

U.F. Smart Devices

*Responsable de l'U.F. :*

*Intervenants :*

*Jérémy GRISOLIA*

*Xavier HEBRAS*

*Jérémy GRISOLIA*

*Sébastien LACHAIZE*

*Equipe technique de l'AIME*

## **COMPTE RENDU**

### **STAGE NANO-CAPTEUR A L'AIME : "GAS SENSOR"**

SYNTHÈSE CHIMIQUE DE NANOPARTICULES DE  $WO_3$  ET INTÉGRATION SUR DES DISPOSITIFS  
DE MICRO-ÉLECTRONIQUE POUR LA RÉALISATION D'UN CAPTEUR DE GAZ.  
ÉVALUATION DES PERFORMANCES DU CAPTEURS SOUS ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE.

*25 octobre 2016 – 27 octobre 2016*

**GAUTIER Renaud  
LOUBET Gaël  
5<sup>ème</sup> Année  
Groupe**

***Informatique  
Automatique-Electronique  
Innovative Smart System  
C3***

**Sommaire**

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>Process pour la fabrication des puces micro-électroniques</b>	<b>4</b>
Préparation des wafers	4
Gravure métallique de l'aluminium par photolithographie	5
Recuit métallique	6
Montage	7
<b>Synthèse des nanoparticules de trioxyde de tungstène</b>	<b>8</b>
Préparation des germes de trioxyde de tungstène	8
Croissance des bâtonnets de trioxyde de tungstène	9
Notes sur le nettoyage des outils	10
<b>Intégration des nanoparticules sur une puce microélectronique par diélectrophorèse</b>	<b>11</b>
<b>Caractérisation du capteur</b>	<b>13</b>
Caractérisation électrique	13
Caractérisation sous atmosphère contrôlée	20
<b>Conclusion</b>	<b>24</b>
<b>Annexes</b>	<b>25</b>

## Introduction

Dans le cadre du Parcours Transversal Pluridisciplinaire (PTP) *Innovative Smart Systems* (ISS) proposé en cinquième année à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse, une unité de formation a trait aux *Smart Devices*, *id est* aux capteurs intelligents et connectés. Dans une logique de compréhension globale, nous avons débuté cet enseignement par une approche physique de ce type d'application. En effet, il était important pour nous de découvrir et de s'approprier le processus de fabrication de capteurs à base de nanoparticules, socle fondamental des nouvelles technologies de mesure, particulièrement en ce qui concerne la détection de gaz.

Ce type de capteur se veut fiable, à bas coûts et économe en énergie, tout en présentant une forte sensibilité et "sélectivité" (en cas de mélange gazeux, il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs capteurs sensibles à différents types de gaz, afin d'obtenir après traitement une mesure pertinente). En effet, leur conductivité électrique évolue différemment en fonction de la concentration et de la nature du gaz en présence.

Dans notre cas, il s'est agi de fabriquer un capteur de gaz à oxydes métalliques de type semi-conducteurs, et plus précisément à base de nanoparticules de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Ce capteur peut être utilisé pour la détection de divers produits chimiques et gaz, notamment en ce qui concerne les gaz toxiques, comme le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et le sulfure d'hydrogène ( $\text{SO}_2$ ) ; et les gaz inflammables, comme le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et les alcools.

Dans cette entreprise, nous nous sommes appuyés sur la chimie, une alternative fiable, bas coût et reproductible dans la production de senseurs, qui permet entre autre l'obtention d'une forte sensibilité via la gestion de la taille des nanoparticules et un design du capteur simplifié.

L'ensemble du stage s'est déroulé dans les locaux de l'Atelier Interuniversitaire de Micro-nano Electronique (AIME) durant quatre demi-journées. Nous avons donc pu nous initier aux contraintes du travail en salle blanche, et aborder les différentes spécifications et consignes de sécurité:

- différentes classes : fonction de la concentration de particules présentes, de la pression, de l'humidité,...
- équipements de protection individuelle : gants, charlotte, blouse, lunettes
- mesures collectives : hottes aspirantes, zones sur- et sous-pressurisée,...

Durant chacune des quatre demi-journées, une problématique différente nous a été proposée dans un objectif final de réaliser un capteur de gaz fonctionnel que nous pourrions caractériser. Ces problématiques ont été :

- la fabrication des puces micro-électronique par photolithographie
- la synthèse chimique des nanoparticules d'oxyde de tungstène
- l'intégration des nanoparticules sur une puce par diélectrophorèse
- la caractérisation du capteur sous atmosphère contrôlée

Durant l'ensemble de ces phases, nous avons pu réaliser des observations à l'aide de microscopes optiques.

Afin de débiter rapidement les manipulations, un wafer de silicium ayant subi un prétraitement a été fourni à chaque binôme.

Ce stage a été évalué sur le rendu d'une *datasheet* caractérisant un capteur fonctionnel commun à un sous-groupe, *id est* à trois binômes. Ce document est donc une initiative de notre binôme afin de conserver une trace écrite du stage et fera sans aucun doute partie des documents joints au portfolio de la cinquième année ISS.

## I. Process pour la fabrication des puces micro-électroniques

Cette première partie du stage a eu lieu pour notre sous-groupe le mardi 25 octobre 2016 entre 8h30 et 12h.

Les puces à produire étaient constituées de quatre éléments :

- une résistance de chauffage enfouie en polysilicium dopé n
- une résistance en aluminium située en surface et destinée à une mesure indirecte de la température
- deux peignes interdigités en aluminium destinés à accueillir le dépôt de nanoparticules, et ainsi devenir des résistances sensibles à l'environnement gazeux

Un schéma des différentes couches composant les puces est présenté en *Figure 1.1*.

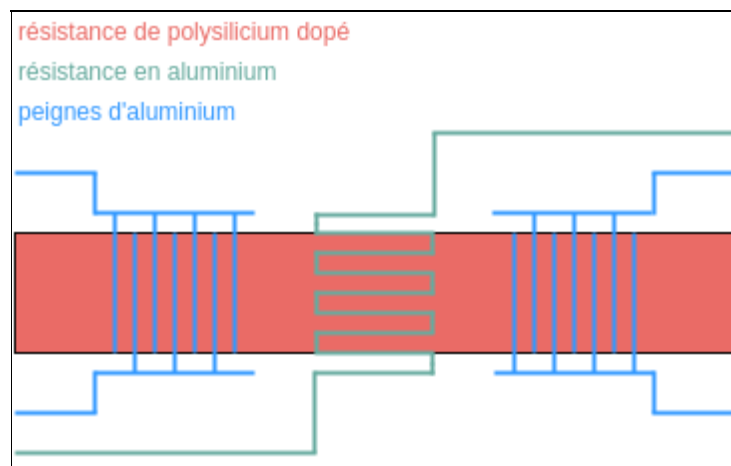


Figure 1.1 : Schéma des différentes couches du capteur

### A. Préparation des wafers

Le wafer fourni à chaque binôme avait déjà subi une partie des traitements destinés à produire les puces micro-électroniques. Dans un but de synthèse, chacune des étapes sera listée ci-après, dans l'ordre de leur réalisation.

- Dopage p du wafer de silicium
- Oxydation de masquage sur une épaisseur d'environ 4500 Å
- Dépôt du polysilicium sur environ 600 nm
- Dopage n du polysilicium par diffusion de phosphore
- Gravure du polysilicium dopé n par photogravure afin d'obtenir la résistance chauffante
- Dépôt d'une couche d'oxyde sec d'environ 200 nm d'épaisseur
- Ouverture des contacts par photogravure
- Métallisation par pulvérisation cathodique du wafer afin d'obtenir une couche d'environ 500 nm d'aluminium

Une fois ces étapes terminées, les wafers étaient prêts à être utilisés par les étudiants.

## B. Gravure métallique de l'aluminium par photolithographie

Il s'agit de la première manipulation que nous avons réalisée.

Celle-ci consistait à ne conserver l'aluminium que sur ce qui deviendra la résistance permettant la mesure de température, les peignes interdigités, ainsi que les zones de contact électrique, l'ensemble de ces éléments se trouvant en surface.

