

Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisationde capteurs de gaz en couche épaisseEtude de la compatibilité avec la technologieMicroélectronique

Béatrice Rivière

▶ **To cite this version:**

Béatrice Rivière. Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisationde capteurs de gaz en couche épaisseEtude de la compatibilité avec la technologieMicroélectronique. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004. Français. NNT : . tel-00012121

HAL Id: tel-00012121
https://theses.hal.science/tel-00012121

Submitted on 11 Apr 2006

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 326CD

THESE

Présentée par

Béatrice RIVIERE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Dans la spécialité : GENIE DES PROCEDES

Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse

Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique

Soutenue à Saint-Etienne le 4 février 2004

COMPOSITION du JURY

Messieurs	**Giuliano MARTINELLI**	**Président**
Messieurs	**Claude LUCAT**	**Rapporteurs**
	Michel LABEAU	
Madame	**Christine ALEPEE**	**Examinateurs**
Messieurs	**Christophe PIJOLAT**	**Encadrants**
	Jean-Paul VIRICELLE	

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »

Je tiens à remercier Christophe PIJOLAT et Jean Paul VIRICELLE pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et m'avoir permis de réaliser ma thèse.

Je suis également très reconnaissante envers Guy TOURNIER pour tous ses conseils et ses coups de pouces qui m'ont grandement aidé tout au long de mes travaux.

Je remercie mes collègues de l'équipe MICC qui ont su m'aider quand j'en avais besoin : Pierre MONTMEAT, Nicolas GUILLET, Marc KAMIONKA, Marilyne ROUMANIE, David ROTUREAU Guillaume BES, Christine VENDEVILLE et Nathalie BERNE..

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur MOREL, Pierre FAUE, Muriel SAUVAN et Christine ALEPE de la société MiCS, pour m'avoir confié cette étude et fait confiance.

Je remercie le personnel du département SPIN et du département SMS qui m'ont fait profiter de leurs compétences dans les techniques de caractérisations (MEB, RX, Granolumétre, MET ¦etc.).

Enfin, je ne pourrais oublier tous les collègues des autres équipes de SPIN sans qui ses quatre dernières années n'auraient pas été aussi joyeuses.

Je finirais en remerciant Bruno et ma famille qui ont su garder leur calme quand il le fallait et sur qui je pourrais toujours compter.

Sommaire

Introduction 1

A : Généralité sur les capteurs de gaz résistifs : principe et réalisation 5

A.1. Principe de détection 5

A.1.1 Conductivité intrinsèque du matériau : interaction solide/gaz 6

A.1.2 Joints de grains et effets de tailles 7

A.1.3 Interaction métal/semi-conducteur et effet de l'épaisseur 9

A.2. Les performances des capteurs 10

A.2.1 La sensibilité 10

A.2.2 La sélectivité 11

A.2.3 La stabilité 13

A.2.4 Conclusion 13

A.3. Applications et développement technologique des capteurs 14

A.3.1 Les capteurs sérigraphiés 14
A.3.1.1 Les avantages 15
A.3.1.2 Conceptions de capteurs 16

A.3.2 Les capteurs sur microhotplates 17
A.3.2.1 La conception des microhotplates 18
A.3.2.2 Dépôt de la couche sensible 21
A.3.2.2.1 Les dépôts physiques 21
A.3.2.2.2 Les dépôts chimiques 22

Références biographiques 26

B : Introduction à la sérigraphie et techniques de caractérisations des matériaux sensibles 33

B.1. La sérigraphie 34

B.1.1 Principe de la sérigraphie 34
B.1.1.1 les encres 34
B.1.1.2 L'écran 36
B.1.1.3 L'impression 37
B.1.1.4 Le séchage et la cuisson 38

B.1.2 Etudes sur l'aptitude des encres à la sérigraphie 40
B.1.2.1 La composition des encres 40
B.1.2.2 La viscosité et les conditions d'impression 40

B.1.3 Description de l'appareillage 42

B.2. Préparation des capteurs 44

B.2.1 Procédure de réalisation des capteurs par sérigraphie 44

B.2.2 Contrôle de la température de l'élément chauffant 47

B.3. Caractérisations des matériaux 48

B.3.1 Mesures électriques des couches sensibles 48
B.3.1.1 Circuit électrique de mesure des résistances 49
B.3.1.2 Banc de mesure électrique sur " matériau" 49
B.3.1.3 Banc de mesure électrique sur "capteur" 52

B.3.2 Autres caractérisations physico-chimiques des matériaux 52
B.3.2.1 La mouillabilité et mesure de l'angle de contact 52
B.3.2.2 Le viscosimètre 53
B.3.2.3 Le rugosimètre 55

Références bibliographiques 56

C. Développement d'une encre de sérigraphie standard 57

C.1. Bibliographie 58

C.1.1 Traitement thermique 58
C.1.1.1 Le frittage 58
C.1.1.2 La densité de lacune d'oxygène 61
C.1.1.3 La diffusion du métal dans le matériau 63
C.1.1.4 Conclusion 63

C.1.2 Liants permanents 64
C.1.2.1 Phénomènes de percolation 64
C.1.2.1.1 Variation de conductivité au voisinage du seuil de percolation 65
C.1.2.1.2 Propriétés géométriques des mélanges 66
C.1.2.1.3 Influence du rapport des diamètres de grains 69
C.1.2.1.4 Evolution des propriétés électriques du mélange au cours des différents traitements : compression et traitement thermique 72
C.1.2.2 Les verres 74
C.1.2.3 Conclusion 78

C.2. Elaboration d'une encre : matériau actif + liant organique 79

C.2.1 Sélection d'une poudre commerciale 79
C.2.1.1 Caractérisations Physico-chimiques des poudres 80
C.2.1.1.1 Analyse par diffraction aux rayons X 80
C.2.1.1.2 Granularité des poudres 81
C.2.1.1.3 Surfaces spécifiques des poudres 83
C.2.1.1.4 Récapitulatifs des caractéristiques physico-chimiques des poudres 83
C.2.1.2 Caractérisations électriques des poudres 84
C.2.1.3 Caractérisation électrique des couches épaisses 86

C.2.2 Influence du pourcentage de liant organique 87
C.2.2.1 Conditions de préparation des encres 88
C.2.2.2 Caractérisations morphologique et texturale des couches 88
C.2.2.2.1 Etat de surface et épaisseur des couches 89
C.2.2.2.2 Textures des couches 94
C.2.2.3 Propriétés électriques des couches 97
C.2.2.3.1 Mesure de conductance à 500°C 98
C.2.2.3.2 Mesure d'impédance complexe 103
C.2.2.4 Conclusion 105

C.2.3 Mélange de poudres SnO_2 commerciales : influence de granularité 106
C.2.3.1 Distributions granulométriques des mélanges de poudres 107

C.2.3.2 Caractérisations morphologiques des couches épaisses 108
C.2.3.3 Propriétés électriques 109
C.2.3.4 Conclusion 110

C.3. Etude des paramètres d'impression et de traitement thermique 111

C.3.1 Etude des conditions d'impression et du séchage 111
C.3.1.1 Réglage de la raclette 112
C.3.1.1.1 Hauteur de raclette 112
C.3.1.1.2 Vitesse de raclette 113
C.3.1.2 Réglage de l'écran 114
C.3.1.3 Procédure de séchage 116

C.3.2 Traitement thermique 119
C.3.2.1 Etude de l'évolution des couches pendant leur recuit 120
C.3.2.1.1 Décomposition du liant organique 120
C.3.2.1.2 Evolution de la microstructure des couches 123
C.3.2.1.3 Evolution de la conductance électrique pendant le traitement thermique 125
C.3.2.2 Influence du recuit sur les performances de la couche sensible en fonctionnement 128
C.3.2.2.1 Influence du recuit sur la stabilité des conductances électriques sous air 128
C.3.2.2.2 Influence du recuit sur la détection des gaz à 500°C 130
C.3.2.2.3 Test sous air 131
C.3.3 Conclusion 132

C.4. Etude de l'ajout du liant permanent 134

C.4.1 Etude des phénomènes de percolation 134

C.4.2 Etude du liant permanent 136
C.4.2.1 Sélection des verres 137
C.4.2.2 Influence du liant permanent au sein du mélange 138
C.4.2.2.1 Influence des proportions dans le mélange semi-conducteur / liant permanent. 138
C.4.2.2.2 Influence de la nature du verre sur les performances de l'élément sensible 141
C.4.2.3 Sous couche de liant permanent 145

C.4.3 Conclusion 147

Conclusion du chapitre C 148
Références bibliographies 150

D : Compatibilité entre la technologie microélectronique et la sérigraphie 155

D.1. Contraintes liées à l'usage de support "microchauffage" pour la sérigraphie 157

D.1.1 Conception d'un support "microhotplate" 157

D.1.2 Identification des problèmes de compatibilité 158
D.1.2.1 L'étape d'impression 158
D.1.2.2 Positionnement et taille des motifs 159
D.1.2.3 L'étape de traitement thermique 159
D.1.2.4 Accrochage de la couche 159

D.1.3 Conditions expérimentales 160
D.1.3.1 Préparation des encres 160
D.1.3.2 Paramètres de dépôts 160
D.1.3.3 Conditions de séchage et de traitement thermique 161

D.2. Bibliographie 162

D.2.1 Problème d'adhésion de dépôts sur substrat 162
D.2.1.1 Première technique : ajout d'un agent d'adhésion 163
D.2.1.2 Deuxième technique ajout d'un précurseur sol-gel 164
D.2.1.3 Troisième technique : traitement de surface du substrat 165
D.2.1.4 Conclusion 166

D.2.2 Généralités sur les procédés sol-gel 167
D.2.2.1 Les solutions colloïdales 168
D.2.2.2 Les alkoxydes 169
D.2.2.2.1 Principe d'hydrolyse et de condensation 170
D.2.2.2.2 Etude des alkoxydes SnO_2 171

D.3. Technique d'accrochage avec utilisation d'un liant permanent 173

D.3.1 Influence des liants permanents sur les propriétés électriques des couches 174
D.3.1.1 Les verres 174
D.3.1.2 Les encres commerciales 176

D.3.2 Influence des liants permanents sur les propriétés de tenue mécanique 180
D.3.2.1 Les verres 180
D.3.2.2 Les encres commerciales 181

D.3.3 Conclusion 182

D.4. Technique d'accrochage avec l'utilisation d'un précurseur de SnO_2 184

D.4.1 Etude du sol-gel et caractérisation des poudres de SnO_2 résultantes 186
D.4.1.1 Suivi de la décomposition des précurseurs 187
D.4.1.2 Caractérisations des poudres SnO_2 ex-gel et ex-alkoxyde 188
D.4.1.2.1 Analyse par diffraction des rayons X 188
D.4.1.2.2 Analyse par Infra-rouge 188
D.4.1.3 Texture et Morphologie des poudres 191
D.4.1.4 Conclusion 194

D.4.2 Elaboration et dépôt des encres (encre-gel, encre-alkoxyde) 194
D.4.2.1 Caractérisations morphologique des couches 195
D.4.2.2 Propriétés électriques 197
D.4.2.3 Paramètres d'impression 198
D.4.2.4 Tenue mécanique 198

D.4.3 Influence de la composition de "l'encre alkoxyde" 200
D.4.3.1 Caractérisations morphologiques des couches 201
D.4.3.1.1 Etat de surface et effet de bord 202
D.4.3.1.2 Mesure des épaisseurs 203
D.4.3.1.3 Texture des couches 205
D.4.3.2 Propriétés électriques 207
D.4.3.2.1.Influence de la composition sur les valeurs de conductances et la détection 207
D.4.3.2.2 Influence de l'encre sur la stabilité des conductances 208
D.4.3.3 Test de tenue mécanique 209
D.4.4 Conclusion 212

D.5. Traitement de surface 213

D.5.1 Procédures d'attaques 214

D.5.2 Influence des attaques sur les propriétés hydrophiles 214
D.5.2.1 Solution test : eau distillée 215
D.5.2.2 Solution test : l'alkoxyde 217

D.5.3 Influence des traitements de surface sur la tenue mécanique des couches 218

D.5.4 Conclusion 219

Conclusion du chapitre D 220
Références bibliographiques 222
Conclusion générale 226
Annexes 228

Introduction

Introduction

Le département MICC du centre SPIN de l'Ecole des Mines de St-Etienne s'implique depuis de nombreuses années dans l'étude et le développement de capteurs de gaz basés sur l'exploitation des propriétés électriques de matériaux en interaction avec des phases gazeuses. Les matériaux sensibles sont généralement des oxydes métalliques et leurs performances optimales pour la détection des gaz sont obtenues à température élevée. Les dispositifs sont donc constitués d'un substrat chauffant sur lequel est déposé le matériau sensible aux gaz. A ce titre, le laboratoire a beaucoup travaillé par le passé pour maîtriser d'une part des matériaux frittés préparés à partir de poudres, d'autre part des couches minces élaborées par méthodes physiques.

L'élaboration de couches épaisses par la méthode sérigraphique représente une alternative pour la préparation de couches sensibles, en utilisant des encres dont un des constituants est l'élément sensible sous forme de poudre. Le département MICC a décidé récemment de disposer au laboratoire de la technique de dépôt de couches épaisses par la méthode sérigraphique. Bien que ne possédant pas d'appareillage par le passé, l'équipe connaissait déjà bien cette technique au travers de nombreuses collaborations, par exemple avec le laboratoire IXL de Bordeaux qui fait autorité dans le domaine, ou avec différentes sociétés dans le cadre de développements industriels de capteurs. La décision du laboratoire a été motivée par différentes raisons, mais dont la principale est liée aux évolutions récentes des stratégies de développements des capteurs de gaz.

Le domaine des capteurs de gaz n'échappe en effet pas à la tendance générale de miniaturisation des dispositifs. Pour les capteurs, il convient d'une part de minimiser les puissances consommées et d'autre part de développer des systèmes multicapteurs en intégrant plusieurs éléments sensibles dans un seul système. Dans cette recherche de miniaturisation, les technologies de la microélectronique sont devenues incontournables. Elles présentent cependant des limites, liées par exemple à leurs coûts élevés autorisant principalement les marchés de masses tels ceux des capteurs physiques. Pour les capteurs gaz, la réalisation des couches sensibles constitue aussi une difficulté majeure, les techniques disponibles pour leurs élaborations dans les procédés de la micro-électronique étant généralement des méthodes de dépôts de type physique (pulvérisation, évaporation, CVD….). C'est donc dans ce contexte que nous nous sommes engagés dans le développement de couches sensibles par la méthode sérigraphique, avec l'objectif particulièrement innovant de déposer les couches épaisses directement sur les dispositifs élaborés sur substrats silicium en filière micro-électronique.

La technique sérigraphique apparaît comme une bonne alternative aux technologies plus sophistiquées généralement utilisées pour la production des micro-systèmes. Elle est en particulier bien adaptée à des structures industrielles de type PME / PMI, avec des investissements matériels réduits et un besoin limité en personnel technique. De nombreux développements de capteurs de gaz ont déjà été réalisés par le passé avec cette technologie qui présente de plus l'intérêt de permettre à la fois la réalisation des éléments chauffants sur substrats céramiques et des couches sensibles. Comme on le verra dans la première partie de la thèse(chapitre C), nous nous sommes, nous aussi, inscrits dans un premier temps dans ce contexte, avec un développement de substrats de capteurs et des élaborations de couches en technologie dite « standard », c'est à dire avec des encres contenant des liants minéraux en plus des poudres de l'élément sensible. Dans la deuxième partie de la thèse (chapitre D), on abordera des dépôts de couches épaisses à partir de d'encres sans liant autre qu'organique, et ceci d'une part pour obtenir des propriétés électriques satisfaisantes et d'autre part pour pouvoir déposer ces couches directement sur des wafers de silicium.

Le premier chapitre de la thèse, de type bibliographique, présentera un état de l'art non-exhaustif des capteurs de gaz, en particulier à base de dioxyde d'étain, et de leurs principales performances requises, ainsi qu'un aperçu des technologies utilisées pour leur miniaturisation, notamment au niveau des dispositifs sur silicium intégrant des micro-chauffages.

La technique de la sérigraphie sera abordée dans le deuxième chapitre, avec une présentation des principaux paramètres influençant les performances des couches obtenues. Les différents appareillages utilisés dans la thèse sont décrits, que ce soit au niveau de la machine à sérigraphier, des bancs de tests des propriétés électriques des capteurs obtenus ou encore des méthodes de caractérisations spécifiques à l'étude, par exemple pour le contrôle de viscosité des encres.

Le premier objectif de cette thèse étant de développer pour le laboratoire, une base de compétences en sérigraphie de couches épaisses, le troisième chapitre sera entièrement consacré à la maîtrise des encres de type standard. Les principaux paramètres seront analysés dans le détail de façon à mettre en place toute la base scientifique nécessaire à la maîtrise du procédé de façon « générique » pour pouvoir à l'avenir déposer de nombreux matériaux avec un bon contrôle de leurs performances électriques. Les encres étant généralement constituées du matériaux actif, d'une phase organique et d'un liant minéral, nous étudierons l'influence de ces différents constituants, notamment la porosité en fonction du taux de liant organique. Le rôle du traitement thermique en liaison avec l'évolution de la microstructure des couches, et les phénomènes de percolations électriques dans les mélanges de poudres conductrices / isolantes en fonction de la nature, de la concentration et de la granularité du liant minéral, seront particulièrement étudiés pour contrôler les propriétés électriques.

Le dernier chapitre constituera la partie plus « innovante » de la thèse, avec l'objectif de déposer des couches épaisses de matériaux sensibles directement sur des micro-membranes chauffantes réalisées sur wafers silicium. L'étude de cette compatibilité entre les procédés de

la micro-électronique et la technique de dépôt par sérigraphie n'a, à notre connaissance, pratiquement pas, ou très peu, été étudiée jusqu'à présent. Nous verrons que les difficultés majeures à résoudre concernent les problèmes de casses des membranes, mais aussi d'accrochage des couches si l'on veut éviter l'emploi de liant minéral, et ceci pour des raisons de performances électriques des couches. Nous montrerons comment une partie de ces problèmes peut être résolue à l'aide d'une méthode originale basée sur l'utilisation d'encres spéciales appelées « encres-gels » obtenues par mélange de la poudre active et d'un composé organique précurseur de cette même poudre. Cette technique devra être perfectionnée pour être utilisée industriellement, mais elle devrait constituer à l'avenir une solution elle aussi de type « générique » applicable aux dépôts de nombreux matériaux

.

.A : Généralités sur les capteurs de gaz résistifs : Principe et Réalisation

A . Généralités sur les capteurs de gaz résistifs : Principe et Réalisation

L'idée d'utiliser un matériau semi-conducteur comme élément sensible au gaz vient de M. Brattain et M. Barden en 1952 avec des matériaux tel que le germanium. Plus tard, Seiyama a démontré l'effet de la sensibilité au gaz sur des oxydes métalliques. Taguchi commercialise finalement les premiers capteurs de type semi-conducteur dans les années 1970. Le TGS (Taguchi Gas Sensors) est toujours commercialisé par la société Figaro, mais bien d'autres capteurs sont disponibles sur le marché (Microsens, FIS, UST, MiCS, Capteur etc).
Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à rappeler un certain nombre de principes de base sur le fonctionnement et les performances des capteurs. Puis, compte tenu de l'objectif du travail de thèse sur l'étude de la compatibilité entre sérigraphie et substrats microélectroniques, nous présenterons un état de l'art sur les capteurs sérigraphiés et sur les capteurs développés sur des supports silicium avec micro-chauffage intégré appelés "microhotplates".

A.1 Principe de détection

Les capteurs de gaz de type résistif sont composés d'une part, d'un système de chauffage pour permettre une autonomie de travail à différentes température (domaine d'utilisation 300°C-500°C pour le dioxyde d'étain) et d'un matériau sensible dont le principe de détection repose sur la variation de la résistance engendrée par l'adsorption d'espèces gazeuses à sa surface. Dans la majorité des cas, cet élément sensible est un oxyde métallique semi-conducteur de type NiO, ZnO, MgO,WO_3, SnO_2, etc. Ces oxydes présentent de nombreux avantages, tels que de bonnes conductivités électriques directement mesurables et exploitables sans système d'amplification électronique dans les domaines de température d'utilisation des capteurs. De plus, ils présentent généralement une bonne sensibilité aux gaz. Mais l'inconvénient majeur de ces matériaux pour la détection des gaz est leur faible sélectivité. Néanmoins, il existe différentes solutions pour palier à cet inconvénient : dopage du matériau sensible, utilisation de filtres, dépôt de membranes sélectives ou réalisation de systèmes multi-capteurs [réf 1].

Comme nous venons de le dire précédemment, la détection des gaz se fait par mesure de la variation de résistance électrique du matériau sensible. Cette mesure électrique globale du matériau met en jeux des phénomènes physico-chimiques que l'on peut schématiquement classer en trois contributions principales : le grain avec les phénomènes intrinsèques du matériau, les joints de grains avec les effets de la microstructure et enfin l'interface métal/semi-conducteur localisée aux électrodes (Figure A.1).

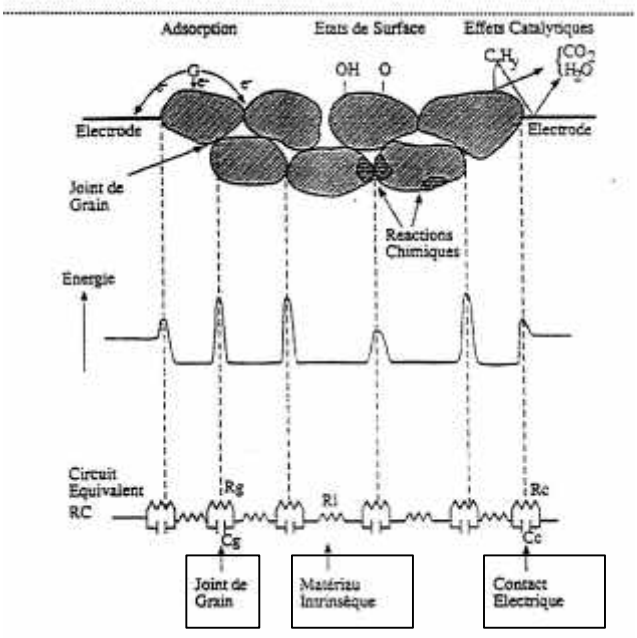


Figure A.1 : Modélisation des phénomènes électriques mis en jeux lors de la mesure de conductance dans un matériau semi-conducteur [réf 2]

A.1.1 Conductivité intrinsèque du matériau : interaction solide/gaz

Le dioxyde d'étain est un matériau semi-conducteur de type n sous stœchiométrique en oxygène ($SnO_{2-ä}$).

La conductivité d'un conducteur électronique est définie par le produit de la mobilité et de la concentration en porteurs de charges (Équation A.1).

$$s = \left(\mu_e \left[e^-\right] + \mu_h \left[h^-\right]\right) q \quad \text{(Équation A.1)}$$

Où ó est la conductivité,

μ_e et μ_h sont respectivement les mobilités des électrons et des trous,

$\left[e^-\right]$ et $\left[h^-\right]$ sont respectivement les concentrations d'électrons et de trous,

q est la charge des porteurs.

➢ La mobilité des porteurs de charges (μ_e et μ_h) est une fonction décroissante avec la température.

➢ Le nombre de porteurs de charge présents dans le matériau ($\left[e^-\right]$ et $\left[h^-\right]$) dépend de la température et de l'atmosphère gazeuse en raison des interactions solide / gaz. En effet, l'interaction entre les espèces oxygénées de l'atmosphère et le matériau entraîne des variations de la concentration en lacunes d'oxygène simplement ou doublement ionisées ($V°_O$, $V°°_O$). Ces interactions sont classiquement traduites par les équations suivantes faisant intervenir les éléments de structure du solide.

$O^x_O = 1/2O_2(g) + V_O^{\circ\circ} + 2e^-$
$O^x_O = 1/2O_2(g) + V_O^{\circ} + e^-$

O_O = oxygène du réseau
V_O° et $V_O^{\circ\circ}$ = lacunes simplement et doublement ionisées
e^- = électrons
Néanmoins, à la surface du matériau, l'équilibre entre certaines espèces gazeuses et le solide se limite à un simple transfert d'électrons entre le solide et les espèces gazeuses présentes sous forme adsorbée à la surface du solide.
Dans le cas de l'oxygène, ce phénomène se traduit par un appauvrissement en électrons dans le solide. Cet appauvrissement proportionnel à la concentration en espèces chimisorbées est à l'origine d'une zone de déplétion localisée dans le matériau, au voisinage de sa surface (Figure A.2) .

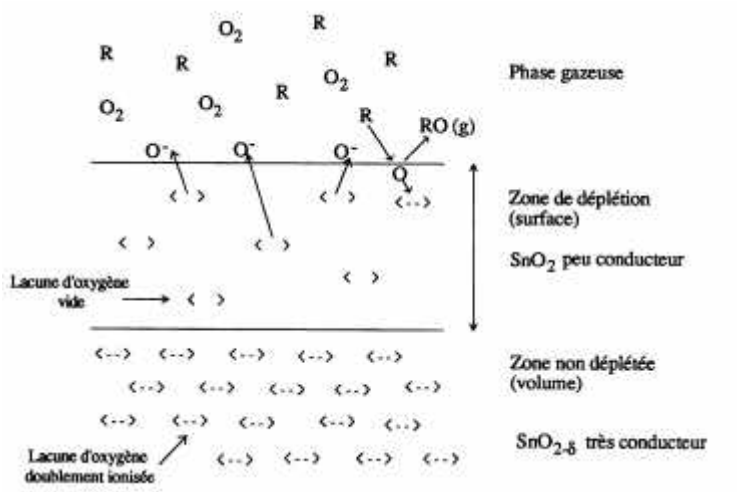


Figure A.2: Zone de déplétion [réf 3]

En présence d'un gaz réducteur (CO, CH_4 C_2H_5OH etc.), l'interaction gaz / solide peut s'écrire de la façon suivante :
$CO_{(gaz)} + O^{2-}_{adsorbé} \Rightarrow CO_{2\ adsorbé} + 2\,e^-$
Cette réaction entraîne une diminution de la zone de déplétion et une augmentation de la conductivité du matériau.

A l'inverse, en présence d'un gaz oxydant (NO_2, O_3 etc.), l'interaction peut s'écrire selon de la réaction suivante :
$NO_2 + 2\,e^- \Rightarrow O^{2-}_{adsorbé} + NO_{adsorbé}$
Cette réaction entraîne une augmentation de la zone de déplétion et une diminution de la conductivité du matériau.

A.1.2 Joints de grains et effets de tailles

De nombreuses études ont montré l'influence de la microstructure du matériau sur sa conductivité et sa sensibilité aux gaz. Le modèle proposé par N. Yamazoé [réf 4] est basé sur

le système d'une chaîne unidimensionnelle de cristallites reliées par des cols issus du frittage et de joints de grains résultant d'un simple contact mécanique (Figure A.3). La conductivité de ce système est contrôlée par le rapport entre le diamètre des cristallites « D » et la largeur la zone de déplétion « Ld ».

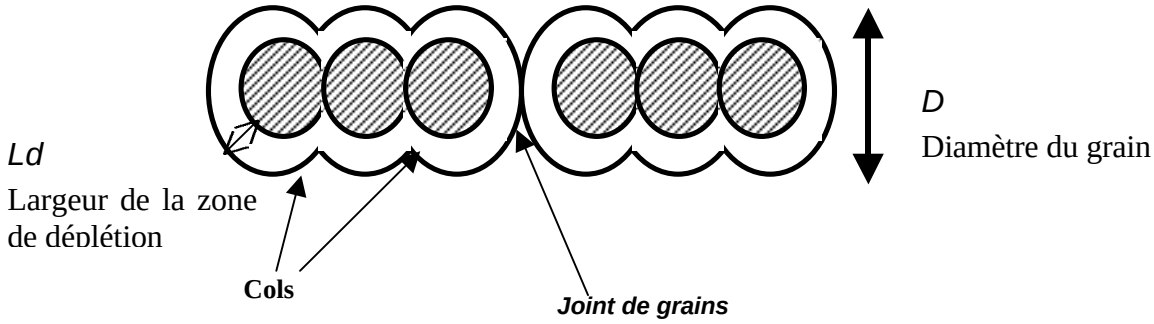


Figure A.3: Notions de cols et de joints de grains dans un matériau polycristallin [réf 2]

Dans la cas où la largeur de la zone de déplétion est négligeable devant le diamètre des cristallites (D>>2Ld), la conductivité du matériau est contrôlée par les joints de grains et elle est donc peu influencée par les processus d'adsorption de surface (Figure A.4.a).
Lorsque la taille des cristallites est de l'ordre de grandeur de la zone de déplétion (D≥2Ld), la conductivité est contrôlée au niveau des cols qui peuvent devenir brusquement « bloquants » ou « passants » (Figure A.4.b).
Enfin, quand la taille des cristallites est très faible (D<2Ld), celles-ci sont entièrement déplétées et la conductivité est contrôlée à la fois par le grain lui même et les joints de grains (Figure A.4.c).

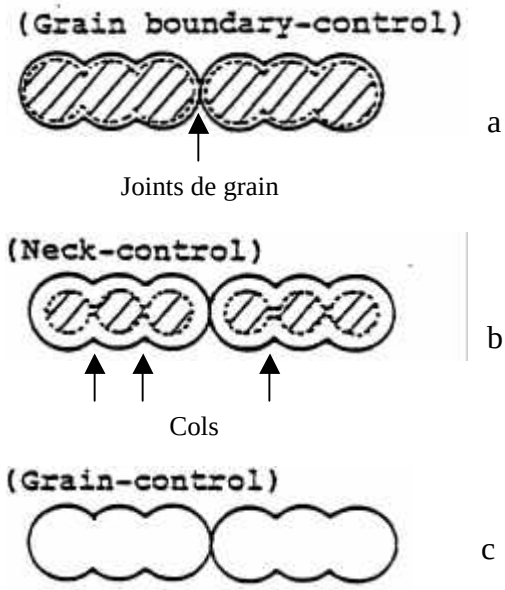
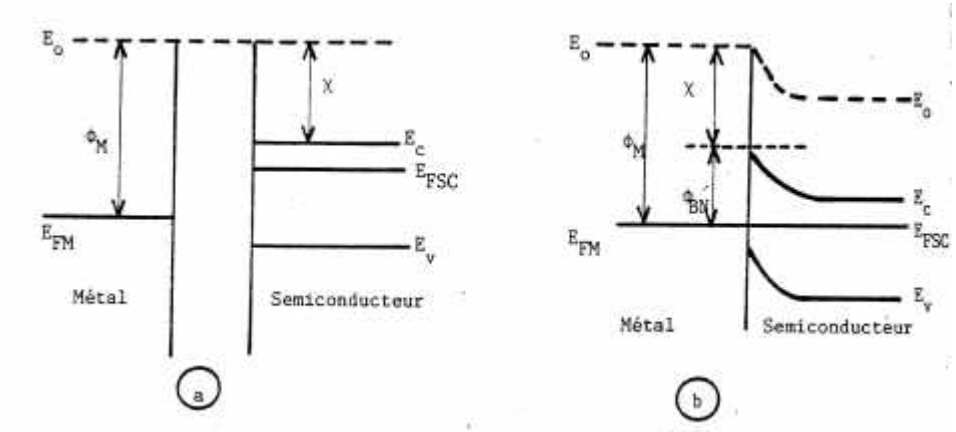


Figure A.4 : Modèle de conduction dans SnO_2 d'après N. Yamozoe [réf 4]

Le contrôle de la taille et de la qualité des joints de grains est donc un élément déterminant pour les performances d'un capteur de gaz.

A.1.3 Interaction métal/semi-conducteur et effet de l'épaisseur

La zone de contact entre le métal et l'oxyde métallique constitue une interface de type hétérogène qui se comporte comme une barrière de Shottky, car chacun des deux matériaux possède un niveau de Fermi différent (Figure A.5), ce qui crée une barrière de potentiel dont la zone de charge se développe essentiellement au sein du semi-conducteur. La présence d'une électrode métallique en contact avec la couche sensible induit donc une zone résistive. Ainsi la zone de charge d'espace créée, modifie la conductivité du matériau. L'influence de cette zone de charge est variable selon l'état de l'interface métal / oxyde et selon l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique [réf 5]. Par exemple, la Figure A.6 montre l'évolution des sensibilités à CO en fonction de l'épaisseur de couches sensibles sérigraphiées d'après les travaux de Pierre Montméat [réf 7].



Avant réalisation de contact Après établissement du contact

Figure A.5 : Niveau de Fermi : effet d'un jonction métal / semi-conducteur [réf 6].

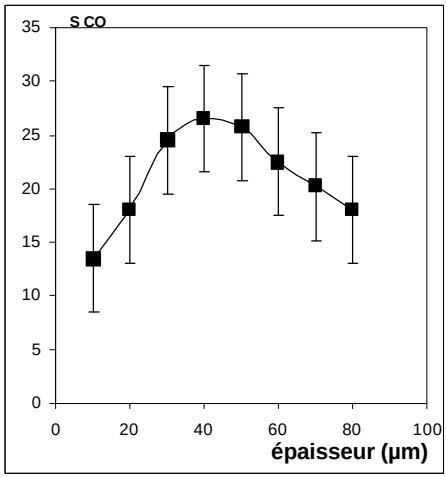


Figure A.6 : Influence de l'épaisseur sur la sensibilité au CO (300ppm) à 500°C [réf 7].

Ces quelques résultats bibliographiques illustrent bien la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu par les capteurs de gaz et montrent qu'il est nécessaire de bien contrôler toute la chaîne de production du capteur pour obtenir les performances détaillées ci-après.

A.2 Les performances des capteurs

Les performances des capteurs sont très souvent explicitées par ce que l'on appelle communément "la règle des 3S", à savoir : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité. La sensibilité est la performance la plus facile à satisfaire étant donné la grande réactivité entre le matériau et les principaux gaz à détecter pour la plupart des applications visées. Il n'en est pas de même pour la sélectivité et la stabilité du matériau sensible [réf 8] .

A.2.1 La sensibilité

La première qualité que l'on recherche pour un capteur est sa sensibilité aux gaz, c'est à dire son aptitude à déceler de faibles concentrations avec une réponse électrique mesurable. Dans ce rapport nous utiliserons l'équation A.2 pour calculer la réponse (notée "R") d'un capteur à un gaz. Cette définition de la réponse présente un certain nombre d'inconvénients tel que la réelle évolution de la sensibilité du matériau lorsque la valeur de la conductance sous air varie beaucoup.
Mais n'ayant pas effectué des mesures de conductance en fonction de différentes concentrations en gaz, nous ne pouvons pas utiliser la réelle définition de la sensibilité (notée "S") qui s'exprime par la dérivée de la conductance en fonction de la concentration en gaz à une température de fonctionnement donnée (équation A.3).

$$R = \frac{G\ gaz - G\ air}{G\ air}, \qquad \text{(Équation A.2 Réponse du capteur)}$$

G étant la conductance mesurée à une température donnée sous air (Gair) et sous gaz (Ggaz)

$$S = \frac{d[Ggaz]}{d[gaz]} \qquad \text{(Équation A.3. Sensibilité du capteur)}$$

Dans la plupart des cas, la sensibilité n'est pas la problématique principale dans l'utilisation d'un capteur à base d'un semi-conducteur. Les matériaux couramment utilisés tels que SnO_2, WO_3 présentent de fortes sensibilités et permettent la détection de gaz à des concentrations de l'ordre du ppb [réf 13].

On peut noter que la sensibilité est toutefois dépendante de la température de fonctionnement (Figure A.7) et de la structure de l'élément sensible. En effet comme nous l'avons vu

précédemment, la taille des grains (A.1.2) et l'épaisseur de la couche sensible (Figure A.6) peuvent modifier la sensibilité du capteur à un gaz de façon variable selon sa nature.

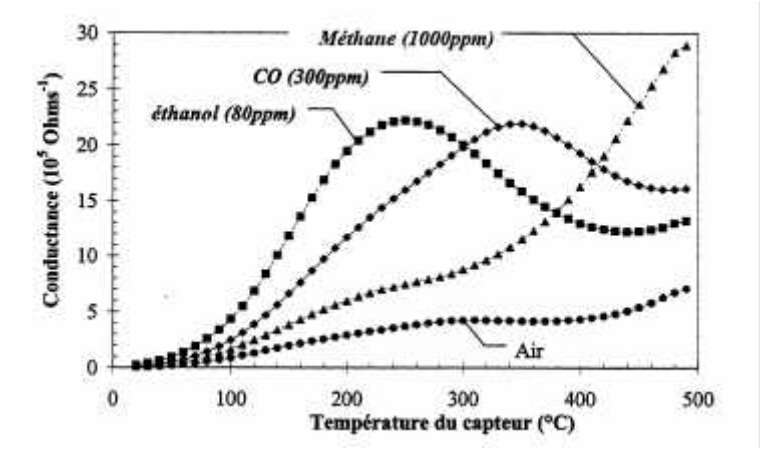


Figure A.7: Exemple de réponses caractéristiques pour un capteur SnO_2 fritté en fonction de la température de mesure (signature des gaz) [réf 9]

A.2.2 La sélectivité

Contrairement à la sensibilité, l'un des inconvénients majeurs des capteurs de type résistif est le manque de sélectivité, c'est à dire leur aptitude à détecter un gaz donné dans un mélange. Pour répondre à ce problème, plusieurs solutions telles que des modifications du matériau (dopage), des dépôts de membranes, des conditions de fonctionnement particulières (par exemple la température) ou encore des méthodes basées sur du traitement du signal ont été étudiées .

a) Les dopages

Beaucoup de laboratoires ont travaillé sur le dopage des matériaux nobles tels que le rhodium, le platine ou encore le palladium pour améliorer la sélectivité vis à vis de gaz cibles. Le Tableau A.1 regroupe un certain nombre de dopants couramment utilisés pour l'amélioration de la sélectivité des capteurs.

Matériau / Dopant	Référence
SnO_2 / Pt	réf 10
SnO_2 / Pd	réf 4
SnO_2 / Rh	réf 11
SnO_2 / Al	réf 12
WO_3 / Ag	réf 14

Tableau A.1 **:** Dopants utilisés pour améliorer la sélectivité du dioxyde d'étain ou de l'oxyde de tungstène

b) Les membranes

Le principe de l'amélioration de la sélectivité à partir d'un dépôt de membrane consiste à "filtrer" des gaz interférents, pour ne laisser passer que le gaz souhaité. Deux modes d'action sont possibles (Figure A.8) :

- Les membranes de type chimique qui interagissent avec les gaz interférents (exemple : filtre catalytique) [réf 16].
- Les membranes de type physique qui bloquent la diffusion des gaz interférants (exemple : couche de silice) [réf 15] ou les membranes qui adsorbent les gaz (exemple des filtre à charbon actif) [réf 17].

Ces membranes peuvent être réalisées soit en amont de la couche, soit directement par dépôt sur le matériau sensible.

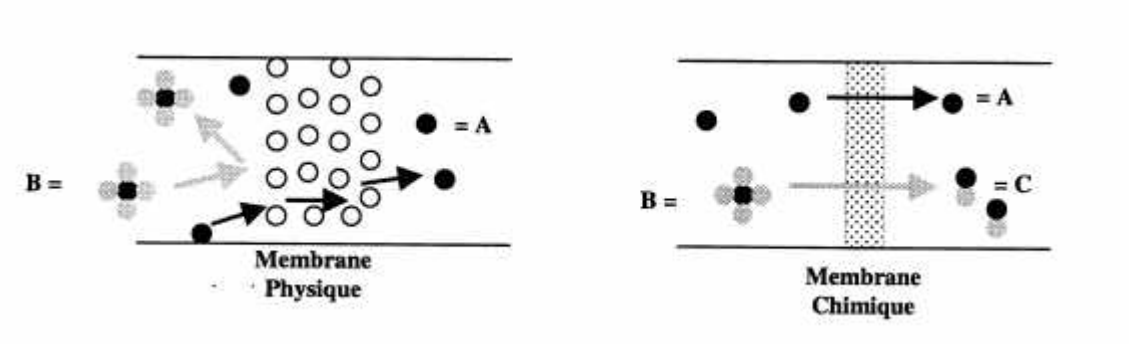


Figure A.8: Types de membranes pour l'amélioration de la sélectivité

c) Les conditions de fonctionnement en température

Une optimisation des conditions de fonctionnement en température peut permettre d'améliorer la sélectivité à un gaz souhaité. Pour cela plusieurs solutions sont possibles.

- Choix d'une température fixe :

Comme nous l'avons exposé précédemment dans la Figure A.7, la sensibilité dépend de la température de fonctionnement du capteur et de la nature de gaz. Un choix judicieux de la température pourra donc permettre d'améliorer la sélectivité du matériau à un gaz étudié. Par exemple d'après la Figure A.7 pour un capteur SnO_2, il est préférable de travailler à 500°C si l'on souhaite améliorer la sélectivité au CH_4 par rapport à CO et C_2H_5OH. De même pour un capteur à base de WO_3, les températures préconisées pour la détection des gaz NO et NO_2 sont situées entre 250°C et 350°C [réf 18].

- Travail à température variable :

Il est possible de travailler en cycle de température (avec acquisition des données au cours de la montée ou de descente) ou alors en mode de chauffage pulsé. En effet, dans les cas où la température de fonctionnement est relativement basse et ne permet pas la réversibilité d'adsorption et de désorption des gaz, il est nécessaire d'effectuer des cycles de température à intervalle régulier afin de retrouver la ligne de base [réf 19].

d) Système multicapteurs

Les solutions exposées précédemment pour améliorer la sélectivité mettent en œuvre un seul élément sensible à une température de fonctionnement. Actuellement une solution largement étudiée est la mise en place de système multicapteurs [réf 57]. L'objectif est d'associer des éléments sensibles de différentes natures et / ou fonctionnant à différentes températures afin d'obtenir des signaux qui sont traités par des méthodes d'analyses multivariables (exemple : analyses en composantes principales, les réseaux de neurones) [réf 9].

A.2.3 La stabilité

L'instabilité des valeurs de conductance électrique du matériau sensible peut provenir, soit d'une modification de la microstructure du matériau, soit d'une modification de son environnement tel que d'autres gaz qui interagissent avec le matériau.

➢ Evolution de la microstructure :

Les capteurs résistifs fonctionnent soit à haute température (entre 300°C et 500°C), soit sous cycle de montée et descente de température. Ces conditions de fonctionnement entraînent bien souvent des évolutions morphologiques du matériau dû aux grossissements des grains, aux interactions entre les électrodes métalliques et le matériau sensible ou encore aux déséquilibres de densité de défauts à l'intérieur du matériau [réf 19]. Une solution couramment rencontrée dans la littérature consiste en un dopage du matériau sensible avec des éléments tels que le tungstène ou le palladium pour le matériau SnO_2 [réf 21 et réf 22]. Ces dopants bloquent le grossissement des grains et les évolutions des joints de gains.
Pour ces dopages, il faut rester très vigilant car bien souvent ils modifient la sensibilité et la sélectivité du matériau initial comme indiqué précédemment (Tableau A.1).

➢ Evolution des espèces en surface :

Outre les évolutions micro-structurales liées aux effets thermiques, le deuxième phénomène qui peut modifier les réponses et les sélectivités des capteurs est le taux d'humidité présent dans l'atmosphère. En effet la vapeur d'eau peut conduire à la formation d'espèces hydroxyles en surface du matériau selon la réaction suivante : $V_O^{\circ\circ} + O_O^X + H_2O = 2OH_O^\circ$

Cette réaction entraîne une diminution de la zone de déplétion ce qui se traduit par une augmentation de la conductance électrique du matériau.

A.2.4 Conclusion

Les performances listées précédemment sont étroitement liées au mode de fabrication du capteur. Le contrôle et la maîtrise des procédés d'élaboration sont donc primordiaux pour la fiabilité et la reproductibilité des capteurs. De ce point de vue, la sérigraphie est une technique répondant à ces exigences, moyennant un bon contrôle de la préparation de l'encre et des étapes d'impression et de recuit. Par ailleurs, elle permet facilement de mettre en pratique certaines solutions exposées précédemment pour l'amélioration des performances, telles que :

i) le dopage du matériau sensible qui peut être fait dès la formulation de l'encre,
ii) le dépôt direct de membranes par sérigraphie sur l'élément sensible sans le détériorer,
iii) les systèmes multicapteurs avec la possibilité de déposer une large gamme d'éléments sensibles sur un même substrat.

A.3 Applications et développement technologique des capteurs

Les applications des capteurs résistifs sont variées et couvrent des domaines aussi divers que la sécurité industrielle et domestique (détection de CO, CH_4, H_2…), le contrôle des procédés dans l'industrie chimique ou agroalimentaire (conditionnement d'aliment sous atmosphère contrôlée, analyse de fruits), la cuisson des aliments, le contrôle de la qualité de l'air…etc. Cette dernière application connaît actuellement un essor dans le domaine de l'automobile où des capteurs sont associés au système de climatisation pour la fonction « qualité de l'air dans l'habitacle ». Une seconde application possible dans le domaine de l'automobile est le contrôle embarqué des émissions de polluants (« OBD » on board diagnosis) et l'utilisation des capteurs pour contrôler et / ou piloter les divers équipements antipollution présents dans les pots d'échappement.
Pour l'application qualité de l'air au niveau de la pollution atmosphérique, le marché est actuellement couvert par des analyseurs conventionnels basés sur la spectroscopie (UV, IR), la chromatographie ou la spectrométrie de masse. Ces appareils performants sont regroupés dans des stations de mesures, mais compte tenu de leur coût, le nombre de points de mesure est relativement réduit. Les capteurs de gaz de type résistif pourraient jouer un rôle complémentaire en permettant de densifier le réseau de mesures et de valider les modèles de prédiction et de transport des émissions polluantes.

Selon le type d'application, le cahier des charges pour la réalisation de capteurs sera très différent. Comme indiqué précédemment, pour les applications « grand public » le coût, la consommation d'énergie et l'encombrement sont des paramètres prépondérants. Ainsi, au cours des dernières années, d'importants efforts de recherches ont été effectués sur la miniaturisation des capteurs sur microhotplates utilisant les technologies de la microélectronique. Pour la réalisation de l'élément sensible, beaucoup de laboratoires se sont orientés vers des techniques simples de mise en œuvre et peu coûteuses telles que la sérigraphie.

A.3.1 Les capteurs sérigraphiés

Compte tenu des coûts de production liés à la difficulté de leur automatisation, les procédés de mise en forme de matériau fritté selon la voie céramique traditionnelle "pressage – frittage", sont progressivement abandonnés au profit de technologies permettant de réaliser des dépôts de couches directement sur le substrat chauffant. On distingue les techniques dites

« couches minces » (CVD, Evaporation réactive …), des techniques dites « couches épaisses » (Sol-gel, sérigraphie). Une des contraintes sera également d'associer l'élément sensible à un substrat équipé d'un chauffage intégré qui peut conditionner certains paramètres de préparation tels que les températures de recuit.
La technologie sérigraphie a été introduite dans la production des circuits hybrides pour les applications telles que les téléviseurs, les calculatrices, les téléphones, l'électronique pour l'automobile, et les systèmes de guidage, il y a environ une trentaine d'années [réf 31 et réf 32].

A.3.1.1 Les avantages

Le premier avantage d'une telle technologie est qu'elle permet la réalisation du système dans sa totalité. Le dispositif peut être intégré avec son électronique sur la même chaîne de production car les composants et les éléments fonctionnels sont réalisés par la même technique. Par exemple, un capteur de pression silicium a été intégré sur un circuit hybride imprimé sur les deux faces d'un substrat d'alumine [réf 33].

Le second avantage est la miniaturisation des systèmes qui permet la réalisations de plusieurs éléments sur un même substrat. Le laboratoire de N.M. White [réf 34] a développé un réseau de capteurs de gaz sur un substrat d'alumine conventionnel. Un premier dépôt de platine est sérigraphié pour réaliser le système chauffant et le capteur de température, une sur-couche de diélectrique est déposée par-dessus, et pour finir, les électrodes d'or puis les éléments sensibles sont sérigraphiés.

Le troisième avantage est le coût de production. La sérigraphie est une technologie de grande production qui devient rentable pour les demandes à fort volume. Les investissements de base sont une machine à sérigraphier, une étuve et un four de grand volume. Ensuite, les produits intermédiaires et les consommables sont vendus en grande quantité et à bas coût (liant temporaire, solvant).

Le quatrième avantage que l'on peut exploiter est l'universalité de la technique, c'est-à-dire que l'on peut déposer sur plusieurs natures de supports (substrat en alumine, en silicium, …) et que l'on peut déposer divers matériaux (métal, isolant, semi-conducteur …). Cette universalité permet d'adapter et d'intégrer cette technique dans un procédé industriel déjà existant.

Le dernier avantage de la sérigraphie est la simplicité de mise en place de la procédure.
Tous ces avantages ont permis le développement des capteurs sérigraphiés dans un grand nombre de domaine : capteurs mécaniques, capteurs électrochimiques, capteurs d'humidité, capteur de gaz, capteurs thermiques…
Nous allons, dans la partie qui suit, ne présenter que les plus courants : les capteurs thermiques, les capteurs mécaniques et bien sûr les capteurs de gaz.

A.3.1.2 Conceptions de capteurs

a) Les capteurs thermiques

L'influence de la température sur la résistance de la couche épaisse a été observée dès la réalisation des premiers dépôts. Initialement, cet effet est perçu comme un problème dans la conception des systèmes hybrides. Mais très vite, l'avantage d'un tel phénomène pour réaliser des transducteurs de température a été envisagé. Beaucoup d'études et de théories ont été réalisées pour comprendre et contrôler l'influence de la température sur la résistance de la couche. Prudenziati [réf 35] a utilisé la théorie de la percolation pour expliquer le mécanisme de transport des charges dans les semi-conducteurs. Pike and Eager [réf 36] utilisent la théorie de l'effet tunnel et les différences de coefficients de dilatation thermique entre les matériaux conducteurs et résistifs pour expliquer la courbe parabolique (résistance du matériau en fonction de la température) présentant un minimum. Et en 1994, Sion et Tuner [réf 37] montrent que les caractéristiques paraboliques résultent de la combinaison des caractéristiques thermiques du matériau résistif et de l'effet des contraintes thermiques entre la couche épaisse et le substrat.

b) Les capteurs mécaniques

Les capteurs mécaniques peuvent être rangés dans trois catégories : les piezorésistifs, les piezoélectriques et les capacitifs. A titre d'exemple, le principe de ces capteurs piezorésistifs fonctionne sur la propriété de variation de la résistance électrique des matériaux élastiques quand ils subissent une déformation. Grâce à ce phénomène, de nouveaux capteurs sérigraphiés ont pu être réalisés, comme par exemple les capteurs de pression décrits par Stecher [réf 39], qui utilisent la technique d'une structure auto-supportée. La Figure A.9 schématise ce type de structure avec son diélectrique contenant des couches épaisses piezorésistives à l'intérieur. La technique de fabrication utilise la méthode de la sous-couche en carbone sacrifiée qui au cours du traitement thermique est éliminée.

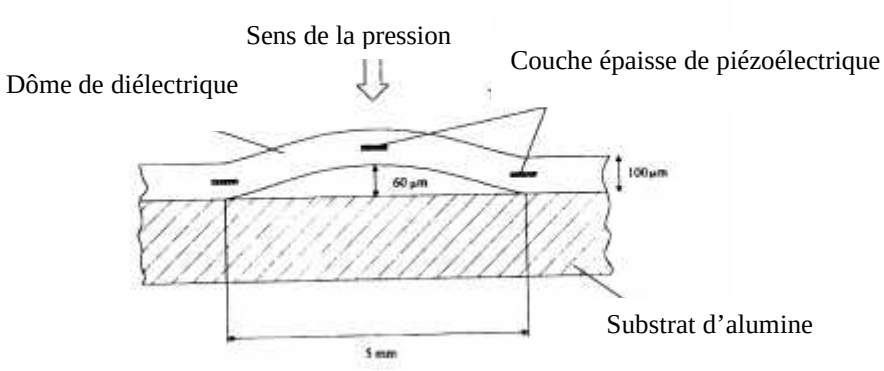


Figure A.9 : Capteur couche épaisse de pression en coupe [réf 31]

c) Les capteurs de gaz

La technique de dépôt par sérigraphie est un atout intéressant pour la réalisation des capteurs de gaz, car elle permet de faire varier certains paramètres de la couche sensible comme ses dimensions géométriques (longueur, largeur et épaisseur) ou sa porosité selon les besoins. De plus, il est possible d'ajouter facilement des dopants aux matériaux pour améliorer sa sélectivité ou sa stabilité.

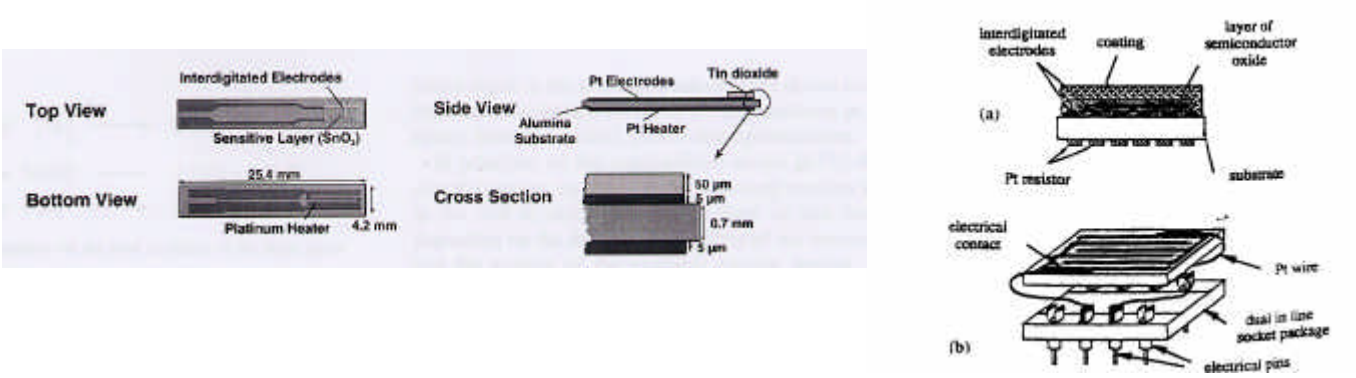


Figure A.10 : Schéma de capteurs de gaz réalisés par sérigraphie [réf 16, réf 41]

Dans la majorité des cas (sauf pour les capteurs Figaro), l'élément sensible est fabriqué à partir d'une encre composée d'une poudre d'oxyde métallique (SnO_2, TiO_2, WO_3 …) d'un liant temporaire et d'un liant permanent (cf. B.1). Cette encre est déposée sur un substrat d'alumine équipé d'électrodes de mesures et d'un élément chauffant eux mêmes réalisés par sérigraphie (Figure A.10).

A partir de ces couches épaisses, de nombreux travaux de recherches et d'optimisation des paramètres ont été réalisés. On peut citer le laboratoire de W.Göpel [réf 21, réf 40, réf 41, réf 42] qui étudie la réponse au monoxyde de carbone, aux hydrocarbures ou encore aux oxydes d'azote du SnO_2 dopé ou non. Le laboratoire de F.Ménil [réf 16, réf 32, réf 45, réf 44, réf 45] travaille en outre sur l'optimisation de la sélectivité des couches semi-conductrices de type SnO_2 et Fe_2O_3 vis à vis du méthane. Et encore le laboratoire de G.Martinelli [réf 13, réf 65, réf 46, réf 47] développe de nombreux capteurs de SnO_2, de TiO_2 dopés au MoO_x ou au WO_x pour le contrôle de la qualité de l'air. Ils ont également développé un capteur sérigraphié sur un support microélectronique [réf 51].

A.3.2 Les capteurs sur microhotplates

La demande de capteurs de gaz en vue d'une production à grand volume pour les secteurs de l'automobile ou du domestique, est en pleine expansion, ce qui pousse les fabricants à travailler sur la diminution des coûts de production, sur la fiabilité des procédés de fabrication, sur la miniaturisation des systèmes et sur une diminution de la consommation des éléments chauffants De nombreux laboratoires de recherche ont choisi de répondre à ces

nouveaux besoins par le développement de capteurs sur support microélectronique. Ces structures munies de micro-chauffage répondent aux exigences décrites ci-dessus mais ont également l'avantage d'améliorer la sélectivité des capteurs aux différents gaz grâce au développement possible de systèmes multicapteurs fonctionnant en cycle de température.
Actuellement, les programmes de recherche portent sur le gain d'énergie au niveau du chauffage et sur les procédés de dépôt de l'élément sensible.

A.3.2.1 La conception des microhotplates

Le point de départ de la fabrication d'un support microélectronique est un disque de silicium sur lequel une série de dépôts et d'attaques chimiques est réalisée (Figure A.11) [réf 46] .
Ce disque de silicium subit près d'une centaine de traitements différents tels que les dépôts de couches minces isolantes ou conductrices, la micro-gravure, les attaques chimiques, les recuits thermiques appropriés ou encore le dopage par implantation d'atomes .
Plusieurs circuits intégrés sont fabriqués en même temps sur une plaque de silicium et le procédé de fabrication traite des lots de 50 à 100 tranches de silicium.
Dans un premier temps, une couche de SiO_2 ou de Si_3N_4 d'environ 1 à 2µm est formée de chaque côté du disque soit par oxydation du silicium, soit par évaporation sous vide. Dernièrement, il a été développé une nouvelle couche isolante à base de silicium poreux nitrié d'une épaisseur d'environ 25µm [réf 48]. Elle présente une bonne résistance mécanique et une importante surface spécifique qui sont deux avantages très recherchés pour la réalisation de capteurs de gaz sur support microélectronique.
Les électrodes de mesures sont en or ou en platine et sont généralement déposées par pulvérisation cathodique. En ce qui concerne l'intégration de la structure chauffante et de la sonde de température, deux techniques sont utilisées : les résistances chauffantes "silicium dopé" réalisées par diffusion du bore ou de phosphore puis redistribution par recuit et les résistances chauffantes métalliques réalisées par évaporation ou pulvérisation cathodique.
La dernière étape dans ce processus de fabrication d'un microhotplate est la gravure de la membrane qui se fait soit par voie humide (attaques acides) soit par voie sèche (plasma). La gravure par voie humide est la plus répandue et la plus sélective. Voici quelques exemples de solutions d'attaque les plus couramment utilisées, en fonction de la nature des couches à graver :

- pour le silicium polycristallin : HNO_3 + HF ou KOH
- pour le silicium monocristallin : Hydrazine N_2H_4 (65%) + H_2O (35%)
- pour le dioxyde de silicium : HF + NH_4F + H_2O
- pour le nitrure de silicium : H_3PO_4
- pour l'aluminium : H_3PO_4 + HNO3 + acide acétique + H_20

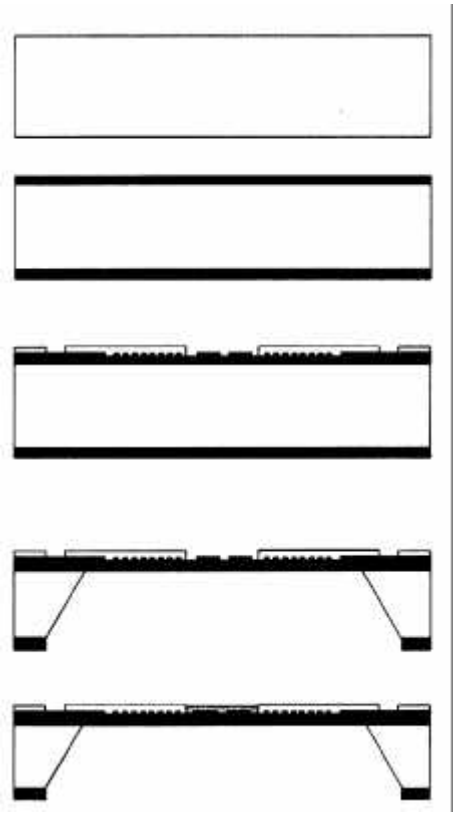


Figure A.11 Schématisation de la conception d'un support microélectronique [réf 46]

Pour le bon fonctionnement des capteurs de gaz, les structures chauffantes doivent présenter les caractéristiques thermiques suivantes :

- Faible puissance de consommation,
- Bonne homogénéité de la température,
- Faible inertie de la réponse thermique.

De nombreux laboratoires tels que celui de N. Bârsan et U. Weimar (Institute of physical and theoretical chhemistry of Tübingen) ou celui de G. Martinelli et M.C. Carotta (Université de Ferra) [réf 50, réf 51, réf 53] travaillent sur le développement de ces systèmes.
Les faibles consommations des microhotplates pour le fonctionnement des capteurs à haute température permettent de multiplier le nombre de capteurs sur un même support. Un capteur sur substrat d'alumine consomme environ 200mW à 1W alors que pour un même type de capteur déposé sur microhotplate, la résistance de chauffe ne consomme que 10 à 80mW (Figure A.12).

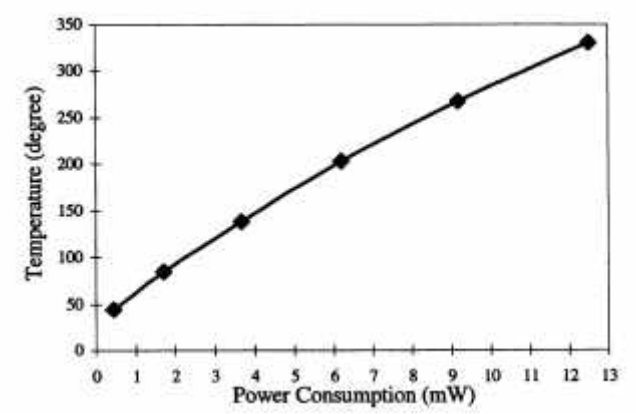


Figure A.12 : Consommation d'énergie pour le chauffage d'un microhotplate [réf 53]

Ce gain d'énergie est essentiellement dû à la finesse des membranes de SiO_2 ou Si_3N_4 et à la bonne isolation thermique entre la zone de chauffage et le reste de système.
La deuxième caractéristique importante des microhotplates est l'homogénéité de la température au niveau de l'élément sensible. En effet, la sensibilité d'un capteur aux gaz dépend énormément de la température au sein du matériau. Cette homogénéité thermique est optimisée par la géométrie en méandre de la résistance de chauffe et par la présence d'un îlot déposé sur le recto du support qui aide à la répartition de la chaleur (Figure A.13).

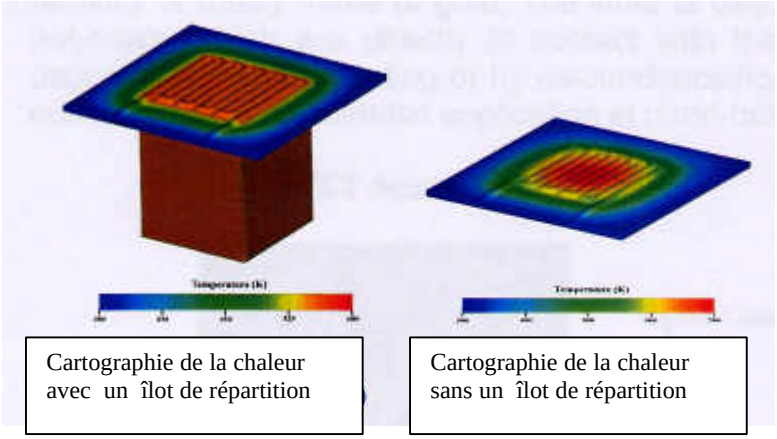


Figure A.13 : Simulation de la distribution thermique avec et sans îlot [réf 52]

La dernière caractéristique importante pour le bon fonctionnement des capteurs est l'inertie de la réponse thermique du support. Cette caractéristique permet d'améliorer la sélectivité à un certain gaz par programmation de cycle en température [réf 53]. Certains dispositifs ont un temps de réponse en température de moins de 5ms pour une variation de 300°C (Figure A.14).

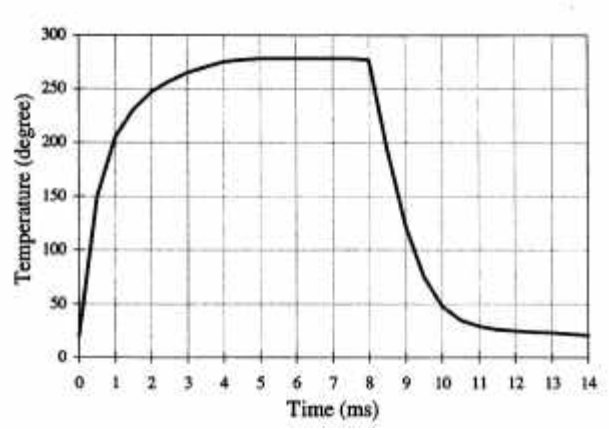


Figure A.14 : réponse thermique d'un microhotplate [réf 53]

A.3.2.2 Dépôt de la couche sensible

Il n'est pas question dans cette partie de réaliser une recherche bibliographique exhaustive sur les différentes techniques de fabrication des éléments sensibles sur supports microélectroniques mais plutôt de présenter les travaux qui nous apparaissent les plus intéressants depuis les 4 ou 5 dernières années (Tableau A.2).

Technologie "couche mince"			Technologie "couche épaisse"	
Dépôt chimique "CVD"	Dépôt physique "PVD"		Sol-gel	Encre
CVD thermique	Pulvérisation cathodique	Evaporation thermique	Dip coating	Sérigraphie
CVD plasma	Pulvérisation réactive	Evaporation réactive	Spin coating	Impression au jet
CVD laser			Spray coating	

Tableau A.2 : Techniques de fabrications de l'élément sensible

A.3.2.2.1 Les dépôts physiques

Les premiers dépôts étudiés sur micro-hotplates ont été réalisés par des méthodes physiques telles que la pulvérisation cathodique [,réf 53, réf 54]ou le laser pulsé [réf 68].

La pulvérisation cathodique consiste à déposer de l'étain sur le substrat chauffant à l'aide d'un bombardement d'ions d'argon sur une cible métallique (99.99% d'étain).

Cette technique de dépôt par pulvérisation utilise couramment la technique du lift-off qui consiste à déposer un masque en résine à la surface du wafer pour dimensionner la taille des motifs de l'élément sensible. Après dépôt de la couche d'étain, un traitement thermique est réalisé pour, que d'une part la résine se décompose en éliminant le surplus d'étain et d'autre part l'étain s'oxyde thermiquement pour donner du SnO_2. Le laboratoire de recherche de

Microsens [réf 54] a réalisé des éléments sensibles par cette technique et a obtenu des couches de SnO_2 à forte porosité et avec différentes épaisseurs (0.2 µm et 0.8µm) ce qui leur a permis d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur la sensibilité des capteurs à CO, CH_4 et C_2H_5OH.

