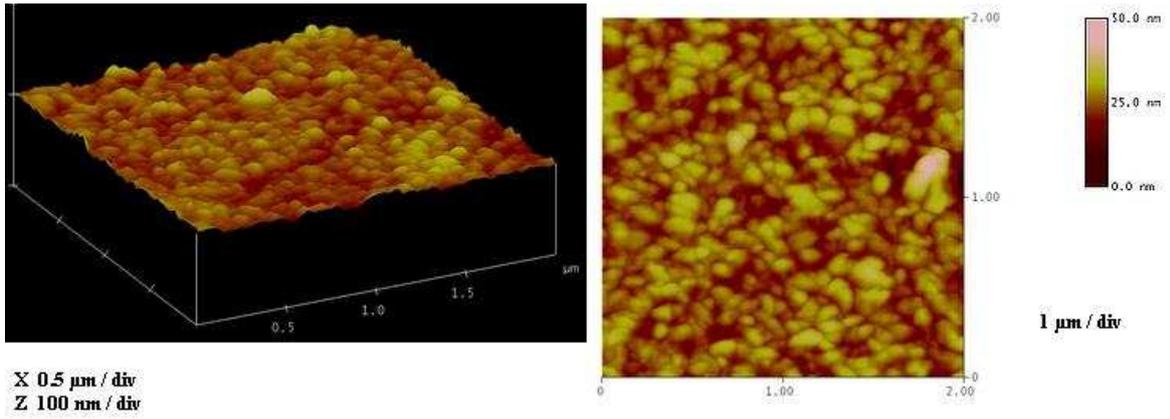


Figure 21 : Image AFM de l'échantillon W/AL2O3_1.

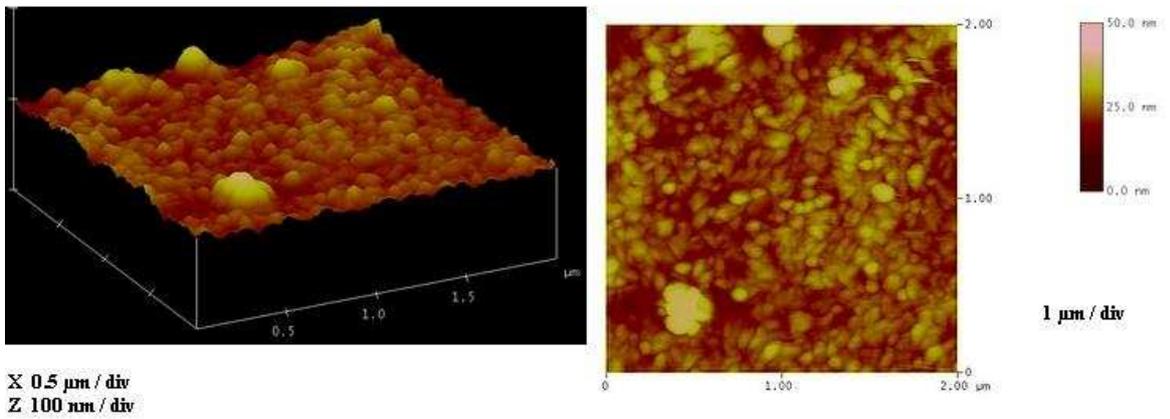


Figure 22 : Image AFM de l'échantillon W/AL2O3_2.

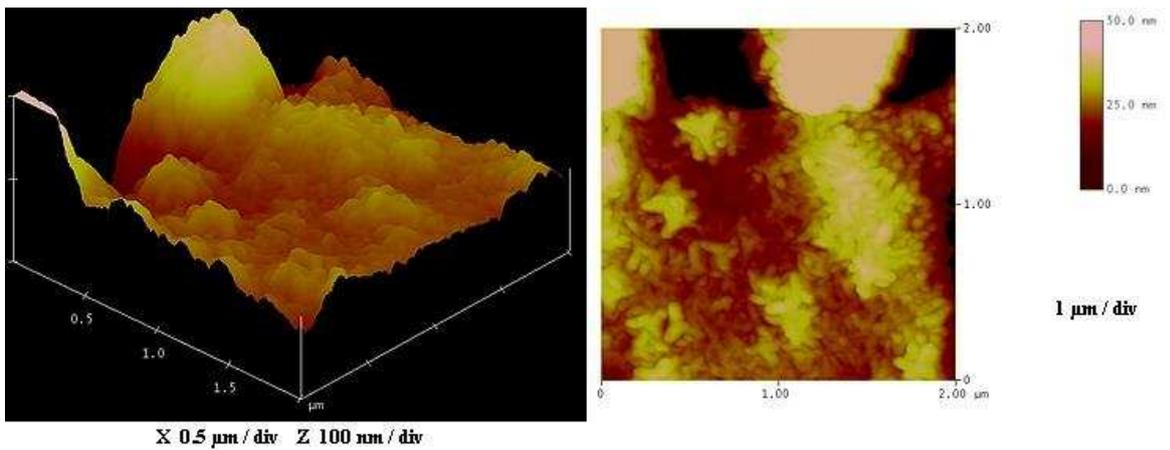


Figure 23 : Image AFM de l'échantillon W/AL2O3_3.

L'évolution de la forme et de la taille des grains observée sur les images AFM est en corrélation avec l'analyse de la microstructure des films obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB). En effet, les images MEB des coupes transversales des films de tungstène de la figure 24 montrent que la structure colonnaire est plus régulière et plus fine pour les films déposés à 1 Pa (figure 24c). Le film de tungstène déposé à 0,1 Pa (figure 24a) présente des colonnes plus larges que celui déposé à 1 Pa. La couche d'interface n'est pas visible sur les images MEB quelle que soit la pression de dépôt contrairement aux dépôts sur silicium où elle était visible aux basses pressions d'argon.

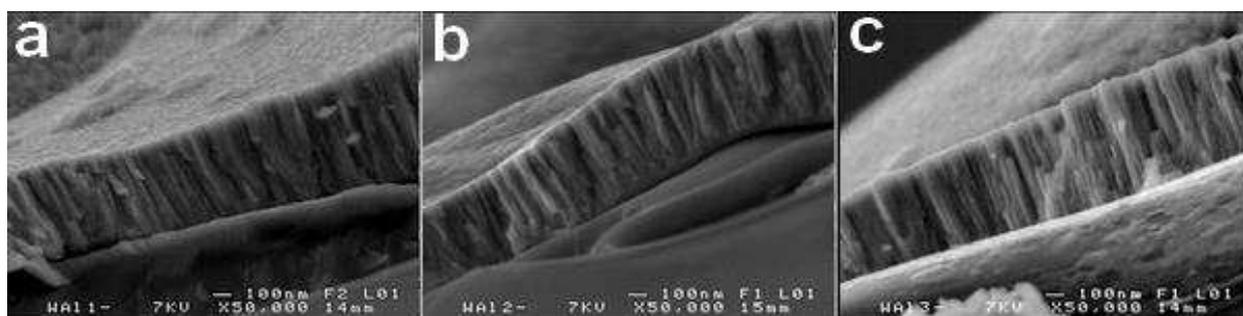


Figure 24 : Images MEB des coupes transversales des films de tungstène déposés à a : 0,1 Pa, b : 0,5 Pa et c : 1 Pa.

1.3.3.2. Etude de la structure cristalline

Les figures 25, 26, 27 représentent les diagrammes DRX des films de tungstène déposés sur alumine à différentes pressions d'argon, pour un angle de diffraction 2θ compris entre 34 et 90°. Pour chaque échantillon la phase α est mise en évidence par la présence des pics de diffraction (110), (211) et (220).

L'intensité des pics (110), majoritairement présente dans chaque film, augmente légèrement avec la pression d'argon. Dans le diagramme DRX de l'échantillon W/Al₂O₃_2 (figure 26), on note la présence d'un pic de diffraction supplémentaire de la phase α sur le plan (200).

La figure 28 reprenant les diagrammes DRX précédents avant traitement thermique dans une gamme d'angle de diffraction 2θ allant de 36 ° à 43 ° permet de mettre en évidence le pic de diffraction majoritaire de la phase α sur le plan cristallin (110) de chaque échantillon.

Comme pour les dépôts de tungstène sur silicium, les angles de diffraction 2θ et donc les paramètres de maille a sont proches de ceux à l'équilibre.

On note un léger décalage du pic de diffraction vers la gauche par rapport à la position angulaire du pic de même indexation de la fiche JCPDS 00-004-0806 ($2\theta = 40,265^\circ$ position représentée par les pointillés bleus) pour les échantillons W/Al₂O₃_1 et 2 indiquant la présence de faibles contraintes d'extension.

Les valeurs des paramètres de maille des échantillons W/Al₂O₃_1 et 2 sont équivalentes (3,170 Å), la valeur du paramètre de maille de l'échantillon W/Al₂O₃_3 (3,166 Å) est quant à lui quasiment identique à celui référencé dans la fiche JCPDS (3,165 Å).

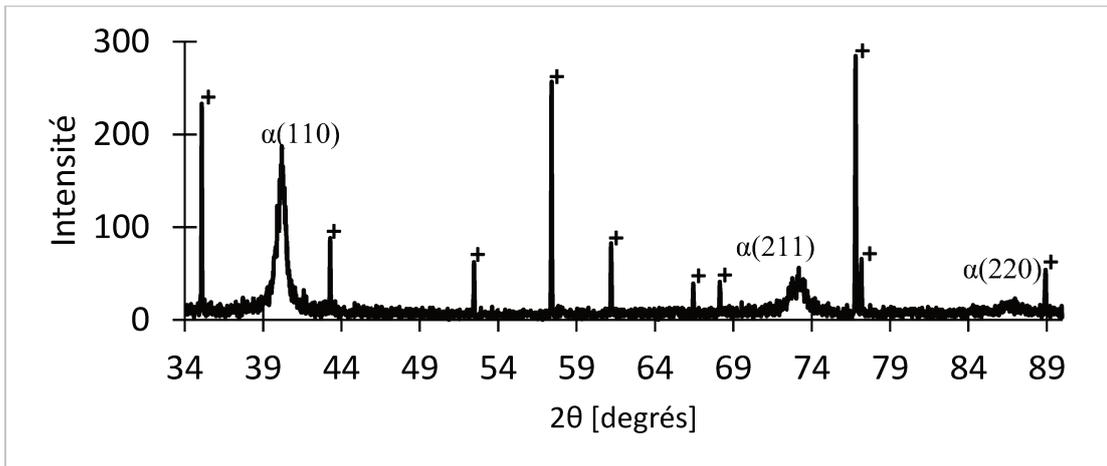


Figure 25 : Diagramme DRX de l'échantillon W/AL2O3_1 avant traitement thermique. (+ : pic de diffraction de l'alumine).

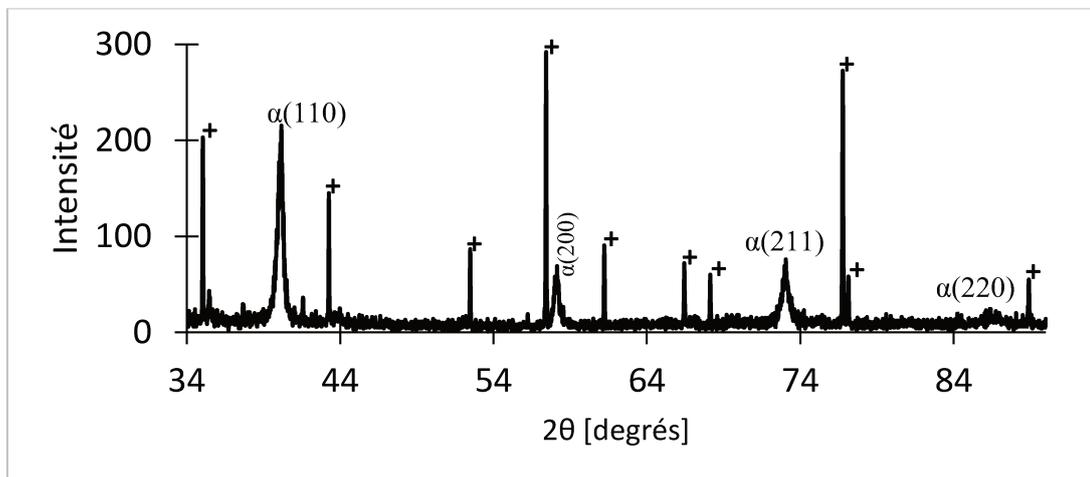


Figure 26 : Diagramme DRX de l'échantillon W/AL2O3_2 avant traitement thermique. (+ : pic de diffraction de l'alumine)

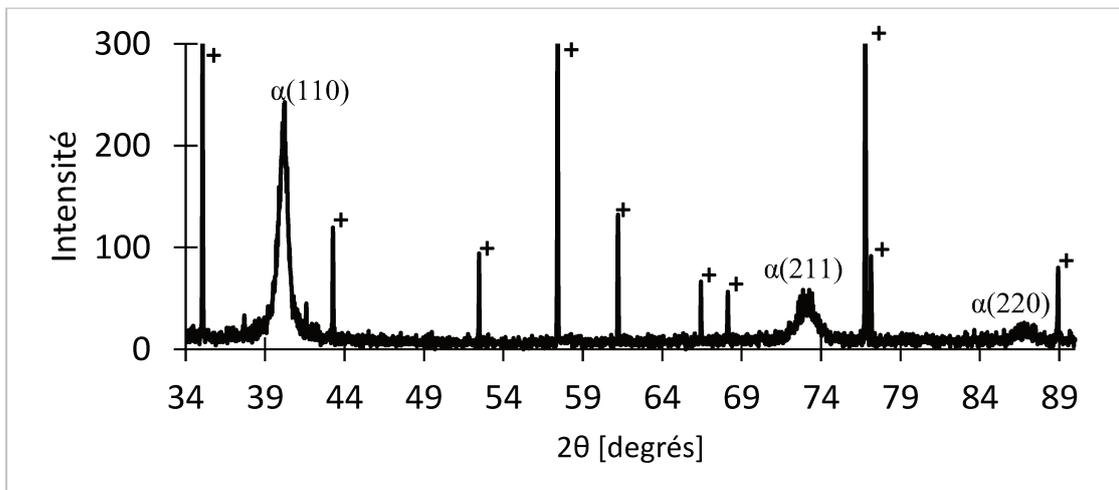


Figure 27 : Diagramme DRX de l'échantillon W/AL2O3_3 avant traitement thermique. (+ : pic de diffraction de l'alumine).

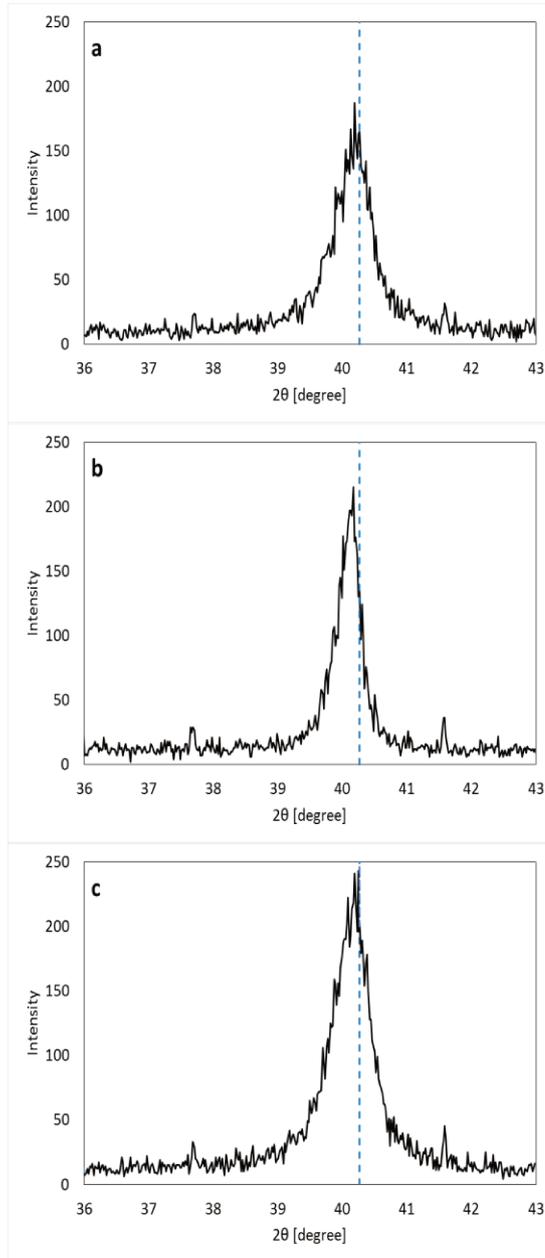


Figure 28 : Diagrammes DRX des films de tungstène déposés sur alumine à a) 0,1 Pa, b) 0,5 Pa et c) 1 Pa avant traitement thermique (la ligne pointillée bleue correspond à la position du pic (110) de la phase α du tungstène donnée par la fiche JCPDS).

Ces trois échantillons ont été soumis à un traitement thermique à 500 °C pendant 30 min et analysés par diffraction des rayons X.

Les figures 29, 30, 31 représentent les diagrammes DRX dans une gamme d'angle de diffraction allant de 34 ° à 90 ° des films de tungstène déposés aux trois pressions différentes sur alumine après traitement thermique.

Les paramètres de maille, obtenus à partir de l'angle de diffraction du pic $\alpha(110)$ selon la loi de Bragg et listés dans le tableau 2, sont équivalents à ceux avant le traitement thermique et proches des valeurs théoriques données dans la fiche JCPDS.

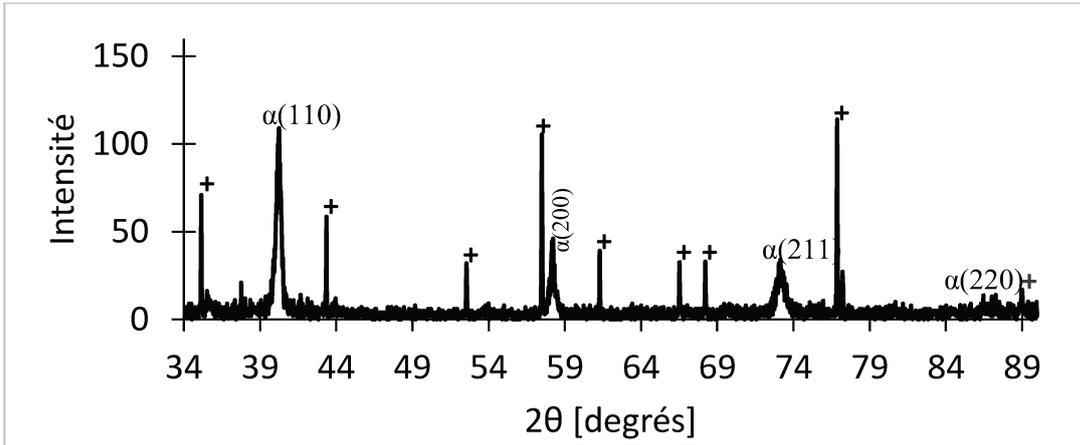


Figure 29 : Diagramme DRX du film de tungstène déposé sur alumine à 0,1 Pa après traitement thermique. (+ : pic de diffraction de l'alumine).

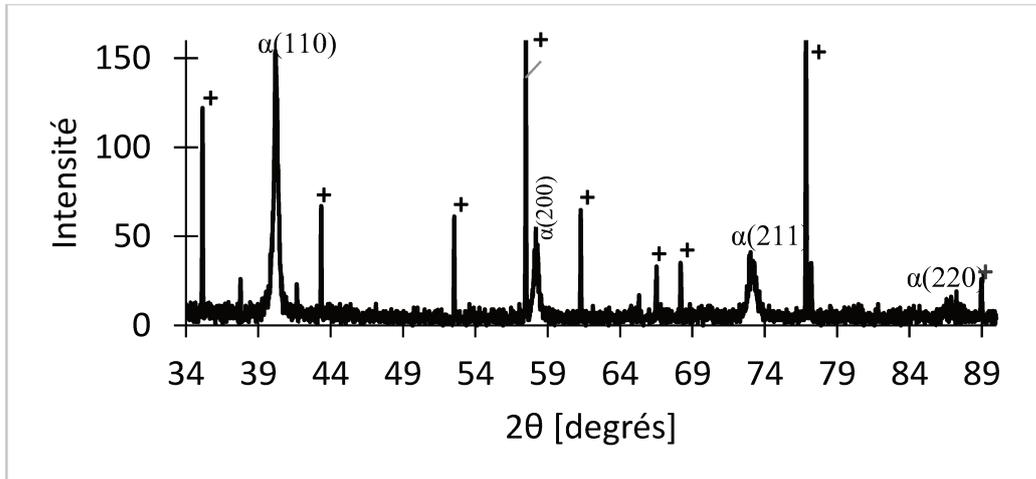


Figure 30 : Diagramme DRX du film de tungstène déposé sur alumine à 0,5 Pa après traitement thermique. (+ : pic de diffraction de l'alumine).

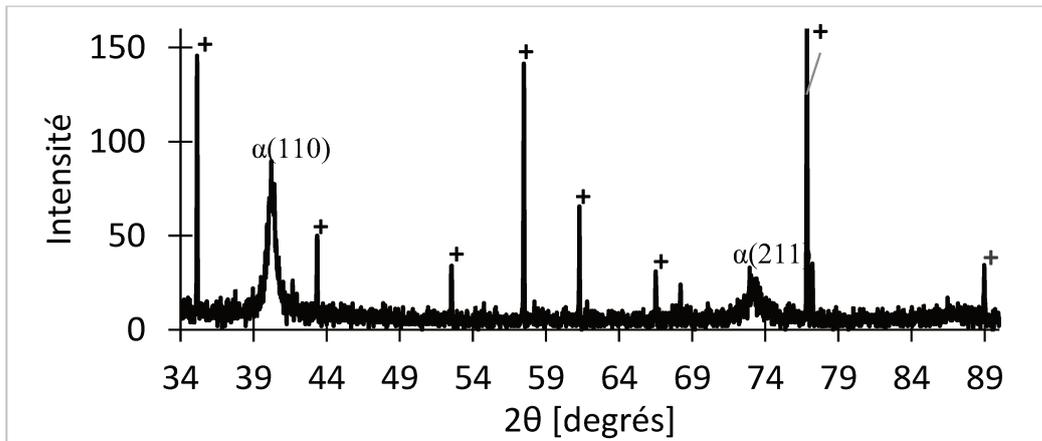


Figure 31 : Diagramme DRX du film de tungstène déposé sur alumine à 1 Pa après traitement thermique. (* : pic de diffraction du tungstène en phase α, + : pic de diffraction de l'alumine).

1.3.4. Etude de la résistivité

Les résistivités des films de tungstène avant et après traitement thermique à 500 °C sont listées dans le tableau 2. Les courbes de la figure 32 représentent la variation de la résistivité des films déposés sur alumine (W/Al₂O₃) et sur silicium (W/Si) avant et après traitement thermique en fonction de la pression de dépôt.

Pour les films déposés sur alumine avant le traitement thermique, la plus faible valeur de résistivité (165 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) concerne le film W/Al₂O₃_1 déposé à 0,1 Pa d'argon et la valeur la plus élevée (406 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) pour le film W/Al₂O₃_3 déposé à 1 Pa. Après le traitement thermique, les valeurs de la résistivité des films déposés à 0,1 et 0,5 Pa varient peu alors que pour une pression de dépôt de 1 Pa la résistivité a doublé (résistivité de W/Al₂O₃_3 : 406 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ avant traitement thermique et 827 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ après). Cette hausse de la résistivité pour l'échantillon W/Al₂O₃_3 peut être attribuée à la réaction du tungstène avec les molécules d'oxygène présentes dans les vides inter-colonnaires se traduisant par une oxydation en profondeur du film.

On note également que les valeurs de résistivité des films déposés sur alumine sont nettement plus élevées que celles des films déposés sur silicium avant et après le traitement thermique. Cette différence est due à la microstructure des films. En effet, ces derniers sont moins denses lorsqu'ils sont déposés sur alumine comme le montre la figure 33, et ceci favorise l'introduction de molécules d'oxygène à l'intérieur du film après le dépôt.

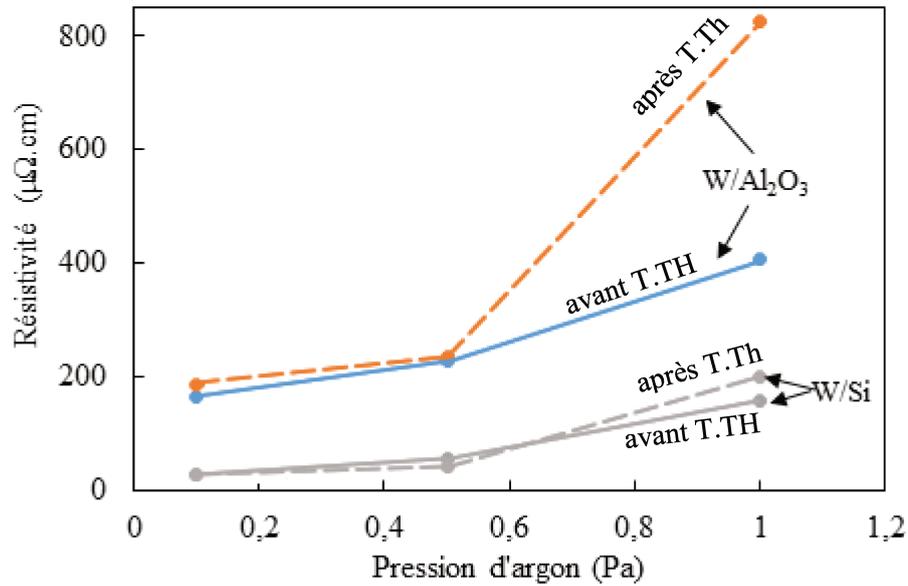


Figure 32 : Evolution de la résistivité des films de tungstène déposés sur alumine (W/Al₂O₃) et sur silicium (W/Si) à différentes pressions d'argon avant et après traitement thermique.

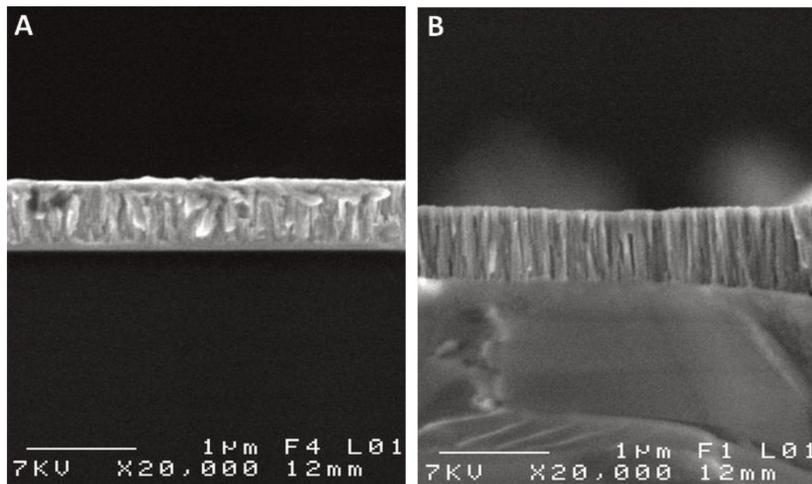


Figure 33 : Images MEB de coupes transversales des films W déposés sur A) silicium et B) alumine à 0,1 Pa d'argon.

1.4. Conclusion de l'étude des films de W déposés sur alumine et silicium

Des films de tungstène ont été déposés par pulvérisation cathodique DC sur silicium et sur alumine. Nous avons démontré, pour les films déposés sur silicium, que la présence d'une couche d'interface mince et dense inférieure à 100 nm améliore considérablement l'adhésion du film et permet d'obtenir une épaisseur totale supérieure à 500 nm sans effet de délamination.

Les propriétés microstructurales (rugosité, taille des grains) des films étudiés évoluent avec la pression de dépôt. Les films de tungstène présentent une structure colonnaire qui, à faibles pressions d'argon (0,1 et 0,5 Pa) est plus compacte qu'à 1 Pa notamment pour les films déposés sur silicium. Nous avons également observé une diminution de la taille des grains et une augmentation de la rugosité lorsque la pression de dépôt augmente. La variation de la rugosité est plus marquée pour les films déposés sur alumine.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence d'une seconde phase β métastable pour les films déposés à faibles pressions (0,1 et 0,5 Pa) sur silicium. Cette phase β disparaît après traitement thermique à 500 °C pendant 30 minutes. Nous pouvons en conclure que les cristallites en phase β migrent vers la phase α pendant le traitement thermique.

Les paramètres de maille de chaque échantillon calculés à partir des diagrammes DRX sont proches de ceux à l'équilibre.

Une résistivité de 27 $\mu\Omega$.cm a été obtenue pour le film de tungstène déposé à 0,1 Pa sur silicium, cette valeur est restée quasiment inchangée après avoir soumis le film à un traitement thermique à 500 °C pendant 30 min.

Les films de tungstène obtenus ne contiennent que de très faibles contraintes d'extension et présentent une bonne adhésion au substrat ainsi qu'une bonne stabilité thermique d'un point de vue physique et électrique, notamment pour les films déposés à faible pression d'argon sur silicium.

Les résultats de cette étude nous ont permis de déterminer les paramètres de dépôt optimum ainsi que le substrat adéquat en vue d'une utilisation du tungstène comme métal pour les éléments chauffants des capteurs de gaz. En effet, le dépôt de tungstène à 0,1 Pa d'argon

sur silicium a donné la résistivité la plus faible et ce film métallique présente la microstructure la plus dense. Le choix du silicium comme substrat se confirme par la valeur de son coefficient de dilatation thermique (TEC) proche de celui du tungstène (TEC [W] = $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, TEC [Si] = $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, TEC [Al_2O_3] = $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité thermique (λ) plus élevée que celle de l'alumine (λ [Si] = $131 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, λ [Al_2O_3] = $25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [14].

2. Etude expérimentale du dépôt par pulvérisation RF non-réactive de WO_3 sur silicium

2.1. Introduction

Dans le cadre de la fabrication de capteurs de gaz semi-conducteurs dédiés à la détection d'hydrogène sulfuré, nous avons opté pour le trioxyde de tungstène pour élaborer l'élément sensible. Ce matériau présente une bonne sensibilité à la présence de différents gaz, notamment le NO_x et H_2S [15,16].

Le trioxyde de tungstène ou WO_3 a déjà été largement étudié pour ses propriétés électriques, catalytiques et photochromiques. Ce composé possède une certaine stabilité ainsi qu'une similitude avec la structure perovskite. La structure du WO_3 dépend de la température. La plus commune est une structure cubique aux faces centrées où les octaèdres réguliers sont liés les uns aux autres par leurs sommets.

Le WO_3 existe sous différentes formes cristallographiques. Ces différentes phases existent dans des domaines de température bien définis. Chacune de ces phases, leurs paramètres de maille ainsi que leur domaine de température sont donnés dans le tableau 3 [17, 18].

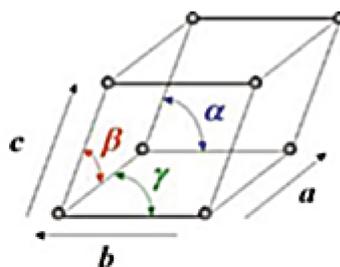


Figure 34 : Exemple de maille cristalline.

Tableau 3 : Paramètres de maille et domaine de température des différentes phases cristallographiques du WO₃.

Structure	Domaine de température	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
α-WO₃ tétragonale	≥ 720 °C	5,250	5,250	3,915	90°	90°	90°
β-WO₃ orthorhombique	de 320 à 720 °C	7,341	7,570	7,754	90°	90°	90°
γ-WO₃ monoclinique	de 17 à 320 °C	7,301	7,538	7,689	90°	90,893°	90°
δ-WO₃ triclinique	de -40 à 17 °C	7,310	7,524	7,685	88,850°	90,913°	90,935°
ϵ-WO₃ monoclinique	≤ -40 °C	5,278	5,156	7,664	90°	91,762°	90°

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration de films de trioxyde de tungstène, parmi lesquelles : l'évaporation thermique [19], le procédé sol-gel [20], l'électrodépôt [21] et la pulvérisation radio-fréquence réactive ou non-réactive [22, 23]. La pulvérisation radio-fréquence est une technique largement utilisée dans l'élaboration de films minces de WO₃. La pulvérisation réactive, à partir d'une cible métallique, produit des films minces présentant une bonne stœchiométrie en oxygène [22]. Cependant, les films d'oxyde déposés par pulvérisation non-réactive, à partir d'une cible d'oxyde, sous une pression d'argon faible présentent généralement une déficience en oxygène [24, 25]. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de masse atomique entre le tungstène (183,84 u) et l'oxygène (15,999 u). Le tungstène, dix fois plus lourd que l'oxygène, traverse plus facilement le gaz durant le processus de dépôt.