Pour ce faire, nous avons réalisé l'ensemble des tâches suivantes :

- Séchage du wafer à l'étuve (120°C pendant 5 minutes)
- Dépôts de la résine positive Shipley S1813 sur le wafer et uniformisation de l'épaisseur de celle-ci à l'aide de la tournette centrifuge (4000 tours par minutes pendant 30 secondes)
- Première cuisson sur plaque chauffante (100°C pendant une minute)
- Alignement du masque n°3 sur le wafer, puis insolation (5 secondes)
- Développement de la résine passée sous les ultraviolets (20°C pendant 15 secondes)
- Nettoyage du wafer à l'eau déionisée et séchage la tournette
- Observation au microscope optique
- Seconde cuisson sur la plaque chauffante (120°C pendant 45 secondes)
- Homogénéisation du bain d'attaque de l'aluminium (40 volumes de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 7 volumes de  $\text{HNO}_3$  et 7 volumes de  $\text{H}_2\text{O}$ ) *via* l'utilisation du bac à ultrasons
- Attaque du wafer dans le bain d'attaque de l'aluminium
- Gravure de l'aluminium dans le bain d'attaque (30 secondes d'attaque de plus après le contrôle visuel de la fin de la réaction)
- Nettoyage du wafer à l'eau déionisée et séchage la tournette
- Observation au microscope optique
- Retrait de la résine restante par un nettoyage à l'acétone
- Nettoyage du wafer à l'eau déionisée et séchage à la tournette



Figure 1.2 : début du bain d'attaque du wafer

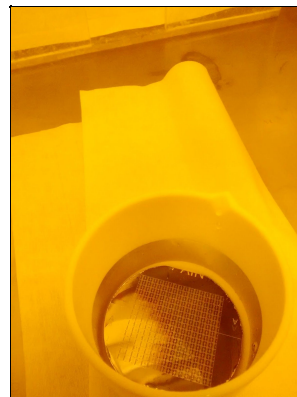


Figure 1.3 : fin du bain d'attaque du wafer

Durant la gravure de l'aluminium dans son bain d'attaque, nous avons rencontré quelques difficultés. En effet, notre bain avait été retiré du bac à ultrasons en même temps que ceux des premiers binômes à manipuler, mettant à mal son homogénéité. Le temps de gravure est ainsi passé d'environ 7 minutes à plus de 30 minutes. Cet allongement du temps de réaction est peut-être également dû à notre bain potentiellement utilisé plus tôt par d'autres groupes et donc moins concentré.

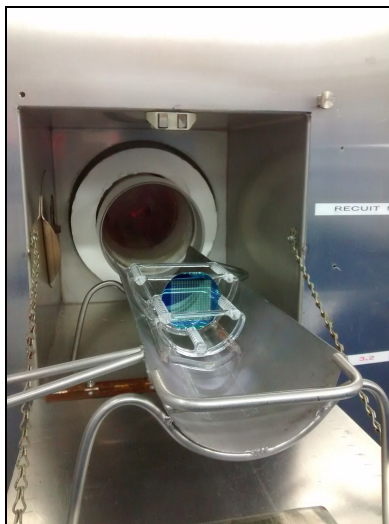
Durant les observations au microscope optique, nous avons pu constater que les premières gravures avaient été un peu trop importantes (motifs témoins de la qualité de gravure trop consommés). Ceci a été expliqué par un allongement du temps passé dans les bains d'attaques pour les premiers wafers produits.

Enfin, durant cette étape, nous avons appris la différence entre résine positive et résine négative. Pour la première, c'est la partie ayant été soumise aux ultraviolets qui est attaquée lors du développement. Pour la seconde, c'est la partie n'ayant pas été soumise aux ultraviolets qui est attaquée lors de ce même développement.

### C. Recuit métallique

Une fois la gravure de l'aluminium réalisée, il nous a fallu faire un recuit afin d'homogénéiser la concentration en aluminium des pistes précédemment créées.

Cette opération s'est déroulée dans le four n°5-1 sous une température de 400°C, durant 20 minutes et avec un débit du mélange ( $N_2+H_2$ ) d'un litre par minute.



*Figure 1.4 : wafer lors de son enfournement*

Bien que demandée par le protocole, la mesure au profilomètre de l'épaisseur d'aluminium n'a pas été réalisée.

Durant cette phase, diverses informations nous ont été données, notamment concernant les méthodes de métallisation des wafers, mais également sur les façons de produire des vides partiels poussés.

## D. Montage

Cette dernière étape concernant la première partie du stage a été entièrement réalisée par les membres de l'équipe technique de l'AIME.

Elle a consisté en :

- la découpe du wafer à la scie diamantée (9 puces ont été totalement isolées)
- la sélection d'une des puces à la binoculaire (aucune des pistes des composants ne devait être abîmée)
- le montage sur l'embase :
  - collage à la colle époxy (isolant électrique) d'un carré de verre sur l'embase
  - collage à la colle époxy d'une puce sur le carré en verre
  - polymérisation de la colle à l'étuve (125°C pendant 15 minutes)
  - contrôle de la bonne tenue mécanique
- micro soudure par ultrasons : *Wedge Bonding* ; de fil d'aluminium-silicium (5%) de 25µm de diamètre entre l'ensemble de plots de connexion de la puce et ceux de de l'embase

La *Figure 1.5* ci-dessous présente l'équipement utilisé lors de l'étape de micro soudure.

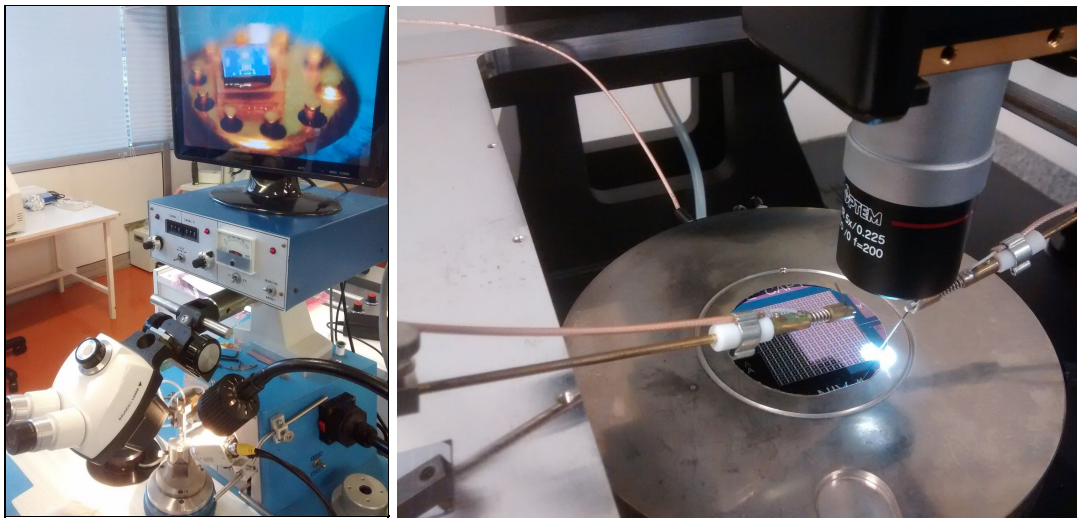


Figure 1.5 : Équipement pour micro soudure par ultrason, avec moniteur



## II. Synthèse des nanoparticules de trioxyde de tungstène

Cette deuxième partie du stage a eu lieu pour notre sous-groupe le mardi 25 octobre 2016 entre 13h30 et 17h.

L'objectif était ici de synthétiser des bâtonnets de nanoparticules d'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Ceci s'est déroulé selon le protocole défini par Xiong Wen Lou et Hua Chun Zeng dans leur article *"An Inorganic Route for Controlled Synthesis of  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  Nanorods and Nanofibers in Solution"*.

Deux étapes ont donc été nécessaires, la première afin de créer les germes de nanoparticules, et la seconde afin d'agglomérer les germes ainsi créés en bâtonnets.

### A. Préparation des germes de trioxyde de tungstène

La première étape a donc été de former les germes de nanoparticules. Pour ce faire, nous avons réalisé une hydrolyse-condensation de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , à savoir la base conjuguée de l'acide tungstique. En effet, une fois acidifiée, la solution d'acide tungstique se décompose rapidement pour donner des oxydes de tungstène de composition et forme variées, qui néanmoins précipitent sous la forme d'une poudre jaunâtre. L'ensemble des opérations suivantes ont été réalisées durant cette étape :

- Préparation de la solution, par prélèvement de 10 mL de la solution de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  –soit 0,125 M- à l'aide d'une pipette automatique et mise dans un erlenmeyer de 100 mL contenant un barreau aimanté
- Acidification de la solution sous agitation modérée (500 tours par minutes) *via* l'ajout en une fois de 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 3 M
- Réaction chimique sous agitation durant 5 à 10 minutes, soit jusqu'à sa complétion
- Centrifugation à 5000 tours par minute pendant 3 minutes, après avoir bien équilibré le poids des tubes de solution autour du rotor de la centrifugeuse
- Rinçage et élimination de l'eau déionisée contenant du NaCl dissout et du HCl en excès
- Second rinçage de la poudre par centrifugation avec 10 mL d'eau déionisée
- Stockage de la poudre dans le tube usité lors de la centrifugation après avoir vidé l'eau restante

Une fois cette étape terminée, nous étions en possession de nanoparticules d'oxyde de tungstène sous la forme de germes.