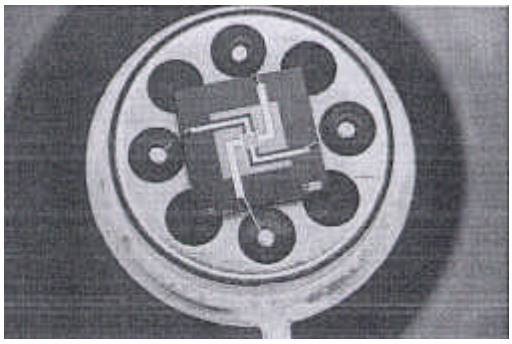


Figure A.15 : Elément sensible réalisé par pulvérisation cathodique intégré sur support microélectronique [réf 54].

La technique de dépôt par laser pulsé a été également étudiée pour la fabrication de l'élément sensible [réf 53]. Ce dépôt consiste à envoyer un laser sur une cible d'étain pur qui sous une pression d'oxygène contrôlée produit un plasma d'étain, ce qui ionise les atomes d'oxygène sous la forme de O^- et O_2^- . Sous l'effet thermique, les atomes d'étain et d'oxygène se recombinent pour donner SnO_2 qui se dépose à la surface du substrat.

L'utilisation de ces deux techniques physiques pour la réalisation des éléments sensibles a montré des limites aux niveaux des performances des capteurs telles que la stabilité dans le temps ou la reproductibilité des réponses sous gaz.

A.3.2.2.2 Les dépôts chimiques

De nombreux laboratoires ont travaillé sur le développement des couches sensibles par des méthodes chimiques de types dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou dépôt sol-gel.

La technique CVD est bien adaptée pour la réalisation de l'élément sensible sur les microhotplates. Elle permet de déposer une large gamme d'éléments sensibles de différentes natures (SnO_2, WO_3, TiO_2). Le laboratoire le plus avancé dans ce domaine est le NIST [réf 57], qui réalise l'intégration de plusieurs capteurs sur un même support muni de plusieurs microhotplates.
La principale difficulté dans la réalisation de ces multicapteurs est le marquage de la zone où le dépôt doit être réalisé. S. Semancik et son équipe ont développé un procédé de réalisation de réseaux par dépôt des couches sensibles obtenues à partir de différents gaz précurseurs des oxydes métalliques, introduits un par un dans une cellule réactionnelle où est placé préalablement le réseau de microhotplates. (Figure A.16). Au cours de ces injections de gaz, les microhotplates sont successivement chauffés aux températures de décomposition des différents précurseurs selon la configuration du réseau de capteurs défini. Ainsi le dépôt ne se produit que sur les zones chaudes.

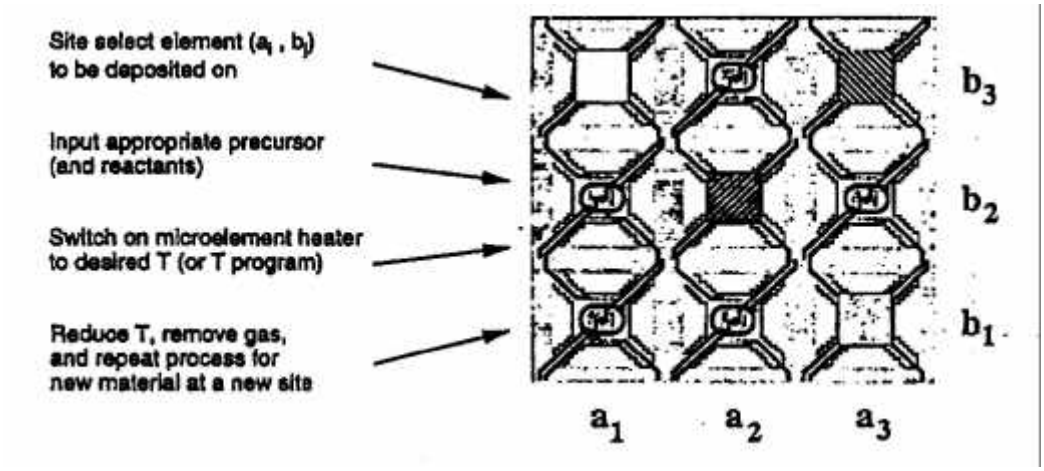


Figure A.16 : Réseau de multicapteurs [réf 57].

La technique Sol-gel est utilisée depuis une dizaine d'années pour la réalisation de capteurs de gaz sur support silicium [réf 59, réf 60]. Les couches sensibles sont obtenues à partir d'une suspension colloïdale de particules précurseurs d'oxydes métalliques déposée, soit par "dip coating", par "drop coating" ou encore par "spray coating".
Nous pouvons citer le laboratoire de NIST [réf 59] qui réalise des dépôts de solutions colloïdales par la technique de "spin coating" (400 tours / min) en utilisant la procédure de lift-off comme précédemment dans les dépôts par pulvérisation cathodique. Ces dépôts sont réalisés sur des supports microhotplates recouvert d'une couche de Ti pour améliorer l'adhérence, et munis d'électrodes inter-digitées pour diminuer les résistances électriques des couches sensibles. Le laboratoire LCC de Toulouse a développé pour la société MicroChemical Systems, un dépôt de goutte d'une solution colloïdale sur microhotplates [réf 60]. Le traitement thermique est réalisé in situ sur les microhotplates. La haute réactivité des nano particules permet une faible température d'oxydation (environ 500°C) ce qui évite le grossissement des grains et permet de garder des bonnes sensibilités.

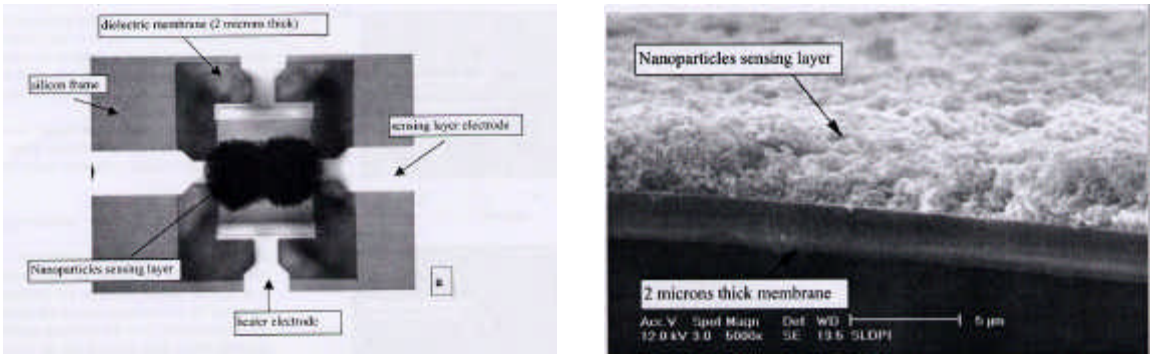


Figure A.17 : Vue générale et vue d'une section d'un dépôt sol-gel sur microhotplate réalisé par "drop coating" [réf 60].

En ce qui concerne l'utilisation d'alkoxyde comme précurseur de la couche sensible, on peut citer les travaux de S.C. Lee et al [réf 61] qui ont utilisé l'isopropoxyde d'étain, ceux de K. Galatsis et al [réf 62] qui ont utilisé l'éthoxyde de tungstène (VI) ou encore S.S. Park et al [réf 63] qui utilisent de l'éthylhèxano-isopropoxyde d'étain

D'autres laboratoires ont développé des techniques de dépôts de couches sensibles de type couche épaisse comme les travaux de Bârsan [réf 64] et la thèse de Martin Heule [réf 69].
Bârsan et son équipe ont développé une couche sensible obtenue à partir d'un mélange de poudre SnO_2 et d'un solvant organique déposé sous forme de goutte sur un support micro-hotplate et recuit à haute température pour permettre l'élimination du solvant et relier la couche sensible au support. Aucune information à propos de la température exacte de recuit et des mécanismes d'adhérence entre la couche et le support n'est donnée.
Au cours de la thèse de Martin Heule [réf 69] une technique appelée "soft lithography" a été développée. Elle consiste à réaliser dans un premier temps un moule en polydimethylsiloxane (PDSM) de l'empreinte négative du motif à réaliser, puis à déposer la couche sensible par plusieurs techniques telles que la diffusion par capillarité, ou l'impression par microcontrôle comme nous le montre la Figure A.18.

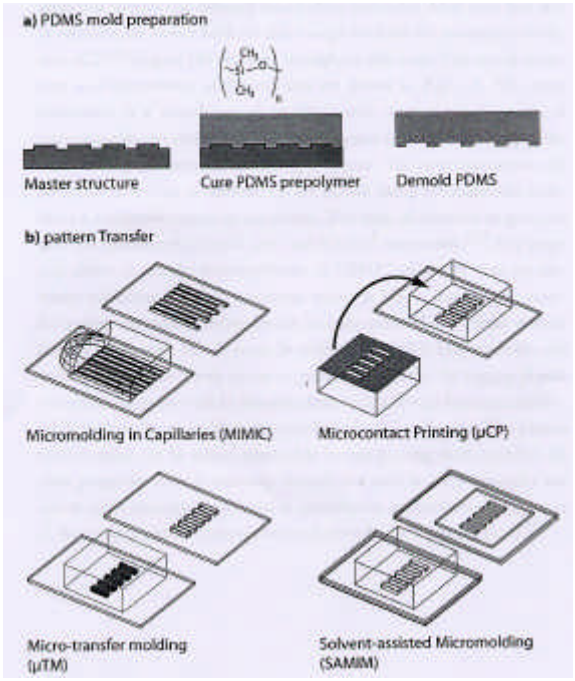


Figure A.18 : Procédure de préparation du moule en PDMS et présentation des quatre techniques de dépôts par softlithographie.

En ce qui concerne la réalisation de l'élément sensible par la technologie de sérigraphie sur microhotplates, cette technique est apparue récemment et au démarrage de la thèse en 2001, un seul article sur ces travaux avait été publié par l'Université de Ferrara [réf 51, réf 65]. La procédure de réalisation de l'élément sensible sur support micro électrique développée par Martinelli et al, est identique à celle utilisée pour les dépôts sur substrat d'alumine. Les encres

sont préparées à partir d'un mélange de poudre d'oxyde, de liant organique et de liant minéral. Elles sont ensuite sérigraphiées sur les microhotplates à l'aide d'un pochoir avec des ouvertures arrondies et en chanfrein pour diminuer les forces de pression sur les membranes et augmenter la résolution du motif qui est de 250µ x 350µm. Les dépôts sont ensuite recuits à 650°C pendant 1 heure pour stabiliser la couche sensible et permettre au liant minéral de fournir un bonne adhésion entre la couche et le substrat. Un des problèmes majeurs rencontré par cette technique de dépôt est la pression de la raclette exercée sur les membranes chauffantes qui peut endommager ces dernières.

M. Stankova et al [réf 70] ont réalisé des dépôts de couches sensibles sur support microélectronique avant l'attaque acide de réalisation des membranes. Cette procédure permet d'éviter les casses de membranes. En ce qui concerne l'encre sérigraphiable, elle est préparée à partir d'un mélange de poudre et de liant organique puis imprimée sur le wafer semi-gravé et recuit à 600°C. Aucune information sur la technique d'accrochage de la couche sensible sur le wafer n'est mentionnée dans l'article.

Références bibiographiques

réf 1 N. Jaffrezic-Renault, C Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bouvet, P. Fabry
Les matériaux pour capteurs chimiques
L'actualité Chimique mars (2002) pp158-173

réf 2 : R Lalauze, C Pijolat, G Tournier, P Breuil
Tin dioxide sensor a very complex device : physicao-chemical and technological approach
Electron Technology 33 ½ (1999) pp31-39

réf 3 Thèse Laurent Bruno
Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxydes d'étain obtenues par dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)
Ecole des mines de St Etienne (1994)

réf 4 : N Yamazoé
Nex approach for improving semiconductor gas sensors
Proc of the third meet on chem sensors (1990) Cleveland 3-8

réf 5 : P Montméat, J.C. Marchand, R. Lalauze, J.P Viricelle, G.Tournier, C. Pijolat
Physical-chemical contribution of gold metallic particules to the action of oxygen on tin dioxide sensors
Sensors and Actuators B 95 (2003) pp83-89

réf 6 : Thèse de Christophe Pijolat
Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz.
Ecole des Mines de St Etienne (1986)

réf 7 : Thése de Pierre Montméat
Rôle d'élément métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain.
Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine
Ecole des mines de St Etienne (2002)

réf 8 : Les capteurs chimiques (CMC2)
N Jafferic, E Souteyrand ; C. Martelet ; S. Cosnier ; P. Labbe ; C. Pijolat
ISBN 2-907922-51-3

réf 9 : Thèse de Nicolas Perdreau
Application des méthodes d'analyse multivariables à la détection quantitative de gaz par microcapteurs à base de dioxyde d'étain
Ecole des mines de St Etienne (2000)

réf 10 : S. H. Hahn, N. Bârsan, U. Weimar
Investigation of CO/CH_4 mixture measured with differntly doped SnO2 sensors
Sensors and Actuators B 78 (2001) pp64-68

réf 11 : B. W. Licznerski, K. Nitsch, H. Teterycz, K. Wisniewski
The influence of Rh surface doping on anomalous properties of thick-film SnO2 gas sensors
Sensors and Actuators B 79 (2001) pp157-162

réf 12 :M. Saha, A. Banerjee, A.K. Halder, J. Mondal, A.Sen H. . Mait
Effect of alumina addition on methane sensitivy of tin dioxyde thick films
Sensors and Actuators B 79 (2001) pp192-195

réf 13 : M. Carotta, G. Martinelli, L. Crema, C. Malagù, M. Merli, G. Ghiotti, E. Traversa
Nanostructured thick film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring : quantitative analysis .on filed tests
Sensors and Actuators B 76 (2001) pp 336-342

réf 14 : L. Chen, C. Tsang
Ag doped WO_3 –based powder sensor for the detection of NO gas in air
Sensors and Actuators B 89 (2003) pp68-75

réf 15 :, K. Fukui, K Komtsu
H2 selestive gas sensors of sintering SnO2
Proc Int Mig on Chemical Sensors
Sept 19-22 Fukuoka Japan 1983 52--56

réf 16 : F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda
The thick film route to selective gas sensors
Sensors and Actuators B 24-25 (1995) pp415-420

réf 17 : Documentations techniques des sociétés MICROCHEMICAL SYSTEMS (suisse) CAPTEUR (Grande Bretagne) et FIGARO (Japôn)

réf 18 :Y. G ; Choi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe
Wet process prepared thick film of WO_3 for NO_2 sensing
Sensors and Actuators B 95 (2003) pp 258-265

réf 19 : R. E. Cavicchi, J. S. Suehle, K. G. Kreider, M. Gaitan and P. Chaparala
Optimized temperature-pulse sequences for the enhancement of chemically specific response patterns from micro-hotplate gas sensors**,**
Sensors and Actuators B 33 (1996) pp 142-146

réf 20 : Ms Castro C/M Aldo
effect of thermal treatments on the conductance of tin oxide
Journal of the European ceramic Society 20 (2003) p303-307

réf 21 : N Bârsan JR Stetter M Findlay W Göpel
High performance gas sensing of CO : Comparative tests for (SnO_2-based) semiconducting and for electrochemical sensors
Sensors and Actuators B (2000) 66 p31-33

réf 22 : J Hyun Park K Ho Kim
Improvement of long stability in SnO_2-based gas sensors for monitoring offensive odor
Sensors and Actuators B (1999) 56 p50-58

réf 23 : Thèse de Marie Sophie Dutraive
Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Nature des défauts et influence du mode d'élaboration
Ecole des Mines de St Etienne (1996)

réf 24 : Thèse de Sylvie Vincent
Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristalin .Application à la détection du méthane
Ecole des Mines de St Etienne (1992)

réf 25 : Thèse de Philippe Breuil
Elaboration des couches minces de dioxyde d'étain sensible à l'action des gaz.
Performances électriques et mécanismes réactionnels
Ecole des Mines de St Etienne (1989)

réf 26 : H Ogawa A Abe Mnishikawa
Preparation of tin oxide films from ultrafine particles
J Elctrochem Soc (1981) Vol 128 n°3 p685-689

réf 27 : A. Wilson, J.D. Wright, J.J. Murphy
Sol-gel materials for gas-sensing applications
Sensors and Actuators B 18-19 (1994) p506-510

réf 28 : I. Jimmenez, J. Arbiol, A. Cornet J. R. Moranté
Structural and Gas-sensing properties of WO_3 nanocrystalline powders obtained by a Sol-gel method from tungstic Acid
IEEESensors journals Vol2 No 4 August (2002)

réf 29 : Thèse de Céline Nayral
Réalisation d'une nouvelle generation de capteurs de gaz utilisant des nanoparticules de dioxides d'étain
Université Paul Sabatier de Toulouse(1999)

réf 30 : P. Fau, M. Sauvan, S. Trautweiler, C. Nayral, L. Erades, A. Maisonnat and B. ChaudretNanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications
Sensors and Actuators B 78 (2001) p83-88

réf 31 : N.H. WHITHE and J.D. TURNER
Thick film sensors : past, present and future
Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 1-20

réf 32 :F. MENIL, C. LUCAT, J.L. AUCOUTURIER
Apport de la technologie hybride dans le domaine des capteurs chimiques

réf 33 :P.D. DARGIE
Sensor interfacing : a hybrid solution case study of a collaboration between US ITT and British technology group Short Course Notes
Thick film technology

réf 34 :J.E. GRIGNELL, N.H. WHITE, A.W. CRANNY
Sensor application of thick film technology
IEE Proc. I (1988) 135, p. 77-84

réf 35 : F. FONLANI, M. PRUDENZIATI
Electrocal. conduction by percolation in thick film resistors
Electrocomput. Sci. Technol. 3 (1976) 77-83

réf 36 : G.E. PIKE and C.H. SEAGER
Electrical properties and conduction mechanisme of Ru based thick film resistors
J. Appl. Phys. 48 (1977) 51-69

réf 37 : R.P Sion, J.K. Turner,
A novel model for the temperature characteristic of a thick film piezoresistive sensor
Sensors and Actuators 41-42 (1994) pp 460

réf 38 : A. CHEN, R. LAO, T. TAN and C.C. LIU
A thick film calorimetric sensors for monitoring the concentration of combustible gaz
Sens. Met. 19 (1989) p. 237

réf 39 : G. Stecher
free supporting structures in thick film technology : substrate intergrated pressure sensors
Proc 8th European Microelctronic conf (1987) pp421

réf 40 : A. Diéguez, A. Romano-Rodriguez, J.L Alay, J.R Morante, N. Bârsan, J. Kappler, U. Weimar, W. Göpel
Parameter optimisation SnO_2 gas sensors for NO_2 detection with low cross sensitivity to CO : sol-gel preparation, film preparation, powder calcination, doping and grinding
Sensors and Actuators B 65 (2000) pp166-168

réf 41 : W. Shmid, N. Bârsan, U. Weimar
Sensing of hydrocarbons with tin oxide sensors :; possible reaction path as revealed by consumption measurements
Sensors and Actuators B 83 (2003) pp232-236

réf 42 : I. Simon, N. Bârsan, M. Bauer, U. Weimar
Micromachined metal oxide gas sensors : opportunities to improve sensor performance
Sensors and Actuators B 73 (2001) pp1-26

réf 43 : P. Dutronc, C. Lucat, F. Ménil
A new approach to selectivity in methane sensing
Sensors and Actuators B 15-16 (1993) pp24-31

réf 44 : P. Dutronc, C. Lucat, F. Ménil, M. Losech, M.C. Horillo, I. Sayago, J. Gutierrez, J.A de Agapito
A potentially selective methane sensor based on the differential conductivity response of PD and Pt-doped tin oxide thick layers
Sensors and Actuators B 15-16 (1993) pp384-389

réf 45 :Thèse P. DUTRONC
Conception, réalisation et optimisation de capteurs de gaz sélectifs a base de couches sérigrphiées d'oxydes semi-conducteurs
Université de Bordeaux I (1992)

réf 46 : A ;Chiorino, G. Ghiotti, F.Prinetto, M.C. Carotta, C. Malagù, G. Martinelli
Preparation en characterization of SnO_2 and WOx-SnO_2 nanosized powders and thick film for gas sensing
Sensors and Actuators B 78 (2001) pp89-97

réf 47 : A ;Chiorino, G. Ghiotti, F.Prinetto, M.C. Carotta, D. Gnani, G, Martinelli
Preparation en characterization of SnO2 and MoOx-SnO_2 nanosized powders and thick film for gas sensors
Sensors and Actuators B 58 (1999) pp338-349

réf 48 :A. Parisini, R. Angelucci, A. Poggi, P. Maccagnani, G.C. Cardinali, G. Amato, G. Lerondel, D. Midellino
TEM Charactersation of porous silcon
Sensors and actuators B 31 (2000) pp223-230

réf 49 : Thèse Stéphane Astie
Intégration d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur sur silicium
LAAS Toulouse (1998)

réf 50 : D. Braind, A. Krauss, B. van der Schoot, U. Weimar, N. Bârsan, W. Göpel, N.F. de Rooij
Design and fabrication of high temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors
Sensors and Actuators B 68 (2000) pp223-233

réf 51 : D. Vincenzi, M.A. Butturi, V. Guidi, M.C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, S. Brida, B. Margesin, F. Giacomozzi, M. Zen, G.U. Pignatel, A.A Vasiliev, A.V. Pisliakov
Development of a low-power thick film gas deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate
Sensors and Actuators B 77 (2001) pp95-99

réf 52 : http://www-samlab.unine.ch/News/News.htm

réf 53 : L. Sheng, Z. Tang, J. Wu, P. C.H. Chan, J.K.O. Sin
A low-power CMOS compatible integrated gas sensor using maskless tin oxide sputtering
Sensors and Actuators B 49 (1998) pp81-87

réf 54 : V ;Demarne, A. Grisel
A new SnO2 low power temperature deposition technique for integrated gas sensors
Sensors and actuators B 15-16 (1993) pp63-67

réf 55 : R.Rell, A.Serra, P.Sicilano, L.Vasanelli, G.De, A.Licciulli, A.Quirini
Tin oxide-based gas sensors prepared by the sol-gel process
Sensors and Actuators B 44 (1997) pp462-467

réf 56 : A.Wilson, J.D. Wright, J.J.Murphy, M. Stroud, S.C.Thorpe
Sol-gel materials for gas-sensing applications
Sensors and actuators B 18-19 (1994) pp506-510

réf 57 : S. Semancik, R.E. Cavicchi K.G Kreider, J.S. Suehle, P. Chaparala
Selected area deposition of multiple active films for conductometric microsensors arrays
Sensors and Actuators B 34 (199) pp209-212

réf 58 : S. Majoo, J.L. Gland, K.D. Wise, J.W. Schwank
A silicon micromachined conductometric gas sensor with a maskless PT sensing film deposited by selected area CVD
Sensors and Actuators B 35-36 (1996) pp312-319

réf 59 : R.E Cavicchi, R.M Walton, M. Aquino-class, J.D. Allen, B. Panchapakesan
Spin-on nanoparticle tin oxide for microhotplates gas sensors
Sensors and Actuators B 77 (2001) pp145-154

réf 60 : P. Fau, M. Sauvan, S. Trautweiler, C. Nayral, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret
Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications
Sensors and Actuators B 78 (2001) pp83-88

réf 61 : S.C. lee, J.H. Lee, T.S Oh, Y.H. Kim
Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar celle system*
Solar Energy Material and Solar Cells 75 (2003) pp439-449

réf 62 : K. Galatsis, Y.X Li, W.Wlodarski, K. Kalantar-zadeh
Sol-gel MoO_3 thin films for O_2 gas sensing
Sensors and Actuators B77 (2001) pp478-483

réf 63 : S.S. Park, J.D. Mackenzie
Sol-gel tin oxide thin film
Thin Solid Films 258 (1995) pp268-273

réf 64 : S. Capone, P. Siciliano, N. Bârsan, U. Weimar, L. Vasanelli
Analysis of CO and CH_4 gas mixtures by using a micromachined sensor array
Sensors and Actuators B 78 (2001) pp40-48

réf 65 : V. Guidi, M.A. Butturi, M.C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, C. Malagù, G. Martinelli, D. Vincenzi, , M. Sacerdoti, M. Zen
Gas sensing through thick film technology
Sensors and Actuators B 84 (2002) pp72-77

réf 66 : F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, H. Möller
A modular system of SiC-based microhorplates for the application in metal oxide gas sensors
Sensors and Actuators B 64 (2000) pp95-111

.réf 67 : Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, H. Möller
A modular system of SiC-based microhorplates for the application in metal oxide gas sensors
Sensors and Actuators B 64 (2000) pp95-111

réf 68 : C.K Kim, S.M. Choi, I.H. Noh, J.H. lee, C. Hong, H.B Chae, G.E Jang, H.D. Park
A study on thin film gas sensor based on SnO_2 prepeared by pulsed laser deposition method
Sensors and actuators B 77 (2001) pp463-467

réf 69 : Thèse de Martin Heule
Shaping ceramics in small scale- from microcomponents ti gas sensors.
Swiss federal institute of technology, Zurich (2003)

réf 70 : M. Stankova, P. Ivanov, J. Brezmes, X. Vilanova, I. Cràcia, C. Cané, J. Hubalek, K. Malysz, X. Correig
Sputtering and screen-printed metal oxide-based integrated micro-sensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures.
The 17th European conference on solid-state transducers, September 21-24th (2003) Portugal

B : Introduction à la sérigraphie : réalisation et caractérisation des matériaux sensibles

B Introduction à la sérigraphie et techniques de caractérisations des matériaux sensibles

Ce chapitre concernera plus particulièrement les techniques de réalisation et de caractérisation des capteurs de gaz développés au sein du laboratoire MICC. Ce chapitre est composé de trois parties : Le principe de dépôts par la technologie de sérigraphie, la réalisation des substrats munis d'un élément chauffant et d'électrodes, et pour finir les différentes techniques de caractérisations mises en place au sein du laboratoire au cours de cette thèse.

Le principe de dépôt par la technique de sérigraphie est utilisé depuis de nombreuses années dans des applications telles que les circuits imprimés, les dépôts sur verre ou encore les impressions sur supports souples. Les laboratoires ont donc été amenés à réaliser des études sur la préparation et le comportement rhéologique des encres mais également des études de l'influence des paramètres de séchage et de recuit sur la qualité des dépôts finaux. Cette partie bibliographique a pour objectif de cadrer l'étude sur la préparation d'une nouvelle encre à base de SnO_2 pour la réalisation de l'élément sensible. Pour finir, dans cette première partie, nous présenterons l'appareillage de sérigraphie.

Dans une seconde partie, une description de la procédure de réalisation des substrats d'alumine sera faite avec le dépôt des éléments chauffants et les pistes de connexions.

Pour finir, dans la dernière partie, une présentation du principe des mesures électriques et des bancs de test sera réalisée.
Nous décrirons aussi brièvement trois techniques de caractérisations utilisées spécifiquement pour cette étude :
Les mesures de viscosité pour étudier la rhéologie des encres et son influence sur la qualité des dépôts,
Les mesures de rugosité et des mesures d'angle de contact qui nous renseignent sur l'état de surface et les propriétés hydrophile / hydrophobe des substrats.

Les techniques de caractérisations couramment utilisées au sein du laboratoire telles que les mesures de surfaces spécifiques, de porosité ou la diffraction des rayons X sont reportées en annexe 1.

B.1 La sérigraphie

Du latin sericum « soie » et du grec graphein « écrire », la sérigraphie est un procédé d'impression utilisant un écran constitué d'un maillage qui laisse passer l'encre à l'aide d'une raclette. Ce processus est capable d'imprimer sur de nombreuses matières : papiers, tissus, plastiques, métaux, verres, céramiques …
L'industrie de la sérigraphie englobe un grand nombre de branches: l'impression de motifs sur les vêtements, les affiches, les CD ou dans le domaine de la microélectronique avec l'impression des circuits hybrides.

Nous présentons dans un premier temps le principe de la sérigraphie (les encres, le dépôt et le traitement thermique). Puis, nous nous attacherons à certaines études sur la préparation des encres et les paramètres d'impression et de recuit à contrôler.

B.1.1 Principe de la sérigraphie

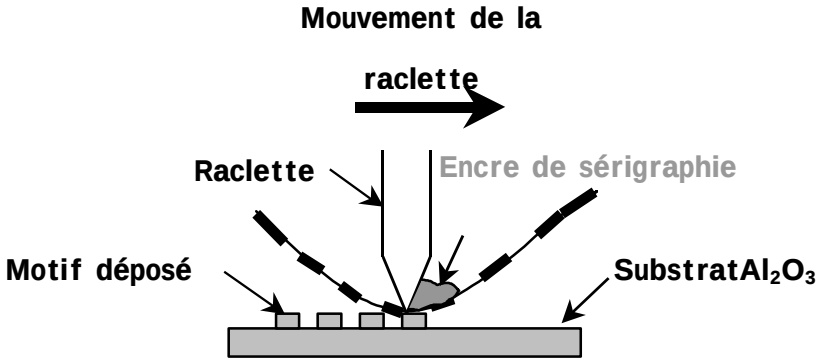


Figure B.1: Principe de la sérigraphie

B.1.1.1 les encres

Les encres sont constituées de trois éléments principaux [réf 1 et réf 2] :

a) le liant organique,
b) le liant minéral,
c) le matériau actif.

a) Le liant organique : est un liquide qui contient divers éléments qui disparaîtront au fur et à mesure des opérations.

- un liant provisoire qui assure la cohésion de la couche après l'étape du dépôt et avant le traitement thermique,
- un solvant qui liquéfie le liant et permet un contrôle rhéologique de l'encre (paramètre important dans la préparation des encres),
- des gélifiants ou lubrifiants qui donnent les qualités de mouillage.

Ce liant organique ne doit pas réagir avec le matériau actif ni avec le liant minéral.

b) Le liant minéral : appelé aussi liant permanent car après traitement thermique et disparition du liant organique, c'est le liant minéral qui assure la cohésion de la couche. Il existe deux systèmes de liant permament :

- le liant vitreux
- le liant réactif

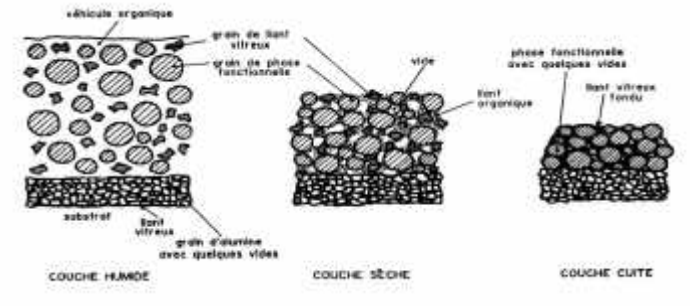


Figure B.2Liant vitreux [réf 2]

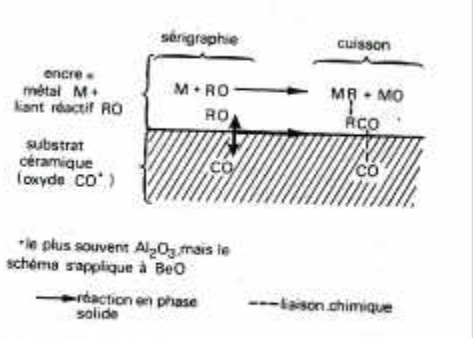


Figure B.3Liant réactif[réf 1]

Le liant vitreux est souvent un verre fusible à basse température (600 à 900°C) et possédant des propriétés d'adhérence à température ambiante. Cette adhérence au substrat et au matériau actif est de nature chimique et de nature physique avec des phénomènes d'ancrage mécanique dans la rugosité et la porosité du substrat et de la couche déposée.
Les fabricants d'encres utilisent de la fritte de verre (verre pulvérisé après trempe). Il s'agit de dérivés $PbO\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3$ (silicoborate de plomb) plus quelques dopants Al, Bi_2O_3. C'est en jouant sur les proportions de ces éléments que les verriers ajustent divers paramètres :

- le point de ramollissement qui détermine les températures de traitement thermique,
- le coefficient de dilatation qui influe celui de la couche épaisse et qui doit être sensiblement égal à celui du substrat pour ne pas provoquer de dislocation,
- la zone de vitrification,

Le liant réactif qui au lieu d'agir comme une « colle », utilise des oxydes pour assurer la cohésion avec le substrat et le matériau actif (Figure B.3). Par exemple un des liants réactifs le plus employé est à base de cuivre et les liaisons de cohésion avec le substrat sont $CuAl_2O_4$. D'autres oxydes peuvent être utilisés tels que V_2O_5 CdO, PbP.

Les avantages des liants réactifs par rapport aux liants vitreux sont que, d'une part une plus faible quantité est nécessaire, et d'autre part ils interfèrent très peu sur la conductance électrique des couches épaisses.

Les inconvénients sont, les températures de traitement thermique très élevée (900 à 1200°C) au lieu de 400 à 900°C pour les liants vitreux.

Actuellement, les fabricants et les verriers utilisent des liants mixtes (vitreux + réactif) pour profiter des avantages de chacun. Malheureusement, ils restent très flou sur les compositions utilisées car le liant permanent est une des clés de la réussite des couches épaisses et qui s'acquiert par un savoir faire empirique.

c) Le matériau actif (ou la phase active) : Pour réaliser tous les éléments passifs des circuits électriques, c'est à dire les résistances et les capacitances ainsi que les connections métalliques, les fabricants utilisent différents matériaux actifs tels que des poudres d'or, d'argent, de carbone ou encore des alliages (AuPd et AuPt, AgPd RuO2 et $RuBi_2O_7$).

Pour l'application de capteur de gaz résistif, le matériau actif que nous utilisons est le dioxyde d'étain.

Quels que soient les matériaux utilisés, afin que la couche épaisse conserve les mêmes propriétés que le matériau initial, il faut respecter un certain nombre de conditions pour que l'encre traverse l'écran.

- les particules doivent être très fines (inférieures à 10µm),
- les formes sphériques ou sphéroïdales lisses favorisent une bonne rhéologie de l'encre,
- la distribution granulaire doit être étroite.

Dupont de Nemours a trouvé que le maximum de compacité après cuisson (d'où le maximum de coordinence) est obtenu pour une granulométrie centrée sur 1µm [réf 1].

B.1.1.2 L'écran

L'écran est l'outil qui permet de réalisation des dépôts. Il est constitué d'un cadre métallique sur lequel est tendue une toile enduite d'une émulsion en polymère et ajourée suivant les motifs souhaités. Les toiles utilisées actuellement pour l'industrie sont en acier inoxydable (pour la reprographie d'art, les toiles sont en soie ou en fibres synthétiques).

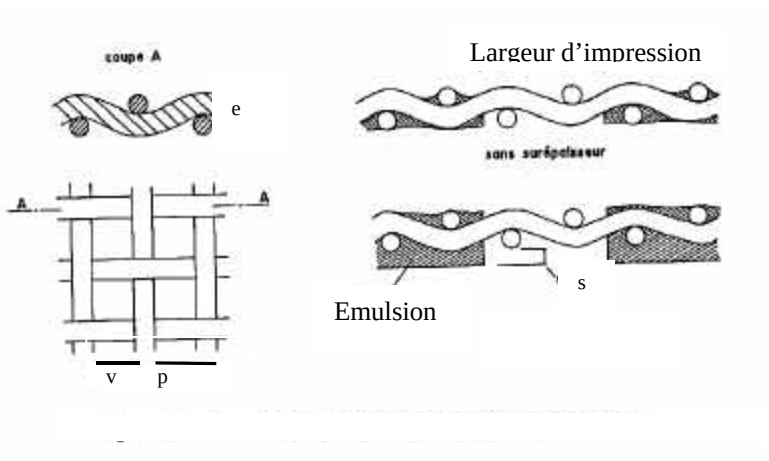


Figure B.4 :Caractéristiques d'un écran [réf 2]

Une toile se définit par quatre paramètres, le pas de la maille exprimé en mesh (nombre de fils par pouce), le vide de la maille "v" (distance entre deux fils qui représente la zone de passage de l'encre), la transparence de la toile "t" (rapport entre le vide de la maille et la surface totale de l'écran $t = v^2 / p^2$) et l'épaisseur de la toile "e".[réf 2] (Figure B.4)
Le vide de la maille est considéré comme devant être au moins 3 à 5 fois la taille maximum des particules pour éviter toute obstruction de la toile.
La transparence et l'épaisseur de l'écran sont les deux facteurs directement liés à l'épaisseur moyenne de la couche déposée.

Le choix des paramètres d'une toile est principalement guidé par l'épaisseur et la définition de la couche épaisse à réalisée (voir le calcul de l'épaisseur déposée Équation B.1). Mais si l'on souhaite une épaisseur importante, on peut rajouter une surépaisseur « s » de l'émulsion sur la toile. (Figure B.4)

B.1.1.3 L'impression

La Figure B.1donne une coupe expliquant le processus d'impression.
Les paramètres de réglages pour l'impression sont ajustés en fonction de la qualité du dépôt souhaité (épaisseur, définition, reproductibilité etc). Par exemple, d'après certains travaux l'augmentation de la surépaisseur et de la vitesse de raclette entraînent une augmentation de l'épaisseur du dépôt alors que l'augmentation du nombre de mesh et de la dureté de la raclette entraînent un diminution de la définition du dépôt. [Tableau B.1]

	EPAISSEUR DEPOSEE	DEFINITION	COLLAGE ECRAN	MARQUES DE DEPOT
Nombre de mesh →	↘	↗	(↗)	↗
Surépaisseur →	↗ A	↗ B	(↘)	(↘)
Tension de l'écran →	(↗)	(↗)	↘	—
Dureté raclette →	(↘)	↗	—	(↗)
Angle raclette →	↘	↘	—	↗
Distance écran/substrat →	(↘)	(↘)	↘	(↗)
Force raclette →	↘	(↘) C	(↗)	(↘) D
Vitesse raclette →	↗ E	↘ F	↗	↗ G
Viscosité de l'encre →	(↗)	(↗) H	↗	↗

Tableau B.1Influences des différents paramètres de l'écran et de l'impression sur la qualité du dépôt [réf 2].

Après dépôt, l'épaisseur de la couche humide (c'est à dire non séchée) est une des premières caractéristiques de la couche très importante qui détermine les propriétés finales du dépôt.

Calcul de l'épaisseur déposée de la couche humide "Ed" [réf 2] (Figure B.4) :

sans surépaisseur : Ed = e.t

avec surépaisseur : Ed = e.t + s

Équation B.1 : Calcul de l'épaisseur de la couche déposée.

Quelques applications ont montré que l'épaisseur théorique est très supérieure à celle obtenue en raison de certains paramètres tels que la mouillabilité de l'encre sur l'écran qui ne sont pas pris en en compte. Des calculs effectués sur des écrans de 80 et 400 meshs ont abouti à une approximation de l'épaisseur de la couche humide ed ≈ 0.8 e. On constate aussi une perte de 30 % de l'encre dans les mailles de l'écran ce qui ramène ed ≈ 0.55e , et pour une toile avec surépaisseur ed ≈ 0.55.e + s.

B.1.1.4 Le séchage et la cuisson

Le séchage commence dès la mise à l'air de la couche, mais à une vitesse très faible. Bien souvent, on accélère ce phénomène en plaçant les dépôts dans une étuve à 100°C pendant 10 min. Cette étape permet d'évaporer une grande partie du solvant ce qui permet de réaliser des dépôts multi-couches.

La cuisson donne aux couches leurs caractéristiques finales, en particulier une certaine continuité physique et une résistance mécanique. La majorité des traitements thermiques se fait entre 800 et 950°C.

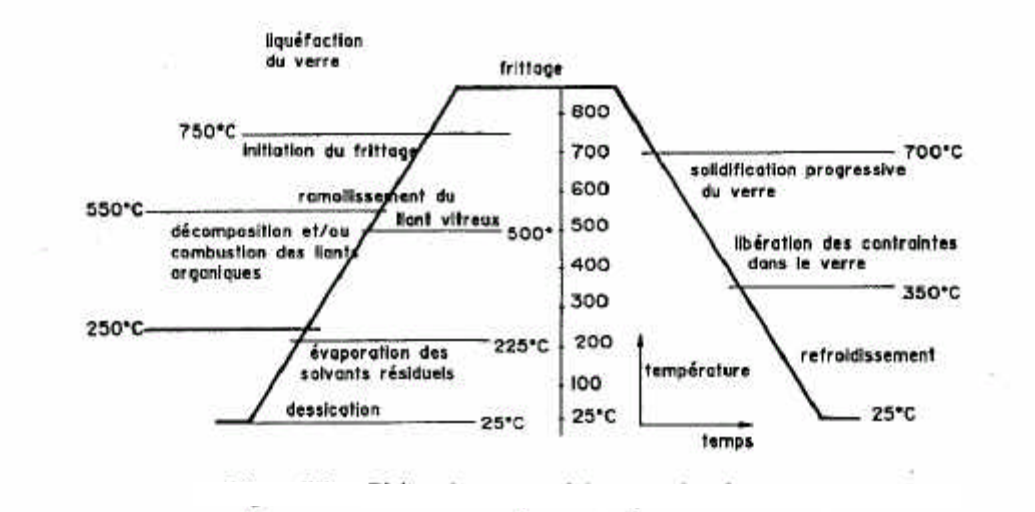


Figure B.5 : Phénomènes se produisant pendant la cuisson d'une couche épaisse [réf 2]

La montée et la descente en température font apparaître successivement des phénomènes physiques et physico-chimiques(Figure B.5) :

- de la température ambiante à 200°C → élimination du solvant,
- de 200°C à 550°C → décomposition du solvant et du liant,
- de 550°C à 700°C → début du ramollissement du liant minéral,
- à 700-750°C à la température de palier → période où le verre mouille ou réagit avec le matériau actif et frittage du matériau actif.
- de 700°C à 350°C → solidification du verre
- de 350°C à la température ambiante → refroidissement de la couche avec apparition de contraintes mécaniques.

Le choix du traitement thermique est très délicat et dépend d'un grand nombre de critères [réf 5 et réf 2] tels que les constituants de l'encre, les réponses recherchées pour les couches épaisses, ou encore l'atmosphère et le débit de gaz dans le four (forte ou faible résistance, adhérence de la couche au substrat…).

La volonté d'avoir à la fois une bonne continuité entre le substrat et le verre (tenue mécanique de la couche) et une bonne continuité entre le matériau actif et le verre (faible résistivité de la couche) est bien souvent contradictoire. Car si l'interface substrat-verre s'améliore avec la température et le temps de cuisson, puisque le verre continue de coller au substrat, l'interface matériau actif-verre se détruit progressivement, puisque il y a réaction entre les deux et donc disparition de l'interface et changement de propriétés pour le matériau actif.
Un même profil de température peut avoir des effets très différents suivant le choix :

- du liant organique (température et rapidité de décomposition),
- du liant minéral (température de ramollissement et coefficient de dilatation),
- du matériau actif (temps de frittage et température d'oxydation).

Les fabricants choisissent la plupart du temps des rampes de montée et de descente de l'ordre 30 à 20°C / min. Cela permet au liant organique de s'évaporer doucement sans fissurer la couche et au liant minéral de se solidifier sans trop de contrainte mécanique. En ce qui concerne la descente en température, celle-ci est également importante car elle permet d'éviter des chocs thermiques néfastes pour les propriétés finales de la couche épaisses telles que son adésion au substrat. Le résultat de ces phénomènes est que la température et le temps de palier passent par un optimum que l'on cerne bien souvent expérimentalement.

En conclusion, comme nous pouvons le voir, il existe beaucoup de paramètres dans la réalisation d'une couche épaisse, et bien souvent ils sont des effets contradictoires, pour l'obtention de dépôts de qualité. De nombreux fabricants (Du Pont de Nemours, Héraeus, ESL) ont réalisé des études de compréhension et d'optimisation du procédé, mais qui restent un savoir faire industriel non publié.

B.1.2 Etudes sur l'aptitude des encres à la sérigraphie

Les travaux réalisés au laboratoire sur les couches épaisses ont été décomposés en fonction des différentes étapes de réalisation : composition de l'encre, conditions d'impression, séchage et traitement thermique.

B.1.2.1 La composition des encres

La formulation des encres est complexe et fait intervenir beaucoup de savoir-faire. Les fabricants jouent énormément sur les paramètres exposés ci-dessous pour ajuster leurs encres [réf 1]:

- le matériau actif,
- la taille des particules du matériau actif et du liant minéral,
- les proportions de matériau actif, de liant organique et de solvant,
- la nature du liant minéral,
- l'ajout de dopant ou non.

Un exemple de composition d'encre est donné dans le Tableau B.2.

	Concentration en poids %	**Poids spécifique g/cm3**	**Concentration en volume %**
Matériau résistif	20	9	4.7
Liant vitreux	50	4	26.8
Solvant	27	0.9	64.2
Liant organique	3	1.5	4.3

Tableau B.2 : Composition typique d'une encre

Les choix du liant organique et du solvant rajoutés à la préparation des encres sont aussi primordiaux pour le contrôle de la viscosité que pour la passivité du liant envers le matériau actif et la stabilité de l'encre.

Les liants organiques couramment utilisés sont composés de résine ou polymère tels que le méthacrylate, le méthylméthacrylates ou encore l'éthyl cellulose. En ce qui concerne les solvants, on retrouve souvent l'emploi de l'eau, de l'alcool, du terpinéol, ou encore de l'acétate de butylcarbitol.

B.1.2.2 La viscosité et les conditions d'impression

La rhéologie des encres est une des caractéristiques les plus importantes, car c'est elle qui permet de contrôler l'aptitude de l'encre à être sérigraphiée [réf 3 et réf 4]. Au cours de l'impression, l'encre est soumise à différentes contraintes suivant l'étape dans laquelle elle se trouve. (Figure B.6). Dans un premier temps, l'encre est agitée dans son récipient pour la mettre à température ambiante et pour abaisser sa viscosité. Ensuite au cours de l'impression,

l'encre subie une pression sous le passage de la raclette qui entraîne une second diminution de sa viscosité. Une fois que l'encre rentre en contact le substrat, celle-ci atteint son minimum de viscosité ce qui permet d'obtenir un motif de bonne définition. Lorsque l'écran se décolle du substrat, la viscosité de l'encre augmente jusqu'à revenir à sa valeur initiale qui fige le dépôt et évite l'écoulement de l'encre.

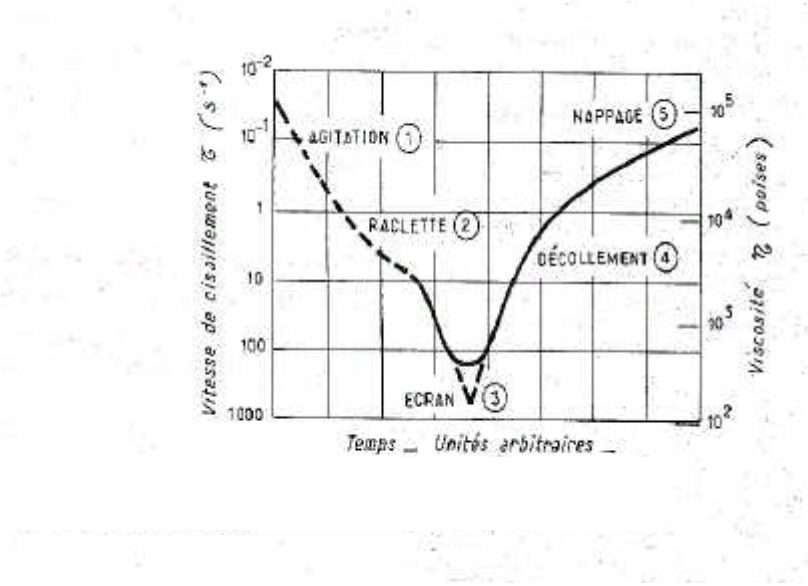


Figure B.6 : Variation de la viscosité au cours du procédé d'impression [réf 3]

Pour caractériser une encre, le rhéogramme donnant la variation de la tension de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la raclette (Figure B.7) est très représentatif. Ce graphique nous donne les conditions et les domaines d'impression à respecter.

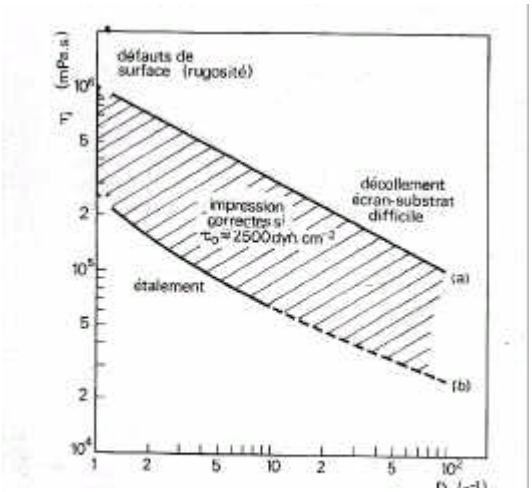


Figure B.7 : Exemple de domaine de viscosité pour l'impression d'encre pseudo-plastique ou plastique [réf 3]

Certains fabricants préfèrent travailler avec des encres à comportement plastique ou pseudo-plastique (encre dont la viscosité augmente seulement avec le cisaillement), d'autres préfèrent les encres thixotropes (encre dont la viscosité varie avec le cisaillement et le temps de contrainte).

Quel que soit le comportement rhéologique de l'encre, sa viscosité influence certaines caractéristiques telles que , la tenue dimensionnelle des dépôts, l'état de surface de la couche et l'apparition de manques d'encre aux bordures du motif. Quand la viscosité de l'encre est élevée, la reproduction exacte des dimensions du motif est bonne, mais l'état de surface est mauvaise car lorsque l'écran se retire, on va laisser plus ou moins l'empreinte de la trame à la surface de la couche.

Au cours du développement de notre encre à base de SnO_2, nous travaillerons sur le comportement rhéologique de l'encre et sur l'influence qu'il peut avoir sur la qualité de surface et les propriétés électriques de nos éléments sensibles (Partie C.2)

B.1.3 Description de l'appareillage

Les travaux de dépôt des couches sensibles et des substrats munis d'élément chauffant et d'électrodes ont été réalisés sur l'appareil de sérigraphie de la société Aurel Model C890 acquise au laboratoire MICC en 1999. Cet appareil possède une impression automatique des dépôts par pneumatique, et des réglages du positionnement des substrats manuels.
La photo de cette machine est présentée en Figure B.8.
Le support des substrats (1) est équipé d'un système de maintien sous vide (2) pour fixer les substrats et de trois réglages de positionnement pour ajuster la zone d'impression en X / Y(+/- 25mm), et en Z (+/- 5°). Le positionnement des substrats par rapport aux motifs de l'écran se fait à l'aide d'un mylar fixé sur le support de substrat.

Le support d'écran (3) permet de fixer des écrans de 25x25 cm^2 ou de 30x30cm^2 ce qui permet d'imprimer sur une surface maximal 15x 15cm^2.
Les supports de raclettes (4) permettent de fixer des raclettes à section carrée de longueurs 16cm et 24cm (après modification) et de régler la planéité des raclettes afin d'ajuster le parallélisme entre la raclette et le substrat.

En plus de ces réglages, on peut adapter certains paramètres de l'écran et de la raclette en fonction de la viscosité de l'encre et de la qualité du dépôt souhaité, tels que la vitesse, la hauteur et la pression de la raclette (5) ou encore la hauteur de l'écran (6).



Figure B.8 : Photo de la machine "Aurel Model C890"

Pour la réalisation des capteurs entièrement sérigraphiés, cinq écrans ont été achetés dont trois avec une toile de 325 mesh pour la réalisation des éléments chauffants, des pistes de connections et la sur-couche de diélectrique protectrice. Un écran a été conçu pour la réalisation de l'élément sensible (2 x 4 mm^2) sur substrat d'alumine (Figure B.9, Figure B.10.a) avec une toile de 180 mesh et un autre écran pour la réalisation des éléments sensibles (350 x 500μm^2) sur supports microélectroniques (Figure B.10.b).

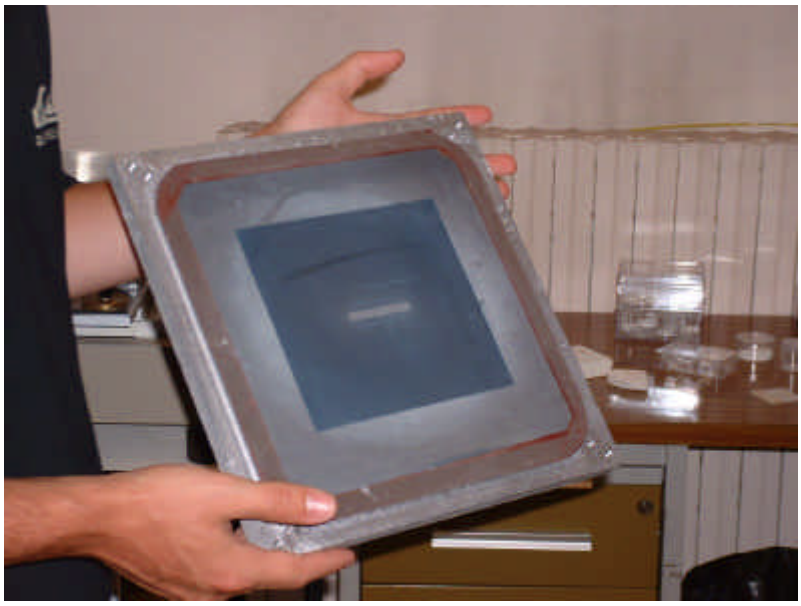
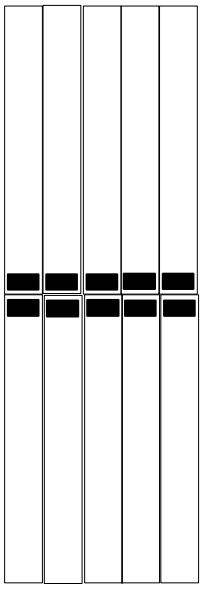
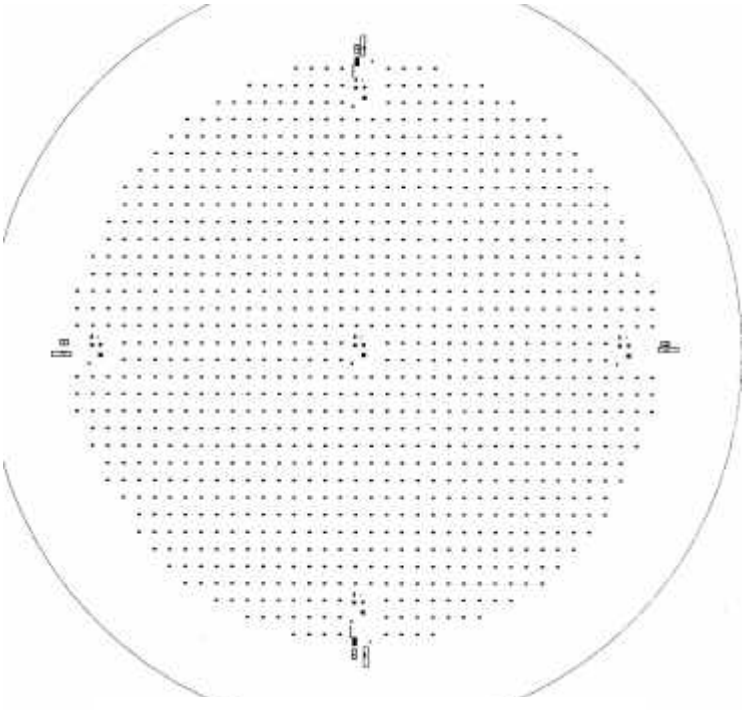


Figure B.9 : Photo d'un écran de sérigraphie



a

dimension de l'élément sensible 4x2mm2



b

dimension de l'élément sensible 300x500µm^2

Figure B.10 : Schémas des motifs pour les éléments sensibles sur substrats d'alumine (a) et sur substrat microélectronique (b)

B.2 Préparation des capteurs

B.2.1 Procédure de réalisation des capteurs par sérigraphie

Pour la caractérisation du matériau sensible seul, la procédure de réalisation des capteurs se limite la fabrication de la face "élément sensible" sans les pistes d'or (Figure B.12) et pour la caractérisation d'un système complet avec élément chauffant plus élément sensible, on réalise dans un premier temps la face "élément chauffant" avec les pistes de connections en grande série (environ 100 à 200 pièces) et dans un second temps la face "élément sensible"(Figure B.13).
Mais, dans l'objectif de mettre en place une procédure de fabrication semi-automatique des capteurs, nous avons décidé de réaliser la totalité des composants du substrat par la technologie sérigraphie couche épaisse. (Figure B.11)

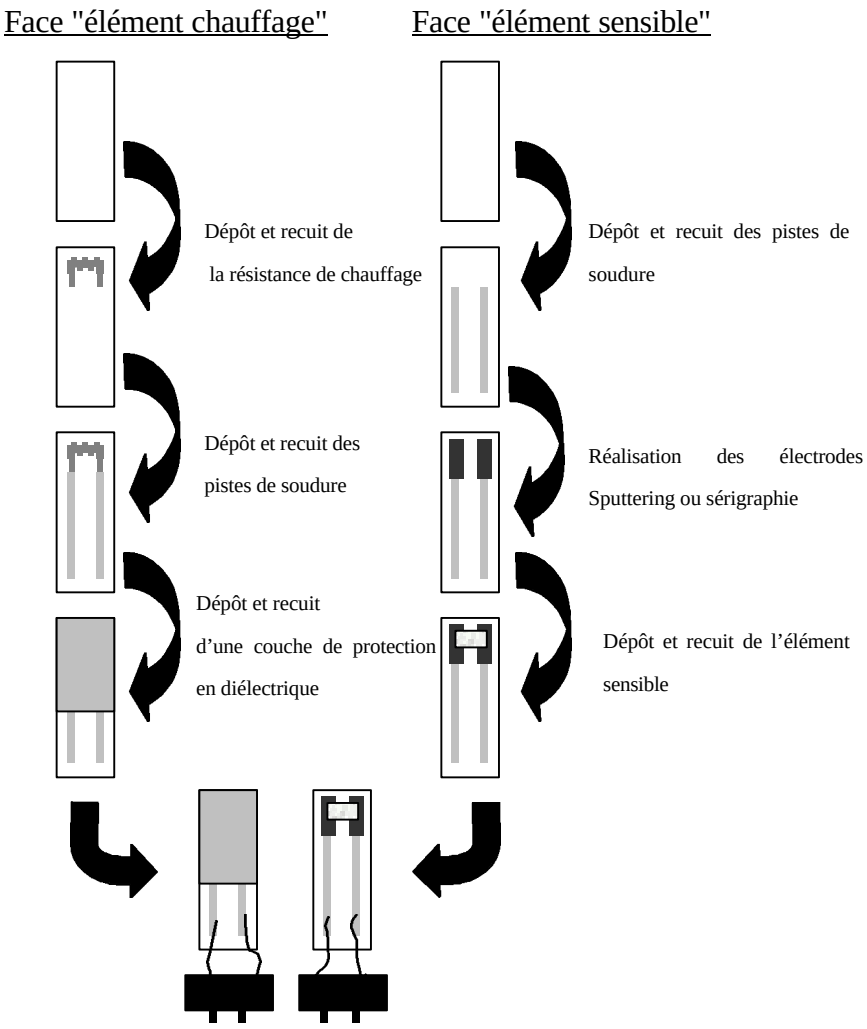


Figure B.11 : Procédure de réalisation d'un capteur.



Figure B.12: Photo d'un capteur pour la caractérisation de l'élément sensible

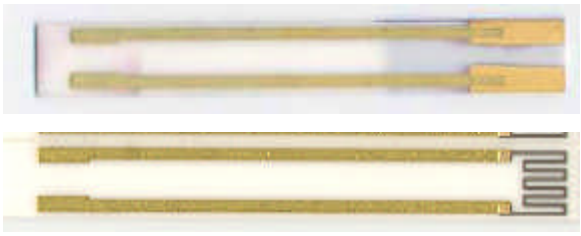


Figure B.13 : Photo d'un capteur entièrement autonome.

Pour rendre le capteur entièrement autonome, un système de chauffage sous forme d'une résistance de platine a été sérigraphié au verso du substrat. Pour la réalisation de ce chauffage, l'encre ESL 5545 a été choisie pour sa résistance de 60-80 mΩ/ □ ce qui permet d'obtenir des températures de 300°C à 700°C avec de faibles tensions de l'ordre de 6 à 12V (Figure B.14).

Les résistances de platine après recuit sont recouvertes d'une couche de diélectrique (Héraeus IP 9117) afin dans un premier temps de protéger le système de chauffage des perturbations extérieures et dans un deuxième temps d'éviter les phénomènes de catalyse entre le platine et les gaz réducteurs en présence, ce qui perturberait la réponse finale du capteur.

En ce qui concerne les pistes de contacts, les dépôts ont été également réalisés par sérigraphie avec une encre d'or (Dupont 5744), ce qui permet de réaliser les soudures à l'étain pour les fils de connections au système d'acquisition.

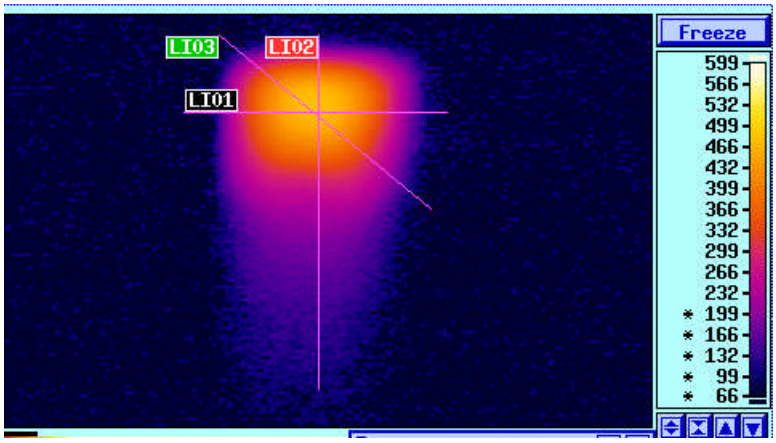
Les électrodes en or peuvent être réalisées par différentes méthodes :

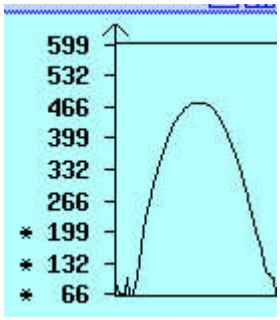
➢ la pulvérisation cathodique a été la première méthode de dépôt utilisée, car elle avait été mise en place et employée dans les procédures de réalisation des capteurs précédents (capteurs CVD et évaporation réactive) au sein de notre laboratoire. Mais ayant rencontré des problèmes tels que la diffusion de l'or dans le substrat d'alumine et donc la perte des contacts électriques au cours de tests à hautes températures (T > 700°C), nous avons décidé de développer des électrodes sérigaphiées.

➢ Pour la technique de sérigraphie, plusieurs types d'encres sont disponibles sur le marché :
- Des encres dites « standard » composées d'or, d'un liant temporaire et d'un liant permanent qui est un verre.
- Des encres organométallique d'or (Héraeus RP 20003) qui sont composées d'un liant temporaire et d'un organométallique d'or qui au cours du traitement thermique se transforme en or.
- Pour finir, des encres sans liant minéral (ESL 8880H) sont également commercialisées.

La dernière étape dans la conception du capteur est la réalisation de l'élément sensible qui constitue le travail principal de la thèse. L'objectif est de réaliser une encre sérigraphiable de SnO_2 ou d'un autre oxyde métallique tel que WO_3 et d'optimiser les paramètres d'impression et de traitement thermique.

B.2.2 Contrôle de la température de l'élément chauffant





Profile de température sur le recto du substrat capteur

Figure B.14 : Photo à la caméra IR d'un système chauffant mis sous tension à 7V

Après la réalisation des substrats capteurs, une série de test de reproductibilité des valeurs des résistances de platine (Figure B.13) et des photos par caméra IR des éléments chauffants (Figure B.14) ont été réalisées pour s'assurer du bon fonctionnement du chauffage et de l'homogénéité de la température sur le capteur.

Un système de calibration des systèmes de chauffage a été mis en place au laboratoire par Marc Kamionka et Philippe Breuil pour estimer la tension à appliquer aux bornes de la résistance de platine pour obtenir les températures de consigne (Tableau B.3), ceci à l'aide de la mesure de tension aux bornes de la résistance connue mise en série avec le chauffage, comme présenté dans la figure A.29. Puis l'équation B.2 est utilisée pour calculer la température de la résistance.

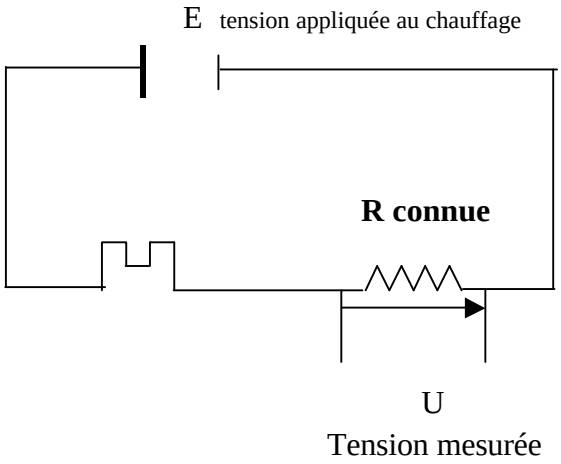


Figure B.15 : Schéma d'un système chauffant

$$T=\frac{\left(\frac{r(E-U)}{U}\times\frac{1}{Ro}\right)-1}{\acute{a}}+To$$ Équation B.2 : Relation entre température et résistance

Ro =résistance de chauffage à température ambiante
To = température ambiante
$\alpha = 3.1\ 10^{-3}\ K^{-1}$ = coefficient de température (fiche technique de ESL)

Tension appliquée	Température du chauffage
7.2V	500°C
10.5V	600°C
11.2V	650°C
12.4V	700°C

Tableau B.3 : Relation tension /température des résistances chauffantes

B.3 Caractérisations des matériaux

Pour contrôler et comprendre les différents comportements sous gaz des capteurs réalisés par sérigraphie, il est important d'étudier en parallèle les propriétés électriques, la morphologie et la microstructure du matériau.
Les propriétés électriques sont les premiers paramètres étudiés car elles définissent la qualité d'un capteur : valeur de conductance, réponse aux gaz, stabilité du signal, etc. Pour mesurer ces performances, plusieurs bancs de mesures électriques ont été développés.
La microstructure et la texture du matériau sensible donnent des informations sur la nature, la forme, les dimensions et la distribution des grains ou encore la qualité des joints de grains des oxydes métalliques. Plusieurs méthodes physico-chimiques ont été utilisées pour caractériser les poudres et les couches épaisses (description en annexe1).

Nous avons également utilisé un viscosimètre pour caractériser la rhéologie des encres de sérigraphie un appareil de mesure d'angle de contact pour déterminer les propriétés de surface et un rugosimètre pour connaître les dimensions et les profil des couches.

B.3.1 Mesures électriques des couches sensibles

Comme cela a été présenté précédemment, le principe de détection des capteurs à base de semi-conducteur se fait par la mesure des variations de conductance du matériau. Après une présentation sur le principe des mesure électriques, une description des différents bancs utilisés sera faite. On distinguera un banc de mesure sur "matériau" où l'on ne testera que la partie élément sensible avec les électrodes (le chauffage étant contrôlé par une plaque

chauffante) et un banc de tests sur "capteurs" où l'on teste le capteur avec son chauffage intégré.