2.2. Essais préliminaires de dépôt de WO₃

Pour mettre au point le procédé optimal d'élaboration des films, des essais préliminaires de dépôt de WO₃ ont été réalisés. En nous inspirant de la littérature concernant les dépôts de films minces de WO₃ par pulvérisation RF à partir d'une cible d'oxyde [24, 25, 26, 27], nous avons restreint les gammes de puissance RF, de pression d'argon et de température pour nos premiers essais. Chaque dépôt a été fait sur un substrat SiO₂/Si par

pulvérisation radio fréquence non-réactive à partir d'une cible commerciale (Neyco) de WO_3 pure à 99,95 %. Le gaz utilisé lors du dépôt est de l'argon pur à 99,99 %.

2.2.1. Réglage de la puissance RF

Des films de WO_3 ont été déposés à quatre puissances différentes. Pendant le procédé de dépôt, le porte-échantillon n'a pas été chauffé et la pression d'argon a été maintenue à 1 Pa pour les trois échantillons. Les puissances de dépôt sont comprises entre 50 et 100 W. A la fin des dépôts, dont la durée a été fixée à 30 minutes, la température du porte échantillon a peu varié, elle atteint un maximum de 75 °C pour une puissance de 100 W. Au-delà de 100 W, la température du porte échantillon devient difficile à contrôler.

L'épaisseur de chaque échantillon a été mesurée par MEB. La figure 35 montre la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de la puissance de dépôt. On observe une augmentation de la vitesse de dépôt de 2,5 nm/min à 16 nm/min lorsque la puissance varie de 50 à 100 W. Cette variation est logique car l'énergie cinétique des ions du plasma pulvérisant croît quand la puissance augmente ce qui amène à une croissance du taux d'atomes pulvérisés et par conséquent du taux d'atomes déposés.

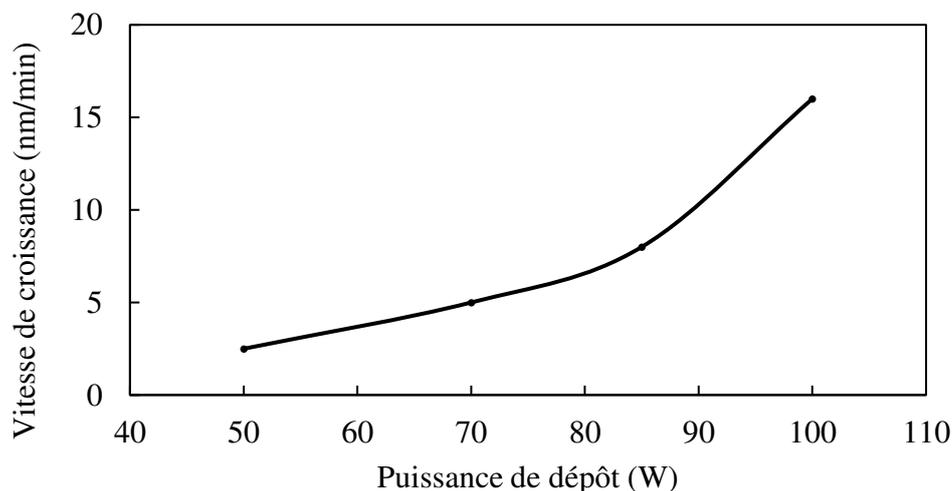


Figure 35 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la puissance réelle de dépôt.

La puissance de 100 Watts a été retenue pour la suite de l'étude, car elle offre un net gain de temps de dépôt sans entraîner une augmentation trop importante de la température de l'échantillon lors du dépôt.

2.2.2. Réglage de la pression d'argon

Pour l'étude en pression, trois films de WO_3 ont été déposés à des pressions d'argon différentes : 0,7, 1 et 2 Pa. Pendant le procédé de dépôt, la puissance a été maintenue à 100 W et le porte échantillon n'a pas été chauffé. L'observation par AFM a révélé que la morphologie des films est différente selon la pression utilisée. En effet, comme le montrent les figures 36 et 37, l'échantillon déposé à 0,7 Pa présente une surface plus lisse que celui déposé à 2 Pa. La valeur de la rugosité augmente avec la pression de 0,2 à 1,3 nm.

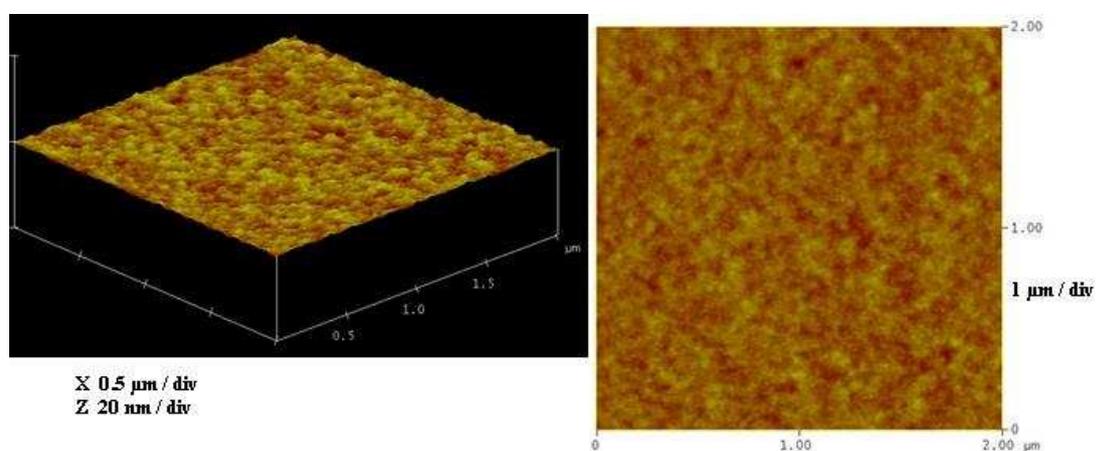


Figure 36 : Image AFM 3D du film de WO_3 déposé à 0,7 Pa.

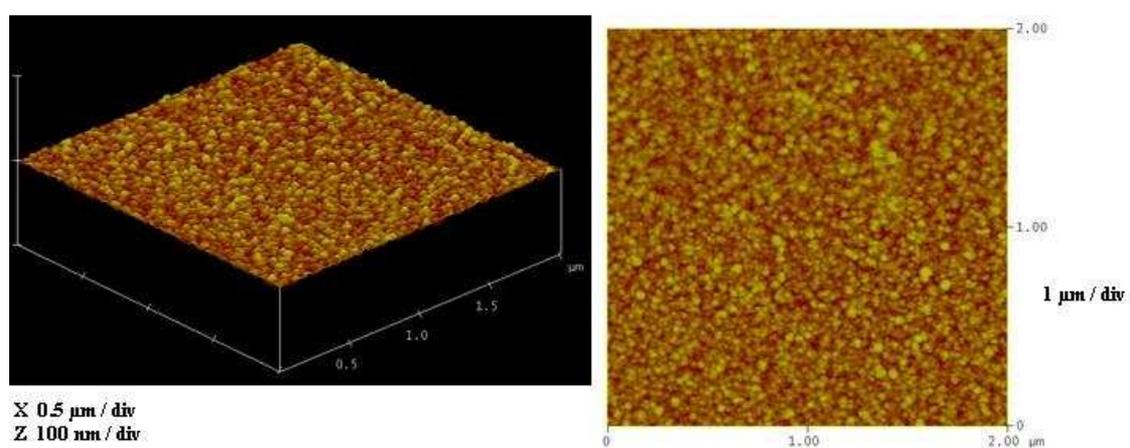


Figure 37 : Image AFM 3D du film de WO_3 déposé à 2 Pa.

2.2.3. Température du porte-échantillon

Deux dépôts de WO_3 ont été réalisés avec une puissance de 100 W et une pression d'argon de 2 Pa. Pour l'un d'eux, le porte échantillon a été maintenu à une température de 400 °C pendant la durée du dépôt, tandis que l'autre n'a pas été chauffé. L'analyse cristallographique aux rayons X a révélé que les deux films étaient amorphes.

La vitesse de croissance du film déposé est respectivement de 16 nm/min à température ambiante et de 8,5 nm/min à 400 °C. La moyenne quadratique de la rugosité vaut 1,32 nm pour l'échantillon déposé à l'ambiante et 0,3 nm pour l'autre.

Les figures 39 et 40 représentant les images AFM en deux et trois dimensions des deux échantillons, montrent clairement une différence de morphologie de surface entre les deux films. La taille des grains de l'échantillon déposé à température ambiante est de 50 nm en moyenne alors qu'elle ne dépasse pas 5 nm pour le second.

Chauffer le porte-échantillon lors du dépôt a donc pour conséquence de diminuer la vitesse de croissance du film ainsi que sa rugosité.

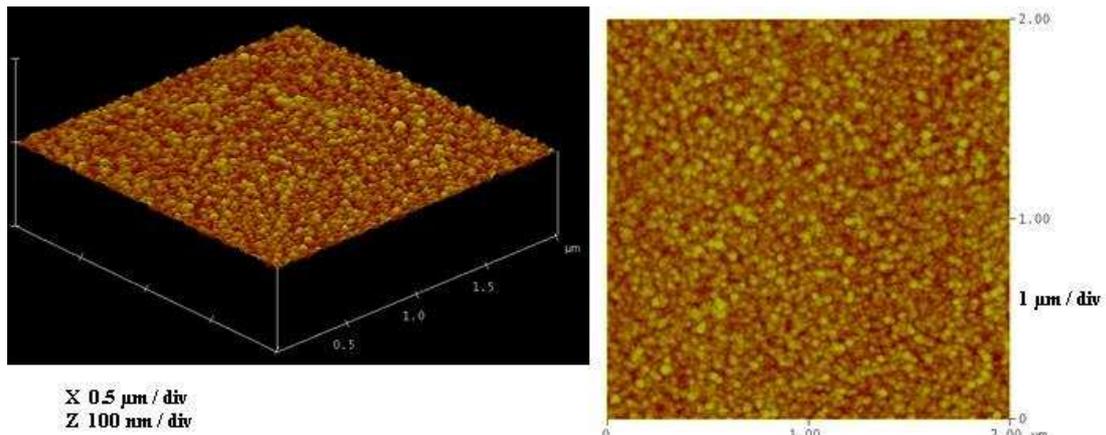


Figure 38 : Image AFM 3D du film de WO_3 déposé à température ambiante

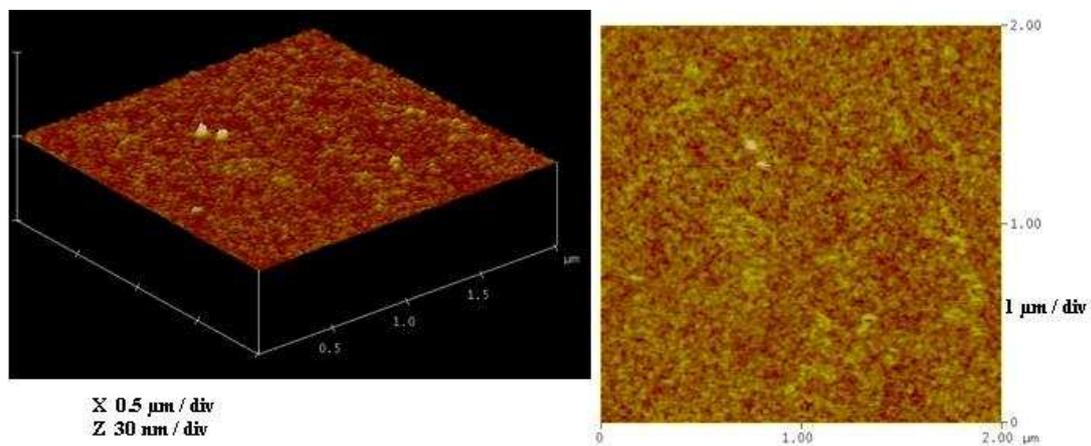


Figure 39 : Image AFM du film de WO_3 déposé à 400 °C.

2.2.4. Traitement thermique après dépôt

Un film mince de WO_3 a été déposé sur un substrat SiO_2/Si . Pendant le procédé de pulvérisation, la pression d'argon a été maintenue à 2 Pa, la puissance réelle à 100 W et le porte-échantillon n'a pas été chauffé. L'échantillon a ensuite été scindé en deux parties. Seule l'une de ces deux parties a été soumise à un traitement thermique à 350 °C sous air pendant une heure. L'épaisseur des films a été mesurée par microscopie électronique à balayage.

L'analyse DRX a révélé que les deux parties de l'échantillon étaient amorphes, les diagrammes DRX ne sont donc pas montrés ici. Par contre, les observations par AFM et

MEB ont montré des différences d'épaisseur et de morphologie entre les deux films. L'épaisseur est de 270 nm pour l'échantillon sans traitement thermique, et de 330 nm pour l'autre. La moyenne quadratique de la rugosité du film est de 1,81 nm après dépôt et de 1,32 nm après recuit. Ces faibles valeurs correspondent à des films lisses. Soumettre le film d'oxyde à un traitement thermique engendre donc une augmentation de l'épaisseur et une diminution de la rugosité. Les figures 41 et 42 montrent les images AFM en trois dimensions de la surface des deux films. La surface du film sans recuit est irrégulière, elle se compose de grains allant de 30 à 80 nm ainsi que d'amas mesurant jusqu'à 220 nm. Après traitement thermique, les grains sont plus réguliers et mesurent en moyenne 50 nm, on note également que les agglomérats ont disparu.

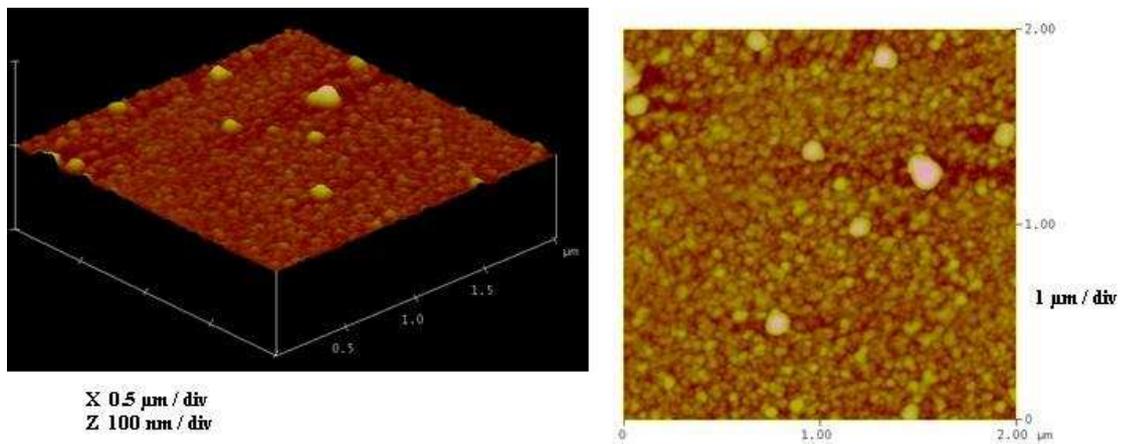


Figure 40 : Image AFM du film WO_3 sans recuit.

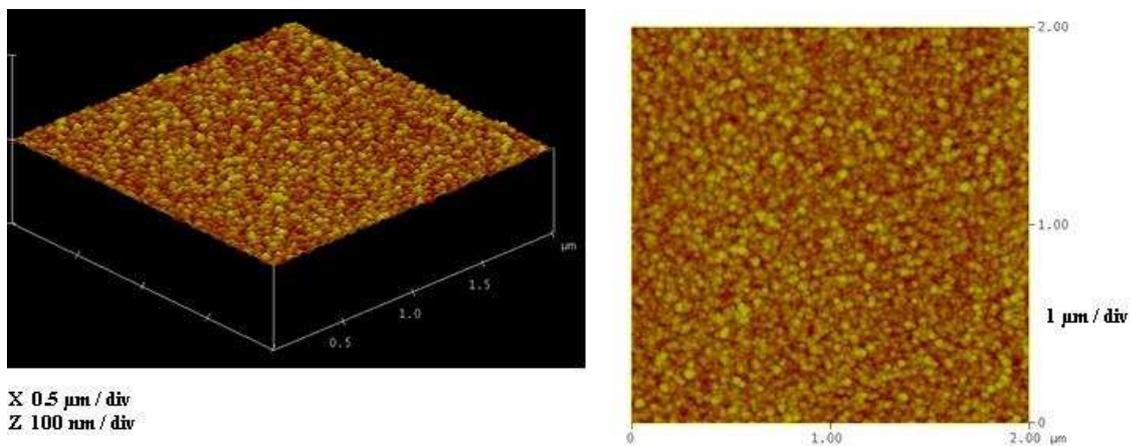


Figure 41 : Image AFM du film WO_3 avec recuit à 350 °C.

Dans leur étude des propriétés optiques de couches minces de WO_3 déposées par pulvérisation RF non-réactive, M. Acosta et al. [24] ont obtenu une cristallisation de leurs films après un recuit à 350 °C pendant 24 heures. La durée du traitement thermique menant à une cristallisation peut être largement diminuée (inférieure à 10 heures) pour des températures comprises entre 400 et 500 °C [28, 29, 30].

2.3. Etude des films de WO_3 déposés sur silicium et recuits à 400 et 500 °C

2.3.1. Procédure expérimentale

Des films de trioxyde de tungstène ont été déposés sur des substrats de SiO_2/Si par pulvérisation radiofréquence non réactive. Durant le procédé, la pression de la chambre de dépôt a été maintenue à 1 Pa , la puissance RF à 100 W et le porte-échantillon n'a pas été chauffé. Par la suite, les échantillons ont été recuits pendant six heures sous air à deux températures différentes : 400 et 500 °C . L'épaisseur des films mesurée par microscopie électronique à balayage est en moyenne de 125 nm . La morphologie de surface et la taille des grains ont été analysées par microscopie à force atomique. Les informations sur la structure cristalline ont été obtenues par l'analyse des mesures par diffraction des rayons X.

2.3.2. Etude de la structure cristalline

La structure cristalline des films minces a été analysée par diffraction des rayons X. Les figures 42 et 43 représentent les diagrammes DRX des films de WO_3 recuits respectivement à 400 et 500 °C , pour un angle de diffraction 2θ compris entre 20 et 60 ° avec une résolution de $0,008\text{ °}$. Les films polycristallins sont un mélange de plusieurs phases. Chaque film présente deux pics de diffraction de forte intensité aux alentours de 23 et 24 ° accompagnés de pics d'intensité modérée vers 29 ° , 34 ° et 42 ° . On note également la présence de deux pics de diffraction supplémentaires de faible intensité vers 49 et 55 ° pour l'échantillon

recuit à 400 °C.

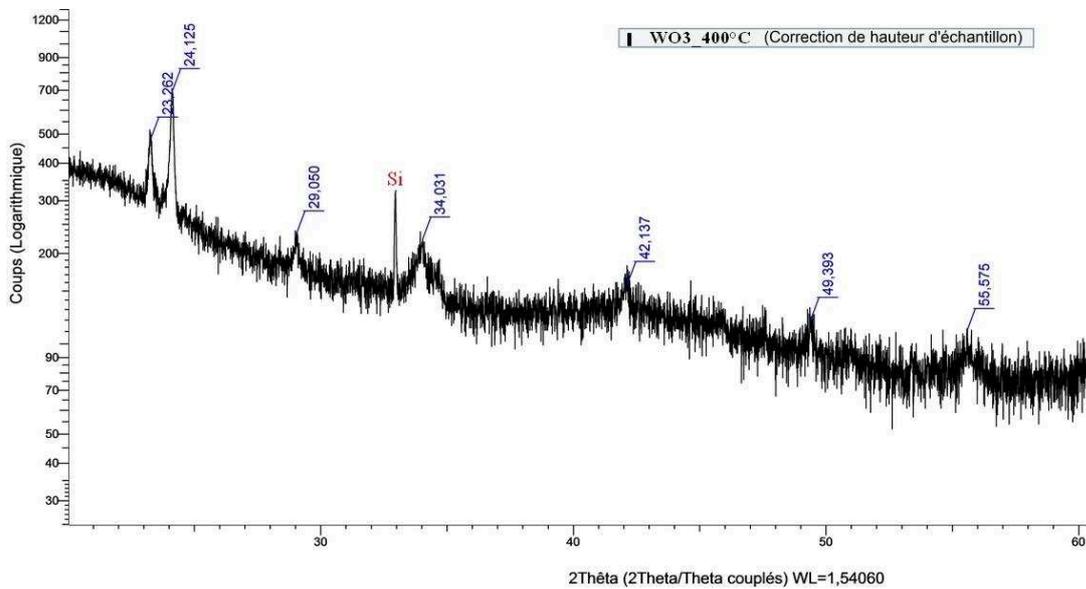


Figure 42 : Diagramme DRX du film de WO₃ recuit à 400 °C pendant 6 h sous air.

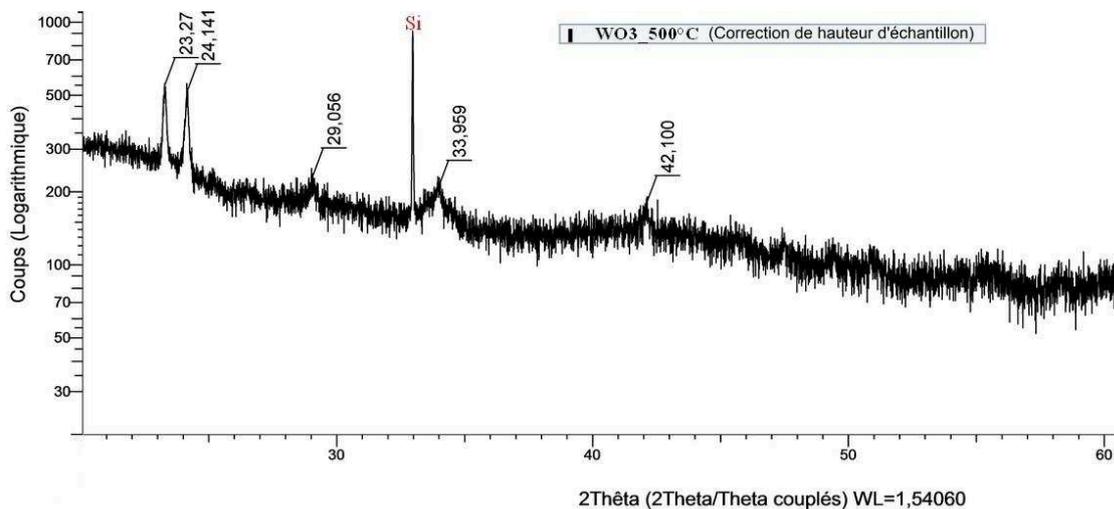


Figure 43 : Diagramme DRX du film de WO₃ recuit à 500 °C pendant 6 h sous air.

Comme le montrent les figures 44, 45 et 46, pour chaque échantillon, les pics de diffraction peuvent correspondre à la structure triclinique (δ -WO₃), monoclinique (γ -WO₃) ou orthorhombique (β -WO₃) du trioxyde de tungstène [fichiers JCPDS : 20-1323, 43-1035, 20-1324]. Il est difficile de distinguer quel polymorphe de WO₃ est effectivement présent du fait de la similitude de la structure cristalline de chacune de ces phases.

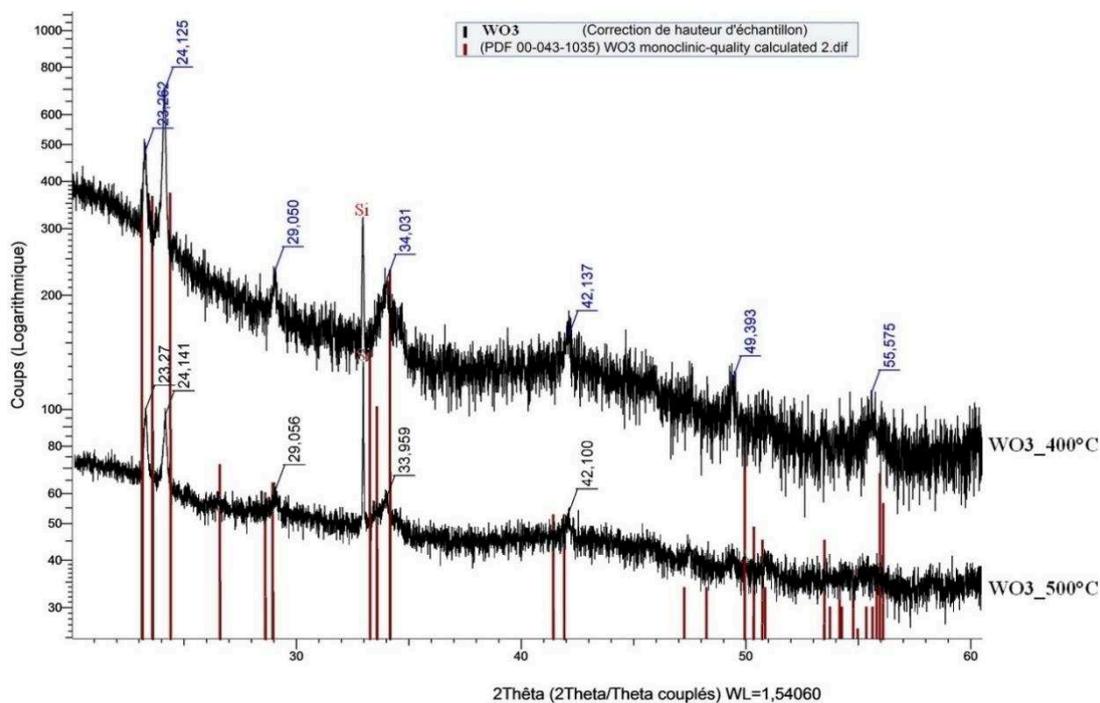


Figure 44 : Position des pics de diffraction de la structure monoclinique [JCPDS 43-1035] par rapport à ceux des films recuits à 400 et 500 °C.

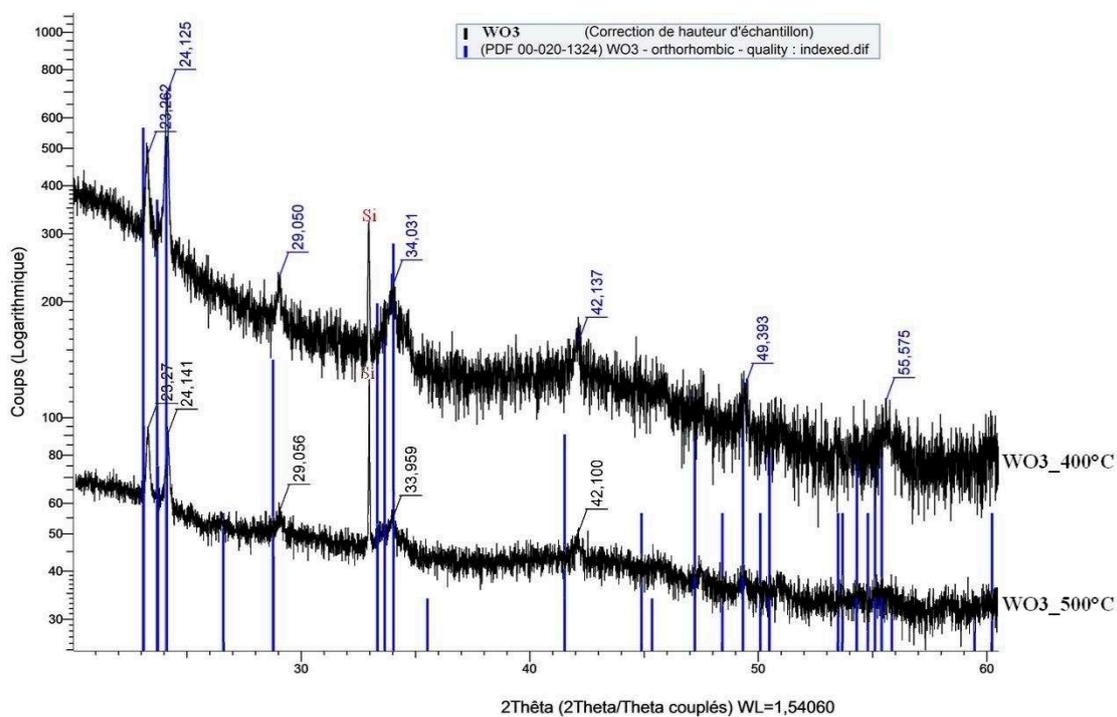


Figure 45 : Position des pics de diffraction de la structure orthorhombique [JCPDS 20-1324] par rapport à ceux des films recuits à 400 et 500 °C.

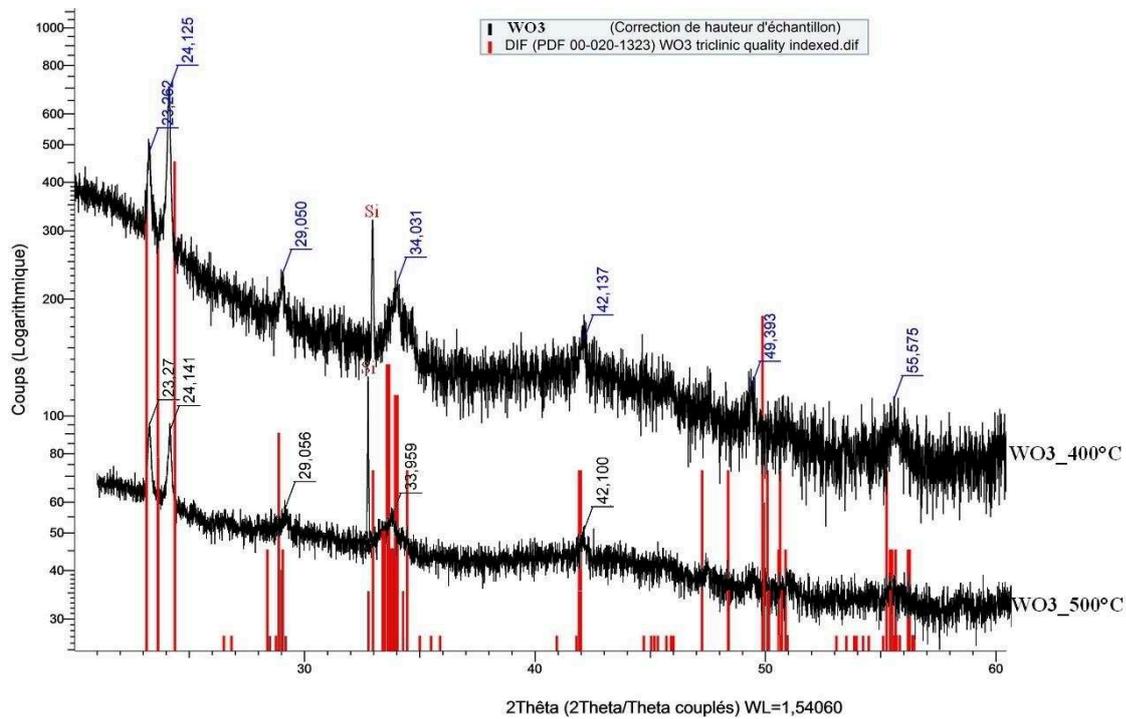


Figure 46 : Position des pics de diffraction de la structure triclinique [JCPDS 20-1323] par rapport à ceux des films recuits à 400 et 500 °C.

Le tableau 4 liste les valeurs des angles de diffraction, de la distance inter-réticulaire d et de la taille des cristallites L_{hkl} concernant les deux pics majoritaires de chaque film. La distance inter-réticulaire est déterminée grâce à la loi de Bragg (équation 2). Les calculs de la largeur de raie à mi-hauteur, FWHM, et la taille des cristallites ont été faits automatiquement à partir du logiciel DIFFRAC.EVA V3.1.

$$L_{hkl} = K\lambda / [\beta \cos(2\theta/2)] \quad (3) \text{ (Formule de Scherrer)}$$

avec :

L_{hkl} : la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) (Å)

K : une constante valant 0,9

λ : la longueur d'onde monochromatique valant 1,54060 Å

β : la largeur de raie à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) (radians)

2θ : l'angle de Bragg au sommet de la raie

En tenant compte d'une correction instrumentale sur la largeur de la raie à mi-hauteur mesurée, on obtient :

$$\beta^2 = FWHM^2 - FWHM_{instr}^2 \quad (\text{avec } FWHM_{instr} = 0,06) \quad (4)$$

En prenant en compte la marge d'erreur du diffractomètre, la position des raies et les distances inter-réticulaires pour chaque plan d'orientation préférentielle (hkl) sont similaires pour les deux films. On note une différence de taille de cristallites sur le plan cristallin (200) entre les deux films, le film recuit à 400 °C possède des cristallites plus grandes (680 nm) que celui recuit à 500 °C (546 nm). La taille des cristallites du film recuit à 500 °C diffère entre les deux plans (002) et (200) alors qu'elle est similaire pour l'autre film.