## B. Croissance des bâtonnets de trioxyde de tungstène

S'en ai suivi l'étape d'agglomération des germes afin d'obtenir des bâtonnets de nanoparticules. L'ensemble des opérations suivantes ont été réalisées durant cette étape :

- Ajout de 5g de sel de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans le bécher en Téflon de la bombe hydrothermale (ce dispositif permet l'utilisation de l'eau comme solvant lorsque la température d'ébullition de celle-ci est dépassée)
- Transfert des germes du tube de centrifugation dans le bécher en Téflon à l'aide de 3 fois 2 mL d'eau déionisée prélevés à la pipette automatique
- Homogénéisation du mélange à l'aide d'une spatule (dans notre cas, cette étape n'a pas eu lieu)
- Fermeture de la bombe hydrothermale après y avoir placé le bécher en Téflon et son couvercle
- Recuit des nanoparticules enfermées dans la bombe hydrothermale placée dans l'étuve à  $180^\circ\text{C}$  pendant une heure
- Rangement et lavage du matériel
- Sortie du four et refroidissement de la bombe hydrothermale d'abord à l'air, puis sous un filet d'eau déionisée pendant environ 15 minutes
- Ouverture de la bombe hydrothermale et transfert de son contenu dans un tube de centrifugation à l'aide de 3 fois 5 mL d'eau déionisée prélevés à la pipette automatique
- Centrifugation à 12000 tours par minute pendant 4 minutes, après avoir bien équilibré le poids des tubes de solution autour du rotor de la centrifugeuse
- Rinçage de la solution *via* l'élimination de l'eau déionisée contenant du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dissout
- Second rinçage des bâtonnets par centrifugation avec 15 mL d'eau déionisée
- Stockage des bâtonnets dans un pilulier à l'aide 3 fois 2 mL d'eau déionisée prélevés à la pipette automatique
- Étiquetage du pilulier de solution

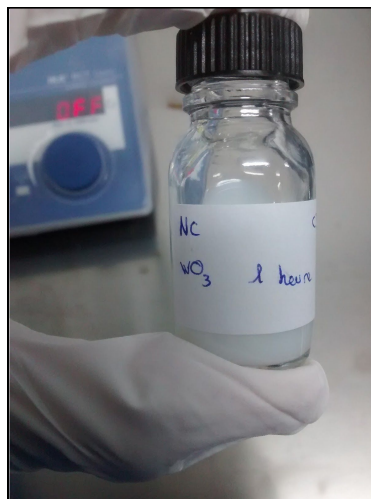


Figure 2.1 : pilulier de notre solution contenant les bâtonnets de  $\text{WO}_3$

Une fois cette seconde étape terminée, nous étions en possession de nanoparticules d'oxyde de tungstène sous la forme de bâtonnets.

Il est à noter que suivant la méthode utilisée lors de la croissance des germes, il est possible d'obtenir différentes formes de cristaux : bâtonnets, disques,... Pour notre utilisation, les bâtonnets de quelques centaines de nanomètres est le format le plus pertinent.

### **C. Notes sur le nettoyage des outils**

Il est à noter que la méthode de rinçage des conteneurs de notre solution élaborée par nos encadrants permet de minimiser au maximum les pertes de nanoparticules. Les outils utilisés (pipettes) étaient aussi manipulés de telle sorte à ce qu'ils soient utilisés le plus que possible sur les mêmes solutions, pour éviter d'avoir à les laver chaque fois.

De plus les gants et les essuie-touts ayant été en contact des nanoparticules ont nécessité d'être jetés dans des poubelles à cet effet, pour pouvoir être traitées plus tard.

### **III. Intégration des nanoparticules sur une puce microélectronique par diélectrophorèse**

Cette troisième partie du stage a eu lieu pour notre sous-groupe le mercredi 26 octobre 2016 entre 8h30 et 12h.

L'objectif était d'intégrer aux peignes interdigités de la puce sélectionnée, les nanoparticules de trioxyde de tungstène qui correspondes à la partie active du capteur. Cette intégration a été réalisée par diélectrophorèse. Cette technique permet notamment une orientation optimale des bâtonnets de nanoparticules entre les pistes des peignes se faisant face.

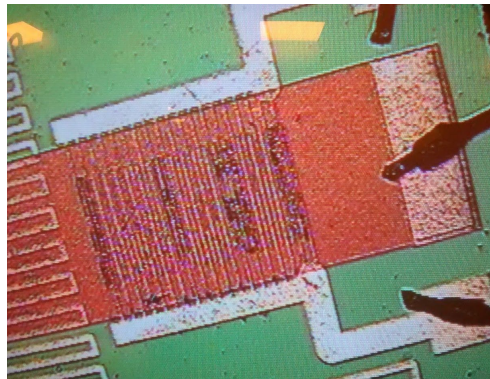
Le protocole mis en place est le suivant :

- Positionnement de la puce micro-électronique à l'horizontale au-dessus d'un bécher de récupération
- Connection d'un des peignes interdigités de la puce micro-électronique à un générateur de signaux basse fréquence éteint
- Branchement d'un oscilloscope sur le générateur de signaux basse fréquence afin de valider son bon fonctionnement
- Dépôt d'une goutte de 10  $\mu$ L de la solution aqueuse de bâtonnets de nanoparticules prélevée à l'aide d'une micropipette mono-usage sur la puce micro-électronique
- Polarisation du peigne interdigité sous une tension sinusoïdale de fréquence 100 kHz et de 10 V d'amplitude crête-à-crête
- Intégration durant une minute sous polarisation
- Rinçage des particules en excès à l'aide de deux fois 1 mL d'eau dionisée prélevée à la pipette automatique
- Séchage du surplus d'eau à l'aide de papier absorbant, puis de l'azote sèche sous pression
- Dépolarisation du peigne interdigité
- Observation au microscope optique de la couche sensible ainsi déposée



*Figure 3.1 : notre capteur de gaz avec une goutte de  $WO_3$*

Cette étape de n'a pas été très concluante pour notre binôme. En effet, et malgré trois tentatives de diélectrophorèses, la couche sensible de notre capteur représentait environ dix pourcent de la surface attendue. Cela a notamment été dû à l'arrachage des pistes au niveau du dénivelé entre les plots de contact et la zone centrale de la puce, lors de la mise sous tension. Bien que les différentes diélectrophorèses aient été faites avec différentes amplitudes pour la tension et sur les deux peignes interdigités disponibles sur la puce, les résultats n'ont pas pu être améliorés.



*Figure 3.2 : vue au microscope du résultat de la diélectrophorèse*

Une fois cette étape terminée, le capteur a pu être séché à l'étuve chauffée à  $125^{\circ}\text{C}$  durant 5 minutes. Le but de cette manœuvre était de retirer toute l'humidité présente sur la couche sensible du capteur. Une fois cela réalisé, le capteur a pu être capoté à l'aide d'un couvercle pré-percé.

## IV. Caractérisation du capteur

Cette quatrième et dernière partie du stage a eu lieu pour notre sous-groupe le jeudi 27 octobre 2016 entre 8h30 et 12h.

La caractérisation du capteur obtenu s'est déroulée en deux phases : la première afin de le caractériser électriquement ; la seconde afin de la caractériser fonctionnellement.

L'objectif final était d'obtenir un capteur totalement fonctionnel et caractérisé par sous-groupe de trois binômes.

### A. Caractérisation électrique

L'intérêt de cette première manipulation était de caractériser l'ensemble des éléments constituant le capteur.

→ Pour se faire, une mesure de résistance a été menée sur la bande de polysilicium de chauffage et sur la piste d'aluminium destinée à la mesure indirecte de la température (*Figure 4.1*).

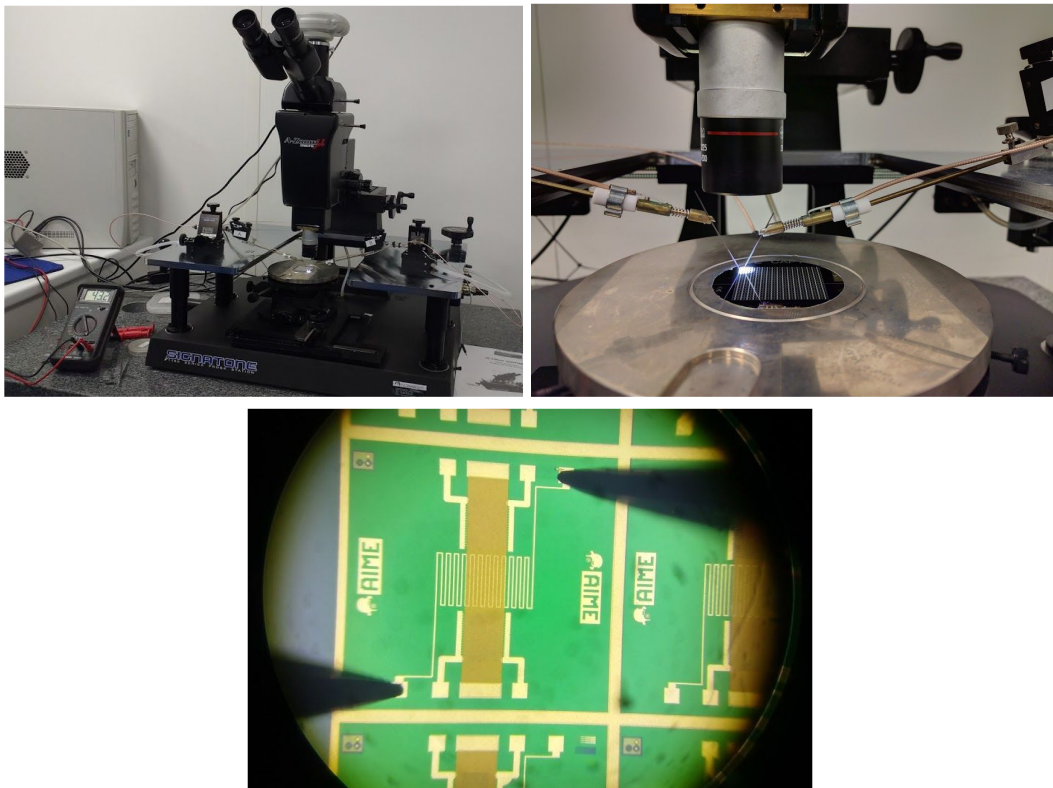


Figure 4.1 : mesure de la résistance d'aluminium

▷ Pour une puce située dans le coin haut et gauche du wafer

$R_{\text{Polysilicium}}$	$\approx$	123 $\Omega$
$R_{\text{Aluminium}}$	$\approx$	43,1 $\Omega$