B.3.1.1 Circuit électrique de mesure des résistances

Le principe général de mesure consiste en une méthode « deux pointes » et un montage électrique diviseur de tension présenté ci-dessous.

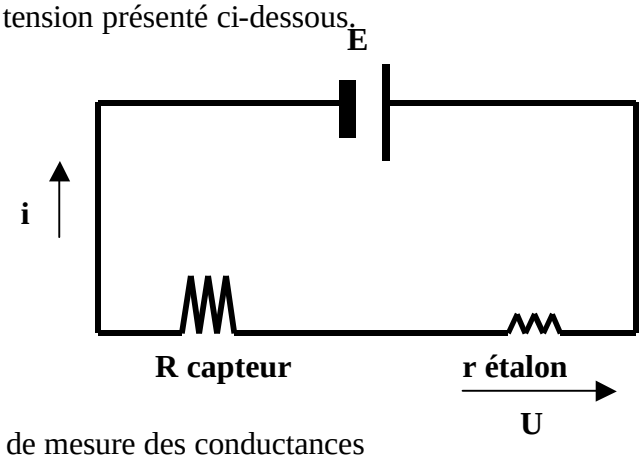


Figure B.16 :Principe de mesure des conductances

La mesure de la tension U, aux bonnes de la résistance connue, permet de déterminer la valeur de la résistance du capteur à partir de l'équation ci-dessous :

$$R = \frac{r(E - U)}{U}$$ Équation B.3 : (Résistance de la couche sensible en fonction de la tension aux bornes de la résistance connue.)

Pour les mesures, nous utiliserons E = 4,5 V et la résistance connue sera ajustée en fonction de la résistance du matériau sensible (r = 10 kΩ pour les mesures sur couches épaisses et r = 1 kΩ pour les mesures sur pastilles).

B.3.1.2 Banc de mesure électrique sur " matériau"

Le banc de mesure utilisé pour la caractérisation du matériau est composé de trois éléments principaux :

- la cellule de mesure
- la gestion des gaz
- l'acquisition de données.

La cellule de mesure (Figure B.17) permet de déterminer la conductance du matériau en continu en contrôlant à la fois la température et l'atmosphère gazeuse. Pour cela, elle est composée d'un système chauffant avec deux carottes chauffantes insérées dans un bloc de laiton et de deux paires de pointes en inox (ce qui permet d'effectuer une mesure simultanée avec deux échantillons) dont les extrémités sont équipées de plots d'or prolongés par des fils d'or afin de réaliser un bon contact avec l'échantillon. L'ensemble est placé dans une enceinte

en quartz (volume d'environ 0.82 l) munie d'un joint cylindrique, pour assurer la circulation des gaz et une bonne étanchéité avec l'extérieur.

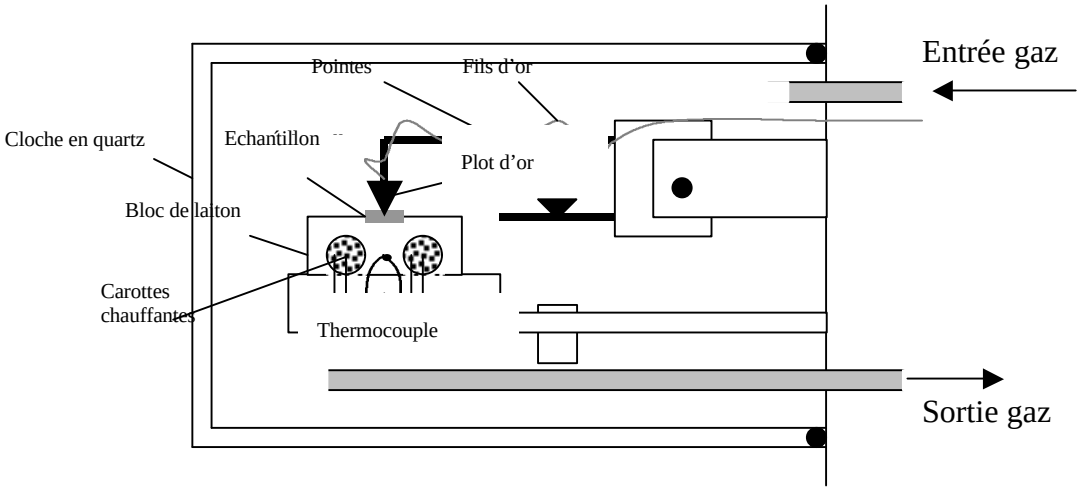


Figure B.17 : Cellule de mesure

Les échantillons testés dans cette cellule sont composés de deux électrodes métalliques déposées par pulvérisation cathodique pour la prise de contact électrique entre le circuit et l'élément sensible (Figure B.12).

La circulation des gaz comporte des débitmètres et des électrovannes pilotés par ordinateur, ce qui permet de gérer la nature et le débit des gaz (3L/h). Le premier gaz utilisé est l'air sec synthétique (80% N et 20% O_2). Les autres gaz utilisés pour cette étude sont des gaz réducteurs (monoxyde de carbone (300 ppm), méthane (1000ppm)) et un gaz oxydant (oxyde d'azote NO_2 (1 ou 2 ppm)). Les gaz CO, CH_4 et NO_2 sont étudiés car ils sont couramment présents dans les applications automobiles et le contrôle de la qualité de l'air. L'éthanol constitue souvent un gaz interférent, il est donc intéressant de bien connaître sa réponse.

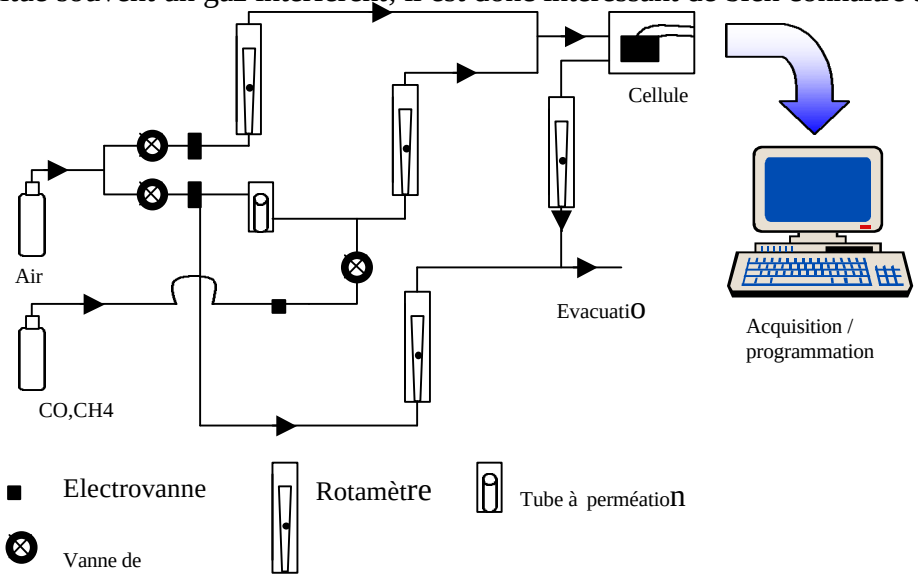


Figure B.18 : Schéma du circuit des gaz

Le système d'acquisition des données, la gestion des électrovannes et la régulation de température sont gérés par un programme LABVIEW développé au laboratoire. A partir de l'ordinateur, des programmations en temps et en température peuvent être lancées avec des cycles de gaz et d'air. Classiquement pour cette étude, les courbes de conductance sont données en fonction du temps et de la température avec les procédures suivantes : en isotherme et en cycles de température, en enregistrant en particulier les variations de conductance lors de la descente en température.

Programmation isotherme : (Figure B.19)

Nous effectuons dans un premier temps une période de stabilisation sous air pendant 10 heures à 500°C puis dans un second temps des cycles d'injection de gaz (CO, CH_4 et C_2H_5OH) pendant 1 heure avec une injection d'air entre deux gaz également de 1 heure. Une acquisition des valeurs de conductance électrique est réalisée en continu afin d'observer la stabilité de la conductance sous air et le temps de réponse aux gaz(Figure B.19). On notera G_{air} la valeur de conductance sous air après la période de stabilité de 10 heures et G_{CO}, G_{CH4} et G_{C2H5OH} les valeurs de conductances après 1 heure d'injection des gaz.

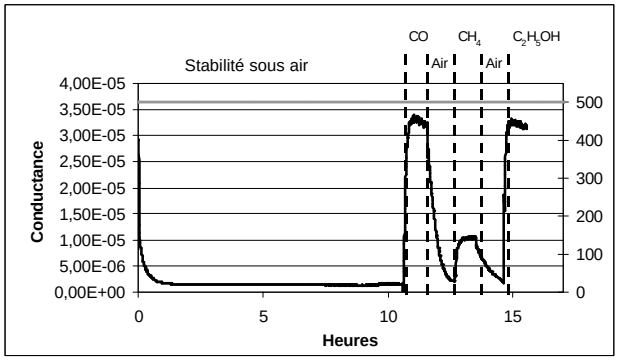


Figure B.19 : Exemple de cycles de mesures en programmation isotherme

Programmation en descente de température : (Figure B.20)

Après des périodes sous air de 10h et sous gaz de 1 heure, nous effectuons des cycles en température, de la température 500°C à ambiante et nous enregistrons la conductance au cours de cette descente de température. La vitesse de descente en température est de 15°C/min pour que la couche sensible ait le temps d'atteindre l'état stationnaire à chaque température (Figure B.14)

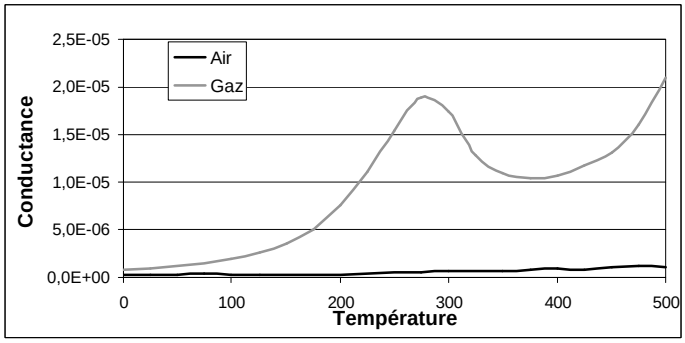


Figure B.20 : Exemple de mesure de conductance en descente de température

Cette programmation de descente en température permet de connaître la signature du matériau sensible face à un gaz donné. Ces types d'informations sont utilisés dans les méthodes d'analyse multivariables (Partie A.2.2.c)

B.3.1.3 Banc de mesure électrique sur "capteur"

Les tests de vieillissement et de test sous air humide ont été réalisés sur un banc de mesure capteurs, c'est à dire que des couches sensibles sont déposées sur les substrats munis d'un système de chauffage et d'électrodes d'or (Figure B.13). La gestion des gaz et l'acquisition des données se font comme sur le banc précédent à l'aide d'un ordinateur et d'un programme LABVIEW.
Ce banc de mesure permet d'évaluer les évolutions de conductance du matériau sensible sur de longues périodes (15 jours à 1 mois) sous différents gaz (Air sec ou humide, CO, CH_4, NO_2…). Le contrôle de la température s'effectue directement avec l'élément chauffant présent sur le recto du substrat (B.2.1).

B.3.2 Autres caractérisations physico-chimiques des matériaux

B.3.2.1 La mouillabilité : mesure de l'angle de contact

Le centre SPIN s'est équipé d'un appareil (DIGIDROP de la société GBX) qui permet de mesurer les caractéristiques de surface d'un solide, les tensions superficielles d'un liquide et la mouillabilité d'un liquide par rapport à un solide.
Principe
L'étude de la mouillabilité d'un substrat consiste à évaluer sa capacité à être mouillé par un liquide [réf 6]. Cette aptitude est caractérisée par le mesure de l'angle de contact θ que forme la goutte déposée sur le substrat(Figure B.21).

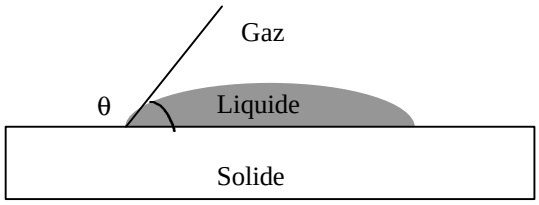


Figure B.21 : Schématisation de l'angle de contact

L'étalement de la goutte et donc l'angle de contact (θ) qu'elle forme sur le substrat est lié aux énergies superficielles des phases en contact.

$$S=\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$$
$$\text{Cos } \theta = 1-S/\gamma$$

Où les indices renvoient aux phases en présence (s : solide, v : vapeur, l : liquide) et γ est la tension de surface entre deux phases (γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv}).

Si S<0, la mouillabilité est partielle et le liquide reste sous forme de goutte
Si S>0 la mouillabilité des totale.

La valeur de l'angle de contact mesuré permet de caractériser l'interaction entre le liquide et le substrat.

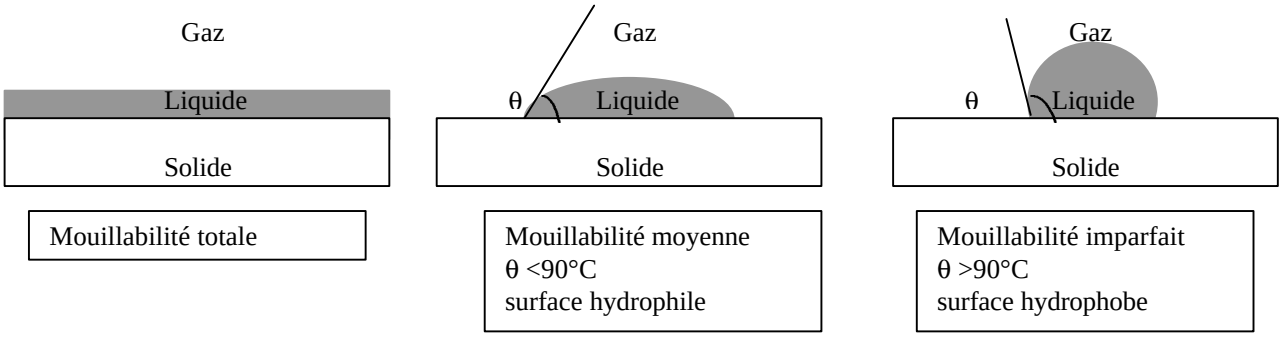


Figure B.22 : Critères de définitions des propriétés hydrophile / hydrophobe d'un matériau

Procédure de mesure

La réalisation d'une mesure d'angle de contact se déroule en cinq étapes/

- Formation de la goutte
- Montée du substrat
- Dépose automatique de la goutte
- Temps de stabilisation
- Mesure de l'angle.

Au cours de la dépose de goutte automatique, le logiciel de l'appareil détecte puis ajuste la distance du sommet de la goutte au substrat. Il effectue par la suite une "montée – descente " du plateau afin de déposer la goutte sur le substrat de la façon la plus douce possible et sans écrasement de la goutte. La mesure de l'angle de contact peut être fait après stabilisation de la goutte ou tout au long de sa stabilisation. Cette option de mesure en continu de l'angle de contact permet de suivre l'évolution de la goutte avec le temps.

B.3.2.2 Le viscosimètre

L'étape d'impression d'un motif par sérigraphie nécessite des propriétés d'écoulement bien particulières . Ces propriétés d'écoulement et de comportement rhéologique sont caractérisées par des mesures de viscosité. Afin de quantifier le comportement des encres SnO_2 fabriqués au laboratoire, nous avons fait l'acquisition d'un appareil : BROOKFILED DV II.

Principe

La mesure de viscosité d'un liquide permet de caractériser la résistance au glissement de deux couches proches l'une de l'autre (Figure B.23). La caractérisation de nos encres de sérigraphie a été réalisée dans un système de deux cylindres concentriques composé d'un mobile central rotatif et d'une cellule de petit volume immobile (Figure B.24).

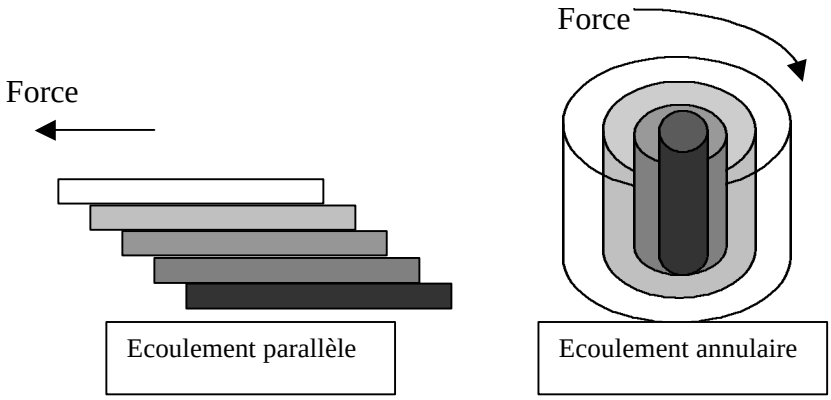


Figure B.23 : Différents types d'écoulements entre les couches sous l'effet d'une contrainte

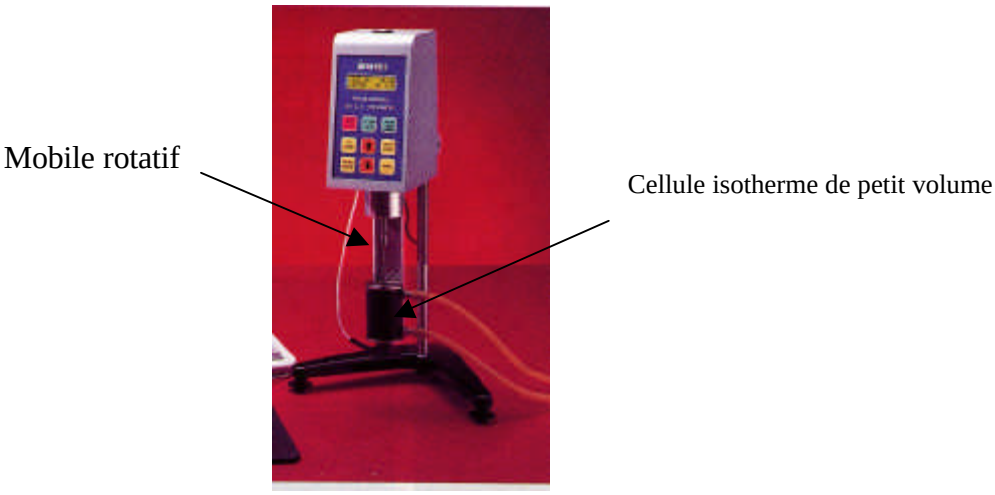


Figure B.24 : photo du viscosimètre Brookfield

Les mesures de viscosité des encres ont été effectuées à différentes vitesse de rotation allant de 0.05 à 10 tr/min et à température ambiante afin de se placer dans les conditions de dépôts des motifs. Nous pouvons voir un exemple de mesure de viscosité d'une encre en fonction de la vitesse de rotation du mobile en Figure B.25.

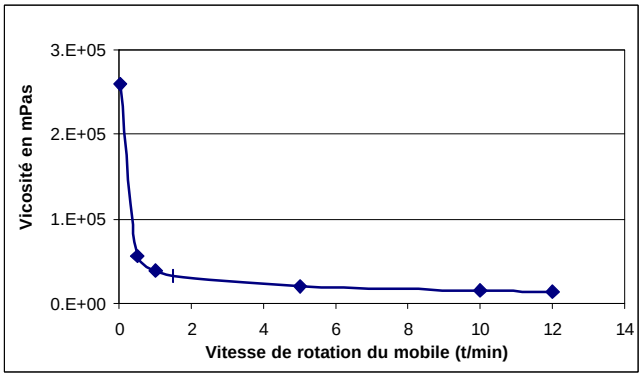


Figure B.25 :Exemple de valeur de viscosité d'une encre en fonction de la vitesse de rotation du mobile (tr/min)

B.3.2.3 Le rugosimètre

Pour mesurer les épaisseurs et la rugosité des couches épaisses, nous avons utilisé un rugosimètre TALYSURF de type 10. L'instrument est composé de deux appareils séparés : le bloc d'avance avec le capteur de mouvement et l'amplificateur enregistreur. Le bloc d'avancement est représenté dans la Figure B.26 ; il comprend des moteurs électriques de commande pour déplacer le capteur verticalement et horizontalement et le positionner le long de la pièce à contrôler. Ensuite le capteur est déplacé lentement en travers de la surface et un palpeur très pointu suit le profil des irrégularités. Le capteur est doté d'un transducteur optique et le mouvement vertical du palpeur est capté par une cellule photo-électrique. Le signal est ensuite traité pour être tracé sur un graphique.

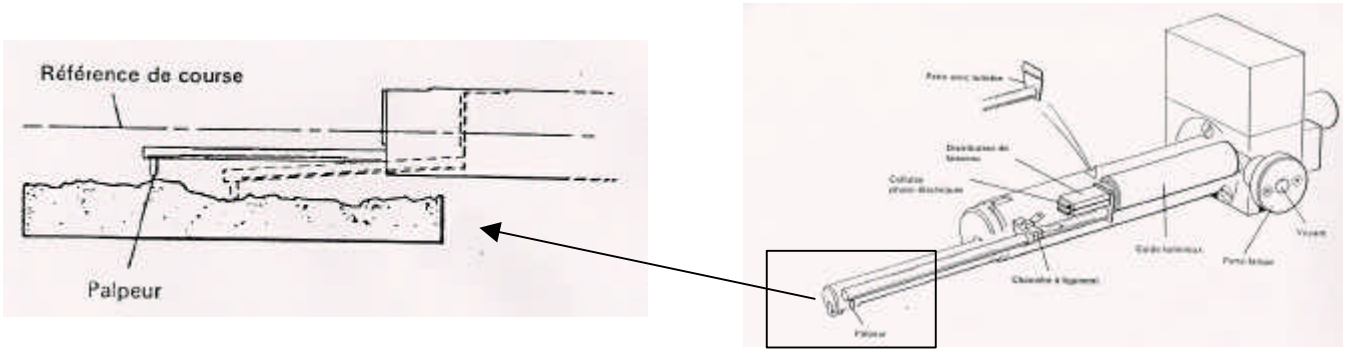


Figure B.26 : Schéma du bloc d'avancement

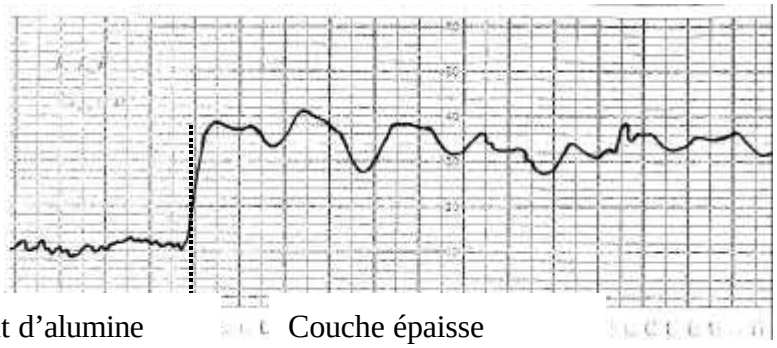


Figure B.27 :Exemple du profil d'épaisseur et de rugosité d'une couche épaisse de SnO_2.

Références bibliographiques

réf 1: MARC MONNERAYE
Les encres sérigraphiables en microélectronique hybrides
Acta Electronica 21, 4, 1978 p263-281.

réf 2: Y. CHABLE
Circuits hybrides à couches épaisses
Monographies d'électronique, MASSON 1993.

réf 3 : HUGUES BAUDRY ET FRANCOISE FRANCONVILLE
Encres sérigraphiables pour haute définition. Rhéologie et impression
Acta Electroniqua 21, 4, 1978, p283-295.

réf 4 : HUGUES BAUDRY
Rhéologie des encres : leur aptitude à la sérigraphie
Electron & Micro-électron
Ind, 226 (1976), 38-41.

réf 5: .F.MILLER
Glaze resistor paste preparation
Proc 20th
Electron. Components Conference
Washington,(1970) 92-101.
Février 1992.

réf 6 : Technique de l'ingénieur
Génie des procédé / Thermodynamique chimique réf J1028

C : Développement d’une encre de sérigraphie standard

C Développement d'une encre de sérigraphie standard

Comme nous avons pu le voir au cours de la présentation des différentes techniques de préparation de l'élément sensible, le laboratoire MICC a déjà beaucoup travaillé sur le développement et l'amélioration des capteurs à base de dioxyde d'étain constitués de barreaux frittés ou de couches élaborées par évaporation réactive et CVD. Les capteurs de type fritté présentent de bonnes performances, mais leur réalisation est difficilement automatisable et leur consommation électrique est relativement élevée. Les capteurs élaborés par les technologies de couches minces peuvent être plus facilement mis en œuvre et miniaturisés, mais leurs performances sont moindres et souvent peu reproductibles. Les couches épaisses développées par sérigraphie constituent un bon compromis car elles sont mises en forme à partir d'une poudre (comme pour les barreaux frittés) en utilisant une technologie peu coûteuse, pouvant répondre à une production de masse. De plus, cette technologie est simple à mettre en œuvre, donc facilement transférable d'un laboratoire à une unité de production industrielle et comme nous le verrons dans la dernière partie (Chapitre D), elle peut permettre une miniaturisation des éléments sensibles.
Ce chapitre est donc dédié au développement d'une encre de sérigraphie pour obtenir des couches sensibles de dioxyde d'étain. Une encre de sérigraphie conventionnelle est constituée d'un matériau actif, d'un liant organique et d'un liant minéral (Chapitre B). Le rôle de ce dernier étant essentiellement d'amener une cohésion mécanique de la couche, nous avons décidé de commencer notre étude par la réalisation d'une encre sans liant minéral (cf. Partie C.2) afin de simplifier les phénomènes, notamment au niveau des propriétés électriques. Cette partie de l'étude a eu pour but de caractériser et sélectionner une poudre initiale du matériau actif puis d'étudier l'influence du pourcentage de liant organique. Nous avons également essayé d'optimiser les performances électriques obtenues et de mieux contrôler la porosité des couches en modifiant la distribution granulométrique de la poudre initiale pour des mélanges avec d'autres poudres de granularité différente.
L'étude a ensuite été consacrée aux paramètres de dépôt puis de recuit (Partie C.3) afin d'appréhender leur influence sur la structure et les performances électriques des couches obtenues. La fin de ce chapitre (Partie C.4) se concentre sur l'ajout d'un liant minéral (verre) avec l'objectif d'améliorer l'adhésion et la tenue mécanique des couches en préservant évidemment les propriétés électriques indispensables à l'application "capteur".

Il est important de noter que les paramètres "composition de l'encre" et "traitement thermique" sont étroitement liés et conséquents sur les propriétés électriques des couches. En préambule, nous avons donc rappelé quelques résultats importants sur les effets du traitement thermique et sur les phénomènes de percolation et les verres (Partie C.1)

C.1 Bibliographie

C.1.1 Traitement thermique

Comme il a été présenté précédemment (cf. Partie A.1.1), les propriétés électriques de l'élément sensible dépendent de plusieurs contributions principales : le matériau avec les phénomènes d'adsorption à sa surface, les joints de grains avec l'influence de la microstructure et le contact entre les électrodes et le semi-conducteur.

Les paramètres du traitement thermique (température, rampe de montée et descente, durée et atmosphère) peuvent modifier la microstructure du matériau SnO_2 et par conséquent, ils peuvent jouer un rôle important sur les propriétés électriques et les performances finales du capteur. Au cours du traitement thermique, il apparaît trois phénomènes : d'une part, le frittage du matériau, d'autre part, la mise en équilibre du matériau avec l'atmosphère gazeuse (lacunes d'oxygènes dans la zone de déplétion) et enfin, une diffusion possible des électrodes métalliques dans la couche sensible. Il est intéressant de bien connaître l'évolution de chacun de ces phénomènes en fonction des paramètres du traitement thermique et leur influence sur la conductance du matériau afin d'optimiser le recuit de la couche sensible. Nous allons donc présenter ci-dessous des études réalisées sur ces trois phénomènes.

C.1.1.1 Le frittage

Au cours du frittage, les particules se soudent et donnent un ensemble cohésif, (avec ou sans retrait de matière) en établissant des cols entre les grains. Cette cohésion s'effectue par un mouvement de matière. Différents types de transfert de matière peuvent exister (Tableau C.1). Ces transferts de matière entraînent des modifications de la microstructure du matériau telles que l'évolution de la taille des grains et de la taille des pores.

N° de mécanisme	Chemin de transport de matière	Source de matière	Puits de matière
1	Diffusion de surface	Surface	Cou
2	Diffusion dans l'édifice cristallin	Surface	Cou
3	Transport phase vapeur	Surface	Cou
4	Diffusion aux joints de grain	joints de grain	Cou
5	Diffusion dans l'édifice cristallin	joints de grain	Cou
6	Diffusion dans l'édifice cristallin	Dislocation	Cou

Tableau C.1 : Les chemins de transfert de matière durant le frittage (réf cours de DEA)

Dans le domaine des capteurs de gaz, l'étude du frittage est importante car il conditionne les propriétés électriques des matériaux sensibles. Notre laboratoire s'est plus particulièrement intéressé au matériau SnO_2 par le passé. Dans le cadre de la thèse de Sylvie Vincent [réf 71], il a été observé que l'atmosphère et le temps de recuit ont peu d'influence sur la

microstructure du matériau, et que seule la température joue un rôle important dans l'évolution des conductances électriques du matériau.
De nombreux autres laboratoires ont également évalué la microstructure du matériau SnO_2 en fonction de la température de recuit. Il est important de noter qu'il est difficile de comparer quantitativement les résultats, car bien souvent les origines des poudres et leur mise en forme ne sont pas forcément identiques (exemples : compression isostatique ou uni-axiale, compression à chaud ou à froid), ce qui crée des différences importantes sur les caractéristiques des poudres et les valeurs de conductances électriques finales. Cependant, les mêmes tendances micro-structurales et propriétés électriques sont retrouvées.

S. Vincent [réf 71], M.S Dutraive [réf 72] O.C. Hinman [réf 73] et H. Torvela [réf 74] ont travaillé sur des pastilles de SnO_2 traitées entre 400°C et 1300°C, et ils ont tous constaté respectivement une diminution de la surface spécifique de la poudre et une augmentation de la taille des pores, pour des poudres non dopées (Tableau C.3 et Tableau C.4) comme pour des poudres dopées. (Tableau C.4.).

Température de recuit	Diamètres des grains (nm)	Rayon des pores (nm)	Surface spécifique (m^2/g)
Non recuit	<100	20	7
800°C	<100	25	4
1100°C	160	60	2.5
1200°C	240	80	1.1
1300°C	550	250	0.5

Tableau C.2 : Variation de la microstructure en fonction de la température de traitement thermique sur de la poudre SnO_2 [réf 71],

Température de recuit	Surface spécifique (m^2/g)	Tailles de pores (µm)
600	24.5	0.03
1300	1	0.7

Tableau C.3 : Variation de la microstructure en fonction de la température de traitement thermique sur de la poudre SnO_2 non dopée [réf 74]

Température de recuit	Surface spécifique (m^2/g)	Tailles de pores (µm)
500	8.9	0.065
700	8.9	0.065
800	8.3	0.070
900	7.6	0.076
1000	7.0	0.083
1100	6.1	0.095
1300	2.5	0.25

Tableau C.4 : Variation de la microstructure en fonction de la température de recuit de la poudre SnO_2 dopée au palladium [réf 74],

Les résultats de T. Kimura [réf 75] et de S. Vincent [réf 71] soulignent que, bien qu'il y ait une augmentation de la taille des pores, il n'y a pas création d'une nouvelle porosité et que le volume poreux total reste constant. Ils en concluent donc que le frittage du dioxyde d'étain est un mécanisme de transfert de la matière par évaporation puis condensation (type 3 du Tableau C.1).

M.S Dutraive [réf 72], Erickson [réf.6] et Murakami [réf 77] ont caractérisé l'évolution de la conductance électrique (ou de la résistance) en fonction de la température de recuit des échantillons. Ils observent pour des températures de recuit comprises entre 300°C et 1100°C, une augmentation de la conductance avec la température, puis au-dessus de 1200°C, une diminution de la conductance (Figure C.1 et Figure C.2.).

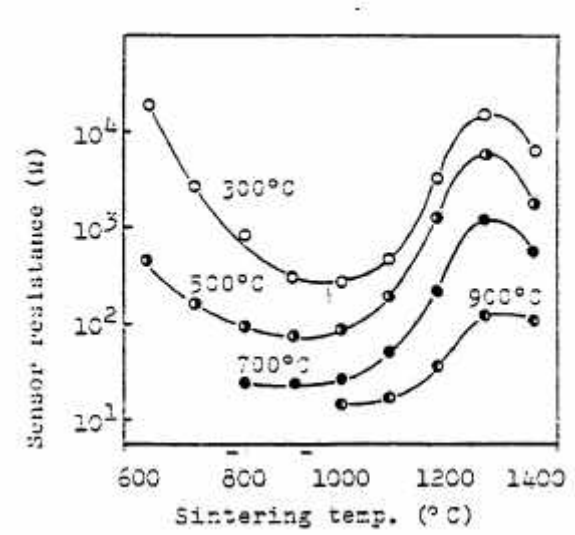


Figure C.1 : Evolution de la résistance en fonction de la température de recuit pour diverses températures de mesure [réf 7].

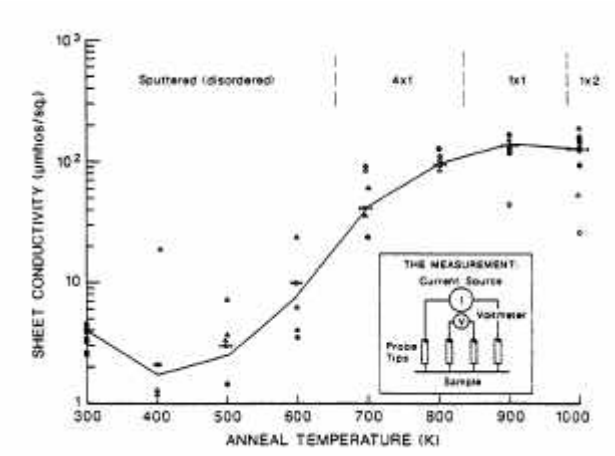


Figure C.2 : Evolution de la conductance en fonction de la température de recuit [réf 76]

Par contre, S. Vincent [réf 71] et G.S.V. Coles [réf 79] obtiennent une décroissance constante de la conductance avec l'augmentation de la température de recuit (Figure C.3).

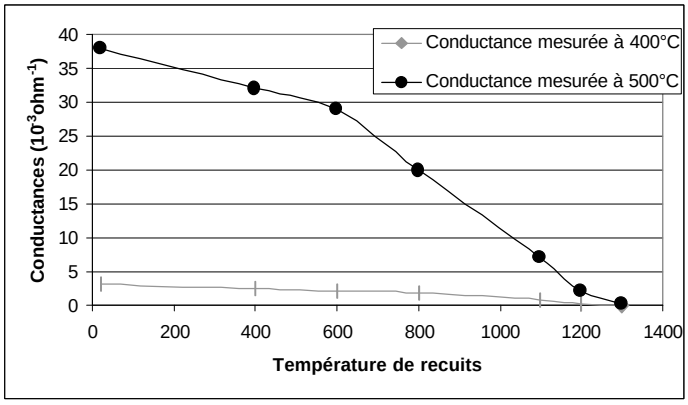


Figure C.3 : Conductances mesurées à 400°C et à 500°C en fonction de la température de recuit des pastilles [réf 71].

En ce qui concerne les performances de détection des capteurs, M.Yamazoe [réf 78] a constaté une augmentation importante de la sensibilité sous CO et H_2 lorsque la taille des grains est faible (inférieure à 10nm) (Figure C.4).

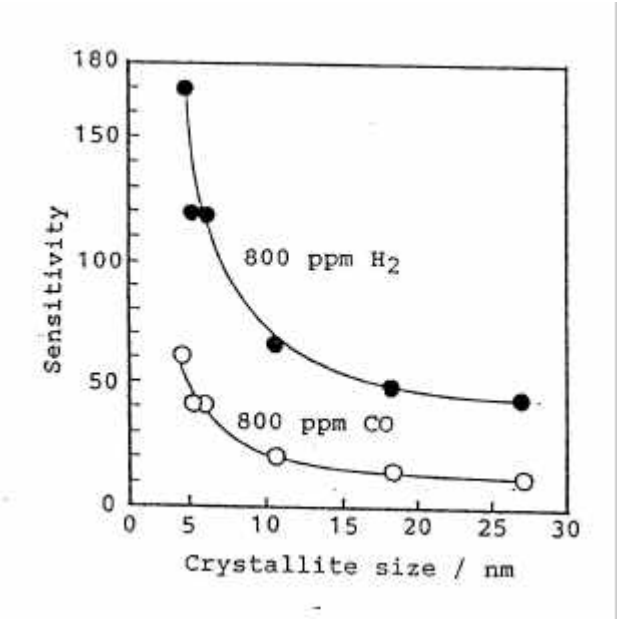


Figure C.4 : Influence de la taille des cristallites sur la sensibilité au gaz à 300°C d'un élément sensible recuit à 400°C [réf 78]

Ces quelques résultats nous montrent l'importance du traitement thermique sur les propriétés morphologiques et électriques des capteurs et donc la nécessité de bien contrôler cette étape lors de la réalisation de nos éléments sensibles par la technique de sérigraphie.

C.1.1.2 La densité de lacunes d'oxygène

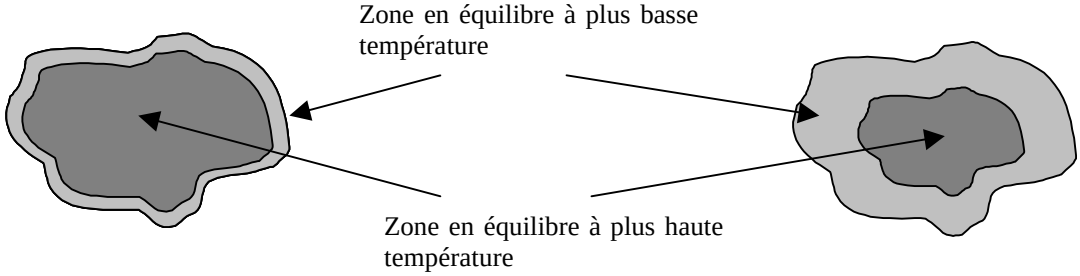
Comme nous l'avons exposé précédemment, pour les semi-conducteurs, la conductance électrique du matériau dépend de la présence de lacunes d'oxygène à sa surface (cf. Partie A.1).

Il est maintenant admis que la variation de la quantité d'oxygène adsorbée à la surface du matériau est responsable du transfert des électrons entre le cœur et la surface du grain, ce qui engendre des variations de la largeur de sa zone de déplétion (partie A.1.2).

Les propriétés électriques de ces matériaux polycristallins, étant reliées à la zone de déplétion, la variation de cette dernière affecte directement les valeurs de conductance du matériau.

Au cours du traitement thermique, les changements de température et de taux d'humidité génèrent des évolutions de la densité de défauts à la surface du matériau. En effet, R. Morrison [réf 81] et M.S. Castro [réf 82] ont étudié l'influence de la température et surtout les rampes de descente au cours du traitement thermique sur le comportement électrique du capteur. Lorsque les éléments sensibles sont refroidis lentement, les oxygènes s'adsorbent et diffusent progressivement dans le matériau SnO_2, provoquant une annihilation des lacunes d'oxygène dans le cœur du matériau, et ainsi la zone de déplétion peut s'étendre à l'intérieur du grain (Figure C.5.b).

A l'inverse, lorsque les éléments sont refroidis trop rapidement (rampe > 30°C/min), l'équilibre thermodynamique n'a pas le temps de s'établir. (Figure C.5.a) et le cœur du matériau est thermodynamiquement en déséquilibre avec sa surface.



C.5.a grain refroidi rapidement C.5.b grain refroidi lentement

Figure C.5 : Influence de la vitesse de refroidissement sur l'équilibre d'un grain avec l'oxygène [réf 81]

On observe donc une variation de la largeur de la zone de déplétion en fonction de la vitesse de descente en température au cours du recuit, et par conséquent une variation des réponses des éléments sensibles face aux gaz. La Figure C.6 montre les réponses électriques de deux échantillons refroidis rapidement et lentement.

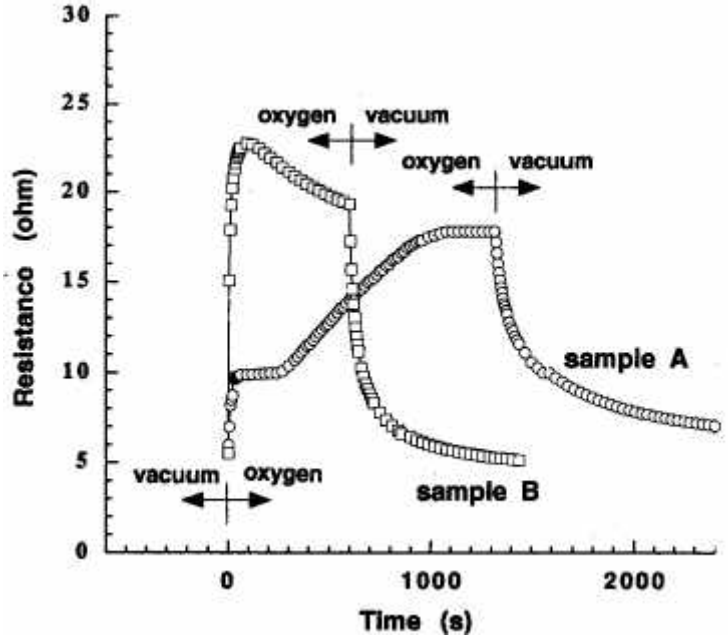


Figure C.6 : Résistance en fonction du temps pour un échantillon de SnO_2 refroidi lentement (B) et un échantillon refroidi rapidement (A) [réf 82]

L'échantillon B refroidi doucement, présente une augmentation rapide de la résistance quand il est exposé à l'oxygène, ce qui indique que l'équilibre à la surface est rapidement atteint.
Par contre, lorsque l'échantillon A (refroidi rapidement) est exposé à l'oxygène, la surface possède trop peu de défauts à la surface, et donc l'équilibre thermodynamique s'établit plus lentement.

De ces études, il faut retenir qu'un contrôle de l'ensemble des paramètres du traitement thermique est nécessaire car il conditionne ensuite fortement les résultats obtenus sur les matériaux sensibles.

C.1.1.3 La diffusion du métal dans le matériau

Dans le cadre de la thèse de Pierre Montméat au laboratoire [réf 103], l'influence de la présence des électrodes d'or en contact avec le matériau sensible au cours du traitement thermique a été étudiée. Une analyse par microsonde a montré que l'or diffuse au sein de la couche lors du recuit à 700°C, ce qui a de fortes conséquences sur les propriétés électriques. Si le dépôt des électrodes est effectué après le traitement thermique des couches, l'or diffusera au cours de l'utilisation des capteurs à 500°C. Il nous a donc paru préférable de toujours recuire les éléments sensibles en présence des électrodes afin que la diffusion soit contrôlée

C.1.1.4 Conclusion

Les relations entre les propriétés électriques du dioxyde d'étain et son traitement thermique apparaissent donc complexes, car au cours de la préparation de l'élément sensible, deux

paramètres sont mis en jeu, la microstructure (porosité, taille des grains) et la stœchiométrie (largeur de la zone de déplétion, concentration de lacunes) du matériau.

Il nous est donc apparu intéressant d'étudier cette influence sur les couches épaisses car à l'inverse des études précédentes effectuées sur des pastilles, les poudres dans le cas de la sérigraphie ne subissent pas de compression avant le frittage, et le dioxyde d'étain est recuit en présence des électrodes d'or.

C.1.2 Liants permanents

Le liant permanent appelé également liant minéral ou vitreux est souvent un verre fusible à basse température. Il est incorporé à l'encre lors de sa préparation et se présente souvent sous la forme de poudre à granulométrie de l'ordre du micromètre. Son rôle est de créer une cohésion d'une part au sein de la couche et d'autre part, entre le substrat et la couche, une fois le liant organique éliminé. Pour cela il doit répondre à plusieurs exigences (cf. Chapitre B) :

- Se ramollir à la température de traitement thermique de la couche et se resolidifier sans cristalliser,
- Mouiller le substrat et les particules de l'élément actif,
- Avoir des grains de quelques micromètres de diamètre et de forme sphérique,
- Avoir le même coefficient de dilatation que le substrat,
- Ne pas interagir avec l'élément actif.

Pour assurer la cohésion à l'intérieur de la couche, et entre la couche et le substrat, le liant permanent agit, soit comme un ancrage mécanique, soit comme un agent réactif. Dans le premier cas, le liant s'ancre mécaniquement dans la rugosité et la porosité du substrat et de l'élément actif. Dans le second cas, le liant est souvent composé d'un oxyde qui par réaction chimique crée des liaisons avec l'alumine du substrat et l'élément actif.
L'avantage d'un liant mécanique est qu'il n'interagit pas (ou très peu) avec l'élément actif et qu'il est possible d'abaisser la température du traitement thermique en jouant sur la température de transition vitreuse "Tg" du verre. Les principaux éléments qui composent ces verres sont des oxydes tels que SiO_2, PbO, BiO_2, MgO, TiO_2 etc …
L'avantage d'un liant réactif est la faible quantité nécessaire pour obtenir une bonne adhésion, mais son principal inconvénient est sa cuisson à haute température (850°C –900°C) nécessaire pour la formation des nouveaux oxydes.

C.1.2.1 Phénomènes de percolation

L'introduction d'un verre dans l'encre conduit à l'obtention d'un mélange de poudre de type conducteur (l'élément actif) et de type isolant (le verre). Il nous a donc paru nécessaire de rappeler un certain nombre de résultats sur les phénomènes de percolation qui vont conditionner la conductivité électrique de la couche sensible finale.

C.1.2.1.1 Variations de conductivité au voisinage du seuil de percolation

Beaucoup d'études ont porté sur le comportement électrique des mélanges de poudres conductrices et isolantes ou de mélanges de deux poudres conductrices [réf 83]. Pour évaluer les variations de conductivité électrique, les études ont été conduites en utilisant un récipient en plastique fermé aux extrémités et rempli de billes conductrices et de billes isolantes selon le principe de la Figure C.7.

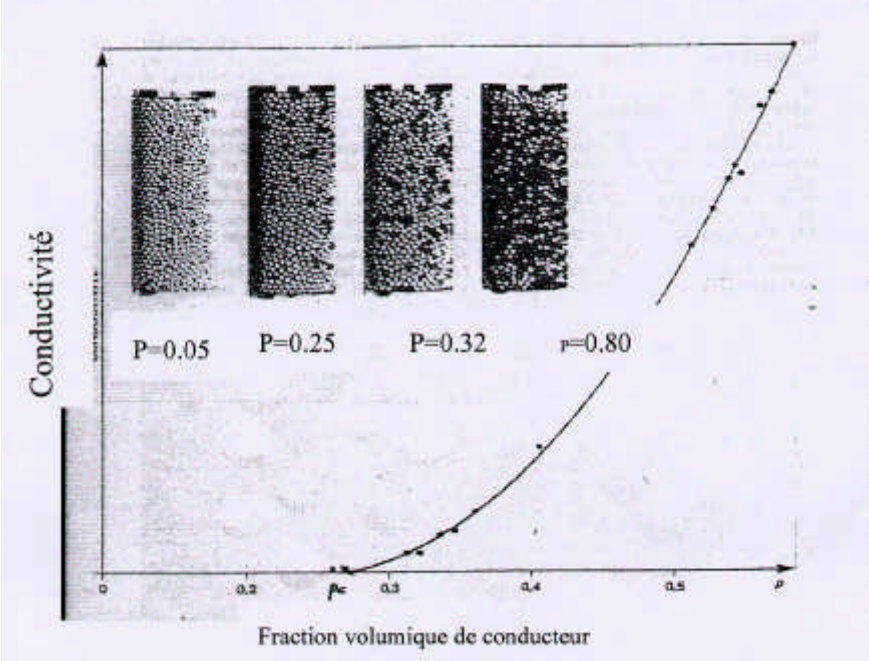


Figure C.7 : Evolution de la conductivité électrique d'un mélange de billes isolantes / conductrices de même diamètre en fonction de la fraction volumique " P" de billes conductrices [réf 83].

L'ensemble des auteurs [réf 83, réf 85, réf 86] s'accordent à modéliser cette variation de conduction au voisinage du seuil percolation par la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 (P - P_c)^t$$

Équation C.1 : Variation de la conductivité d'un mélange aléatoire de particules conductrices et isolantes de même diamètre en fonction de la proportion de particules conductrices. [réf 83].

avec σ la conductance du mélange,

σ_0 : une constante (valeur de l'ordre de la conductance d'un joint de grain)

P : fraction volumique de l'élément conducteur,

Pc : fraction volumique au seuil de percolation , c'est à dire lorsque de mélange devient conducteur,

t : l'exposant critique ($1 < t < 2.5$ suivant les études).

Il a été constaté que l'allure de la variation de la conductance en fonction de la proportion de billes conductrices "P" est universelle au voisinage du seuil de percolation. De plus, il a été démontré que la valeur de la fraction volumique au seuil de percolation "Pc" et celle de l'exposant critique "t" dépendent toutes deux de l'arrangement géométrique et du réseau d'empilement des particules entre elles.

C.1.2.1.2 Propriétés géométriques des mélanges

L'empilement d'un ensemble de grains isolant/conducteur peut être caractérisé par deux paramètres géométriques. Le premier paramètre est le réseau périodique qui s'établit entre les particules Ce réseau est similaire à celui des atomes dans un cristal comme par exemple les réseaux cubique simple, cubique centré ou encore cubique face centrée. Le second paramètre est l'arrangement géométrique qui s'établit entre les grains conducteurs et les grains isolants, comme par exemple un arrangement de particules isolantes parallèles aux particules conductrices, ou des particules isolantes qui enrobent les particules conductrices. (Figure C.8 et Figure C.9)

Le réseau périodique établi entre les particules au sein du mélange détermine le seuil de percolation "Pc". Le Tableau C.5 [réf 83, réf 86, réf 89] indique les différentes valeurs des seuils de percolation et le nombre de coordinence en fonction des réseaux dans le cas d'une percolation en trois dimensions.

Réseaux	**Pc**	**Coordinence**
Diamant	0.43	4
Cubique simple	0.307	6
Cubique centré	0.243	8
Cubique faces centrées	0.195	12
Hexagonal	0.204	12

Tableau C.5 : Seuil de percolation et nombre de coordinence en fonction des réseaux périodiques[réf 86].

Les valeurs de "Pc" peuvent fluctuer d'une étude à une autre, car elles sont déterminées de façon expérimentale.

Le deuxième paramètre, l'arrangement géométrique des particules conductrices par rapport aux particules isolantes détermine la valeur de l'exposant critique "t". Deux cas de figure ont été étudiés : Les mélanges d'une poudre conductrice avec une poudre isolante (Figure C.8) ou, les mélanges de deux poudres conductrices de différentes conductances (Figure C.9).

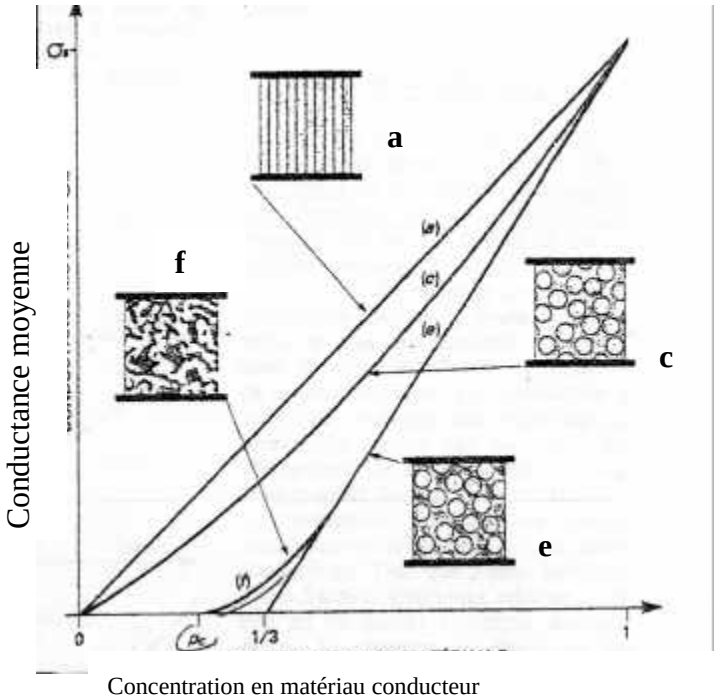


Figure C.8 : Variation de la conductance en fonction des empilements de billes isolantes/conductrices de même diamètre [réf 83]

Les courbes de la Figure C.8 donnent la conductance "σ" d'un mélange de deux poudres : ① isolante et ② conductrice. La courbe **a** traduit l'additivité de la conductance en parallèle, la courbe **c** correspond à l'enrobage de grains ①dans la matrice ②, et les courbes **e** et **f** présentent le comportement pour des empilements plus aléatoires, et plus représentatifs des mélanges de poudres.

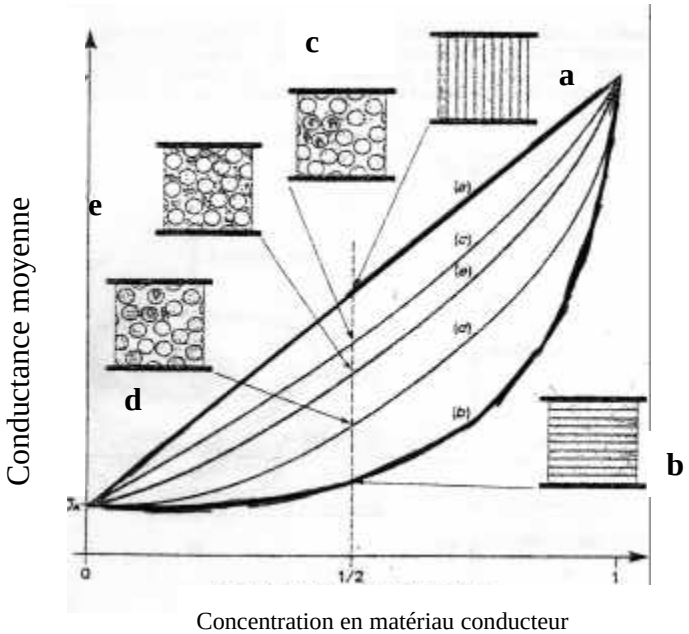


Figure C.9 :Variation de la conductance en fonction des empilements de billes avec des billes de même diamètre dont le rapport de conductances σ② et σ① est égal à 10 [réf 83]

Les courbes de la Figure C.9 donnent l'allure des valeurs de la conductance "σ" d'un mélange de deux poudres ① et ② (avec un rapport entre les deux conductances σ②/σ① égal à 10) en fonction de la concentration de ② et de divers modèles d'arrangement. La courbe **a** traduit l'additivité des deux conductances en parallèle, la courbe **b** présente l'additivité des deux résistances en série, les courbes **c** et **d** correspondent respectivement à l'enrobage de grains de ① dans la matrice ② et de grains de ②dans la matrice ① et pour finir la courbe **e** résulte d'un modèle tenant mieux compte de l'environnement aléatoire du mélange.

D'autres modèles plus complexes [réf 86]et plus proches de la réalité ont été étudiés pour des mélanges de deux poudres conductrices en fonction d'une part, de l'arrangement géométrique du milieu, et d'autre part, de la fraction volumique et de la conductance des deux poudres (Figure C.10).

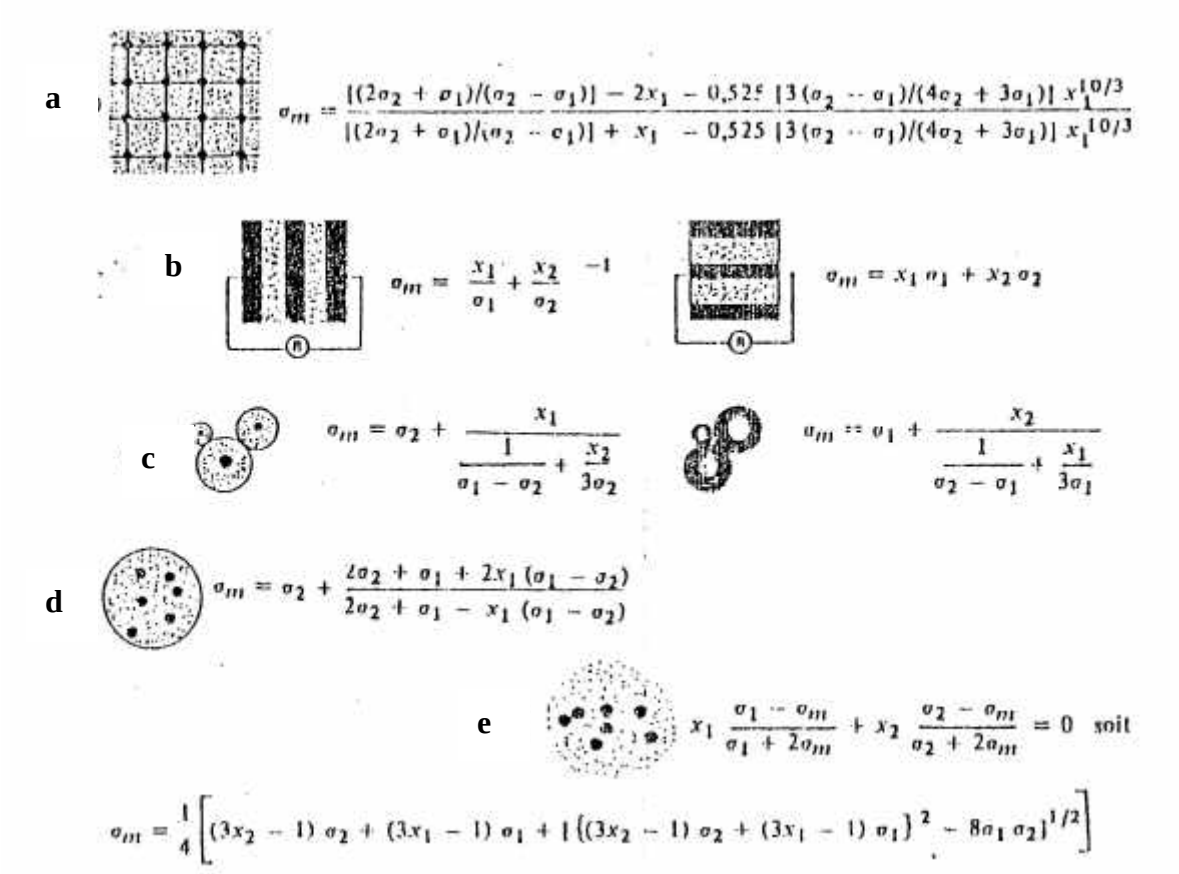


Figure C.10 : Divers modèles pour le calcul de la conductivité de milieux composites [réf 86]
Fraction volumiques des poudres : x①et x②)
Conductances des 2 matériaux : σ ① et σ ② .

a) Modèle de Rayleigh : Les sphères de même diamètre sont placées sur un réseau régulier. On calcule par résolution de l'équation de Laplace le potentiel au voisinage d'une sphère.

b) Modèle de Wiener : Correspond à un comportement limite très simple de couches alternées

c) Modèle de Hashin et Strikman : La valeur de la conductivité calculée est rigoureuse. Elle est d'ailleurs identique à celle calculée par Maxwell

d) Modèle de Maxwell : On admet que le matériau 1 se présente sous l'aspect de petite sphères dispersées dans la matrice et on détermine la conductivité d'une grande sphère taillée dans le composite ainsi formé.
e) Modèle de Bruggemann Landauer : Il revient à utiliser le concept de milieu effectif.

On peut retenir de ces différentes études et modélisations sur les mélanges de poudres isolantes / conductrices ou conductrices / conductrices, que la valeur du seuil de percolation "Pc" dépend du réseau périodique qui s'établit entre les particules et que, la valeur de l'exposant critique "t" dépend de l'arrangement de particules conductrices par rapport aux particules isolantes.
Il est également important de noter que pour les systèmes à forte fraction volumique de particules conductrices (P ≈ 0.9) dans un mélange de poudres isolantes / conductrices (ce qui sera le cas dans les encres de sérigraphie), la variation des conductances électriques peut varier de 10% en fonction de l'arrangement géométrique (Figure C.8)

C.1.2.1.3 Influence du rapport des diamètres de grains

En plus des paramètres d'arrangement et des réseaux périodiques entre les particules, les propriétés géométriques de l'empilement d'un mélange de poudres dépendent du rapport des diamètres entre les particules conductrice et isolante. Certaines études ont été conduites sur des mélanges binaires constitués de deux populations mono dispersées, et faisant varier le diamètre de chaque population [réf 88, réf 89]. Ces travaux ont permis d'obtenir la Figure C.11 et la Figure C.15 qui déterminent respectivement l'évolution de la résistance électrique moyenne d'un mélange conducteur/isolant et les valeurs de seuil de percolation en fonction des rapports de diamètres.

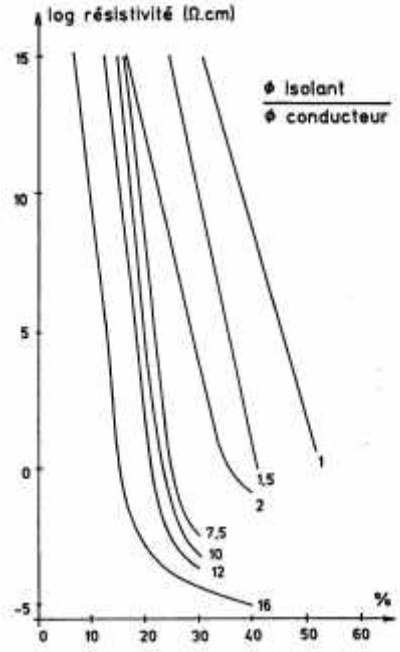


Figure C.11 :Evolution du seuil de percolation selon les expériences de A. Malliaris [réf 89]

On peut voir sur la Figure C.11 que le seuil de percolation se déplace d'environ 30% vers de faibles concentrations en éléments conducteurs lorsque la poudre conductrice devient de plus en plus fine.
Dans le but de relier la microstructure du mélange à sa résistance électrique, A. Malliaris et D.T Turner ont adopté le modèle suivant (Figure C.12) :
La première pente "1" ((Figure C.12) est due à la formation d'une chaîne continue de particules qui traverse de part et d'autre le mélange et qui est composée de particules conductrices en mono-couche entre les particules isolantes.(Figure C.13.A).
La deuxième pente "2" traduit le passage d'une chaîne mono-couche en une chaîne bi-couche (Figure C.13.B).

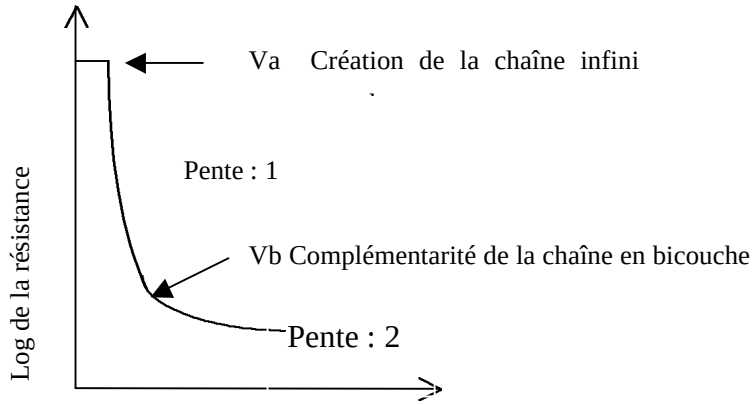


Figure C.12 : Modélisation de l'évolution de la résistance en fonction de la fraction volumique de poudre conductrice

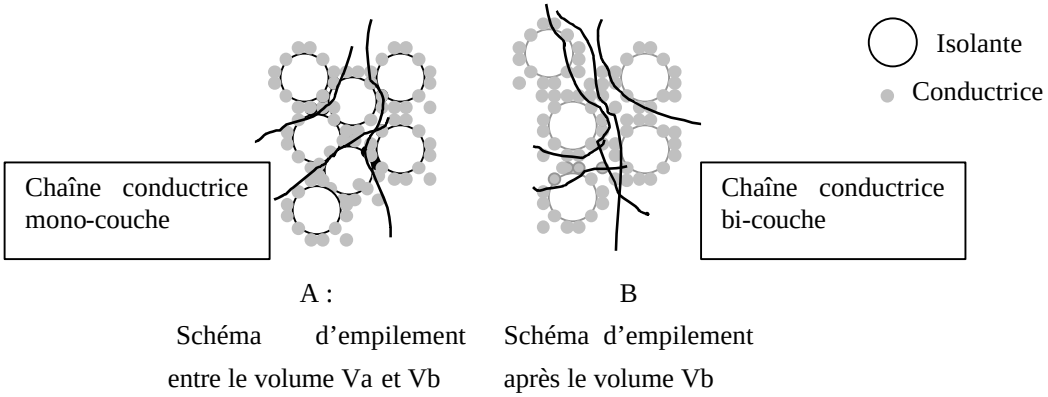


Figure C.13 : Evolution des chaînes de conduction en fonction de la fraction volumique des particules conductrices

On observe une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les mesure, quels que soient les rapports de diamètres, avec juste de légers décalages au niveau de la valeur de Va (Figure C.14).

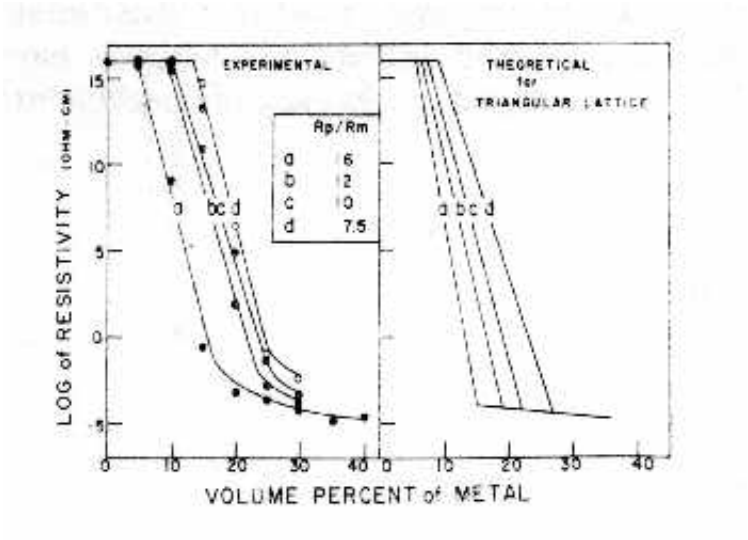


Figure C.14 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle [réf 89]

Dans ses travaux, Luc Oger [réf 88] a modélisé la variation du seuil de percolation en fonction du rapport des diamètres des particules (Figure C.15).