Tableau 4 : Angle de diffraction (2θ), espace inter-réticulaire (d) et taille des cristallites (L) correspondant aux deux pics de diffraction majoritaires des films recuits à 400 et 500 °C.

Température de recuit (°C)	Angle de diffraction $2\theta^\circ$	d (Å)	L_{hkl} (Å)		Plan (hkl)
			$FWHM_{instr} = 0$	$FWHM_{instr} = 0,06$	
400	$23,21 \pm 0,02$	$3,82 \pm 0,01$	598	666	(002)
	$24,08 \pm 0,02$	$3,68 \pm 0,01$	607	680	(200)
500	$23,19 \pm 0,02$	$3,82 \pm 0,01$	590	655	(002)
	$24,06 \pm 0,02$	$3,68 \pm 0,01$	507	546	(200)

Entre les films recuits à 400 et 500 °C, la différence principale semble résider sur les pics compris entre 22 et 25 ° (plans 002 et 200). Les pics sont d'intensité quasi identique à 500 °C alors que la différence d'intensité est beaucoup plus prononcée à 400 °C. L'intensité du plan (200) est plus forte que celle du pic correspondant au plan (002) dénotant une croissance de grains majoritairement horizontale.

2.3.3. Etude de la morphologie

La surface des films d'oxyde de tungstène a été observée par microscopie à force atomique afin de comprendre les effets de la température de recuit sur la morphologie des films. Les figures 47 et 48 montrent les images AFM en deux et trois dimensions de la surface des films recuits à 400 et 500 °C sur une aire de 2 µm sur 2 µm. Le film recuit à 400 °C présente une surface granulaire composée de très petits grains compris entre 15 et 30 nm de diamètre ainsi que des grains plus gros dont la taille varie de 40 à 70 nm. Pour le film recuit à 500 °C, on observe une nette diminution du nombre de petits grains. La taille des gros grains est ici comprise entre 50 et 100 nm. Avec les observations faites ici, il est impossible de préciser si nous sommes en présence de gros grains ou d'agglomérats de petits grains.

Les valeurs de la rugosité des deux films sont proches et valent 1,40 nm pour le film recuit à 400 °C et 1,33 nm pour l'autre. Cette observation indique que les films sont relativement lisses et que la croissance des grains se fait essentiellement parallèlement à la surface du substrat lorsque la température de recuit augmente. De ce fait, la rugosité du film est peu impactée.

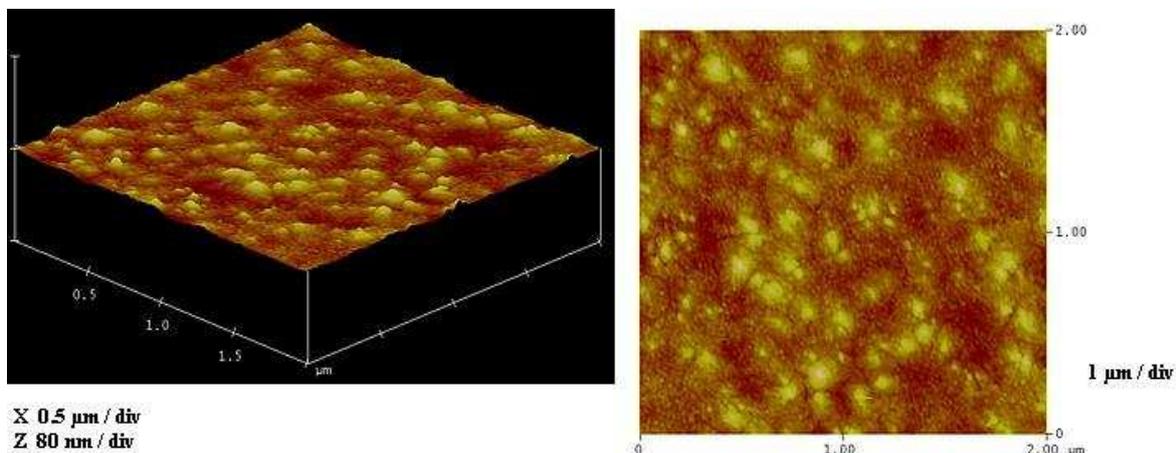


Figure 47 : Images AFM de l'échantillon de WO₃ recuit à 400 °C.

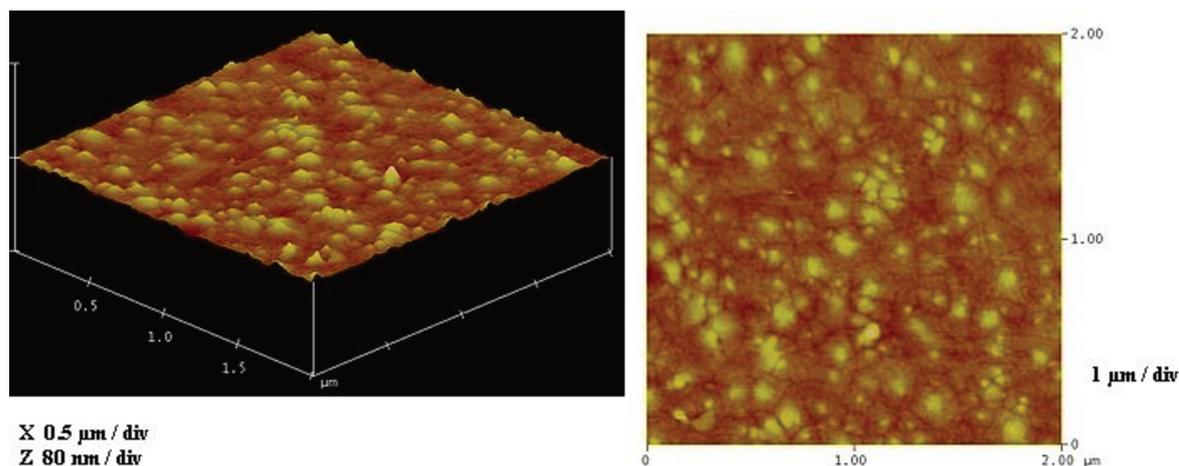


Figure 48 : Images AFM de l'échantillon de WO_3 recuit à 500 °C.

2.4. Conclusion de l'étude des films de WO_3 déposés sur silicium

Des films de WO_3 ont été déposés par pulvérisation RF non réactive sur des substrats de SiO_2/Si . Des études bibliographiques et expérimentales préliminaires nous ont permis de comprendre l'influence des paramètres de dépôt et de recuit sur la vitesse de croissance des films ainsi que leur microstructure. En effet, en optant pour une puissance RF modérée à 100 W et une pression d'argon de 1 Pa on obtient une vitesse de croissance des films suffisante sans augmentation de la température de l'échantillon lors du dépôt et une rugosité quadratique moyenne supérieure à 1 nm. Nous avons également pu constater qu'afin d'obtenir la cristallisation des films, il fallait les soumettre à traitement thermique à 400 °C minimum pendant plusieurs heures. Deux températures de recuit ont été testées, 400 et 500 °C. Il en résulte que dans les deux cas, une ou plusieurs des trois phases suivantes : monoclinique, orthorhombique et triclinique, sont présentes. Une augmentation de la taille des cristallites et donc des grains a été observée lorsque la température de recuit augmente.

3. Conclusion

Les résultats des études de ce chapitre nous ont permis d'établir les paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et de recuit des films de tungstène et de trioxyde de tungstène pour la fabrication de capteurs de gaz semi-conducteurs développée dans la deuxième partie.

Les films de tungstène déposés sur silicium en utilisant un procédé bicouche (une fine couche d'interface de W inférieure à 100 nm et une couche plus épaisse de W supérieure à 500 nm), ont montré une bonne stabilité électrique et mécanique après un traitement thermique à 500 °C pendant 30 minutes. En effet, après cette étape à haute température, la résistivité électrique des films de tungstène n'a pas varié et les paramètres de maille ont très faiblement évolué comme rappelé dans le tableau 1 de la page 73. Cette propriété est très importante car, destinés à la fabrication de l'élément chauffant et des électrodes des capteurs de gaz semi-conducteurs, les films de W seront soumis à des températures supérieures à 100 °C. Par la suite, pour l'élaboration des électrodes et des éléments chauffants des capteurs, nous utiliserons les paramètres de dépôt détaillés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres de dépôt des films de W.

W	Paramètres de dépôt		
	Epaisseur du film (nm)	Pression d'argon (Pa)	Puissance de dépôt (W)
1^{ère} couche	43 ± 5	0,1	15
2^{ème} couche	520 ± 10	0,1	80

Concernant les films de trioxyde de tungstène destinés à la fabrication de l'élément sensible des capteurs, la taille des grains ainsi que la cristallisation des films sont des propriétés importantes dans le processus de détection de gaz. En effet, la cristallisation permet aux films d'oxyde d'être thermiquement stables et une petite taille de grains améliore la sensibilité au gaz [31 ,32]. À 350 °C les films sont amorphes, la cristallisation apparaît à partir de 400 °C. Il semble très difficile de dissocier les différentes phases monoclinique, orthorhombique et triclinique. L'analyse DRX ne montre pas de différence fondamentale entre les films recuits à 400 et à 500 °C. Seules les images AFM montrent une différence dans la taille des grains et la rugosité. Les paramètres de dépôts et les propriétés des films de WO₃ sont rappelés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres de dépôt et propriétés des films de WO₃.

	WO₃_400	WO₃_500
Epaisseur du film (nm)	120 ± 5	120 ± 5
Pression d'argon (Pa)	1	1
Puissance de dépôt (W)	100	100
Température (°C)	400	500
Durée (h)	6	6
Rms (nm)	1,40	1,33
Taille grains (nm)	15 à 30 40 à 70	50 à 100

REFERENCES :

- [1] S.M. Rossnagel, S.S. Cuno, Film modification by low energy ion bombardment during deposition, *Thin Solid Films* 171 (1989) 143.
- [2] M. Eizenberg, F. Meyer, A. Benhocine, D. Bouchier, Reactive ion beam sputtered W_N films on silicon: Growth mode and electrical properties, *J. Appl. Phys.* 75, (1994) 3900.
- [3] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 3059.
- [4] T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, A.G. Dirks, M.A.J. Somers; K.J.A. Van den Aker, Stress, strain and microstructure in thin tungsten films deposited by dc magnetron sputtering, *J. Apply. Phys.* 2(1993) 74.
- [5] M.J. O'Keefe and S.E. Stutz, Stress and Stability of Sputter Deposited A-15 and BCC Crystal Structure Tungsten Thin Films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 472 (1997) 233.
- [6] D.C. Meyer, A. Klingner, Th. Holz and P. Paufler, Self-organized structuring of W/C multilayers on Si substrate, *Appl. Phys. A. Mater. Sci. Process* 69 (1999) 657.
- [7] D.L. Windt, Low stress W/Cr films for SCALPEL mask scattering layers, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, (1999) 1385
- [8] E. Vassallo, R. Caniello, M. Canetti, D. Dellasega, M. Passoni, Microstructural characterization of tungsten coatings deposited using plasma sputtering on Si substrate, *Thin Solid Films* 558 (2014) 189.
- [9] T. Karabacak, J.J. Senkevich, G.C. Wang, T.M. Lu, Stress reduction in sputter deposited films using nanostructured compliant layers by high working-gas pressure, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (2005) 23.
- [10] S.M. Rossnagel, I.C. Noyan, J.C. Cabral, Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 2047.
- [11] I.C. Noyan, T.M. Shaw, C.C. Goldsmith, Inhomogeneous strain states in sputter deposited tungsten thin films, *J. Appl. Phys.* 9 (1997) 82.
- [12] JCPDS-ICDD Powder Diffraction File-2, Card 4-806 (1994)
- [13] D. Choi et al., A. P. Warren and K. R. Coffey, M. F. Toney, Phase, grain structure, stress, and resistivity of sputter-deposited tungsten films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5

- (2011) 29.
- [14] <http://www.goodfellow.com>
- [15] M.D. Antonik, J.E. Schneider, E.L. Wittman, K. Snow, J.F. Vetelino, R.J. Lad, Microstructural effects in WO₃ gas-sensing films, *Thin Solid Films* 26 (1995) 247.
- [16] G. Sberveglieri, L. Depero, S. Groppelli, P. Nelli, WO₃ sputtered thin films for NO_x monitoring, *Sens. Actuators B* 26 (1995) 89.
- [17] P.M. Woodward, A.W. Sleight, Ferroelectric Tungsten Trioxide, *J. Solid State Chem.* 131 (1997) 9.
- [18] I. Lefkowitz, M.B. Dowell, M.A. Shields, Phase transitions in tungsten trioxide at low temperatures, *J. Solid State Chem.* 15 (1975) 24.
- [19] C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation, *Sens. Actuators B* 31 (1996) 81.
- [20] N. Ozer, C.M. Lampert, Electrochromic performance of sol-gel deposited WO₃-V₂O₅ films, *Thin Solid Films* 349 (1999) 205.
- [21] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K.L. Wouters, F.M. MacDonnell, K. Rajeshwar, Composite WO₃-TiO₂ films prepared by pulsed electrodeposition: Morphological aspects and electrochromic behavior, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 249.
- [22] S.C. Moulzolf, S. Ding, R.J. Lad, Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide chemiresistive films, *Sens. Actuators B* 77 (2001) 375.
- [23] V. Khatko, S. Vallejos, J. Calderer, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, Gas sensing properties of WO₃ thin films deposited by rf sputtering, *Sens. Actuators B* 126 (2007) 400.
- [24] M. Acosta, D. Gonzalez, I. Riech, Optical properties of tungsten oxide thin films by non-reactive sputtering, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5442.
- [25] I. Riech, M. Acosta, J.L. Pena, P. Bartolo-Perez, Effects of working pressure on physical properties of tungsten-oxide thin films sputtered from oxide target, *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (2010) 329.
- [26] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, Gas-sensing properties of sputtered thin films of tungsten oxide, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 3211.
- [27] Z. Feng, W. Hai-Qian, W. Song, W. Jing-Yang, Z. Zhi-Cheng, J. Ye, Structures and optical properties of tungsten oxide thin films deposited by magnetron sputtering

- of WO₃ bulk; effects of annealing temperatures, *Chin. Phys. B* 23 (2014) 9.
- [28] M.D. Antonik, J.E. Schneider, E.L. Wittman, K. Snow, J.F. Vetelino, R.J. Lad, Microstructural effects in WO₃ gas-sensing films, *Thin Solid Films* 256 (1995) 247.
- [29] K. Khojier, H. Savaloni, N. Habashi, M.H. Sadi, On the influence of annealing process on the nano-structure and sensing properties of WO₃ thin films to NO₂ gas, *Mat. SCI. Semicond. Process.* 41 (2016) 177.
- [30] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendaham, P. Mennini, Grain size effect in sputtered tungsten trioxide thin films on the sensitivity to ozone, *Thin Solid Films* 484 (2005) 358.
- [31] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Mennini, Grain size effect in sputtered tungsten trioxide thin films on the sensitivity to ozone, *Thin Solid Films* 484 (2005) 358.
- [32] S.H. Wang, T.C. Chou, C.C.Liu, Nano-crystalline tungsten oxide NO₂ sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 94 (2003) 343.

DEUXIEME PARTIE

Application aux capteurs de gaz semi- conducteurs

CHAPITRE IV

Etat de l'art

À propos des capteurs de gaz semi-conducteurs

Table des matières

1. Introduction	131
2. Caractéristiques des capteurs de gaz	132
3. Structure des capteurs de gaz.....	133
3.1. Elément sensible	134
3.1.1. Principe de détection de gaz par des oxydes semi-conducteurs.....	134
3.1.2. Facteurs influençant la réponse des capteurs	139
3.1.2.1. Influence de la température sur la sensibilité aux gaz	139
3.1.2.2. Influence de l'épaisseur et de la structure du film.....	140
3.1.2.3. Perturbations extérieures	141
3.2. Elément chauffant	142
3.2.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des résistances chauffantes	142
3.2.2. Différentes structures de plateforme chauffante	144
3.2.2.1. Plateformes chauffantes sur substrat	144
3.2.2.2. Plateformes chauffantes sur membrane	145
3.2.3. Géométrie des résistances chauffantes	147
3.3. Electrodes métalliques	149
3.3.1. Matériaux d'électrodes	149
3.3.2. Géométrie et position	152
3.4. Substrat	157
REFERENCES :	159

1. Introduction

Au cours des dernières décennies, la technologie de détection de gaz a été constamment améliorée et perfectionnée. Grâce à ces efforts, il existe aujourd'hui de nombreuses technologies de détection fiables dont les plus importantes sont :

- les capteurs à semi-conducteur
- les capteurs électrochimiques
- les capteurs photo-acoustiques
- les capteurs infrarouges
- les capteurs de détection à photo-ionisation
- etc ...

Parmi les principaux types de capteurs de gaz, ceux à base d'oxyde semi-conducteur présentent plusieurs avantages. En effet, ils montrent une grande sensibilité pour un temps de réponse parmi les plus courts, ils sont économiques et aisément miniaturisables. Dans le cadre de cette thèse, donnant suite au projet OSPEGAZ, nous avons opté pour les capteurs de gaz à semi-conducteurs.

Les capteurs de gaz à oxyde semi-conducteur sont en règle générale dédiés à la détection de gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone CO, le sulfure de dihydrogène H₂S, ou le dioxyde d'azote NO₂ [1,2]. Un capteur de gaz semi-conducteur se compose de deux principaux éléments : le premier, l'élément sensible, généralement constitué d'un oxyde métallique est le siège de la réaction avec le gaz à détecter, et le second, l'élément chauffant est composé de fils ou films métalliques pouvant opérer à haute température. Ce dernier est utilisé pour chauffer la couche d'oxyde sensible car le processus de détection des gaz présente un pic de sensibilité à une température comprise entre 200 et 500 °C selon le matériau. Le mécanisme de détection de gaz par oxyde semi-conducteur est basé sur la variation de la résistance électrique résultant des réactions entre la couche sensible et les molécules de gaz ambiant [3,4]. Dans le but d'améliorer le processus d'adsorption/désorption des molécules de gaz à la surface de l'oxyde, la température de fonctionnement du capteur doit être ajustée. Les principales propriétés du film métallique utilisé dans l'élaboration de l'élément chauffant sont une bonne stabilité thermique à haute température, une faible résistivité électrique et un point de fusion élevé. Il doit par ailleurs posséder un coefficient de dilatation thermique proche de celui du substrat sur lequel il a

été déposé afin d'éviter toute délamination ou fissure du film. Le platine est largement utilisé comme métal d'élément chauffant dans les capteurs de gaz semi-conducteurs industriels pour ses très bonnes propriétés thermiques mais son coût est particulièrement élevé. La méthode de dépôt de films de platine la plus commune est le dépôt sous vide tel que l'évaporation par faisceau d'électrons ou la pulvérisation cathodique continue. Ces méthodes sont utilisées dans la production à grande échelle de composants microélectroniques [5]. Néanmoins, l'évaporation par faisceau d'électrons requiert un vide élevé, environ 10^{-4} à 10^{-6} Pa, contrairement à la pulvérisation dont la pression de dépôt se situe vers 10^{-2} - 10^{-3} Pa.

2. Caractéristiques des capteurs de gaz

Les performances d'un capteur de gaz peuvent être évaluées à l'aide de différents paramètres tels que la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse, la réversibilité, le temps de recouvrement et la stabilité.

La sensibilité traduit l'amplitude de la réponse du capteur à une concentration donnée de gaz cible. Elle est, dans la pratique, quantifiée par la réponse relative qui est le rapport entre les valeurs de résistances électriques mesurées sous air R_0 et en présence du gaz R_G .

Dans le cas d'un gaz oxydant : réponse relative = R_G/R_0

Dans le cas d'un gaz réducteur : réponse relative = R_0/R_G

Un capteur est d'autant plus sensible qu'une faible variation de concentration de gaz cible génère une variation importante de la résistance électrique mesurée.

La sélectivité est la capacité d'un capteur à détecter un gaz spécifique parmi d'autres. De par leur principe même, les capteurs à oxydes métalliques ne sont pas sélectifs. Néanmoins, l'ajout de catalyseurs adéquats peut améliorer la sélectivité.

Le temps de réponse représente le temps nécessaire à la stabilisation du signal après injection du gaz cible. La réponse suit généralement une loi exponentielle en fonction du temps, la stabilisation n'est jamais complète. Il est donc plus commode d'utiliser un temps de réponse correspondant à 90 % de variation totale.

La réversibilité correspond à la capacité du capteur à retourner à son état initial dès lors qu'il n'est plus en contact avec le gaz cible.

Le temps de recouvrement d'un capteur est le temps requis pour revenir à son état initial. De la même manière que pour le temps de réponse, le temps retenu correspond usuellement à 90 % du retour effectif à l'état initial.

Enfin, la stabilité illustre la capacité d'un capteur à reproduire de manière identique des résultats sur une période de temps donnée.

3. Structure des capteurs de gaz

Le schéma de la figure 1 montre un exemple de structure d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur. Plusieurs éléments composent le capteur :

- L'élément chauffant permet de maintenir l'ensemble de la structure à la température pour laquelle la sensibilité sera optimum pour le gaz ciblé
- Le substrat : matériau isolant électrique et conducteur thermique (alumine, SiO₂/Si...)
- Les électrodes métalliques : leur structure est lithographiée sur le substrat pour permettre un dépôt de métal reproduisant le schéma des électrodes. Elles peuvent être placées sur ou sous le film d'oxyde
- L'élément sensible peut être déposé selon différents procédés (CVD, screen-printing, sol-gel, PVD)

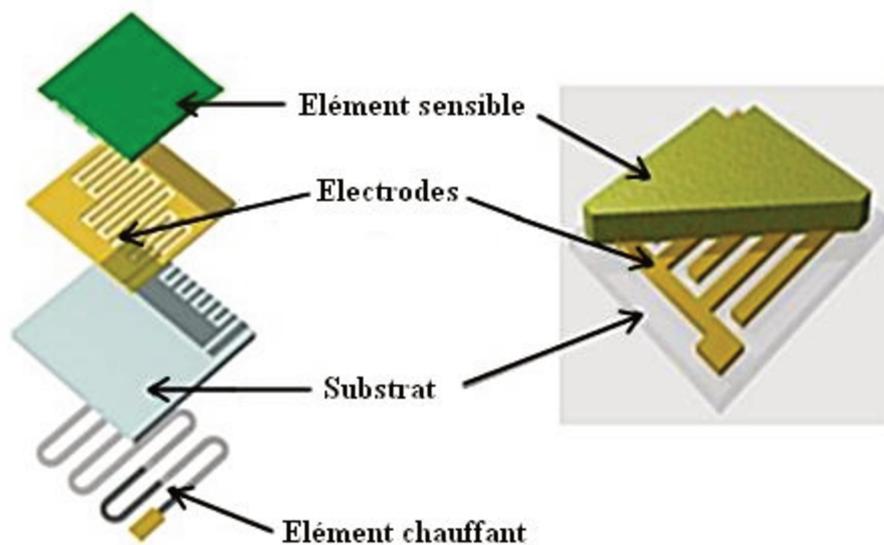


Figure 1 : Structure d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur, cas où les électrodes sont placées sous l'élément sensible (schéma inspiré de [6]).

3.1. Élément sensible

3.1.1. Principe de détection de gaz par des oxydes semi-conducteurs

Le principe d'un capteur de gaz à oxyde métallique est le suivant : le gaz cible interagit avec la surface de l'élément sensible entraînant un changement de la concentration des porteurs de charges du film d'oxyde, et par là même sa conductivité. La mesure de la résistance permet alors de détecter et quantifier le gaz cible.

Pour les matériaux semi-conducteurs de type n, les porteurs de charge sont les électrons. L'interaction avec un gaz réducteur a pour effet d'augmenter la conductivité. A l'inverse, celle-ci diminue avec un gaz oxydant.

Pour les matériaux semi-conducteurs de type p, les porteurs de charge sont les trous et le phénomène est inverse. La conductivité diminue en présence d'un gaz réducteur et augmente avec un gaz oxydant.

Le tableau 1 résume l'évolution de la résistance électrique des matériaux en fonction du type de gaz adsorbé.

Tableau 1 : Variation de la résistance électrique de l'oxyde en fonction de la nature du gaz adsorbé.

	Gaz oxydant	Gaz réducteur
Type n	Résistance augmente	Résistance diminue
Type p	Résistance diminue	Résistance augmente

En pratique, lorsque le capteur est placé à l'air libre, l'oxygène de l'air va capter des électrons de l'élément sensible. Si l'oxyde est un semi-conducteur de type n, sa conductivité diminue, si il est de type p, elle augmente. Par la suite, lorsque le capteur est mis en présence d'un gaz moins oxydant que l'oxygène, la teneur en oxygène de l'air diminue, l'oxygène adsorbé peut être aussi consommé par réaction hétérogène à la surface : la conductivité remonte dans le cas d'un semi-conducteur de type n.

Cependant, la réalité est un peu plus complexe. En effet, lorsque des molécules provenant du gaz cible sont chimisorbées à la surface de l'oxyde, elles sont considérées comme des impuretés dopantes. Selon la théorie des bandes, les défauts dans le réseau cristallin des oxydes introduisent des niveaux d'énergie discrets supplémentaires dans la structure électronique de la surface du matériau. Ces niveaux peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons selon la nature des défauts et vont donc modifier la densité de porteurs de charge près de la surface.

Dans le cas d'une adsorption d'un gaz accepteur d'électrons (figure 2a), la concentration de porteurs de charge de type p augmente à la surface du semi-conducteur. A l'inverse, lors de l'adsorption d'un gaz donneur d'électrons (figure 2b), la concentration de porteurs de charge de type n augmente.

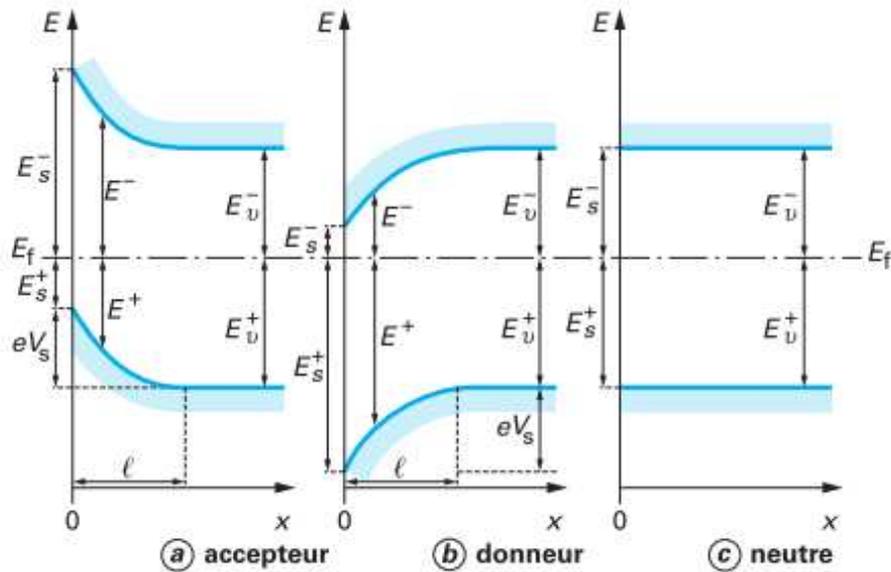


Figure 2 : Courbure des bandes en fonction du dopage en surface d'un semi-conducteur [7].

x : distance par rapport à la surface

l : longueur de Debye (profondeur typique de la perturbation de surface)

E_s : énergie de surface

eV_s : énergie introduite en surface entraînant la courbure des bandes

Le nombre de porteurs de charge dépend de la position du niveau de Fermi et de la température selon les relations suivantes [4,7,8].

$$n = N_c \cdot \exp \frac{-(E_f - E_c)}{k_B \cdot T} \quad (1)$$

$$p = N_v \cdot \exp \frac{-(E_f - E_v)}{k_B \cdot T} \quad (2)$$

Avec :

T : température en K

E_f : énergie de Fermi

E_c et E_v : énergies du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence

N_c et N_v : densités d'états dans les bandes respectivement de conduction et de valence

k_B : constante de Boltzmann ($1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

La conductivité σ (S/m) des semi-conducteurs est donnée par la relation (3) :

$$\sigma = p.e.\mu_p + n.e.\mu_n \quad (3)$$

Avec :

p et n : concentration en trous et électrons

μ_n et μ_p : mobilités des électrons et des trous ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$)

e : charge élémentaire de l'électron ($e = 1,608.10^{-19} C$)

Lorsque des molécules d'oxygène sont adsorbées à la surface de l'oxyde, des électrons sont extraits de la bande de conduction, les molécules d'O₂ piègent les électrons à la surface sous la forme d'ions négatifs ce qui induit une courbure de bande et la création d'une région appauvrie en électrons, comme le montre le schéma de la figure 3 [9,10].

Cette région appauvrie en électrons est appelée zone de charge d'espace (space-charge layer) dont l'épaisseur correspond à la longueur de la région de courbure de bande de conduction.

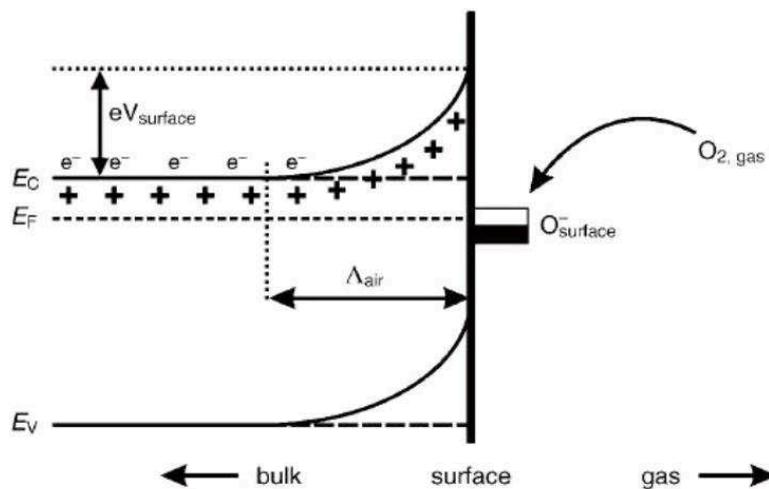


Figure 3 : schéma de la courbure de bande après chimisorption d'ions oxygène.

Avec :

E_c , E_v et E_f : les énergies de la bande de conduction, de la bande de valence et du niveau de Fermi.

Λ_{air} : l'épaisseur de la couche d'espace de charge

$eV_{surface}$: la barrière de potentiel

La densité d'électrons en surface diminue. Au niveau des joints de grains du cristal (figure 4) [7,11], on observe l'apparition d'une zone de déplétion et d'une barrière de potentiel qui induisent une zone de grande résistance entre les grains. Cette résistance va dominer sur celle de masse et conduire à une diminution de la conductivité de l'ensemble.

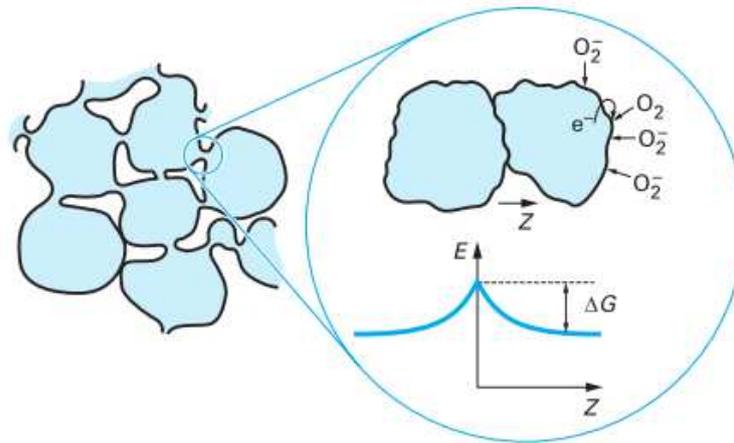


Figure 4 : représentation de la barrière de potentiel au joint de grain lors de l'adsorption d'oxygène.

Une variation du taux d'oxygène, par ajout du gaz cible par exemple, entraîne un changement de résistance et donc de la conductivité du matériau.