Une étude de répétabilité a été menée sur cette puce, et les mesures suivantes ont été relevées :

$R_{\text{Polysilicium}}$	:	122,9 $\Omega$ ; 122,4 $\Omega$ ; 135,1 $\Omega$ ; 122,9 $\Omega$ ; ...
$R_{\text{Aluminium}}$	:	49,6 $\Omega$ ; 40,9 $\Omega$ ; 43,0 $\Omega$ ; ...

▷ Pour une puce située dans le coin bas et droit du wafer

$R_{\text{Polysilicium}}$	$\approx$	135 $\Omega$
$R_{\text{Aluminium}}$	$\approx$	42,9 $\Omega$

→ Une fois ces mesures terminées, nous avons cherché à tracer la caractéristique du courant en fonction de la tension pour chacun des éléments (*Figure 4.2 ; Figure 4.3 ; Figure 4.4 et Figure 4.5*). Cela a été possible grâce à l'utilisation des bancs de mesure et du logiciel d'acquisition LabTracer2. Une campagne de mesure a été faite à température ambiante et pour un pas d'échantillonnage de 20 ms. Nous avons commencé par caractériser la couche sensible pour une tension comprise entre -20 V et 20 V, puis la résistance de polysilicium pour une tension comprise entre -15 V et 15 V, et enfin la résistance en aluminium pour une tension comprise entre -10 V et 10 V.

Sur la *Figure 4.2*, on peut observer un comportement quasi linéaire du capteur lorsque celui-ci est polarisé entre environ -20V et environ +10V. Au-delà, on observe un comportement difficilement modélisable, avec notamment deux pics de courant.

Concernant la résistance du peigne interdigité dans lequel ont été intégrées des nanoparticules de tungstène par diélectrophorèse, sa valeur est d'environ  $4,5 \text{ M}\Omega$ . Il est à noter que cette valeur est fortement fluctuante en fonction de sa tension d'alimentation. Cela peut en partie s'expliquer par la difficulté de mesurer des courants de faibles intensité (de l'ordre du micro-ampère, voire de la centaine de nano-ampères).

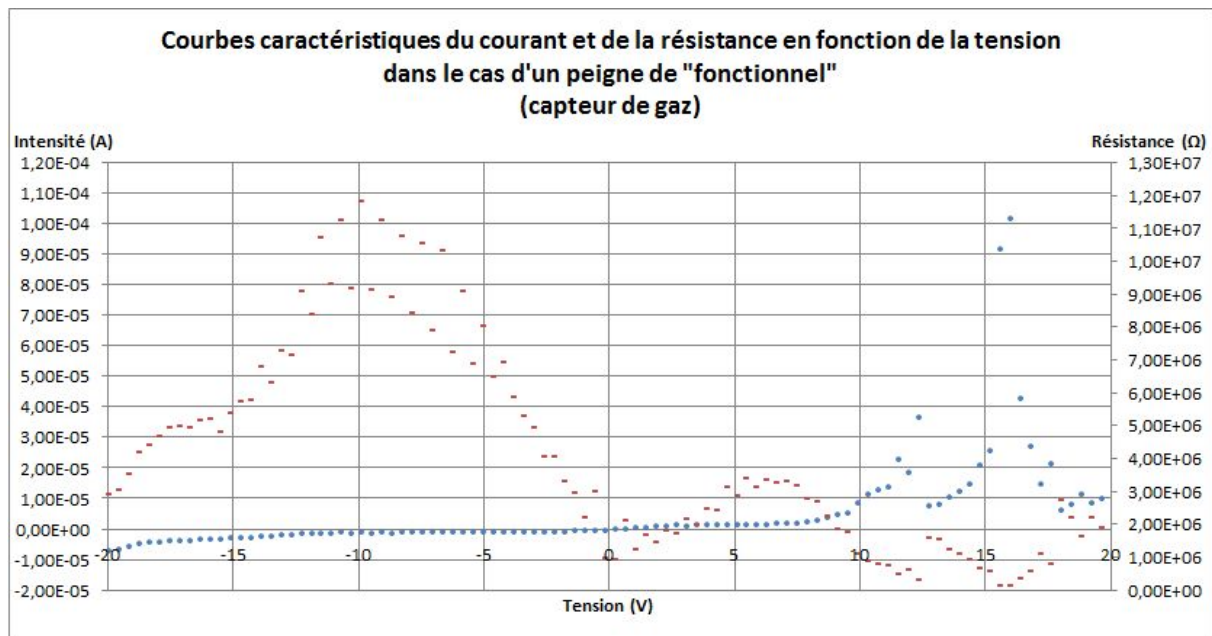


Figure 4.2 : Courbes caractéristiques dans le cas du capteur de gaz "fonctionnel" à température ambiante

Sur la *Figure 4.3*, on peut observer le comportement d'un capteur dont la partie active a été très mal intégrée en fonction de sa polarisation. Ce comportement ne peut être modélisé facilement. On observe notamment un changement de sens régulier dans la circulation du courant. Une nouvelle fois, cela peut s'expliquer en partie par la difficulté de mesurer des courants de faibles intensité (de l'ordre du micro-ampère, voire de la centaine de nano-ampères). Dans ce cas précis, il est impossible d'approximer la résistance du peigne interdigité.



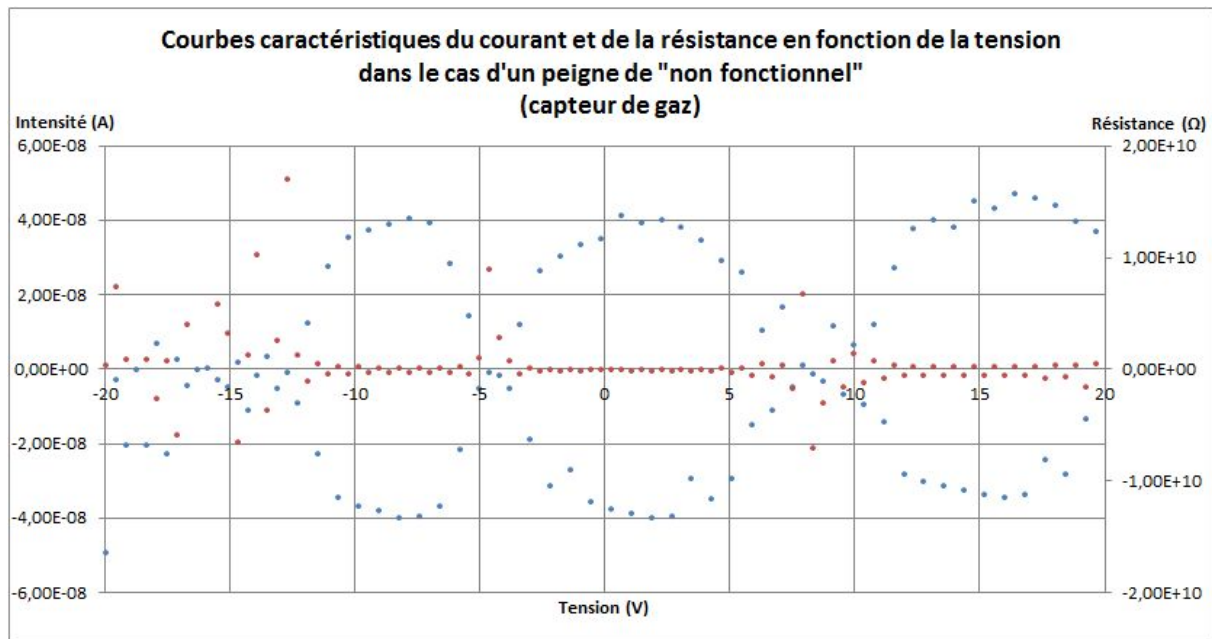


Figure 4.3 : Courbes caractéristiques dans le cas du capteur de gaz "non fonctionnel" à température ambiante

Sur la Figure 4.4, on peut observer un comportement linéaire de la résistance de chauffe en polysilicium lorsque celle-ci est polarisée entre -15V et +15V.