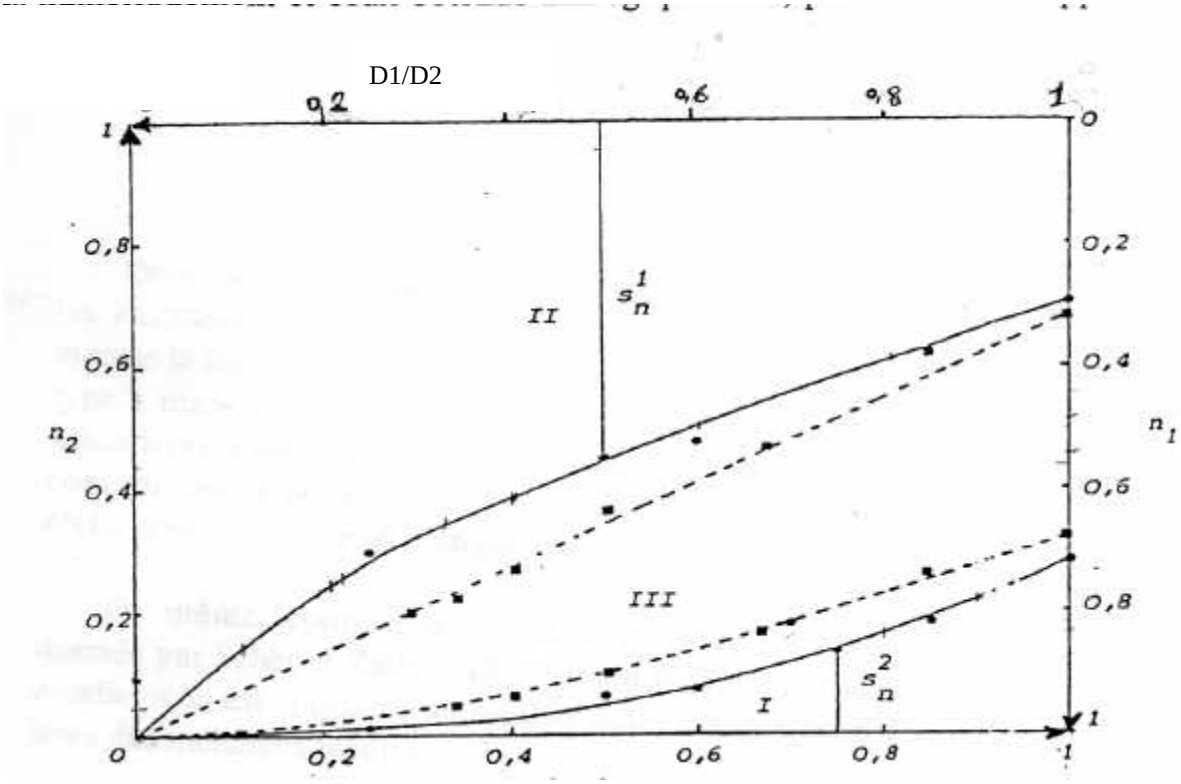


Figure C.15 : Variation des seuils de percolation exprimés en pourcentage numérique sn (sn1 quand les particules 1 sont conductrices et sn2 quand les particules 2 sont conductrices) en fonction du rapport D1/D2 ---- Simulation numérique, —— résultats analogiques [réf 88]

La Figure C.15 donne les variations de seuils de percolation Sn1 quand les particules 1 sont conductrices et Sn2 quand les particules 2 sont conductrices, exprimées en pourcentage numérique en fonction du rapport des diamètres d1 des petites particules et d2 des grosses particules. Les deux courbes analogiques délimitent trois régions. Dans la région I, il existe seulement une chaîne continue de petites particules, dans la région II, il existe une chaîne infinie de grosses particules et dans la région III, il existe une chaîne de chaque espèce.

De ces travaux, il faut retenir que lorsque le rapport des diamètres de particules isolantes sur les particules conductrices tend vers zéro, le seuil de percolation tend vers de plus importantes fractions volumiques des particules conductrices (ce qui correspond à une diminution de la fraction numérique Figure C.15) et la conductance électrique du mélange devient plus faible pour une fraction volumique de conducteur identique (Figure C.11). Nous avons donc décidé de travailler avec un rapport du diamètre des particules isolantes (le verre en tant que liant permanent) sur celui des particules conductrices (SnO_2 en tant que phase active) supérieur à 1, afin de déplacer le seuil de percolation vers de plus faibles fractions volumiques de particules conductrices et d'augmenter la conductance électrique des couches.

Il faut rester vigilant sur ces conclusions, car en sérigraphie, au cours des différentes étapes de préparation des couches épaisses comme par exemple le dépôt ou le traitement thermique, il peut se produire des évolutions d'empilement géométrique des particules ou des déformations des particules sphériques, ce qui peut entraîner des modifications sur le comportement électrique des couches

C.1.2.1.4 Evolution des propriétés électriques du mélange au cours des différents traitements : Compression et traitement thermique

Les études sur la géométrie des empilements de particules ont montré que les différents traitements subis par le mélange modifient ce dernier, et par conséquence, entraînent d'importantes modifications sur le transport du courant. Il semble donc utile d'étudier ce problème afin de mieux comprendre ce qui se passe dans un mélange de poudres lors de sa préparation ou de son utilisation.

a) Effet de la pression

La première modification observée concerne le changement de compacité au sein du mélange en fonction de la pression exercée sur celui-ci [réf 88]. Cette variation de compacité s'accompagne certainement d'une variation de la coordinence moyenne, et un contact approché peut se transformer en contact réel par un faible déplacement des sphères. Cette modification géométrique entraîne donc une importante diminution de la résistance électrique globale du système (Figure C.16).

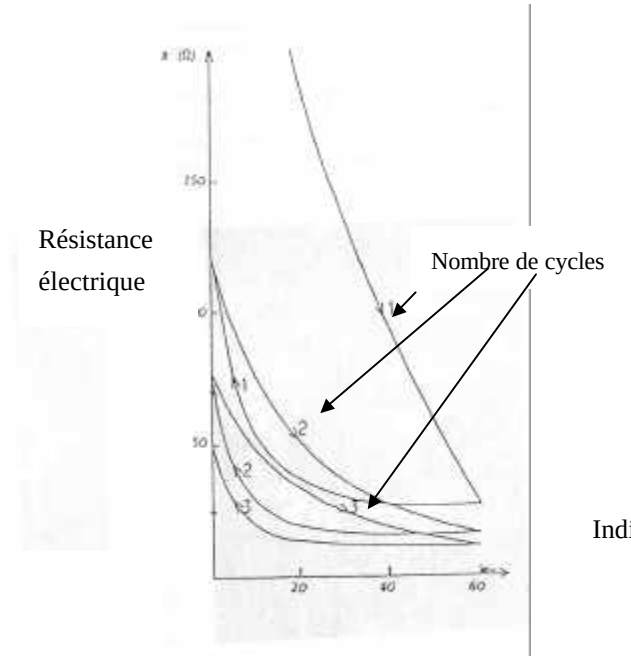
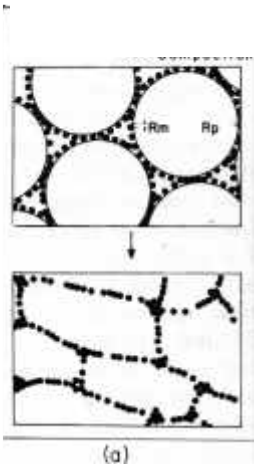


Figure C.16 : Variation de la résistance d'un empilement composé de 35% de sphères conductrices au cours des cycles de pression [réf 88]

b) Effet du traitement thermique

Une seconde étude sur l'influence du traitement thermique des couches épaisses a été réalisée par A. Malliaris et D.T Turner [réf 89]. Cette étude a été conduite avec des billes de nickel et des billes de polyéthylène, ce qui permet de se rapprocher des conditions d'une encre de sérigraphie. En effet, les billes de polyéthylène peuvent être assimilées au liant minéral (le verre) qui va se déformer lors du recuit des dépôts. Pour cette étude, des mélanges ont donc été préparés et chauffés de façon à obtenir des couches épaisses similaires à celles de la préparation d'une encre de sérigraphie. (Figure C.17).

La Figure C.17 met bien en évidence l'évolution de la structure d'une couche épaisse au cours du traitement thermique. En effet, la couche épaisse après impression et séchage, est constituée d'îlots de phase isolante (ici le polyéthylène) à l'intérieur d'une matrice conductrice (ici le nickel). Le processus de préparation des encres distribue de façon aléatoire cet ensemble, et la cuisson conduit par ramollissement du verre à une déformation des îlots.
Ce ramollissement a pour effet de mouiller les particules conductrices afin de créer une bonne cohésion au sein de la couche au cours de la solidification du liant permanent. Si le verre se ramollit trop suite à une mauvaise adaptation de la température de transition vitreuse du verre par rapport à la température de traitement thermique, les particules pénètrent dans le verre entraînant des ruptures dans les chaînes de conduction.



Isolante

Conducteur

Figure C.17 : Schéma montrant la déformation du polymère lors du traitement thermique d'un mélange nickel / polymère [réf 89]

Au-delà des critères morphologiques pour le choix du liant permanent, les travaux de A. Malliaris et D.T Turner ont montré l'importance d'adapter la température de transition vitreuse du verre (Tg) à celle du traitement thermique de la couche épaisse pour obtenir une bonne cohésion de la couche sans détériorer ses performances électriques. La température de transition vitreuse du verre dépend de sa composition et du pourcentage de chacun des composants. Le choix du verre utilisé en tant que liant permanent est important pour la qualité de la couche finale

Nous allons donc dans cette dernière partie bibliographique présenter les différents liants permanents utilisés en sérigraphie et des études réalisées à propos de l'influence de sa nature et de son pourcentage sur les performances finales des couches.

C.1.2.2 Les verres

Un verre est, par définition, un solide non cristallisé obtenu par trois voies différentes : en conservant (bloquant) le désordre structural d'une phase liquide, en profitant du caractère désordonné d'une phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline [réf 93].

Les verres sont formés de différents types de cations, les ions formateurs et les ions modificateurs [réf 93].

Les ions formateurs assurent la cohésion du réseau vitreux. Ils ont une coordinence égale ou inférieure à quatre et sont des petits cations fortement chargés tels que Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, B^{3+} (Figure C.18).

Les ions modificateurs sont des gros cations qui s'insèrent dans le réseau. Ils ne participent pas à la formation du réseau mais en modifient les propriétés physico-chimiques. Ceux ci sont essentiellement des alcalins (Na^{+}, K^{+}) ou des alcalino-terreux (Ca^{++}) (Figure 19).

Il existe des ions appelés intermédiaires (Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}), car ils peuvent jouer à la fois le rôle de formateur en se substituant à un ion du réseau ou de modificateur en s'insérant dans les interstices du réseau.

L'introduction de modificateurs ou d'intermédiaires entraîne un excédent de charge positive à l'intérieur du réseau qui est compensé par la formation d'oxygènes non pontants (Figure C.19), ce qui affaiblit le réseau vitreux et entraîne un abaissement de la température de fusion et de la viscosité du verre.

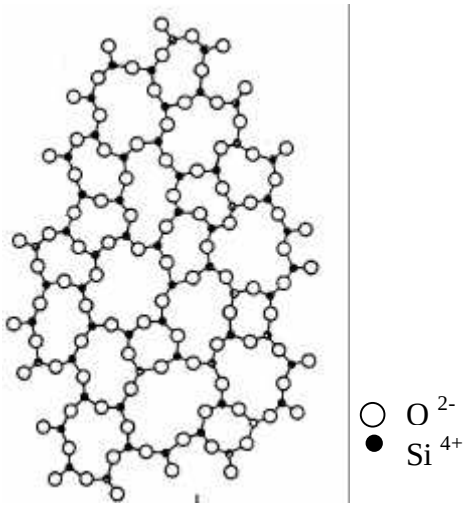


Figure C.18 : Réseau vitreux [réf 93]

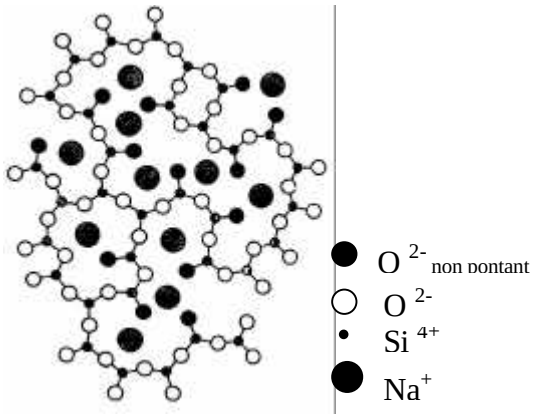


Figure C.19 : réseau vitreux modifié [réf 93]

La présence de ces atomes d'oxygène faiblement liés au réseau vitreux ou des ces ions modificateurs peut être à l'origine d'interactions entre le verre et l'élément sensible au cours du traitement thermique ou ultérieurement lors de l'utilisation du capteur.

C.1.2.2.1 Les verres utilisés en sérigraphie

Le choix du verre comme liant permanent est très important pour la qualité de la tenue mécanique de la couche, mais également pour les propriétés électriques finales du capteur.
Le premier critère de sélection d'un verre est sa température de transition vitreuse "Tg" qui doit être proche de celle du traitement thermique de la couche. Le second aspect est l'inertie chimique du verre vis à vis de l'élément actif qui compose la couche, pour ne pas modifier ses propriétés électriques.
La sélection d'un verre est donc assez compliquée et fait souvent appel à un savoir-faire que les fabricants ne publient que très peu.

Les verres utilisés comme liant permanent en sérigraphie sont souvent à base d'oxyde de bore et / ou de silice [réf 95, réf 96]. On trouvera également des ajouts d'oxydes d'alumine, de calcium ou de plomb dans différentes proportions. Par exemple, le laboratoire national de chimie de Pune [réf 97] utilise un verre à base de borosilicate avec une composition de 70%$_{vol}$ de PbO, 18%$_{vol}$ Al_2O_3, 9%$_{vol}$ de SiO_2 et 3%$_{vol}$ de B_2O_3. D'autres laboratoires [réf 98] rajoutent des oxydes de Mg ou de Ti pour ajuster la température de ramollissement et le coefficient de dilation.

En ce qui concerne les pourcentages volumiques des liants permanents par rapport à l'élément actif, ils varient bien souvent entre 2 et 10% [réf 95, réf 97, réf 98] et, malgré ces faibles quantités, ils permettent une amélioration significative de l'adhésion de la couche sur le substrat.

Certains laboratoires [réf 99] utilisent un système de sous-couche de liant permanent (Figure C.20) pour créer l'adhésion entre la couche et le substrat. Cette technique permet d'éviter un mélange de la phase conductrice (l'élément actif) avec la phase isolante (le verre) mais nécessite la présence d'électrodes en surface de la couche sensible.

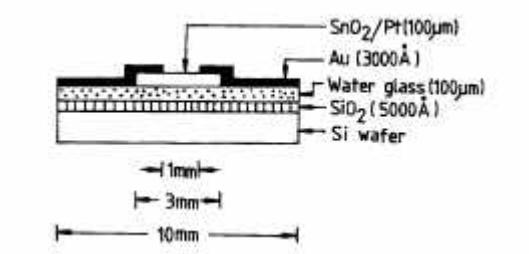
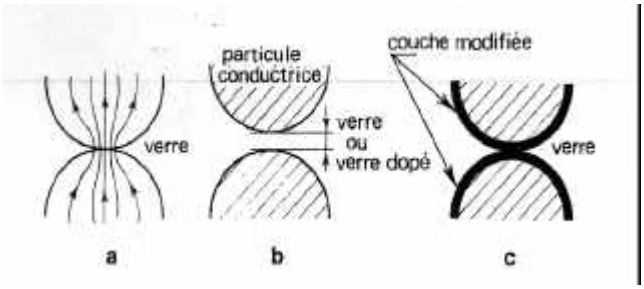


Figure C.20 : Section d'une couche épaisse avec un sous couche de liant permanent [réf 99]

Malheureusement, les problèmes liés à l'ajout d'un verre ne sont pas uniquement de nature physique mais également de nature chimique. De nombreux laboratoires ont mis en évidence des interactions possibles entre les verres et les oxydes métalliques.

C.1.2.2.2 Réaction entre verre / particules conductrices

Les interactions possibles entre le verre et les particules conductrices peuvent être des phénomènes de diffusion ou d'oxydation. Il est bien connu que des ions tels que les alcalins Li^+ ou encore Na^+ peuvent facilement se déplacer dans le réseau vitreux.
Ces phénomènes entraînent des modifications au niveau des contacts entre les grains conducteurs et peuvent ainsi faire varier leurs propriétés électriques [réf 94]. La Figure C.21 illustre certains de ces phénomènes. Le schéma de la Figure C.21.a représente des particules conductrices séparées par une couche vitreuse isolante d'épaisseur suffisamment faible pour accepter le passage de courant par une résistance de constriction. La Figure C.21.b représente des particules conductrices séparées par une couche vitreuse dopée dans laquelle peut prendre naissance une conduction par sauts d'électrons. Ce dopage peut être intentionnel ou fortuit (transfert d'ions de la phase conductrice dans la phase isolante). Et pour finir, la Figure C.21.c schématise des particules conductrices modifiées au moins superficiellement, par réaction avec la phase isolante, avec pour conséquence, de nouvelles propriétés électriques de la couche épaisse.



a : Résistance de constriction
b : Une interphase vitreuse participe au phénomène de conduction
c : Particules conductrices modifiées ;

Figure C.21 : Contact entre particules conductrices [réf 90]

En particulier, pour les applications capteurs, le laboratoire de Microélectronique de Bordeaux [réf 100, réf 101, réf 102] a étudié ce phénomène.

D'après les travaux de C. Lucat [réf 100] sur des couches de $SrFeO_{3-x}$, l'ajout d'un liant permanent entraîne une augmentation de la résistance et une augmentation de la sensibilité au méthane (Figure C.22). Ceci démontre bien l'influence du liant permanent sur les propriétés de détection des oxydes. Ces travaux ont mis également en évidence un phénomène de substitution des ions du semi-conducteur (dans ce cas Sr) par un ion du verre (dans ce cas Ca) ce qui crée une écorce d'oxyde modifiée autour du grain (Figure C.23). En fonction du pourcentage de verre présent dans la couche, cette écorce est plus ou moins importante : pour des concentrations supérieures à 26%, les propriétés électriques et la sensibilité des couches ne dépendent plus que du matériau sensible de l'écorce.

Une autre étude de C. Lucat [réf 101] a également mis en évidence l'influence du liant permanent présent dans les électrodes sérigraphiées en dessous de la couche sensible, sur la résistance et la sensibilité au gaz du matériau SnO_2.

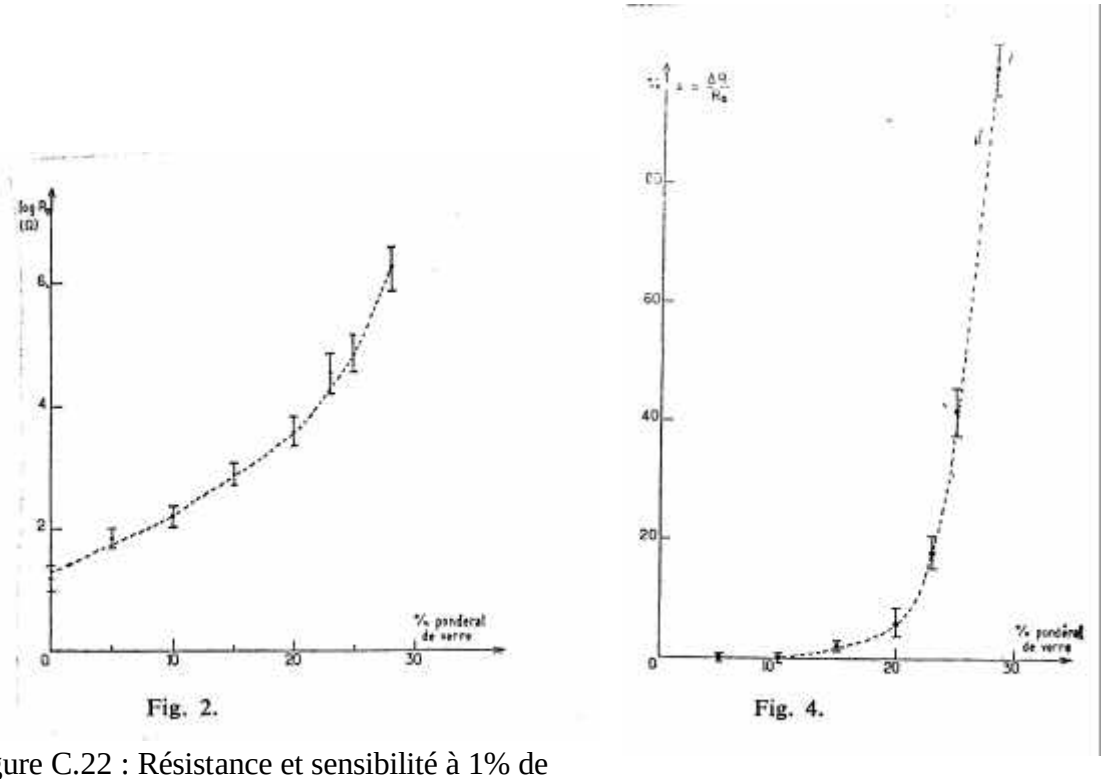


Figure C.22 : Résistance et sensibilité à 1% de méthane de couches sérigraphiées $SrFeO_2$ en fonction de la concentration de verre [réf 100]

A partir d'analyses aux rayons X sur des couches épaisses contenant du verre, après un recuit, d'autres auteurs [réf 96, réf 100, réf 102] ont remarqué un abaissement de l'intensité des pics du matériau initial avec l'apparition de nouvelles phases pour les forts pourcentages de verre, ce qui traduit bien l'interaction et la réaction chimique entre le verre et le matériau sensible.

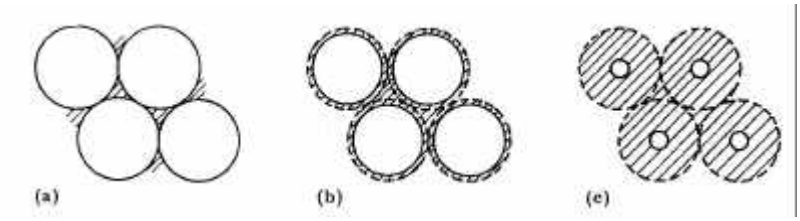


Figure C.23 : Schématisation d'un modèle micro-structural de la formation d'une écorce autour des particules d'oxyde semi-conducteur [réf 102] (a) L'ensemble des espaces libre entre les particules conductrices est rempli par le liant permanent, (b) les grains sont recouverts d'une fine couche transformée par le liant permanent, (c) dissolution du grain par le liant permanent.

.

*C.1.2.3 **Conclusion***

Cette étude bibliographique sur les liants et les phénomènes de percolation nous indique que l'on aura tout intérêt à utiliser des particules conductrices de petite taille par rapport à celle de verre. Néanmoins, ce critère n'est pas suffisant. Il conviendra de bien maîtriser l'influence de paramètres tels que la teneur et la nature du verre et la température de transition vitreuse par rapport à celle du traitement thermique.
Aussi, pour simplifier les phénomènes complexes en présence dans une encre, nous avons commencé notre étude sur la sérigraphie par l'élaboration d'une encre sans liant permanent (cf. Partie C.2)

C.2 Elaboration d'une encre : matériau actif + liant organique

La préparation d'une encre est la première étape dans la réalisation d'un dépôt par sérigraphie. Elle demande donc une grande attention quant au choix des produits (l'élément actif, liant organique et liant minéral) afin de bien maîtriser la composition de l'encre et les paramètres de dépôt.

Nous avons donc travaillé dans un premier temps sur l'élément sensible, en effectuant une série de caractérisations morphologiques et électriques sur plusieurs poudres commerciales de dioxyde d'étain afin de sélectionner une ou deux de ces poudres pour l'obtention de couches sensibles de bonne qualité.
Nous avons ensuite étudié d'une part l'influence du pourcentage de liant organique présent dans l'encre, et d'autre part l'influence de la distribution granulométrique des poudres sur les propriétés finales des couches sérigraphiées.

C.2.1 Sélection d'une poudre commerciale

La qualité d'une encre pour des dépôts par sérigraphie dépend pour une large part des propriétés morphologiques de l'élément actif qui compose cette encre.
Ce matériau doit en effet répondre à un certain nombre de critères directement liés à la méthode de dépôt. On sait par ailleurs que les propriétés morphologiques de la poudre utilisée peuvent être déterminante sur les propriétés électriques et sur les performances de l'élément sensible élaboré par cette méthode (cf. A.1.2).

Le choix d'une poudre sera donc déterminé sur la base de deux types de tests : d'une part les aspects morphologiques et d'autre part les tests électriques sous air puis sous gaz réalisés sur des pastilles frittées et sur des couches épaisses.

Les critères morphologiques souhaités sont :

- La granulométrie des poudres doit être inférieure de deux à trois fois la taille des ouvertures de l'écran. Les écrans utilisés pour cette étude ont une toile de 180 mesh (nombre de fils par pouce cf. B.1) avec un diamètre de fil de 32µm, ce qui donne une ouverture d'environ 90µm.
- Les formes sphériques ou sphéroïdales favorisent une bonne rhéologie de l'encre par diminution des frottements entre les grains [réf 90].
- La répartition granulométrique optimale doit être sous la forme d'une gaussienne avec une largeur de distribution d'environ 0.5µm [réf 90].

En ce qui concerne les propriétés électriques, le critère sera d'obtenir des valeurs de conductances mesurables ($G>1.10^{-5}\ \Omega^{-1}$ sur couche épaisse) dans le domaine de température étudiée (entre 100°C à 500°C). De plus, pour l'application capteur, l'élément sensible doit avoir une bonne réponse aux gaz.

Afin de mener cette étude avec des poudres reproductibles, et dans l'objectif d'un possible transfert technologique sur un site de production, nous avons choisi de travailler avec des poudres commerciales, plutôt que de chercher à élaborer des poudres par des procédés chimiques (comme par exemple la voie Sol-gel qui est couramment étudiée car elle permet d'optimiser les surfaces spécifiques et la réponse aux gaz).
Cinq poudres SnO_2 issues de trois fournisseurs ont été testées.

- La poudre achetée à la société Prolabo est utilisée depuis une vingtaine d'année dans le laboratoire pour l'élaboration de l'élément sensible par compression et frittage des poudres. Le fournisseur donne comme caractéristiques : granulométrie inférieure à 1µm, et pureté supérieure à 99.9%.
- Les poudres achetées à la société Neyco sont proposées avec trois granularités différentes centrées sur 0.5µm, sur 1µm et sur 5µm, avec un taux de pureté supérieure à 99.99%.

Pour la suite de l'étude, ces poudres seront respectivement nommées Neyco 0.5µm, Neyco 1µm et Neyco 5µm.

- La dernière poudre testée est la poudre de la société Nanophase technologies Corporation "Nanotek" , elle présente une très faible granulométrie de l'ordre de 10 à 50nm. Cette poudre sera nommée Nanoteck.

C.2.1.1 Caractérisations Physico-chimiques des poudres

Les surfaces spécifiques, les tailles des cristallites et les distributions granulométriques des différentes poudres, ont été mesurées par la méthode BET, par l'analyse de diffraction aux rayons X et par la granulométrie laser. Les descriptifs de ces techniques ont été reportés en annexe 1.

C.2.1.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les cinq poudres de SnO_2 commerciales sont cristallisées sous la forme de la cassitérite (Figure C.24). A partir des mesures de tailles cristallites, par la méthode de Debye-sherrer, nous distinguons deux catégories de poudres : les poudres Prolabo et Neyco avec des tailles de cristallites comprises entre 60nm et 70nm et la poudre Nanotek avec des tailles des cristallites d'environ 15nm (Tableau C.6).

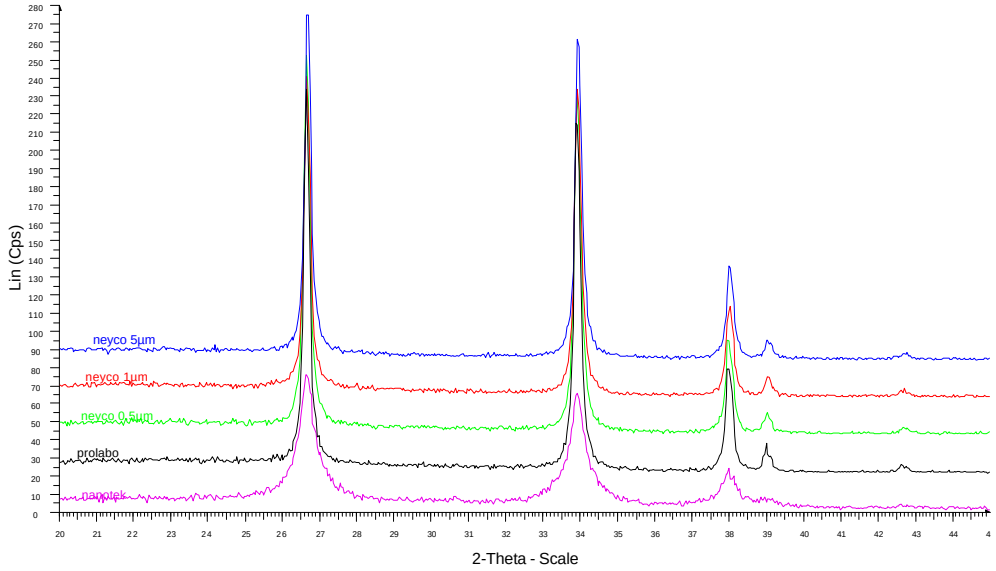


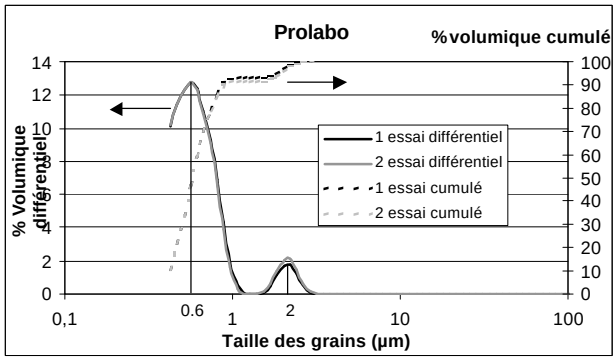
Figure C.24 : Diagrammes de diffractions RX des poudres commerciales

C.2.1.1.2 Granularité des poudres

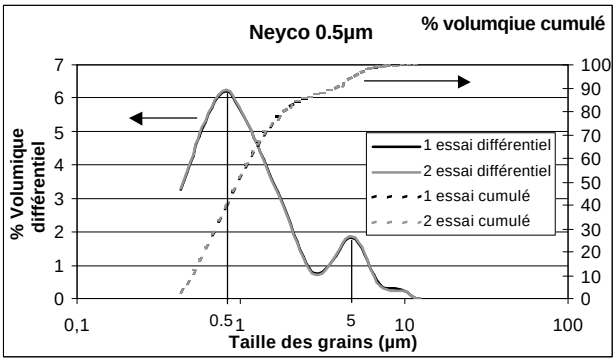
Pour mesurer la taille des grains par la méthode de granulométrie laser, une procédure de désagrégation des poudres est effectuée avant l'introduction de celles-ci dans l'appareil. Cette procédure consiste en une dispersion des poudres dans de l'éthanol à l'aide d'un premier passage aux ultra-sons d'une durée de 5 min.
Ensuite, deux mesures de granulométrie sont effectuées successivement : La première sans un second traitement aux ultra-sons pour mesurer la taille des grains et la seconde après un second passage aux ultra-sons de 30 secondes pour évaluer la tendance à une désagglomération ou ré-agglomération des poudres.

Les distributions granulométriques des cinq poudres sont présentées sur les figures C.25.a à C.25.e.
Une première observation montre un comportement particulier de la poudre Nanotek qui présente une forte tendance à se ré-agglomérer après le second passage aux ultra-sons, alors que celui-ci n'a aucun effet sur les quatre autres poudres.
La poudre Prolabo présente une répartition granulométrique bimodale centrée sur 0.6µm et 2µm (Figure C.25.a). La première population centrée sur 0.6µm représente environ 93% en volume total de la population.
La poudre Neyco 0.5µm présente une distribution granulométrie similaire à celle de Prolabo avec une première population centrée sur 0.5µm (environ 86% volumique de la population totale) et une deuxième centrée sur 5µm (environ 13% volumique de la population totale)
Pour les deux poudres Neyco 1µm et 5µm, la distribution granulométrique est beaucoup plus large avec deux maxima situés à environ 1µm et 5µm. Nous en concluons que ces deux poudres sont à peu près identiques, contrairement aux données du fournisseur.
Les mesures effectuées sur la poudre Nanotek confirment que cette poudre est plus fine que les précédentes avec une première population centrée sur 0.15µm. Cependant, compte tenu

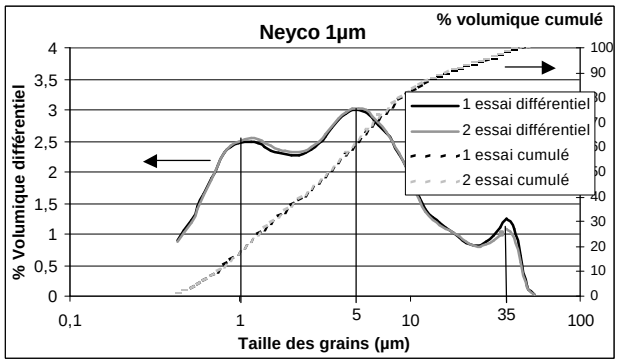
des données du fournisseur et de l'effet des ultra-sons sur la ré-agglomération de la poudre il est probable que les mesures effectuées correspondent à des agglomérats.



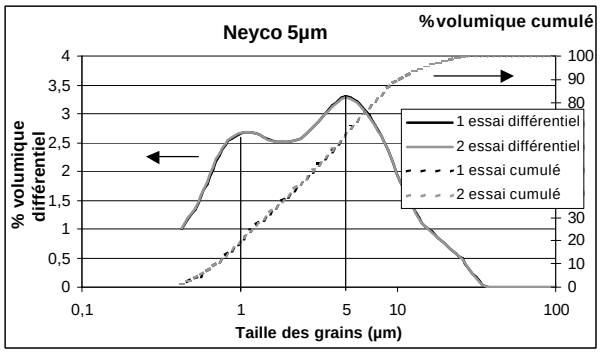
C.25.a



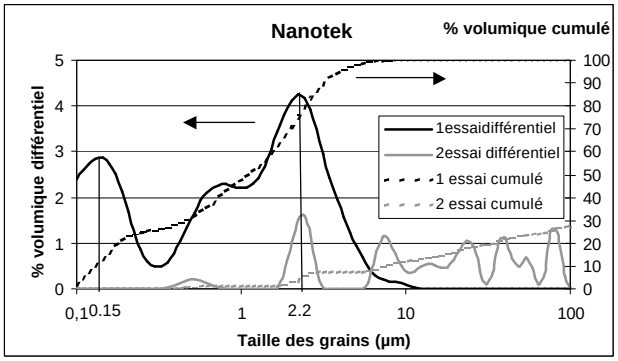
C.25.b



C.25.c



C.25.d



C.25.e

Figure C.25 : Distribution granulométrique des poudres Prolabo, Neyco et Nanotek
(1er essai est réalisé sans second passage aux ultras-sons, 2^{éme} essai est réalisé après 30 seconds passage aux ultras-sons)

A partir de ces résultats, nous pouvons en conclure que les tailles de grains des deux poudres Prolabo et Neyco 0.5µm sont cohérentes avec les données des fournisseurs. Les deux poudres Neyco 1µm et Neyco 5µm présentent une granulométrie beaucoup plus grossière en regard

des données du fournisseur. En ce qui concerne la poudre Nanoteck, celle-ci est bien composée de grains très fins, mais elle présente une forte tendance à l'agglomération.

C.2.1.1.3 Surfaces spécifiques des poudres

Les surfaces spécifiques ont été mesurées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à une température de 77K, exploitées par la méthode BET. Les résultats sont reportés dans le Tableau C.6.

Comme pour les analyses aux rayons X, nous distinguons deux catégories de poudres :
La première catégorie est composée de la poudre Prolabo et des trois poudres Neyco qui présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 7 à 8 m^2/g ce qui conduit à des diamètres de grains de 100 à 120 nm d'après l'équation C2 dans l'hypothèse de particules sphériques.
La seconde catégorie est composée uniquement de la poudre Nanotek qui présente une très grande surface spécifique de l'ordre de 60 m^2/g ce qui correspond à des tailles de grains d'environ 15 nm.

$$D = \frac{6}{S \times r}.$$

Équation C.2 : Relation entre la surface spécifique et le diamètre d'une sphère (avec D = diamètre des particules, ρ = densité du matériau (ρ = 6.95) et S = surface spécifique)

C.2.1.1.4 Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des poudres

L'ensemble des résultats obtenus précédemment est regroupé dans le tableau ci-dessous.

Poudres SnO_2	Méthode BET		Granulométrie Laser	Diamètres de cristallites (RX)
	Surfaces spécifiques	Tailles des grains		
Prolabo	8.6 m^2/g +/- 0.2	100 nm	0.6µm et 2µm	65 nm à 70 nm
Neyco 0.5µm	8.6m^2/g +/- 0.2	100 nm	0.6µm et 5µm	60 nm à 65nm
Neyco 1µm	6.9m^2/g +/- 0.2	120 nm	1.2µm et 5µm	65 nm
Neyco 5µm	7.2m^2/g +/- 0.2	120 nm	1.2µm et 5µm	65 nm à 70 nm
Nanotek	60m^2/g +/- 0.2	15 nm	0.5µm et 2.2µm	15 nm

Tableau C.6 : Récapitulatif des caractéristiques des poudres commerciales de SnO_2

Les tailles de grains calculées à partir des surfaces spécifiques sont cohérentes avec les tailles des cristallites mesurées par les analyses de diffractions aux rayons X. Nous en concluons donc que, pour les poudres Prolabo et Neyco, les valeurs obtenues par granulométrie laser correspondent à des tailles de grains constitués de plusieurs cristallites.
Ces grains sont très poreux puisque les mesures des surfaces spécifiques nous donne accès non pas à la taille des grains mesurée par granulomètrie laser mais à celle des cristallites mesurée par RX.
La poudre Nanotek est composée de cristallites très fines qui ont une tendance à s'agglomérer entre elles pour former une poudre de distribution granulométrique très large.

C.2.1.2 Caractérisation électrique des poudres

Après avoir évalué les morphologies des cinq poudres de SnO_2, nous avons caractérisé leurs propriétés électriques mesurées à 500°C sous air sec, mais également sous différents gaz, afin d'évaluer leurs performances en tant qu'élément sensible pour la réalisation de capteur de gaz. La température de fonctionnement du capteur est généralement entre 350°C et 550°C et les gaz testés sont CO 300ppm, CH_4 1000ppm et C_2H_5OH 100ppm.
Pour réaliser ces mesures électriques, nous avons travaillé sur des pastilles frittées. Toutes les pastilles ont été réalisées selon la même procédure incorporant l'étape de pastillage, de recuit et de dépôt de électrodes dont les conditions sont reportées ci-dessous.

Les pastilles de SnO_2 (0.2g) sont mises en forme sous une pression mono axiale avec une vitesse de descente du piston de 1mm/min jusqu'à une pression 400 kPa. Le traitement thermique est de 12 heures à 700°C sous air avec une rampe de montée en température de 10°C /min et d'une descente de 5°C/min. Les dépôts des électrodes en or d'une épaisseur de 1µm ont été réalisés par la technique de pulvérisation cathodique suivi d'un recuit à 600°C pendant 1heure.
La configuration géométrique des pastilles est schématisée sur la Figure C.26.

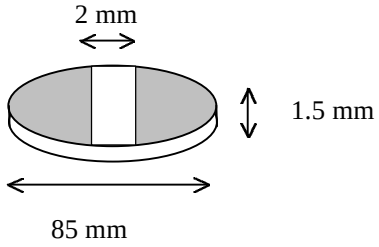


Figure C.26 : Schéma d'une pastille recouverte de 2 électrodes d'or

Avant de procéder aux mesures des valeurs de conductances électriques, nous avons vérifié que les pastilles présentent toutes des porosités similaires, quelles que soient les poudres utilisées, à l'aide d'un porosimètre à mercure.
Les pastilles présentent toutes un volume d'intrusion de mercure compris entre 0.09 et 0.1ml/g ce qui correspond à environ 7% de porosité.
La porosité et les paramètres géométriques étant identiques, nous avons comparé directement les valeurs de conductances électriques mesurées entre les différentes pastilles. Celles-ci sont reportées dans le Tableau C.7 et la Figure C.27.

On constate que la poudre Neyco 0.5µm présente les meilleures valeurs de conductances électriques sous air et sous gaz (de l'ordre de 10^{-2} $Ù^{-1}$sous air et sous gaz). La poudre Prolabo et la poudre Nanotek présentent des valeurs de conductances plus faibles (dans la gamme de 2 à 5.10^{-3} $Ù^{-1}$), mais donnent toujours de bonnes réponses sous gaz. Enfin les deux dernières poudres Neyco 1µm et 5µm présentent les moins bonnes performances électriques.
A partir de ces résultats, il nous est difficile d'établir un lien entre les valeurs de conductances et les caractéristiques morphologiques des poudres présentées précédemment. La poudre Neyco 0,5µm et la poudre Prolabo présentent des distributions granolumétrique

similaires alors que leurs conductances électriques sont différentes. De plus la poudre Nanotek qui présente la plus fine granulométrie, possède une valeur de conductance électriques sous air comprise entre les poudres à forte granulométrie (Neyco 1 et 5 µm) et les poudres à granulométrie intermédiaire (Neyco 0,5µm et Prolabo 0,6µm).
Les performances électriques des pastilles ne peuvent pas être directement reliées aux caractéristiques morphologiques des poudres. Les variations des conductances peuvent provenir également des techniques de fabrication des poudres que nous ne connaissons pas (impuretés..).

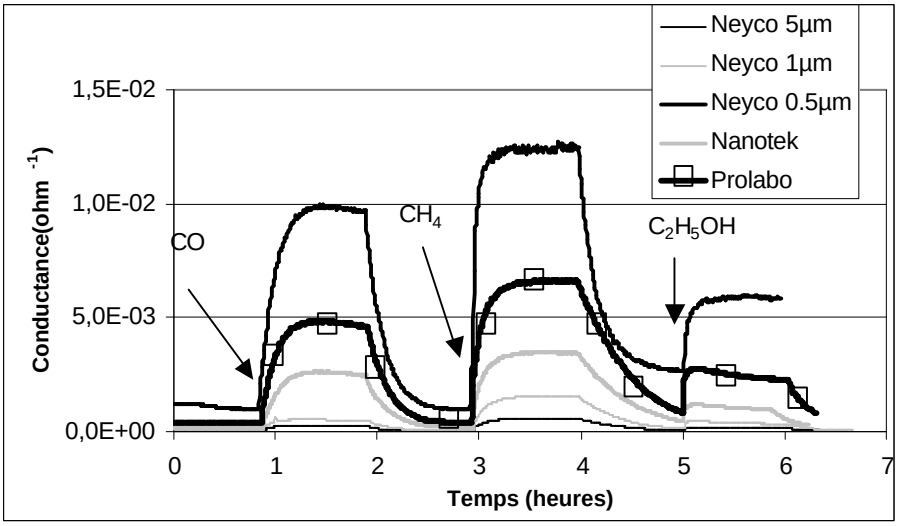


Figure C.27 : Conductances des cinq poudres mesurées sur pastilles à 500°C sous Air, CO (300ppm), CH_4 (1000ppm), C_2H_5OH (100ppm).

	Prolabo	Neyco 0.5µm	Neyco 1µm	Neyco 5µm	Nanotek
G Air	4.5E-04	1.5E-03	8.3E-05	2.8E-05	1.6E-04
G CO	4.6E-03	9.4E-03	4.9E-04	2.1E-04	2.4E-03
G CH_4	6.6E-03	1.3E-02	1.5E-03	5.9E-04	3.4E-03
G C_2H_5OH	2.3E-03	5.8E-03	3.5E-04	1.5E-04	7.8E-04

Tableau C.7: Récapitulatifs des valeurs de conductances sous air et sous les trois gaz, mesurées sur pastilles à 500°C.

D'après l'ensemble des résultats obtenus sur les poudres, il nous apparaît que les poudres Prolabo et Neyco 0.5µm se prêtent bien à la réalisation de l'élément sensible par sérigraphie en raison de leurs bonnes conductances et de leur faible granulométrie. En ce qui concerne la poudre Nanotek, celle-ci présente un niveau de conductance acceptable mais contenu de sa tendance à l'agglomération elle peut présenter des problèmes de mise en oeuvre pour la réalisation d'une encre.

C.2.1.3 Caractérisation électrique des couches épaisses

Pour valider les conclusions précédentes quant au choix d'une poudre et évaluer son aptitude à être sérigraphiée, nous avons réalisé des couches épaisses à partir des cinq poudres.
Pour cette pré-étude de mise de forme des premières couches épaisses, les encres sont uniquement constituées de poudre SnO_2 et de liant organique (ESL), c'est à dire sans liant permanent minéral. Nous avons essayé de garder les mêmes proportions de liant organique pour chacune des encres afin de pouvoir réaliser des couches épaisses similaires et comparer directement les valeurs de conductances. Néanmoins pour la poudre Nanotek, nous avons été amené à utiliser une plus grande proportion de liant organique pour atteindre les propriétés rhéologiques requises pour la réalisation d'un dépôt (Tableau C.8).
Le comportement particulier de la poudre Nanotek provient de sa faible granularité et de sa forte tendance à s'agglomérer ce qui empêche une bonne homogénéisation entre la poudre et le liant organique.

Encres	Poudre SnO_2	Liant ESL 400A	Solvant ESL 404
Prolabo et Neyco (0.5, 1 et 5µm)	4g	1.6g	0.58 g
Nanotek	1g	1g	0.45g

Tableau C.8 : Composition des cinq encres de sérigraphie réalisées à partir des poudres commerciales.

Les étapes d'impression et de traitement thermique des couches ont été similaires pour les cinq encres. La procédure se compose tout d'abord d'un premier dépôt d'encre sur le substrat d'alumine muni d'électrodes d'or, suivi d'un séchage à l'étuve de 10min à 100°C afin d'éliminer un partie du liant organique et ainsi d'obtenir une couche sèche. Un second dépôt est réalisé sur le premier afin d'augmenter l'épaisseur de la couche finale et d'obtenir des conductances sous air mesurables sur notre banc de test, c'est à dire une conductance de l'ordre de 10^{-6} Ω^{-1}. Le traitement thermique est de 12 heures à 700°C avec une rampe de montée en température de 10°C /min et une descente de 5°C/min.

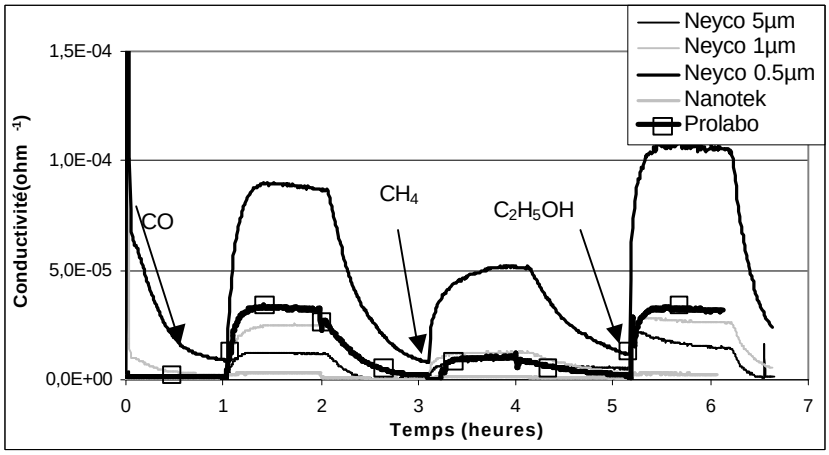


Figure C.28 : Conductance des cinq encres sous air, CO(300ppm), CH_4 (1000ppm), C_2H_5OH (100ppm) à 500°C.

	Prolabo	Neyco 0.5µm	Neyco 1µm	Neyco 5µm	Nanotek
G air	1.2E-06	9.0E-06	2.0E-06	4.3E-07	1.0E-06
G CO	3.2-05	8.7E-05	2.5E-05	1.2E-05	1.3E-06
G CH4	8.4E-06	5.1E-05	1.3E-05	9.3E-06	1.3E-06
G C2H5OH	3.2E-05	1.1E-04	2.6E-05	1.5E-05	2.5E-06

Tableau C.9 : Récapitulatifs des valeurs de conductances sous air et sous les trois gaz, mesurées sur couches épaisses à 500°C.

Les résultats de conductances électriques sous air et sous gaz sont présentés dans la Figure C.28 et le Tableau C.9. Le comportement des cinq couches épaisses est similaire à celui observé sur les cinq pastilles à l'exception de la poudre Nanotek. La couche Neyco 0.5µm présente les meilleures conductances sous air et sous les trois gaz. Ensuite, c'est la couche Prolabo qui présente de bonnes conductances sous air et de bonnes réponses aux gaz CO et C_2H_5OH. Les faibles performances électriques de la couche Nanotek sont le résultat des difficultés liées à la réalisation de l'encre et à l'impression des couches .

Pour la suite de l'étude, compte tenu des résultats électriques et des caractéristiques morphologiques obtenus sur les poudres et sur les couches épaisses, la poudre Neyco 0.5µm semble la plus intéressante pour la réalisation de l'élément sensible. Cependant, en raison des coûts des trois poudres Neyco et de leur faible conditionnement (200g), nous avons décidé de réserver ces trois poudres pour l'étude des mélanges à différentes granularités (Partie C.2.3). Les études d'influence de la composition de l'encre, des paramètres de sérigraphie et du traitement thermique sur les propriétés morphologiques et électriques des couches ont été réalisées avec la poudre Prolabo.

C.2.2 Influence du pourcentage de liant organique

Comme indiqué précédemment, nous avons retenu la poudre Prolabo pour effectuer cette étude dont l'objectif est de déterminer l'influence du pourcentage de liant temporaire (liant et solvant) sur la morphologie et sur les performances électriques des couches. Pour cette étude, nous nous sommes affranchis de la présence d'un liant permanent (verre) afin d'éviter les phénomènes d'interaction "verre-SnO_2". De plus, toutes les couches ont été déposées et recuites selon la procédure décrite ci-dessous.

L'impression est faite de plusieurs dépôts successifs de couches SnO_2 précédés chacun d'un séchage à l'étuve de 10min à 100°C afin d'éliminer une partie du liant organique et ainsi d'obtenir une couche sèche. Cet ajout successif de couches permet d'éviter les manques qui peuvent apparaître après un seul dépôt et d'augmenter l'épaisseur de la couche finale, et par ce moyen, d'atteindre des épaisseurs allant de 12µm à 80µm.

Le traitement thermique des couches séchées est composé d'une rampe de montée en température de 10°C/min avec un palier 700°C pendant 12heures puis d'une descente en température d'environ 5°C/min. Les substrats d'alumine utilisés pour la réalisation de ces dépôts sont munis d'électrodes déposées par pulvérisation cathodique avec un recuit de 1 heure à 600°C.

C.2.2.1 Conditions de préparation des encres

Nous avons réalisé quatre encres de compositions différentes. Le protocole opératoire pour leur préparation est d'ajouter différentes quantités de liant, puis de solvant, à 4g de poudre SnO_2 Prolabo. L'homogénéisation de l'encre est faite manuellement à l'aide d'une spatule. Les compositions réalisées ainsi que les viscosités des encres correspondantes sont reportées dans le Tableau C.10. Les liants organiques utilisés sont des produits commercialisés par la société ESL.

Composition en % massique		Pâte 40%	Pâte35%	Pâte25%	Pâte20%
Elément sensible SnO_2		59.4	65.7	74.7	79.3
Liant temporaire	Liant	31.9	27.9	18.7	16.8
	Solvant	8.7	6.4	6.6	3.9
	Total	40.6	34.3	25.3	20.7
Viscosité (mPa.s)		$5.1\ 10^5$	$4.8\ 10^5$	X	X

Tableau C.10 : Compositions des quatre encres réalisées à partir de la poudre Prolabo en pourcentage massique
(X : Viscosité trop élevée pour être mesurée par le viscosimètre du laboratoire)

La gamme choisie de 20% à 40% de liant organique a été dictée par les propriétés rhéologiques requises pour l'obtention d'une encre de bonne rhéologie. Pour des concentrations supérieures à 40% de liant, les encres deviennent trop fluides et donc les couches après dépôts ne conservent pas les dimensions des motifs . A l'opposé, les encres avec moins de 20% de liant sont trop visqueuses pour la réalisation de dépôts par sérigraphie.

Le comportement des encres au cours de l'impression des couches épaisses varie en fonction de la viscosité de l'encre et donc du pourcentage de liant organique présent dans l'encre. Plus l'encre est visqueuse et plus il est difficile de la faire traverser l'écran et d'obtenir un motif de bonne qualité. Pour les encres avec 20% et 25% de liant, il apparaît souvent soit des manques d'encre à l'intérieur du dépôt, soit des obturations au niveau des mailles de l'écran. Nous avons poursuivi notre étude avec les quatre encres, décrites ci-dessus tout en sachant qu'il ne sera pas possible d'utiliser les deux encres à 20 et 25% de liant organique pour une application industrielle car elles présentent des viscosités trop importantes.

C.2.2.2 Caractérisations morphologique et texturale des couches

Les propriétés morphologiques des dépôts (humide, sec et recuit) sont des caractéristiques importantes de qualité d'impression dans le procédé de sérigraphie. La qualité d'un motif s'évalue à l'aide de deux critères :

a) L'état de surface et la rugosité

La rugosité se définit par l'amplitude moyenne des ondulations (ou des crêtes et des creux) à la surface de la couche qui résultent soit de l'empreinte des mailles de l'écran, soit de la

présence d'agglomérats ou de bulles à la surface du dépôt. Des empreintes d'écran trop marquées provoquent des variations de la section du conducteur. Elles peuvent également créer des perturbations d'état de surface lors de dépôts successifs.

b) La résolution du motif et les effets de bords

La résolution du motif peut-être estimée par une mesure statistique des dimensions des dépôts (largeur, longueur, épaisseur) sur une dizaine d'échantillons. Les effets de bords sont également observés pour vérifier si un encre ne présente pas de difficulté à traverser l'écran. Si les bords du dépôt sont fidèles au motif de l'écran et à la trame de la toile, cela signifie que l'encre est facilement sérigraphiable. A l'inverse, si les bords présentent des irrégularités et des manques, cela signifie que l'encre traverse difficilement l'écran.

L'état de surface et l'épaisseur des couches sont déterminés respectivement par des observations microscopiques (optique) et par des mesures de rugosité. La texture des couches est étudiée à l'aide d'observations au microscope à balayage (MEB) sur des sections de couches, et par des mesures de porosité (intrusion de mercure).

C.2.2.2.1 Etat de surface et épaisseur des couches

a) Etat de surface

Comme il a été dit précédemment, la qualité de surface peut conditionner la qualité des dépôts successifs et diminuer les performances électriques des couches s'il y a apparition de fissures.

Les photographies des états de surfaces des couches obtenues en fonction du nombre de dépôts sont représentées sur les Figure C.29 à Figure C.32.

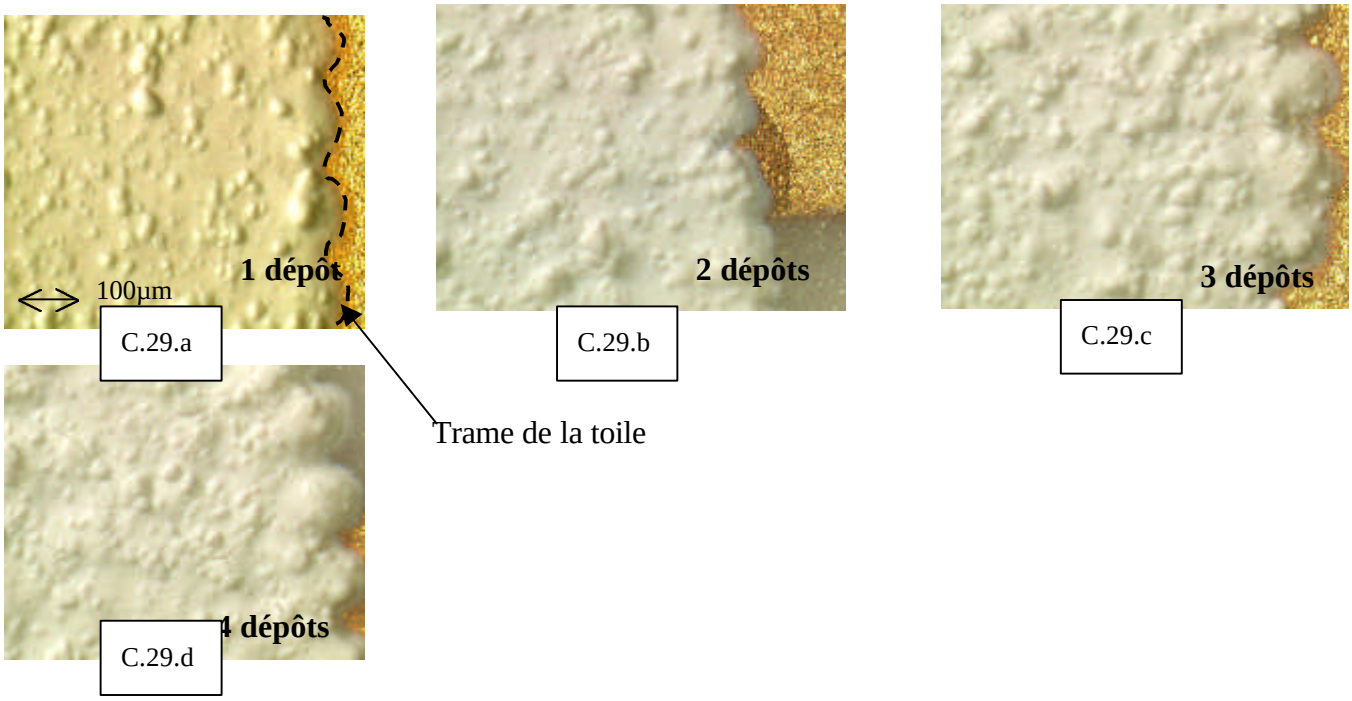


Figure C.29 : Influence du nombre de dépôts

Observations au microscopie optique de l'état de surface de l'encre 40% de liant organique en fonction du nombre de dépôts

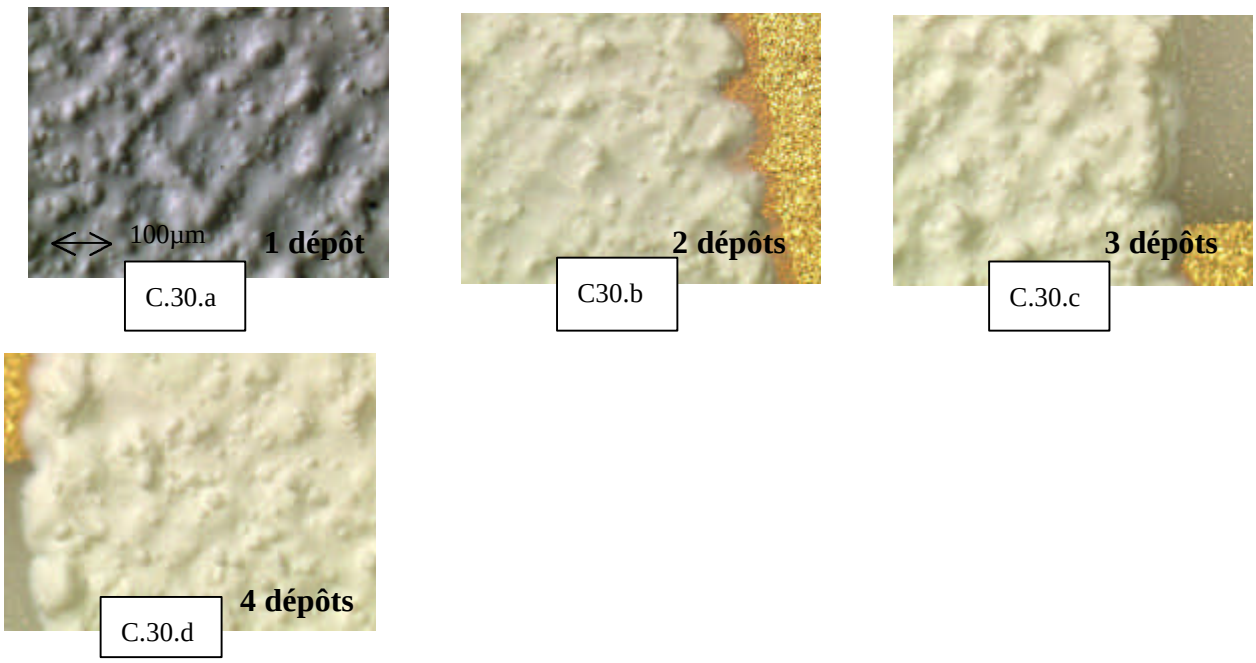


Figure C.30 : Influence du nombre de dépôts
Observations au microscopie optique de l'état de surface de l'encre 35% de liant organique en fonction du nombre de dépôts

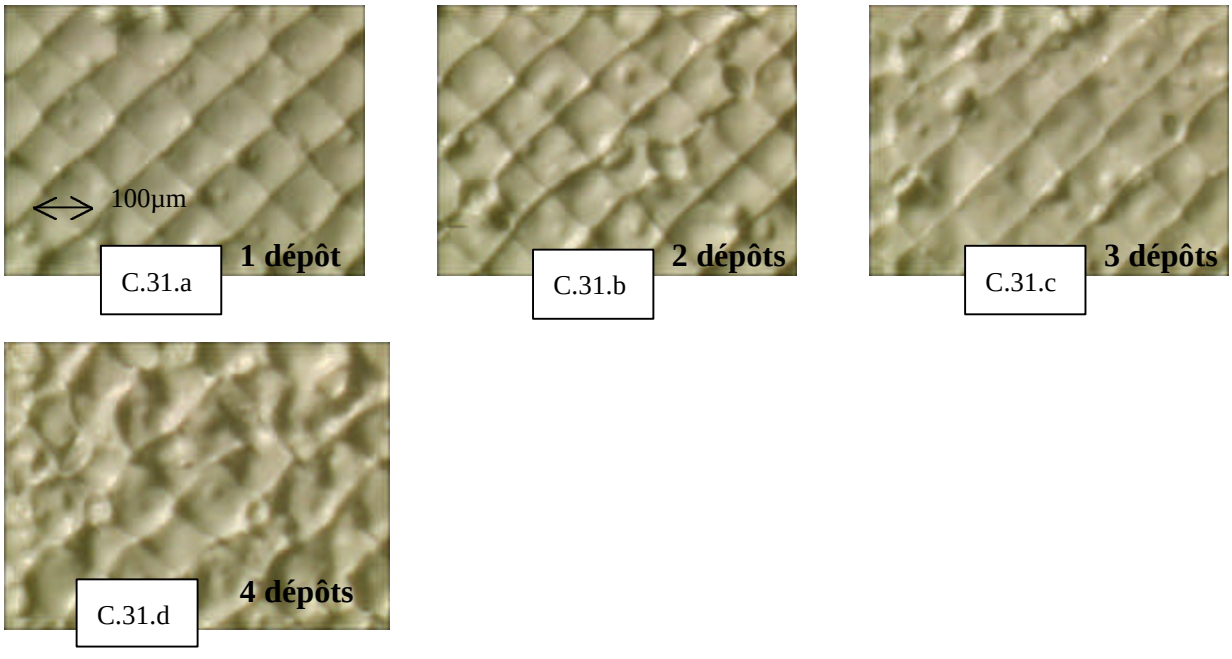


Figure C.31 : Influence du nombre de dépôts
Observations au microscopie optique de l'état de surface de l'encre 25% de liant organique en fonction du nombre de dépôts

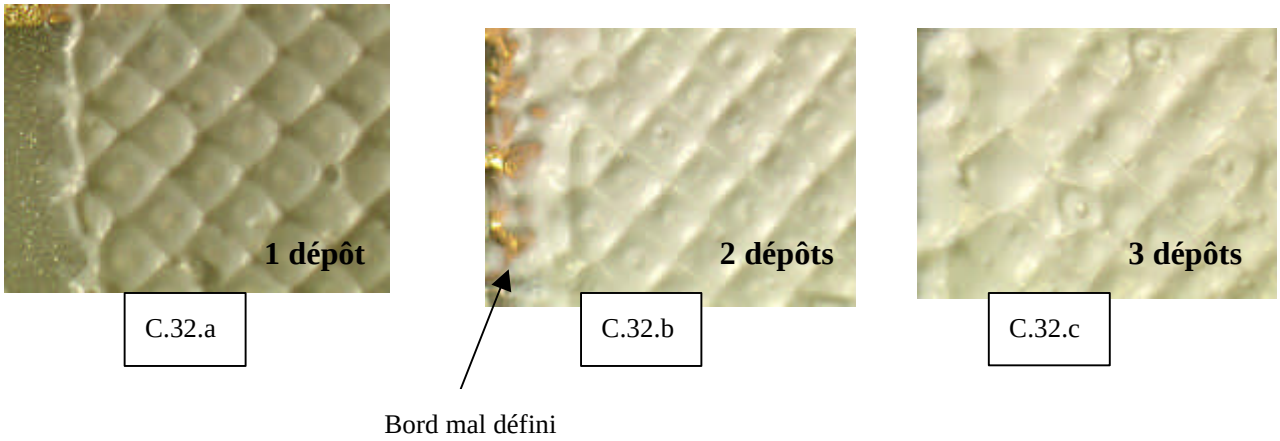


Figure C.32 : Influence du nombre de dépôts
Observation microscopique optique de l'état de surface de l'encre 20% en fonction du nombre de dépôts

L'état de surface change beaucoup en fonction de la composition de l'encre. Plus l'encre est visqueuse (Figure C.32 et Figure C.31), plus on voit apparaître l'empreinte de l'écran, et moins on voit d'excroissances à la surface de la couche (Figure C.29). Ces excroissances ne sont pas des bulles qui auraient été formées au cours du séchage et de l'évaporation du solvant. En effet, après avoir légèrement gratté la surface des couches, on ne trouve pas des trous ou des fissures, mais des agglomérats de SnO_2 (Figure C.33). Même après broyage de l'encre dans un mortier avant l'étape de dépôt, il apparaît toujours des agglomérats à la surface de la couche finale pour les encres à 40 et 35 % de liant .Cette formation d'îlots peut s'expliquer par un excès de liant temporaire par rapport à la poudre. En effet, une fois la totalité de la poudre mouillée et enrobée par le liant, l'excès de liant conduit à une encre inhomogène composée de zones contenant de la poudre et du liant organique et de zones exemptes de poudre. Après le traitement thermique et la disparition du liant temporaire, il ne reste à la surface du dépôt que des îlots contenant de la poudre ce qui crée une inhomogénéité de l'état de surface.