Pour les semi-conducteurs de type n, la conductance du film sensible est de la forme :

$$G = A \cdot \sigma_b \cdot \exp\left(\frac{-e \cdot V_s}{k_B \cdot T}\right) \quad (4)$$

Avec :

G : la conductance de la couche sensible (S)

A : un facteur géométrique (m)

V_s : la courbure de bande en surface du grain (V)

σ_b : la conductivité de cœur de grain ($S \cdot m^{-1}$)

Les mécanismes fondamentaux causant une réponse à un gaz sont donc le piégeage d'électrons lors de l'adsorption de molécules d'oxygène et la courbure de bande induite par ces molécules chargées causant un changement de la conductivité du film sensible.

La sensibilité d'un capteur de gaz est un paramètre important, elle est définie généralement par le rapport R_a/R_g ou R_g/R_a selon la nature du gaz cible et le type du semiconducteur,

où R_a représente la résistance du capteur soumis à l'air (gaz de référence) et R_g la résistance du capteur soumis au gaz cible.

3.1.2. Facteurs influençant la réponse des capteurs

3.1.2.1. Influence de la température sur la sensibilité aux gaz

La plupart des oxydes présente une dépendance importante de leur sensibilité à un gaz donné en fonction de la température. Pour obtenir une sensibilité maximum à un gaz cible et diminuer les interférences dues à d'autres gaz présents dans l'atmosphère environnante, la température de fonctionnement du capteur doit être optimisée. Si on prend l'exemple d'un capteur de gaz à base de SnO_2 (figure 5), on remarque que la réponse du capteur augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum à une certaine température, puis diminue rapidement au-delà. Ce pic de sensibilité est présent à différentes températures selon la nature du gaz cible.

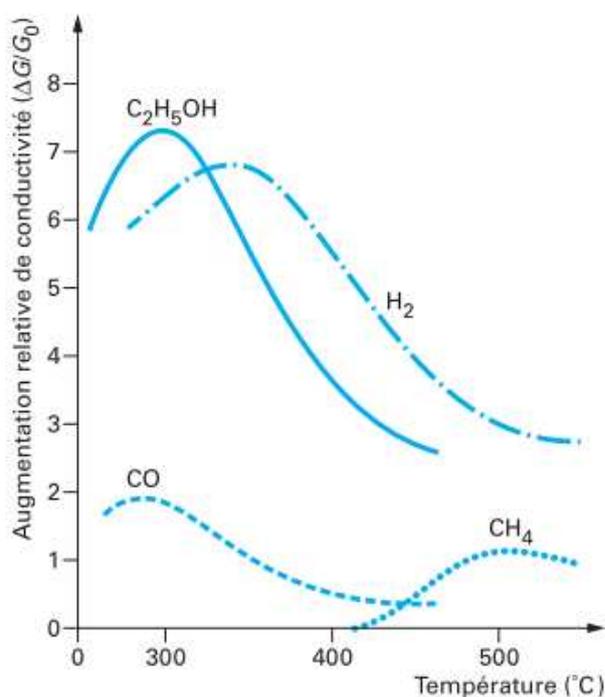


Figure 5 : Sensibilité à différents gaz des capteurs d'oxyde d'étain en fonction de la température [7].

3.1.2.2. Influence de l'épaisseur et de la structure du film

La structure et l'épaisseur du film d'oxyde influencent la sensibilité ainsi que la conductivité du capteur [7,9].

Les films d'oxyde semi-conducteur pour la détection de gaz sont divisés en deux catégories : les films denses et les films poreux.

Pour les films denses, l'interaction avec le gaz se situe seulement à la surface du film étant donné qu'il ne peut y avoir pénétration des particules de gaz dans le film dense. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche sensible n'influence pas le mécanisme de détection de gaz.

Pour les films poreux, le gaz peut pénétrer dans le film et interagir avec les grains en profondeur.

Les matériaux poreux ont une bonne perméabilité car ils présentent des espaces suffisamment grands pour la diffusion des molécules de gaz aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption. Dans ce cas, la température de fonctionnement, la taille des pores et la masse moléculaire du gaz déterminent la constante de diffusion de Knudsen D_k donnée par la relation suivante [8]:

$$D_k = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (5)$$

Avec :

r : rayon des pores

T : température de fonctionnement

M : masse moléculaire du gaz

R : constante des gaz parfaits

La taille des grains est un facteur influençant fortement la sensibilité des oxydes métalliques aux gaz cibles. Chaque grain comporte, en surface, une zone de déplétion caractérisée par la longueur de Debye L (figure 6). Il a été prouvé, dans plusieurs études [12,13], que le rapport entre le diamètre des grains et la longueur de Debye avait une influence sur la sensibilité des oxydes métalliques. Dans le cas de films d'oxyde constitués de petites particules, ces grains sont reliés entre eux par les cols formant ainsi des amas comme

représenté dans la figure 6a. Dans ce cas, trois modes de conduction sont possibles :

- $D \gg 2L$: la conductivité de l'oxyde est contrôlée par les joints de grains (figure 6b).
- $D \geq 2L$: la conductivité est contrôlée par les cols (figure 6c). Lorsque D diminue, la conductivité et la sensibilité aux gaz du film d'oxyde augmentent.
- $D < 2L$: les grains étant constitués uniquement d'une zone de déplétion, deviennent très résistifs. Dans ce cas, la conductivité est contrôlée par le grain lui-même (figure 6d).

En résumé, plus la taille des grains est faible, plus l'oxyde sera sensible aux gaz.

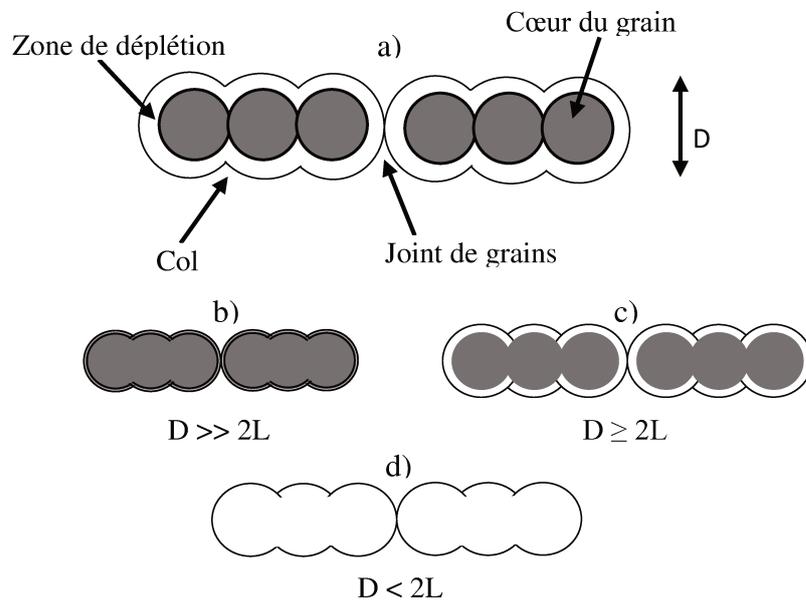


Figure 6 : Modèle de conduction dans les grains d'oxyde semi-conducteur.

3.1.2.3. Perturbations extérieures

La présence d'autres gaz que le gaz cible dans l'environnement du capteur peut être problématique. En effet, si une contribution au changement de concentration de porteurs de charge est causée par un autre gaz, la réponse du capteur sera erronée.

La présence de vapeur d'eau est un autre problème car elle fait varier la résistance électrique du matériau. La réaction entre l'oxygène de surface et les molécules d'eau modifie à la

baisse la résistance de base du capteur et atténue sa sensibilité. De plus, en cas d'adsorption de molécules d'eau, la diminution de la surface active du capteur entraîne une réduction de la chimisorption d'espèces oxygène à la surface de l'élément sensible. Les molécules d'H₂O constituent également une barrière s'opposant à l'adsorption du gaz à détecter.

Par ailleurs, une exposition prolongée à un environnement humide engendre la formation graduelle d'ions hydroxyle (OH⁻) stables en surface et cause une détérioration de la sensibilité. Ces ions OH⁻ introduisent des électrons au niveau du film sensible, ce qui augmente la conductivité du capteur s'il est de type n.

Cependant, comme les ions OH⁻ commencent à désorber à une température d'environ 400°C, il est possible de remédier à ce problème en chauffant le capteur suffisamment longtemps au-dessus de cette température [9].

3.2. Élément chauffant

L'élément chauffant a pour fonction de porter et maintenir la couche de matériau sensible à des températures élevées (généralement 300 à 600°C) donnant lieu à une réaction optimale entre le gaz à détecter et la surface de la couche sensible. La température doit être suffisamment élevée pour favoriser l'adsorption et la désorption (réversibilité) des molécules et doit être homogène au niveau de la couche sensible. Le choix du matériau et de la géométrie de l'élément chauffant doit permettre de minimiser la puissance consommée : $P=V^2/R$ (avec P : la puissance consommée, V : la tension appliquée et R : la résistance de l'élément chauffant)

3.2.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des résistances chauffantes

La température maximale obtenue grâce à l'élément chauffant dépend en grande partie du matériau utilisé. Les caractéristiques principales du matériau sont sa capacité à atteindre de hautes températures, sa stabilité dans le temps (pas de dérive de température), sa durée de vie et sa conductivité électrique élevée.

Plusieurs matériaux ont déjà été étudiés, tels que le poly-silicium et le platine [14,15]. Il est possible de faire varier la résistance du poly-silicium par dopage mais ses propriétés

dérivent dans le temps. Il est alors nécessaire de compenser les défauts par régulation de puissance ce qui accélère le vieillissement de la structure chauffante.

Le platine est largement utilisé dans les capteurs industriels car il présente les propriétés attendues : une faible résistivité, une stabilité thermique et la capacité à atteindre de hautes températures (plus de 600 °C) [16].

La résistivité de la majorité des métaux augmente en fonction de la température. Pour des températures supérieures à 0°C, si la gamme de variation est relativement limitée, elle varie de façon approximativement linéaire avec la température selon la loi de Mathiessen :

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_0(T - T_0)] \quad (6)$$

Avec :

ρ_0 : résistivité du métal à la température de référence T_0 ($\Omega.m$)

α_0 : coefficient de température du métal à la température de référence T_0 (K^{-1})

La résistance d'un conducteur étant proportionnelle à sa résistivité, on obtient :

$$R = R_0 [1 + \alpha_0(T - T_0)] \quad (7)$$

Avec :

R_0 : résistance à la température T_0

Pour mener à bien l'étude sur les éléments chauffants, nous nous sommes intéressés aux métaux non nobles tels que le chrome, le nickel chrome et le tungstène pour leur faible coût et leurs propriétés thermiques et électriques. Le tableau 2 donne les propriétés électriques et thermiques des matériaux mentionnés.

Tableau 2 : Propriétés électriques et thermiques des matériaux d'éléments chauffants [17].

	Platine (Pt)	Chrome (Cr)	Nichrome (NiCr)	Tungstène (W)	Poly-Si
Résistivité électrique (ρ) ($\Omega.m$)	$1,1.10^{-7}$	$12,6.10^{-8}$	$1,08.10^{-6}$	$5,4.10^{-8}$	4.10^{-4}
Conductivité thermique (λ) ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	71,4	93,7	11,3	174	34
Coefficient de température de résistivité (α) (K^{-1})	$3,92.10^{-3}$	$2,14.10^{-3}$	$0,4.10^{-3}$	$4,8.10^{-3}$	NC

3.2.2. Différentes structures de plateforme chauffante

Il est essentiel que la couche sensible soit chauffée uniformément afin d'éviter des points chauds et des écarts de température à la surface qui pourraient entraîner des réactions différentes. On distingue plusieurs technologies de plateforme chauffante.

3.2.2.1. Plateformes chauffantes sur substrat

Il existe plusieurs structures de plateformes chauffantes sur substrat massif ou aminci. L'élément chauffant peut se situer soit en face arrière du substrat (figure 7a), soit en face avant sur le même plan que les électrodes (figure 7b) ou en face avant recouvert d'un isolant électrique sur lequel se trouvent les électrodes (figure 7c).

Dans la structure de la figure 8, l'élément chauffant se situe en face arrière d'un substrat en polyimide. La température maximale atteinte par cette structure, environ 350 °C, ce qui limite les performances de détection de gaz [14].

Les plateformes chauffantes sur substrat massif présentent l'avantage d'un faible coût et d'une facilité de fabrication, notamment la structure de la figure 7a dans laquelle les

électrodes et la résistance chauffante se situent de part et d'autre du substrat. Nous avons donc opté pour cette disposition dans le cadre de notre étude.

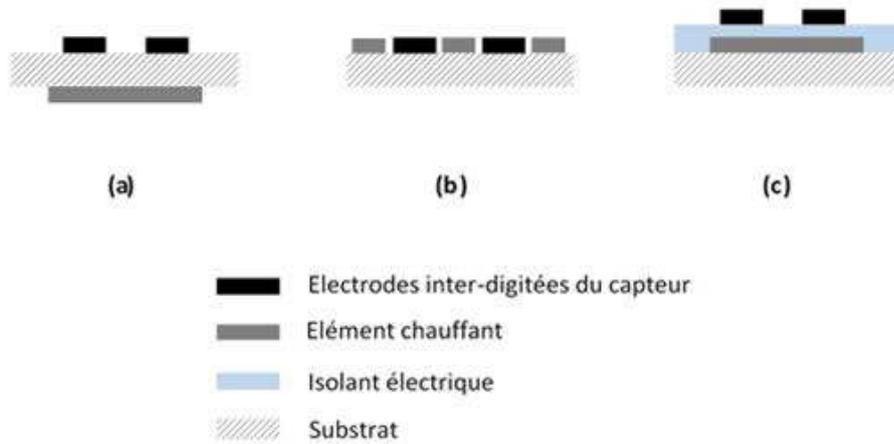


Figure 7 : Positions de l'élément chauffant.

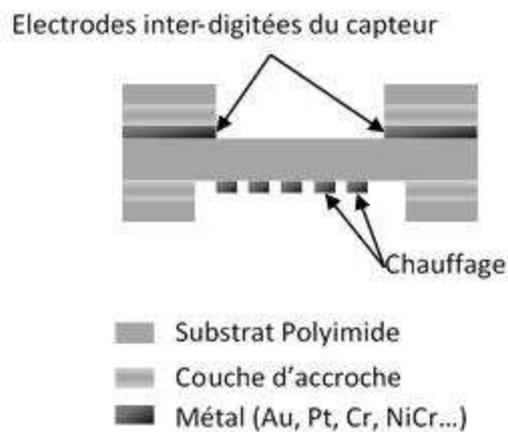


Figure 8 : Plateforme chauffante sur substrat aminci.

3.2.2.2. Plateformes chauffantes sur membrane

Plusieurs structures existent, la figure 9 représente une structure fermée où l'élément chauffant se situe dans une membrane en nitrure de silicium reposant sur un substrat de silicium, les électrodes sont au-dessus. Le matériau utilisé pour la membrane doit être stable à haute température notamment au niveau mécanique pour éviter toute contrainte sur les électrodes, le nitrure de silicium (Si_3N_4) et le dioxyde de silicium (SiO_2) sont généralement utilisés [18,19].

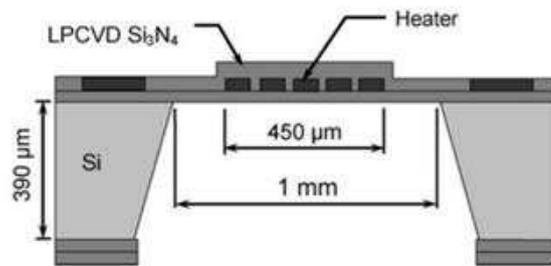


Figure 9 : Plateforme chauffante sur membrane fermée [19].

La structure suspendue (figure 10) se compose d'une membrane suspendue reliée au substrat par des bras de suspension. Elle présente une meilleure isolation que les structures fermées ce qui diminue les pertes thermiques et la consommation de puissance.

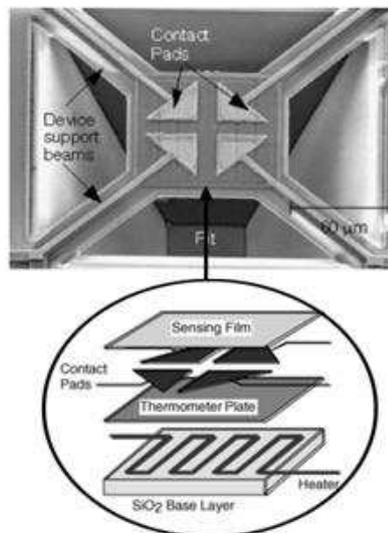


Figure 10 : Plateforme chauffante sur membrane structure suspendue [20].

Les plateformes chauffantes sur membranes ont l'avantage de minimiser la consommation de puissance tout en assurant une distribution homogène de la température sur la couche active mais leur inconvénient majeur est leur durée de vie limitée, à haute température, la membrane peut se déformer et engendrer des fissures dans les électrodes [21]. Du fait de leur fragilité et de leur complexité de fabrication, nous avons choisi de ne pas étudier les plateformes chauffantes sur membranes.

3.2.3. Géométrie des résistances chauffantes

La géométrie de l'élément chauffant a une influence sur la consommation de puissance et sur la répartition de la température à travers le film sensible. Une répartition non homogène de la température sur la couche sensible peut entraîner des différences de réaction d'adsorption des molécules de gaz cible à la surface.

Des simulations ont été faites par G. Velmathi et. al. [22] avec le logiciel COMSOL sur les différentes géométries d'élément chauffant. La figure 11 et le tableau 3 représentent respectivement le profil thermique et la puissance consommée à 400 °C pour chaque géométrie d'élément chauffant étudiée.

La structure en double spirale offre la meilleure répartition de chaleur pour une plus faible puissance consommée à 400 °C (9,56 mW) par rapport aux autres structures. La plaque rectangulaire, quant à elle, présente la plus forte consommation de puissance à 400 °C (787,50 mW).

Tableau 3 : Puissance consommée à 400 °C pour 6 géométries d'élément chauffant [22].

Géométrie	Puissance consommées à 400 °C (mW)
Méandre (A)	20
Ventilateur (B)	15,94
Nid d'abeille (C)	140,63
Forme en S (D)	17,50
Plaque rectangulaire (E)	787,50
Double spirale (F)	9,56

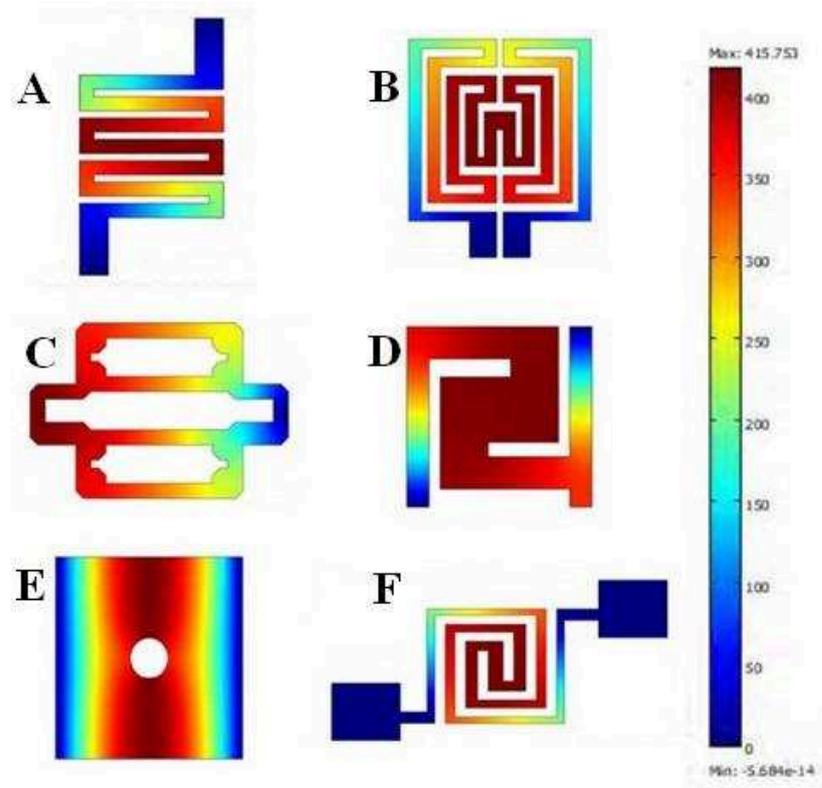


Figure 11 : Profils de température pour 6 géométries d'élément chauffant [22].

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors de la conception d'un élément chauffant : le dimensionnement des lignes et les caractéristiques électriques et thermiques du matériau.

Le dimensionnement des lignes permet de calculer la valeur de la résistance électrique de l'élément chauffant qui peut être définie par l'équation (8) :

$$R = \rho \cdot L/S \quad (8)$$

Avec :

ρ : la résistivité électrique du matériau ($\Omega \cdot m$)

L : la longueur de la ligne (m)

S : la section de la ligne (m^2)

Ainsi une variation de la largeur de la ligne à certains endroits de la structure tendra à changer la valeur de la résistance et donc la température. Cette variation va permettre d'uniformiser la chaleur sur la totalité de l'aire du dispositif chauffant.

3.3. Electrodes métalliques

Les électrodes permettent d'établir un contact électrique avec le film sensible afin de mesurer sa résistance qui varie en fonction de la quantité et de la nature du gaz adsorbé en surface.

La géométrie, les dimensions ainsi que la nature du matériau sont des paramètres importants dans la conception des électrodes.

3.3.1. Matériaux d'électrodes

Les matériaux utilisés, purement métalliques, doivent présenter une bonne conductivité électrique et être stables à la fois dans le temps et sous des températures élevées (températures de fonctionnement des capteurs de gaz : 300 à 500°C). Le chrome, le tantale, l'aluminium, le tungstène, l'or et le platine présentent ces caractéristiques. Dans le cas de capteurs de gaz, le platine et l'or sont généralement utilisés comme matériau d'électrodes [23]. Le tableau 4 donne la conductivité électrique des matériaux mentionnés ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Tableau 4 : Conductivité électrique des matériaux utilisés.

	Platine (Pt)	Chrome (Cr)	Tungstène (W)	Or (Au)	Aluminium (Al)	Tantale (Ta)
Conductivité électrique (σ)(S.m⁻¹)	9,66.10 ⁶	7,74.10 ⁶	18,9.10 ⁶	42,2.10 ⁶	37,7.10 ⁶	7,61.10 ⁶
Avantages	Stable à haute température Bonne conductivité	Coût peu élevé, Bonne conductivité	Coût peu élevé, Bonne conductivité	Très bonne conductivité	Coût peu élevé, Très bonne conductivité	Bonne conductivité
Inconvénients	Coût très élevé	Oxydation à très haute température	Dépôt par évaporation impossible	Diffusion à haute température Coût élevé	Peu stable à haute température	Dépôt par évaporation impossible

L'espace entre les électrodes détermine le nombre de joints inter-grains, mais il existe aussi une importante influence chimique due aux processus catalytiques au point triple (Triple

Phase Boundary TPB) : électrode / oxyde métallique / gaz. Des barrières de Schottky existent aux joints inter-grains et également à l'interface électrode / oxyde métallique dont la hauteur peut être modulée par réactions chimiques. La figure 12 montre le profil d'énergie d'un semi-conducteur muni d'une paire d'électrodes.

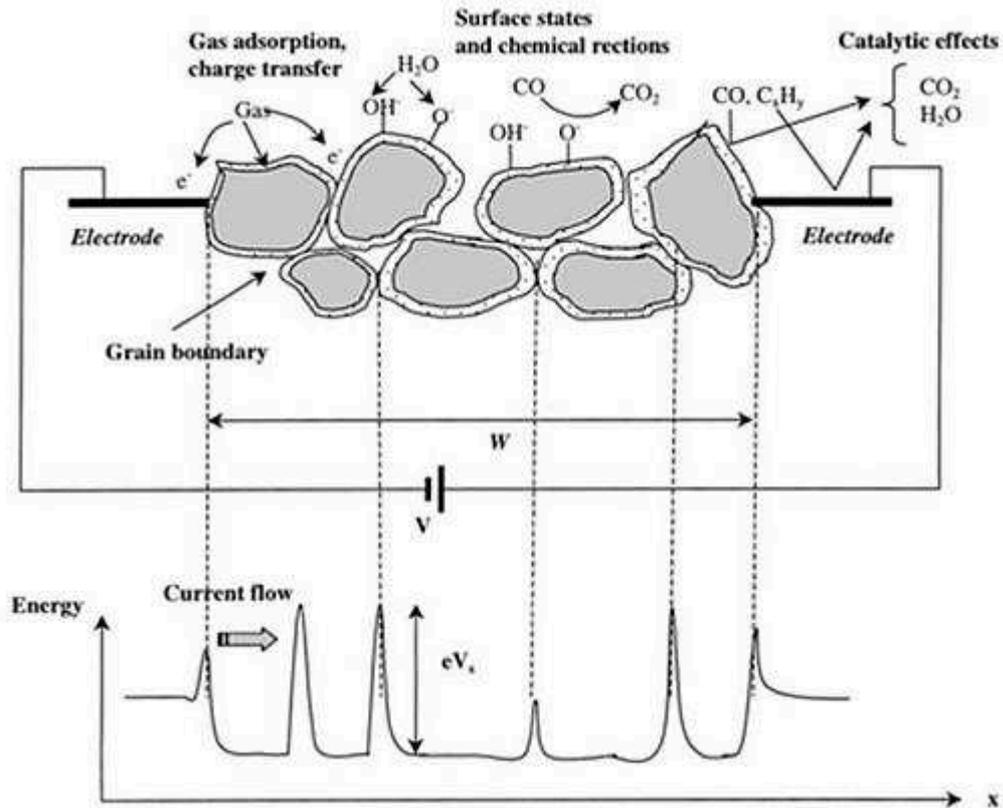


Figure 12 : Profil d'énergie d'un semi-conducteur entre deux électrodes [20].

Dans ce contexte, la nature des électrodes, généralement en or ou en platine, et leur possible activité catalytique doivent être prises en considération.

Des études [23 ,24] ont montré que les électrodes en or ne sont pas aussi stables que celles en platine, c'est l'une des conséquences de l'inter-diffusion des atomes d'or de l'électrode vers le film sensible.

Des mesures faites sur des capteurs de gaz comportant des électrodes en or ou en platine d'épaisseur 400 nm, déposées par évaporation sur un film de SnO₂ d'épaisseur 100 nm lui-même déposé par sol-gel sur un substrat d'alumine de 600 μm d'épaisseur, mettent en évidence l'activité catalytique au point triple (oxyde/électrode/gaz) des différents matériaux utilisés [23].

Des différences entre électrodes en or et en platine peuvent être mises en évidence par la

variation de la conductance du capteur soumis à un flot continu d'air dépourvu d'humidité en fonction de la température ($1/T$) comme le montrent les courbes de la figure 13.

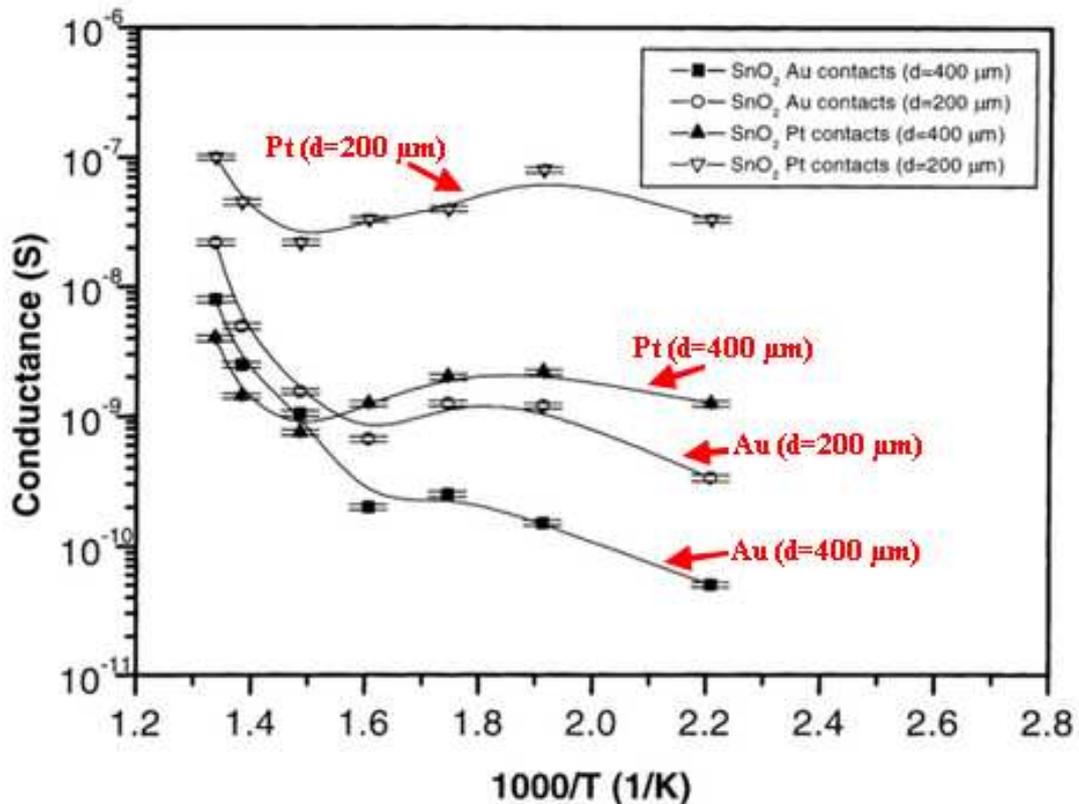


Figure 13 : Mesure de la conductance en fonction de $1/T$ sous air sec [23].

A basse température, environ 200 °C, les électrodes en platine ont une conductance plus élevée que celles en or. Lorsque la température augmente, cette différence diminue et aux températures comprises entre 350 et 475 °C, les électrodes en or avec un large espace interdigité ont une conductance légèrement plus grande que celle des électrodes en platine avec le même espace. Cet effet peut être dû à la diffusion à haute température des atomes d'or des contacts vers l'oxyde. En revanche, la conductance des capteurs avec un espace étroit entre les électrodes est plus grande pour le platine sur toute la gamme de températures.

Une température élevée cause une migration des atomes d'or vers le film de SnO₂ qui, dopé en or à proximité des électrodes, présente de fortes variations de réponse au gaz cible.

Le platine diffusant moins à travers le film sensible, la dépendance en température des capteurs avec électrodes en platine est plus faible que pour les capteurs avec électrodes en or.

3.3.2. Géométrie et position

Selon des études réalisées [23,25] sur les caractéristiques des électrodes des capteurs de gaz à semi-conducteur, leur géométrie et leur position ont un impact sur la sensibilité du capteur de gaz.

La géométrie des électrodes détermine le sens de circulation des lignes de courant dans le matériau. Les paramètres géométriques à prendre en compte lors de la conception sont la surface de contact, la forme, l'espace entre les deux électrodes (gap) et la position des électrodes (sur ou sous le film d'oxyde). La géométrie ayant une influence sur la sensibilité du capteur, un mauvais choix peut aboutir à un capteur de mauvaise qualité même si le matériau sensible est bien adapté.

Les capteurs possédant des espaces inter-électrodes très larges (supérieurs à 100 μm), proposent une grande surface sensible et une grande densité de sites d'adsorption. Néanmoins, des pertes de charges libres plus importantes sont observées par rapport aux capteurs ayant un espace entre les électrodes plus faible. L'utilisation d'électrodes entrelacées ou interdigitées (figure 14) ayant un gap faible entre les doigts peut améliorer la réponse du capteur aux gaz cibles [23].

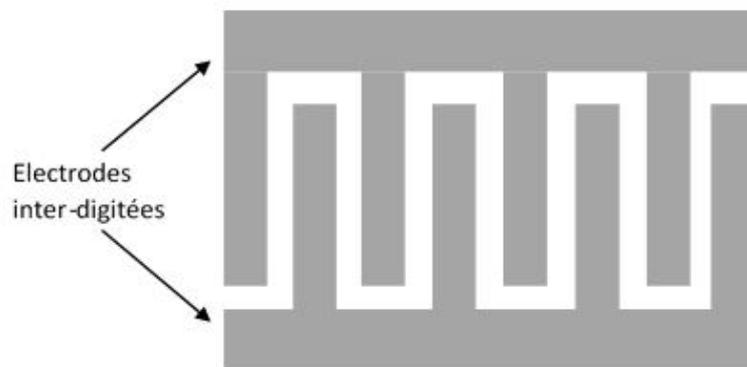


Figure 14 : exemple de géométrie d'électrode : électrodes inter-digitées.

S. Capone et al. [23] ont étudié deux configurations différentes de géométrie d'électrodes :

- Une paire de deux doigts séparés de 400 μm
- Une paire de quatre doigts séparés de 200 μm

Des tests ont été effectués à différentes concentrations de monoxyde de carbone (CO) en atmosphère sèche. Les résultats de ces tests montrent que les capteurs avec un espace

interdigité de 200 μm présentent une meilleure réponse au CO que les capteurs avec un gap de 400 μm .