Concernant sa valeur, elle est relativement stable en fonction de la polarisation et vaut environ  $155 \Omega$ , ce qui est légèrement supérieure à la valeur mesurée directement. Cet écart peut entre autre s'expliquer par la disparité existante entre les différentes puces se trouvant sur le wafer (il est à noter que la puce testée ici se trouvait au centre du wafer, contrairement à celles mesurées précédemment qui se trouvaient dans les extrémités du wafer).

De plus, polariser la résistance en polysilicium induit inévitablement son échauffement (effet recherché par la suite), et donc une variation de la valeur de sa résistance (plus la température croît, plus sa résistance diminue (semi-conducteur)).

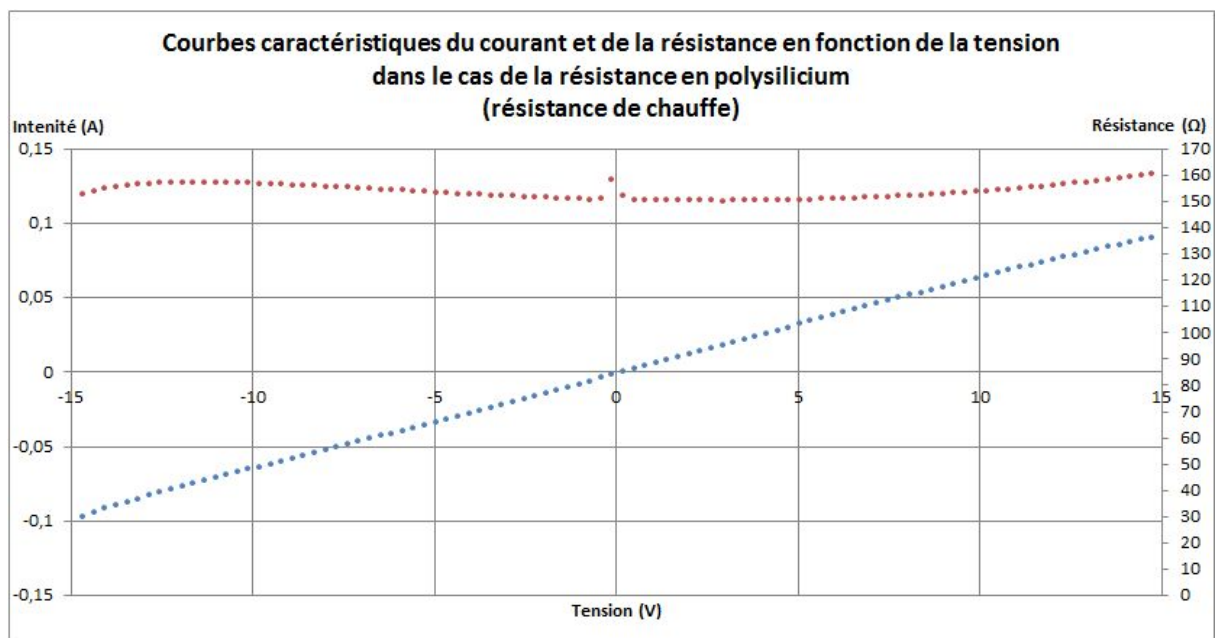


Figure 4.4 : Courbes caractéristiques dans le cas de la résistance en polysilicium à température ambiante

Sur la *Figure 4.5*, on peut observer un comportement presque linéaire de la résistance de mesure de température en aluminium lorsque celle-ci est polarisée entre -10V et +10V.

Concernant sa valeur, elle est légèrement variable en fonction de sa polarisation et vaut environ  $68\ \Omega$ , ce qui est légèrement supérieure à la valeur mesurée directement. Cet écart peut entre autre s'expliquer par la disparité existante entre les différentes puces se trouvant sur le wafer (il est à noter que la puce testée ici se trouvait au centre du wafer, contrairement à celles mesurées précédemment qui se trouvaient dans les extrémités du wafer).

De plus, polariser la résistance en aluminium induit inévitablement son échauffement, et donc une variation de la valeur de sa résistance (plus la température augmente, plus sa résistance augmente (métal)).

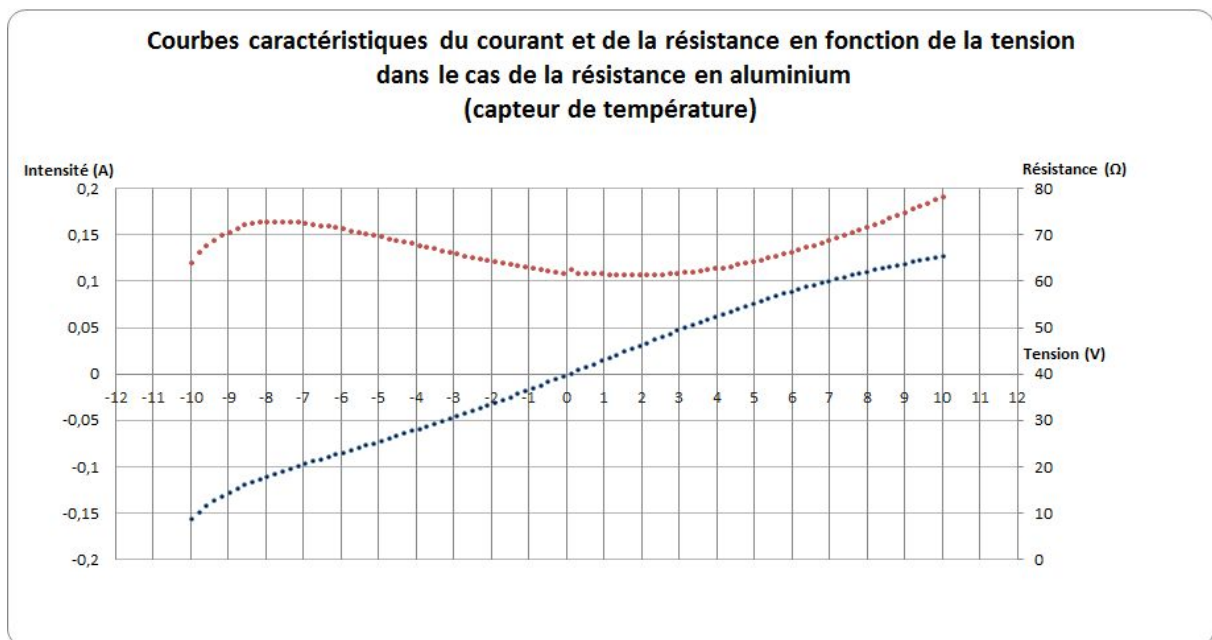


Figure 4.5 : Courbes caractéristiques dans le cas de la résistance d'aluminium à température ambiante

→ Une seconde campagne a été menée afin de caractériser la couche sensible sous haute température. Pour ce faire, il nous a fallu polariser la résistance de polysilicium, qui a s'est alors échauffée.

Sur la *Figure 4.6*, on peut observer un comportement presque linéaire de la résistance de mesure de température en aluminium lorsque celle-ci est polarisée entre -12V et +12V ; et est chauffée par la résistance en polysilicium polarisée sous 10V.

Concernant sa valeur, elle est légèrement variable en fonction de sa polarisation et vaut environ  $55\ \Omega$ , ce qui est inférieure à la valeur mesurée précédemment.

Cet écart peut entre autre s'expliquer par les erreurs induites par les appareils de mesure. En effet, les deux mesures n'ont pas été réalisées sur le même banc de test.