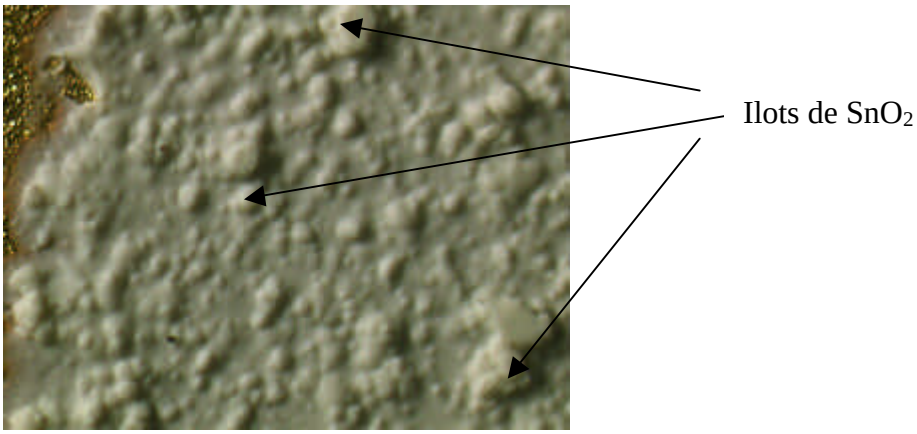


Figure C.33 : Inhomogénéité de l'état de surface pour l'encre 40%

A propos des bords des couches obtenues, pour les encres à 40% et 35% de liant, nous voyons apparaître la trame de l'écran (Figure C.29.c et Figure C.30.d), et pour les encre à 25% et 20%, les bords sont mal définis avec des manques (Figure C.32.b). Pour des motifs de 4 x 2mm^2, ces irrégularités de bords sont négligeables. Il n'en sera peut-être pas de même pour les petits motifs de 550 x 330µm^2 qui seront sérigraphiés ultérieurement pour la réalisation de micro-capteurs sur wafer (Partie D).

En ce qui concerne l'enchaînement des dépôts (avec un séchage de 10 min à 100°C, entre deux dépôts), la qualité des états de surface varie également en fonction de la composition de l'encre. Pour l'encre à 40% de liant, il y a toujours la même densité d'îlots à la surface, mais par ailleurs des fissures apparaissent en grand nombre après trois dépôts (
Figure C.34.a à b).
Il faut donc faire un compromis pour la composition de l'encre, entre rajouter du liant ce qui provoque des îlots de poudre de SnO_2 à la surface du dépôt, ou diminuer ce pourcentage, ce qui rend l'impression difficile (risque de manque dans le motif) et accentue l'empreinte de l'écran à la surface de la couche.

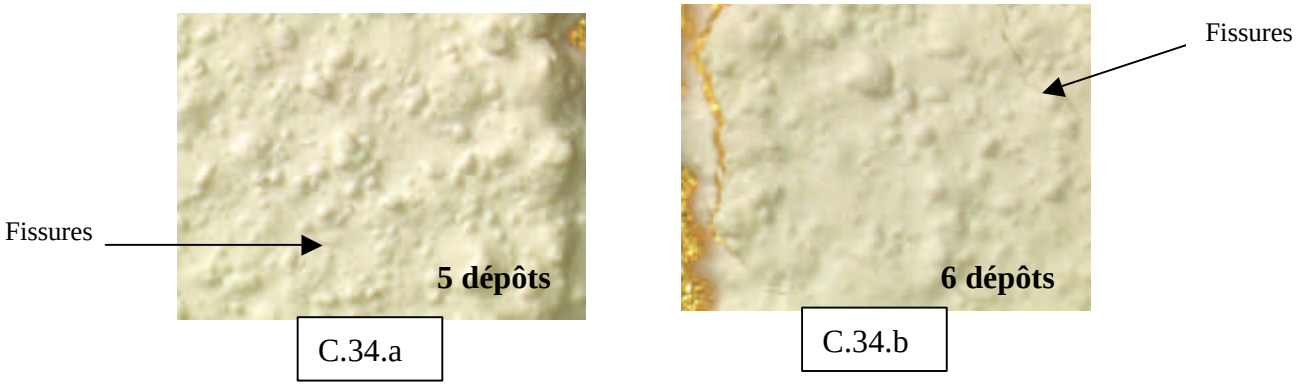
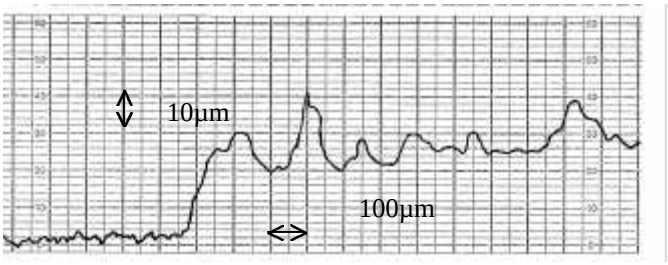


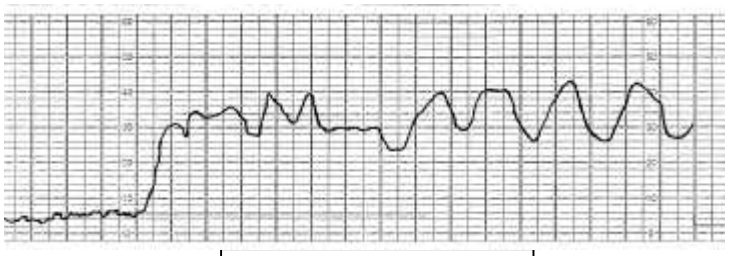
Figure C.34 : Apparition de fissures à la surface de la couche à l'encre 40% de liant organique.

b) Epaisseur et rugosité des couches

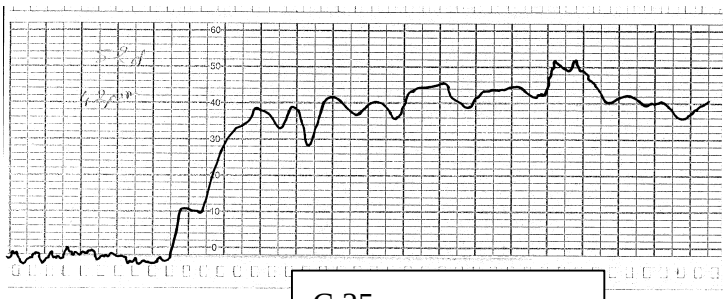
Les épaisseurs des couches obtenues ont été mesurées à l'aide d'un rugosimètre (cf. B.3.2) et dépendent beaucoup de la composition de l'encre et évidemment du nombre de dépôts (Figure C.35 et C36 et Tableau C.11). Plus il y a de liant organique dans la composition de l'encre, moins il y a de matière solide (élément actif SnO_2) déposé sur le substrat, et plus la couche sera fine après évaporation des liants lors du recuit.



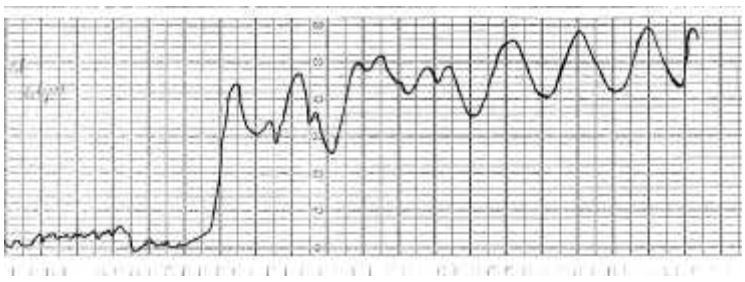
C.35.a
Encre 40% de liant



C.35.b
Encre 35% de liant

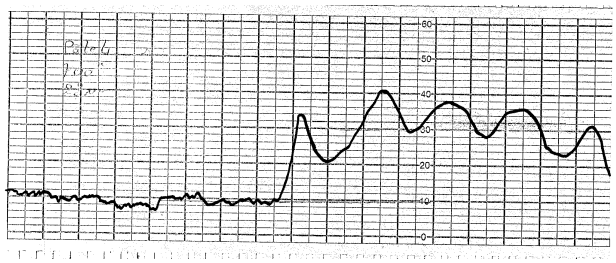


C.35.c
Encre 25% de liant

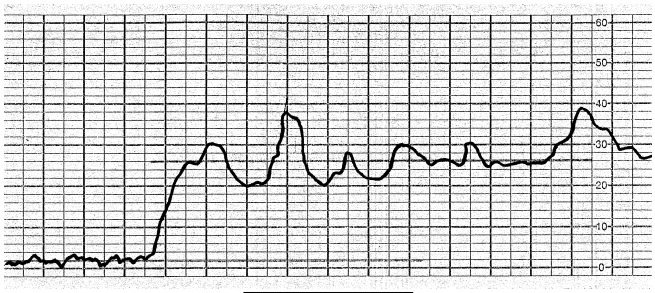


C.35.d
Encre 20% de liant

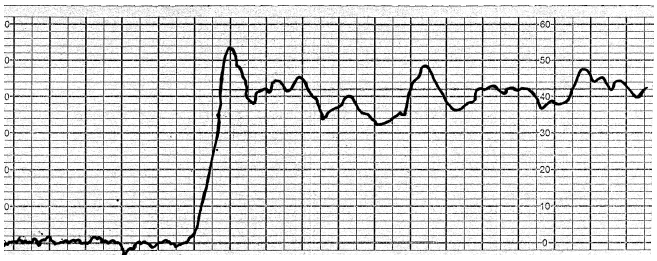
Figure C.35 : Influence de la composition de l'encre sur l'épaisseur et le profil de rugosité de couches obtenues après deux dépôts



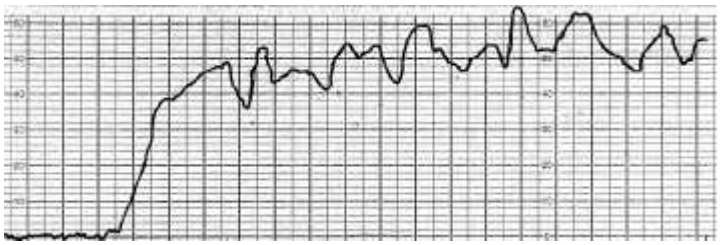
C.36.a
1 dépôt



C.36.b
2 dépôts



C.36.c
3dépôts



C.36.d
4dépôts

Figure C.36 : Influence du nombre de dépôts sur l'épaisseur et le profil de rugosité de couches obtenues à partir de l'encre à 35% de liant organique.

	1 dépôt	2 dépôts	3 dépôts	4 dépôts
Encre 40% de liant	12µm	24µm	38µm	52µm
Encre 35% de liant	17µm	30µm	50µm	59µm
Encre 25% de liant	22µm	42µm	62µm	86µm
Encre 20% de liant	25µm	46µm	75µm	

Tableau C.11 : Epaisseurs des couches recuites en fonction du nombre de dépôts et de la composition de l'encre

Les profils des couches confirment bien les observations faites au microscope optique. Les rugosités des couches sont de nature tout à fait différente en fonction du pourcentage de liant dans l'encre. Pour les encres à forte viscosité (encres 25 et 20% de liant), la rugosité est régulière et de forte amplitude (15µm environ). Elle provient des empreintes créées par le retrait de l'écran au cours de l'impression comme observé précédemment (Figure C.31 et Figure C.32 . Pour les encres à fort pourcentage de liant (40% et 35%), la rugosité est irrégulière avec une faible amplitude et elle provient donc de la présence des îlots de SnO_2 en surface. En ce qui concerne la variation de l'épaisseur en fonction du nombre de dépôts, une bonne linéarité est observée (à l'exception du quatrième dépôt pour l'encre à 35% de liant) ce qui signifie qu'il n'y a pas d'effet de tassement des couches lors des dépôts successifs.

Il sera donc possible de contrôler les épaisseurs et la qualité de surface des couches en jouant sur la composition de l'encre et le nombre de dépôts successifs.

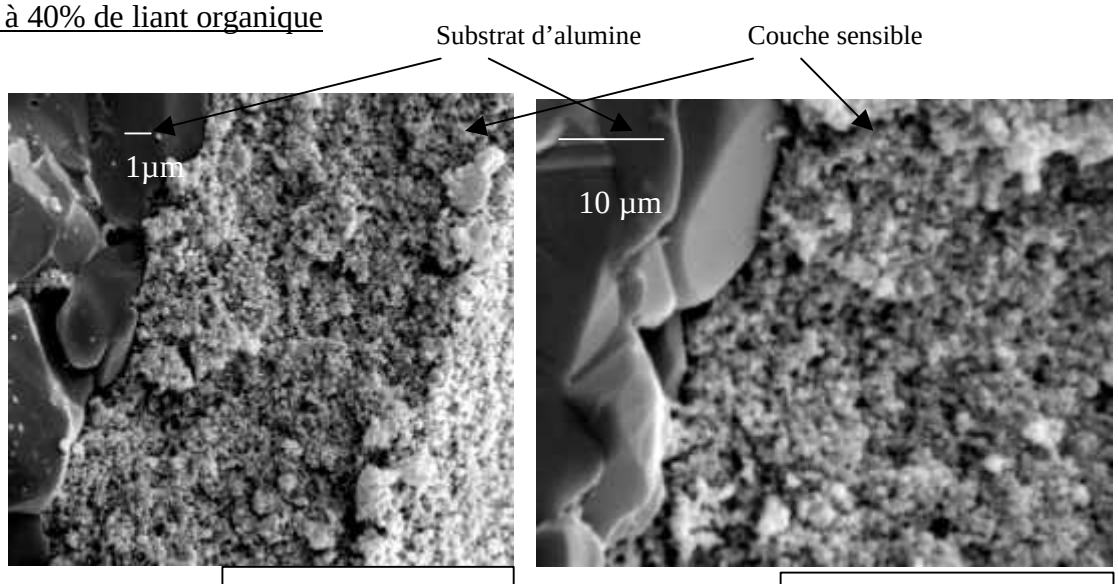
C.2.2.2.2 Texture des couches

a) Observations microscopiques (MEB)

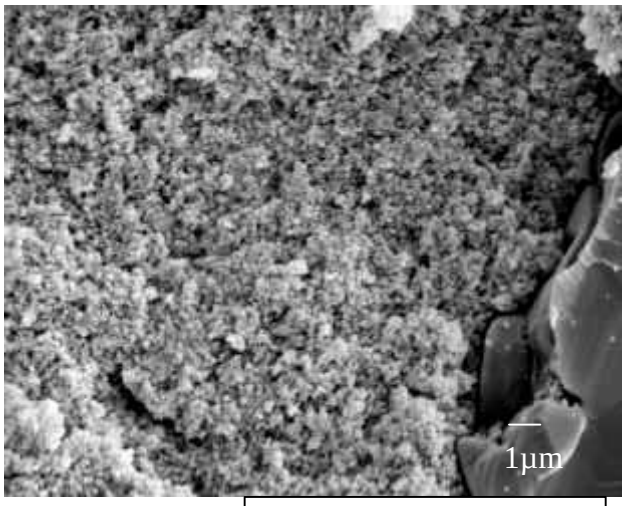
Pour évaluer la texture au cœur des couches, nous avons réalisé des observations au microscope électronique à balayage sur des fractures de couches obtenues après deux dépôts et un traitement thermique selon la procédure standard décrite précédemment.

Les couches observées présentent une bonne homogénéité sur toute l'épaisseur, sans délamination entre deux dépôts réalisés successivement (Figure C.37).

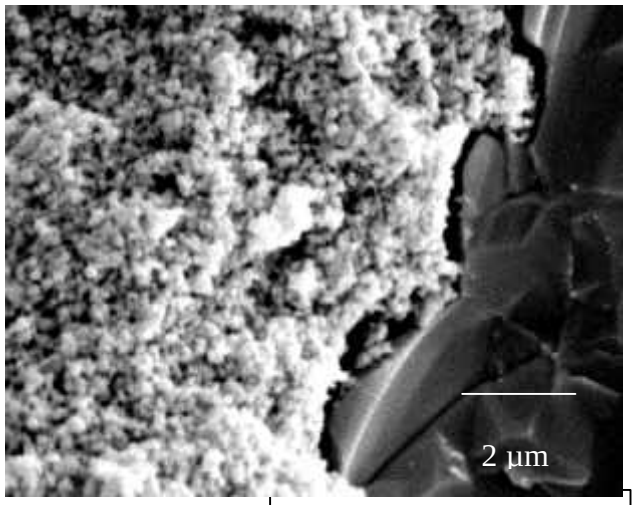
Encre à 40% de liant organique



Encre à 35% de liant organique

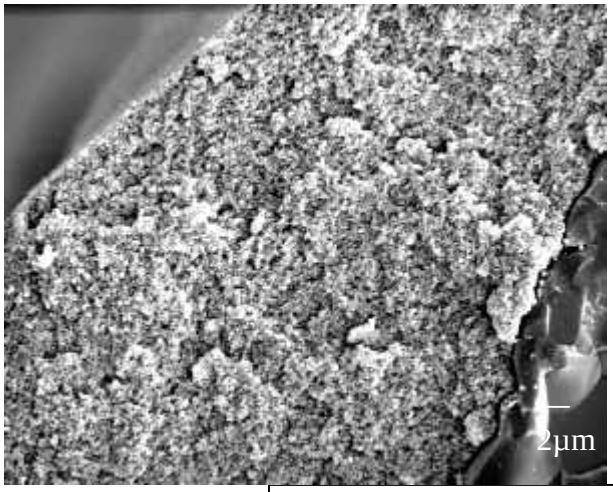


Grossissement X 4000

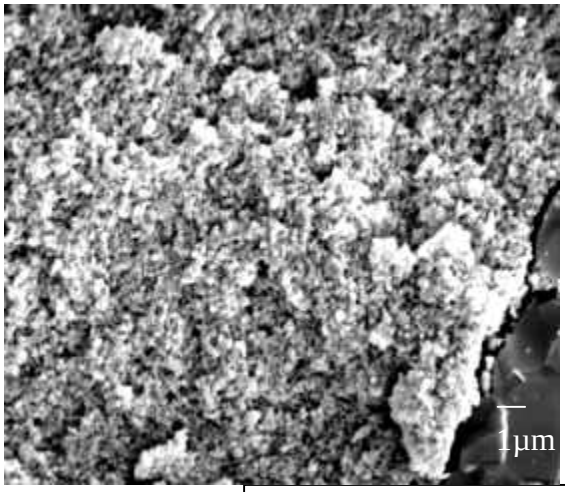


Grossissement X 8000

Encre à 20% de liant organique



Grossissement X 2000



Grossissement X 4000

Figure C.37 : Observations microscopiques (MEB) sur les sections de couches

On constate également que la compacité des poudres à l'intérieur de la couche semble importante, et ne présente pas de variation significative en fonction du pourcentage de liant organique présent dans l'encre initiale. On peut supposer qu'au cours du séchage, le liant se fluidifie et s'évapore partiellement, ceci permettant un réarrangement identique des particules de SnO_2 au sein de la couche, quel que soit le pourcentage de liant organique avant le séchage.

b) Surface spécifique et porosité

Afin de caractériser plus finement la texture des couches en fonction de la composition des quatre encres, nous avons réalisé des mesures de surfaces spécifiques (méthode BET), des mesures de porosité (porosimètre au mercure) et des mesures de tailles de cristallites (analyses

RX). La difficulté de ces mesures avec les couches épaisses résulte dans le fait que, par rapport aux poudres, il faut avoir suffisamment de matière (environ 0.2g de SnO_2) pour réaliser les trois types de caractérisations cités ci-dessus. Les échantillons ont donc été préparés par sérigraphie avec un motif carré de 25 mm de côté, et sont composés de sept dépôts successifs. Chacun de ces dépôts est suivi d'un séchage à 100°C pendant 10 minutes. Les couches ainsi réalisées sont recuites à 700°C pendant 12 heures selon la procédure standard.

En ce qui concerne les mesures de porosité sur nos couches épaisses, l'allure générale des courbes d'intrusion du mercure en fonction de la taille des pores est reportée en Figure C.38 et l'on peut observer un distribution binodale. La première population est centrée sur des tailles de l'ordre de 80 à 100nm ce qui pourrait correspondre à la porosité inter-granulaire créée par l'empilement des grains de la poudre. La deuxième population correspond plutôt à une porosité crée par l'empilement des plaques d'alumine dans le pénétromètre (couches épaisses déposées sur plusieurs plaques d'alumine) de l'appareil car elle correspond à une taille de pores supérieure à 10µm et elle n'est donc pas significative.

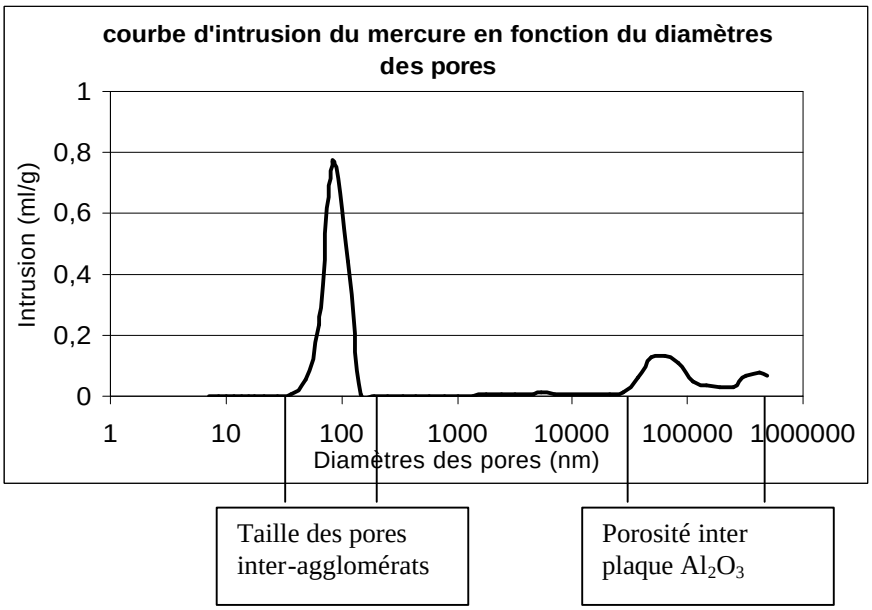


Figure C.38 : Allure générale d'une courbe d'intrusion du mercure dans une couche épaisse (échantillon déposé sur plusieurs plaques d'alumine)

L'ensemble des résultats obtenus sur couches épaisses est reporté dans le Tableau C.12.

A partir des résultats concernant les mesures de surfaces spécifiques, on peut distinguer d'une part les encres à 40% et 35% de liant organique avec une surface spécifique de 6.2m^2/g, et d'autre part les encres à 25% et 20% de liant de plus faible surface spécifique. En ce qui concerne les tailles de cristallites, celles-ci sont identiques quelle que soit la composition de l'encre (environ 80nm).La comparaison avec les valeurs obtenues sur la poudre initiale Prolabo (Tableau C.6, S_{BET} = 8.6 m^2/g, taille des cristallites 65-70nm) indique un frittage de cette poudre lors du recuit des couches à 700°C pendant 12 heures . La légère diminution de la surface spécifique avec la diminution de la quantité de liant est due à la diminution de la porosité de la couche. Ce résultat est confirmé par les mesures de porosité au mercure. Le

volume poreux passe de 0.181 ml/g pour 40% de liant à 0.145 ml/g pour 20% de liant. Cette diminution de la porosité est due à une évolution de la quantité de pores et non de leur taille moyenne qui reste constante aux alentours de 84 nm comme le montre la Figure C.39.

	Mesures BET	Mesures au porosimètre à mercure			RX
température de traitement 700°C et Temps de palier 12h	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre moyen des petits pores (nm)	Volume moyen des petits pores (ml)	Surface moyenne des petits pores (m^2/g)	Taille des cristallites (nm)
couche 40.7%	6.2	84.25	0.181	8.52	84
couche 34.6%	6.3	84.67	0.177	8.34	82
couche 25.2%	5.3	84.15	0.151	7.11	83
couche 20.7%	5.4	84.94	0.145	6.83	84

Tableau C.12 : Evolution de la texture des couches en fonction de la composition des encres, mesurée sur les couches épaisses à sept dépôts.

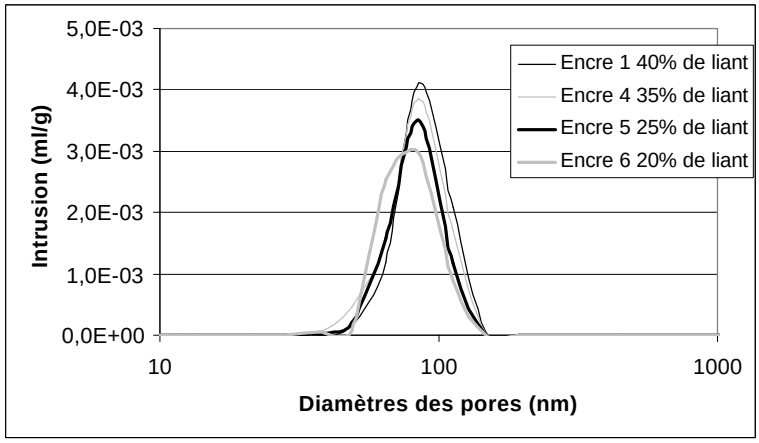


Figure C.39 : Courbe d'intrusion du mercure dans les couches en fonction de la composition des encres

C.2.2.3 Propriétés électriques des couches

Après avoir caractérisé la morphologie des couches en fonction de la composition des encres, des séries de mesures électriques de conductivité et d'impédance complexe ont été réalisées afin de rechercher une corrélation entre les caractéristiques physiques de la couche (état de surface, épaisseur..) et les propriétés électriques (conductivité, capacité, réponse aux gaz..).

C .2.2.3.1 Mesures de conductance à 500°C

Cette première série de mesure a pour but d'étudier l'influence de la composition de l'encre et de l'épaisseur des dépôts sur les conductances électriques de couches obtenues.

L'ensemble des résultats est reporté dans la Figure C.39 et le Tableau C.13

	Encre 40% de liant organique			
Nbr de dépôts	1	2	3	4
Epaisseur (µm)	12	24	38	50
G Air (Ω^{-1})	1.55E-06	2.44E-06	2.98E-06	3.35E-06
G CO(Ω^{-1})	2.79E-05	4.75E-05	5.33E-05	6.18E-05
Réponse	16.9	18.5	16.9	17.4

	Encre 35% de liant organique			
Nbr de dépôts	1	2	3	4
Epaisseur (µm)	17	30	50	59
G Air (Ω^{-1})	1.98E-06	2.87E-06	3.02E-06	3.78E-06
G CO(Ω^{-1})	3.65E-05	5.69E-05	5.29E-05	6.62E-05
Réponse	17.4	18.4	16.5	16.5

	Encre 25% de liant organique			
Nbr de dépôts	1	2	3s	4
Epaisseur (µm)	22	42	62	86
G Air (Ω^{-1})	4.35E-06	5.93E-06	1.56E-05	1.98E-05
G CO(Ω^{-1})	8.31E-05	1.13E-04		
Réponsé	18.1	18.1	10.5	10.3

	Encre 20% de liant organique		
Nbr de dépôts	1	2	3
Epaisseur (µm)	25	46	75
G Air (Ω^{-1})	6.08E-06	9.31E-06	2.72E-05
G CO(Ω^{-1})	1.14E-04	1.54E-04	3.53E-04
Réponse	17.6	15.6	11.6

Tableau C.13 : Valeurs de conductance sous air et sous CO(300ppm) mesurées à 500°C en fonction de la composition des encres et de l'épaisseur de la couche.

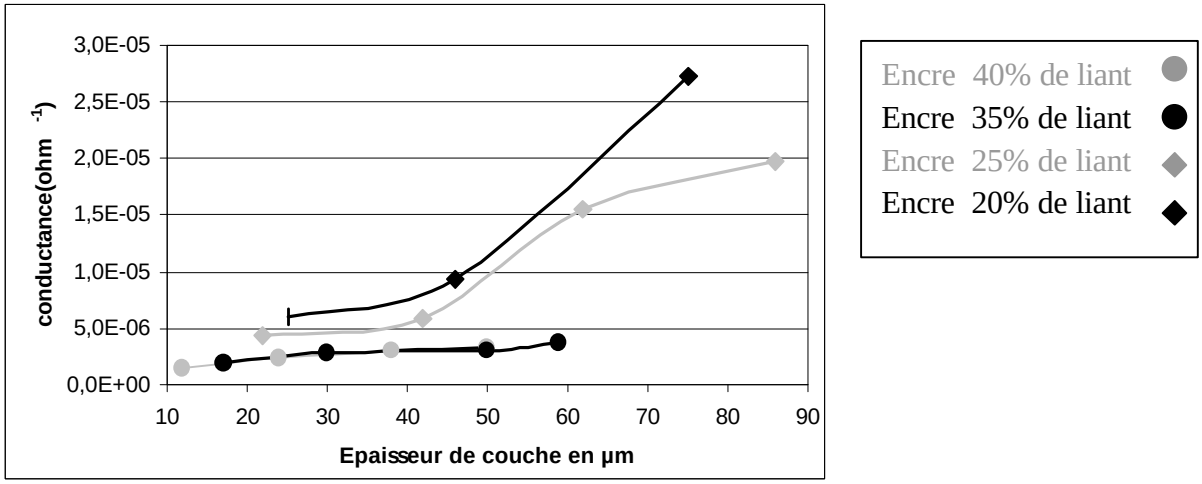


Figure C.40 : Evolution des conductances électriques sous air en fonction de la composition de l'encre et de l'épaisseur de la couche.

La conductance électrique sous air et sous CO augmente avec l'épaisseur des couches et diminue avec le pourcentage de liant organique dans l'encre.
Nous avons essayé d'expliquer ces variations à partir des résultats récents obtenus dans le thèse de Pierre Montméat [réf 103] et en tenant compte des propriétés physico-chimiques de nos couches.

a) Influence de l'épaisseur

Il est intéressant de remarquer que les variations des valeurs de conductance sous air et sous CO en fonction de l'épaisseur des couches ne sont pas proportionnelles au facteur géométrique de l'élément sensible, et ceci plus particulièrement pour les encres composées de 20% et 25% de liant organique. Un phénomène d'accroissement non linéaire est observé lors de l'augmentation des épaisseurs. En ce qui concerne l'évolution des réponses en fonction de l'épaisseur (Tableau C.13), elle passe par un maximum aux alentours de 25- 30µm pour les encres à 35% et 40% de liant organique. Ces évolutions des conductances et des réponses en fonction de l'épaisseur des couches ont été expliquées récemment par Pierre Montméat par un modèle physico-chimique basé sur l'existence d'une zone de charge d'espace appelée SnO_2 déplété (Figure C.41) localisée à la surface du matériau et au niveau du point triple (gaz /SnO_2 /électrodes) [réf 103].
Ce modèle admet l'existence d'un gradient de résistivité "a" à partir d'une valeur "ρs" à la surface du matériau jusqu'à une valeur "ρm" au cœur du matériau, résultant d'une adsorption d'espèces oxygénées plus importante en raison des électrodes métalliques. A partir de ce modèle, l'expression de la conductance sous air et sous gaz en fonction de l'épaisseur de la couche est donnée par des équations complexes. A titre d'exemple, nous avons reporté l'Équation C.3 utilisée pour le calcul de la conductance sous air. Le détail des calculs et les autres équations sont reportés en annexe 2.

$$\Rightarrow G_{air}^{b}\ (e) = \frac{yL}{(D-2d)r_S + 2dr_M} + \left[\frac{L}{2ah}\ln\frac{2h(r_S - ay) + Dr_M}{2h(r_S - ae) + Dr_M}\right]$$

Équation C.3 : Calcul de la valeur de conductance sous air en fonction de l'épaisseur de la couche

avec L, D, e les dimensions de la couche épaisse

d = la largeur des électrodes

y = épaisseur de la zone de déplétion à la surface de matériau

h et β la largeur et l'épaisseur de la zone de charge d'espace au point triple (β=(ρs-ρm)/a

ρs = valeur de la résistivité à la surface du matériau

ρm = valeur de résistivité au cœur du matériau

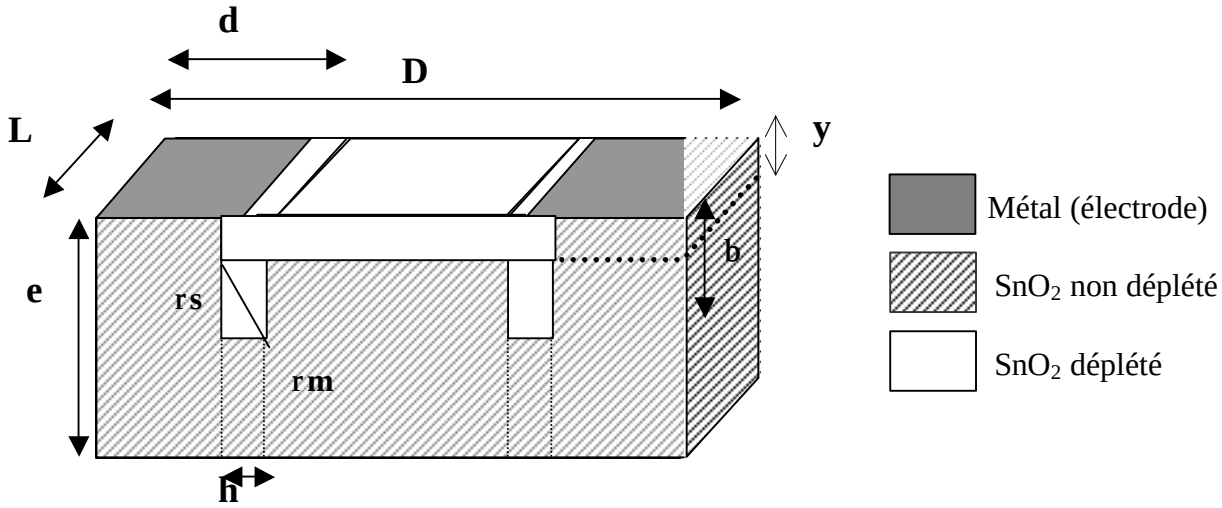


Figure C.41 : Zones de charge d'espace présentes au niveau des électrodes et à la surface du matériau pour un dispositif en couche épaisse selon le modèle de Pierre Montméat [réf 103]

b) Influence de la composition

On constate que pour une même épaisseur de couche, la conductance électrique augmente quand le pourcentage de liant organique diminue (Figure C.40). Cette évolution est dépendante de l'épaisseur puisque l'écart entre les encres augmente fortement à partir de 40µm et elle est plus marquée entre les encres de 20% à 35% de liant organique. Cette variation de conductance selon la composition des encres pour une épaisseur donnée peut-être liée à la différence de la porosité de la couche engendrée par le liant au cours du recuit. La Figure C.42 qui représente l'évolution des conductances sous air et sous CO pour des couches d'une épaisseur de 25µm, en fonction du volume poreux mesuré précédemment (Tableau C.12) montre clairement que la conductance diminue lorsque la porosité des couches augmente.

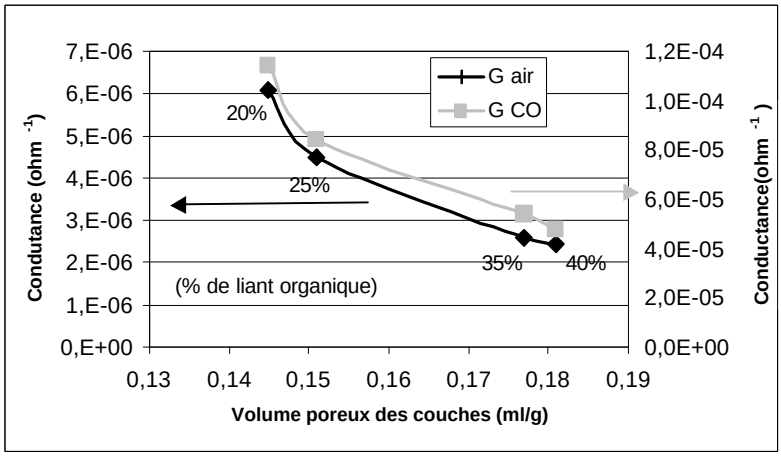


Figure C.42 : Corrélation entre la porosité des couches et leurs conductances sous air et sous CO, mesurées à 500°C

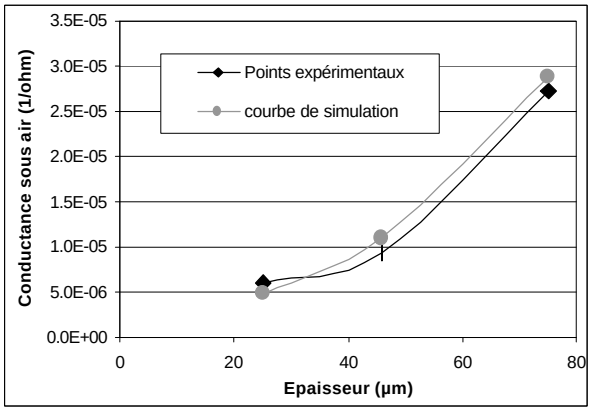
c) Explications de l'influence de l'épaisseur et de la composition par le modèle

Comme indiqué précédemment, ce modèle permet de simuler l'évolution de la conductance en fonction de l'épaisseur de la couche. Donc, pour une couche donnée, on peut trouver un ensemble de paramètres physico-chimiques (ρm, ρs, y, h, et aussi γ représentatif de l'action du gaz réducteur (cf. annexe2). Si la texture et notamment la porosité de la couche varie, ces paramètres vont varier puisque l'accès au gaz au sein de la couche, et en particulier de l'oxygène, est aussi modifié. De plus, étant donné que les électrodes sont déposées sur la couche sensible, la pénétration dans la couche du métal (or) responsable de la zone de charge d'espace au point triple, peut-être plus importante si la porosité est plus élevée. Nous avons donc chercher à ajuster les paramètres du modèle pour les quatre encres étudiées. Les valeurs sont reportées dans le Tableau C.14 et les courbes correspondantes (Gair, Gco et réponse) représentées sur les figures C.43 et C.44 pour les encres à 20% et 40% de liant organique.

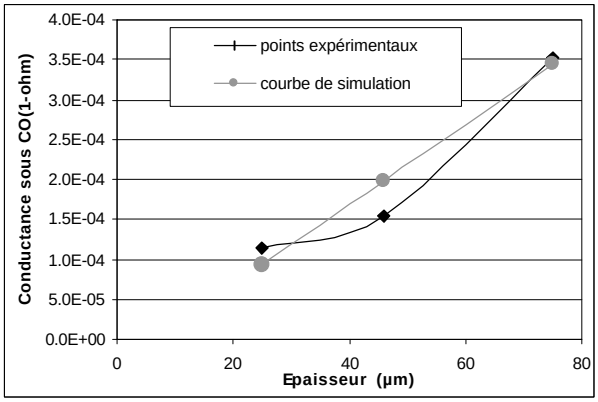
Paramètres	**Encre 40% de liant**	**Encre 35% de liant**	**Encre 25% de liant**	**Encre 20% de liant**
rs (W.m)	$9.5.10^{+4}$	9.10^{+4}	$8.2.10^{+4}$	7.10^{+4}
rm (W.m)	0.38	0.3	0.14	0.1
X (m)	100.10^{-6}	95.10^{-6}	$90. .10^{-6}$	85.10^{-6}
H (m)	2.10^{-7}	$1.8.10^{-7}$	$9.5.10^{-8}$	8.10^{-8}
gco	20	18	13	12

Tableau C.14 : Valeurs des paramètres physico-chimiques en fonction des compositions des encres.

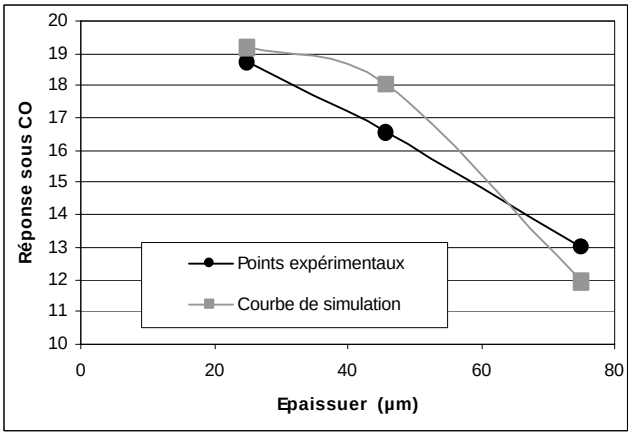
Le paramètre "y" représentatif de la zone déplétée en surface a été fixé car celle-ci ne doit pas être affectée par un changement de porosité. Pour les autres paramètres, on observe leur augmentation lorsque le pourcentage de liant organique et donc la porosité de la couche augmente. Cette évolution semble logique puisque, dans ce cas, une augmentation de la quantité d'oxygène adsorbée conduit à une augmentation de la résistivité (ρm) et de l'action du gaz réducteur (γ), et la présence de l'or plus importante au sein de la couche contribue à augmenter la valeur de résistivité (ρs) et les dimensions de la zone de charge d'espace au point triple (β, h).



C.43.a

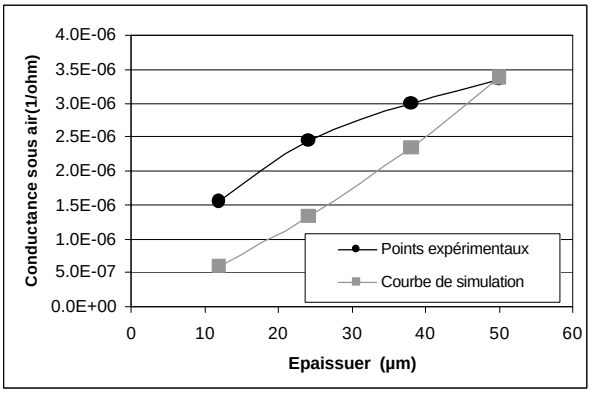


C.43.b

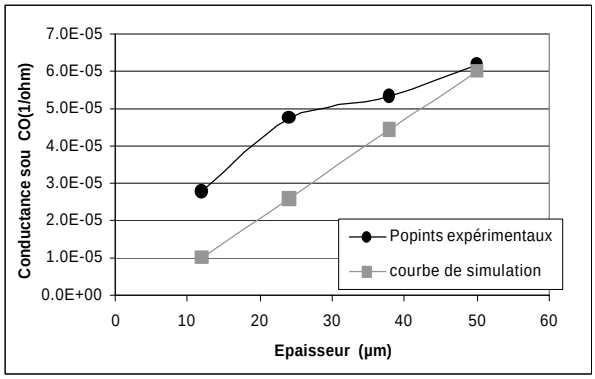


C.43.c

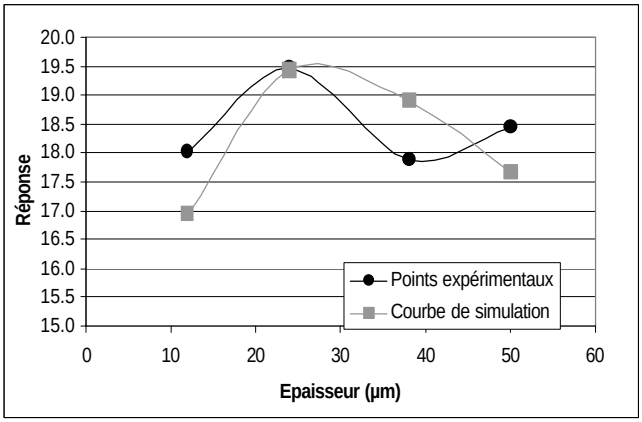
Figure C.43 : Confrontation entre les points expérimentaux et les courbes de simulation pour la conductance sous air (a) sous CO (b) et la réponse au CO (300ppm) pour l'encre à 20%



C.44.a



C.44.b



C.44.c

Figure C.44 : Confrontation entre les points expérimentaux et les courbes de simulation pour la conductance sous air (a) sous CO (b) et la réponse au CO (300ppm) pour l'encre à 40%

Compte tenu du nombre de paramètres à ajuster (cinq paramètres), il serait souhaitable de revalider les valeurs obtenues avec plus de points expérimentaux (composition et épaisseur). Néanmoins, le modèle permet de confirmer le rôle de la porosité et donc du liant organique sur les propriétés électriques des couches obtenues.

C.2.2.3.1 Mesures d'impédance complexe

L'objectif de ces mesures d'impédance complexe est d'apporter des informations sur la qualité des interfaces électrodes/grains, grains/grains et sur le cœur du matériau SnO_2.
Un schéma théorique des phénomènes électriques mis en jeu pour un système granulaire avec deux électrodes est reporté sur la Figure C.45. A faible fréquence, les effets d'électrodes peuvent être caractérisés par un effet capacitif. A plus haute fréquence, les phénomènes aux joints de grains peuvent être modélisés pas des effets capacitifs et résistifs. La résistance à cœur des grains est caractérisée par un effet résistif pur à haute fréquence.

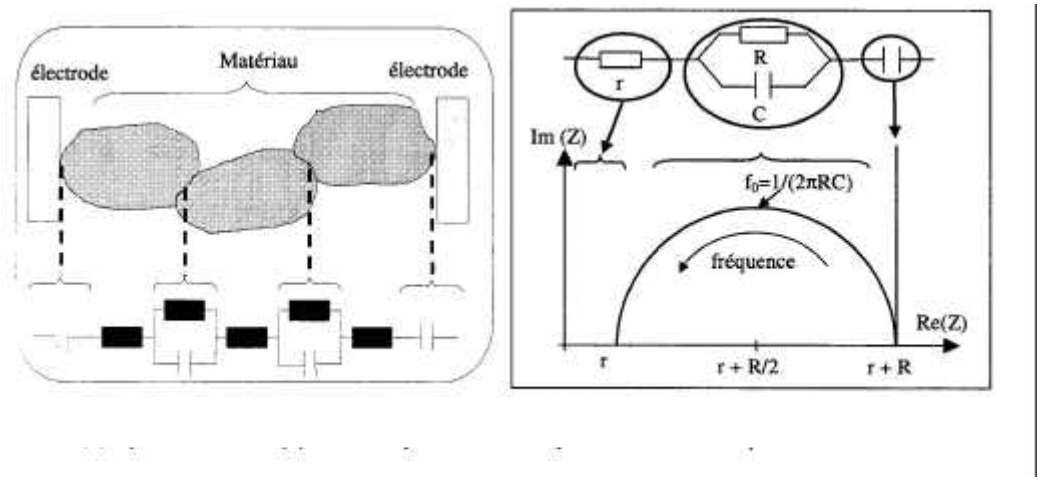


Figure C.45 : Illustration des phénomènes électriques à l'intérieur d'un système composé d'un matériau granulaire entre deux électrodes, et représentation du diagramme de Nyquist.

Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées sur les couches épaisses obtenues à partir des quatre compositions d'encres (40%, 35%, 25% et 20% de liant organique). Nous avons utilisé un appareil HP 4192A qui permet de travailler de 5Hz à 13MHz et les tests ont été conduits dans la configuration deux points. La Figure C.46 et la Figure C.47 représentent les diagrammes de Bode et de Nyquist. Sur le premier diagramme, on remarque que les courbes présentent un effet résistif pur pour des fréquences croissantes, respectivement de 10^4 à 10^6 Hz pour les encres, de 40% à 20% de liant organique. Les diagrammes obtenus en représentation de Nyquist montrent des demi-cercles relativement parfaits pouvant être modélisés par des circuits parallèles RC dont les valeurs sont reportées dans le Tableau C.15. La comparaison des valeurs de conductance ramenées à l'épaisseur (G/10µm) confirme l'augmentation de conductance pour les pourcentages de liant décroissant. Les valeurs de capacitances sont du même ordre de grandeur pour les quatre couches, ce qui laisse à penser que cette valeur n'est pas représentative d'une caractéristique des couches étudiées mais du

circuit de mesure. En effet, nous avons vérifié que cette contribution capacitive provient bien de notre configuration de mesure. Les mesures d'impédance complexe ne nous permettent donc pas de préciser la contribution des phénomènes de joints de grains ou du cœur sur l'effet résistif.

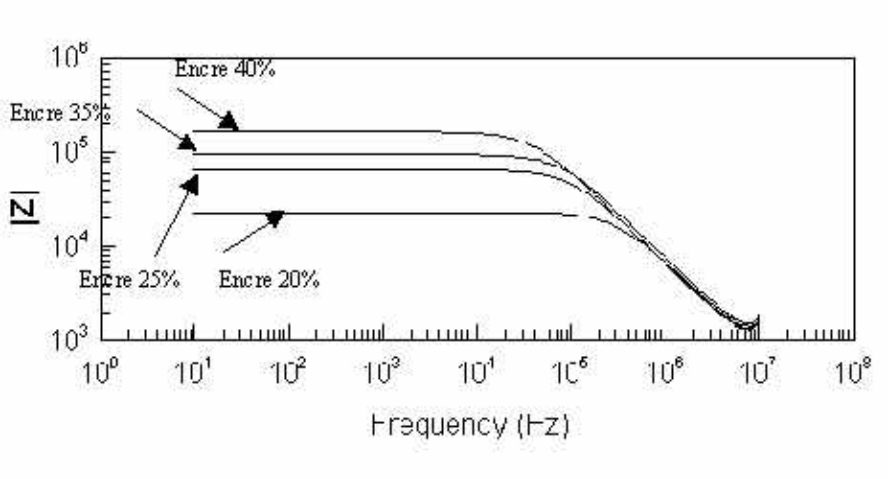


Figure C.46 : Diagramme de Bode mesuré à 500°C sous air en fonction de la composition de l'encre

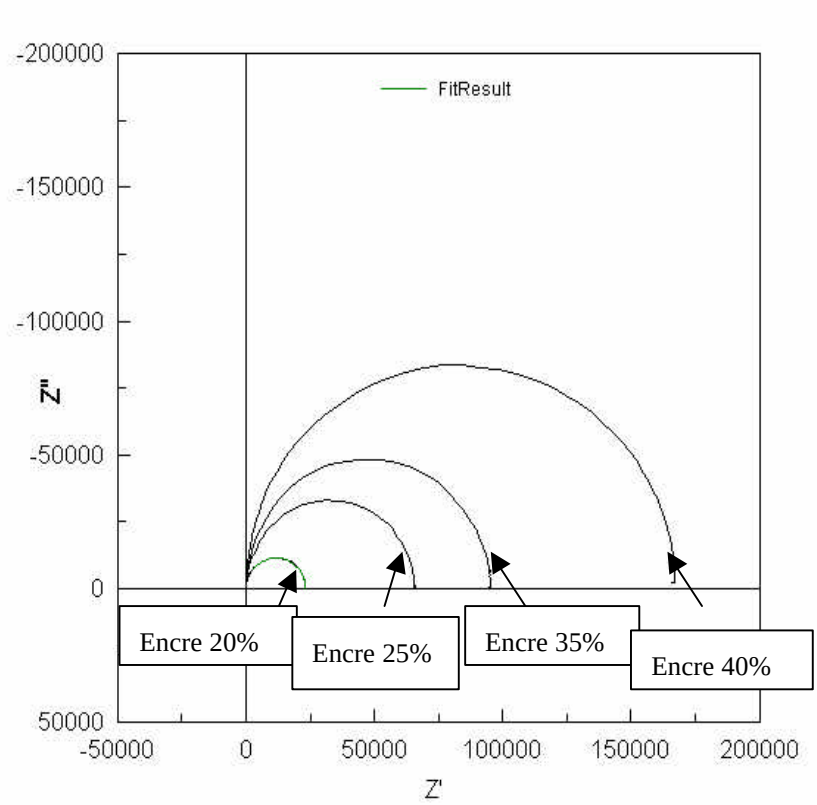


Figure C.47 : Diagramme de Nyquist mesurés à 500°C sous air en fonction de la composition de l'encre

	C (F)	**R (W)**	**G/10µm (W^{-1})**
Encre 1 40% de liant (Epaisseur = 24µm)	$2.62E^{-11}$	167320	$2.5.10^{-6}$
Encre 4 35% de liant (Epaisseur=30µm)	$2.05E^{-11}$	95284	$3.5.10^{-6}$
Encre 5 25% de liant (Epaisseur = 42µm)	$2.59E^{-11}$	65675	$3.6.10^{-6}$
Encre 6 20% de liant (Epaisseur = 46µm)	$2.57E^{-11}$	23140	$9.4.10^{-6}$

Tableau C.15 : tableau récapitulatif des mesures d'impédance complexe réalisées sur couches obtenues à partir de deux dépôts.

C.2.2.4 Conclusion

Les résultats obtenus sur une encre composée du matériau actif et du liant organique ont permis de comprendre le rôle et les effets de ce dernier composant. Il permet non seulement d'ajuster les propriétés rhéologiques de l'encre pour la phase de dépôt, mais aussi de modifier les propriétés physico-chimiques des couches finales. Nous retiendrons qu'une augmentation de la quantité de liant organique conduit à :

- Une faible viscosité de l'encre,
- Une diminution de l'épaisseur des couches après recuit
- Une augmentation de leur porosité
- Une diminution de la conductance électrique

Pour l'application capteur, il est donc nécessaire de minimiser le plus possible la quantité du liant organique tout en gardant une bonne viscosité de l'encre afin d'obtenir des dépôts de qualité (bonne conductance, reproductibilité, respect des dimensions de motifs, …).
La conductance électrique étant reliée à la porosité d'après nos premiers résultats, il nous a semblé intéressant de voir dans quelle mesure il est possible d'obtenir des couches plus denses grâce à une granularité appropriée de la poudre de départ.

C.2.3 Mélange de poudres SnO_2 commerciales : influence de la granularité

Ayant observé une amélioration des conductances sous air pour les couches épaisses à plus faible volume poreux (Figure C.42), nous avons voulu diminuer encore cette porosité par une optimisation de la distribution granulométrique et ainsi étudier l'influence de l'empilement des particules de SnO_2 sur les valeurs de conductances des couches épaisses.
Si l'on se réfère à la bibliographie (Figure C.48), le mélange idéal pour obtenir une porosité minimale à partir de deux poudres monodisperses se compose de 25% volumique de petites particules avec un rapport de diamètre entre les petites et les grosses particules le plus faible possible. L'ajout de petites particules au sein du mélange permet de combler les interstices entre les grosses particules et d'augmenter le nombre de coordinence entre les particules conductrices.

Pour obtenir différentes distributions granulométriques nous avons réalisé des mélanges (cinq compositions différentes) entre les poudres Neyco 0.5µm et Neyco 5µm. avec différents pourcentages volumiques (0, 25, 50, 75, 100 %) de petites particules.
Un seul rapport de diamètre de particules SnO_2 a pu être étudié en raison des faibles différences de granularité entre les poudres Neyco 1µm et 5µm (cf. 0).

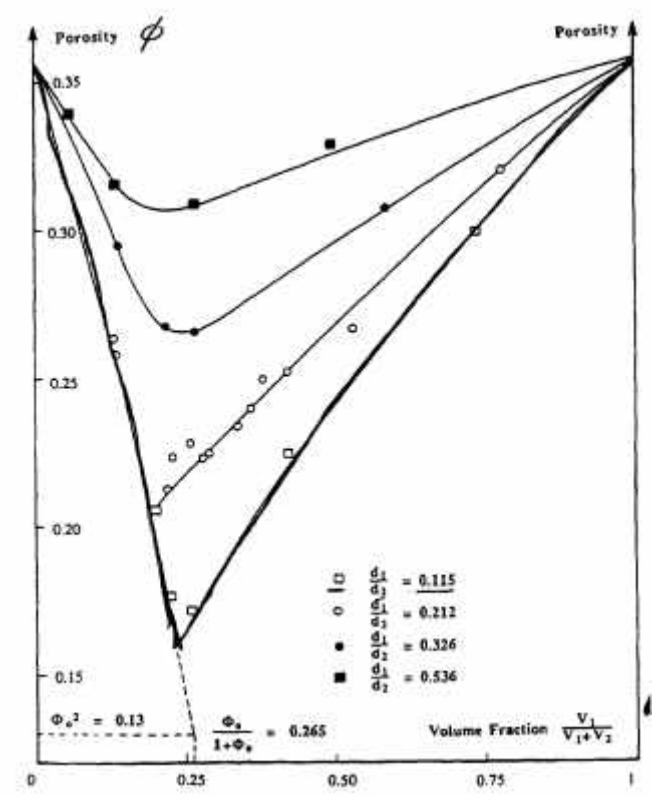


Figure C.48 : Evolution de la porosité d'un mélange de deux granulométries avec la fraction volumique v1 de petites particules [réf 104]

A partir de ces cinq mélanges précédents, des encres ont été élaborées suivant la composition à 35% de liant organique (Tableau C.10), puis sérigraphiées selon la procédure "standard" qui se compose de deux dépôts pour chaque couche épaisse avec un séchage à 100°C pendant 10min et un recuit à 700°C pendant 12 heures.

Dans un premier temps, nous avons évalué les différentes distributions granulométriques des cinq mélanges de poudres à l'aide d'un granulomètre. Ensuite, pour quantifier l'évolution de la porosité en fonction des distributions granulométriques, nous avons réalisé une série de mesure par porosimétrie au mercure sur les couches obtenues à partir des cinq encres. Les propriétés électriques des couches ont été mesurées à 500°C sous air dans un banc de mesures sur matériaux.

C.2.3.1 Distributions granulométriques des mélanges de poudres

Les mélanges ont été réalisés par pesée des poudres (Neyco 0.5µm et Neyco 5µm) dans les proportions volumiques suivantes : 0%, 25%, 50%, 75% et 100%. Une procédure d'homogénéisation des mélanges est effectuée à l'aide d'un passage dans un "Turbula" pendant 20min.
Les distributions granulométriques de chacun des mélanges sont évaluées au granulométre laser selon la procédure présentée précédemment (0)

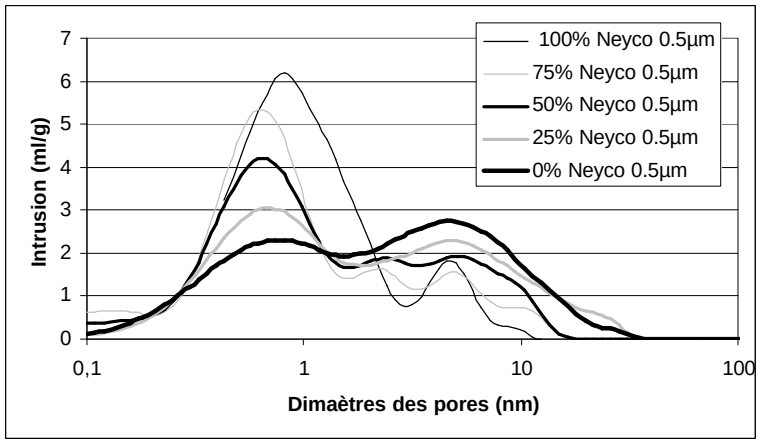


Figure C.49: Distribution granulométrique des mélanges de poudres Neyco 0.5µm et 1µm

Comme nous avons pu le constater lors de la première série de mesures des tailles de grains sur poudres commerciales Neyco 0.5µm et 5µm (0), les courbes de distributions granulométriques se présentent sous forme bimodal. La poudre Neyco 0.5µm présente une distribution granulométrique centré sur 0.5µm avec une seconde population à 5µm et la poudre Neyco 5µm présente une large distribution avec deux maxima à 1µm et 5µm.
Compte tenu de ces distributions, les mélanges réalisés par pesée ne conduisent pas directement aux proportions souhaitées de petites particules(Figure C.49). Celles-ci ont donc été réestimées à partir des courbes de distributions granulométriques obtenues pour chacun des mélanges. On appellera "petites particules" la population correspondante au 1er mode centré à 0.5µm :

100% Neyco 0.5µm = 79% de petites,
75% Neyco 0.5µm = 75% de petites,
50% Neyco 0.5µm = 65% de petites,
25% Neyco 0.5µm = 54% de petites,
0% Neyco 0.5µm = 47% de petites.

Pour la suite des travaux, nous appellerons ces mélanges 79%, 75%, 65%, 54% et 47% de petites particules

C.2.3.2 Caractérisations morphologiques des couches épaisses

Les mesures de porosité sur les couches ont été réalisées suivant la même procédure décrite précédemment (C.2.2.2). Les volumes et les tailles des pores sont reportés dans le Tableau C.16, et nous constatons une augmentation des deux caractéristiques morphologiques pour un pourcentage croissant de grosses particules. Les volumes poreux passent de 0.09ml/g pour la couche à 79% de petites particules à 0.12ml/g pour la couche à 47% de petites particules.
La Figure C.50 nous permet de visualiser l'évolution de cette porosité des couches et nous pouvons dégager deux grandes tendances. Les couches composées de 79% et 75% de petites particules présentent une distribution des pores étroite et centrée sur le diamètre 64nm, alors que les couches à 65%, 54%, et 47% de petites particules présentent une distribution large, avec pour les mélanges à 54 et 47%, l'apparition de deux populations de pores centrées sur 84nm et 48nm.

	Mesures de porosimétrie au mercure	
% de Neyco 0.5µm	Diamètre moyen de pores (nm)	Volume moyen des pores (ml/g)
79	64	0.0996
75	64	0.0997
65	70	0.1128
54	84	0.1195
47	48-84	0.1264

Tableau C.16 : Evolution des volumes poreux des couches en fonction des mélanges de poudres

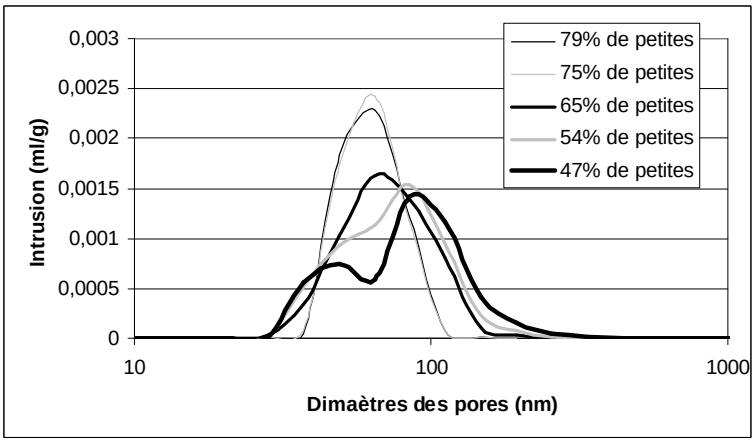


Figure C.50 : Courbe d'intrusion du mercure dans les couches épaisses préparées à partir de mélanges de poudres

L'évolution ainsi observée de la porosité de couches épaisses en fonction du pourcentage de petites particules ne suit pas la courbe théorique des empilements de poudres présentée dans la Figure C.48 qui montre une porosité décroissante lorsque le pourcentage de petites particules diminue de 100% à 25%. Cette différence entre la porosité dans une pastille pressée sous une pression isostatique et la porosité de nos couches épaisses sérigraphiée peut s'expliquer dans un premier temps par le fait que nos mélanges ne soient pas entièrement binaires mais présentent de larges distributions granulométriques. De plus, l'arrangement des particules au cours d'un pressage isostatique et au cours d'un dépôt par sérigraphie peut être différent en raison de la présence du liant organique dans l'encre et du passage de l'encre à travers un écran, ce qui peut provoquer une ségrégation entre les petites et les grosses particules.

Dans le cas d'une mise en forme des poudres par sérigraphie, il est donc préférable d'augmenter la population de petites particules afin de diminuer la porosité des couches épaisses.

C.2.3.3 Propriétés électriques

Afin de relier la porosité des couches épaisses à leurs propriétés électriques, nous avons réalisé des mesures de conductances sous air et sous CO à 500°C. L'ensemble des résultats est présenté dans la Figure C.51.

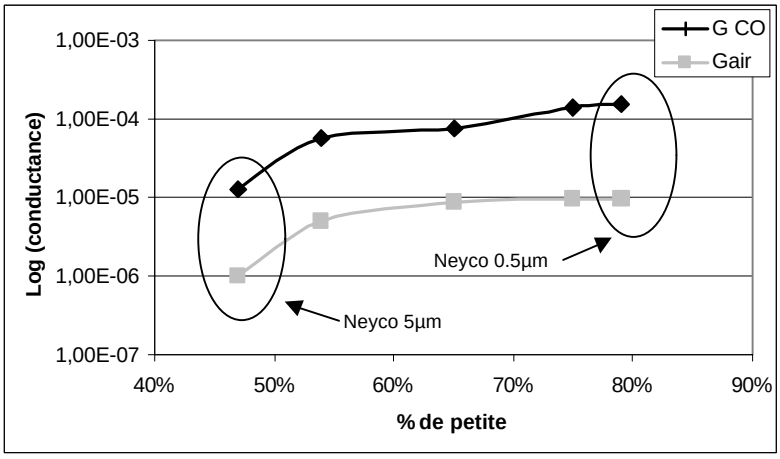


Figure C.51 Conductance électriques sous air et sous CO (300ppm) mesurées à 500°C en fonction du pourcentage volumique de petites particules

Les conductances sous air et CO augmentent avec le pourcentage de petites particules présentes dans la couche jusqu'à environ 70%, puis se stabilisent aux environs de 1.10^{-6} Ù$^{-1}$sous air et 2.10^{-4} Ù$^{-1}$ sous CO.

Ces résultats corroborent bien l'évolution de la porosité des couches mesurées précédemment, ce qui permet de conclure qu'il est intéressant de travailler avec des poudres de faibles granulométrie.

Ces résultats confirment également celui obtenu lors de l'étude pour la sélection des poudres (cf. C.2.1.3) qui avait montré que la poudre Neyco 0.5µm (correspondant au mélange de 79% de petites particules) donnent de meilleurs résultats que la poudre Neyco 5µm (correspondant au mélange de 47% de petites particules).

C.2.3.4 Conclusion

Le mélange réalisé à partir des poudres Neyco 0.5µm et 5µm ne nous a pas permis d'améliorer les performances par rapport à la poudre Neyco 0.5µm seule. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces poudres initiales ne sont pas bimodales mais présentent une distribution granulométrique assez large. De plus, pour la sérigraphie, nous avons intérêt à minimiser la taille des grains pour éviter les problèmes lors des impressions à travers l'écran. Pour la suite de l'étude, nous avons donc gardé la poudre Prolabo seule qui avait été sélectionnée (cf. C2.1.4) et présente des caractéristiques voisines de la poudre Neyco 0.5µm et nous avons cherché à optimiser les paramètres d'impression et le traitement thermique.

C.3 Etude des paramètres d'impression et de traitement thermique

C.3.1 Etude des conditions d'impression et du séchage

Après avoir étudié le rôle de chacun des composants de l'encre, le deuxième travail de mise en place de la sérigraphie au sein du laboratoire MICC a consisté à évaluer l'influence des paramètres d'impression d'un dépôt sur la qualité et les performances électriques de la couche sensible finale.