X. Vilanova et al. [25] ont étudié trois positions différentes pour les électrodes (figure 15). La position des électrodes sur les côtés du film sensible n'est pas réaliste, elle est mentionnée uniquement pour comparer la cohérence des résultats.

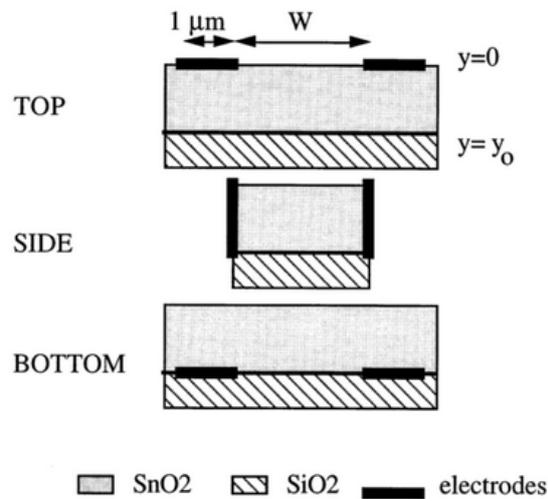


Figure 15 : Trois positions pour les électrodes, sur le film sensible, sur les côtés et sous le film sensible.

Pour chaque position, la conductance du capteur a été mesurée en fonction de la largeur du gap entre les électrodes pour une activité catalytique capteur/gaz faible, moyenne et forte. Les capteurs à semi-conducteur subissent un changement de conductance en présence d'un gaz comme décrit dans la relation suivante :

$$G = G_0 + \alpha C^r \quad (9)$$

Avec :

G_0 : la conductance électrique à l'état initial

C : la concentration en gaz

α : une constante dépendant du gaz

r : une constante dépendant de la couche active

Dans plusieurs études [23,24,25,26], des simulations numériques sur les effets de la géométrie et la position des électrodes indiquent que les gaz, qu'ils soient fortement ou faiblement réactifs, ont une influence modérée sur la réponse du capteur si les électrodes sont placées sur la face exposée.

Dans leur étude, X. Vilanova et al. [25] (figure 16), mettent en évidence l'influence de l'activité catalytique et de la position des électrodes sur la sensibilité du capteur (avec un film de SnO₂ de 10 µm d'épaisseur). Lorsque le capteur a une faible activité catalytique (P3), la position des électrodes et l'espace entre les électrodes ont peu d'influence sur sa sensibilité.

La dépendance de la réponse du capteur vis-à-vis de l'espace inter-digité n'est pas significative pour les profils P1 et P2 (respectivement forte et moyenne activité catalytique) lorsque les électrodes sont placées au-dessus ou sur les côtés du film sensible, alors qu'elle est très importante quand les électrodes sont situées sous l'oxyde, notamment pour le profil P1.

Bien que les capteurs avec des électrodes situées sur la couche sensible montrent une plus grande sensibilité que les capteurs avec des électrodes sous la couche sensible, ces derniers sont plus intéressants en termes de sélectivité.

L'épaisseur du film d'oxyde joue également un rôle dans la réponse du capteur notamment si les électrodes sont placées sous le matériau. Dans la figure 17 [25], les courbes (a) et (b) montrent que lorsque les électrodes sont placées au-dessus ou sur les côtés, l'épaisseur du film sensible a peu d'influence sur la réponse du capteur. Par contre, pour les électrodes placées en-dessous, si l'épaisseur de l'oxyde est supérieure au gap entre les électrodes la réponse du capteur chute pour les profils P1 et P2.

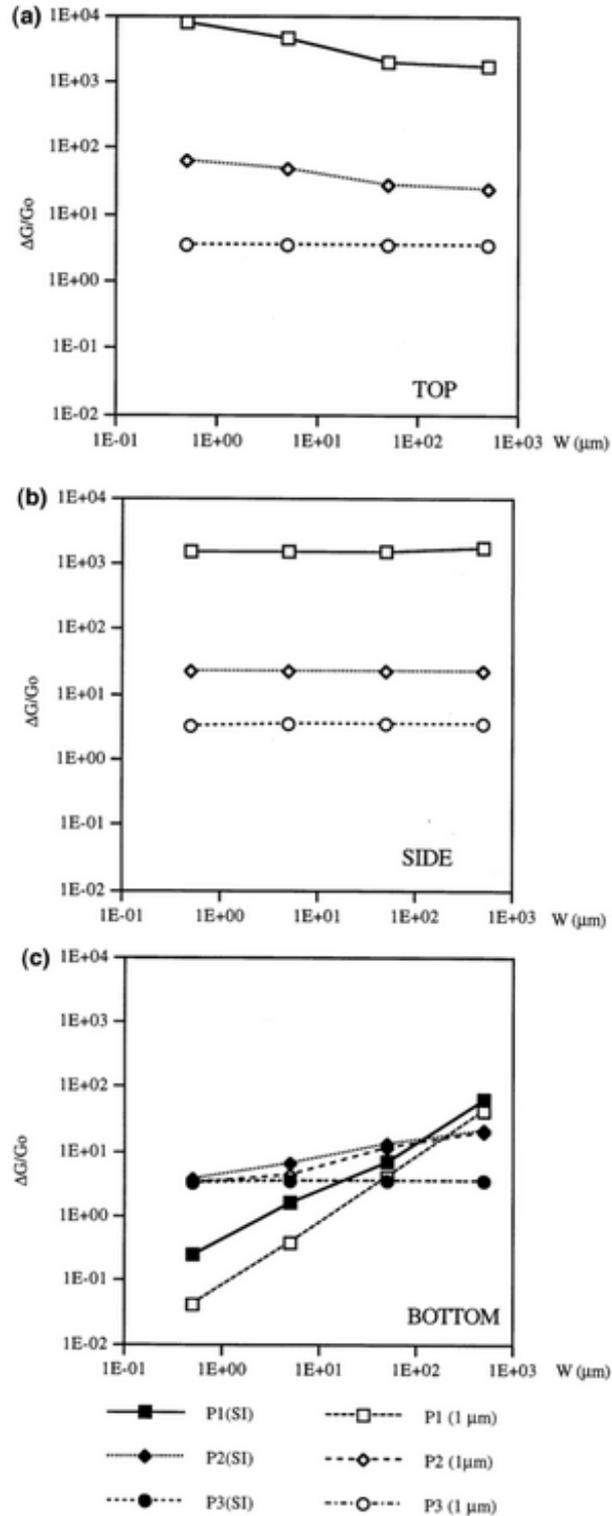


Figure 16 : Réponse du capteur à semi-conducteur en fonction du gap entre électrodes pour différentes activités catalytiques capteur/gaz (P1 : forte; P2 : moyenne; P3 : faible) avec un film actif de SnO₂ de 10 μm. P1(SI), P2(SI), P3(SI) : électrodes semi-infinies pour une activité catalytique forte, moyenne et faible pour les électrodes placées au-dessus (a), sur les côtés (b) et en dessous (c) [25].

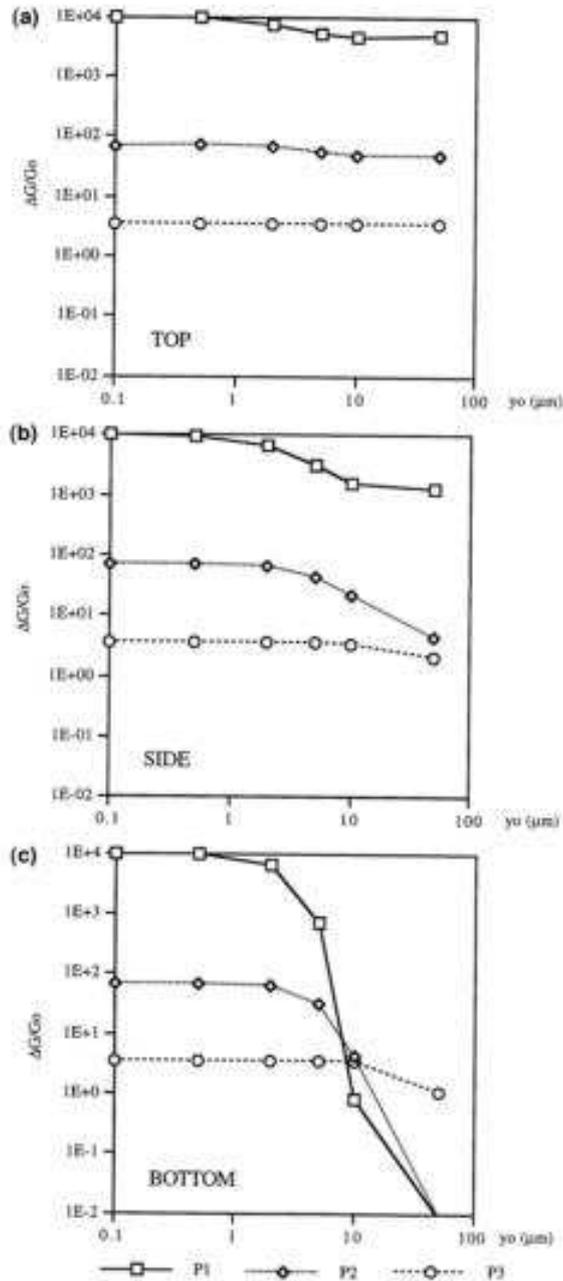


Figure 17 : Influence de l'épaisseur du film sensible sur la réponse du capteur pour différentes activités catalytiques capteur/gaz (P1 : forte; P2 : moyenne; P3 : faible) avec un gap fixe entre les électrodes de $5\mu\text{m}$ pour les électrodes placées au-dessus (a), sur les côtés (b) et en dessous (c) [25].

En résumé, la position, la géométrie et le matériau des électrodes jouent un rôle dans la réponse du capteur au gaz cible :

- La position des électrodes :
 - Sous la couche sensible : augmente la sélectivité mais diminue la sensibilité, l'épaisseur de l'oxyde ne doit pas dépasser la largeur du gap entre les

- électrodes pour une réponse optimale
 - Sur la couche sensible : augmente la sensibilité mais diminue la sélectivité
- La géométrie des électrodes :
 - Gap étroit : diminue la résistance, améliore la réponse au gaz cible
 - Gap large : augmente la résistance, diminue la réponse au gaz cible
 - le nombre et la largeur des doigts des électrodes ont une influence sur l'activité catalytique
- Le matériau des électrodes, bien choisi, il présentera :
 - Une conductivité électrique élevée
 - Une faible activité catalytique
 - Une bonne stabilité mécanique et chimique à haute température

3.4. Substrat

La nature et l'épaisseur du substrat jouent un rôle important dans la répartition de la chaleur au sein de la couche sensible. La chaleur doit être concentrée au niveau de la surface active du capteur en évitant les pertes thermiques, notamment dans le substrat. Le choix d'un substrat mince améliorera la diffusion de la chaleur et diminuera les pertes thermiques. L'alumine et le silicium sont utilisés généralement lors de la conception des capteurs de gaz.

Les caractéristiques thermiques et mécaniques (voir tableau 5) sont également à prendre en compte lors du choix du substrat parmi lesquelles :

- **la conductivité thermique** du matériau qui représente l'énergie (la quantité de chaleur) transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 Kelvin par mètre, elle s'exprime en $W.m^{-1}.K^{-1}$
- **le coefficient de dilatation thermique**. La dilatation thermique est un phénomène engendré par une variation de température. Le coefficient de dilatation thermique est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \Delta L / (L \cdot \Delta T) \quad (10)$$

avec :

α : le coefficient de dilatation thermique (K^{-1})

ΔL : la variation de longueur (mm)

L : longueur caractéristique (mm)

ΔT : la variation de température (K)

- **la diffusivité thermique** du matériau qui représente la capacité du matériau à transmettre un signal de température d'un point à un autre de ce matériau (unité : $m^2.s$), elle est liée à la conductivité thermique par la relation suivante :

$$\lambda = a.\rho.c \quad (11)$$

avec :

λ : la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

a : la diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$)

ρ : la masse volumique ($kg.m^{-3}$)

c : la capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

- **la capacité thermique** du matériau caractérise la capacité du matériau à stocker la chaleur (unité : $J.K^{-1}$)

Tableau 5 : Propriétés thermiques des matériaux utilisés comme substrat [17].

	Alumine (Al_2O_3)	Silicium (Si)	Dioxyde de Silicium (SiO_2)
Conductivité thermique (λ) $W.m^{-1}.K^{-1}$	25	131	1,46
Coefficient de dilatation thermique (α) K^{-1}	8.10^{-6}	$2,6.10^{-6}$	$0,7.10^{-6}$
Capacité thermique massique (C_p) $J.kg^{-1}.K^{-1}$	795,6	700	350
Masse volumique $kg.m^{-3}$	3,97	2,33	2,27

REFERENCES :

- [1] S.K. Pandey, K.H. Kim, K.T. Tang, A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide, *TrAc Trends Anal. Chem.* 32 (2012) 87.
- [2] P.T. Moseley, Materials selection for semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators B* 6 (1992) 149.
- [3] G. Heiland, Homogeneous semiconducting gas sensors, *Sens. Actuators 2* (1982) 343.
- [4] S.R. Morrison, Semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators 2* (1982) 329.
- [5] C. Hood, *Platinum Met. Rev.* 20 (1976) 48.
- [6] G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal Oxide Semi-Conductor gas sensors in environmental monitoring, *Sensors* 10 (2010) 5469
- [7] M. Debliquy , *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*, *Techniques de l'ingénieur* R2385 (2006).
- [8] G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor, *Sens. Actuators B* 80 (2001) 125.
- [9] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors : Sensitivity and influencing factors, *Sensors* 10 (2010) 2088.
- [10] M.E. Franke, T.J. Koplín, U. Simon, Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter., *Small* 2 (2006) 36.
- [11] S. R. Morrison, Selectivity in semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators* 12 (1987) 425.
- [12] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sens. Actuators B*, 3 (1991) 147.
- [13] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *J. Electroceramics*, 7 (2001) 143.
- [14] D. Briand et al., "Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors", *Sensors and Actuators*, B 68 (2000), pp. 223-233.
- [15] I. Gracia et al., "Results on the reliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, B77 (2001), pp. 409-415.
- [16] <http://www.microsens.ch/products/gas.htm>

- [17] www.goodfellow.com
- [18] Y.F. Sun, S.B. Liu, J.Y. Liu, Z. Jin, L.T. Kong, J.H. Liu, Metal Oxide Nanostructures and their gas sensing properties : a review, *Sensors* 12 (2012) 2610.
- [19] J.Courbat, D.Briand, N.F.dr Rooij , Reliability improvement of suspended platinum-based micro-heating elements, *Sens. Actuators A* 142 (2007) 284.
- [20] S.Semancik, R.E.Cavicchi, M.C.Wheeler, J.E.Tiffany, G.E.Poirier, R.M.Walton, J.S.Suehle, B.Panchapakesan, D.L.De Voe , Microhotplate platforms for chemical sensor research, *Sens. Actuators B* 77 (2001) 579.
- [21] D.Briand, F.Beaudoin, J.Courbat, N.F.De Rooij, R.Desplats, P.Perdu, Failure analysis of micro-heating elements suspended on thin membranes, *Microelectronics Reliability* 45 (2005) 1786. •
- [22] G.Velmathi, N.Ramshanker, S.Mohan , 2D simulations and electro-thermal analysis of micro-heater designs using COMSOL TM for gas sensor applications, Department of Instrumentation and Applied Physics, Indian Institute of Science, Bangalore (2012).
- [23] S.Capone, P.Siciliano, F.Quaranta, R.Rella, M.Epifani, L.Vasanelli, Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol-gel thin film, *Sens. Actuators B* 77 (2001) 503.
- [24] S.Rank, S.Hafner, N.Barsan, U.Weimar , The impact of the nature of the electrode material on SnO₂ thick film sensor performance : influence on oxygen adsorption, *Eurosensors XXVI*, (2012).
- [25] X. Vilanova a, E. Llobet, J. Brezmes, J. Calderer, X. Correig , Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response, *Sens. Actuators B* 48 (1998) 425.
- [26] J.W. Gardner , Intelligent gas sensing using an integrated sensor pair, *Sens. Actuators B* 26-27 (1995) 261.

CHAPITRE V

Utilisation du tungstène et du trioxyde
de tungstène dans les capteurs de gaz

Table des matières

1. Introduction	167
2. Fabrication des capteurs	169
2.1. L'élément chauffant	169
2.1.1. Géométries étudiées	169
2.1.2. Elaboration des éléments chauffants	173
2.1.3. Caractérisation électrique des éléments chauffants.....	174
2.2. Elément sensible	176
2.3. Assemblage des capteurs	177
3. Etude des capteurs à base de tungstène	179
3.1. Modèle de conduction.....	179
3.2. Caractérisations sous air	183
3.3. Caractérisations sous H ₂ S	186
3.3.1. Dispositif expérimental	186
3.3.2. Propriétés de détection d'H ₂ S	188
3.3.2.1. Température de fonctionnement.....	188
3.3.2.2. Réponses dynamiques des capteurs	190
3.3.2.3. Comparaison à la littérature.....	194
3.4. Caractérisations sous d'autres gaz	195
3.4.1. Détection du monoxyde de carbone	196
3.4.2. Détection du dioxyde d'azote.....	197
3.4.3. Détection de l'ammoniac	199
4. Conclusion.....	201
REFERENCES :	203

1. Introduction

Dans le cadre d'une production à faible coût de capteurs de gaz semi-conducteurs, nous avons étudié la possibilité de remplacer le platine par le tungstène pour la couche métallique de l'élément chauffant. Ses bonnes propriétés thermiques et électriques ainsi que son faible coût font du tungstène un choix pertinent dans la conception d'élément chauffant de capteurs de gaz pour des températures de fonctionnement inférieures à 500 °C. Nous avons également choisi de remplacer l'or, couramment utilisé dans la fabrication des électrodes permettant de mesurer la résistance électrique du film d'oxyde métallique, par le tungstène. Le tableau 1 liste les propriétés thermiques et électriques ainsi que le cours du platine, de l'or et du tungstène relevé en juillet 2018 [1,2].

Tableau 1 : Cours, propriétés thermiques et électriques du platine, de l'or et du tungstène.

	Platine (Pt)	Or (Au)	Tungstène (W)
Cours (\$/oz) (juillet 2019)	833	1414,82	0,87
Point de fusion (°C)	1768	1064	3420
Conductivité thermique (W m⁻¹ K⁻¹)	71,60	318	174
Coefficient de dilatation thermique TEC (K⁻¹)	9.10 ⁻⁶	14,1.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁶
Résistivité électrique (μΩ.cm)	11	2,2	5,4

Les oxydes métalliques, tels que le dioxyde d'étain SnO₂, l'oxyde de zinc ZnO, le dioxyde de titane TiO₂ et le trioxyde de tungstène WO₃, sont couramment utilisés dans la fabrication des capteurs de gaz semi-conducteurs [3,4]. Le trioxyde de tungstène est un matériau intéressant pour les applications de détection de gaz. En effet, il a été prouvé que le WO₃ est très sensible à la présence de différents gaz comme le dioxyde de soufre H₂S ou les oxydes d'azote NO_x [5,6]. Cependant, il n'existe, à ce jour, aucun capteur dont à la fois l'élément sensible, l'élément chauffant et les électrodes sont à base de tungstène. Etant donné les avantages de ce métal par rapport au platine et à l'or couramment utilisés, il est apparu judicieux d'explorer la voie d'un capteur de gaz « tout tungstène ». La

microstructure, les propriétés électriques et la stœchiométrie en oxygène du film d'oxyde de tungstène ont une grande influence sur les caractéristiques du capteur et sont variables selon les conditions de dépôt et la température de recuit. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour le dépôt de films de WO_3 , tels que l'évaporation thermique [7], le sol-gel [8], l'électrodéposition [9] ou la pulvérisation radiofréquence [10,11]. Les films obtenus par pulvérisation RF réactive à partir d'une cible métallique présentent généralement une bonne stœchiométrie en oxygène [10]. En revanche, les films déposés par pulvérisation RF non-réactive à partir d'une cible d'oxyde et avec une faible pression d'argon sont souvent déficitaires en oxygène [12,13]. Ce phénomène peut être dû à la différence de masse entre le tungstène et l'oxygène. En effet, le tungstène étant dix fois plus lourd que l'oxygène, il traverse plus facilement l'atmosphère gazeuse pendant le dépôt. La présence de lacunes d'oxygène dans le matériau a une influence sur sa résistivité et sur le processus de détection de gaz [14].

Du tungstène « made in France » : La France a été le troisième producteur mondial de tungstène jusqu'en 1986, avec une production de 24 700 tonnes de WO_3 entre 1886 et 1986. Cette production s'est arrêtée pour des raisons économiques avec l'exploitation massive des mines chinoises et par conséquent, l'effondrement du cours du tungstène. Aujourd'hui, plus de 80 % de la production mondiale de tungstène est chinoise.

Une dizaine de gîtes à tungstène sont connus sur le territoire métropolitain, et sont localisés dans les régions de socle ancien comme le Massif Armoricain, le Massif Central, les Pyrénées et le Massif des Maures. Les ressources et réserves connues et estimées sur ces gisements s'élèvent à près de 81 000 tonnes de WO_3 .

Les sociétés Variscan Mines et Imerys Ceramics ont obtenu de l'Etat plusieurs permis d'exploration pour étudier la possibilité d'exploiter des mines de tungstène parmi lesquelles celles de Loc-Envel, dans les côtes d'Armor et celle de Beauvoir dans le Puy-de-Dôme. Si les filons de scheelite, le minerai de tungstène présent dans le sol français, s'avèrent rentables, les sociétés devront encore demander un permis d'exploitation. Ce sont des projets qui suscitent d'un côté l'espoir d'une relance économique dans ces régions et de l'autre la crainte pour l'environnement [15,16,17].

Dans notre étude, deux types de capteurs à base de tungstène et de trioxyde de tungstène ont été fabriqués en utilisant des boîtiers commerciaux de la marque FIGARO afin de tester

leurs performances de détection de gaz toxiques et plus précisément du sulfure de dihydrogène (H₂S). De par sa toxicité et son inflammabilité, l'hydrogène sulfuré présente un risque majeur réel dans le milieu industriel et tout particulièrement dans l'industrie pétrochimique et pétrolière. A faible concentration, inférieure à 50 ppm, la présence d'H₂S peut entraîner des irritations oculaires et respiratoires. Au-delà de 50 ppm, des troubles graves des voies respiratoires et du système nerveux surviennent pouvant conduire à la mort lorsque les concentrations dépassent 500 ppm.

Les tests sous gaz ont été réalisés dans les locaux de la société SIMTRONICS SAS (3M Gas & Flame Detection) située à Aubagne près de Marseille en France. Cette société, créée en 1948, conçoit et réalise des systèmes de détection de gaz et de flammes destinés aux sites industriels tels que les raffineries, les plateformes de forage et les sites chimiques. Au travers des échanges avec les ingénieurs du service recherche et développement de la société, nous avons pris connaissance des besoins et demandes du marché ainsi que des contraintes liées à la production.

2. Fabrication des capteurs

2.1. L'élément chauffant

2.1.1. Géométries étudiées

La géométrie de l'élément chauffant influence la répartition de la température ainsi que la puissance consommée. La figure 1 montre les trois géométries d'élément chauffant étudiées. Le but de cette étude est de déterminer la géométrie qui propose le meilleur compromis entre puissance consommée et répartition de la chaleur. La puissance électrique consommée est proportionnelle à la résistance suivant l'équation (1) :

$$P = R \cdot I^2 \quad (1)$$

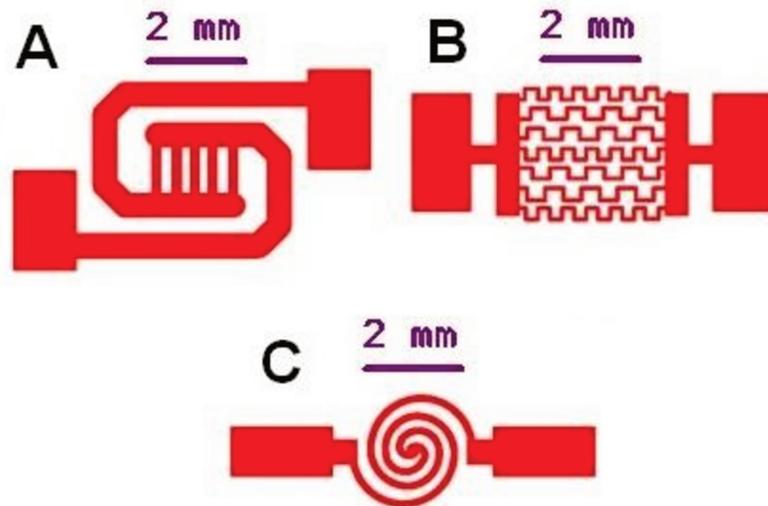


Figure 1 : Géométries d'élément chauffant étudiées.

La structure de la figure 1.A est une spirale dont l'épaisseur de la piste est de $500\ \mu\text{m}$ comprenant en son centre cinq lignes de $200\ \mu\text{m}$ de largeur disposées en parallèle. Les dimensions totales de cette structure sont $7\ \text{mm} \times 4\ \text{mm}$. Nous avons supposé que la présence des pistes parallèles pouvait permettre d'éviter un point chaud au centre de la structure. La figure 2 représente le schéma électrique équivalent de cette géométrie d'élément chauffant.

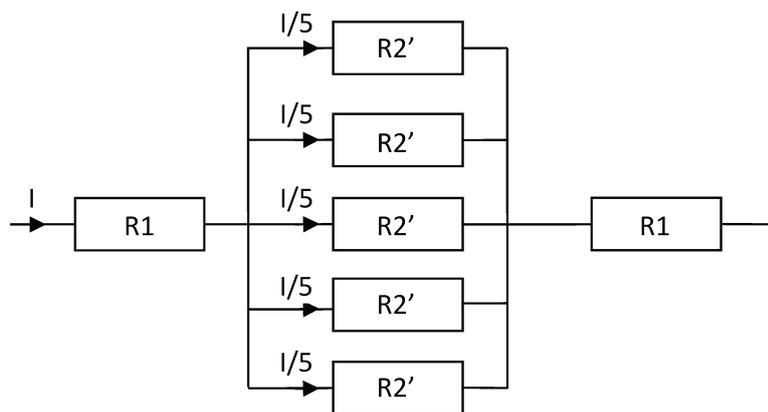


Figure 2 : Schéma électrique équivalent de la structure de la figure 1.A

$R1$ et $R2'$ représentent respectivement la résistance de la branche principale de la spirale et celle de chacune des lignes en parallèle. Le dimensionnement des lignes permet de calculer la valeur de la résistance électrique de la structure qui peut être définie par l'équation :

$$R = \rho \frac{L}{e \cdot l} \quad (2)$$

avec :

ρ : la résistivité du matériau ($\Omega \cdot m$)

L : la longueur de la ligne (m)

e : l'épaisseur du matériau (m)

l : la largeur de la ligne (m)

Le rapport $\frac{\rho}{e}$ étant constant, la résistance R peut s'écrire :

$$R = k \frac{L}{l} \quad (3)$$

Avec : $k = \frac{\rho}{e}$

Le rapport $\frac{L}{l}$ vaut 14 pour la résistance $R1$ et 5 pour la résistance $R2'$. Notons $R2$ la résistance équivalente des cinq résistances $R2'$ en parallèle. On obtient donc :

$$R1 = 14 k$$

$$R2 = 5 k$$

Nous pouvons en déduire que la puissance consommée dépend essentiellement des résistances périphériques.

Concernant la structure de la figure 1.B, nous nous sommes inspirés des travaux de Woo-Jin Hwang et al. [18] qui ont élaboré une géométrie d'élément chauffant améliorant l'uniformité de la dissipation de la chaleur tout en limitant les pertes thermiques (figure 3). La figure 4 montre la géométrie de la structure inspirée de l'étude de W.J. Hwang et al.

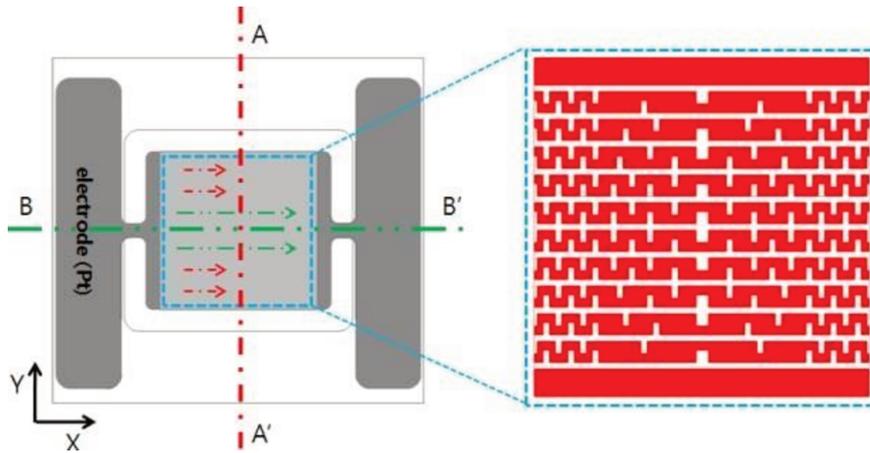


Figure 3 : Structure d'élément chauffant développée par Woo-Jin Hwang et al. [18].

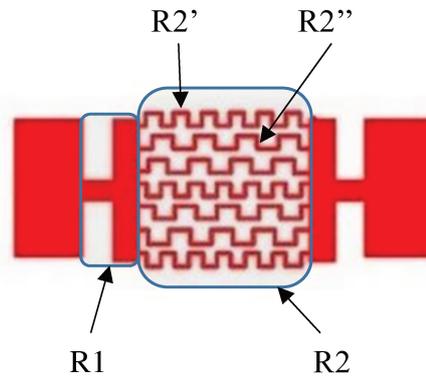


Figure 4 : Représentation des résistances des pistes constituant la structure B.

Tout comme pour la structure A, il s'agit d'une association de résistances en série et en parallèle. La résistance $R1$ est la somme de deux résistances en série de dimensions $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ pour la première et $500 \mu\text{m} \times 2,6 \text{ mm}$ pour la seconde (longueur \times largeur). La résistance $R2$ représente l'ensemble des résistances $R2'$ et $R2''$ en parallèle. Les dimensions des résistances $R2'$ et $R2''$ sont respectivement $6,5 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m}$ et $4,8 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m}$. Si on reprend l'expression (2), on obtient :

$$R1 = 1,4 \text{ k}$$

$$R2 = 7,7 \text{ k}$$

La puissance électrique est donc plus faible aux extrémités de la structure où se situent les résistances $R1$ et plus élevée au centre avec le réseau de résistances en parallèle représenté par $R2$. Cette géométrie peut par conséquent limiter les pertes thermiques aux extrémités tout en concentrant la chaleur au niveau de $R2$.

La figure 1.C représente une géométrie en double spirale. Le diamètre de la structure est 2,2 mm, la largeur de la piste est 150 μm . L'espace interligne est compris entre 100 et 200 μm .

La géométrie en double spirale minimise la puissance consommée tout en répartissant de façon homogène la chaleur dans l'aire active comme nous avons pu le constater dans le paragraphe 3.2.3 du chapitre IV. C'est une forme basique fréquemment utilisée dans les études sur les plateformes chauffantes. Afin d'éviter les points chauds au niveau des angles droits, P. Yoboue a développé, dans le cadre de sa thèse [19], une structure en double spirale arrondie dont nous nous sommes inspirés.

2.1.2. Elaboration des éléments chauffants

Les géométries ont été dessinées à l'aide du logiciel de CAO Altium Designer 10. Les masques de structures ont ensuite été obtenus par un procédé de photolithographie sur des films souples de polyester traités aux halogénures d'argent à partir du photo-traceur MIVA 2864. Chaque masque contient plusieurs structures identiques afin d'élaborer plusieurs éléments chauffants en une seule étape.

Dans le chapitre III paragraphe 1, nous avons montré que les films de tungstène déposés par pulvérisation cathodique DC sur substrat de silicium présentaient de meilleures propriétés électriques et thermiques que ceux déposés sur alumine. Nous avons aussi démontré qu'un procédé de dépôt avec une couche d'interface, permettait une bonne adhésion du film métallique sur le silicium. La conductivité thermique du matériau du substrat est un paramètre à prendre en considération dans l'élaboration d'un élément chauffant, or, le silicium présente une meilleure conductivité thermique (131 W.m.K^{-1}) que l'alumine (25 W.m.K^{-1}).