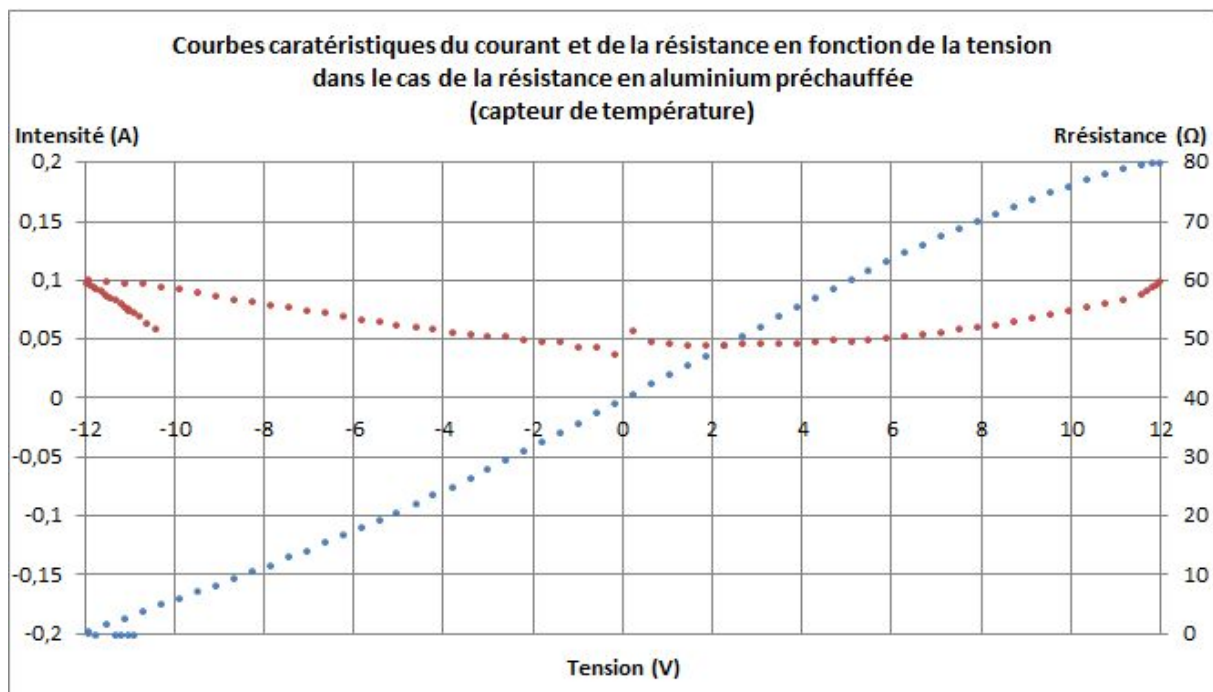


Figure 4.6 : Courbes caractéristiques dans le cas de la résistance d'aluminium préchauffée

▷ En ce qui concerne l'évolution des résistivités en fonction de la température :

- Pour un métal, plus la température augmente, plus sa résistivité augmente. Cela est essentiellement dû à l'augmentation de l'agitation des électrons du réseau qui induit l'augmentation des collisions et donc une baisse de la vitesse de déplacement des électrons à travers le matériau.
- Pour un semi-conducteur, plus la température augmente, plus sa conductivité augmente, et donc plus sa résistivité diminue.

L'effet de la température est donc antagoniste sur ces deux types de matériau.

▷ Concernant la mesure indirecte de température

On a  $R_0 = \rho_0 \cdot \frac{L}{S}$  et  $R_T = \rho_T \cdot \frac{L}{S}$ , d'où  $\frac{R_0}{R_T} \approx \frac{\rho_0}{\rho_T}$

D'après l'abaque de la résistivité de l'aluminium en fonction de la température, on a à  $20^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{0\ 20^\circ\text{C}} = 27 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot m$

Or on souhaite avoir une température de  $120^\circ\text{C}$ , toujours d'après l'abaque

$$\rho_{T 120^{\circ}\text{C}} = 38.10^{-8} \Omega.m$$

Donc en mesurant  $R_0$  on peut déterminer la valeur  $R_T$  attendue pour  $120^{\circ}\text{C}$ .

$$R_0 \text{ Aluminium} = 58,7 \Omega$$

$$\text{Soit } R_T \approx \frac{\rho_T}{\rho_0} \cdot R_0 = \frac{38}{27} \cdot 58,7 = 82,6 \Omega$$

Expérimentalement, on a polarisé la résistance de polysilicium sous 10 V. On a alors mesuré une résistance de l'aluminium de  $86 \Omega$ .

$$\text{On a donc } \rho_T \approx \frac{R_0}{R_T} \cdot \rho_0 = \frac{86}{58,7} \cdot 27 = 39,6$$

Ce qui correspond d'après l'abaque de la résistivité de l'aluminium en fonction de la température à une température d'environ 410K soit  $130^{\circ}\text{C}$ .

Sur la *Figure 4.7* -courbes obtenues par un autre binôme utilisant un capteur différent- on peut vérifier que plus la température du capteur augmente, plus sa résistance diminue (ici, elle tombe à quelques centaines d'ohms). De même, en augmentant la température, le comportement du capteur se linéarise, ce qui facilitera le traitement lors de son utilisation.

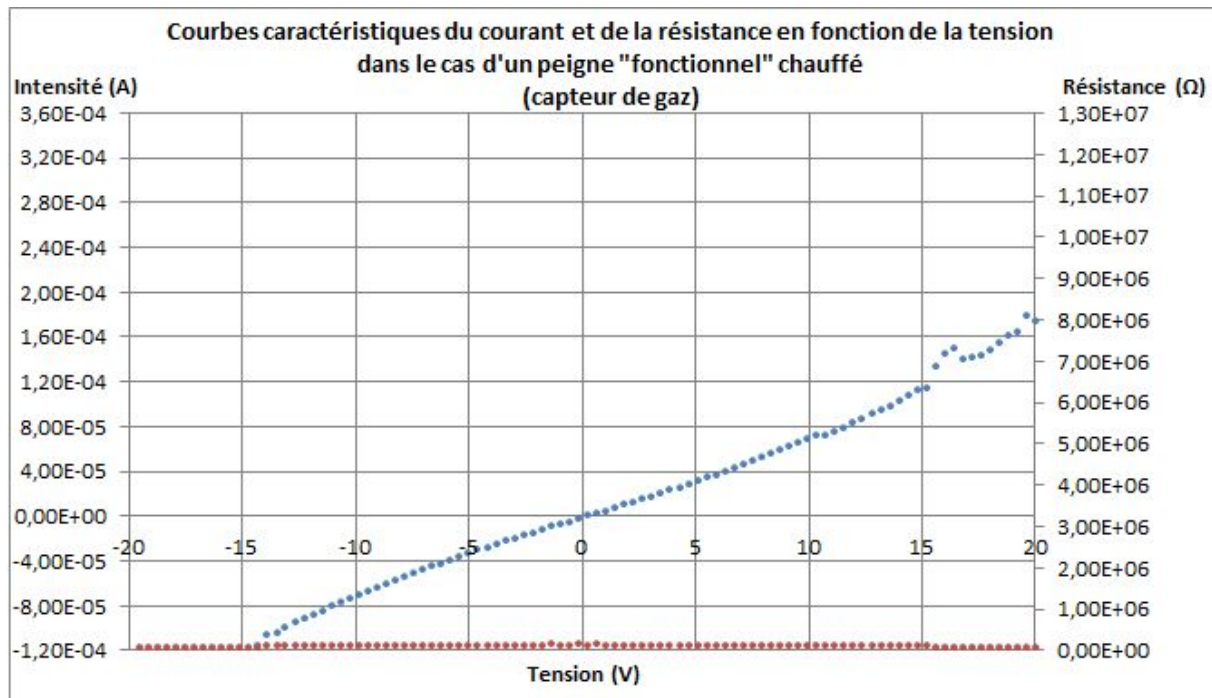


Figure 4.7 : Courbes caractéristiques dans le cas du capteur de gaz "fonctionnel" chauffé à plus de  $120^{\circ}\text{C}$

## B. Caractérisation sous atmosphère contrôlée

L'intérêt de cette deuxième manipulation était de caractériser et vérifier le fonctionnement du capteur grâce à une atmosphère contrôlée. Pour ce faire, nous avons mesuré la variation de la résistance de la zone sensible en présence d'un gaz spécifique à une concentration donnée et ceci pour une température de fonctionnement fixée. Nous avons à disposition deux gaz : l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), les deux à une concentration de 0,1% dans l'air sec –air composé à 80% de diazote ( $\text{N}_2$ ) et 20% de dioxygène ( $\text{O}_2$ )-.

Avant de définir le protocole mis en place, il est important de noter que les tests réalisés sous atmosphère enrichie en ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) n'ont pas donné de résultats exploitables. Une fuite des bonbonnes lors des tests est probablement la cause de ce manque de réussite.

Ainsi, notre protocole de caractérisation a été le suivant :

- polariser le capteur sous une tension donnée (11V puis 20V)
- polariser la résistance de chauffe sous une tension donnée (11V puis 13V)
- attendre environ deux minutes que le capteur est atteint sa température de fonctionnement, sans flux d'air
- insuffler de l'air sec pendant deux minutes

Début des relevés

- insuffler de l'air enrichi en éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) pendant deux minutes
- attendre deux minutes sans flux d'air
- insuffler de l'air enrichi en éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) pendant deux minutes
- insuffler de l'air sec pendant deux minutes
- insuffler de l'air enrichi en éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) pendant deux minutes
- attendre deux minutes sans flux d'air ou insuffler de l'air sec pendant deux minutes
- insuffler de l'air enrichi en éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) pendant deux minutes

Les résultats obtenus sont présentés en *Figure 4.8 ; Figure 4.9 ; et Figure 4.10.*

L'air sec permet de régénérer la zone sensible, *id est* de retirer complètement les particules réactives sur celle-ci. Il est également important de ne pas polluer le capteur avec des composés carbonés (graisse, éthanol, ...) car en cas de combustion, les particules de carbone vont altérer le fonctionnement de la zone sensible.