La Figure C.52 donne un schéma explicatif du processus de dépôt d'une encre par sérigraphie. La raclette dans son mouvement entraîne l'encre en exerçant une pression, ce qui force l'encre à traverser l'écran. Ainsi l'encre rentre en contact avec le substrat et mouille celui-ci. Après le passage de la raclette, la toile se retire et l'encre contenue dans les mailles de l'écran reste collée au substrat. La première couche humide est ainsi réalisée. Il est possible d'effectuer plusieurs dépôts successifs après séchage de la couche inférieure.
Au cours de ce processus, il est possible de régler les paramètres de la raclette (hauteur, et vitesse de déplacement), les paramètres de l'écran (hauteur) (Figure C.52) et ceux du séchage (rampe de montée et temps de palier).

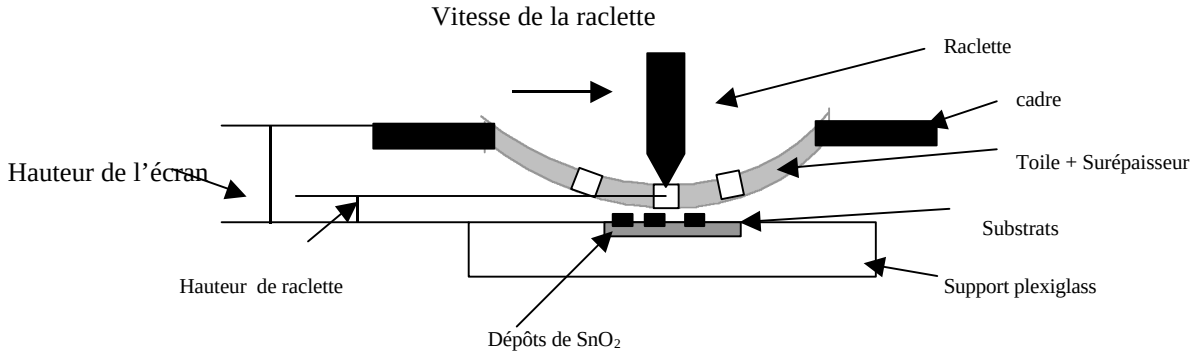


Figure C.52 : Principe de dépôt par sérigraphie

Les choix des paramètres de la raclette et de l'écran se font en fonction des propriétés rhéologiques de l'encre. L'étude se fera donc sur une composition d'encre définie (encre à 35% de liant temporaire).

La qualité des dépôts et leurs caractéristiques physiques ont été déterminées par des observations au microscope optique et par des mesures de rugosité. Les propriétés électriques ont été mesurées sous air et sous gaz à 500°C sur le banc "matériau" (cf. B.3.1).

C.3.1.1 Réglage de la raclette

Les raclettes utilisées en sérigraphie se présentent sous plusieurs formes comme par exemple les raclettes à section carrée, à lame en chanfrein ou à lame à section carrée. Les matériaux qui composent ces raclettes sont souvent en polyuréthane de dureté allant de 50 à 80 shore A [réf 105].
Notre appareil est équipé d'une raclette à section carrée. En ce qui concerne la dureté du polyuréthane, nous avons choisi 70 shore A ce qui est couramment utilisé pour des applications similaires telles que les dépôts d'encres conductrices.

C.3.1.1.1 Hauteur de raclette

La hauteur de la raclette est un paramètre de réglage qui influence dans un premier temps la mise en contact de l'écran avec le substrat, et dans un second temps sur la pression exercée sur l'encre.
Pour cette étude, quatre réglages de hauteur de raclette ont été réalisés. La plus grande hauteur de raclette (11.4, unité arbitraire de la machine) permet juste de réaliser un contact entre l'écran et le substrat et d'obtenir une impression d'un dépôt complet. La plus faible hauteur de raclette (13, unité arbitraire de la machine) correspond à la plus forte pression possible de la raclette sur le substrat avant que celle-ci ne puisse plus avancer.

D'après la série d'observations au microscope (Figure C.53) et les mesures de rugosité réalisées sur les quatre échantillons, il n'est apparu aucune différence du point de vue de la qualité, de la densité de fissures et de l'épaisseur de couches avant et après recuit.
En ce qui concerne les valeurs de conductances électriques celle-ci sont identiques pour les quatre échantillons (Figure C.54).

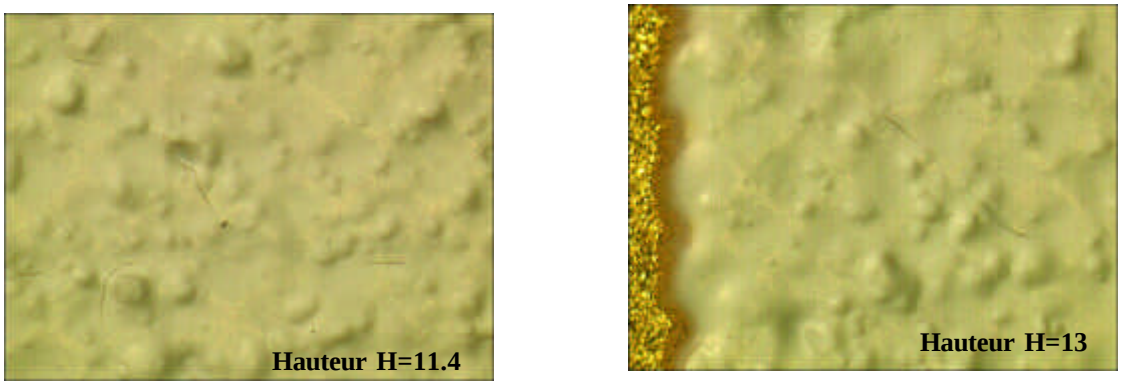


Figure C.53 : Observations microscopiques des états de surface des couches épaisses en fonction de la hauteur de raclette

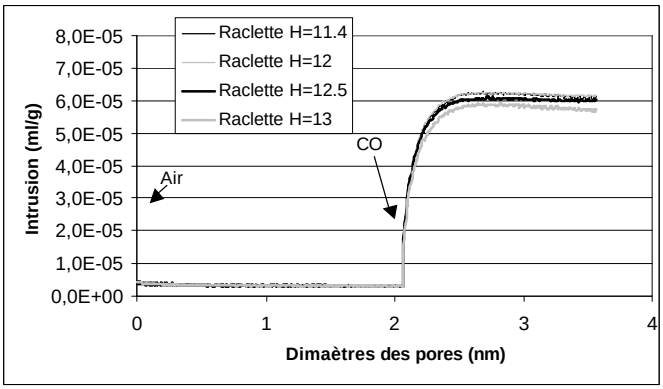


Figure C.54 : Conductances des couches à 500°C sous air et CO en fonction de la hauteur de raclette

Nous pouvons donc en conclure que le réglage de la raclette n'influence en aucun cas la qualité de motifs réalisés et les valeurs de conductance des éléments sensibles.

Ce résultat est très intéressant pour la second partie de l'étude qui consiste à réaliser des dépôts sur substrats fragiles tels que les membranes de silicium équipées de micro-hotplates. Cette indépendance de la hauteur de raclette sur les caractéristiques finales des couches nous permettra d'ajuster la raclette en fonction de la fragilité des membranes afin de ne pas les endommager.

C.3.1.1.2 Vitesse de raclette

Le choix de la vitesse de la raclette est fortement dépendant de la viscosité de l'encre. Dans les débuts du développement de la sérigraphie au niveau industriel, elle était souvent réglée à 10 cm/s, mais avec l'amélioration des rhéologies des encres on peut aller jusqu'à 25 ou 30cm/s[réf 105].
Nous allons tester 5 vitesses d'avancement de la raclette (d'environ 2 à 20 cm/s) avec une encre à 25% de liant organique et une hauteur de raclette H=12.
D'après les photos au microscope (Figure C.55) et les mesures de conductances électriques sous air et sous CO (Figure C.56), nous en concluons que la qualité des dépôts et leurs performances électriques ne dépendent pas de la vitesse de la raclette. Nous aurions pû penser qu'en raison des propriétés thixotropes de l'encre, la vitesse de la raclette aurait pû influencer la viscosité de l'encre et ainsi modifier l'état de surface ou l'épaisseur du dépôt, ce qui n'est le cas.

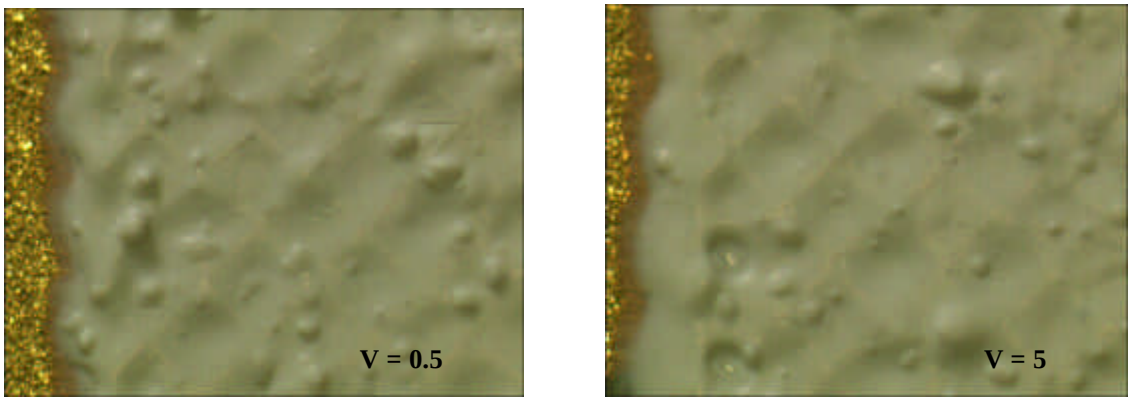


Figure C.55 : Observations microscopiques des états de surface des couches épaisses en fonction de la vitesse de raclette

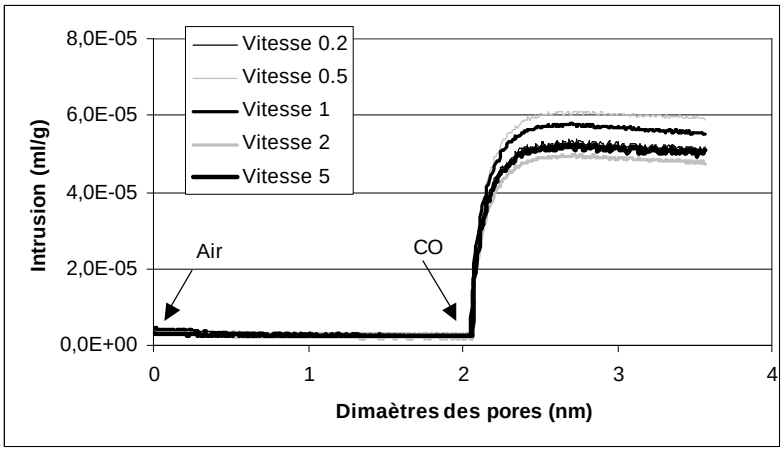


Figure C.56 : Conductances des cinq couches à 500°C sous air et CO en fonction de la vitesse de la raclette

Conclusion sur les réglages de la raclette

Les faibles dépendances des réglages de la raclette sur les propriétés morphologiques et électriques des couches déposées peuvent provenir de la forte viscosité de nos encres par rapport aux encres commerciales (500mPas pour l'encre à 35% de liant et 150mPas pour l'encres d'argent pour une vitesse de rotation du mobile de 2.75 cm/min). Cette forte viscosité entraîne une chute des effets de la pression de la raclette sur l'encre, et ceci tempère les influences de la raclette sur les caractéristiques du motif après dépôt.

C.3.1.2 Réglage de l'écran

Les écrans que nous avons utilisés pour la réalisation des éléments sensibles sont en inox avec une tension standard de 30N/mm. En ce qui concerne le choix du maillage (meshs) de la toile et de la surépaisseur de l'émulsion, nous avons travaillé dans un premier temps avec un écran de 180 mesh (nombre de fils par pouce) pour éviter des obturations de mailles avec les

particules de SnO_2 et avec une surépaisseur de 20µm couramment utilisée dans ce type d'application.

Pour l'étude de la compatibilité entre les technologies microélectroniques et la sérigraphie, nous avons travaillé avec un écran de 280 mesh pour augmenter la définition des micro-motifs et une surépaisseur de l'émulsion de 5µm pour diminuer l'épaisseur des couches déposées.

Le paramètre de réglage que nous avons étudié est la hauteur de cadre de l'écran par rapport au substrat (Figure C.52). Nous avons testé trois hauteurs de cadre allant du contact entre le cadre et le substrat, jusqu'à 0.5mm qui nous est apparu être la limite d'élasticité que la toile pouvait supporter.
Comme pour les deux études précédentes, une série de photos au microscope optique et des mesures électriques sous air et sous CO à 500°C ont été réalisées. Nous avons également effectué des mesures d'épaisseur de couches à l'aide d'un rugosimètre .

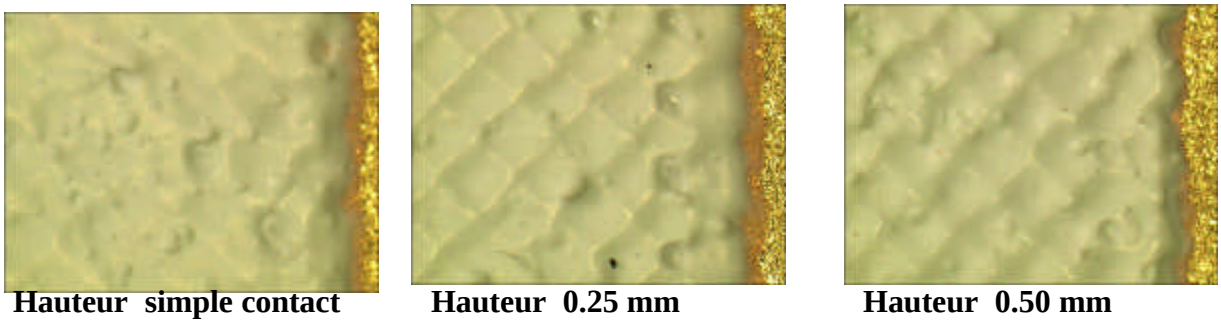


Figure C.57 : Observations microscopiques des états de surface des couches épaisses en fonction de la hauteur de l'écran

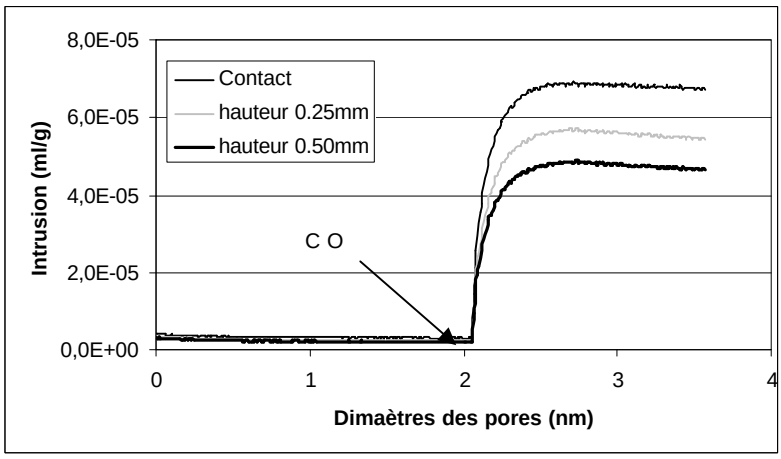


Figure C.58 : Conductances des couches à 500°C sous air et CO en fonction de hauteur de l'écran

	Encre 35% de liant organique		
Hauteur d'écran (mm)	0	0.25	0.5
Epaisseur (µm)	36	30	26

Tableau C.17 :Epaisseurs des couches en fonction de la hauteur d'écran.

D'après les clichés reportés sur la Figure C.57, on constate une évolution de l'état de surface des dépôts en fonction de la hauteur du cadre. Plus la distance entre le cadre et le substrat est importante, plus on voit apparaître les motifs de la toile. De plus, à partir des mesures d'épaisseur, nous constatons une diminution de l'épaisseur des couches déposées lorsque la hauteur est augmentée (Tableau C.17). Cette augmentation d'épaisseur et la disparition de l'empreinte de l'écran peuvent s'expliquer par le phénomène de retrait de l'écran. Dans le cas d'un contact entre le cadre et le substrat, toute l'encre contenue dans les mailles de l'écran se dépose sur le substrat, alors que dans le cas d'une importante hauteur entre l'écran et substrat, la toile se détache rapidement du substrat une fois la raclette passée et donc toute l'encre présente dans les mailles ne se dépose pas.
Ces résultats ont été confirmés par les mesures électriques (Figure C.58) qui montrent une diminution des conductances avec l'augmentation de la hauteur du cadre et donc la diminution de l'épaisseur des couches.

Cette corrélation entre la hauteur de l'écran et l'épaisseur de la couche déposée est valable dans la limite d'élasticité de la toile inox qui compose l'écran. Si l'on augmente encore la hauteur de l'écran, le retrait de la toile est tellement rapide après le passage de la raclette que le motif déposé n'est pas complet.

Cette évolution de l'épaisseur en fonction de la hauteur d'écran sera utilisée pour maîtriser et contrôler l'épaisseur de l'élément sensible sur les supports silicium.

C.3.1.3 Procédure de séchage

Le séchage de la couche commence dès la mise à l'air de l'encre, mais ce phénomène est très lent. Le séchage d'une couche est réalisé entre deux dépôts et avant le traitement thermique. Bien souvent pour accélérer l'élimination d'une partie du liant organique, le séchage s'effectue dans une étuve préalablement chauffée aux alentours de 100°C ou 150°C. Au cours de cette étape, on a pu estimer à l'aide de pesées avant et après séchage des couches qu'environ 90% du liant est éliminé.
Une élimination rapide du liant organique contenu dans la couche peut entraîner des modifications aux niveaux des propriétés morphologiques et électriques des couches. Pour estimer l'influence de la procédure de séchage sur les caractéristiques finales des couches, trois procédures de séchage ont été testées. La première procédure appelée "séchage doux" consiste à laisser la couche humide à température ambiante pendant une nuit. La seconde procédure appelée "séchage progressif" consiste à introduire la couche dans une étuve froide

et à monter progressivement la température jusqu'à 100°C avec une rampe de 10°C/min, puis à la laisser pendant 10min. La dernière procédure appelée "séchage rapide" est une procédure couramment utilisée dans l'industrie [réf 105] ; elle consiste à introduire la couche humide directement dans une étuve chauffée à 100°C et à la laisser pendant 10min.

Cette influence de la procédure de séchage sur les caractéristiques finales des couches a été étudiée en fonction de la composition de l'encre et du nombre de dépôts réalisés successivement. La qualité des états de surfaces a été observée au microscope optique sur les couches séchées et les couches recuites, puis les propriétés électriques ont été mesurées sous air à 500°C.

Au cours de l'étude sur la composition de l'encre (Partie C.2.2.1), nous avons déjà constaté que pour l'encre à 40% de liant organique, l'empilement de couches successives avec un séchage rapide à 100°C pendant 10 min entraine une dégradation de l'état de surface de la couche finale.

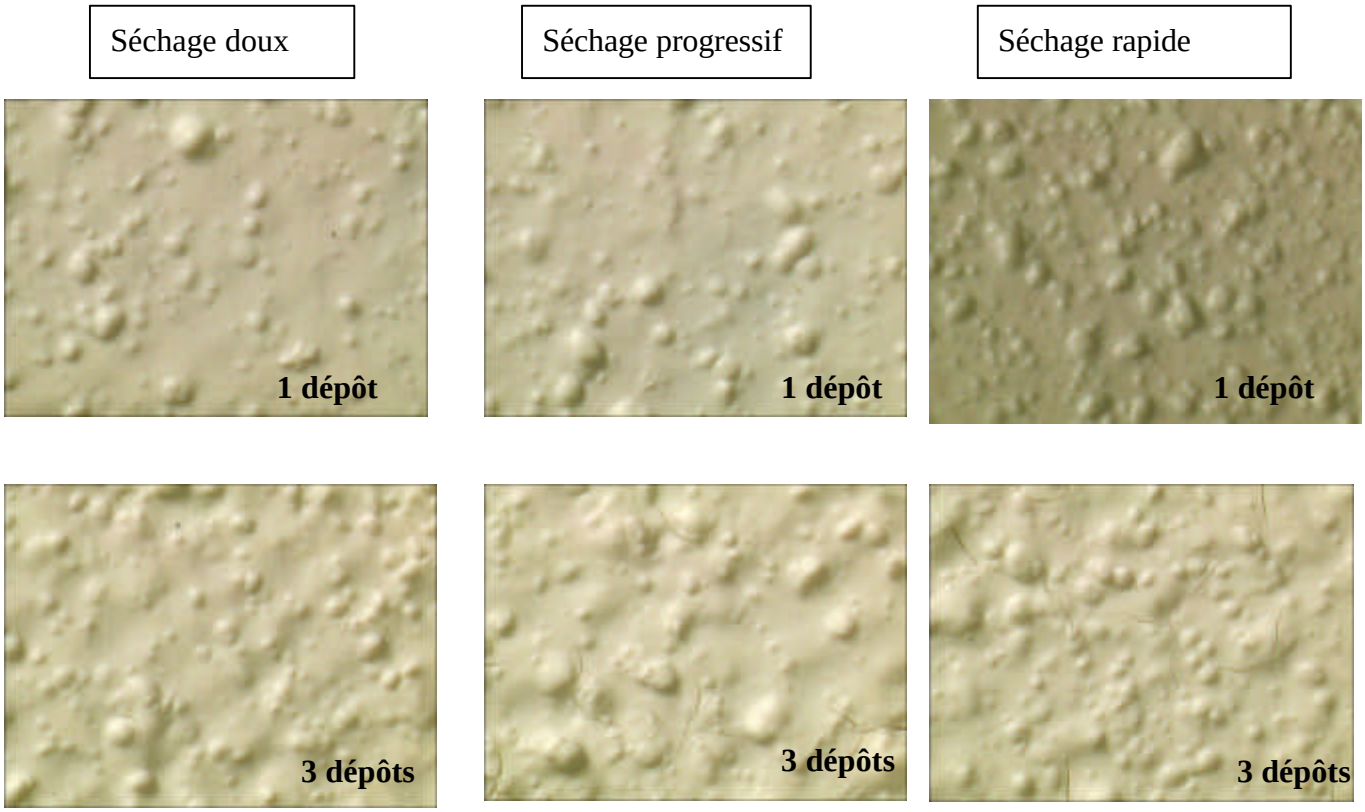


Figure C.59 : Observations microscopiques des états de surface des couches épaisses composées de l'encre à 40% de liant organique, après recuit à 700°C pendant 12 heures, en fonction de la procédure de séchage et du nombre de dépôts.

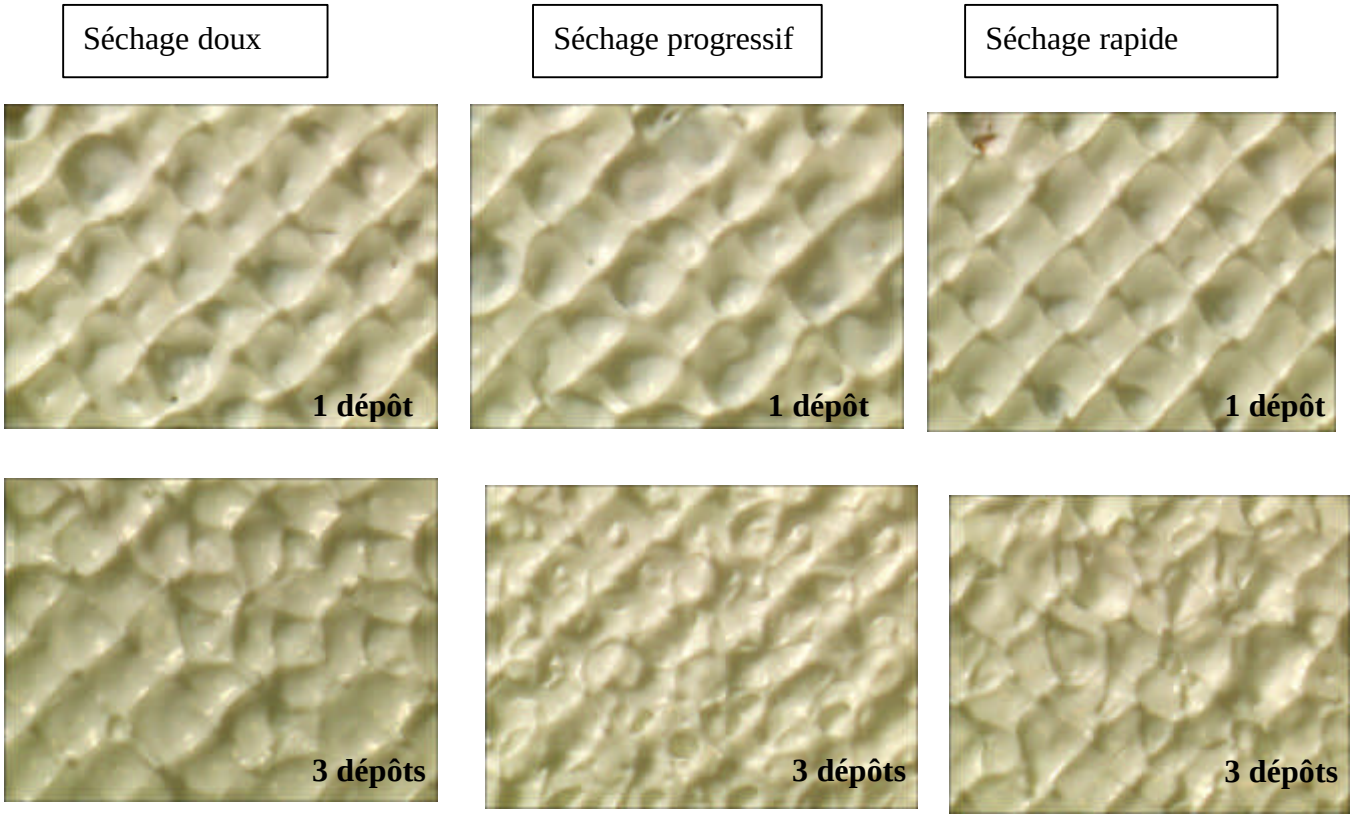
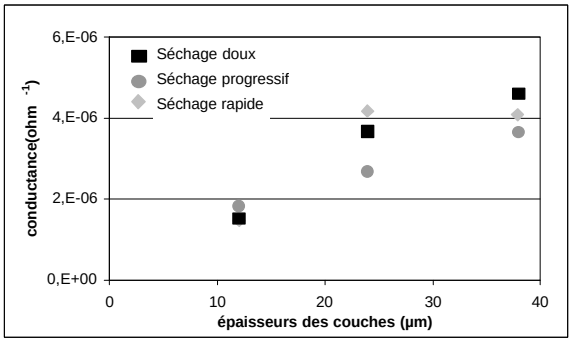


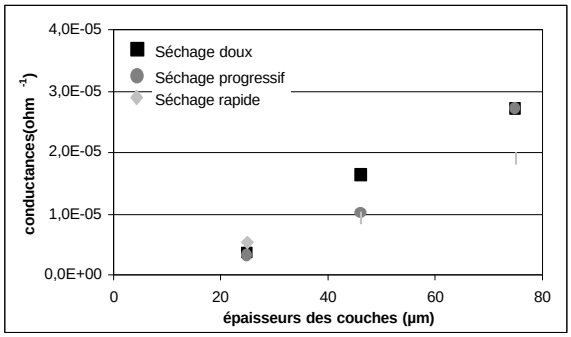
Figure C.60 : Observations microscopiques des états de surface des couches épaisses composées de l'encre à 20% de liant organique, après recuit à 700°C pendant 12 heures, en fonction de la procédure de séchage et du nombre de dépôts.

En ce qui concerne les dépôts réalisés à partir des encres à 35%, 25%, 20% de liant organique (Figure C.60pour l'encre à 20%) aucune ou très peu de fissures se forment à la surface des couches.
Pour les dépôts réalisés avec l'encre à 40% de liant organique, la procédure de séchage influence la qualité des états de surface des couches finales. Des fissures apparaissent pour les couches composées de trois dépôts et séchées à l'étuve soit progressivement soit rapidement, avec une augmentation de la densité de fissures entre le séchage progressif et le séchage rapide (Figure C.59).

Après avoir évalué les qualités des couches après recuit, nous avons caractérisé leurs propriétés électriques sous air à 500°C. Les valeurs de conductances électriques des couches à 40% et 20% de liant organique sont reportées respectivement dans les Figure C.61 a et b



a : encre 40% de liant



b : encre 20% de liant

Figure C.61 :Evolution des conductances électriques sous air à 500°C en fonction de l'épaisseur des couches et de la procédure de séchage pour les encres à 40% et 20% de liant organique.

Les influences de la composition de l'encre et de l'épaisseur des couches sur les valeurs de conductances ont déjà été discutées dans la partie C.2.2.3. En ce qui concerne l'influence de la procédure de séchage sur les propriétés électriques, les valeurs de conductances sous air sont relativement proches pour les trois procédures de séchage, surtout pour les couches les plus fines. Nous pouvons en conclure que quelle que soit la composition de l'encre ou l'épaisseur de la couche, les propriétés électriques des éléments sensibles ne dépendent pas de la procédure de séchage.
Néanmoins, l'apparition de fissures pour l'encre à 40% de liant organique après séchage progressif et rapide peut être néfaste pour la tenue mécanique des couches sur le substrat. Cependant, nous avons décidé pour la suite de l'étude, d'effectuer des séchage rapides entre deux dépôts pour les éléments sensibles composés de plusieurs couches déposées sur substrat d'alumine pour des raisons de gain de temps. En effet, dans ce cas, on ne rencontre pas de problème de tenue mécanique de la couche. A l'opposé, nous avons effectué un séchage doux pour les éléments sensibles composés d'une seule couche sur micro-hotplate.

C.3.2 Traitement thermique

Le traitement thermique est la dernière étape incontournable dans la fabrication d'un capteur sérigraphié après l'impression et le séchage. Ce traitement a pour but d'éliminer tout le résidu de liant organique et permet par ailleurs de fritter l'oxyde métallique afin de créer une bonne cohésion au sein de la couche. Au cours de cette étape, le matériau sensible va donc subir des évolutions morphologiques (taille de pores et surface spécifique) qui par la suite entraîneront des modifications sur les propriétés électriques (conductances et sensibilités). C'est là un point important pour les performances du capteur et il nous est apparu intéressant d'y consacrer une étude systématique.

La gamme de température étudiée est comprise entre 500°C et 1000°C. Le choix de ces températures est basé sur les considérations suivantes : 500°C est la température d'utilisation des capteurs, ce qui signifie que les propriétés morphologiques et électriques du matériau obtenues à une température inférieure ne seraient pas représentatives de celles exploitées au cours de l'utilisation du capteur, et 1000°C est la température de recuit maximale des encres commerciales utilisées pour les dépôts des pistes d'or et celui de la couche protectrice de l'élément chauffant.
Les temps de traitement choisis sont de 1, 12 et 24 heures : 1 heure est le temps nécessaire pour assurer une bonne homogénéité de la température dans la chambre du four et 24 heures semblent être le temps maximum toléré pour un recuit dans un procédé industriel.

Afin de comprendre les différences de comportements électriques en fonction des paramètres de recuit et de l'élimination du liant présent dans la composition de l'encre, cette étude a été réalisée sur les quatre compositions d'encre (Tableau C.8).

Pour évaluer l'influence des paramètres de recuit sur la microstructure de la couche et sur les propriétés morphologiques et électriques, nous avons utilisé plusieurs types de caractérisations.
La première caractérisation consiste à s'assurer que le liant organique se décompose bien dans la gamme de température choisie. Pour cela, nous avons procédé à des tests de thermodésorption sur la poudre SnO_2 initiale et sur des dépôts avant et après recuit.
Ensuite, pour quantifier le frittage du matériau SnO_2 en fonction des paramètres de recuit, nous avons mesuré les évolutions morphologiques des couches par méthode BET, par porosimètre à mercure et par diffraction des rayons X.
En ce qui concerne les mesures de conductance, de sensibilité et de stabilité électrique qui nécessitent la présence d'électrodes métalliques, nous avons réalisé deux types d'expériences.
La première série consiste à évaluer l'influence du temps et de la température en suivant directement les conductances sur le matériau possédant des électrodes. Ces tests ont été réalisés sur un banc de mesures "matériau" (cf. B.3.1.2).
La deuxième série de mesures consiste à réaliser les traitements thermiques sur des échantillons sans électrodes métalliques, les mesures électriques se faisant ultérieurement après le dépôt des électrodes, ces dépôts se faisant par pulvérisation cathodique à température ambiante. Ces tests on été réalisés sur un banc de mesure "capteur" (cf. B.3.1.3).

Les séries de mesures électriques ont été réalisées sous atmosphère sèche afin d'éviter les interférences provenant des groupements hydroxyles.

C.3.2.1 Etude de l'évolution des couches pendant leur recuit

C.3.2.1.1 Décomposition du liant organique

Pour évaluer le degré de décomposition du liant organique contenu dans l'encre, nous avons choisi d'analyser les gaz issus de cette décomposition par spectrométrie de masse, et cela en programmation de température (analyse par thermodésorption).

Cette technique permet de déterminer à la fois la nature des gaz émis et leur température de désorption.
Les premiers essais ont été réalisés sur la poudre initiale SnO_2 et sur le liant organique. Ces résultats serviront de référence pour l'interprétation des mesures sur des dépôts sérigraphiés, séchés et recuits à différentes températures.
Les thermogrammes obtenus à partir de la poudre sont caractérisés par un important départ de H_2O aux environs de 350°C, par une désorption constante de CO tout au long de la montée en température et d'un très léger départ de CO_2 à 400°C (Figure C.62).
La décomposition du liant organique est caractérisée par un premier départ de H_2O et CO aux alentours de 100°C puis un second départ vers 350°C pour les deux gaz précédents ainsi que pour CO_2. On observe également une désorption de CO_2 et CO vers les plus hautes températures (700°C et 800°C) (Figure C.63).
Pour le dépôt sérigraphié de SnO_2 après séchage, on note un important départ de CO et H_2O à 400°C, puis un second pic important de CO et CO_2 à 750°C (Figure C.64). Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec le liant seul ce qui indique que l'on observe essentiellement la décomposition du liant.

Les thermogrammes obtenus sur les dépôts de SnO_2 après recuits à 500°C (Figure C.65) et à 700°C (Figure C.66) apparaissent sensiblement identiques à ceux de la poudre initiale, ce qui signifie qu'il ne reste plus de résidu de liant organique au sein de la couche. La disparition du pic à 750°C observé pour le liant pour des couches recuites à 500°C peut s'interpréter par un effet cinétique. En effet, le traitement à 500°C pendant 12h permet l'élimination totale du solvant avec émission de CO et CO_2, phénomène qui commence effectivement à 500°C comme le montre la Figure C.64.

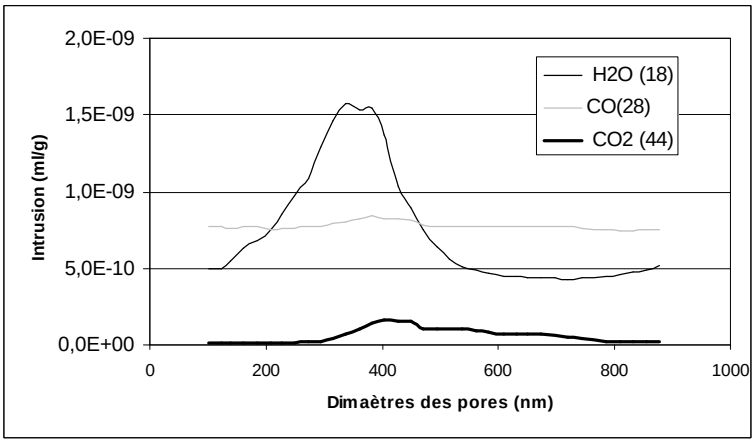


Figure C.62 : Suivi de la désorption des gaz sur la poudre SnO_2 initiale (Prolabo)

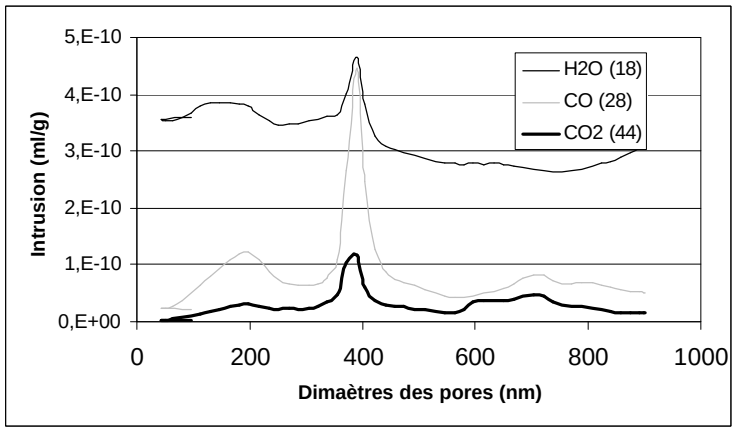


Figure C.63 : Suivi de la décomposition du liant organique

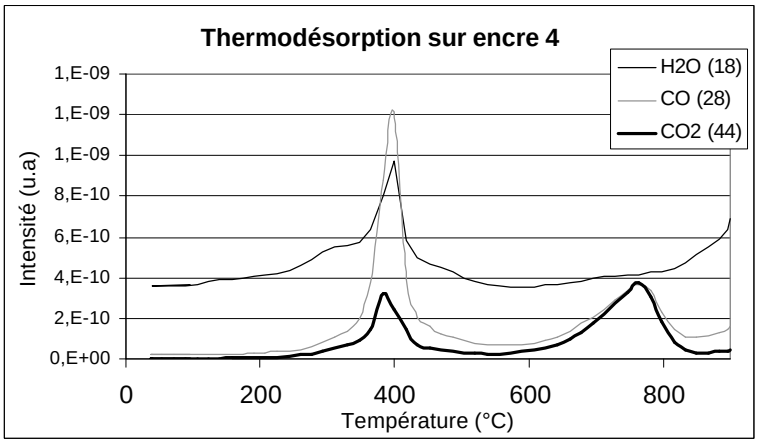


Figure C.64 : Suivi de la désorption des gaz sur un dépôts séché à 100°C .

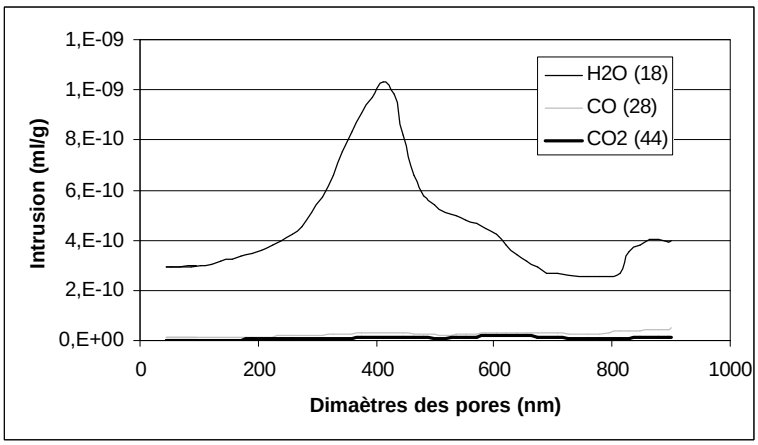


Figure C.65 : Suivi de la désorption des gaz sur un dépôt recuit à 500°C pendant 12h

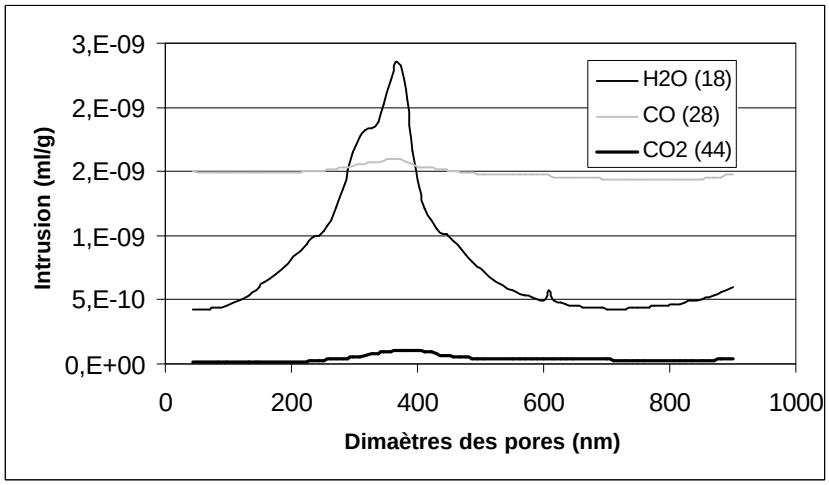


Figure C.66 : Suivi de la désorption des gaz sur un dépôt recuit à 700°C pendant 12h.

Ces résultats confirment que le choix de la gamme de température à savoir entre 500°C et 1000°C répond bien au premier objectif du recuit des couches épaisses qui est l'élimination totale du liant organique. Dans le cas de traitements à des températures égales à 500°C, un temps de palier important est nécessaire.

C.3.2.1.2 Evolution de la microstructure des couches

Pour quantifier l'évolution du frittage du matériau SnO_2 en fonction des paramètres du traitement thermique (température et temps de recuit), nous avons procédé à trois types de caractérisations :

- mesure de la surface spécifique par méthode BET,
- mesure du volume et de la taille de pores par porosimètrie à mercure,
- mesures de la taille des cristallites par rayons X.

Les résultats sont reportés dans le Tableau C.18 pour l'influence de la température de recuit pendant un temps de palier de 12heures et dans le Tableau C.19 pour l'influence du temps de recuit à une température de palier de 700°C.

	Mesures BET	Mesures au porosimètre à mercure			RX
Temps de palier 12h	Surface spécifique (m2/g)	Diamètre moyen des petits pores (nm)	Volume moyen des petits pores (ml)	Surface moyenne des petits pores (m2/g)	Taille des cristallites (nm)
Poudre non recuite	8,6	79,2			67
couche recuite à 500°C	8,1	80,6	0,176	8,7	72
couche recuite à 600°C	7,3	89,2	0,181	8,0	
couche recuite à 700°C	6,3	95,3	0,177	7,4	83
couche recuite à 800°C	5,52	108,9	0,176	6,5	88

Tableau C.18: Evolution de la texture des couches en fonction de la température de recuit pour un temps de palier de 12h, pour une encre à 35% de liant organique.

	Mesures BET	Mesures au porosimètre à mercure		
Température de palier 700°C	Surface spécifique	Taille moyenne des pores	Volume moyen des petits pores (ml)	Surface moyenne des petits pores (m2/g)
Couche recuit pendant 1 h	7,2	89,9	0,180	7,9
Couche recuit pendant 12 h	6,3	95,3	0,177	7,4
Couche recuit pendant 24 h	5,9	95,5	0,180	7,5

Tableau C.19: évolution de la texture des couches en fonction du temps de palier à une température de palier 700°C et pour une encre à 35% de liant organique.

Les surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET au Krypton sur les couches sérigraphiées diminuent avec l'augmentation de la température et de la durée du recuit. Elle décroît de 8.1m^2/g à 5.5m^2/g lorsque la température passe de 500°C et 800°C soit une diminution de 30 % environ. De la même façon elle décroît de 7.2 m^2/g à 5.9 m^2/g pour un temps de recuit variant de 1 à 24 heures soit une diminution d'environ 20%.

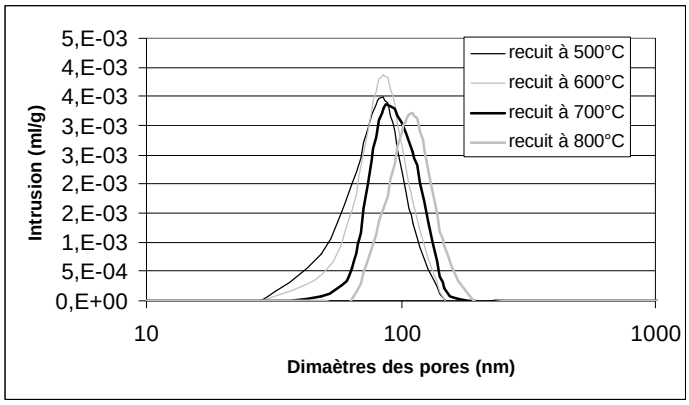


Figure C.67 :Courbe d'intrusion du mercure dans la couches en fonction de la température de recuit.

En ce qui concerne les pores, nous avons noté une évolution monotone croissante de la courbe vers les grands diamètres avec la température (Figure C.67) et le temps de recuit. A partir des résultats obtenus à savoir le diamètre et le volume des pores et dans l'hypothèse de pores cylindriques, il est possible de calculer la surface spécifique des pores par la formule

$S = \frac{4\,Volume\ de\ pore}{Diamètre\ de\ pore}$ (valeurs reportées dans les tableaux C.17 et C.18).

On peut alors observer que les surfaces spécifiques calculées à partir des mesures de porosité sont légèrement supérieures à celles obtenues par la méthode BET mais évoluent sensiblement de la même façon en fonction des paramètres de recuit.

Si l'on s'en tient au fait qu'au cours du recuit la surface spécifique du matériau diminue et la taille des cristallites augmente, ceci traduit bien un phénomène de grossissement des grains. Cependant, le fait que la taille des pores au sein de la couche augmente, signifie que la température de traitement thermique n'est pas suffisante pour la densification du matériau.
Nous allons maintenant regarder si ces modifications de texture ont une incidence significative sur les propriétés électriques du matériau SnO_2.

C.3.2.1.3 Evolution de la conductance électrique pendant le traitement thermique

Afin de relier les propriétés électriques du matériau SnO_2 aux conditions de recuit de l'échantillon, nous avons réalisé des mesures de conductance électrique sur les couches épaisses pendant toute la durée du recuit et après le recuit à la température d'utilisation des capteurs, c'est à dire à 500°C. Pour ces mesures de conductances électriques pendant le recuit, les conditions opératoires sont celles évoquées dans la partie B.3.1.3, qui consistent à mesurer les conductances électriques sur un échantillon muni de son propre élément chauffant avec des vitesses de montée en température de 10°C/min, le tout sous atmosphère sèche. En raison de la valeur des résistances en platine de l'élément chauffant qui sont calibrées pour une gamme de température d'utilisation entre 500°C et 700°C, nous n'avons pas pu réaliser des recuits au delà de 700°C.

a) Résultats obtenus pendant la montée en température

L'évolution des conductances électriques des couches humides au cours de la rampe de montée en température est représentée dans la Figure C.68.

De façon générale, les courbes de conductance pour les couches possédant du liant organique sont composées d'un pic compris entre 110°C et 340°C avec un maximum au voisinage de 300°C et d'une augmentation relativement rapide à partir de 450°C (Figure C.68). Par opposition à ces résultats, la courbe de conductance pour une couche déjà recuite à 700°C (ne contenant plus de liant organique) ne présente qu'un très léger pic aux alentours de 200°C. Pour les plus hautes températures, l'allure de la courbe est identique à celle observée sur les échantillons non recuits (Figure C.69).

On en conclut que la présence du maximum de conductivité observé vers 360°C lors du premier recuit est lié à l'élimination du solvant organique. En effet, celle-ci s'accompagne d'une émission de CO (Figure C.64) dans ce domaine de température et le pic observé peut donc correspondre à la réponse du capteur à ce gaz produit par la décomposition du liant organique.

On notera également que pour les hautes températures au delà de 500°C, les valeurs de conductances des différentes couches avec le liant sont d'autant plus élevées que le pourcentage en liant présent dans l'encre est faible conformément aux résultats obtenus sur l'étude de la composition des encres (Partie C.2).

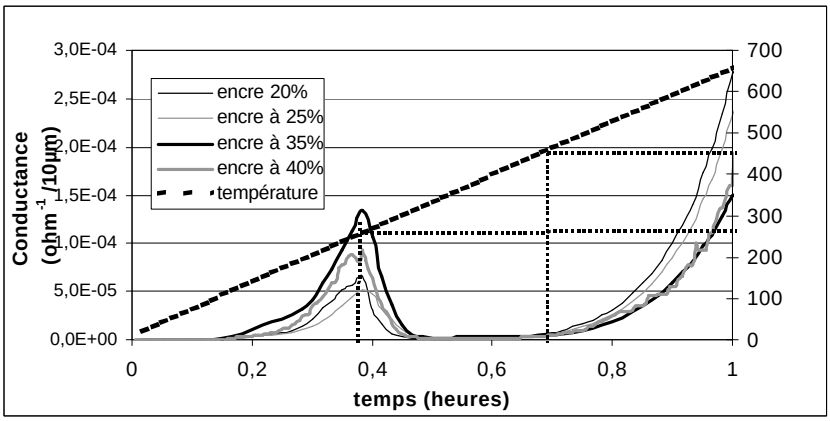


Figure C.68 Evolution de la conductance des quatre couches au cours de la montée en température

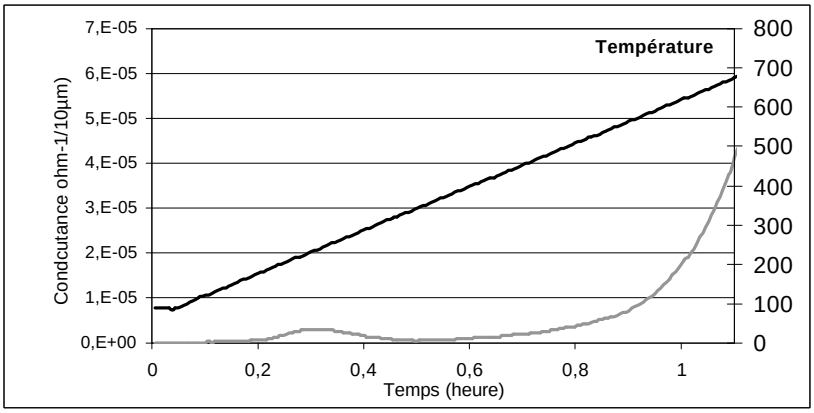


Figure C.69 Evolution des conductances d'une couche pré-recuite à 700°C (donc sans liant organique) au cours de la montée en température.

b) Résultats obtenus sur le palier de température

Les évolutions des conductances mesurées lors des recuits à 500°C et 700°C sont respectivement reportées sur la Figure C.70 et la Figure C.71.

Pour le recuit à 500°C, on constate que la conductance évolue de façon monotone croissante même après 400 heures de traitement thermique et ceci indépendamment de la composition des encres. Ces dérives de conductances électriques sont d'environ $3\ 10^{-8}\ \Omega^{-1}$/h.

En ce qui concerne le traitement thermique à 700°C, les couches sont relativement stables après quelques heures de recuit. Les dérives de conductances sont de l'ordre de 10 à $5\ 10^{-9}\ \Omega^{-1}$/h. ce qui est bien conforme aux faibles évolutions de la texture des couches mesurées précédemment en fonction du temps de recuit.

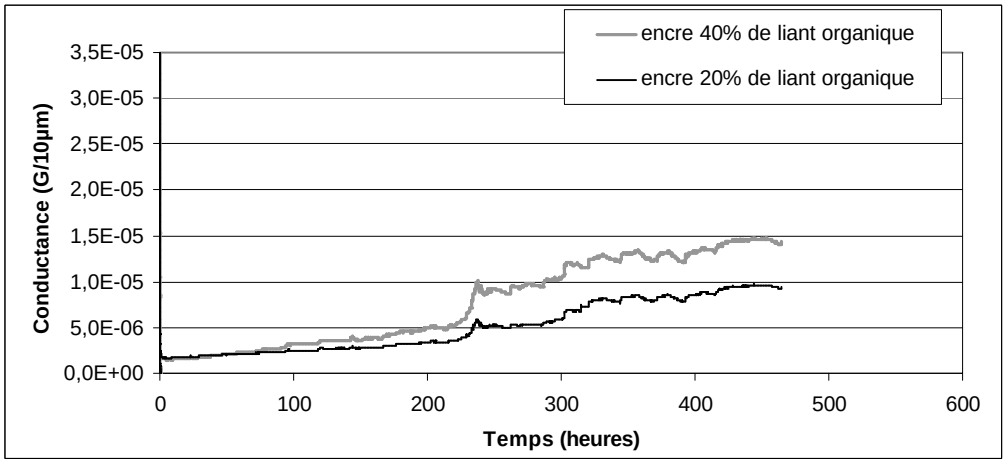


Figure C.70 : Evolution des conductances pour les deux couches à 40% et 20% de liant organique au cours du recuit à 500°C pendant 470 heures

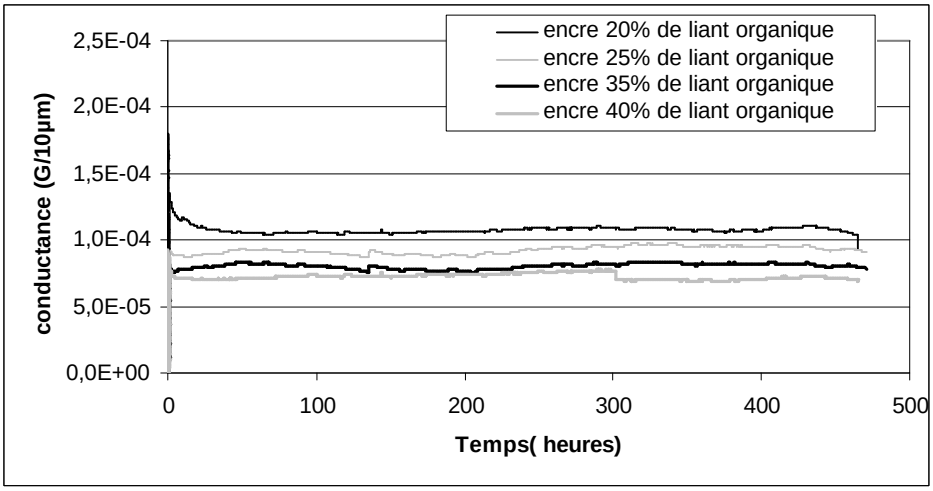


Figure C.71 : Evolution des conductances pour les quatre couches au cours du recuit à 700°C pendant 470 heures

Ces tests indiquent également qu'un traitement thermique à 700°C pendant 12 heures permet une bonne élimination du liant organique et une bonne stabilisation de la texture du matériau. Toutefois, nous allons vérifier ce résultat par des tests de stabilité des conductances électriques des couches en cours de fonctionnement des capteurs, c'est-à-dire à 500°C.

C.3.2.2 Influence du recuit sur les performances de la couche sensible en fonctionnement

Après avoir évalué les évolutions morphologique et électrique des couches au cours du recuit dans la partie précédente, nous allons maintenant mesurer les conductances électriques des couches épaisses dans les conditions d'utilisation d'un capteur, afin d'estimer l'influence de la température et du temps de palier sur les performances des capteurs et plus particulièrement la stabilité des conductances électriques et la réponse au gaz.
Pour les mesures de conductances électriques après recuit, les conditions opératoires sont celle évoquées dans la partie B. 3.1.2 et qui consistent à réaliser le traitement thermique dans un four sur des matériaux non munis d'élément chauffant. Les conductances électriques sont alors mesurées a posteriori dans la cellule de mesure sur "matériau". Ces conditions de recuit dans le four nous ont permis de réaliser des traitements thermiques jusqu'à 1000°C
La configuration des capteurs testés sera de deux dépôts successifs suivis chacun d'un séchage à 100°C pendant 10min et d'un recuit avec les électrodes d'or. Compte-tenue d'une possible diffusion de l'or au sein du matériau au cours du traitement thermique, (cf. C.1.1.3) il nous a paru préférable de recuire les couches avec les électrodes afin de stabiliser l'ensemble du système et de s'affranchir d'évolutions ultérieures lors de la mesure des conductances électriques à 500°C.

C.3.2.2.1 Influence du recuit sur la stabilité des conductances électriques sous air

Les mesures de stabilité de la conductance en fonction de temps ont été réalisées dans une cellule mesure sur "matériaux" pendant 600 heures sous air sec à 3l/h et à 500°C. Nous avons choisi un test de vieillissement de 600 heures ce qui peut correspondre à un temps de fonctionnement effectif pour un capteur utilisé pour une application automobile (2 ans à raison de 15000km/an à 70km/h de moyenne). La Figure C.72 présente l'influence de la température de recuit pour un temps de recuit de 12h sur les couches à 35% de liant organique.

Remarque : Au cours de ces essais de stabilité, nous avons constaté une oscillation des conductances électriques et nous les avons attribués aux variations du taux d'humidité dans la pièce entre le jour et la nuit sachant que les tuyaux d'arrivées des gaz sont en nylon et donc pas totalement imperméables à l'oxygène et à l'eau.

A partir des courbes d'évolution des valeurs de conductance au cours du temps, il a été possible de calculer la dérive de la conductance électrique des couches en fonction du temps. L'ensemble des pentes calculées est reporté dans le Tableau C.20.

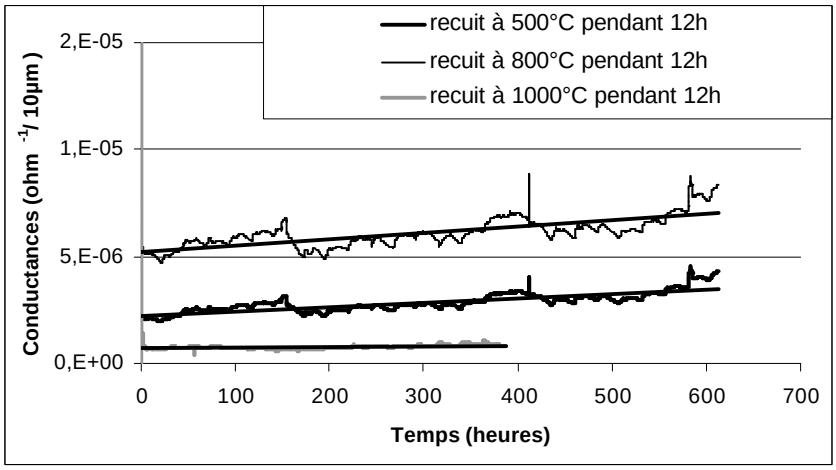


Figure C.72: Evolution des conductances à 500°C (température d'utilisation) sur des couches à 35% de liant organique recuites à différentes températures.

Les résultats reportés dans la Figure C.72 pour une encre à 35% de liant organique et des recuits compris entre 500°C et 1000°C, montrent que les variations de conductance mesurées à 500°C sont relativement faibles et diminuent encore pour les couches recuites à 1000°C. En effet, les dérives respectivement sont de l'ordre de 6 10^{-9} Ω^{-1} /h et 3$10^{-10}$ Ω^{-1} /h pour des températures de traitement respectivement égales à 500°C et 1000°C. Ces variations de conductances sont similaires quelle que soit la composition des encres (Tableau C.20)

Composition de la couche	Traitement thermique	Dérive de la conductance sous air
35% de liant organique	500°C 12heures	6 10^{-9} Ω^{-1} /h
35% de liant organique	800°C 12heures	9 10^{-9} Ω^{-1} /h
35% de liant organique	1000°C 12heures	3 10^{-10} Ω^{-1} /h
20% de liant organique	500°C 12heures	10 10^{-9} Ω^{-1} /h
20% de liant organique	1000°C 12heures	4 10^{-10} Ω^{-1} /h
40% de liant organique	800°C 12heures	20 10^{-9} Ω^{-1} /h
40% de liant organique	1000°C 12heures	6 10^{-10} Ω^{-1} /h

Tableau C.20 : Influence des conditions de traitement thermique et de la composition des encres sur l'évolution des conductances mesurées à 500°C au cours du test de stabilité.

Les dérives de conductance mesurées à 500°C sous air sont toutefois très faibles par rapport aux variations observées lors de la présence d'un gaz tel que le monoxyde de carbone, et ne seront donc pas préjudiciables aux performances de détection des capteurs finaux. A titre d'exemple, la Figure C.73 montre la variation de conductance sous air pendant 600 heures et la réponse à une injection de 300ppm de monoxyde de carbone. Le ratio (Ggaz –Gair /Gair) est de l'ordre de 10, donc une variation de 6.10 10^{-9} Ω^{-1} /h sous air sera négligeable.

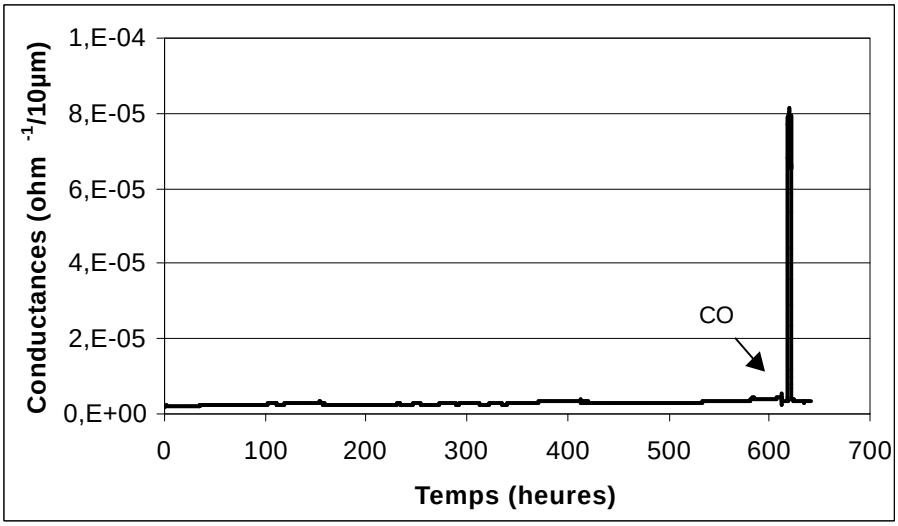


Figure C.73 : Injection de 300ppm de CO pendant 5 heures après 600 heures de stabilité sur une couche à 35% de liant organique recuite à 500°C pendant 12 heures.

C.3.2.2.2 Influence du recuit sur la détection des gaz à 500°C

L'évolution des réponses mesurées à 500°C sous air, monoxyde de carbone, méthane et éthanol en fonction des températures de recuit est présentée en Figure C.74.

On observe une évolution différente selon la nature des gaz. Les réponses au monoxyde de carbone et à l'éthanol présentent un maximum pour les couches recuites à 700°C alors que la réponse au méthane est constamment décroissante pour des températures croissantes.

L'interprétation de telles variations n'est pas aisée car plusieurs phénomènes ayant des effets inverses sur la conductivité et la sensibilité se produisent simultanément au cours du traitement thermique. De plus, selon les mécanismes de détection des gaz avec le dioxyde d'étain, les variations de texture n'auront pas les mêmes conséquences sur les variations de conductances électriques.

Par exemple, dans le cas du méthane, il est généralement admis que la réaction a lieu avec les oxygènes du réseau SnO_2 [réf 106 et réf 107] donc une chute de la surface spécifique induira une diminution de la réponse au gaz ce qui est confirmé par nos résultats.

Dans le cas du monoxyde de carbone et de l'éthanol, les réactions se produisent via les espèces oxygènes chimisorbées présentes en plus grand nombre dans les zones d'accumulation de défauts telles que les joints de grains [réf 71]. Par conséquent, lors du recuit la création de nouveaux joints de grains peut expliquer une augmentation de la réponse à CO et C_2H_5OH. Puis à plus haute température, le grossissement des grains et par la suite de la largeur des cols entraîne une diminution de la réponse aux gaz en accord avec le modèle de conductivité aux joints de grains proposé par Yamazoe (cf. A..1.2 figure A ;3 [réf 78]).

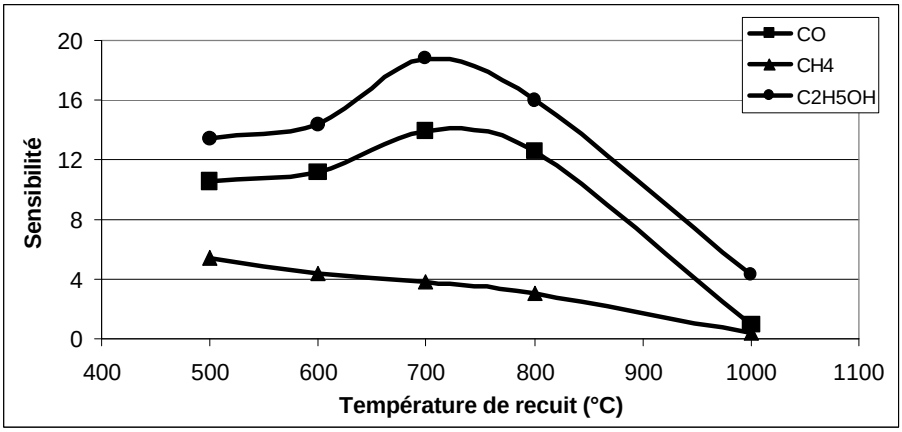


Figure C.74 :Comparaison des réponses mesurées à 500°C en fonction des températures de recuit (CO 300ppm CH_4 1000ppm C_2H_5OH 100ppm)

C.3.2.2.3 Test sous air humide

Le but de cette dernière étude est de voir si les conclusions obtenues dans des conditions de laboratoire en atmosphère sèche peuvent être extrapolées à des conditions plus proches de la réalité, c'est à dire sous air humide.

La Figure C.75 nous présente la stabilité sous air et la réponse sous CO en atmosphère humide de deux capteurs élaborés à partir d'une encre à 35% de liant organique recuit 12 heures, soit à 700°C soit à 900°C. Les évolutions des conductances sous air humide en fonction du temps de fonctionnement sont parfaitement identiques à celles mesurées sous air sec. En ce qui concerne les réponses à CO, on notera une légère diminution de la sensibilité lorsque le capteur est en présence de vapeur d'eau. Ce résultat a déjà été évoqué au cours de travaux précédents [réf 71].

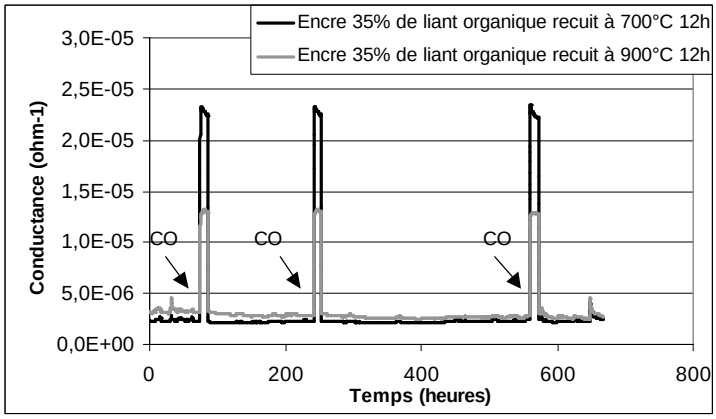


Figure C.75 : Stabilité et réponse de deux couches sensibles recuites à 700°C et 900°C sous atmosphère humide.

A partir de ces tests, on en conclut que l'influence de la présence de la vapeur d'eau sur les performances des capteurs et notamment sur la stabilité n'est pas néfaste.

C.3.3 Conclusion

Après avoir étudié l'influence de la composition d'une encre "standard" (cf. Partie C.2) l'objectif de cette partie était de déterminer l'influence des paramètres d'impression et de traitement thermique sur les propriétés électriques des couches obtenues.