Nous avons donc élaboré des résistances chauffantes de tungstène sur substrat de SiO_2/Si en utilisant les mêmes procédés de lithographie et de dépôt décrits au chapitre III paragraphe 1.2.1.

Pour la lithographie, nous avons utilisé les résines LOR 30B (résine de Lift-Off) et S1818 (résine photosensible). L'épaisseur de la couche de LOR 30B est de 1,5 μm en prévision d'un dépôt métallique de 1 μm maximum. Le temps d'exposition de l'aligneur de masques

MJB3 a été fixé à 13 secondes.

Concernant le dépôt métallique, les films de tungstène ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron à une pression d'argon de 0,1 Pa et une puissance de 15 Watts pour la couche d'interface puis 80 Watts pour le reste du dépôt.

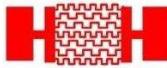
Après une étape de Lift-Off consistant à ôter la résine résiduelle pour ne laisser que la structure métallique sur le substrat, chaque motif a été découpé à l'aide d'une pointe en diamant. Les dimensions des éléments chauffants obtenus sont 8 x 4 mm.

2.1.3. Caractérisation électrique des éléments chauffants

Afin de mesurer la puissance électrique nécessaire à la résistance chauffante pour atteindre des températures définies inférieures à 500 °C, une sonde de température au platine Pt100 a été collée au dos de l'élément à l'aide d'une encre d'argent. Un ohmmètre Agilent 34405A connecté à cette sonde nous a permis de mesurer sa résistance électrique et de déterminer la température correspondante. La résistance chauffante a été raccordée à une alimentation Agilent E3646A par l'intermédiaire de fils d'argent collés sur les plots de contact de la structure avec de l'encre d'argent.

Le tableau II liste les valeurs de la résistance électrique des éléments chauffants mesurées à température ambiante ainsi que les puissances électriques nécessaires pour atteindre les températures de 350 et 400 °C.

Tableau 2 : Valeurs de la résistance électrique des éléments chauffants mesurée à température ambiante et des puissances électriques nécessaires pour atteindre 350 et 400 °C.

Géométrie des éléments chauffants	Résistance électrique (Ω) à 20 °C	Puissance électrique (W) pour 350 °C	Puissance électrique (W) pour 400 °C
 A	20 ± 2	$3 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
 B	10 ± 2	$2,2 \pm 0,1$	$3 \pm 0,1$
 C	45 ± 2	$1,6 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$

On note que l'élément chauffant en spirale arrondie consomme moins de puissance électrique que les deux autres structures. Dans l'optique de fabriquer des capteurs de gaz rentables, nous avons choisi cette configuration comme structure d'élément chauffant pour la suite des mesures. La figure 5 représente la courbe de la puissance électrique consommée en fonction de la température de fonctionnement de l'élément chauffant avec une structure en double spirale.

Il est à noter que plusieurs cycles de montée en température ont été effectués afin de valider la répétabilité des mesures. Un test de durabilité de 120 heures à 400 °C a montré une diminution de la température de 6 % seulement.

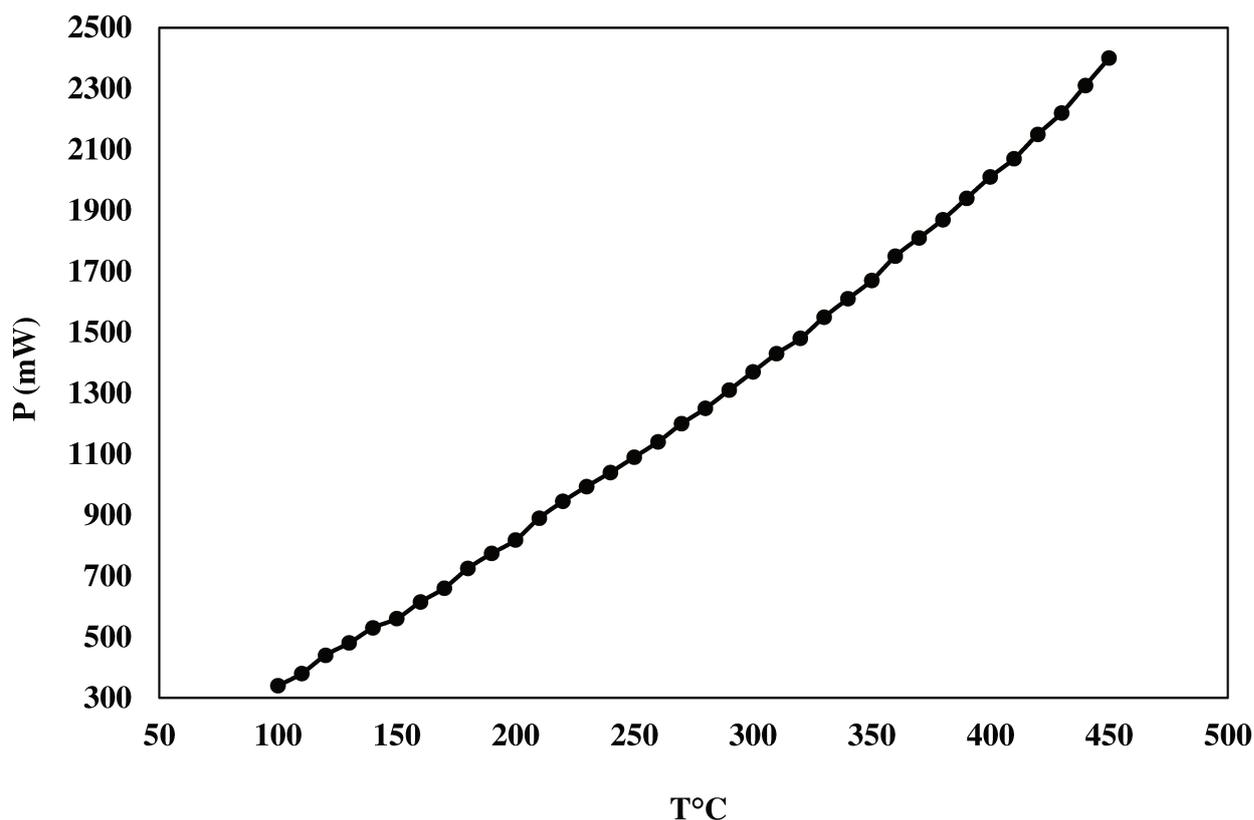


Figure 5 : Courbe de la puissance électrique consommée par l'élément chauffant en double spirale arrondie en fonction de la température de fonctionnement.

2.2. Élément sensible

Des films de WO_3 ont été déposés par pulvérisation radiofréquence sur des substrats de SiO_2/Si en utilisant les paramètres déterminés dans le chapitre III paragraphe 2.3.1 à savoir, la puissance RF est fixée à 100 W et la pression d'argon à 1 Pa. Les échantillons ont ensuite été recuits sous air pendant 6 heures à deux températures différentes : une série à 400 °C et une série à 500 °C.

Afin de pouvoir mesurer les variations de la résistance électrique de l'oxyde, des électrodes inter-digitées en tungstène ont été déposées sur la couche de WO_3 . Pour la lithographie, nous avons utilisé les résines LOR 7B (résine de Lift-Off) et S1818 (résine photosensible). L'épaisseur de la couche de LOR 7B est de 500 nm en prévision d'un dépôt métallique de 300 nm maximum. Le temps d'exposition de l'aligneur de masques MJB3 a été fixé à 13 secondes.

Un film mince de tungstène a ensuite été déposé par pulvérisation cathodique magnétron à

une pression d'argon de 0.1 Pa et une puissance de 15 Watts pour la couche d'interface puis 80 Watts pour le reste du dépôt.

Après l'étape de Lift-Off, chaque motif a été découpé à l'aide d'une pointe en diamant. Les dimensions des éléments sont 8 x 4 mm.

La figure 6 montre la géométrie et les dimensions des électrodes. Suivant notre étude bibliographique (chapitre IV paragraphe 2.3), nous avons opté pour des électrodes ayant une faible distance inter-digitée (100 μm) et un nombre de doigts limité à 5 par électrode. Elles sont situées sur la couche d'oxyde afin d'améliorer la sensibilité de nos capteurs.

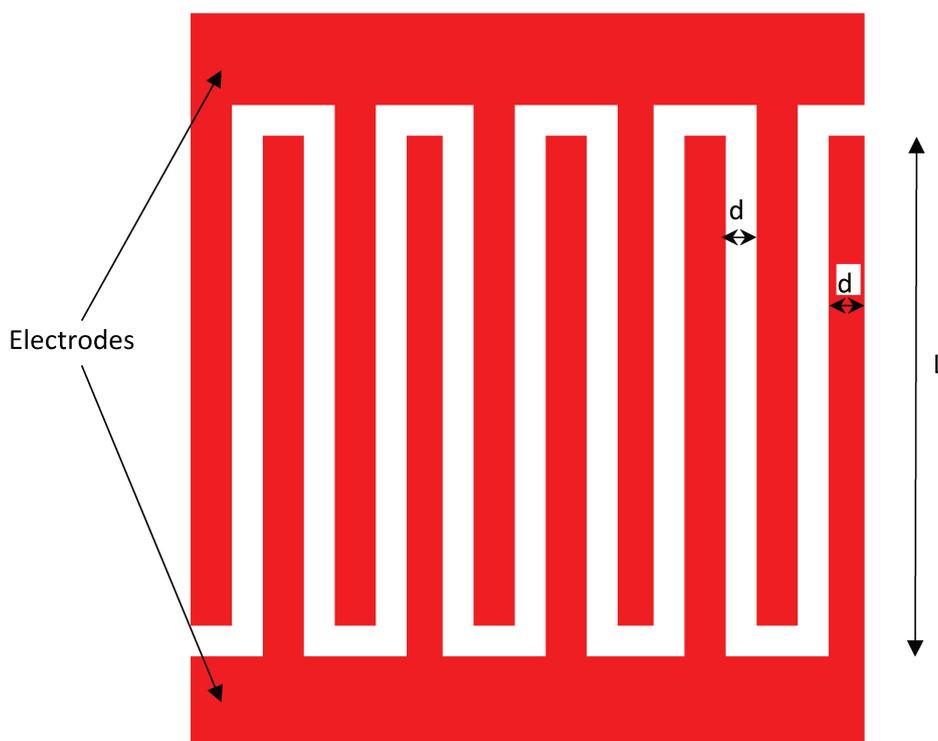


Figure 6 : Dimensions des électrodes inter-digitées. $L = 1,5 \text{ mm}$, $d = 100 \mu\text{m}$.

2.3. Assemblage des capteurs

Afin de déterminer les propriétés électriques et la sensibilité aux gaz, notamment l'hydrogène sulfuré, des capteurs complets ont été montés dans des boîtiers de la marque FIGARO. Chaque capteur se compose de deux éléments principaux :

- L'élément sensible constitué d'un film mince de WO_3 sur substrat de SiO_2/Si . Il est surmonté d'électrodes inter-digitées.
- L'élément chauffant composé d'un film de W sur substrat de SiO_2/Si .

Deux types de capteurs ont été conçus. Nous noterons capteur_400, les capteurs avec les films de WO_3 recuits à $400\text{ }^\circ\text{C}$ et capteur_500 ceux avec les films de WO_3 recuits à $500\text{ }^\circ\text{C}$. La figure 7 montre les détails de la structure de nos capteurs et la figure 8, le boîtier de capteur de gaz commercial dans lequel ont été assemblés les éléments du capteur. Le tableau III liste les caractéristiques physiques et électriques des capteurs complets : élément chauffant et élément sensible.

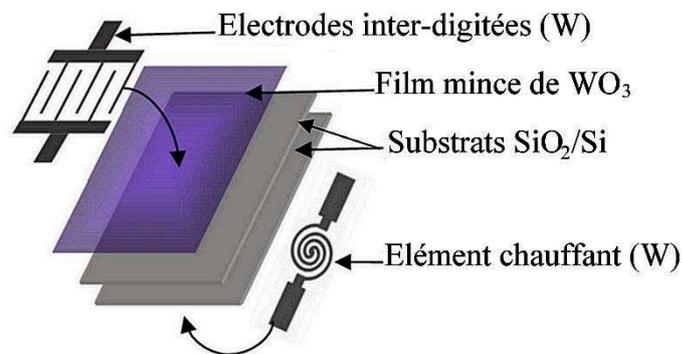


Figure 7 : Structure des capteurs de gaz.



Figure 8 : Boîtier d'un capteur de gaz commercial dans lequel sont assemblés les éléments du capteur.

Tableau 3 : Caractéristiques physiques et électriques des éléments composants les capteurs de gaz.

Dimensions des éléments	8 mm x 4 mm
Épaisseur du film de W de l'élément chauffant	565 nm ± 35
Épaisseur du film de W des électrodes	300 nm ± 10
Épaisseur du film de WO ₃	120 nm ± 10
Résistance électrique de l'élément chauffant (à 20 °C)	45 Ω ± 2
Résistance électrique des films de WO ₃ recuits à 400 et 500 °C (à 20 °C)	5 MΩ ± 1

3. Etude des capteurs à base de tungstène

Nous rappelons que les performances d'un capteur de gaz peuvent être évaluées à l'aide de différents paramètres tels que la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse, la réversibilité, le temps de recouvrement et la stabilité. Comme décrit dans le chapitre précédent, la conduction d'un capteur de gaz à base d'oxyde semi-conducteur repose sur l'existence de barrières de potentiel inter-grains. Nous proposons et développons ci-après un modèle de conduction qui sera utilisé pour simuler l'évolution de la réponse de nos capteurs.

3.1. Modèle de conduction

La capacité du film sensible à adsorber le gaz cible est un facteur déterminant pour la performance du capteur. Il est donc essentiel de pouvoir exprimer sa sensibilité en fonction de sa capacité d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont habituellement caractérisées par des isothermes d'adsorption. Plusieurs théories ont été développées pour expliquer les changements de la conductance due à l'adsorption des molécules de gaz dans les capteurs de gaz semi-conducteurs. Les oxydes semi-conducteurs sont composés de grains et de joints de grain. La différence des niveaux d'énergie dans ce type de structure peut être définie par un modèle de conduction basé sur la relation de la barrière de Schottky [20].

$$G = \frac{ATq}{k_B} \exp \left[\frac{-e\Delta\phi_s}{k_B T} \right] \quad (4)$$

Où A et k_B représentent respectivement les constantes de Richardson et Boltzmann, e la charge élémentaire, T la température et $\Delta\phi_s$ la hauteur de la barrière de Schottky.

La relation (4) montre que la conductance G dépend de la hauteur de la barrière et de la température. La relation de Schottky permet de relier la hauteur de la barrière de Schottky $\Delta\phi_s$ au taux de couverture de la surface θ [21,22] :

$$\Delta\phi_s = \frac{eN_s^2\theta^2}{2\varepsilon\varepsilon_0N_D} \quad (5)$$

Avec N_s , le nombre de sites en surface (par unité de surface), N_D , le nombre de donneurs ionisés (par unité de volume), ε et ε_0 , les permittivités électriques du semi-conducteur et du vide.

En combinant les équations (4) et (5), on obtient la relation entre la conductance G et le taux de couverture de la surface θ :

$$G = \frac{ATq}{k_B} \exp\left[\frac{e^2N_s^2\theta^2}{2\varepsilon\varepsilon_0k_BTN_D}\right] \quad (6)$$

Il existe différentes théories permettant de calculer le taux de couverture de la surface θ sur des capteurs semi-conducteurs. Les équations des isothermes d'adsorption les plus couramment utilisées sont celles de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller) [23,24,25,26]. Seules les isothermes de Langmuir et de Freundlich peuvent être appliquées dans notre cas, l'isotherme de BET étant utilisée dans les cas d'adsorption en multicouche.

Isotherme de Langmuir complétée par Wolkenstein :

$$\theta = \frac{kp}{1+kp} \quad (7)$$

Où

k : la constante d'adsorption qui augmente avec l'énergie de liaison d'adsorption et diminue avec la température,

p : la pression partielle de gaz,

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption est monocouche,
- l'énergie d'adsorption est la même pour chaque site, ce qui implique une surface homogène,
- chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule,
- aucune interaction ne survient entre les molécules adsorbées.

Isotherme de Freundlich :

$$\frac{x}{m} = kp^{1/\nu} \quad (8)$$

Où

x : la masse de gaz adsorbé,

m : la masse de l'adsorbant,

ν : le paramètre d'hétérogénéité de l'adsorbant. La valeur de ce paramètre est comprise entre 0 et 1.

Ce modèle est utilisable dans le cas d'une surface énergétiquement hétérogène et/ou constituée de plusieurs couches d'adsorption.

Isotherme de Langmuir-Freundlich :

$$\theta = \left(\frac{kp}{1+kp} \right)^\nu \quad (9)$$

Ce modèle s'inspire de celui de Langmuir en prenant en considération l'hétérogénéité de la surface des sites d'adsorption par le biais d'un paramètre supplémentaire ν .

Dans leur étude de la sensibilité au NO₂ des films minces de WO₃ obtenus par évaporation thermique, H.T. Sun et al [24] ont appliqué l'équation (9) de Langmuir-Freundlich. Pour $kp \ll 1$ on obtient la relation suivante :

$$\theta = k^\nu p^\nu \quad (10)$$

Selon la loi des gaz parfaits, il existe une relation entre la pression partielle de gaz et sa concentration, on a donc :

$$p = K'C \quad (11)$$

A température fixe, K' est une constante.

La relation (10) devient donc :

$$\theta = KC^\nu \quad (12)$$

avec $K = (kK')^\nu$ et C la concentration en gaz.

En combinant les équations (6) et (12), on obtient la relation entre la conductance électrique G et la concentration en gaz C :

$$G = \frac{ATq}{k_B} \exp[BC^a] \quad (13)$$

Où $B = \frac{e^2 N_s^2 K^2}{2\epsilon\epsilon_0 k_B T N_D}$ et $a = 2\nu$.

La sensibilité G/G_0 , avec G_0 la conductance électrique du capteur sous air i.e. lorsque $C = 0$, peut alors s'exprimer comme suit :

$$G/G_0 = \exp[BC^a] \quad (14)$$

Afin de déterminer les constantes B et a , nous avons pris le logarithme népérien de la sensibilité et avons obtenu :

$$\text{Ln} \left[\frac{G}{G_0} \right] = BC^a \quad (15)$$

Finalement, le logarithme décimal est utilisé pour obtenir un modèle de l'évolution de la sensibilité :

$$\text{Log} \left[\text{Ln} \left[\frac{G}{G_0} \right] \right] = \text{Log} B + a \text{Log} C \quad (16)$$

La relation (16) représente l'équation d'une droite avec a le coefficient directeur et $\text{Log } B$ l'ordonnée à l'origine. Elle sera utilisée pour simuler l'évolution de la sensibilité G/G_0 de nos capteurs sous une exposition au sulfure d'hydrogène.

3.2. Caractérisations sous air

Les propriétés électroniques d'oxydes métalliques sont modifiées par l'adsorption de gaz en surface. La sensibilité étant une propriété essentielle des capteurs de gaz, nous avons choisi de l'étudier par le biais de la conductance électrique de l'oxyde.

La conductance électrique des capteurs_400 et 500 a été mesurée en fonction de la température de fonctionnement allant de 25 à 400 °C à l'air ambiant. La montée en température s'est faite de manière progressive afin d'éviter tout problème lié à la dilatation thermique.

Nous avons constaté que la variation de la conductance est similaire pour les deux capteurs. Les figures 9 et 10 montrent la variation de la conductance électrique en mS du capteur_400 et du capteur_500 en fonction de l'inverse de la température en Kelvin.

On note que la conductance augmente avec la température de 25 à 250 °C mais chute brutalement vers 250 °C. Puis, au-delà de cette température, le capteur retrouve le comportement d'un semi-conducteur de type n avec l'augmentation de sa conductance. Puis, lorsque l'on refroidit l'élément sensible de 400 à 25 °C, sa conductance présente des valeurs environ dix fois plus faibles que celles mesurées lors du chauffage. Enfin, la conductance revient à sa valeur initiale après deux jours à température ambiante. La variation de la conductance électrique en fonction de la température présente donc un cycle d'hystérésis

Dans un premier temps, nous avons attribué la variation brutale de la conductance à 250 °C à une transition de phase monoclinique vers orthorhombique. D'après la littérature, la phase orthorhombique apparaît aux alentours de 320 °C dans le trioxyde de tungstène massif [27,28,29]. Or, dans notre cas, cette transition apparaîtrait vers 250 °C. Plusieurs cycles de chauffage/refroidissement ont été réalisés, les deux capteurs étudiés ont présenté le même comportement et des valeurs de conductance similaires. On peut donc en conclure

qu'il ne s'agit pas d'une transition de phase.

Le cycle d'hystérésis de la conductance a été observé pour différents oxydes métalliques [30]. D'après P.K. Clifford et D.T. Tuma [31], les mécanismes physiques responsables de l'hystérésis pour des capteurs à base de SnO₂ pourraient être :

- La diffusion de défauts natifs dans le réseau cristallin engendrés par les changements de température entraînant une dérive à long terme de la conductance
- la relaxation par chimisorption dissociative ou ionosorption d'ions oxygène du potentiel de la barrière inter-granulaire présente d'importants temps de décroissance caractéristiques contribuant à un comportement d'hystérésis dans la conductance du capteur au moment de la variation de la température.

Ici nous n'avons pas de mécanisme à long terme, il ne s'agit donc pas de diffusion de défauts dans le réseau cristallin de notre oxyde. Un autre mécanisme a été proposé par J.F. McAleer et P.T. Moseley [32]. Il s'agit de l'effet de l'humidité de l'air ambiant : l'élimination de cette humidité au-delà de 220 °C entraîne une forte variation de la résistance de leur échantillon de dioxyde d'étain.

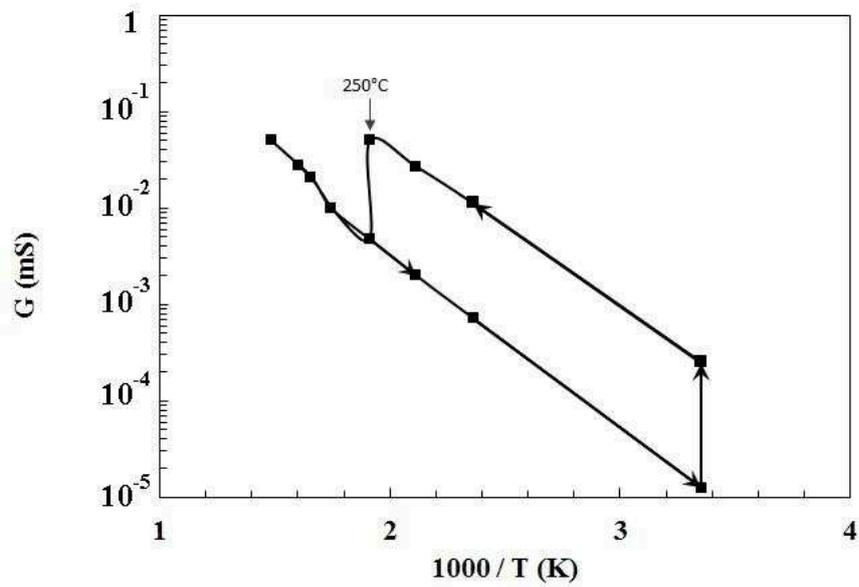


Figure 9 : Evolution de la conductance électrique du capteur_400 en fonction de l'inverse de la température sous air.

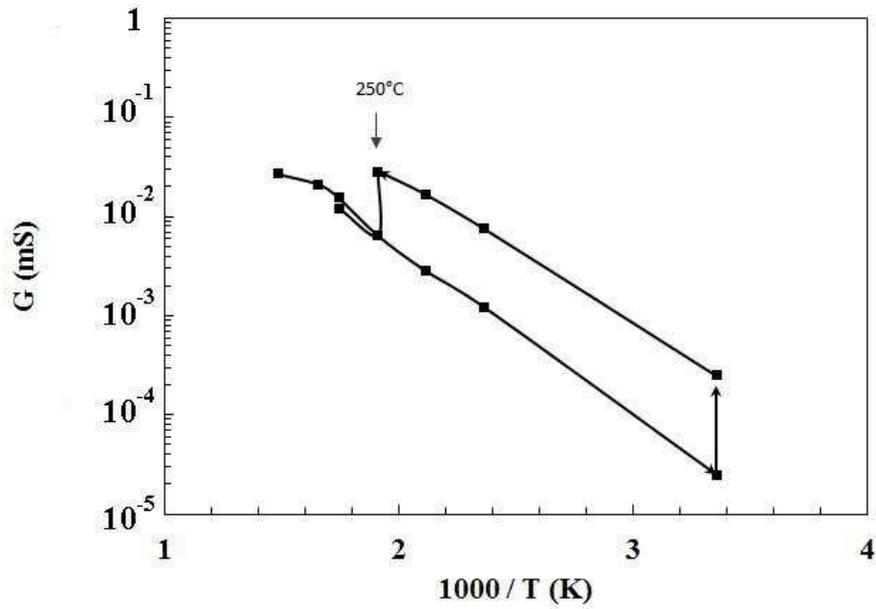


Figure 10 : Evolution de la conductance électrique du capteur_500 en fonction de l'inverse de la température sous air.

3.3. Caractérisations sous H₂S

3.3.1. Dispositif expérimental

Nous avons effectué nos tests sous gaz au sein de la société SIMTRONICS. Grâce à leurs système et logiciel dédiés à la détection de gaz, nous avons pu mesurer la réponse de nos capteurs à l'hydrogène sulfuré. La figure 11 détaille le protocole de mesure sous gaz. Chaque test commence par une séquence de deux heures sous air sec, temps nécessaire à la stabilisation de la réponse du capteur à haute température. Un système de jauges graduées permet d'obtenir la concentration voulue de gaz dilué dans l'air sec.

Afin d'adapter nos capteurs au système existant, nous avons développé et fabriqué une carte d'interface. Ce circuit électronique, représenté dans la figure 12, comporte un pont de Wheatstone utilisé pour mesurer les variations de la résistance électrique de l'oxyde et un capteur de température et d'hygrométrie de type SHT15. Le capteur, connecté à la carte d'interface, est inséré dans le nez du système de détection muni d'un filtre poreux en métal fritté.

Les données comprenant les valeurs des tensions V+ et V- ainsi que l'hygrométrie, sont transmises au microprocesseur du système DG-TT7 puis à l'ordinateur par communication infra-rouge afin d'être traitées par le logiciel Telecapteur. Le taux d'humidité mesuré par le capteur SHT15 affichait des valeurs inférieures à 10% pendant les tests.

L'élément chauffant du capteur est, quant à lui, connecté à une alimentation de laboratoire extérieure afin de pouvoir faire varier la puissance et donc la température de fonctionnement.

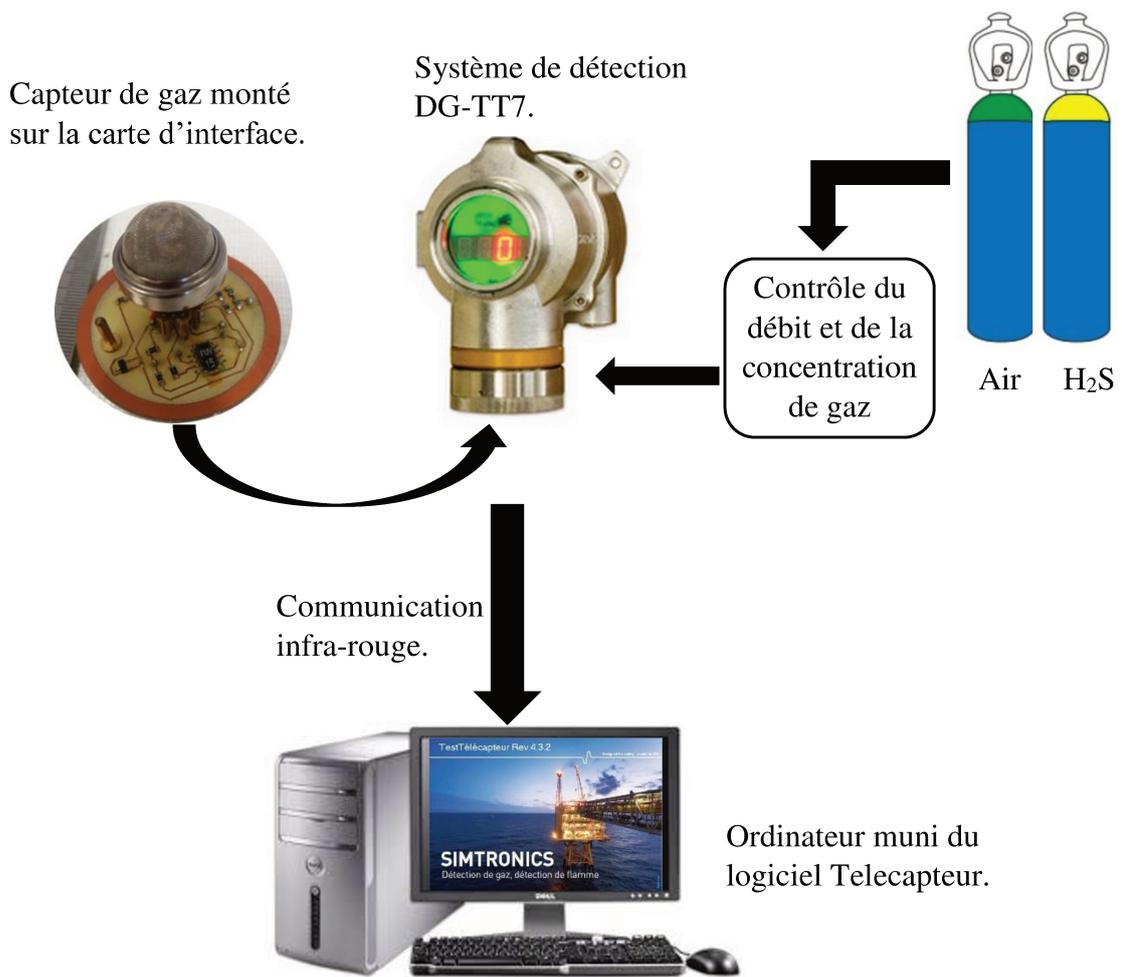


Figure 11 : Schéma de l'installation des mesures sous gaz.

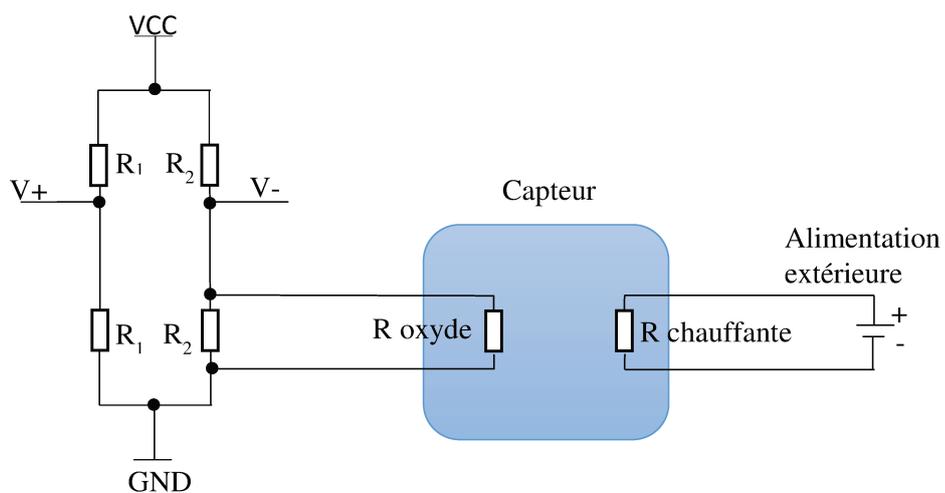


Figure 12 : Schéma électrique du pont de Wheatstone connecté au capteur.

3.3.2. Propriétés de détection d'H₂S

3.3.2.1. Température de fonctionnement

La sensibilité des capteurs de gaz à oxyde semi-conducteur dépend fortement de la température de fonctionnement. Dans l'optique de déterminer la température de fonctionnement optimum pour la détection de l'hydrogène sulfuré, nous avons dans un premier temps exposé nos capteurs à 100 ppm d'H₂S dans une gamme de températures allant de 330 à 450 °C. Nous avons choisi cette gamme de températures pour plusieurs raisons : (i) nous avons observé dans des tests précédents, que nos capteurs ne présentent aucune réponse significative lorsqu'ils sont exposés à 100 ppm d'H₂S à des températures de fonctionnement inférieures à 250 °C ; (ii) nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que nos capteurs présentent une zone d'instabilité entre 250 et 330 °C ; (iii) enfin, nos éléments chauffants en tungstène possèdent une température maximale de fonctionnement de 500 °C, au-delà de cette température la couche de tungstène s'oxyde entraînant une augmentation de la résistance électrique et de ce fait, faussant les données en température.