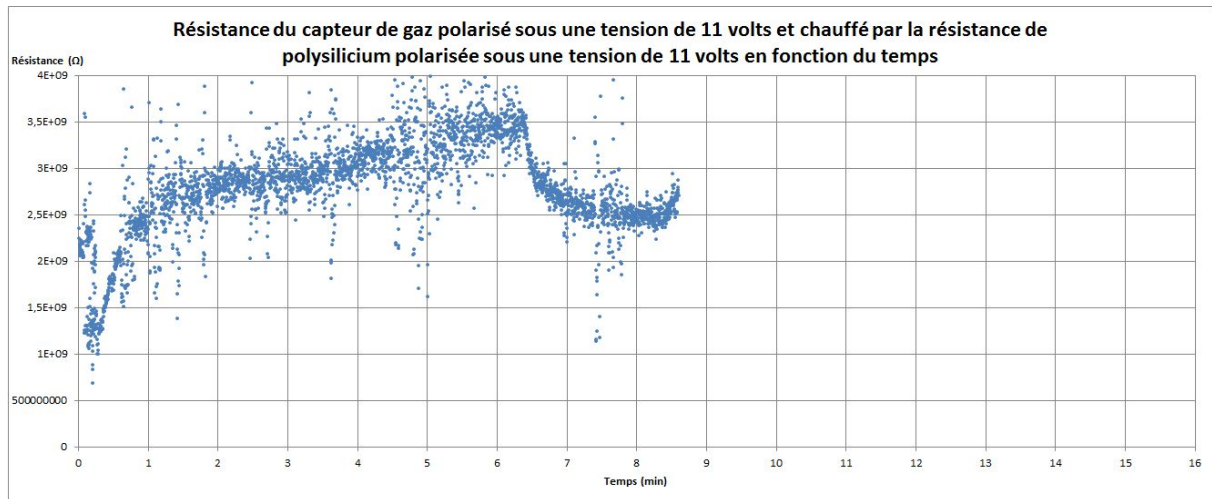
Il nous a ensuite fallu évaluer qualitativement l'influence de chacun des gaz. Il est notamment à noter que :

- Dans un environnement réducteur, la résistivité du capteur diminue
- Dans un environnement oxydant, la résistivité du capteur augmente

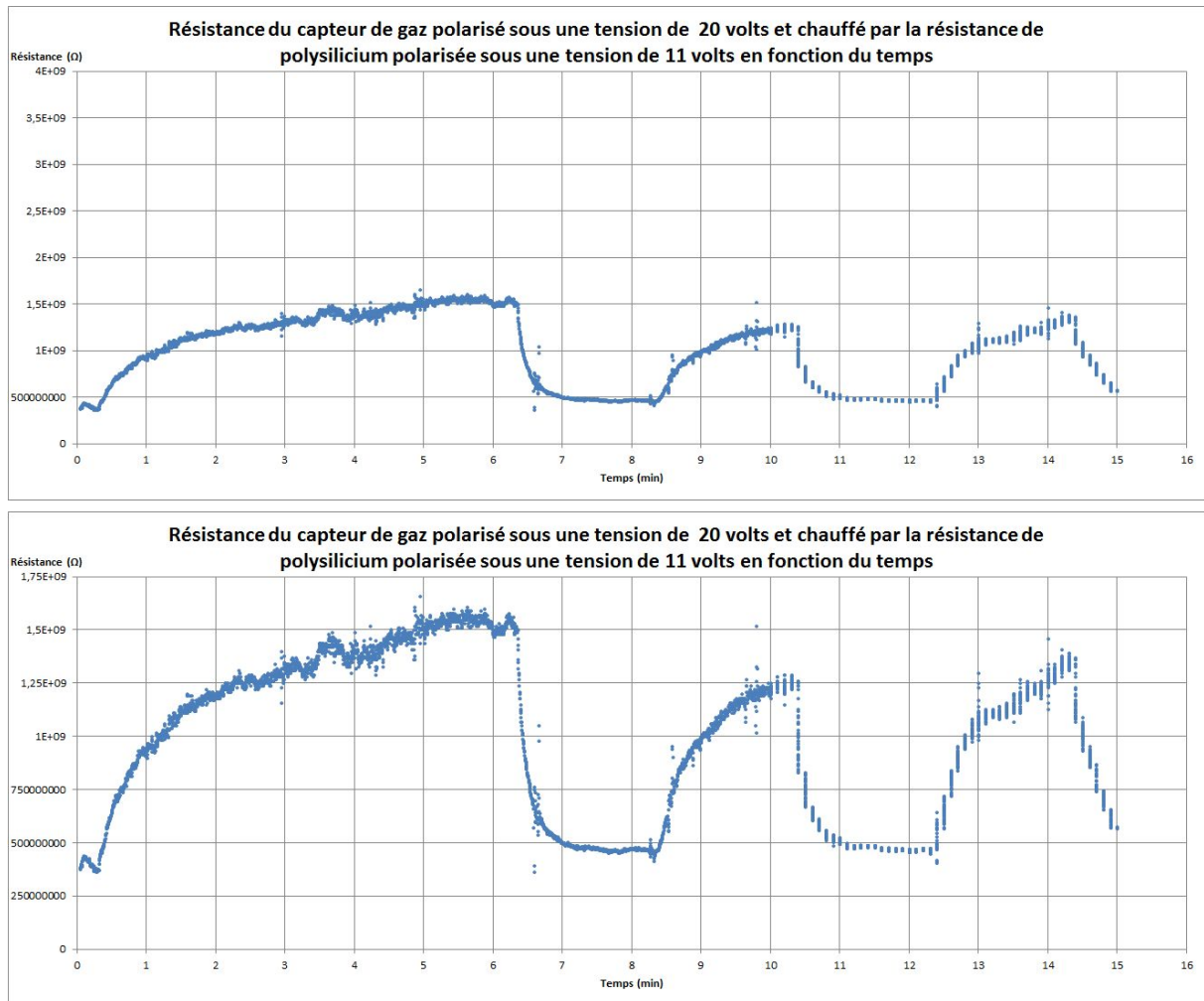
Le choix de la température de fonctionnement est important. En effet, plus on la diminue, plus on augmente la sélectivité du capteur. De même, plus on l'augmente, plus on augmente la sensibilité du capteur et plus on augmente la consommation énergétique. Ainsi, trouver les conditions optimales de fonctionnement, revient à réaliser le "meilleur" compromis entre sélectivité, sensibilité et consommation.

En comparant les *Figure 4.8* ; *Figure 4.9* ; et *Figure 4.10*, on peut relever les observations suivantes :

- plus la tension de polarisation du capteur est élevée, moins celui-ci est sensible au bruit, moins sa résistance initiale est élevée et moins son excursion en résistance est importante (*Figure 4.8* et *Figure 4.9*)
- plus la température de fonctionnement du capteur est élevée, moins sa résistance initiale est élevée et moins son excursion en résistance est élevée (*Figure 4.9* et *Figure 4.10*)
- il semble également que plus la température de fonctionnement est élevée, plus le capteur réagit vite aux variations (*Figure 4.9* et *Figure 4.10*).