En ce qui concerne les paramètres d'impression, les réglages de la raclette (vitesse, hauteur) n'ont pas d'influence pour les encres étudiées, de forte viscosité par rapport à des encres commerciales. Seule la hauteur de l'écran par rapport au substrat a un effet sur l'épaisseur des couches : une augmentation de cette hauteur permet de diminuer leur épaisseur.

Pour l'étape suivante de séchage de la couche, nous avons conclu que les propriétés électriques des couches finales dépendent peu de la vitesse de séchage du liant organique. Cependant, quelques fissures peuvent apparaîtrent en surface des couches résultantes dès trois ou quatre dépôts pour les encres à forte pourcentage de liant organique (exemple 40%). Un séchage lent à température ambiante permet d'éviter ce phénomène.

Le recuit permet d'éliminer la totalité du liant organique et de consolider la couche. Les tests par thermodésorption montrent qu'un recuit à 500°C pendant 12 heures conduit à la décomposition totale du liant mais n'est pas suffisant pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la couche. En effet, l'évolution importante de la texture lors du recuit (grossissement des grains, frittage) s'effectue au-delà de cette température. Un traitement à 700°C pendant 12 heures permet d'atteindre une stabilité acceptable des couches pour une utilisation ultérieure à 500°C (dérive de l'ordre de 10^{-8} Ω^{-1}). Un recuit à plus haute température (1000°C) améliore la stabilité, mais en contrepartie, conduit à une diminution de la réponse au gaz.

Aussi, dans la dernière partie de ce chapitre (cf. Partie C.4), nous avons étudié l'ajout d'un liant permanent qui a pour but de consolider la couche à des températures plus faibles que celles requises pour le frittage et d'améliorer l'accrochage de celle-ci au substrat.

C.4 Etude de l'ajout du liant permanent

Après avoir étudié l'influence de la composition de l'encre (élément actif + liant organique) et les paramètres d'impression sur les performances des couches sensibles, nous allons dans cette partie étudier l'influence de la présence d'un liant permanent sur les performances de tenue mécanique et les propriétés électriques des couches sensibles.

L'adhérence de la couche au support via un liant permanent se produit par un phénomène chimique et / ou physique entre les particules de l'élément sensible et le liant permanent lors du recuit. Ces phénomènes peuvent modifier sensiblement les propriétés électriques des couches sensibles.
Les éléments sensibles étudiés précédemment ne contenaient pas de liant permanent mais l'ancrage des couches SnO_2 dans la rugosité des plaques d'alumine suffisait à la tenue mécanique des couches lors des manipulations de laboratoire (Figure C.76). Malheureusement, cette adhérence est trop faible pour des applications industrielles.

D'après l'étude bibliographique lors du mélange de deux éléments différents, deux phénomènes peuvent intervenir et avoir des conséquences sur les propriétés électriques sur le système :

- Le phénomène de percolation au sein d'un mélange de poudres, l'une conductrice et l'autre isolante
- Le phénomène d'interaction chimique entre deux éléments de natures différentes auxquels on fait subir un traitement thermique.

Pour étudier ces deux phénomènes séparément, nous avons travaillé en deux temps. La première étude sur les phénomènes de percolation a consisté à utiliser de la silice pure en guise de liant permanent car la silice reste inerte vis à vis du SnO_2 même à haute température. La seconde étude sur les interactions entre SnO_2 et le liant permanent a consisté à utiliser plusieurs verres de différentes compositions, et à mesurer les propriétés électriques et l'accrochage des couches en fonction de la nature et le quantité de verre.

Les propriétés électriques des couches ont été mesurées dans le banc de mesure "matériau" sous air et sous CO à 500°C.

La tenue mécanique des couches a été évaluée par le test d'accrochage qui consiste en un découpage du substrat d'alumine à l'aide d'une scie diamantée, sous un jet d'eau. Ce test a été choisi car ce type de découpe est un procédé couramment utilisé en microélectronique pour séparer les composants élaborés sur un wafer.

Une solution alternative pour améliorer l'accrochage grâce à une sous couche de verre, donc sans mélange avec l'élément actif a également été étudiée.

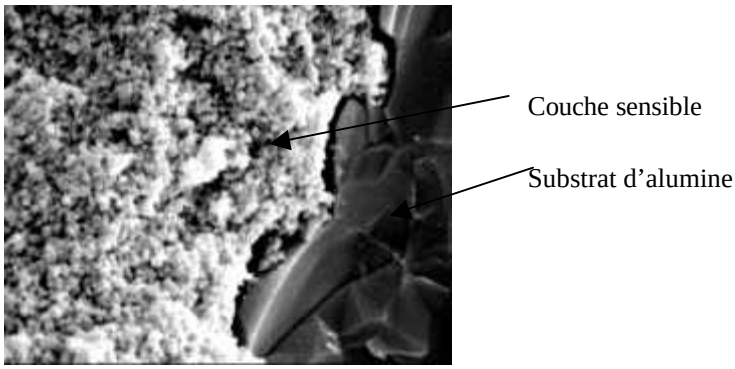


Figure C.76 : Ancrage des couches SnO_2 dans la rugosité du substrat d'alumine

C.4.1 Etude des phénomènes de percolation

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie bibliographique sur les phénomènes de percolation (Partie C.1.2), les évolutions de la conductance d'un mélange conducteur / isolant sont dépendantes du pourcentage de particules conductrices et du rapport des diamètres entre les particules isolantes et les particules conductrices, que l'on notera par la suite Di/Dc (Figure C.11).

Pour réaliser les mélanges à différents rapports de diamètre, nous avons travaillé avec comme particules conductrices, les poudres SnO_2 de la société Neyco avec des granularité de 0.5µm et 1µm (Tableau C.2.b et c), et comme particules isolantes, les poudres SiO_2 de la société Geltech avec des granularités de 0.5µm, 1µm et 1.5µm (Figure C.77).
Les compositions volumique, massique et numérique des mélanges étudiés sont représentées dans le Tableau C.21.
Nous n'avons pas étudié des couches avec une fraction volumique de particules conductrices inférieure à 30% volumique car d'après la théorie, le seuil de percolation se situe aux alentours de ce pourcentage. De plus, il n'a pas été possible de réaliser des couches épaisses avec de telles compositions, car au cours du traitement thermique, seules les particules de SnO_2 frittent, ce qui ne permet pas d'obtenir une bonne tenue mécanique de la couche.

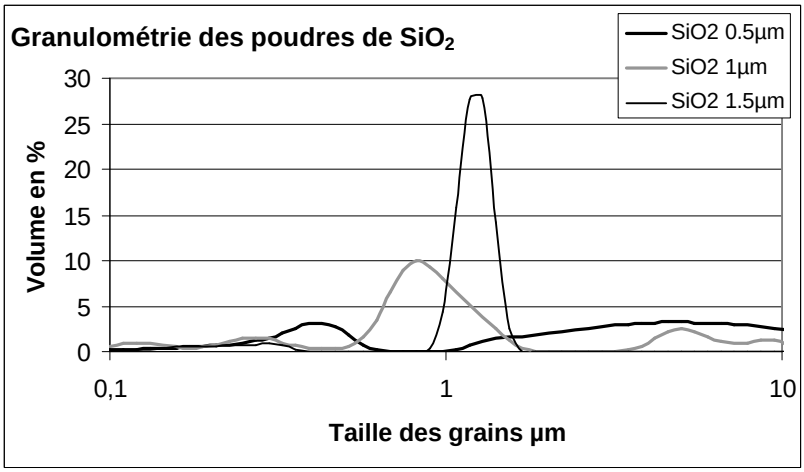


Figure C.77 Distribution granulométrique des poudres de silice de la société Geltech

Pourcentage volumique en conducteur	Pourcentage massique en conducteur	Fraction numérique en conducteur di/dc=0.5	Fraction numérique en conducteur di/dc=1.5	Fraction numérique en conducteur di/dc=3	Masse de conducteur en g	Volume de conducteur en cm^3	Masse d'isolant en g	Volmune d'isolant en cm^3	Volume total de la poudre
30%	58%	0.051	0.599	0.921	1.150	0.166	0.850	0.386	0.552
40%	68%	0.077	0.699	0.948	1.356	0.195	0.644	0.293	0.488
50%	76%	0.111	0.777	0.964	1.519	0.219	0.481	0.219	0.437
70%	88%	0.226	0.890	0.984	1.761	0.253	0.239	0.109	0.362
90%	97%	0.529	0.969	0.996	1.932	0.278	0.068	0.031	0.309
100%	100%	1.0	1.0	1.0	2.0	0.288	0.0	0.0	0.288

Tableau C.21 ; Composition des mélanges de poudres conductrices (SnO_2) et isolantes (SiO_2)

A partir de ces mélanges, des encres à 35% de liant organique ont été réalisées puis sérigraphiées selon la procédure "standard" qui se compose de deux dépôts pour chaque couche épaisse, avec un séchage à 100°C pendant 10min, et d'un recuit à 700°C pendant 12 heures.
L'ensemble des couches a été testé sous air à 500°C et les résultats sont présentés dans la Figure C.78.

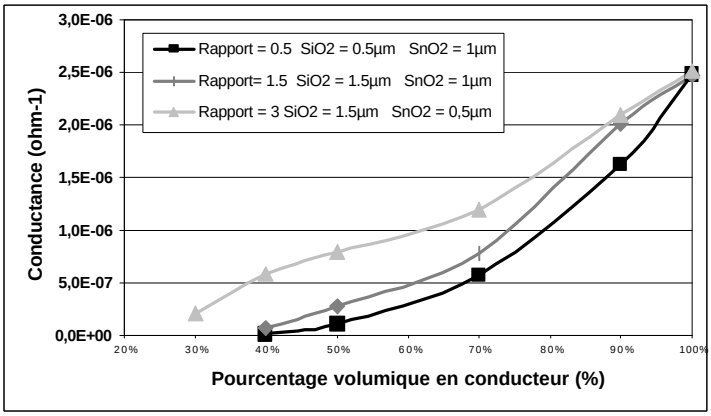


Figure C.78 : Evolution des conductances sous air à 500°C en fonction du pourcentage volumique de particules conductrices et en fonction des rapports de diamètre

Les conductances électriques des couches épaisses augmentent avec le pourcentage volumique de particules conductrices et avec le rapport des diamètre Di/Dc. On notera également un déplacement du seuil de percolation vers les plus petits pourcentages pour la rapport Di/Dc = 3. Ces évolutions sont en accord avec la théorie des mélanges de poudres présentées dans la partie bibliographique (Partie C.1.2 figure C10).
En effet, dans un mélange binaire (particules conductrices et isolantes), lorsque l'on fait varier la composition et la taille des particules, deux configurations limites et opposées peuvent apparaître soit avec une matrice de la phase conductrice (Figure C.79.a) soit avec une matrice de la phase isolante (Figure C.79.b).
De plus, plus le rapport Di/Dc est important, plus le seuil de percolation tend vers les faibles pourcentages de particules conductrices et plus les valeurs de conductances sont grandes. Ces deux effets proviennent du fait que, plus les particules conductrices sont petites par rapport aux isolantes, plus le nombre de couches conductrices entre les particules isolantes est élevé (pour une même proportion) ce qui multiplie les chemins de percolation et donc augmente les conductances (Figure C.80).

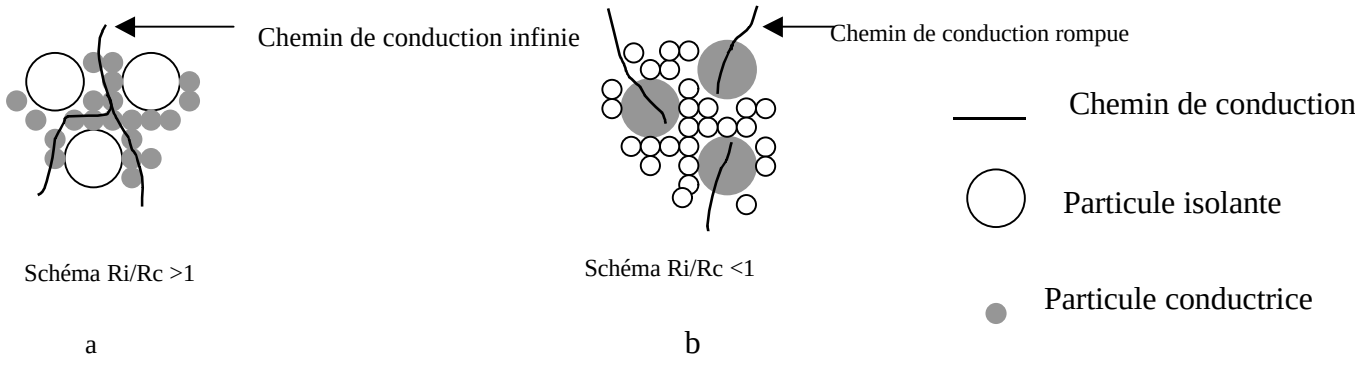


Figure C.79 : Configuration d'un mélange binaire isolant / conducteur selon la taille des constituants.

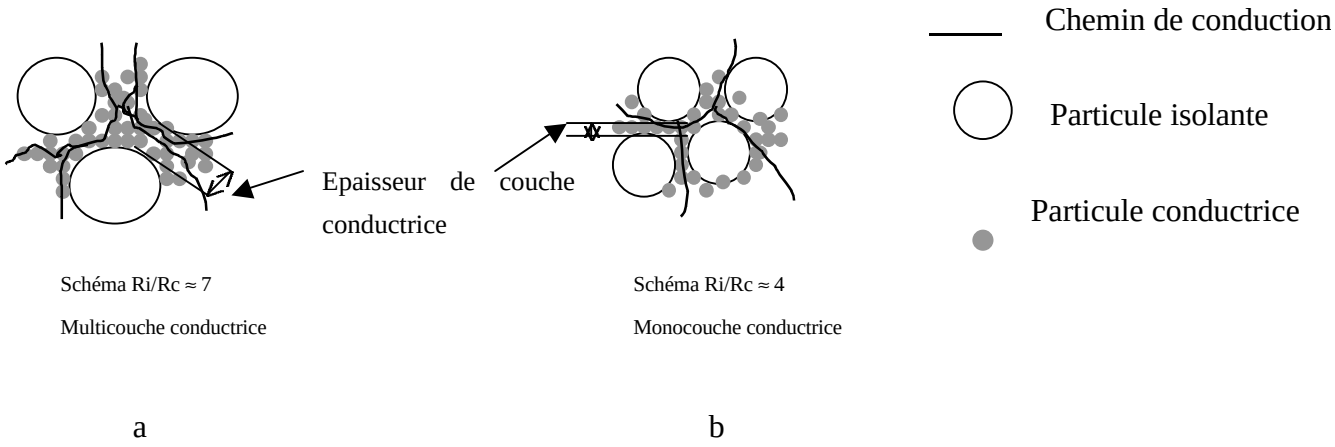


Figure C.80 : Evolution du nombre de chemins de percolation en fonction du rapport de diamètres

En conclusion de cette première partie d'étude sur le phénomène de percolation, on peut dire qu'il est préférable de choisir un liant permanent de granulométrie supérieure à celle de l'élément actif, et qu'il est conseillé de minimiser la proportion de verre dans l'encre afin de ne pas faire chuter la conductance de la couche épaisse.

C.4.2 Etude du liant permanent

Après une recherche bibliographique sur les liants permanents utilisés pour la fabrication des capteurs de gaz et d'autres dépôts de couches épaisses (partie C1.2), nous nous sommes aperçu qu'il y a très peu de publications à ce jour car, chaque laboratoire garde son savoir-faire dans ce domaine. N'ayant pas d'expérience sur l'élaboration de verres à façon au laboratoire, nous avons préféré travailler avec des verres commerciaux et réaliser des campagnes de tests électriques et de tenue mécanique sur des séries de couches épaisses réalisées à partir de mélanges de dioxyde d'étain et de verres pré-sélectionnés.

C.4.2.1 Sélection des verres

Les performances de tenue mécanique et les propriétés électriques des couches épaisses dépendent beaucoup du choix du liant permanent et de la température de transition vitreuse par rapport au traitement thermique.
Dans un premier temps, le verre doit répondre à un certain nombre de critères morphologiques qui sont identiques à ceux de l'élément actif : la distribution granulométrique des verres doit se présenter sous la forme d'une répartition gaussienne centrée sur 2 à 5µm, avec une taille maximale de 20µm. De plus, le verre ne doit pas présenter de tendance à l'agglomération et ceci afin d'obtenir une bonne homogénéisation entre la poudre SnO_2 et le liant permanent.
Le deuxième critère de sélection est la composition du verre et sa température de transition vitreuse (Tg). Afin d'étudier l'influence des différents éléments présents dans le verre et d'optimiser le Tg du verre par rapport à la température de traitement thermique, nous avons travaillé avec dix verres (Tableau C.22).
Pour connaître les distributions granulométriques et la composition des verres, nous avons réalisé des mesures au granulomètre laser et des analyses de micro-sondes au microscope à balayage. L'ensemble des verres choisis a été fourni par la société Ferro.

Référence des verres	Tg	Coefficient de dilatation	Principaux éléments	Granulométrie laser Mode de la distribution
7115	340°C	116	Pb, B, Si, Al, O	10µm
5316	400°C		Bi, B, O	5µm
7515	430°C	88	Pb, B, Si, O	0.5µm et 5µm
CV2	430°C	80	Pb, B, Si, Cr, O	0.5µm et 2µm
7315	525°C	160	Bi, Pb, B, Si, O	5µm
5334	565°C	102	Bi, B, Si, Al, Ca, Zr, O	0.5µm et 5µm
C40	580°C	55	Pb, Si, O	1µm et 2µm
C1	615°C	90	B, Si, Ba, Al, Zr, O	10µm
Fritte "48-49	700°C	70	Si, K, Bi, Ca, O	5µm et 20µm
Email E6.140.2	840°C	56	Pb, Si, B, Al, Cd, Ti, Zr, O	5µm et 10µm

Tableau C.22 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des verres

Comme nous l'avons dit précédemment, le système de base le plus utilisé est composé principalement de SiO_2, B_2O_3 et PbO. A partir de cette base, d'autres oxydes sont ajoutés pour modifier les propriétés des verres de façon à les adapter à la température de traitement thermique et au coefficient de dilation du substrat.
SiO_2 et B_2O_3 sont des formateurs c'est à dire qu'ils assurent la cohésion du réseau vitreux. Les oxydes PbO et BiO_2 apportent la fusibilité du verre et influencent le coefficient de dilatation. Les autres oxydes tels que NaO_2, CaO (appelés oxydes modificateurs) sont rajoutés souvent en faible quantité (de l'ordre de 1 à 5%) pour ajuster le Tg.
D'après des fournisseurs des verres, ce sont les alcalins qui diffusent facilement et à faible température dans les autres éléments tels que le SnO_2. Il est donc conseillé de les éviter.

En ce qui concerne les distributions granulométriques, elles sont larges et formées majoritairement de grosses particules, ce qui d'après les travaux précédents ne posera pas de problème. Les poudres 7115, C1 et la "fritte de verre" présentent des granulométries centrées entre 10µm et 20µm ce qui pourra peut-être engendrer des obturations d'écran.

C.4.2.2 Influence du liant permanent au sein du mélange

L'amélioration de l'accrochage par la présence d'un liant permanent peut se faire, soit par un mélange de la poudre de verre avec la poudre de SnO_2, soit par un système de sous couche de verre entre le substrat et la couche sensible.

Dans cette partie, nous allons étudier les mélanges verre / SnO_2 et les résultats concernant la sous-couche sont présentés dans la partie C.4.2.3.

L'ajout d'un verre a par ailleurs une tendance à modifier les propriétés électriques et les performances de détection des couches sensibles. Les test électriques se feront dans un premier temps en isotherme à 500°C pour évaluer les évolutions des conductances sous air et sous CO et de calculer la réponse au gaz. Dans un second temps, les mesures de conductances se feront en programmation de température pour observer les changements dans la signature des gaz (B.3.1.2).

C.4.2.2.1 Influence des proportions dans le mélange semi-conducteur / liant permanent.

Pour comparer le système composé de SnO_2 + silice pure (Tg = 1800°C et pas d'élément étranger) précédemment étudié et le système réel composé de SnO_2 et d'un liant permanent (Tg environ 340°C à 840°C et présence d'ions chargés), nous avons testé deux verres (l'émail et la "fritte de verre") et six pourcentages de phase conductrice (98% , 96%, 94%, 92%, 90% et 80% volumique). La gamme de pourcentage choisie a été dictée par l'étude précédente qui montre une chute importante des conductances à partir de 20% de silice (Figure C.78). L'émail et la fritte ont été choisis car ils possèdent le plus grand Tg de notre sélection de verre (Tableau C.22), et ainsi aucun de ces deux verres ne fondra au cours du traitement thermique à 700°C et ne s'insérera entre les joints de grains de SnO_2. Le rapport de diamètres entre les particules conductrices et les particules isolantes est d'environ Di/Dc = 10.

A partir de ces verres et de ces mélanges, des couches épaisses ont été réalisées suivant la composition à 35% de liant organique (Tableau C.23) avec deux dépôts suivis d'un séchage à 100°C pendant 10min. En ce qui concerne le choix des paramètres de recuit, nous avons souhaité garder la procédure de traitement thermique qui donne les meilleures performances électriques, c'est à dire un palier à 700°C pendant 12 heures.

L'ensemble des valeurs de conductance sous air et sous CO à 500°C en fonction du pourcentage d'émail est présenté dans la Figure C.81. Les conductances électriques des couches contenant de la fritte ont été trop faibles pour être mesurées sur notre banc ($G<1.10^{-7}$ Ω^{-1}).

Les mesures de conductance sous CO en programmation de température ont été également réalisées et sont représentées dans la Figure C.82.

Composition de l'encre (% massique)			Composition de la couche (% volumique)	
SnO_2	Liant permanent	Liant organique	SnO_2	Liant permanent
60.25	4.75	35	80	20
62.8	2.2	35	90	10
63.25	1.75	35	92	8
63.7	1.3	35	94	6
64.15	0.85	35	96	4
64.5	0.5	35	98	2

Tableau C.23 : Compositions des mélanges SnO_2 + liant permanent (émail et fritte)

L'évolution des conductances sous air en fonction du pourcentage d'émail présente une allure identique à celle du système SnO_2 avec de la silice pure à la différence que la décroissance des valeurs de conductance est plus rapide pour le système SnO_2 / émail (diminution de 80% avec l'émail à 40% avec la silice pour une variation de 100 à 90% de SnO_2) et que la valeur du seuil de percolation passe de 30-40 %vol (SnO_2/silice) à 80%vol (SnO_2/émail) de phase conductrice (Figure C.78 et Figure C.81).

Pour l'évolution des conductances sous CO, on note dans un premier temps une forte chute de la valeur de conductance entre 100% et 98% de phase conductrice. Ensuite, la courbe des conductances entre 98% et 80% présente la même allure que celle obtenue sous air (Figure C.81). Cette importante diminution de la conductance entre 100% et 98% de SnO_2 se répercute sur la réponse au CO qui passe de 9.5 pour 100% de SnO_2 à 1.3 pour 94% puis à 0.9 pour 80% (Tableau C.24).

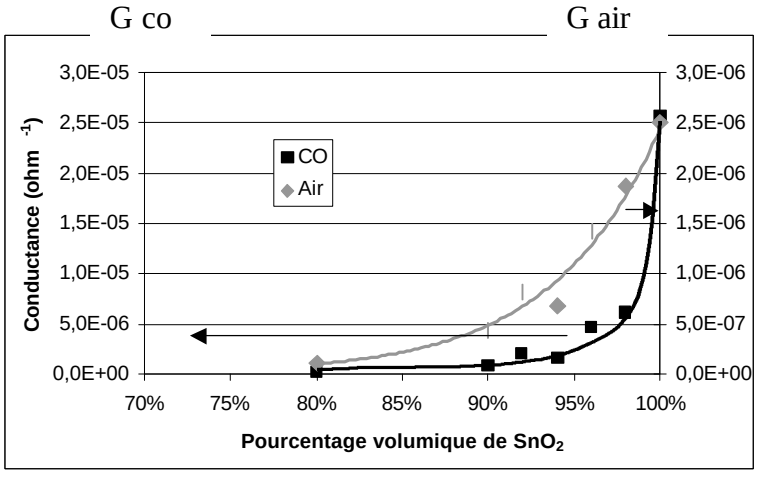


Figure C.81 Evolution des conductances sous air (échelle de droite) et CO 300ppm(échelle de gauche) à 500°C sur les couches épaisses recuites à 700°C 12h, en fonction du pourcentage de SnO_2 par rapport à l'émail

	100%	98%	96%	94%	92%	90%	80%
Réponse	9.2	2.27	2.31	1.30	1.53	0.72	0.99

Tableau C.24 : Réponse de l'élément sensible au CO à 500°C en fonction du pourcentage de SnO_2 mélangé avec l'émail (% volumique)

Les mesures de conductance sous CO en programmation de température (Figure C.82) confirment la diminution importante des conductances dès la présence de 2% de liant permanent dans la couche et montrent une disparition du pic à 270°C. Cette disparition du pic entraîne l'annulation de la signature du gaz (Partie B.2) et empêche donc toute reconnaissance des gaz présente dans l'atmosphère.

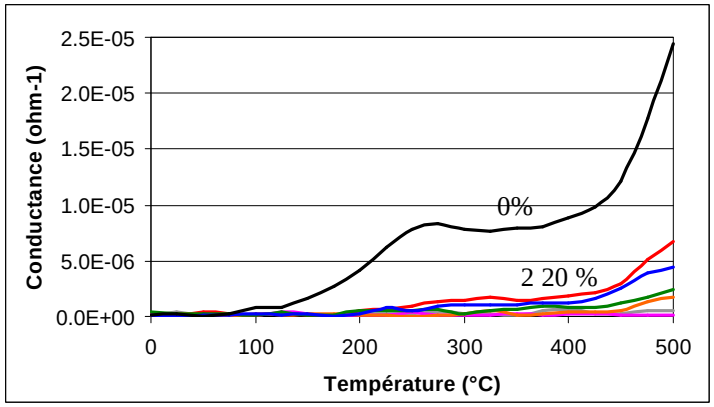


Figure C.82:Variations de la conductance sous CO (300ppm) dans le mélange SnO_2 / émail en fonction du pourcentage volumique d'émail dans le mélange (0% 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 20%)

Les tests d'accrochage réalisés sur les couches obtenues avec l'émail et la fritte, recuites à 700°C, ont montré que la présence de verre à l'intérieur de la couche accroît de façon significative la qualité de la tenue mécanique de la couche avec une amélioration quand le pourcentage de liant minéral augmente. Cependant, les résultats sur l'accrochage dépendent fortement de la nature du verre et de la température de recuit. Il seront rediscutés plus largement dans le paragraphe C.4.2.2.2.

En conclusion, la très importante diminution des valeurs de conductance électrique pour les couches contenant de la "fritte" et la chute des performances pour les couches contenant de l'émail plus importante que pour les couches contenant de la silice, laissent à penser qu'au cours du traitement thermique, des phénomènes de ramollissement du verre et des réactions entre le verre et le SnO_2 ont lieu, en plus des phénomènes de percolation étudiés précédemment.
La qualité de liant permanent à ajouter fait donc l'objet d'un compromis entre l'amélioration de la tenue mécanique et la diminution des performances électriques.

C.4.2.2.2 Influence de la nature du verre sur les performances de l'élément sensible

Après avoir étudié l'influence de la quantité de verre, une étude systématique de l'influence de la nature d'un liant permanent est effectuée afin de comprendre et de proposer une interprétation des phénomènes entre le SnO_2 et le verre.

Pour les séries de tests d'accrochage et de mesures électriques, les encres ont été élaborées à partir de 6% en volume de verre et 35% en masse de liant organique (Tableau C.23). Le choix du pourcentage a été fait d'après nos résultats précédents et ceux de la littérature [réf 95, réf 97 et réf 109] où de faibles quantités de verres (3% à 10% volumique) suffisent à l'amélioration de la tenue mécanique. Les encres ont été ensuite déposées sur des substrats d'alumine équipés de deux électrodes d'or et selon la procédure "standard". Les dépôts ont été recuites à deux températures différentes (500°C et 700°C) pour déterminer l'effet de la température de recuit par rapport à la température de transition vitreuse du verre.

a) Tests électriques

Afin de relier les propriétés électriques du matériau SnO_2 aux caractéristiques du liant permanent présent au sein de la couche sensible, nous avons réalisé des mesures de conductances sous air et CO pour des couches recuites à différentes températures et des mesures sous CO en programmation de température.

L'ensemble des résultats est reporté dans le Tableau C.25.

Composition des mélanges	Tg	T de recuit = 500°C			T de recuit = 700°C		
		Air (Ω^{-1})	CO (Ω^{-1})	Réponse	Air (Ω^{-1})	CO (Ω^{-1})	Réponse
"SnO2 sans verre"		$5.6\ 10^{-6}$	$6.3\ 10^{-5}$	10.2	$7.3\ 10^{-6}$	7.710^{-5}	9.5
"SnO2 + 7515"	430°C				$< 1.10^{-7}$	$< 1.10^{-7}$	#
"SnO2 + CV2"	430°C	$4.9\ 10^{-6}$	$1.5\ 10^{-5}$	2.2	$< 1.10^{-7}$	$< 1.10^{-7}$	#
"SnO2 + 7315"	525°C	$8.7\ 10^{-6}$	$2.8\ 10^{-5}$	2.3	1.910^{-7}	8.710^{-7}	2.4
"SnO2 + 5334"	565°C	$3.9\ 10^{-6}$	$3.1\ 10^{-5}$	7.1	$1.5\ 10^{-6}$	3.310^{-6}	1.2
"SnO2 + C40"	580°C	$6.2\ 10^{-6}$	$4.9\ 10^{-5}$	6.9	$1.9\ 10^{-6}$	$8.5\ 10^{-6}$	3.3
"SnO2 + C1"	615°C	$9.6\ 10^{-6}$	$5.9\ 10^{-5}$	5.5	$4.8\ 10^{-6}$	$4.4\ 10^{-5}$	8.1
"SnO2 + Fritte 48-49"	700°C	$< 1.10^{-7}$	$< 1.10^{-7}$	#	$< 1.10^{-7}$	$< 1.10^{-7}$	#
"SnO2 + Email E6.140.2"	840°C	$2.3\ 10^{-6}$	$2.3\ 10^{-5}$	9.8	$1.8\ 10^{-6}$	$2.5\ 10^{-5}$	12

Tableau C.25 : Evolution des conductances sous air et sous CO (300ppm) mesurées à 500°C sur les couches sensibles en fonction de la température de recuit et de la nature du liant permanent (6% volumique en liant permanent).

Pour le traitement thermique à 500°C, l'ensemble des couches sensibles contenant un verre présentent des conductances électriques sous air proches voir supérieures (mélange "SnO_2+C1" et "SnO_2+7315") à celle de la couche de référence ne contenant pas de verre. En ce qui concerne les conductances sous CO, celles-ci sont toutes inférieures à la conductance de la couche de référence. Ces importantes chutes des conductances sous CO se traduisent par une

diminution plus ou moins importantes de la réponse au gaz qui passe de 9.8 pour la couche "SnO_2+émail" à 2.2 pour les couches "SnO_2+CV2" et "SnO_2+7315".

Pour le traitement thermique à 700°C, les trois couches sensibles contenant les verres à faible température de ramollissement (7515, CV2 et 7315) présentent des valeurs de conductances sous air et sous CO trop faibles pour être exploitables. Pour les couches composées des mélanges "SnO_2+5334" et "SnO_2+C40", les valeurs de conductances sont faibles et comprises entre 1 et 8 10^{-6} Ω^{-1} et les réponses entre 1 et 3. En ce qui concerne la couche contenant de la fritte, ses valeurs de conductances sont très faibles de l'ordre de 10^{-7} Ω^{-1} . On notera donc que seules les couches contenant les verres C1 et l'émail présentent de bonnes conductances et de bonnes sensibilités.

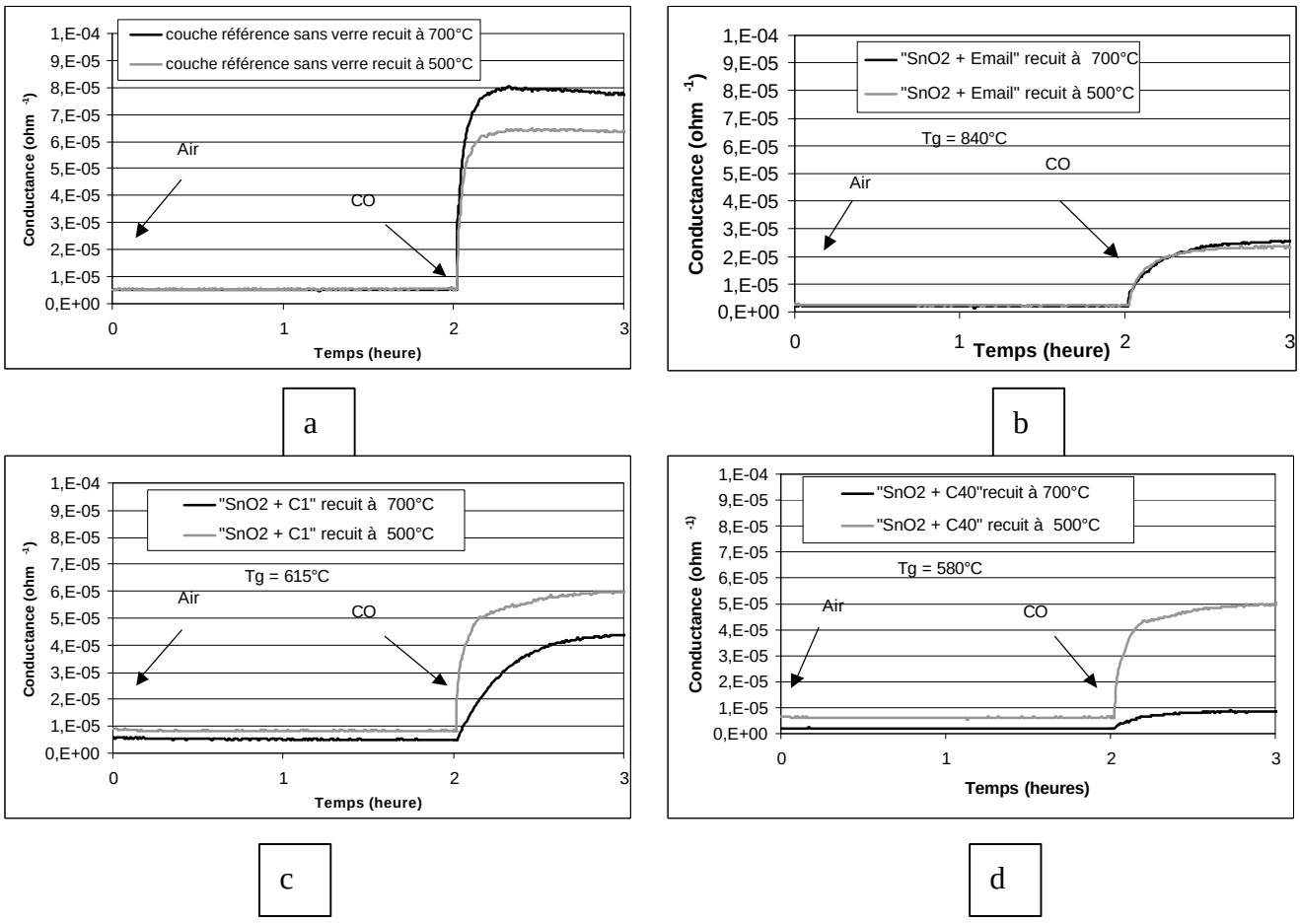


Figure C.83 : Comparaison des conductances sous air et sous CO mesurées à 500°C en fonction des température de recuit pour les couches : a) SnO_2 sans verre b) "SnO_2+émail", c) "SnO_2+C1", d) "SnO_2+C40".

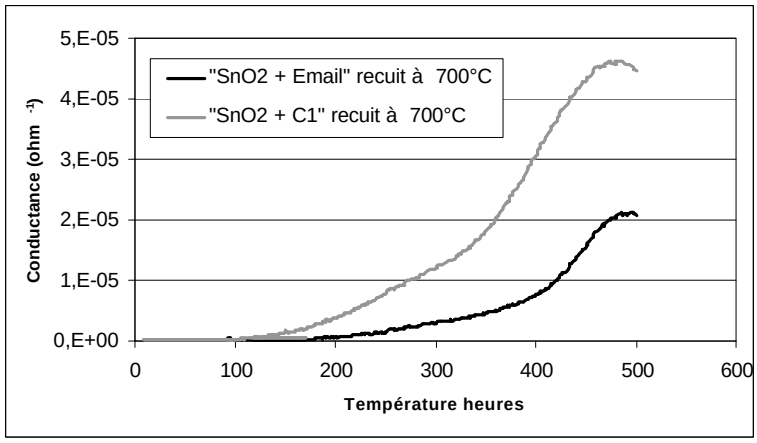


Figure C.84 : Signatures des couches sensibles sous CO (300ppm) en fonction de la nature des verres présents dans les couches.

L'influence de la température de traitement thermique pour un verre donné est particulièrement mise en évidence sur les Figures 83 a) à d). Celle-ci est nulle pour les couches contenant de l'émail. Par contre, pour les couches contenant les verres C1 et C40, les valeurs de conductances sous air et sous CO chutent lorsque la température de recuit passe de 500°C à 700°C et cette diminution et d'autant plus importante que la température de transition vitreuse est faible.
On peut donc en conclure que, à l'exception de la fritte de verre, l'évolution générale des valeurs de conductances est liée à la température de ramollissement du verre. Plus le Tg est faible par rapport à la température de recuit et plus les diminutions des conductances sont importantes. Par conséquent, on peut attribuer ces diminutions à des pertes de chemins de conduction entre les particules de SnO_2 dues à une isolation électrique par les verres fondus. Ceci explique que le comportement de la couche SnO_2 avec l'émail ne soit pas affecté pour les températures de recuit de 500°C et 700°C qui restent inférieures au Tg de ce verre (840°C).
Néanmoins, si l'on s'en tient à cette seule interprétation, on ne peut pas expliquer le comportement des couches SnO_2 contenant de la fritte de verre, ni les diminutions de conductances observées sous CO pour les recuits à 500°C, ou encore la perte de signature sous CO pour les couches SnO_2 contenant de l'émail (Figure C.84). Comme pour l'étude de la quantité de verre (Figure C.82), le pic caractéristique de la réponse à CO vers 270°C disparaît dès qu'un verre est présent. Il est donc possible qu'un autre phénomène intervienne au cours du traitement thermique tel que des interactions chimiques entre le SnO_2 et des éléments chimiques qui composent le verre, ce qui a été étudié dans la partie suivante.

b) Tests de tenue mécanique et interaction entre verre / SnO_2

La tenue mécanique des couches épaisses sur les substrats d'alumine est testée à partir d'une procédure de découpe de substrat par une scie diamantée avec un jet d'eau. Ce test d'accrochage a été choisi car il est représentatif des certaines contraintes que les capteurs pourront subir au cours de leur utilisation, c'est-à-dire des vibrations et des projections d'eau ou d'autres liquides. Au cours du test de découpe, nous nous sommes aperçus que les

adhérences sur l'alumine et sur l'or sont différentes en fonction du verre et de la température de recuit. Ces tests sont uniquement qualitatifs et les résultats "oui" et "non" relatifs à l'adhérence sont reportés dans le Tableau C.26.

Composition des mélanges	Tg	500°C		700°C	
		Sur Al	Sur Au	Sur Al	Sur Au
"SnO_2 + sans verre"		non	non	non	non
"SnO_2 + 7515"	430°C	oui	oui	oui	oui
"SnO_2 + CV2"	430°C	oui	oui	oui	oui
"SnO_2 + 7315"	525°C	oui	oui	oui	oui
"SnO_2 + 5334"	565°C	non	oui	oui	oui
"SnO_2 + C40"	580°C	oui	oui	oui	oui
"SnO_2 + C1"	615°C	non	oui	oui	oui
"SnO_2 + Fritte"	700°C	non	non	oui	oui
"SnO_2 + Email E6.140.2"	840°C	non	non	oui	oui

Tableau C.26 : Résultats du test d'accrochage en fonction de la température de recuit, de la nature des verres et du substrat.

Pour le traitement thermique à 700°C, la totalité des couches épaisses a résisté aux vibrations et au jet d'eau, à l'exception de la couche de référence qui ne contient pas de verre. On constate également que l'émail améliore l'adhérence de la couche alors que sa température de transition est supérieure à celle du traitement thermique. On peut donc penser que cette adhérence entre la couche SnO_2 et le substrat d'alumine n'est pas seulement liée à la fusion du verre, mais peut-être aussi due à un phénomène chimique (réaction chimique entre le verre et le substrat).
En ce qui concerne le traitement thermique à 500°C, seules les deux couches contenant des verres à Tg élevés ("SnO_2 + Email" et "SnO_2 + Fritte") n'ont adhéré ni sur l'alumine ni sur l'or, et les couche "SnO_2 + C1" et "SnO_2 + 5334" n'adhérent que sur l'or. La non adhérence des couches contenant de l'émail et de la fritte peut s'expliquer par leur haute température de transition vitreuse et leur réactivité à 500°C est donc trop faible pour permettre un accrochage de la couche.
Pour la différence de comportement sur l'or et l'alumine des couches à base de verres "C1" et "5334", une différence de réactivité chimique de la part du substrat peut être suspectée. Par exemple, une recristallisation de l'or pourrait permettre de créer des liaisons. Néanmoins, cette hypothèse n'a pas été vérifiée. Nous avons également essayé de mettre en évidence une interaction possible entre le verre et le dioxyde d'étain.
Pour cela, des pastilles de dioxyde d'étain et de verre ont été réalisées, puis recuites en contact l'une de l'autre, à différentes températures (500°C et 700°C) et pour différents temps de palier (12 heures et 64 heures). Les pastilles de SnO_2 et de verre ainsi obtenues ont été analysées par diffraction des rayons X.

Les spectres de toutes les pastilles SnO_2 recuites avec des verres n'indiquent ni de déplacement de pics de diffraction de SnO_2 ni l'apparition de nouvelles raies, même avec la

fritte pour lequel on observe une diminution très importante de la conductance. Ces tests ne nous permettent donc pas de valider l'hypothèse de la réactivité entre le verre et le dioxyde d'étain.

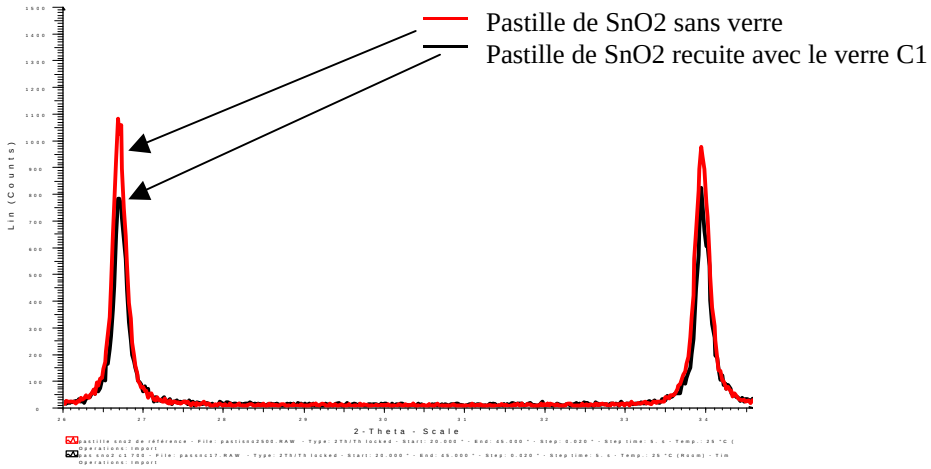


Figure C.85 Diagrammes de diffractions des rayons X de deux pastilles de SnO_2 recuites à 700°C pendant 12 heures sans et avec verre.

C.4.2.3 Sous couche de liant permanent

Une deuxième solution pour améliorer la tenue mécanique de la couche sur le substrat sans mélanger le verre à l'élément sensible est la réalisation d'une sous-couche de liant permanent entre le substrat et la couche sensible.

Pour cette étude, nous avons préparé deux encres à partir de l'émail et la fritte avec 30% de liant organique. Les sous-couches ont été ensuite sérigraphiées sur des substrats d'alumine équipés de deux électrodes d'or. Après un séchage de 20min à 100°C, les couches sensibles ont été déposées par dessus suivant la procédure "standard" qui est composée de deux dépôts suivis d'un séchage à 100°C pendant 10min (Figure C.86).Le système complet est recuit à 700°C pendant 12 heures.

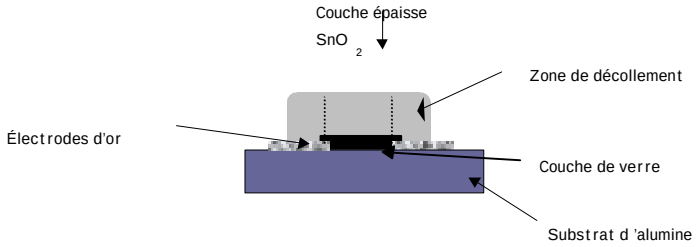


Figure C.86 : Schéma du système avec une sous-couche de verre

L'ensemble des valeurs de conductance sous air et sous CO est reporté dans le Tableau C.21. et les mesures de conductance en programmation de température sont présentées dans la Figure C.87.

	Air	CO	réponse
SnO2 seul	2.40E-06	2.50E-05	9.42
Sous couche émail + couche SnO2	9.28E-07	4.07E-06	3.39
Sous couche fritte+ couche SnO2	1.55E-08	2.30E-08	0.48

Tableau C.27 : Conductances et réponse à CO (300ppm) mesurées à 500°C des couches constituées de l'élément sensible seul et des éléments sensibles sur une sous-couche de liant permanent.

Les résultats obtenus en isotherme à partir des couches déposées sur une sous-couche d'émail nous montrent une diminution des valeurs de conductance de l'ordre de 140% sous air, mais également de la réponse sous gaz. Celle-ci passe de 9.4 à 3.4. Les conductances électriques des couches sensibles déposées sur de la fritte sont inférieures à 10^{-7} Ω^{-1} ce qui rend le système inexploitable.

L'allures des courbes en programmation de température (Figure C.87) est identique pour les couches SnO_2 seul ou SnO_2 avec de l'émail sur l'ensemble de la gamme de température (250°C à 500°C).

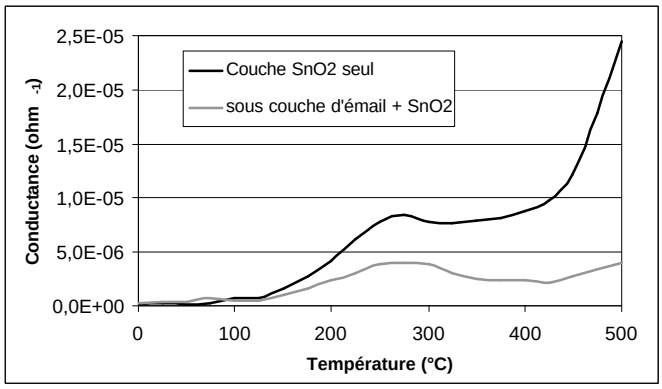


Figure C.87 : Variations de la conductance sous CO d'un élément sensible seul et d'un élément sensible avec une sous-couche d'émail en fonction de la température de mesure

Les tests d'accrochage ont montré que le principe de sous couches de liant permanent améliore de beaucoup la qualité de tenue mécanique des couches mais, malheureusement un décollement des couches épaisses au niveau des électrodes a été observé c'est à dire à un endroit où la sous couche de liant permanent est absente (Figure C.86). Une solution possible aurait été de réaliser une sous-couche de verre sous la totalité de la couche sensible afin de n'avoir aucune zone sans verre et de déposer les électrodes d'or sur l'élément sensible. Cependant, cette étude a été menée dans l'objectif de développer des capteurs sur support microélectronique qui eux sont déjà munis d'électrodes intégrées à l'ensemble des systèmes d'acquisition et de chauffage. Par conséquence, cette solution n'est pas envisageable.

La conclusion sur ces essais avec une sous-couche de verre est que la mise en contact directe sur une petite surface d'environ 4 mm^2 de l'élément sensible et de la couche entraîne d'importantes modifications au niveau des valeurs de conductances et des performances des couches sensibles.
Ces résultats confirment bien les hypothèses émises lors de l'étude des mélanges de poudre SnO_2 avec le verre, à savoir qu'au cours du traitement thermique des interactions entre le SnO_2 et certains éléments chimiques composant le verre modifient les propriétés électriques du matériau sensible. En effet, dans le cas du système avec une sous-couche, les phénomènes de percolation sont mis hors de cause pour expliquer la perte de conductivité.

C.4.3 Conclusion

La première partie de l'étude sur les phénomènes de percolation entre la phase conductrice (SnO_2) et la phase isolante (verre) a permis de montrer qu'il est préférable de choisir un liant permanent de granulométrie supérieure à celle de l'élément actif et de minimiser la quantité de liant permanent pour garder de bonnes valeurs de conductances sous air.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'influence de la température de transition vitreuse et de la nature des verres sur les propriétés électriques et la tenue mécanique des couches épaisses déposées sur des substrats d'alumine et recuites entre 500°C et 700°C pendant 12 heures. Cette étude nous a permis de conclure que l'ajout d'un verre dans l'encre améliore bien la tenue mécanique des couches, quelle que soit la température de transition, et que les évolutions des conductances électriques sont liées aux températures de traitement thermique : plus la température de transition vitreuse est inférieure à celle du recuit et plus la diminution des conductances est importante ce qui s'explique par un enrobage des particules SnO_2 par le verre si celui-ci passe à l'état fondu. Cependant, il faut aussi considérer la réactivité chimique du verre. Par exemple, avec la fritte de verre qui a une température de transition vitreuse de 700°C, on a une perte totale de conductance même si le recuit est effectué à une température inférieure.
En conclusion, les critères pour l'ajout d'un liant permanent sont :

- Une granularité supérieure à celle de l'élément actif,
- Une température de transition vitreuse proche de celle du recuit,
- L'absence de réactivité chimique avec l'élément actif,
- Une quantité ajustée (typiquement entre 2 et 10% en volume) pour réaliser un compromis entre performances électriques et mécaniques.

Conclusion du chapitre C

L'objectif de cette étude a été la mise en place de la procédure de dépôt des éléments sensibles par sérigraphie et la compréhension de l'influence des nombreux paramètres qui interviennent dans le procédé : la composition de l'encre, le dépôt lui même (réglages machine) et le traitement thermique.
L'étude préliminaire pour sélectionner une poudre nous a conduit à retenir la poudre commerciale Prolabo qui conduit à des couches présentant de bonnes performances électriques. La série de poudres Neyco a simplement été utilisée pour étudier l'influence de la granularité des poudres. Idéalement, le mélange de deux poudres (SnO_2) de granularité différentes (0.5µm et 5µm) aurait dû permettre de minimiser la porosité de la couche résultante et donc d'améliorer la conductance électrique. Dans la pratique, les poudres ne sont pas parfaitement mono-dispersées et les résultats obtenus par mélanges des poudres Neyco n'ont pas mis en évidence de composition optimale. La poudre la plus fine (0.5µm) donne le meilleur résultat d'où le choix de la poudre Prolabo dont le mode est 0.6µm.

A partir de cette poudre, des encres ont été réalisées avec différents pourcentages de liant organique (de 20 à 40% massique). La gamme étudiée est limitée par les propriétés rhéologiques de l'encre : en dessous de 20%, les encres deviennent trop visqueuses et à l'opposé, elle sont trop fluides et conduisent à des couches hétérogènes en surface au delà de 40% de liant. Entre ces limites, on montre qu'une augmentation de la quantité de liant entraîne une diminution de l'épaisseur des couches et une augmentation de la porosité, conduisant à des conductances plus faibles.
Ces encres ont aussi été utilisées pour étudier l'influence des paramètres de dépôts et de recuit. Il apparaît que les réglages de la raclette (vitesse et hauteur) n'ont pas d'influence significative pour nos encres. Par contre, la hauteur de l'écran par rapport au substrat peut être utilisée pour contrôler l'épaisseur de la couche : une augmentation de cette hauteur permet une diminution de l'épaisseur. Les conditions de séchage (air ambiant, étuvage…) influent peu sur la qualité des couches (fissurations) tant que celles-ci sont limitées à deux ou trois dépôts successifs.

Le recuit est par contre très important pour la texture de la couche finale. Un recuit à 500°C pendant 12 heures est suffisant pour éliminer totalement le liant organique mais pas pour stabiliser la couche qui sera ensuite utilisée à cette température. Du point de vue de la stabilité, un traitement à 700°C pendant 12 heures apparaît nécessaire et sera considéré comme le recuit "standard" de notre procédure.

L'étape suivante a consisté à ajouter un liant permanent, dans le but d'améliorer l'adhésion des couches sur les substrats d'alumine. En effet, pour les encres précédentes composées uniquement d'un liant organique et de l'élément sensible, l'accrochage des couches résultantes est acceptable pour des prototypes de laboratoire, mais pas pour des capteurs industriels. L'ajout d'un verre accroît donc fortement la tenue mécanique des couches, mais

en contre partie pénalise les performances électriques de la couche épaisse par deux phénomènes : soit un phénomène de percolation du fait de l'introduction d'une phase isolante au sein d'une phase conductrice suivi d'un effet d'enrobage des particules de SnO_2 si la température de transition vitreuse est trop faible par rapport à celle du recuit, soit par réactivité du verre avec l'élément sensible (cas de la fritte). Il serait donc souhaitable de s'affranchir de la présence d'un verre si les problèmes d'adhésion ne l'imposent pas.

Ces problèmes vont être amplifiés si les dépôts sont effectués sur surface lisse telle que celle des wafers en silicium, comparativement à celle des substrats d'alumines utilisés pour cette parite C. Dans la partie suivante, nous allons donc focaliser l'étude sur les contraintes particulières liées à l'utilisation de "microhotplates" en tant que substrats.

Références Bibliographiques

réf 71 : Thèse de Sylvie Vincent
Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristalin .Application à la détection du méthane
Ecole des Mines de St Etenne(1992)

réf 72 : Thèse de Marie Sophie Dutraive
Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Nature des défauts et influence du mode d'élaboration
Ecole des Mines de St Etienne(1996)

réf 73 : O.C Hinman G.D Halsey
Adsorption of ragon on sintered tin dioxyde analyzed by several methods
The journal of physical chemistry (1977) Vol 81 n° 8 p739-745

réf 74 : H Torvela T. Joakola A Uusimakia
Processing characteristics of tin and tungsten oxide relevant to production of gas sensors
Journal electronics Materials (1986) Vol 15 n° 15 p7-11

réf 75 : T Kimura S. Inada T. Yamaguchi
Microstructure development in SnO2 with and without additives
Journal of Material Science (1989) Vol 24 p220-226

réf 76 : J.W Erickson S Semancik
Surface conductivity changes in SnO2 (110) / effect of oxygen
Surface Science (1987) Vol 187 pL658-L662

réf 77 : N Murakami K Tanaka K Sasaki K Ihokura
The influence of sintering temperature on the characterisctics of SnO2 combustion monitor sensors
Analyti chem Symp Ser (1983) Vol 17 p165-170

réf 78 : N Yamazoe
Nex approaches for improving semiconductors gas sensors
Proceding of the third international meeting in chemical sensors September 24-26 (1990) Ohio USA

réf 79 : G.S.V Coles G Williams
Effets oh high temperaures sintering on SnO2 resonse to reducing gases
Journal Mater Chem (1992) Vol2 n°1 p23-29

réf 80 : Thèse de Pascale Dutronc
Conception réalisation et optimisation de capteurs de gaz selectifs à base de couches sérigraphiées d'oxydes semi-conducteurs
Université de Bordeaux I (1992)

réf 81 : MJ Madou R Morrison
Chemical sensing with solid state devices
Academic Press (1989)

réf 82 : Ms Castro C/M Aldo
effect of thermal treatments on the conductance of tin oxide
Journal of the European ceramic Society 20 (200) p303-307

réf 83 : ETIENNE GUYON
La physique de la matière hétérogène
Pour la science, Octobre (1982).

réf 84 : PIERRE GILLES DE GENNES
La percolation : un concept unificateur
LA RECHERCHE N°72, Novembre (1976).

réf 85 : PF.CARCIA A. FERRETT AND A.SUNA
Particles size effects in thick film resistors
J. Appl Phys, 53 (7), July (1982).

réf 86 : JP CLERC, GGIRAUD, J ROUSENQ
La percolation (modèles, simulations analogiques et numériques)
Département de physique des systèmes désordonnés Université de Provence)
Editeur : Masson, p 1183 (1983), volume 8.

réf 87 : HOTTAVIT, J CLERC, G GIRAUD
Electrical conductivity of a mixture of conducting and insulating spheres : an application of some percolation concepts
J Physi C : Solid State Phys, vol 11, (1978).

réf 88 : LUC OGER
Propriétés de conduction des empilements de sphères
Département : Structures et Propriétés de la Matière
Thèse d'état Université de Rennes I, (30 Avril 1987).

réf 89: A MALLIARIS DT TURNER
Influence of particule size on the electrical resistivity of compacted mixture of polyméric and metallic powders
Journal of Applied Physic, Volume 42, Number 2 February (1971).P 614-618.

réf 90 : Marc Monneraye
Les encres sérigraphiables en microélectronique hybrides : les matériaux et leur comportement
Acta electronica 21, 4, (1978), p263-281

réf 91 : La percolation, point critique de connectivité : une illustration la gélifications chimique
Service de physique du solide et de résonance magnétique CEN Saclay .

réf 92 : LUYNN J BRADY
The mechanism of conduction in thick-film cermet resistors
Electron. Components Conference
Washington (1967), 238-246 b.

réf 93 : J ;Zarzycki
Les verres et l'état viterux
Masson ISBN2-225-69036-7

réf 94 : J. ROBERTSON
Conduction process in high value thick film resistors
Electrical Engineering department, University of Edinburgh,Edinburgh, Scotland
Electrocomponent Science and technology, (1977), Vol 4, pp 105-109.

réf 95 : S.B Rane, P.K Khanna, T. Seth, G.J Phatak, D.P Amalnerkar
Firing and processing effects on microstructure of fritted silver thick film electrode materials for solar cells
Materials Chemistry and Physics vol 82 issue 1 (2003) pp237-245

réf 96 : Z.A Ansari, S.G Ansari, T. Ko, J.H Oh
Effet of MoO_3 doping and grain size on SnO2 enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H2 gas sensing
Sensors and Actuators B 87 (2002) pp 105-114

réf 97 : N. JayadevDayan, S.R Sainkar, R.N Karekar, R.C Aiyer
Formulation and characterization of ZnO :Sb thick film gas sensors
Thin Solid flims vol325 issue 1-2 (1998) pp 254-258

réf 98 : H.J Beie
Oxygen gas sensors based on CeO2 thick abd thin films
Sensors and Actuators B 4 (1991) pp 393-399

réf 99 : D.D Lee, B.K Sohn
Low power thick film CO gas sensors
Sensors and Actuators 12 (1987) pp 441-447

réf 100 : C. Lucat, F. Menil, C. Miquel, M. Destriau, J. Salardenne, J. Portier
Nouveau détecteur de méthane basé sur l'interaction physico-chimique entre oxyde semi-conducteur et un liant minéral dans des couches sérigraphiées
Revue de chimie minérale t, 21 (1984) p194-201

réf 101 : P. Dutronc, B. Carbonne, F. Menil, C. Lucat
Influence of the nature of the screen-printed electrode metal on the transport and detection properties of thick film semiconductor gas sensors
Sensors and Actuators B 6 (1992) pp 279-284

réf 102 : J.S Cauhape, C. Lucat, C. Bayle, F. Menil, J. Portier
Role of the mineral binder in the sensing properties of screen-printed layers of semiconductor oxides Sr1-y Cay FeO3-x
Sensors and Actuators 15 (1988) pp 399-416

réf 103 : Thèse de Pierre Montméat
Rôle d'élément métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain.
Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine
Ecole des Mines de St Etienne (2002)

réf 104 : Cours de poudre en DEA

réf 105 : Y Chable
Circuits hybrides à couches épaisses
Masson ISBN : 2-225-83920-4

réf 106 : A.Cabot, A. Vilà, J.R Morante
Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO2 layers for gas sensors
Sensors and actuators B-84 (2002) pp12-20

réf 107 : G. Tournier C. Pijolat
Inlfuence of oxygen concentration in the carrier gas on the response of tin dioxide sensor under hydrogen and methane
Sensors and actuators B-61 (1999) pp 43-50

réf 108 : N Yamazoé
Nex approach for improving semiconductor gas sensors
Proc of the third meet on chem sensors (1990) Cleveland 3-8

réf 109 : R. Schmidt, A. Stiegelschmitt, A. Roosen, A.W. Brinkman
Screen printing of co-precipitated NiMn2O4+ for production of NTCR Thermitors
Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1549-1558

D : Compatibilité entre la technologie microélectronique et la sérigraphie

D Compatibilité entre la technologie microélectronique et la sérigraphie

Aujourd'hui de nombreux travaux de recherche dans le domaine des capteurs de gaz ont pour objectif l'abaissement des coûts de fabrication, la réduction de la taille des composants et la diminution de la consommation électrique. Le développement de la technologie de microélectronique permet de répondre à l'ensemble de ces besoins, grâce à la possibilité de réaliser un grand nombre de composants simultanément et d'associer plusieurs composants sur une même puce. Il y a quelques années, un tel développement a été entrepris sur la région de Toulouse, en associant des laboratoires (LAAS, LCC) et des industriels (Microsens, Motorola). Ce développement était entièrement basé sur les couches minces par la technique de sol-gel. Pour de nombreux problèmes de stabilité et de reproductibilité du signal, ces développements n'ont pas ou peu abouti à des productions industrielles de capteurs de gaz. A l'opposé, les techniques utilisant des matériaux céramiques de type barreaux frittés qui conduisent à de bonnes performances en stabilité, reproductibilité et sensibilité ne sont pas compatibles avec des supports microélectroniques. Une des techniques qui constitue un bon compromis entre les couches minces et les matériaux frittés est la sérigraphie "en couche épaisse".
C'est dans cette perspective que le centre SPIN en collaboration avec la société MiCS (Microchemical System) a souhaité associer la technologie de dépôts par sérigraphie et la technologie microélectronique via l'utilisation de support de type micro-chauffage appelé couramment "microhotplate".

L'objectif de cette partie est d'étudier la compatibilité entre ces deux technologies, dans le but de réaliser des éléments sensibles en couche épaisse par la technique de sérigraphie sur des supports de type micro-hotplates. Comme indiqué précédemment, l'intérêt est de cumuler les avantages concernant les performances de détection gazeuse des matériaux frittés et les bas coûts ou encore la miniaturisation grâce à l'outil microélectronique.
La réalisation de couches épaisses sur des membranes chauffantes n'est pas aisée comme le montrent nos essais préliminaires illustrés sur la Figure D.1. Ces essais ont consisté à effectuer un dépôt de couches épaisses dans les conditions définies classiquement pour les substrats d'alumine (motif de 4 x2 mm^2), sur un wafer équipé de membranes avec des micro-chauffages dont la zone de chauffage est de l'ordre de 350 x 500 μm^2. La photo montre que l'une des premières difficultés à maîtriser, sera la miniaturisation de l'élément sensible afin de respecter les dimensions des motifs et leur alignement par rapport aux électrodes de mesure. En effet, les dimensions couramment utilisées dans le domaine de la sérigraphie sont de l'ordre de millimètre voir du centimètre. Un second problème technologique révélé par ces essais préliminaires est l'endommagement des membranes qui ne résistent pas au passage de la raclette. Cela signifie qu'il faudra optimiser les paramètres de réglages de la machine à sérigraphier pour les dépôts, afin de prendre en compte ces contraintes particulières propres aux substrats "microhotplates". De plus, un autre problème crucial qui n'apparaît pas sur la

photo est l'adhésion des couches déposées sur des surfaces lisses (wafers) comparativement aux surfaces des substrats céramiques.

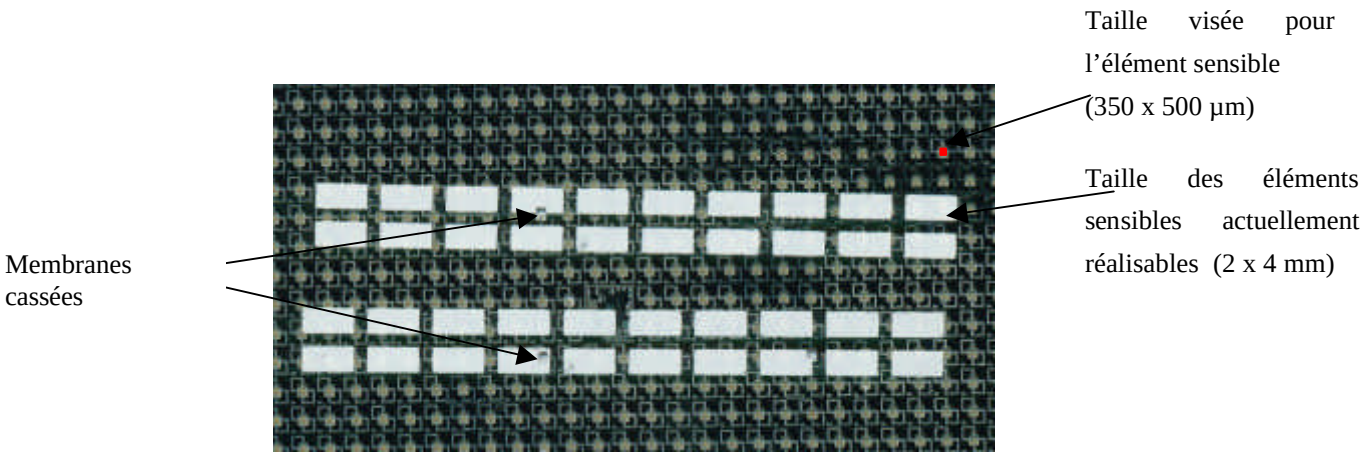


Figure D.1 : Photo du premier essai de dépôts d'éléments sensibles sur wafers avec membranes équipées de micro-chauffages.

Ces essais préliminaires ont donc permis de faire apparaître un certain nombre de problèmes de compatibilité entre les technologies de sérigraphie et la microélectronique qui seront repris de façon détaillée dans la partie D.1. Le problème de l'adhésion des couches sera ensuite étudié dans la partie D.2 où une synthèse bibliographique sur les solutions proposées pour améliorer l'adhérence de matériaux sur support silicium sera présentée. Parmi ces solutions, l'utilisation de procédés sol-gel est maintenant bien répandue et nous rappellerons quelques résultats concernant la préparation des poudres de l'élément sensible par la voie sol-gel. Nous avons ensuite mis en œuvre certaines de ces techniques pour promouvoir l'accrochage des couches telles que l'utilisation de liants permanents dans l'encre (D.3), la substitution de ces liants permanents par des précurseurs de l'élément sensible (D.4), ou encore le traitement de surface des wafers (D.5). Dans chacun de ces cas, nous avons caractérisé les propriétés électriques et la tenue mécanique des couches obtenues.