Le trioxyde de tungstène étant un semi-conducteur de type n, sa conductance augmente en présence d'un gaz réducteur tel que l'H₂S. Par conséquent, la sensibilité définie par le rapport G/G_0 , avec G_0 et G la conductance sous air et sous gaz respectivement, doit être supérieure ou égale à un. La figure 13 montre l'évolution de la sensibilité du capteur_400 et du capteur_500 soumis à 100 ppm d'H₂S en fonction de la température de fonctionnement. On note un pic de sensibilité à 350 °C pour le capteur_400 et à 400 °C pour le capteur_500. Le capteur_400 présente une sensibilité plus élevée que le capteur_500 sur toute la gamme de température étudiée. La valeur maximale de sensibilité du capteur_400 est de 6,6 alors qu'elle n'est que de 2,4 pour le capteur_500. Les valeurs plus élevées de la sensibilité du capteur_400 peuvent être expliquées par la présence de très petits grains dans le film de WO₃, comme nous avons pu le constater dans l'analyse des images AFM du chapitre III paragraphe 2.3.3 (figures 14 et 15). En effet, plusieurs études ont démontré que la présence de petits grains améliore la sensibilité du film d'oxyde [33,34].

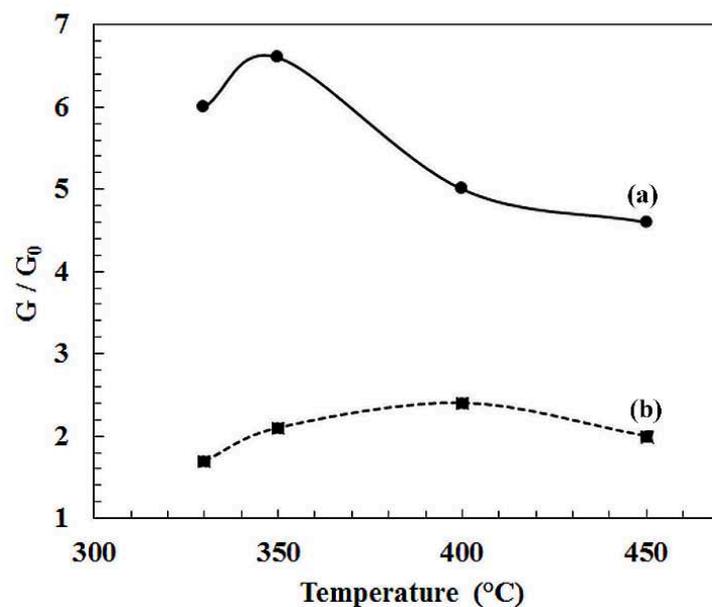


Figure 13 : Sensibilité du capteur_400 (a) et du capteur_500 (b) à 100 ppm d'H₂S en fonction de la température de fonctionnement.

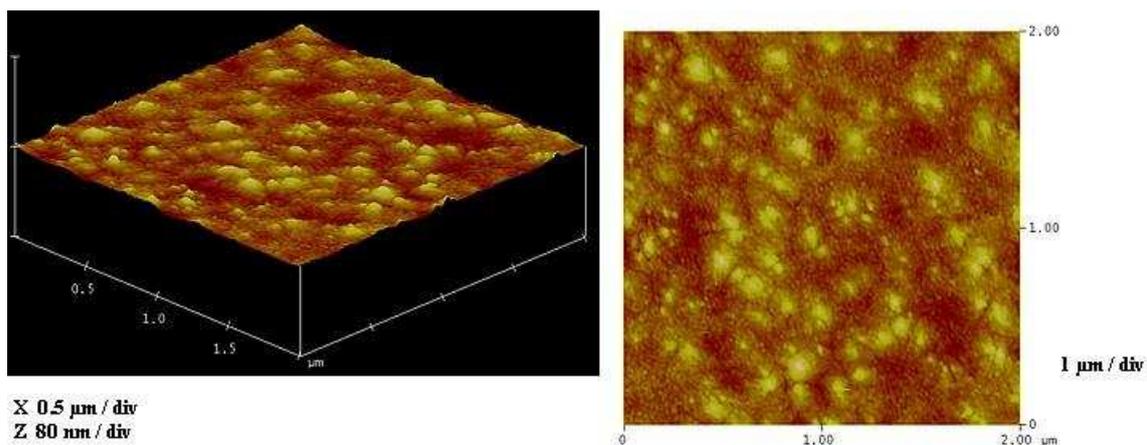


Figure 14 : Images AFM de l'échantillon de WO₃ recuit à 400 °C.

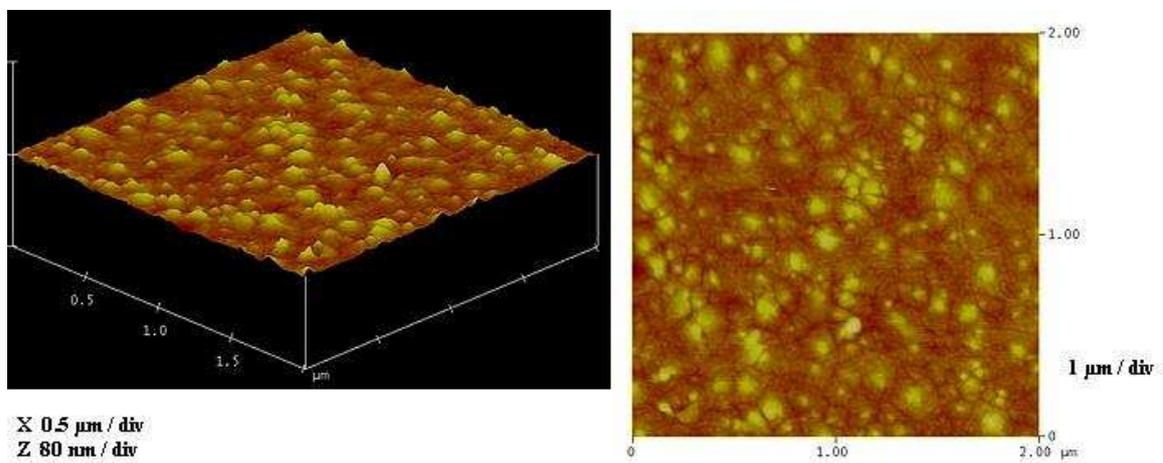


Figure 15 : Images AFM de l'échantillon de WO₃ recuit à 500 °C.

3.3.2.2. Réponses dynamiques des capteurs

Les figures 16 et 17 montrent la réponse des deux capteurs sous H₂S, de 20 à 100 ppm, à 350 °C. Le capteur_400, plus sensible que le capteur_500, montre également une meilleure réversibilité. L'écart de valeur de la résistance électrique sous air, avant et après les mesures sous gaz, est environ de 8 % pour le capteur_400 et 17 % pour le capteur_500.

Dans la figure 18, les points représentent les valeurs expérimentales de la sensibilité du capteur_400 et du capteur_500 en fonction de la concentration en H₂S à une température de fonctionnement de 350 °C et les droites représentent la simulation du modèle de conduction représenté par l'équation (16) du paragraphe 3.1. Pour les deux capteurs, nous obtenons une droite dont la valeur du coefficient directeur a est de 0,4 pour le capteur_400, et 0,9 pour le capteur_500.

Comme mentionné plus haut au paragraphe 3.1., $a = 2\nu$, ν étant le paramètre d'hétérogénéité de l'adsorbant, ν vaut donc 0,2 pour le capteur_400 et 0,45 pour le capteur_500. Ces valeurs de ν , inférieures à 1 et l'allure des courbes prouvent la validité du modèle de la barrière de Schottky associé à l'isotherme de Langmuir-Freundlich pour définir le mécanisme d'adsorption de nos films minces de WO₃. La linéarité des courbes de la sensibilité de la figure 18 indique également que l'adsorption est homogène sur la surface des films.

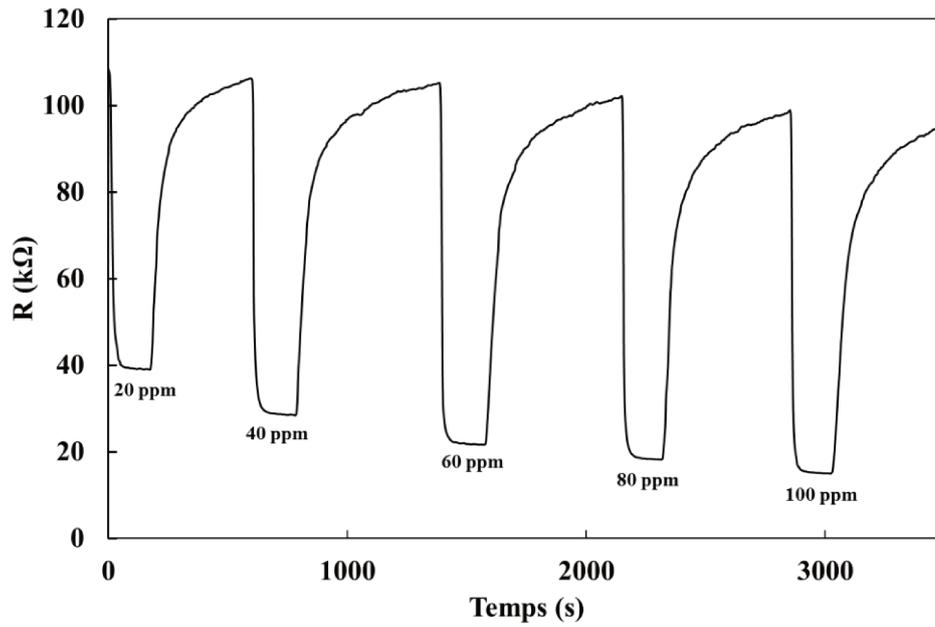


Figure 16 : Réponse du capteur_400 à différentes concentrations d'H₂S.

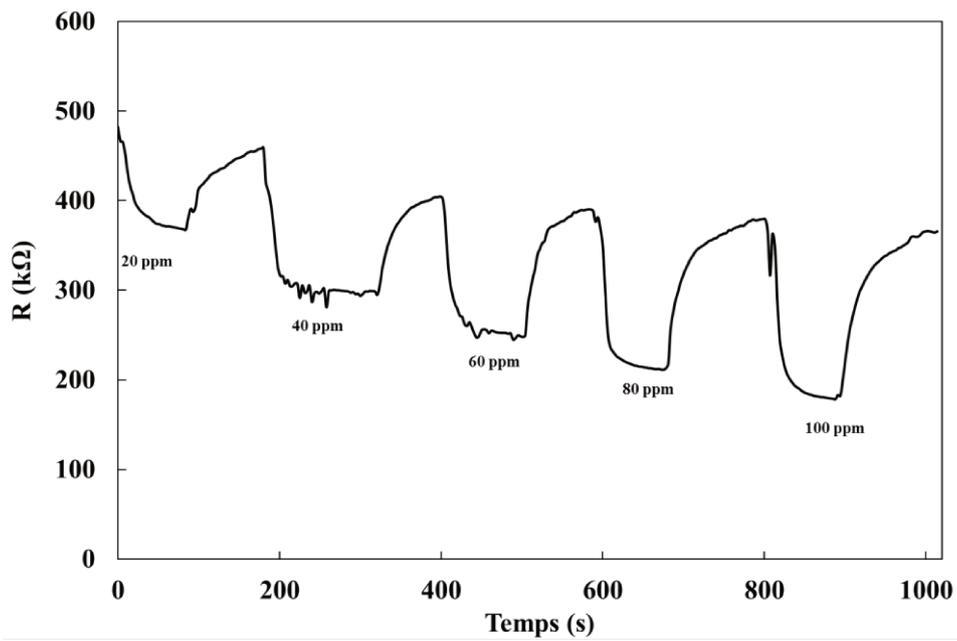


Figure 17 : Réponse du capteur_500 à différentes concentrations d'H₂S.

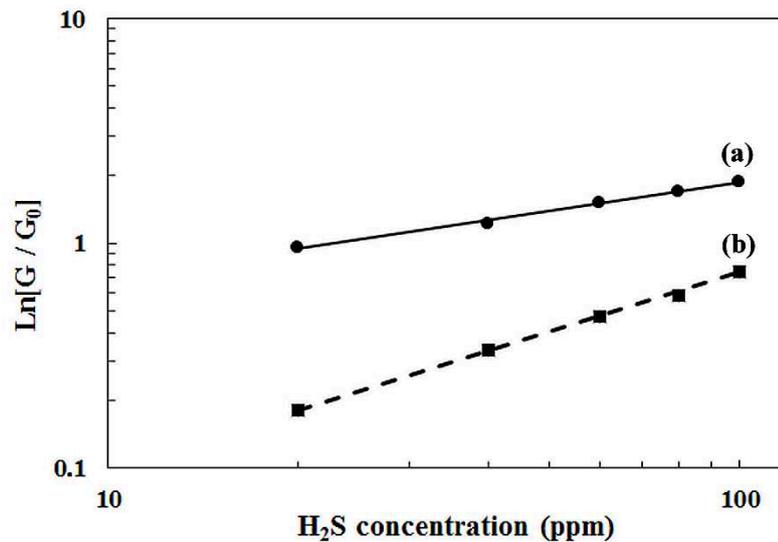


Figure 18 : Sensibilité du capteur_400 (a) et du capteur_500 (b) en fonction de la concentration en H₂S à 350 °C (tracé log-log). Les points représentent les valeurs expérimentales et les droites de simulation à partir du modèle de conduction de l'équation (15).

Le temps de réponse d'un capteur caractérise le temps nécessaire à la stabilisation du signal de sortie lors de la modification de la concentration initiale de gaz. Le temps de réponse est défini par le temps nécessaire pour atteindre 90 % de variation entre le signal relatif à la concentration initiale et celui relatif à la nouvelle concentration. Le temps de recouvrement, également défini pour un pourcentage égal à celui du temps de réponse, soit 90 %, correspond au retour à la concentration initiale.

Les temps de réponse et de recouvrement de chaque capteur ont été calculés pour différentes concentrations de gaz (20, 40, 60, 80 et 100 ppm) à une température de fonctionnement de 350 °C.

Les figures 19 et 20 montrent respectivement l'évolution des temps de réponse et de recouvrement des capteurs sous les mêmes conditions. On remarque que les temps de réponse du capteur_400 sont inférieurs à ceux du capteur_500. A 20 ppm d'H₂S, la réponse du capteur_500 est faible, sa sensibilité G/G_0 étant de 1,3 contre 2,6 pour le capteur_400, et son temps de réponse de 46 s est élevé comparé à celui du capteur_400 qui est de 30 s. Pour les concentrations supérieures à 20 ppm, l'écart entre les temps de réponse des deux capteurs est plus faible, environ 5 s.

Concernant les temps de recouvrement des capteurs représentés par la figure 14, la tendance

s'inverse. Le capteur_400 présente des temps de recouvrement nettement supérieurs à ceux du capteur_500 quelle que soit la concentration en gaz. Cet écart est plus important à 100 ppm de gaz, le temps de recouvrement du capteur_400 est de 420 s contre 150 s pour le capteur_500. Ce comportement n'est pas anormal pour les capteurs semi-conducteurs. En effet, plus les variations de la sensibilité sont importantes et plus celles de la résistance du capteur le sont également ; dans ce cas, le capteur a besoin de plus de temps pour retrouver son état initial après exposition au gaz. Or, nous avons constaté que le capteur_400 présente une meilleure sensibilité à l'H₂S que le capteur_500 ; l'écart de temps de recouvrement de nos capteurs est donc cohérent.

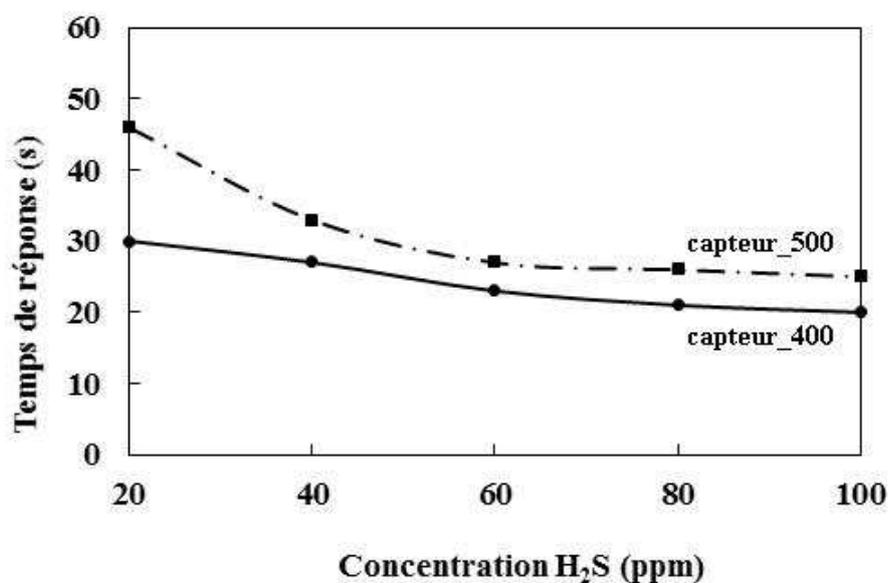


Figure 19 : Temps de réponse du capteur_400 (ligne continue) et du capteur_500 (ligne discontinue) sous 20, 40, 60, 80 et 100 ppm d'H₂S à 350 °C.

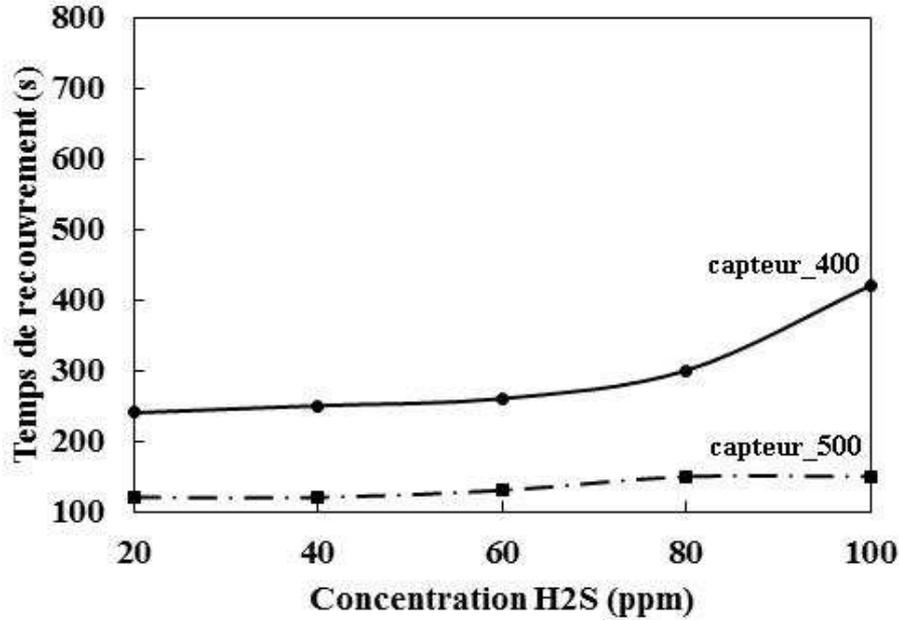


Figure 20 : Temps de recouvrement du capteur_400 (ligne continue) et du capteur_500 (ligne discontinue) sous 20, 40, 60, 80 et 100 ppm d'H₂S à 350 °C.

3.3.2.3. Comparaison à la littérature

Pour discuter de la pertinence de ces résultats, notamment concernant le capteur_400, plusieurs études récentes extraites de la littérature sont citées dans le tableau 4. Pour les films de WO₃ mésoporeux obtenus par procédé sol-gel, une sensibilité de 1.5 avec un temps de réponse de 200 s ont été mesurés sous 100 ppm d'H₂S. Des résultats intéressants ont été trouvés sur d'autres oxydes complexes. Exposés à 10 ppm d'H₂S, les films de CaCu₃Ti₄O₁₂ présentent de bonnes réponses, en particulier pour les films dopés au fer, mais les temps de recouvrement peuvent être très longs, de 500 à 1000 s en fonction du taux de dopage en fer. Au vu des résultats présentés, notre capteur_400, avec une sensibilité comprise entre 2.6 et 6.6 et un temps de recouvrement ne dépassant pas 420 s, possède d'intéressantes caractéristiques pour la détection d'hydrogène sulfuré.

Tableau 4 : Comparaison des performances d'oxydes pour la détection d'H₂S.

Oxydes étudiés	Température de fonctionnement	Sensibilité G/G ₀	Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)	H ₂ S (ppm)	Ref
Mesoporous WO ₃ Sol-gel	260 °C	1,5	200	60	100	[37]
Nanostructured WO ₃ Electrodéposition	300 °C	0,85	50	100	10	[38]
MoO ₃ micro-sized Poudre commerciale	375 °C	33	10	>800	20	[39]
Nano-crystalline Fe ₂ O ₃ Evaporation e-beam	250 °C	6,2	64	>9000	50	[40]
Fe-doped CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ Sol-gel	250 °C	125	5	500-1100	10	[41]
WO₃ sensor-400 Pulvérisation RF	350 °C	2,6-6,6	30-20	240-420	20-100	Notre étude

3.4. Caractérisations sous d'autres gaz

En juillet 2017, les professeurs Marina N. Rumyantseva et Alexander Gaskov du laboratoire « Chemistry and Physics of semiconductor and sensor materials » de l'Université de Moscou, sont venus dans notre laboratoire de recherche présenter un séminaire intitulé : « Semiconductor oxide gas sensors, principles and applications ». Après avoir discuté longuement de nos travaux de recherche, le professeur Marina Rumyantseva a proposé d'étudier l'un de nos capteurs WO₃, en l'occurrence le capteur_400, dans leur laboratoire. Les courbes des figures 23 à 29 sont les résultats des mesures effectuées à Moscou. Pour les figures 23, 24, 25, 26 et 28, les zones grises représentent les périodes d'exposition au gaz sur un temps de 15 minutes.

Le capteur a été exposé à trois gaz différents : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde d'azote (NO₂) et l'ammoniac (NH₃) dans une gamme de températures allant de l'ambiante à 400 °C.

3.4.1. Détection du monoxyde de carbone

Sous 50 ppm de CO, figures 23 et 24, le capteur réagit très faiblement quelle que soit la température de fonctionnement. Dans la littérature, nous avons remarqué un quasi-monopole du dioxyde d'étain pour la détection du monoxyde de carbone. Celui-ci est d'ailleurs, la plupart du temps, mélangé à un catalyseur métallique pour augmenter considérablement la sensibilité. On trouve notamment, dans ce cas, l'utilisation du palladium [42].

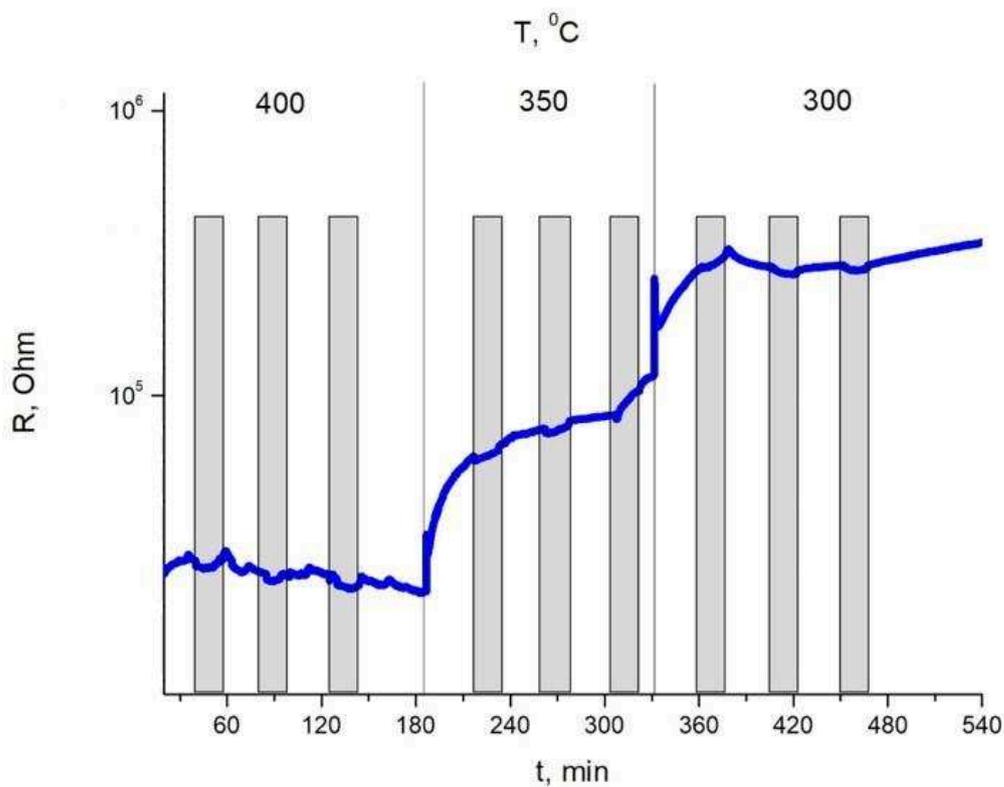


Figure 21 : Réponse du capteur_400 à 50 ppm de CO de 400 à 300 °C.

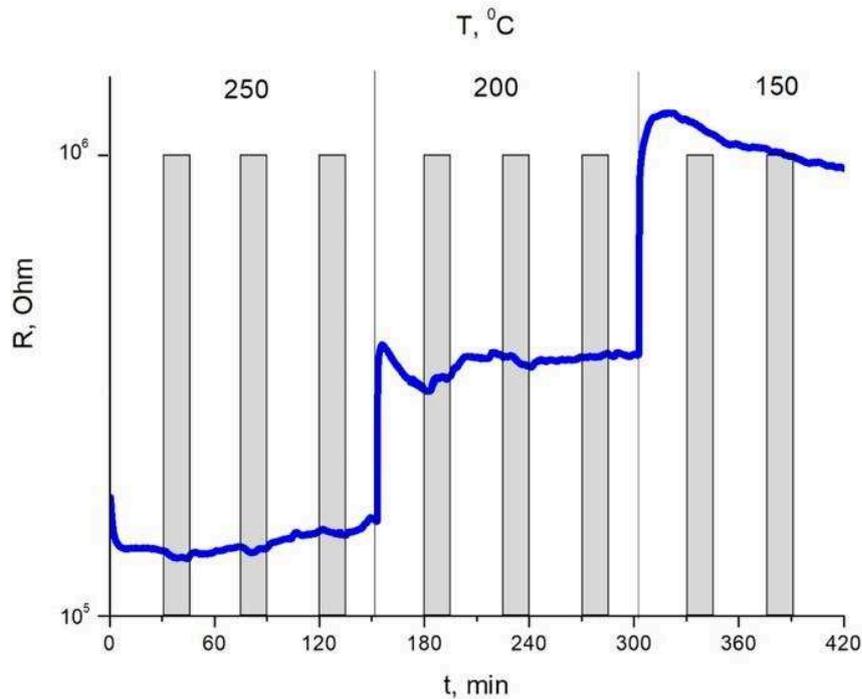


Figure 22 : Réponse du capteur_400 à 50 ppm de CO de 250 à 150 °C.

3.4.2. Détection du dioxyde d'azote

Nos films de WO_3 réagissent fortement au NO_2 car seulement 2 ppm suffisent à faire réagir notre capteur.

Exposé à 2 ppm de NO_2 , figures 25 et 26, la résistance du capteur augmente, réaction normale pour un oxyde semiconducteur de type N exposé à un gaz oxydant. En dessous de 200 °C, le capteur présente une faible réversibilité, sa résistance ne reprend pas sa valeur initiale après exposition au gaz. On en déduit donc que ce n'est pas la gamme de températures d'utilisation du capteur puisque la répétabilité d'un cycle de détection est impossible à obtenir. La figure 27 montre l'évolution de la sensibilité sous 2 ppm de NO_2 , $S_{max} = 32$ à 200 °C. Aux alentours de 300 °C, la réponse du capteur présente des fluctuations. En effet, comme vu au paragraphe 3.2, le capteur se trouve dans une zone d'instabilité dans cette plage de températures. Comme le montre la figure 26, la zone d'utilisation de notre capteur est comprise entre 200 et 350 °C. Il faut noter que dans notre mesure (figure 26) c'est le temps d'exposition au NO_2 (15 min) qui limite la sensibilité, puisque l'évolution de la valeur de la résistance du capteur n'atteint pas la saturation pour cette durée.

Dans la littérature, des sensibilités d'environ 10 pour des températures de fonctionnement

comprises entre 200 et 370 °C sont relevées pour des films minces de WO₃ exposés sous 2 ppm de NO₂ [43,44].

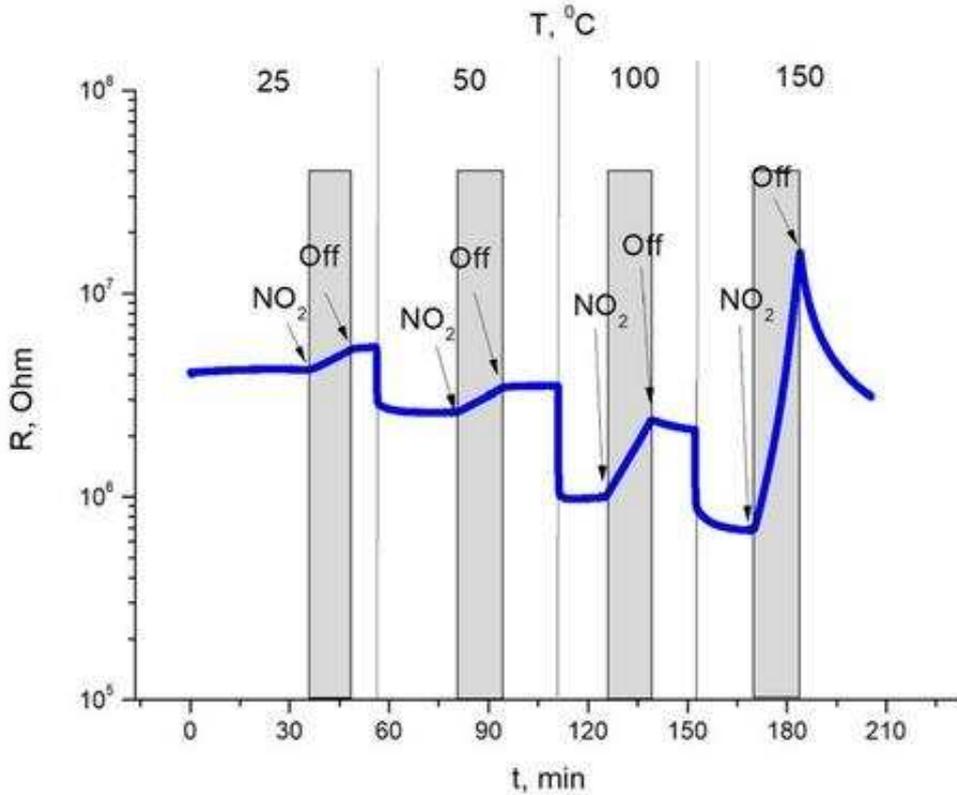


Figure 23 : Réponse du capteur_400 à 2 ppm de NO₂ de 25 à 150 °C.

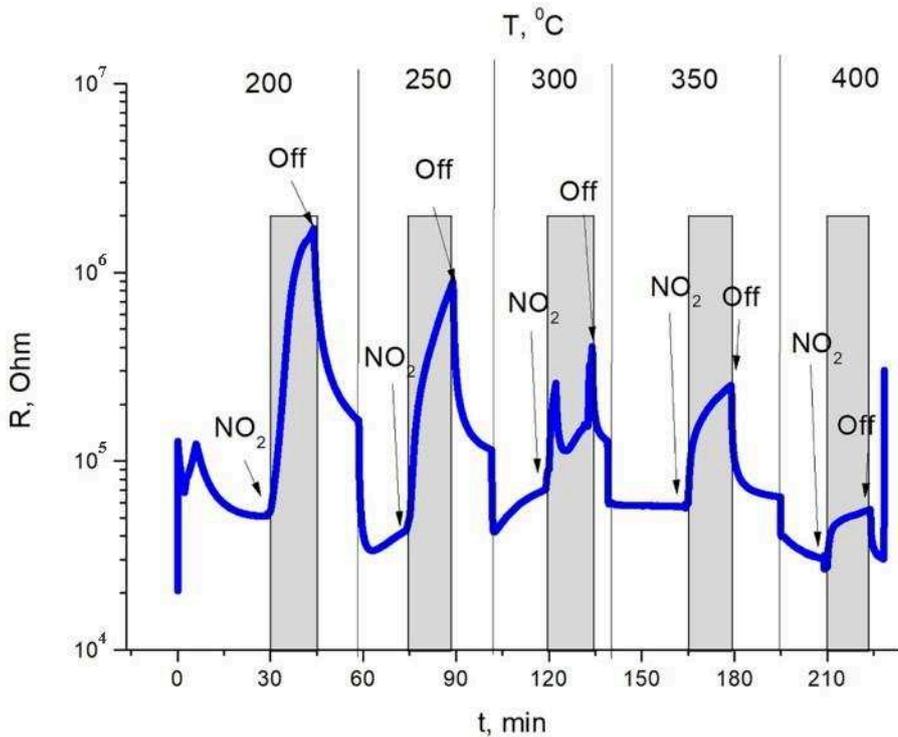


Figure 24 : Réponse du capteur_400 à 2 ppm de NO₂ de 200 à 400 °C.