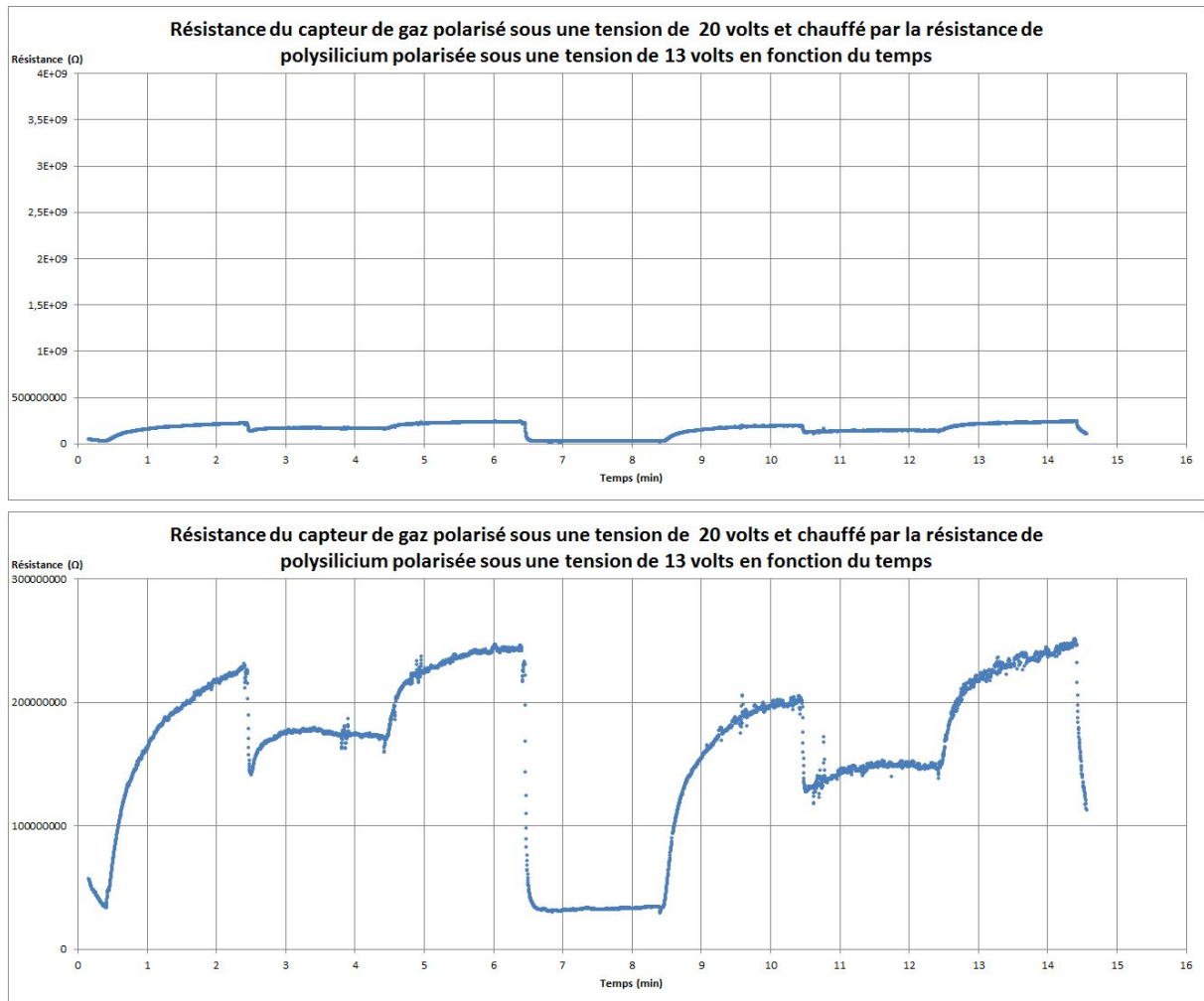


*Figure 4.8 : Evolution de la résistance du capteur lors de tests sous atmosphère contrôlée pour une tension de polarisation du capteur de 11V et une tension de polarisation de la résistance de chauffe de 11V*



*Figure 4.9 : Evolution de la résistance du capteur lors de tests sous atmosphère contrôlée pour une tension de polarisation du capteur de 20V et une tension de polarisation de la résistance de chauffe de 11V*





*Figure 4.9 : Evolution de la résistance du capteur lors de tests sous atmosphère contrôlée pour une tension de polarisation du capteur de 20V et une tension de polarisation de la résistance de chauffe de 13V*



## Conclusion

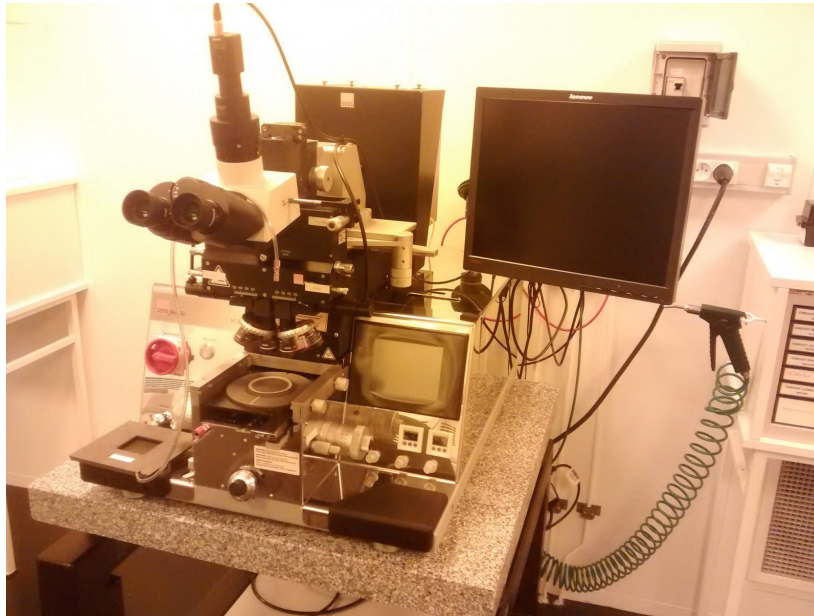
En définitive, ce stage nous aura permis de découvrir –pour ceux n’ayant pas réalisé le stage de fabrication de cellules photovoltaïques de deuxième année IMACS- le travail en salle blanche et ses contraintes.

C’est donc avec une approche physique des capteurs que nous avons amorcé l’unité de formation *Smart Devices*. Cette expérience nous aura sensibilisés aux méthodes de fabrication des capteurs, et plus particulièrement à ceux composés de nanoparticules.

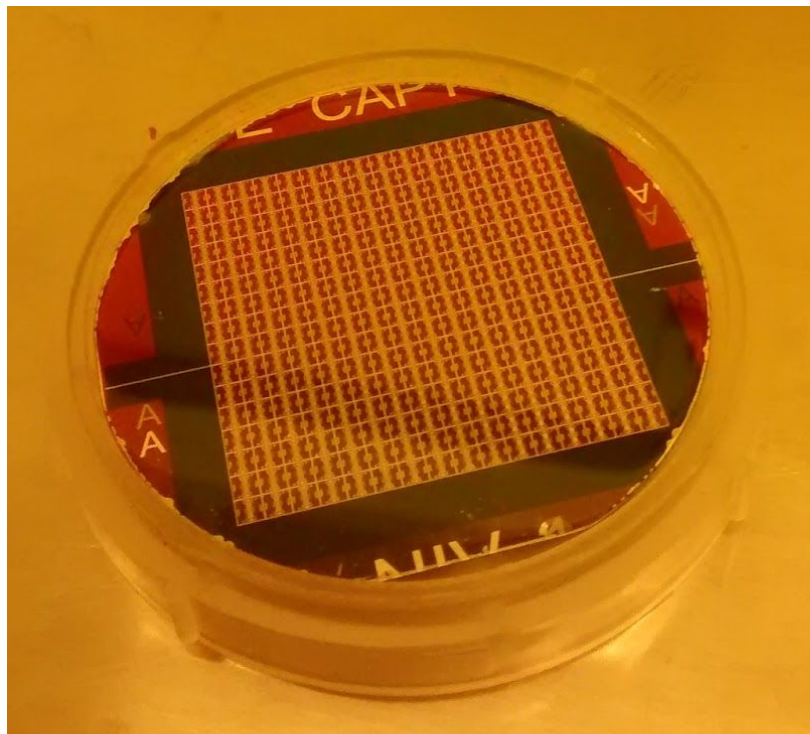
De même, l’étape de caractérisations nous aura apporté un regard neuf sur les datasheets, documents de références dont certains éléments pouvaient nous paraître incongrus ou erronés.

Enfin, l’utilisation potentielle du capteur ainsi réalisé dans la suite de l’U.F., nous permet une implication et une motivation encore plus fortes, avec une volonté importante de contrôler l’ensemble de la chaîne de conception d’un *smart device*.

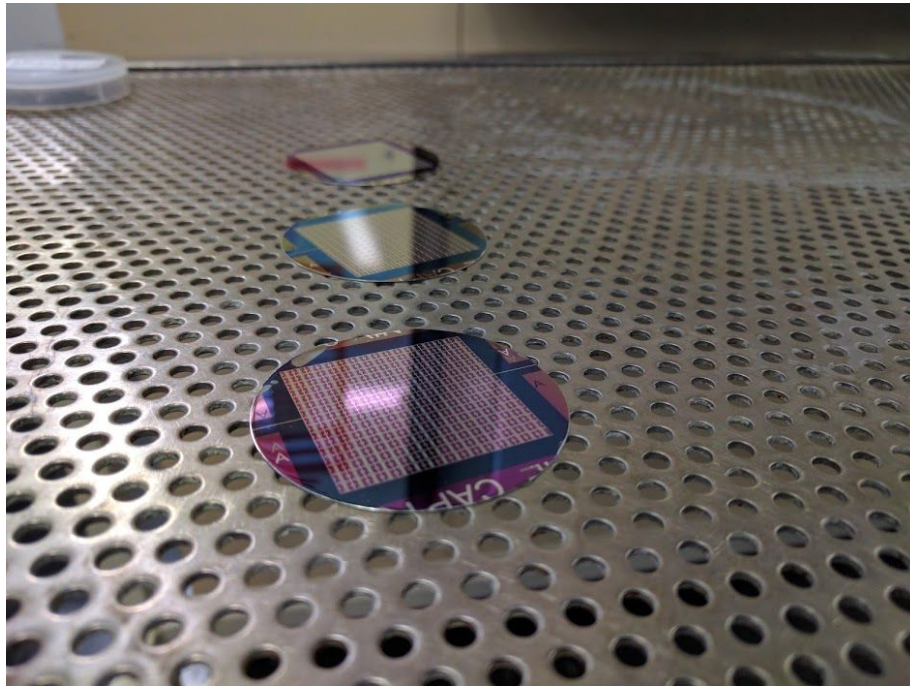
## Annexes



*Figure I : Equipement de photolithographie utilisé*



*Figure II : Wafer après photolithographie*



*Figure III : Wafers terminés*



*Figure VI : Outil de découpe des wafers*



*Figure VII : Binôme au travail*