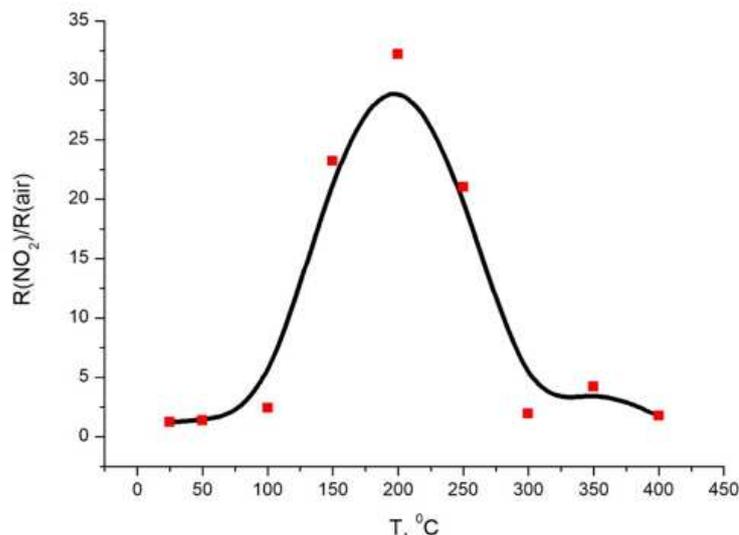


Figure 25 : Evolution de la sensibilité du capteur_400 en fonction de la température de fonctionnement sous 2 ppm de NO_2 .

3.4.3. Détection de l'ammoniac

Sous 50 ppm de NH_3 , figures 28 et 29, le capteur réagit mais se comporte différemment selon la température de fonctionnement. On remarque également une zone de fluctuations entre 250 et 300 $^{\circ}\text{C}$. En dessous de 250 $^{\circ}\text{C}$, la résistance du capteur diminue en présence du gaz réducteur, réaction normale pour un semiconducteur de type n. Par contre, au-dessus de 250 $^{\circ}\text{C}$, la résistance augmente comme le ferait celle d'un oxyde de type n soumis à un gaz oxydant. Ce comportement a été observé sur des films de WO_3 [45] ainsi que sur d'autres films d'oxyde tel que le In_2O_3 dopé MgO [46]. Exposé au NH_3 , la co-adsorption et les interactions entre le gaz et l'oxygène induisent une oxydation catalytique du NH_3 à la surface de l'oxyde entraînant la production d'espèces NO_x chargées négativement. Le retrait de l'oxygène des grains en surface entraîne une diminution de la hauteur de barrière de Schottky et donc une augmentation de la résistance électrique de l'oxyde [46,47,48].

Dans la zone d'utilisation du capteur c'est-à-dire, au-delà de 250 $^{\circ}\text{C}$, la sensibilité évolue de 3 à 27. Le cycle de réponse le plus caractéristique se situe à 400 $^{\circ}\text{C}$, à cette température, la sensibilité est limitée par le temps d'exposition (15 min). Dans la littérature, pour des films minces de WO_3 , $S = 2$ sous 50 ppm de NH_3 à 370 $^{\circ}\text{C}$ [44]. Le dioxyde d'étain est également utilisé : $S = 3$ sous 50 ppm de NH_3 entre 200 et 250 $^{\circ}\text{C}$ [49].

De ce fait, nous pouvons dire que notre capteur montre une très bonne performance pour la détection d'ammoniac.

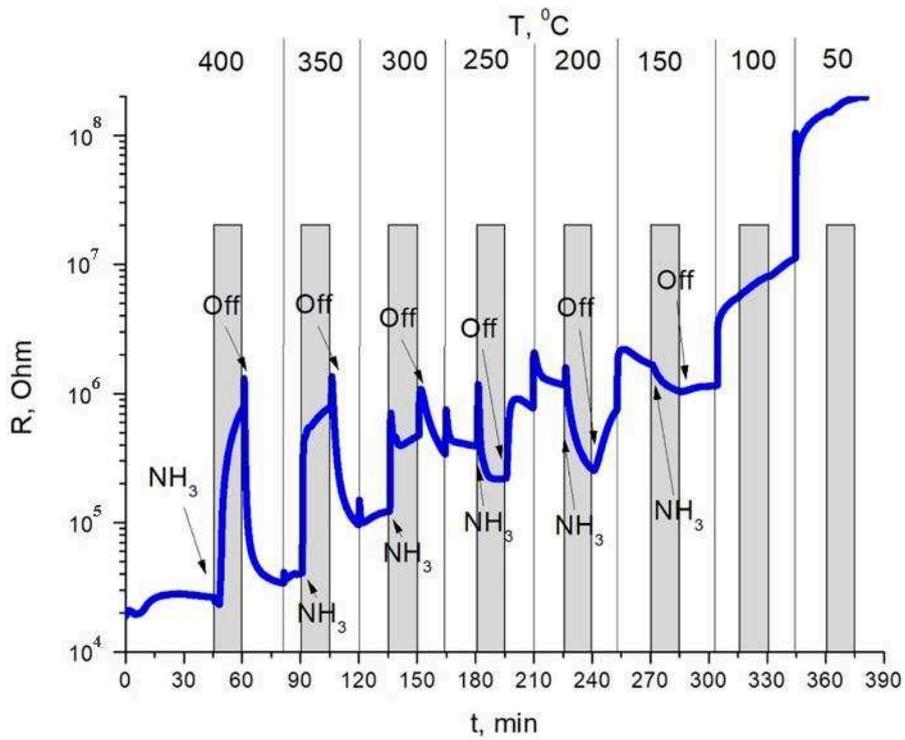


Figure 26 : Réponse du capteur_400 à 50 ppm de NH_3 à différentes températures de fonctionnement.

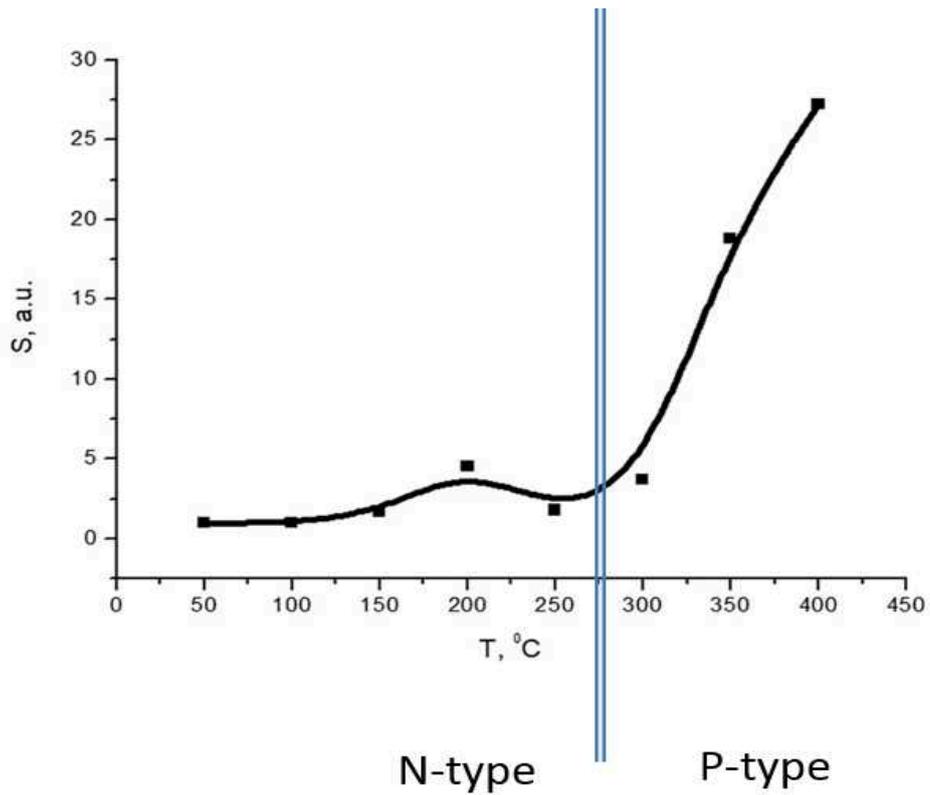


Figure 27 : Evolution de la sensibilité du capteur_400 en fonction de la température de fonctionnement sous 50 ppm de NH_3 .

4. Conclusion

Des capteurs de gaz à oxyde semi-conducteur ont été fabriqués en utilisant des matériaux peu coûteux, le tungstène et le trioxyde de tungstène, et une technique de dépôt industrielle, la pulvérisation cathodique. Une étape de lithographie optique a été nécessaire dans l'élaboration de l'élément chauffant et des électrodes. Une structure en double spirale arrondie a été choisie pour la fabrication de l'élément chauffant de nos capteurs. En dessous de 500 °C, la résistance chauffante en tungstène a montré une bonne stabilité et répétabilité. Nous avons ainsi pu établir une correspondance entre la puissance électrique appliquée et la température obtenue. Le tableau 5 reprend les caractéristiques de l'élément chauffant.

Tableau 5 : Caractéristiques de l'élément chauffant.

Dimensions (mm)	Résistance électrique à 25 °C (Ω)	Puissance électrique à 350 °C (W)
8 x 4	45 \pm 2	1,6 \pm 0,1

Nous avons étudié leur sensibilité aux gaz, notamment à l'hydrogène sulfuré. Le capteur composé du film de WO₃ recuit à 400 °C a présenté une meilleure sensibilité à l'H₂S pour une température de fonctionnement de 350 °C plus faible que celle du capteur composé du film de WO₃ recuit à 500 °C. Ces meilleures performances sont dues à la microstructure qui est composée plus majoritairement de très petits grains allant de 15 à 30 nm.

Il présente également des temps de réponse et de recouvrement peu élevés, respectivement 20 et 240 secondes à 100 ppm d'H₂S. Nous avons établi un modèle de conduction pour expliquer le mécanisme de détection de gaz de nos capteurs en utilisant la relation de la barrière de Schottky associée à l'isotherme d'adsorption de Langmuir-Freundlich. Ce modèle montre que la conduction du capteur est régie par le transport des porteurs de charge entre les grains d'oxyde. De plus, l'isotherme d'adsorption nous permet de préciser que la surface de notre film d'oxyde peut être considérée comme homogène pour l'adsorption de molécules de gaz. Les tailles de grains et de cristallites ainsi que les propriétés de détection d'H₂S de nos deux capteurs sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Propriétés structurales et de détection d'H₂S à 350 °C des capteurs _400 et _500. Tps rep = temps de réponse, Tps rec = temps de recouvrement.

Capteur_400				Capteur_500		
A 350 °C	S	Tps rep	Tps rec	S	Tps rep	Tps rec
20 ppm H₂S	2,7	30 s	240 s	1,2	46 s	120 s
100 ppm H₂S	6,6	20 s	780 s	2,4	25 s	150 s
Taille grains (nm)			14 à 70	48 à 98		
Taille cristallites (Å)	Plan(002)	632 ± 30		622 ± 30		
	Plan(200)	643 ± 30		526 ± 30		

La réponse de nos capteurs à d'autres gaz a été étudiée : CO, NO₂ et NH₃. Il apparaît qu'ils sont très peu sensibles au monoxyde de carbone mais présentent en revanche une bonne sensibilité au dioxyde d'azote à faible concentration (2 ppm) à une température de fonctionnement de 200 °C, S_{max} = 32.

Concernant l'ammoniac, la zone d'utilisation de nos capteurs a pu être identifiée : elle se situe entre 250 et 400 °C. La sensibilité max est mesurée à 400 °C : S = 27 sous une concentration de 50 ppm d'ammoniac.

Nous pouvons donc dire que notre capteur WO₃ a montré de très bonnes performances pour la détection du dioxyde d'azote et de l'ammoniac.

En perspective de ce travail, il serait intéressant, dans un premier temps, de faire des mesures complémentaires concernant l'étude de la stabilité et de la durabilité de nos capteurs. Dans un deuxième temps, l'ajout d'un catalyseur pourrait être envisagé pour améliorer les performances de nos capteurs et étudier leur sélectivité. Plusieurs catalyseurs ayant déjà fait leurs preuves dans le domaine de la détection de gaz, sont envisageables, parmi lesquels le fer, le chrome, le palladium ou le niobium [50,51,52].

REFERENCES :

- [1] <http://www.goodfellow.com>
- [2] <https://investir.lesechos.fr/marches/matieres-premieres/metaux.html>
- [3] S.K. Pandey, K.H. Kim, K.T. Tang, A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide, *TrAc Trends Anal. Chem.* 32 (2012) 87.
- [4] P.T. Moseley, Materials selection for semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators B* 6 (1992) 149.
- [5] M.D. Antonik, J.E. Schneider, E.L. Wittman, K. Snow, J.F. Vetelino, R.J. Lad, Microstructural effects in WO₃ gas-sensing films, *Thin Solid Films* 26 (1995) 247.
- [6] G. Sberveglieri, L. Depero, S. Groppelli, P. Nelli, WO₃ sputtered thin films for NO_x monitoring, *Sens. Actuators B* 26 (1995) 89.
- [7] C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation, *Sens. Actuators B* 31 (1996) 81.
- [8] N. Ozer, C.M. Lampert, Electrochromic performance of sol-gel deposited WO₃-V₂O₅ films, *Thin Solid Films* 349 (1999) 205.
- [9] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K.L. Wouters, F.M. MacDonnell, K. Rajeshwar, Composite WO₃-TiO₂ films prepared by pulsed electrodeposition: Morphological aspects and electrochromic behavior, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 249.
- [10] S.C. Moulzolf, S. Ding, R.J. Lad, Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide chemiresistive films, *Sens. Actuators B* 77 (2001) 375.
- [11] V. Khatko, S. Vallejos, J. Calderer, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, Gas sensing properties of WO₃ thin films deposited by rf sputtering, *Sens. Actuators B* 126 (2007) 400.
- [12] M. Acosta, D. Gonzalez, I. Riech, Optical properties of tungsten oxide thin films by non-reactive sputtering, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5442.
- [13] I. Riech, M. Acosta, J.L. Pena, P. Bartolo-Perez, Effects of working pressure on physical properties of tungsten-oxide thin films sputtered from oxide target, *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (2010) 329.
- [14] P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, Techniques and mechanisms in gas sensing, Bristol (1991) 46.

- [15] https://www.lesechos.fr/07/11/2016/LesEchos/22313-118-ECH_variscan-mines-va-explorer-une-mine-de-tungstene-en-ariege.htm
- [16] <http://www.mineralinfo.fr/page/potentiel-minier-francais>
- [17] <http://www.panoramine.fr>
- [18] W.J. Hwang, K.S. Shin, J.H. Roh, D.S. Lee, S.H. Choa, Development of micro-heaters with optimized temperature compensation design for gas sensors, *Sensors* 11 (2011) 2580.
- [19] P. Yoboue, Etude technologique pour l'amélioration des performances d'un capteur de gaz à oxyde métallique, thèse, Université de Toulouse III (2010).
- [20] S.R. Morrison, Semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators 2* (1982) 329.
- [21] H. Geistlinger, Electron theory of thin-film gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 17 (1993) 47.
- [22] J.F. MacAlear, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, Tin dioxide gas sensors: Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations, *J. Chem. Soc.* 83 (1987) 1323.
- [23] R.K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi, S.K. Srivastava, Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 21 (1994) 213.
- [24] H.T. Sun, C. Cantalini, L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, M. Pelino, Microstructural effect on NO₂ sensitivity of WO₃ thin film gas sensors, *Thin Solid Films* 287 (1996) 258.
- [25] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of American Chemistry Society*, 39 (1916) 2221.
- [26] Th. Wolkenstein, *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*, Edité par Mir. Moscou (1977)
- [27] P.M. Woodward, A.W. Sleight, Ferroelectric Tungsten Trioxide, *J. Solid State Chem.* 131 (1997) 9.
- [28] F. Cora, M.G. Stachiotti, C.R.A. Catlow, C.O. Rodriguez, Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of WO₃, ReO₃, and NaWO₃, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 3945.
- [29] A. Al Mohammad, M. Gillet, Phase transformations in WO₃ thin films during annealing, *Thin Solid Films* 408 (2002) 302.
- [30] M.J.D. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 60 (1960)267.
- [31] P.K. Clifford, D.T. Tuma, Characteristics of semiconductor gas sensors, *Sens.*

- Actuators, 3 (1982/83) 255.
- [32] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, P. Taylor, B.C. Tofield, Tin oxide based gas sensors, *Mat. Chem. Phys.*, 17 (1987) 577.
- [33] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Mennini, Grain size effect in sputtered tungsten trioxide thin films on the sensitivity to ozone, *Thin Solid Films* 484 (2005) 358.
- [34] S.H. Wang, T.C. Chou, C.C. Liu, Nano-crystalline tungsten oxide NO₂ sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 94 (2003) 343.
- [35] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *J. Electroceramics*, 7 (2001) 143.
- [36] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sens. Actuators B*, 3 (1991) 147.
- [37] M. Takacs, A.E. Pap, Gas sensitivity of sol-gel prepared mesoporous WO₃ thin film, *Procedia Eng.* 168 (2016) 289.
- [38] S. Poongodi, P.S. Kumar, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, P. Meena, Y. Masuda, C. Lee, Electrodeposition of WO₃ nanostructured thin films for electrochromic and H₂S gas sensor applications, *J. Alloys Compd.* 719 (2017) 71.
- [39] W-S Kim, H-C Kim, S-H Hong, Gas sensing properties of MoO₃ nanoparticles synthesized by solvothermal method, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 1889.
- [40] V. Balouria, A. Kumar, S. Samanta, A. Singh, A.K. Debnath, A. Mahajan, R.K. Bedi, D.K. Aswal, S.K. Gupta, Nano-crystalline Fe₂O₃ thin films for ppm level detection of H₂S, *Sens. Actuators B Chem.* 181 (2013) 471.
- [41] S. Pongpaiboonkul, D. Phokharatkul, J.H. Hodak, A. Wisitsoraat, S.K. Hodak, Enhancement of H₂S-sensing performances with Fe-doping in CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films prepared by sol-gel method, *Sens. Actuators B Chem.* 224 (2016) 118.
- [42] A.V. Marikutsa, M.N. Rumyantseva, L.V. Yashina, A.M. Gaskov, Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂, *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 2389.
- [43] G. Xie, J. Yu, X. Chen, Y. Jiang, Gas sensing characteristics of WO₃ vacuum deposited thin films, *Sens. Actuators B*, 123 (2007) 909.
- [44] M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Caldere, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, X. Correig, Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO₃ thin-film sensors, *Sens. Actuators B*, 105 (2005) 271.
- [45] V. Khatko, J. Calderer, E. Llobert, X. Correig, New technology of metal oxide thin

- film preparation for chemical sensor application, *Sens. Actuators B Chem.* 109 (2005) 128.
- [46] Y. Takao, K. Miyazaki, Y. Shimizu, M. Egashira, High ammonia sensitive semiconductor gas sensors with double-layer structure and interface electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1028.
- [47] Y. Shimizu, T. Okamoto, Y. Takao, M. Egashira, Desorption behavior of ammonia from TiO₂-based specimens - ammonia sensing mechanism of double-layer sensors with TiO₂-based catalyst layers, *J. Molecular catalysis A Chem.* 155 (2000) 183.
- [48] B. Timmer, W. Olthuis, A. van den Berg, Ammonia sensors and their applications, *Sens. Actuators B Chem.* 107 (2005) 666.
- [49] A. Marikutsa, M. Rumyantseva, A. Gaskov, Selectivity of catalytically modified tin dioxide to CO and NH₃ gas mixtures, *Chemosensors* 3 (2015) 241.
- [50] S. Bai, Y. Ma, X. Shu, J. Sun, Y. Feng, R. Luo, D. Li, A. Chen, Doping metal elements of WO₃ for enhancement of NO₂-sensing performance at room temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(2017) 2616.
- [51] L. Chen, S.C. Tsang, Ag doped WO₃-based powder sensor for the detection of NO gas in air, *Sens. Actuators B*, 89 (2003) 68.
- [52] Y. Wang, B. Liu, S. Xiao, X. Wang, L. Sun, H. Li, W. Xie, Q. li, Q. Zhang, T. Wang, Low-temperature H₂S detection with hierarchical Cr-doped WO₃ microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 9674.

CONCLUSION GENERALE

Porté par les préoccupations actuelles en matière de sécurité et de qualité environnementale ainsi que par les efforts de recherche entrepris dans ce domaine, le marché mondial des capteurs de gaz est en pleine expansion. Dans le contexte de la commercialisation d'un capteur de gaz, une phase d'amélioration de ses performances, et notamment de sa sensibilité et de sa stabilité, est naturellement nécessaire. Cependant, il s'avère également pertinent d'envisager d'en diminuer le coût de fabrication. Pour cela, il convient de développer une technologie utilisant d'une part des matériaux à bas coût et d'autre part permettant de réduire la consommation électrique du dispositif.

Dans cette optique, ce travail de thèse a porté sur la réalisation et la caractérisation d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur entièrement basé sur le tungstène et le trioxyde de tungstène pour la détection d'hydrogène sulfuré en milieu industriel. Le principal objectif était de fabriquer un capteur à faible coût en utilisant des techniques d'élaboration simples et des matériaux peu onéreux.

La première partie de ce travail, présentée au chapitre I, a consisté à réaliser une étude bibliographique sur plusieurs techniques de réalisation de couches minces de métal et d'oxyde métallique. Les avantages et les inconvénients ou limites des différents types de lithographie et de dépôts de films minces en phase vapeur y sont exposés. Ces derniers peuvent être de nature chimique ou de nature physique comme la pulvérisation cathodique, qu'elle soit à courant continu ou radiofréquence. Les méthodes de caractérisation microstructurale utilisées (DRX, MEB, AFM) y sont décrites.

En ce qui concerne la lithographie optique, objet du chapitre II, les paramètres de dépôt et de cuisson de la résine ont été optimisés ainsi que ceux des phases d'insolation et de développement. L'étude a été menée en fonction du procédé utilisé, monocouche ou multicouche, de la viscosité de la résine et de l'épaisseur souhaitée de la couche finale. Des procédés lithographiques ont été élaborés pour différents types de matériaux à savoir, des films d'oxydes en couche mince et lisse et en couche épaisse et poreuse.

Ensuite, les procédés de dépôt par pulvérisation cathodique DC de films de tungstène pour la fabrication de l'élément chauffant et des électrodes ont été mis au point. Cette étape est décrite au chapitre III. Un procédé de dépôt en bicouche, avec une fine couche d'interface très dense, a été appliqué afin d'améliorer l'adhésion du film de tungstène sur le substrat de silicium. Nous avons, par la suite, caractérisé des films minces de trioxyde de tungstène

obtenus par pulvérisation cathodique RF et recuits à 400 ou 500 °C pour la fabrication de la couche sensible du capteur de gaz. Nous voulions une fabrication simple et rapide des capteurs de gaz, c'est pour cette raison que la même technique de dépôt, la pulvérisation cathodique, a été choisie pour le métal comme pour l'oxyde, ainsi qu'une température de recuit modérée, inférieure à 500 °C, sur une durée de quelques heures seulement.

Nous avons opté pour le tungstène comme matériau de base de nos capteurs pour différentes raisons : pour ses propriétés électriques et thermiques sous sa forme métallique et pour ses propriétés de détection de gaz sous sa forme d'oxyde. C'est également un matériau peu coûteux, l'once de tungstène valant environ un dollar, et son prix est stable. Actuellement, 80% de la production mondiale de tungstène est assurée par la Chine. Or, la France pourrait, dans les dix prochaines années, produire à nouveau du tungstène avec la réouverture de plusieurs sites d'extraction de scheelite. Ces mines seraient en mesure d'assurer l'autonomie nationale en tungstène et servir de pilote pour la mise en place de mines écoresponsables en France.

Enfin, la deuxième partie regroupant les chapitres IV et V, est dédiée à la conception et la caractérisation de capteurs de gaz à base de tungstène. Dans un premier temps, la configuration la plus performante du point de vue énergétique a été déterminée en jouant sur la géométrie du dispositif et la composition des matériaux. Pour l'élément chauffant, un motif en double spirale arrondie a été sélectionné, de même qu'une structure interdigitée pour les électrodes. Les capteurs ainsi constitués ont été exposés à différents gaz et principalement à l'hydrogène sulfuré. Les résultats ont montré que le capteur composé du film de WO_3 recuit à 400 °C (capteur_400) présente une meilleure sensibilité à l' H_2S que le capteur avec le film d'oxyde recuit à 500 °C (capteur_500) sur une gamme de températures de fonctionnement allant de 330 à 450 °C. A la suite de ces mesures, un modèle de conduction électrique reliant la sensibilité à la concentration en H_2S a été établi en se basant sur la relation de la barrière de Schottky et l'isotherme de Langmuir-Freundlich. Ce modèle permet d'expliquer les variations de la conductance électrique par rapport à la concentration de gaz.

Par ailleurs, nos capteurs ont montré une faible réponse au CO. Ils sont sensibles au NO_2 . Sous 50 ppm de NH_3 , le capteur réagit mais se comporte différemment selon la température de fonctionnement. Au-dessus de 250 °C, la résistance électrique du capteur augmente comme le ferait celle d'un oxyde de type n soumis à un gaz oxydant.

L'élément chauffant et les électrodes ont montré une bonne stabilité thermique et électrique tout au long des mesures sous gaz, quelle que soit l'atmosphère oxydante ou réductrice. En résumé, les résultats de ces travaux ont permis de démontrer la pertinence de l'utilisation du tungstène pour la fabrication de l'élément chauffant et des électrodes et du trioxyde de tungstène pour la fabrication de l'élément sensible des capteurs de gaz semi-conducteurs.

Néanmoins, l'étude de l'évolution de leurs performances au cours du temps s'avère nécessaire préalablement à une éventuelle commercialisation de ces systèmes. De plus, les propriétés de détection de gaz d'un oxyde métallique peuvent être améliorées par l'ajout d'un métal catalyseur.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications dans des revues à comité de lecture :

- Tungsten-based cost-effective sensors for H₂S detection.
N. Verbrugghe, B. Duponchel, S. Députier, N. Uschanoff, D. Fasquelle
Thin Solid Films – article soumis en 2019
- Study of tungsten films deposited by DC sputtering dedicated to integrated heaters.
N. Verbrugghe, D. Fasquelle, B. Duponchel, S. Députier
Journal of Vacuum Science & Technology B 35, 031204 (2017)
- Study of non-stoichiometric BaSrTiFeO₃ oxide dedicated to semiconductor gas sensors.
D. Fasquelle, N. Verbrugghe, S. Députier
Journal of Physics, Volume 776, 012038 (2016)

Communications orales :

- Lead-free functional oxides dedicated to semiconductor gas sensors.
D. Fasquelle, M.A. El Romh, M. Mascot, N. Verbrugghe, S. Députier, N. Uschanoff,
M. Guilloux-Viry
3rd International Conference on Advanced Materials Science and Technology,
Semarang, Indonésie, 6-7 Octobre 2015
- Etude de films épais d'oxyde sans plomb Ba(1-x) Sr(x)Ti(1-y) Fe(y)O₃ appliqués
aux capteurs de gaz semiconducteurs.
M.A. El Romh, N. Verbrugghe, D. Fasquelle, M. Mascot, S. Députier, N. Uschanoff,
M. Guilloux-Viry
3èmes Journées Franco-Libanaises, Beyrouth, Liban, 29-31 Octobre 2015
- Study of non-stoichiometric BaSrTiFeO₃ oxide dedicated to semiconductor gas sensors.
D. Fasquelle, N. Verbrugghe, S. Députier
8th International Conference on Physics and its Applications (ICOPIA 2016)
Denpasar, Indonésie, 23-24 Août 2016

- Lead-free functional oxides for energy production, energy and information storage and gas sensing.

D. Fasquelle, N. Verbrugghe, Y. Greiner, H. Ait Laasri, M.A. El Romh, C. Naa, M. Mascot, A. Tachafine, J.-C. Carru.

8th International Conference on Physics and its Applications (ICOPIA 2016)
Denpasar, Indonésie, 23-24 Août 2016

- High-sensitive gas sensors for H₂S detection based on tungsten and tungsten trioxide sputtered thin films.

N. Verbrugghe, D. Fasquelle, B. Duponchel, S. Députier, N. Uschanoff

Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CIMCT 2018)
Aveiro, Portugal, 18-20 Avril 2018

- Promising performance of lead-free functional thin films and ceramics

D. Fasquelle, N. Verbrugghe, H. Ait Laasri, A. Tachafine, B. Duponchel, S. Députier,

L.C. Costa, M. Elaati, A. Outzourhit, J.C. Carru, N. Uschanoff

9th International Conference on Physics and Its Applications (ICOPIA), Solo, Indonésie, Août 2018.

Communications par affiche :

- Non-stoichiometric composition of lead-free oxide for developing gas sensors.

N. Verbrugghe, S. Députier, D. Fasquelle

Electroceramics XV, Limoges, 27-29 Juin 2015

RESUME

RESUME

Porté par les préoccupations actuelles en matière de sécurité et de qualité environnementale ainsi que par les efforts de recherche entrepris dans ce domaine, le marché mondial des capteurs de gaz est en pleine expansion. Dans le contexte de la commercialisation d'un capteur de gaz, une phase d'amélioration de ses performances, et notamment de sa sensibilité et de sa stabilité, est naturellement nécessaire. Cependant, il s'avère également pertinent d'envisager d'en diminuer le coût de fabrication. Pour cela, il convient de développer une technologie utilisant d'une part des matériaux à bas coût et d'autre part permettant de réduire la consommation électrique du dispositif.

Dans cette optique, ce travail de thèse a porté sur la réalisation et la caractérisation d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur entièrement basé sur le tungstène et le trioxyde de tungstène pour la détection d'hydrogène sulfuré en milieu industriel. Le principal objectif était de fabriquer un capteur à faible coût en utilisant des techniques d'élaboration simples et des matériaux peu onéreux.

Pour cela, notre travail a consisté, dans un premier temps, à développer un élément chauffant en tungstène pouvant fonctionner jusqu'à 500 °C. Les procédés mis au point pour la conception de l'élément chauffant ont été utilisés dans l'élaboration des électrodes permettant de mesurer la résistance électrique du film de trioxyde de tungstène. Ensuite, nous avons travaillé sur l'optimisation du procédé de pulvérisation cathodique radio fréquence pour l'élaboration de l'élément sensible en trioxyde de tungstène. Des essais sous gaz ont montré des résultats prometteurs pour la détection d'hydrogène, de dioxyde d'azote et d'ammoniac.

MOTS CLES

Capteurs de gaz, tungstène, trioxyde de tungstène, pulvérisation cathodique, lithographie optique

ABSTRACT

Driven by current safety and environmental quality concerns and research efforts in this area, the global market for gas sensors is expanding rapidly. In the context of the marketing of a gas sensor, a phase of improvement in its performance, and in particular its sensitivity and stability, is naturally necessary. However, it is also relevant to consider reducing the cost of manufacturing. To achieve this, it is necessary to develop a technology that uses

low-cost materials and reduces the device's power consumption.

In this perspective, this thesis work focused on the realization and characterization of a semiconductor oxide gas sensor entirely based on tungsten and tungsten trioxide for the detection of hydrogen sulfide in an industrial environment. The main objective was to manufacture a low-cost sensor using simple processing techniques and low-cost materials. To achieve this, our work initially consisted in developing a tungsten heating element that can operate up to 500°C. The processes developed for the conception of the heating element were used in the development of the electrodes for measuring the electrical resistance of the tungsten trioxide film. Then, we worked on the optimization of the radio frequency sputtering process for the development of the tungsten trioxide sensing element. Gas measurements have shown promising results for the detection of hydrogen sulfide, nitrogen dioxide and ammonia.

KEYWORDS

Gas sensors, tungsten, tungsten trioxide, cathodic sputtering, optical lithography