Par ailleurs, comme nous le verrons dans les deux parties expérimentales, nous travaillons avec des oxydes d'étain et de tungstène qui sont les deux principaux matériaux sensibles utilisés pour la détection des gaz respectivement réducteurs et oxydants dans les applications automobiles.

D.1 Contraintes liées à l'usage de support "microchauffage" pour la sérigraphie

Nous allons dans ce chapitre présenter les contraintes techniques liées au support "microhotplate" pour la réalisation de capteurs de gaz par la technologie sérigraphie. Puis dans un second temps, nous allons définir les différentes conditions expérimentales : préparation des encres, paramètres de dépôts, séchage et traitement thermique pour la réalisation des éléments sensibles sur les wafers.

D.1.1 Conception d'un support "microhotplate"

Un support micro-hotplate (micro-chauffage) se décompose de quatre entités : l'élément chauffant, la couche isolante, les connexions et la membrane (Figure D.2)

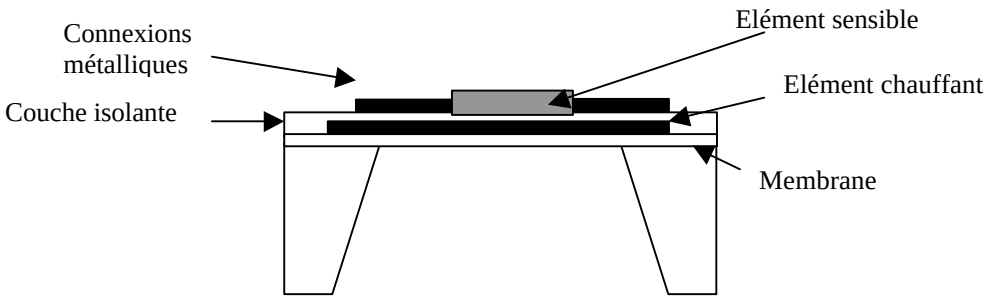


Figure D.2 : Représentation schématique d'un capteur de gaz sur support microélectronique

L'élément chauffant se situe sous la couche sensible et il est généralement isolé électriquement de celle-ci par une couche isolante de type silice. Cette isolation est nécessaire pour éviter les courts circuits entre le chauffage et l'élément sensible, ce qui pourrait conduire à un dysfonctionnement en ce qui concerne la réponse du capteur. Deux types de résistances chauffantes existent, d'une part des résistances au silicium dopé et d'autre part des résistances à base de métaux tels que le platine [réf 133].

En ce qui concerne les connexions, elles permettent d'établir les contacts électriques pour alimenter la résistance de chauffage et pour mesurer les variations de conductance électrique de l'élément sensible.

Comme nous l'avons présenté dans la partie A.3.1, la réalisation d'une membrane répond aux besoins de minimiser la puissance de consommation électrique pour la résistance chauffante. Elle se présente donc sous de très faibles épaisseurs allant de 1 à 3 µm. Les membranes subissent d'importantes déformations, dues à cette faible épaisseur et aux importants chocs thermiques, comme schématisée dans la Figure D.3.



Figure D.3 : Déformation de la membrane sous l'effet de la chaleur et des contraintes mécaniques

La réalisation d'un élément sensible en couche épaisse par sérigraphie sur ces supports microhotplates présente des difficultés majeures qui apparaissent à quatre niveaux dans le procédé de fabrication, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

D.1.2 Identification des problèmes de compatibilité

Les quatre principaux problèmes rencontrés lors de dépôts d'éléments sensibles sur des supports microélectroniques sont, l'apparition de fissures et des casses de membranes au cours de l'impression, l'endommagement de l'élément chauffant au cours du traitement thermique, le positionnement et la taille des éléments sensibles et enfin le décollement des couches au cours de la découpe des wafers et de l'utilisation des capteurs.

D.1.2.1 L'étape d'impression

Dans le cas de la sérigraphie "traditionnelle" sur un substrat dense et épais comme une plaque d'alumine par exemple, les dépôts de bonne qualité (respect des dimensions de motif, bonne qualité des états de surface), sont obtenus grâce à la force de pression de la raclette exercée sur l'encre et le substrat qui est de l'ordre de 40N [réf 134]. Si on exerce une telle force sur les membranes cela peut engendrer d'importants dommages tels que les casses ou les fissures.
Le second inconvénient qui apparaît est l'épaisseur de la couche déposée. Dans les conditions de dépôts réalisés sur substrats d'alumine, les épaisseurs minimales des couches sensibles obtenues après recuit sont d'environ 10µm avec une rugosité de surface de l'ordre de 3 µm. D'après des études réalisées sur des dépôts de couches sensibles par la voie sol-gel, de telles épaisseurs sur des supports avec membranes, conduisent souvent à des problèmes de fissuration et de décollement des couches.

D.1.2.2 Positionnement et taille des motifs

La taille et le positionnement des éléments sensibles sont deux paramètres sur lesquels nous avons travaillé. En ce qui concerne la miniaturisation des dépôts de l'élément sensible, nous avons réalisé un nouvel écran avec des ouvertures de dimensions de 350 x 500 μm^2 (cf. Figure B.10). En ce qui concerne la toile de l'écran, un maillage plus fin a été choisi 280 mesh (280 fils par pouce) au lieu de 180 mesh (180 fils par pouce) utilisé pour les motifs 2 x 4 mm^2. Ce resserrement des fils de la toile permet d'avoir une meilleure définition des motifs, mais peut engendrer des obturations de l'écran par des particules de SnO_2 ou de WO_3.

Pour ce qui est de l'épaisseur de l'émulsion, nous avons choisi la plus faible possible (5µm) pour minimiser l'épaisseur de la couche déposée ceci afin de réduire les contraintes mécaniques, la consommation électrique pour l'élément chauffant et l'inhomogénéité de la température au sein de la couche sensible.

Certains laboratoires [réf 111] utilisent des pochoirs (écran pleine plaque en inox perforée suivant les motifs). Cette solution a été envisagée car elle permet de réaliser des motifs d'environ 250µm avec une précision de 5µm. Malheureusement, son principal inconvénient est l'épaisseur de la plaque qui ne peut être inférieure à 50µm en raison des problèmes de résistance mécanique de l'écran aux conditions d'impression. Il est donc pratiquement impossible de réaliser de couches plus fines que 30µm environ.

En ce qui concerne le positionnement des micro-éléments sur les "microhotplates" celui-ci a été réalisé avec un support équipé d 'un mylar (cf. B.1.3). Mais il existe des moyens de réglage automatique du positionnement des supports par rapport à l'écran sur des machines de type industriel.

D.1.2.3 L'étape de traitement thermique

L'élément chauffant et les connexions métalliques ne peuvent être chauffés à plus de 450°C-650°C suivant les types de techniques employées pour les réaliser (450°C si les chauffages sont en polysilicium et 650°C si les chauffages sont en platine). Au-delà de ces températures, des phénomènes d'inter-diffusion des métaux peuvent apparaître et engendrer soit des décollements aux niveaux des contacts électriques, soit des détériorations de la résistance de chauffage. A l'inverse dans la technologie sérigraphie, les traitements thermiques doivent être dans un premier temps, supérieurs à 450°C pour éliminer la totalité du liant organique et dans un second temps, supérieurs à la température de transition vitreuse du verre utilisé en tant que liant permanent pour obtenir une bonne tenue mécanique. Les températures de transitions vitreuses des verres couramment utilisés sont comprises entre 500°C et 900°C, d'où un problème de compatibilité entre la sérigraphie et les supports microélectroniques.

D.1.2.4 Accrochage de la couche

Le dernier problème lié à la réalisation d'éléments sensibles sur des supports avec des microchauffages est la tenue mécanique des couches sur la membrane tout au long du processus de fabrication des capteurs et de leur utilisation.
Dans le processus standard de fabrication de micro-capteurs, une étape de découpe du wafer est réalisée à l'aide d'une scie diamantée et sous jet d'eau à forte pression, suivie d'une étape de soudure des fils de connexions. Ces deux étapes engendrent d'importantes vibrations et contraintes mécaniques sur la couche sensible ce qui peut entraîner des fissures et des décollements de la couche déposée. De plus, au cours de l'utilisation des capteurs, le chauffage des éléments sensibles peut se faire sous le mode pulsé ce qui entraîne des

déformations de la membrane (Figure D.3) et donc de nouvelles contraintes mécaniques sur les couches sensibles.

D.1.3 Conditions expérimentales

D.1.3.1 Préparation des encres

Pour l'étude de la compatibilité entre la technologie microélectronique et la sérigraphie, nous avons repris les mêmes conditions de préparation des encres : la poudre SnO_2 provient de la société Prolabo, les liants organiques de la société ESL et les verres utilisés en tant que liant permanent de la société Ferro. En ce qui concerne les proportions de chacun des constituants, elles seront adaptées aux différentes contraintes liées directement à la technologie de dépôt de l'élément sensible sur supports microélectroniques telles que la reproductibilité de la taille des dépôts.

Pour répondre à ces différents besoins et contraintes, nous allons nous servir des résultats obtenus dans la partie C, en particulier lors de l'étude du développement de l'encre à base de dioxyde d'étain, comme par exemple l'influence du pourcentage de liant organique sur l'épaisseur de la couche finale (cf. C.2.2), ou encore l'effet de l'ajout d'un verre en tant que liant permanent sur les propriétés électriques des couches sensibles après recuit (cf C.4).

D.1.3.2 Paramètres de dépôts

Les paramètres de dépôts ont été légèrement modifiés pour la réalisation des micro-capteurs sur support microélectronique.

Pour les réglages de la machine, la hauteur et la vitesse de la raclette ou encore la hauteur de l'écran ont été adaptées à la fragilité des membranes et aux respects des dimensions du micro-élément sensible. D'après les conclusions de l'étude précédente sur l'influence des paramètres d'impression sur la qualité des couches épaisses, seul le paramètre hauteur de l'écran par rapport au substrat permet de contrôler l'épaisseur de la couche finale (Cf C.3.1). Nous tenterons donc d'optimiser ce réglage dans l'objectif de minimiser les épaisseurs des couches déposées. A propos de la vitesse et de la hauteur de la raclette, elles n'ont pas ou peu d'influence sur la qualité des dépôts, nous avons donc fixé la vitesse à 1 (unité arbitraire pour une gamme de 0 à 10) et la hauteur à 11.5 (unité arbitraire inversement proportionnelle à la hauteur de raclette). A titre de comparaison, nos réglages pour les dépôts sur des substrats d'alumine étaient pour la vitesse de 1 et pour la hauteur de raclette de 12 (unité arbitraire qui signifie que la raclette est plus basse).

La réalisation des éléments sensibles a été effectuée sur trois types de substrats. Dans un premier temps, n'étant pas équipé de banc appelé "probeur" avec des micro-pointes métalliques qui permettent de mesurer les propriétés électriques des couches sensibles déposées directement sur wafer, nous avons effectué les tests électriques sur des couches de

dimensions 4x2mm^2 déposées sur les substrats d'alumine habituellement utilisés au laboratoire. Dans un second temps, des couches sensibles de dimensions 350x550µm^2 ont été déposées sur des wafers recouverts soit de silice, soit de platine pour les tests de tenue mécanique (test de découpe). Ces deux matériaux (SiO_2 et Pt) ont été choisis car les membranes chauffantes sont recouvertes d'une fine couche de silice isolante et de deux électrodes inter-digitées en platine qui représentent environ 40% de la surface totale de la zone de dépôt. Pour finir, la dernière série de dépôts a été réalisée sur des wafers entiers (4 pouces) munis de micro-hotplates avec des membranes et des électrodes interdigitées pour l'étude des paramètres de dépôts dans les conditions de réalisation industrielle et pour les observations microscopiques des états de surface et des tests électriques réalisés par notre partenaire industriel (MiCS).

D.1.3.3 Conditions de séchage et de traitement thermique

Les paramètres de séchage et recuit des couches sensibles ont été modifiés et adaptés aux contraintes liées aux substrats microélectroniques.

Le séchage des micro-éléments sensibles a été réalisé suivant la procédure dite "douce" qui consiste à laisser la couche humide à température ambiante pendant une nuit. Ce choix de procédure a été fait en raison de l'apparition de fissures à la surface des couches lors des procédures de séchage "progressive" et "rapide" étudiées au cours de l'étude sur l'influence des paramètres de dépôts (cf. C.3.1.3). De telles fissures présentes au sein des micro-dépôts pourraient être néfastes pour les propriétés électriques et mécaniques des couches sur les supports microélectroniques.

En ce qui concerne les traitements thermiques, trois températures de palier ont été testées pour étudier l'influence de la température de recuit sur les performances électriques et sur la tenue mécanique des couches épaisses. Tout d'abord, des traitements thermiques à 450°C ont été réalisés, car c'est la température maximale que peut supporter la structure microélectronique utilisée munie de l'élément chauffant et des connexions métalliques. Ensuite, des traitements à 650°C ont été réalisés, car il existe des structures avec micro-chauffage à base de platine qui peuvent supporter une telle température. Pour finir, la dernière température de recuit est de 700°C, qui est la température actuelle des traitements thermiques des capteurs de gaz sur substrats d'alumine ou de 800°C, qui est celle préconisée pour les différents liants permanents utilisés lors de cette étude.
L'ensemble de ces traitements thermiques sera réalisé avec la même rampe de montée en température (10°C /min) et la même descente (5°C/min) et avec un temps de palier de 12 heures.

D.2 Bibliographie

D.2.1 Problème d'adhésion de dépôts sur substrat

Les dépôts de couches minces ou de couches épaisses sur des substrats par des techniques telles que le pulvérisation cathodique, le procédé sol-gel ou encore la sérigraphie, posent un problème commun qui est la qualité d'accrochage entre la couche et le substrat.
De nombreuses études portent sur la compréhension et l'optimisation de ce problème, pour des applications telles que la microélectronique, l'optique ou encore le domaine médical.

L'adhésion entre deux matériaux peut s'expliquer par deux phénomènes : un phénomène mécanique ou un phénomène thermodynamique [réf 110].

L'accrochage mécanique se définit par un remplissage des micros cavités présentes à la surface des deux matériaux à réunir, par un agent d'accrochage (nommé colle ou adhésif). Cet agent liquide à température ambiante ou à haute température, en se durcissant sous l'effet du temps ou de la chaleur, engendre un phénomène de fixation mécanique entre les deux matériaux. Ceci résume le phénomène que nous avons rencontré lors de l'étude précédente (Cf C.4) avec l'utilisation d'un verre en tant qu'agent d'adhésion dans la composition de l'encre.

Dans le cas où le substrat est lisse (par exemple un support de microélectronique en silicium), le phénomène de l'adhésion thermodynamique peut s'appliquer. Deux situations sont possibles. Dans le cas d'un assemblage par un agent d'adhésion, l'adhésion consiste en un collage par création de liaisons chimiques entre les deux matériaux à réunir et l'agent d'adhésion (généralement liquide). Cet accrochage demande un contact parfait entre l'agent d'adhésion et les deux matériaux, et on parlera donc de mouillabilité entre le solide (le matériau) et le liquide (l'agent accrocheur)[réf 110]. Dans le cas d'un assemblage sans agent d'adhésion, il est également possible de réunir deux matériaux par réaction chimique entre eux.

A partir de ces deux phénomènes d'accrochage, plusieurs techniques d'optimisation de l'adhésion ont été développées et nous en avons retenu quatre qui apparaissent les plus couramment employées.

La première technique consiste à imprégner le substrat ou le matériau à déposer avec un élément étranger tels que Ti, Al, Cu. Ce dopant peut soit interagir avec le substrat et le matériau au cours du traitement thermique pour former des liaisons chimiques, soit modifier les propriétés physico-chimiques de l'un des deux matériaux comme par exemple la taille des

particules. On peut définir cette technique comme une "technique d'accrochage indirect" car elle nécessite un élément étranger.

La deuxième technique consiste à ajouter un sol-gel précurseur de l'élément à déposer ou un sol-gel précurseur du matériau qui compose la surface du substrat. Le sol-gel interagira directement avec le substrat ou avec la couche à déposer au cours du traitement thermique. On peut définir cette technique comme une "technique d'accrochage directe" car c'est l'un des deux matériaux à réunir qui créera directement l'accrochage.

La troisième technique consiste en un traitement de surface pour modifier les propriétés hydrophobes / hydrophiles du substrat, par des attaques acide ou basique selon la caractéristique recherchée. Ces processus sont parfois complexes comme par exemple la création de groupements silanes. Cette technique est une préparation du substrat avant dépôt, et est bien souvent complémentaire aux deux techniques citées précédemment.

La dernière technique consiste à utiliser un verre en tant que liant d'adhésion. Cette technique fait appel à un phénomène d'ancrage comme nous l'avons étudié précédemment dans la partie C.4 sur les substrats d'alumines. A notre connaissance, cette solution est plus rarement appliquée pour réaliser un accrochage de couches épaisses sur des wafer silicium. Dans le domaine des capteurs de gaz, seuls G. Martinelli et al [réf 111] mettent en œuvre des dépôts de sérigraphie sur des wafers avec des encres contenant un verre. Nous ne reviendrons pas sur la théorie de cette technique et sur les différents verres utilisés (cf. C.1.2), mais nous l'étudierons expérimentalement dans la partie D.3.

D.2.1.1 Première technique : ajout d'un agent d'adhésion

Dans le domaine de la microélectronique, certains laboratoires [réf 112, réf 113] utilisent, soit un dopage dans la masse du matériau à déposer, soit la réalisation d'une inter-couche entre le wafer et la couche à déposer. Par exemple, pour la métallisation de wafers, c'est à dire des dépôts de couches minces pour la réalisation de contacts électriques, des problèmes de décollement des couches peuvent survenir au cours du traitement thermique ou au cours de leur utilisation.

G. Schwalbe [réf 113] a travaillé dans un premier temps sur le dopage du cuivre par de l'alumine (0,3 % massique) et a constaté une nette amélioration de l'adhésion de la couche fine après le traitement thermique. Le dopage du cuivre par l'alumine aurait pour effet de diminuer la taille des grains, d'abaisser leur distribution granulométrique et de réduire l'influence du grossissement des grains au cours du traitement thermique ce qui peut être la raison d'un meilleur accrochage.

L'ajout d'un promoteur d'adhésion peut se faire également par le dépôt d'une inter-couche. G. Schwalbe [réf 113] et Zgu-Xiong Xias [réf 112] ont étudié l'influence de matériaux comme le tantale, le nickel ou encore le titane sur l'adhésion. La présence d'une inter-couche de tantale

(déposée par évaporation réactive) entre un wafer de silice et une couche de CuAl ou de Cu pur interagit avec le substrat et la couche, ce qui donne une adhésion de très bonne qualité.

Les travaux de Zhi-Xiong Xias [réf 112] ont montré l'efficacité du titane ou/et du nickel comme intermédiaires dans les applications de liaisons wafer verre /wafer silicium. Cette bonne adhésion avec le nickel en inter-couche résulte de la réactivité silicium-nickel qui donne des composés SiNi après un traitement thermique aux environs de 440°C. Pour ce qui est du titane, les atomes ont une énergie importante, qui permet qu'au cours d'une évaporation réactive, de régir avec SiO_2 à température ambiante et ainsi créer des forces de liaisons.

D.2.1.2 Deuxième technique ajout d'un précurseur sol-gel

La méthode "sol-gel" est une des technologies les plus employées pour produire des couches d'oxydes métalliques continues et de bonne cohésion sur des supports tels que les wafers de silicium. Néanmoins, il subsiste quelques inconvénients pour notre application qui sont :

- Les faibles températures de recuit réalisables sur wafer qui ne permettent pas une cristallisation totale du matériau sensible.
- La présence d'éléments étrangers difficiles à éliminer, par exemple le chlore provenant du précurseur $SnCl_4$ dans le cas de couche SnO_2 pour la réalisation d'éléments sensibles.

Une méthode pour promouvoir l'adhésion d'une couche sur un substrat consiste à ajouter un sol-gel en tant que précurseur d'accrochage. Deux solutions sont possibles : soit l'ajout d'un sol-gel précurseur du matériau à déposer [réf 114, réf 115, réf 117], soit l'ajout d'un sol-gel précurseur du matériau sur lequel on dépose [réf 115, réf 116].

On peut citer comme exemple les travaux de L.D. Piveteau [réf 115, réf 116] qui, pour une application médicale, améliorent l'accrochage de couches minces de CaP (déposées par sol-gel) sur du titane par un mélange sol-gel d'un précurseur de TiO_2. Deux synthèses sol-gel ont été utilisées. La première synthèse sol-gel est une solution de $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$ dans de l'éthanol, la deuxième synthèse est un sol de TiO_2 obtenu par hydrolyse de $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$ avec de l'eau distillée. Ensuite les deux sols sont ajoutées à la solution précurseur de CaP. L'utilisation du sol 1^{er} sol-gel (TiO_2) au lieu du sol $2^{ème}$ sol-gel ($Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$) réduit l'aptitude du Ti à réagir avec la couche déposée et ainsi minimise la réaction d'oxydation thermique ce qui peut affecter les propriétés mécaniques du matériau déposé.

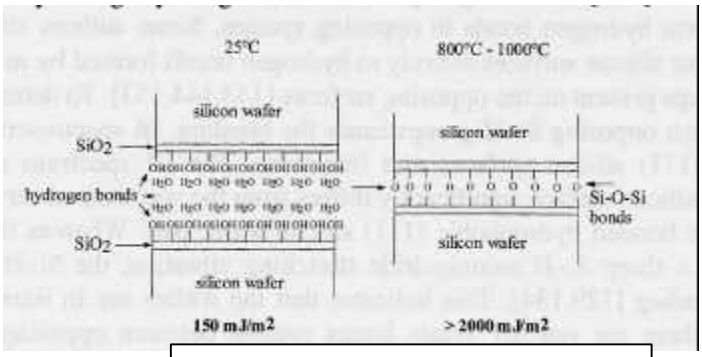
Yun Liun et al. [réf 117] ont travaillé sur la réalisation de dépôts de silice d'une épaisseur d'environ 3µm avec une porosité de 50% sur un substrat silice par un mélange de poudre ultra fine de SiO_2 avec un gel précurseur SiO_2. Cette combinaison permet d'obtenir des films de silice présentant une bonne propriété d'adhésion au substrat, sans fissure quelle que soit l'épaisseur et ceci en jouant sur les retraits du gel et la dilatation du substrat au cours du traitement thermique pour éviter les contraintes internes dues aux différences de coefficients entre le substrat et la couche déposée.

Les travaux de M. Fallet et al. [réf 114] présentent des dépôts de TiO_2 ou SiO_2 sur des métaux pour des applications telles que la protection contre la corrosion en milieux aqueux. Au cours de leurs travaux, ils constatent que le sol-gel dopés (Co, Sn, Fe à 0.5% en masse) provoquent des micro-fissures dans la couche mais fournissent une meilleure protection que des simples sols de TiO_2 et SiO_2 pur. On peut donc penser que les films dopés recouvrent mieux et adhérent mieux aux substrats.

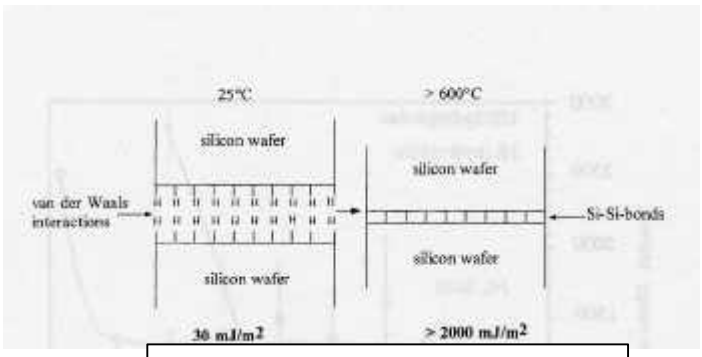
A partir de ces expérimentations et particulièrement celles de Yun Liun et al. [réf 117] présentées précédemment, il est donc apparu intéressant de tester des mélanges de poudres SnO_2 avec un sol-gel précurseur, soit du matériau à déposer (l'oxyde métallique) soit du matériau sur lequel on veut déposer (SiO_2). A partir de ces mélanges, une encre sera préparée puis déposée par sérigraphie sur les substrats microélectroniques. Ensuite, un traitement thermique est réalisé au cours duquel le sol gel se transforme en oxyde et crée une adhésion entre la couche et le substrat.

D.2.1.3 <u>Troisième technique : traitement de surface du substrat</u>

Dans la grande majorité des travaux présentés précédemment, les laboratoires effectuent un pré-traitement des wafers pour modifier leurs propriétés de surface hydrophobe / hydrophile et ainsi contrôler les espèces présentes à la surface des wafers, pour améliorer l'accrochage des dépôts sur substrats silicium.
De nombreux travaux de recherche [réf 112, réf 117, réf 119, réf 120, réf 121] ont montré qu'il est préférable de déposer un produit hydrophile sur un matériau hydrophile et inversement un produit hydrophobe sur un matériau hydrophobe (Figure D.4).



Scellement de deux wafers à surface hydrophile au cours d'un traitement thermique



Scellement de deux wafers à surface hydrophobe au cours d'un traitement thermique

Figure D.4 : Schéma illustrant les interactions entre deux surfaces de wafers [réf 122, réf 123]

La modification des propriétés hydrophile / hydrophobe des supports de silice est souvent obtenue à partir d'attaques acides ou basiques à chaud de types : H_2O_2/H_2SO_4, H_2O/HF, $HF/NH_4F/H_2O$ ou encore Bichromate de potassium avec HF.

.

Au cours de ces attaques, les acides détruisent les liaisons Si-O et hydrolysent le silicium pour ensuite créer des liaisons silanols Si-O-H. Cette transformation de la surface en matériau hydrophile améliore grandement la mouillabilité de la solution hydrophile sur le substrat. D'autre auteurs tels que M.C. Gomes et al [réf 120] ont constaté que l'augmentation du rapport H_2O/alkoxyde augmente la mouillabilité du sol-gel sur le wafer et ainsi augmente la surface de contact entre la couche déposée et le wafer. De cette façon, les liaisons métalloxanates présentes à l'interface couche / substrat sont plus nombreuses, ce qui augmente l'adhésion de la couche.

Certaines analyses ont révélé une évolution assez rapide des propriétés hydrophiles des wafers silicium qui peuvent décroître significativement après un faible temps d'exposition à l'air ambiant (environ 7 jours après l'attaque). Il est donc conseillé de réaliser les traitements d'attaque à l'acide au fur et à mesure des besoins de dépôts.

L'inconvénient de ces pré-traitements est qu'il est difficile de localiser la zone d'attaque et qu'il est possible d'endommager certains composés déjà présents à la surface du wafer (électrodes, éléments chauffants…).

D.2.1.4 Conclusion

Un grand nombre de possibilités est à notre disposition pour essayer d'améliorer les propriétés d'accrochage de nos couches sur les wafers silicium / silice :

- L'ajout d'une inter-couche entre le substrat et la couche déposée ou l'ajout d'un dopant dans le matériau à déposer.
- L'ajout d'un sol-gel précurseur, soit du matériau à déposer, soit du matériau sur lequel on dépose.
- La modification des propriétés hydrophile / hydrophobe du wafer par une attaque acide.
- L'ajout d'un verre en tant qu'agent d'adhésion.

Néanmoins à l'exception des travaux de G. Martinelli avec l'ajout d'un verre, aucune de ces techniques n'a déjà été testée dans le procédé sérigraphie en couche épaisse sur support silicium. La première différence qui existe entre les dépôts effectués par sérigraphie et par sol-gel ou par évaporation réactive sont les épaisseurs de couches allant de quelques nanomètres à plusieurs microns, ce qui peut jouer grandement sur la qualité d'accrochage de la couche finale.

La deuxième différence entre le procédé de sérigraphie et les couches sol-gel est qu'en sérigraphie conventionnelle, le matériau déposé est souvent déjà sous forme cristallisée (poudre), et il y a donc moins de possibilité d'interactions entre le matériau lui-même et le substrat. A l'inverse, pour des dépôts par le procédé sol-gel, le matériau se transforme au cours du dépôt, et cristallise au cours du traitement thermique ce qui permet de créer des liaisons chimiques avec le substrat.

En raison de ces différences, nous allons essayer d'adapter les techniques citées ci-dessus pour améliorer l'accrochage de nos couches épaisses sur les wafers, à l'exception de la technique dite "accrochage indirect". En effet, la technique "d'accrochage indirect" est couramment utilisée dans le domaine de la microélectronique, mais peut doper notre matériau sensible par l'ajout d'éléments tels que le nickel, le titane ou encore le tantale et ainsi modifier ses propriétés électriques.

D.2.2 Généralités sur les procédés sol-gel

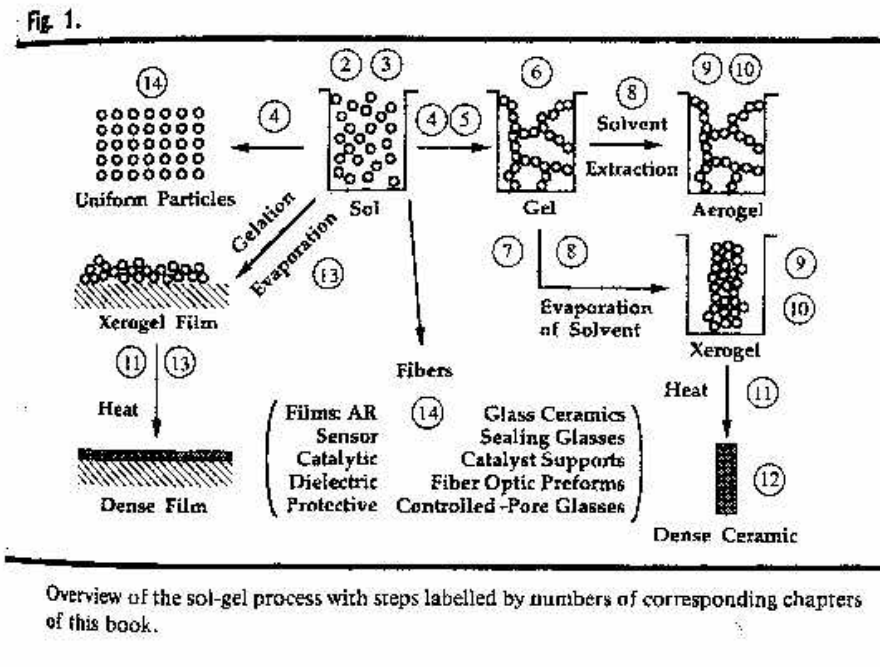
Les procédés sol-gel sont grandement utilisés pour deux objectifs principaux, la réalisation de fines poudres très réactives, et la réalisation de couches minces (1 à 10µm). Le dépôt couche mince par procédé sol-gel consiste à imprégner la surface du matériau à recouvrir par une solution sol-gel par des techniques telles que le "dip-coating" qui consiste à tremper plusieurs fois le substrat verticalement dans la solution contenant le gel, puis le sécher, et enfin le recuire. La qualité des couches obtenues dépend de nombreux paramètres expérimentaux comme la vitesse de trempage, le nombre de cycles effectués ou encore les vitesses de séchage et de recuit des couches.

Pour notre étude sur la réalisation de couches épaisses par sérigraphie sur support "microhotplates", nous allons utiliser un procédé sol-gel pour fabriquer des encres (SnO_2) qui serviront de liant et ceci afin d'améliorer l'adhésion entre la couche épaisse et le wafer.

Les inconvénients que nous pouvons rencontrer dans cette technique sont les faibles quantités produites, les coûts et le temps de fabrication qui sont peu compatibles avec une application industrielle.

La Figure D.5 représente une vue d'ensemble des différentes étapes pouvant être mises en œuvre dans un procédé sol-gel. L'intérêt majeur des techniques de sol-gel est le contrôle de chaque étape de synthèse et de fabrication du matériau, qu'il se présente sous la forme d'une poudre, d'une couche mince ou encore d'un matériau massif.

D'après l'ouvrage de A.C. Pierre [réf 127], nous parlerons d'un sol dans la cas d'une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide et d'un gel dans le cas d'un système colloïdal cohérent à structure tridimensionnelle de caractéristique intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide.



Exemple d'étape dans le procédé sol-gel.
2) Hydrolyse
3) Condensation
4) Gélification
6) Agitation
8) Séchage
9) Consolidation
11) Frittage

etc

Figure D.5 : Vue d'ensemble du procédé sol-gel avec ses différentes étapes et de son utilisation pour la préparation de matériau [réf 125]

Le procédé sol gel peut être appliqué à partir de deux grandes catégories de précurseurs : Les solutions colloïdales (ou sel métallique), et les solutions alkoxydes (ou alcoolates)

D.2.2.1 Les solutions colloïdales

Ce premier type de sol-gel consiste à utiliser une solution colloïdale, qui par sa déstabilisation, donne naissance à un gel (réf 126). Ce processus peut être décomposé en trois stades :

① la polymérisation des particules,
② la croissance des particules,
③ la formation de liaisons entre les particules pour former des polymères tridimensionnels.

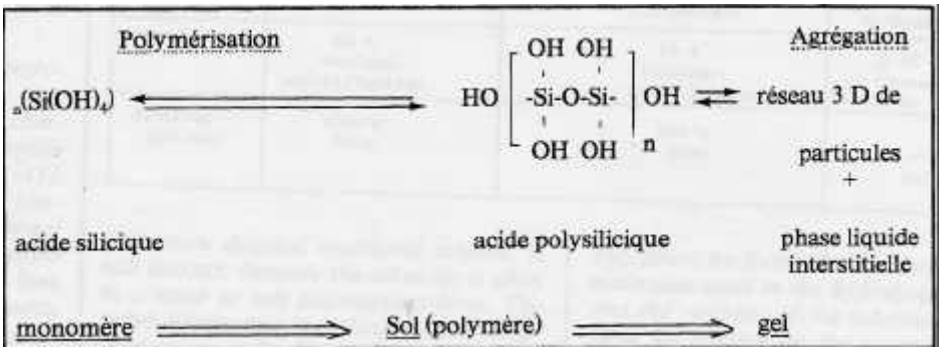


Figure D.6 : Processus de décomposition d'une solution colloïdale en trois étapes [réf 126]

En ce qui concerne le dioxyde d'étain, il est possible de préparer des solutions colloïdales à partir de $SnCl_4$ dans de l'ammoniaque (équation D.1), de $SnCl_4$ dans de l'éthyléne glycol ou encore de $SnCl_4$ dans de l'hydrazine(équation D.2).

$$SnCl_4 + 2\ H_2O + 4\ NH_3 \rightarrow SnO_2 + 4\ NH_4^+ + 4Cl^-$$
Équation D.1

$$SnCl_4 + 5\ H_2O + 2\ N_2H_4 \rightarrow SnO_2 + 4HCl + 2N_2 + 3\ H_2O + 4\ H_2$$
Équation D.2

D.2.2.2 Les alkoxydes

La deuxième méthode est basée sur la réaction des alkoxydes en solution. Les alkoxydes métalliques sont constitués de ligands organiques attachés à un atome de métal, souvent représentés par la formule M(OR)n où M est un atome de métal et R est un groupement organique (Tableau D.1).

Alkoxy	Formule
méthoxy	OCH_3
éthoxy	OCH_2CH_3
n-propoxy	$O(CH_2)CH_3$
iso-propoxy	$H_3C(O)CHCH_3$
n-butoxy	$O(CH_2)_3CH_3$
iso-butoxy	$OCH_2CH(CH_3)_2$
tert-butoxy	$OC(CH_3)_3$

Tableau D.1: Exemple d'alkoxydes

Pour notre étude, la voie alkoxyde a été choisie car elle présente de nombreux avantages :

- Les précurseurs d'alkoxydes n'apportent aucun élément étranger inorganique lors de la préparation (Cl, N) qui pourraient modifier les propriétés électriques finales des oxydes métalliques ;

- L'utilisation des alkoxydes est facilement mise en place et avec des faibles temps de préparation (aucune nécessité de lavage, ou de centrifugation) ;

- Les alkoxydes donnent lieu à la création d'un gel grâce à des liaisons polymériques de type M - O - M. Ces gels présentent bien souvent un comportement thixotropique dû à leur structure tridimensionnelle, ce qui est particulièrement intéressant pour la préparation de nos encres de sérigraphie : les champs de forces appliqués pendant l'écoulement ou le passage forcé à travers l'écran sous la pression de la raclette cassent la structure 3D, et par conséquent le gel voit sa viscosité diminuer. Une fois, la pression retirée, la viscosité du gel revient à sa valeur initiale.

➢ Un dernier avantage en ce qui concerne l'utilisation d'un alkoxyde peut être relié à la grande réactivité des liaisons organométalliques qui interagissent à faible température avec d'autres éléments étrangers. Cette réactivité pourra être utilisée pour améliorer l'accrochage entre le substrat et la couche épaisse même pour des recuits à température modérée.

Les deux inconvénients majeurs du choix d'un alkoxyde en tant qu'agent d'adhésion sont, d'une part le nombre limité de précurseurs organométalliques commercialement disponibles, et d'autre part leur coût parfois assez élevé, ce qui peut être un frein dans la perspective d'une application industrielle.

Dans les deux paragraphes suivants, nous allons rappeler le principe général de préparation d'un gel à partir d'un alkoxyde puis présenter le précurseur utilisé pour notre étude.

D.2.2.2.1 Principe d'hydrolyse et de condensation

La réaction de polymérisation d'un alkoxyde s'effectue par un mécanisme d'hydrolyse et de condensation qui conduit à un gel homogène formé d'agglomérats composés très souvent de petites dimensions très souvent inférieures à 1µm [réf 127].

Une hydrolyse : les liaisons métal - oxygène (groupement OR) sont cassées par l'action de l'eau. (Équation D.3)

$$M\text{-}(OR)_n + H\text{-}O\text{-}H \rightarrow HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + ROH$$

$$HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + H\text{-}O\text{-}H \rightarrow (HO)_2\text{-}M\text{-}(OR)_{n-2} + ROH$$

Équation D.3 : Réaction d'hydrolyse entre l'alkoxyde et l'eau

Cette réaction a lieu dans un solvant miscible aux deux réactants : alkoxyde et H_2O. Le taux d'hydrolyse dépend de nombreux paramètres dont, le pH, la température, le temps d'agitation, ou encore le rapport M /H_2O.

Une condensation : les molécules alkoxydes subissent une recombinaison des liaisons suivant plusieurs réactions.(Équation D.4)

$$(RO)_{n-1}\text{-}M\text{-}(OH) + (OH)\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + H_2O$$

déshydratation

$$(RO)_{n-1}\text{-}M\text{-}OH + (RO)\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + R\text{-}OH$$

dè-alcoolisation

$$(RO)_{n-1}\text{-}M\text{-}(OR) + (OR)\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + R\text{-}O\text{-}R$$

dé-etheration

Équation D.4 : Réaction de condensation entre les alkoxydes hydrolysés

Ces réactions n'ont pas lieu successivement au cours de la préparation d'un gel, mais simultanément et en compétition suivant les conditions opératoires. De plus, ces réactions sont souvent réversibles. En fonction des cinétiques des réactions, il est possible d'obtenir soit des polymères linéaires soit des polymères ramifiés.
La mobilité des espèces dans le milieu réactionnel, les distances de diffusion, l'effet d'un catalyseur (le pH), et la température jouent tous un rôle important en privilégiant soit le rendement d'hydrolyse, soit le taux de recombinaison, ce qui affecte la morphologie des particules et définit la taille des grains obtenus après traitement thermique du gel. Ainsi, la distribution granulométrique est souvent bi-modale avec des petites et des grosses particules. Les grains de petite taille sont le produit de la première réaction « l'hydrolyse » qui crée des petites molécules monomères, dimères ou trimères et les gros grains sont le produit de la condensation par interaction entre les monomères ou dimères.

Exemple de composés intermédiaires conduisant à des petites particules :
$(OH) – M - (OR)_2$, $(RO) - M - (OH)_2$, $M(OH)_4$
Exemple de composés intermédiaires conduisant à des grosses particules :

$$(OH) – M – O – M(OR),\ (OH)_{n-2} – \underset{\underset{OR}{|}}{M} – O – \underset{\underset{OR}{|}}{M} – (OR)_{n-2}$$

En conclusion, nous pouvons dire que les variations structurales des molécules induites dans les réseaux de polymères organométalliques par les paramètres tels que les concentrations d'eau et d'alkoxyde, le solvant, ou encore la température de réaction modifient le comportement et les propriétés des gels et des oxydes obtenus après leur transformation thermique.

Il sera donc intéressant d'effectuer une étude de l'influence des paramètres de synthèse sur le gel pour essayer d'optimiser ses propriétés en vue de son utilisation selon la technique d'accrochage direct (cf. D.2.1.2)..

D.2.2.2.2.Etude des alkoxydes SnO_2,

Dans l'application liée aux capteurs de gaz, mais également pour d'autres applications comme par exemple les panneaux solaires [réf 128], les technologies sol-gel sont utilisées pour deux finalités :

1ère utilisation : Fabrication de la poudre pour dépôt couche épaisse par sérigraphie.

2ème utilisation : Fabrication du gel pour dépôt couche mince par « Dip-Coating » ou « Spin-Coating).

On peut trouver sur le marché un nombre non négligeable d'alkoxydes d'étain, comme par exemples :

- éthyl-2-hexanoate d'étain (II) : $Sn(OOCCH(C_2H_5)\ C_4H_9)_2$
- éthoxyde d'étain : (IV) $Sn(OC_2H_5)_4$
- butoxyde d'étain (IV) : $Sn(OC_4H_9)_4$
- propoxyde d'étain (IV) : $Sn(OC_3H_7)_4$.

Nous utiliserons l'éthylhexanoate d'étain pour lequel de nombreuses synthèses sont proposées dans la littérature[réf 131, réf 132].

Une solution de butanol (le solvant) à 0,7 mole/l de l'éthylhèxanoate d'étain est préparée, à laquelle une quantité d'eau déminéralisée est ajoutée goutte à goutte et le mélange est agité à température ambiante pendant environ 3 heures.
Le ratio H_2O/Sn peut varier entre 2 et 4 et le pH de la solution peut être contrôlé et ajusté à 1 avec HNO_3.

En conclusion, à partir de l'étude bibliographie réalisée, nos investigations pour améliorer l'adhésion des couches épaisses sur les substrats microélectroniques vont porter sur trois axes :

Ajout d'un liant minéral
Ajout d'un sol-gel précurseur de l'oxyde métallique selon la voie alkoxyde
Traitement de surfaces des wafers.

D.3 Technique d'accrochage avec utilisation d'un liant permanent

Dans la partie C.4, nous avons démontré l'efficacité d'un verre en tant que liant permanent pour améliorer l'accrochage de la couche épaisse sur un substrat d'alumine. Au cours de ces travaux, nous avions testé plusieurs verres avec différentes compositions et différentes températures de transition vitreuse. Les deux principales conclusions de cette étude ont été d'une part que la température de recuit doit être d'environ 50°C supérieure à celle de la transition vitreuse du verre utilisé pour obtenir un bon accrochage sans détériorer les chemins de conduction au sein de la couche sensible (nappage des particules d'oxyde métallique par le verre), et d'autre part que, la présence d'un verre, et plus particulièrement de certains éléments dans le verre, entraîne des modifications au niveau des propriétés électriques du matériau sensible.

Bien que le phénomène d'accrochage entre la couche épaisse et le substrat par la méthode d'ajout d'un verre soit de type mécanique (cf. D.1.1), c'est à dire que le verre s'encre dans la rugosité du substrat, nous avons testé cette méthode pour améliorer l'accrochage de l'élément sensible sur un support microélectronique.
Dans le domaine des capteurs déposés sur support microélectronique, très peu de travaux ont été publiés. Seul G. Martinelli et al [réf 111] ont présenté leurs travaux de développement de couches sensibles déposées par sérigraphie et précisent qu'un ajout d'un verre au sein de l'encre est utilisé pour améliorer l'accrochage de la couche épaisse sur le support de silicium.

Pour cette étude d'amélioration de l'accrochage de la couche sensible sur les membranes micro-hotplates, nous avons utilisé deux types de liants permanents. Le premier type de liant utilisé est constitué par les différents verres qui ont déjà été étudiés dans la partie C.4. Le deuxième type de liant est constitué par différentes encres commerciales isolantes ou conductrices et qui sont susceptibles d'adhérer aux wafers.
Compte tenu des températures maximales supportées par les micro-hotplates, les traitements thermiques utilisés pour les recuits des couches déposées sur substrats silicium sont soit de 450°C (microhotplates actuels), soit de 650°C (dans la perspective de microhotplates en platine) avec dans chacun des cas, un temps de palier de 12 heures et une rampe de montée de 10°C/min. Dans le cas de dépôts sur des substrats d'alumine, les recuits ont aussi été effectués à 700°C ou 800°C pour se rapprocher des conditions requises pour les verres et les encres commerciales.

Comme nous l'avons précisé en introduction, nous avons travaillé avec deux matériaux semi-conducteurs. Dans cette partie de l'étude nous présentons les résultats obtenus avec WO_3. L'intérêt de travailler avec un autre oxyde que SnO_2, nous a permis par ailleurs de montrer que les phénomènes liés à la présence d'un liant permanent sont similaires et ainsi de mettre au point une méthode "générique". De nombreux travaux de recherche concernent actuellement ce matériau pour la détection de gaz oxydants que ce soit en pollution

atmosphérique (O_3) ou dans le domaine de l'automobile (NO_2). En ce qui concerne les tests électriques avec WO_3, ils sont réalisés à 300°C (au lieu de 500°C comme dans la partie C avec les couches sensibles de SnO_2).

D.3.1 Influence des liants permanents sur les propriétés électriques des couches

D.3.1.1 Les verres

Les verres utilisés pour cette étude sont reportés dans le Tableau D.2. Ils présentent différentes compositions chimiques et différentes températures de transition vitreuse allant de 340°C à 615°C avec toujours comme base de la silice (SiO_2) et de l'oxyde de bore (B_2O_3). Le choix de la gamme de température de transition vitreuse des verres utilisés a été fait en fonction de la température de traitement thermique préconisée pour le recuit des micro-hotplates munis de membranes et d'électrodes, c'est à dire 450°C ou 650°C. Au delà de la température préconisée, certains composants de l'élément chauffant ou des contacts électriques peuvent diffuser à l'intérieur de la couche de silice ce qui endommage le support microélectronique.

Huit encres ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans la partie C.4 .4, c'est à dire qu'une première étape d'homogénéisation entre la poudre d'oxyde métallique et le verre (6% massique) a été réalisée à l'aide d'un turbulat. Le mélange ainsi obtenu est ensuite incorporé au liant organique et au solvant (35% massique). A partir de ces mélanges, des couches épaisses ont été réalisées par la succession de deux dépôts, suivi d'un séchage à 100°C pendant 10 min. Pour finir un traitement thermique à 450°C ou à 650°C pendant 12 heures a été réalisé.

Référence	**Coefficient thermique x10^{-7}K-1**	**Température de ramollissement (°C)**	**Principaux éléments**
7115	116	340	Pb, B, Si, Al, O
5316	102	400	Bi, B, O
7515	88	430	Pb, B, Si, O
CV2	80	430	Pb, B, Si, Cr, O
7315	160	525	Bi, Pb, B, Si, O
5334	102	565	Bi, B, Si, Al, Ca, Zr, O
C40	55	580	Pb, Si, O
C1	90	615	B, Si, Ba, Al, Zr, O

Tableau D.2 : Référence des verres utilisés en tant que liant permanent

Les graphiques ci-dessous présentent les résultats électriques obtenus à 300°C sous air et sous NO_2 (1ppm) sur des couches WO_3, et recuites soit à 450°C (Figure D.7), soit à 650°C(Figure D.8).

Pour le recuit à 450°C, on constate que les valeurs de conductances électriques sont faibles et peu stables (Figure D.7), y compris pour la couche ne contenant pas de liant permanent (WO_3 pur). On en conclut donc que cette température de recuit est trop faible pour réaliser un "frittage" suffisant entre les particules d'oxyde de tungstène.

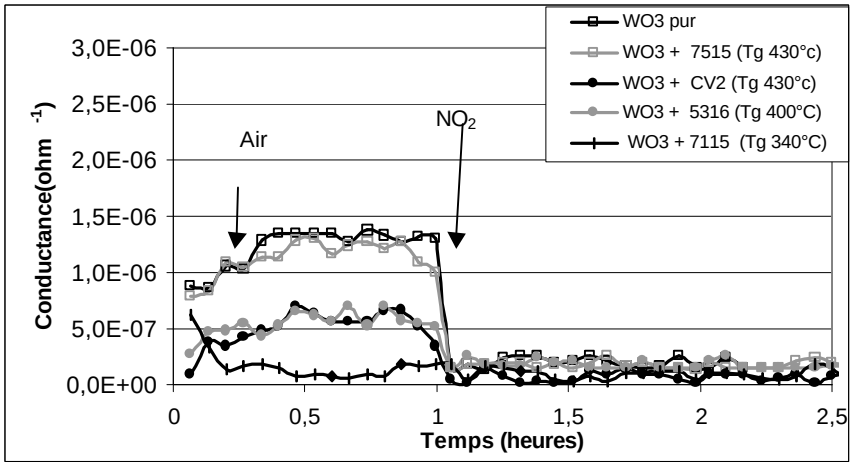


Figure D.7 : Evolution des conductances sous air et sous NO_2 (1ppm) mesurées à 300°C sur des couches sensibles recuites à 450°C pendant 12heures en fonction de la nature du verre.

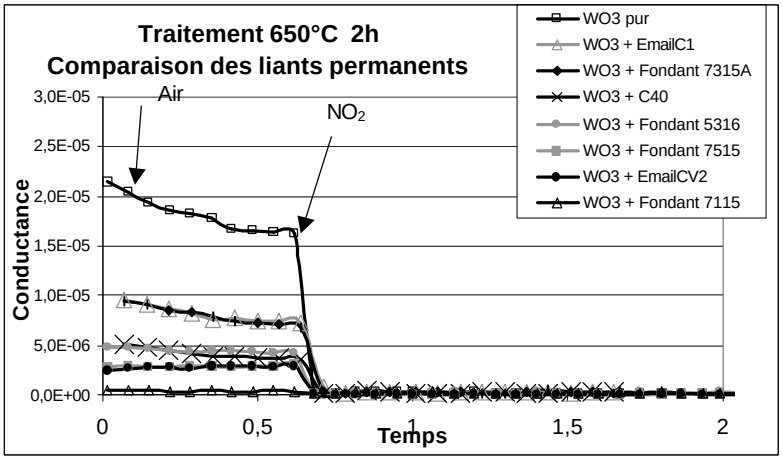


Figure D.8 : Evolution des conductances sous air et sous NO_2 (1ppm) mesurées à 300°C sur des couches sensibles recuites à 650°C pendant 12heures en fonction de la nature du verre.

En ce qui concerne le traitement à 650°C (Figure D.8), les valeurs de conductances électriques sous air et les réponses sous NO_2 sont bien meilleures que celles obtenues pour le traitement thermique précédent. A partir de ces tests électriques, nous retrouvons les mêmes résultats que ceux obtenus lors de l'étude de l'influence du verre sur les performances électriques des couches sensibles de SnO_2 (partie C.4.2.3) c'est à dire, que pour la majorité des verres, une diminution des conductances électriques est apparue lorsque la température de

transition vitreuse est faible par rapport à la température du traitement thermique. Dans ces conditions, le verre ramolli peut enrober les particules d'oxyde, ce qui détériore la conductance de la couche, comme dans le cas du verre 7115 dont la température de transition vitreuse est très basse (340°C).

D.3.1.2 Les encres commerciales

En parallèle à l'étude d'un ajout de verre en tant que liant permanent, nous avons testé des encres commerciales qui contiennent elles même leur propre verre et qui sont donc susceptibles de conduire à une bonne adhésion de la couche sur des supports de silice et de platine.
Pour cette étude, nous avons testé des encres conductrices et des encres diélectriques afin d'évaluer l'influence du verre et de la présence de métaux, sur les valeurs de conductances électriques et sur les performances de détection aux gaz de l'élément sensible (Tableau D.3).

Forunisseur	Références	Nature	Température de recuit
Héraeus	IP9 117SL	Diélectrique	850°C
ESL	9912	Argent	850°C-930°C
	49.07	Diélectrique	850°C
	55.45	Platine	850°C-1500°C
Dupont	9137	Diélectrique	850°C
	5744	Or	850°C
EMCA	9121B	diélectrique	800

Tableau D.3 : Référence des encres de sérigraphies utilisées en tant que liant permanent

Comme nous pouvons le voir dans la dernière colonne du Tableau D.3, la majorité des températures de traitement thermique préconisées par les fournisseurs pour les encres de sérigraphie sont supérieures à 800°C.

La préparation des encres a été légèrement modifiée par rapport à la procédure standard utilisée précédemment. Pour cette étude, la poudre WO_3 (78%) est mélangée avec la quantité juste nécessaire d'encre commerciale (14%) pour mouiller (ou imprégner) la totalité des grains. Ensuite le liant organique (6%) et le solvant (2%) sont incorporés au mélange précédent jusqu'à obtenir une encre de viscosité similaire à celle étudiée dans le chapitre "C", c'est à dire 5.10^5 mPas.

En ce qui concerne les conditions de dépôts, elles sont identiques à celles utilisées pour les tests de verres, c'est à dire des dépôts sur substrats d'alumine pour les tests électriques et des dépôts sur supports électroniques avec et sans membrane pour les tests de sciage.
Trois températures de traitements thermiques des couches ont été étudiées : 450°C, 650°C et 800°C avec pour chacune, une rampe de montée en température de 10°C /min et un temps de palier de 12heures.

Les tests électriques ont été réalisés à 300°C sous air pendant deux heures et sous CO pendant une heure.

a) Résultats électriques obtenus avec des encres isolantes

Les conductances mesurées sur les couches recuites à 450°C, 650°C et 800°C sont reportées respectivement sur les Figures D.9 à D.11.

L'augmentation des valeurs de conductances et de la réponse au gaz avec l'augmentation de la température de recuit est observée pour la couche de référence (WO_3 pur) et les deux couches contenant les diélectriques provenant des sociétés Heraeus et Emca. Pour ces deux dernières, l'augmentation est significative lorsque la température de recuit est proche de la température de transition vitreuse supposée des verres contenus dans les encres. On peut donc penser que le liant permanent contenu dans l'encre diélectrique commence à ramollir, ce qui entraîne un réarrangement des particules conductrices de WO_3 et ainsi améliore les contacts électriques, et les conductances au sein de la couche (cf. C.1.2.1.4). Néanmoins, si les recuits avaient été effectués à plus haute température, on aurait retrouvé les résultats obtenus avec les verres, à savoir une chute des conductances liée au nappage des particules conductrices par les verres. En ce qui concerne la couche contenant de l'encre provenant de la société ESL, aucune valeur de conductance électrique n'a été mesurée quelque soit la température de recuit.

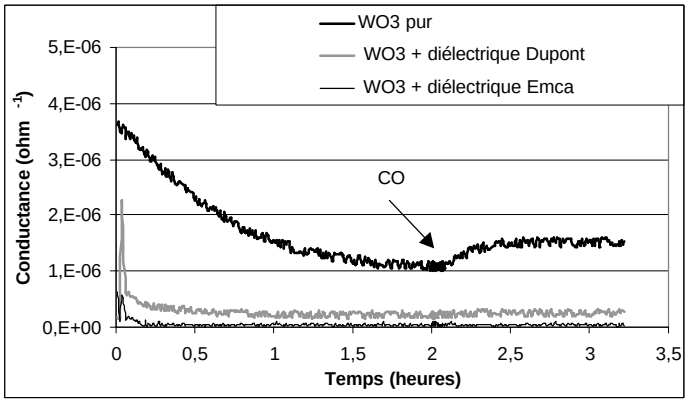


Figure D.9 : Evolution des conductances électriques mesurées à 300°C sous air et CO en fonction de l'encre isolante contenue dans les couches sensibles recuites 12 heures à 450°C

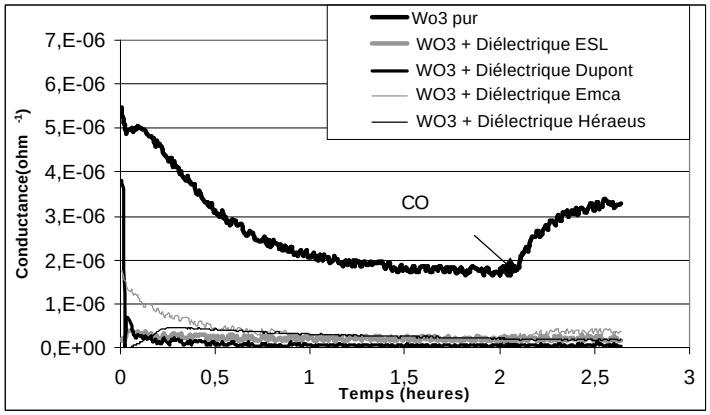


Figure D.10 : Evolution des conductances électriques mesurées à 300°C sous air et CO en fonction de l'encre isolante contenue dans les couches sensibles recuites 12 heures à 650°C

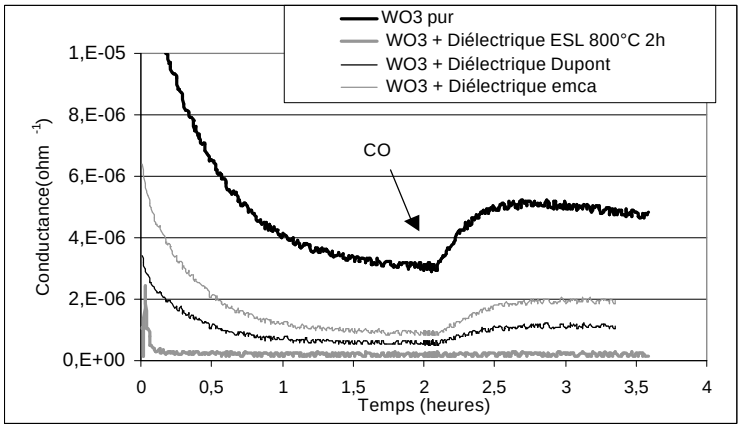


Figure D.11 : Evolution des conductances électriques mesurées à 300°C sous air et CO en fonction de l'encre isolante contenue dans les couches sensibles recuites 12 heures à 800°C

En conclusion, ces tests électriques nous indiquent qu'il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique à la température de recuit préconisée (800°C- 850°C) par les fournisseurs des encres commerciales pour obtenir des valeurs de conductance mesurables et des réponses sous gaz, à l'exception de la couche contenant de l'encre ESL qui, pour les trois températures de recuit, ne présente aucune réponse sous gaz.

b) Résultats électriques obtenus avec des encres conductrices

L'ensemble des résultats électriques obtenus en fonction de la nature de l'encre conductrice et en fonction de la température de traitement thermique est reporté dans les figures ci-dessous.

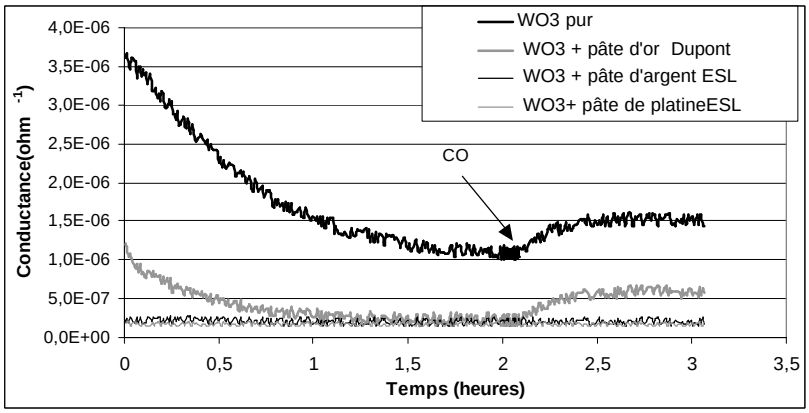


Figure D.12 : Evolution des conductances électriques mesurées à 300°C sous air et CO (300ppm) en fonction de l 'encre conductrice contenue dans les couches sensibles recuites 12 heures à 450°C

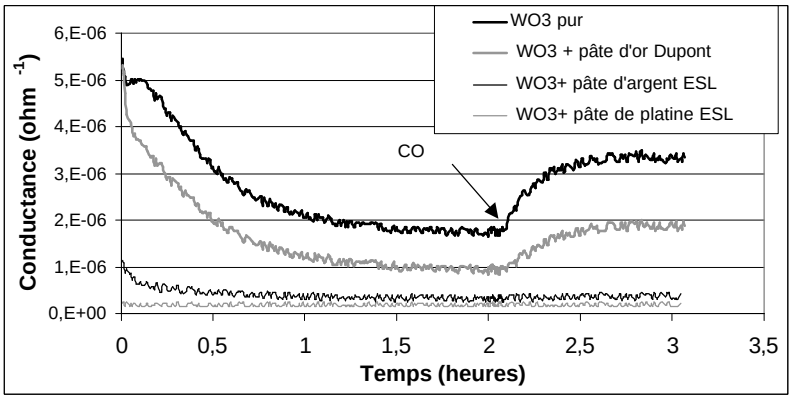


Figure D.13 : Evolution des conductances électriques mesurées à 300°C sous air et CO (300ppm) en fonction de l'encre conductrice contenue dans les couches sensibles recuites 12 heures à 650°C

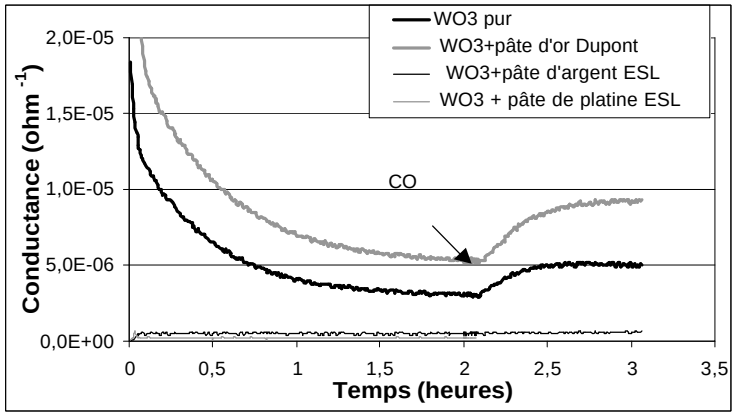


Figure D.14 : Evolution des conductances électriques mesurées à 300°C sous air et CO (300ppm) en fonction de l 'encre conductrice contenue dans les couches sensibles recuites 12 heures à 800°C

Dans un premier temps, on constate que pour les deux encres conductrices provenant du fournisseur ESL à base d'argent et de platine, les couches sensibles ne présentent que de très faibles conductances électriques sous air et aucune réponse au gaz, quelle que soit la température de recuit. Cette perte totale de sensibilité avait déjà été observée pour les couches épaisses contenant de l'encre diélectrique ESL (Figure D.11). Il est donc fort probable que ces pertes de propriétés électriques proviennent de la nature du verre utilisé par ESL en tant que liant permanent dans leurs encres. Un tel effet néfaste sur les propriétés électriques a effectivement déjà été observé avec le verre C48-49 (Tableau C.2) dont la température de transition vitreuse est de 700°C. Dans ce cas, la chute des conductances n'est pas expliquée par le nappage des particules conductrices par le verre, mais par des interactions chimiques avec l'oxyde métallique.

En ce qui concerne la couche sensible contenant de l'or, ses valeurs de conductance électrique augmentent avec la température de traitement thermique. Pour le traitement à 800°C, on notera que cette couche est plus conductrice que la couche de référence (WO_3 pur). Comme nous l'avons mentionné pour les encres diélectriques, cette augmentation de la conductance des couches recuites à des températures proches de celles préconisées pour les encres

commerciales (correspondant probablement à la température de transition vitreuse des liants permanents contenus dans les encres) peut s'expliquer par l'amélioration des contacts entre les particules WO_3. Pour la couche élaborée avec de l'encre d'or, la présence de la phase métallique explique la conductance plus élevée que pour l'encre contenant du WO_3 pur.

D.3.2 Influence des liants permanents sur les propriétés de tenue mécanique

La procédure de test de tenue mécanique sur support microélectronique est identique à celle utilisée pour les couches épaisses déposées sur les substrats d'alumine, c'est à dire que l'on suit le comportement de la couche épaisse au cours du découpage du support par une scie diamantée sous un jet d'eau.

Les premiers tests de découpe ont été réalisés sur des couches épaisses déposées sur des wafers silicium recouverts, soit d'une couche de silice, soit d'une couche de platine mais dépourvus de membrane. Ces tests nous permettront d'évaluer l'influence de la nature des substrats et l'influence des liants permanents sur l'accrochage de la couche épaisse en fonction de la température de recuit.

Des essais de dépôts et de découpe sur wafers avec membrane ont également été réalisés afin de se rapprocher le plus possible des conditions de production d'un capteur sur un support microélectronique.

D.3.2.1 Les verres

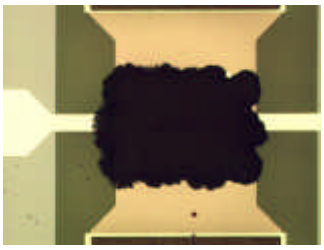
En ce qui concerne les traitements thermiques pour les couches contenant des verres, deux températures de paliers ont été étudiées : 450°C et 650°C.

Composition des mélanges	Tg	450°C		650°C	
		Sur SiO_2	Sur Pt	Sur SiO_2	Sur Pt
"WO_3 + sans verre"		non	non	non	non
" WO_3 + 7115"	340°C	non	non	non	oui
" WO_3 + 5316"	400°C	non	non	non	oui
" WO_3 + 7515"	430°C	non	non	non	oui
" WO_3 + CV2"	430°C	non	non	non	oui
" WO_3 + 7315"	525°C	non	non	non	oui
" WO_3 + 5334"	565°C	non	non	non	oui
" WO_3 + C40"	580°C	non	non	non	oui
" WO_3 + C1"	615°C	non	non	non	oui

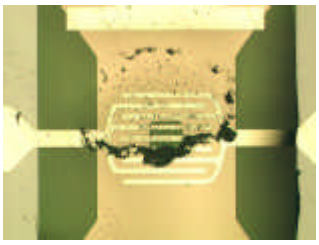
Tableau D.4 : Résultats du test d'accrochage des couches épaisses déposées sur wafers platine et silice en fonction de la température de recuit, de la nature des verres et du substrat.

A partir des résultats de tests de sciage (Tableau D.4), seules les couches épaisses déposées sur wafers recouverts de platine et recuites à 650°C ont résisté au test. On considère que le test d'accrochage est positif (oui dans le Tableau D.4) si environ 80% des couches ont supporté le test de découpe. Nous avons attribué cette différence de comportement d'accrochage entre les dépôts réalisés sur wafers recouverts de silice et sur ceux recouverts de platine à un phénomène de réactivité du platine avec le verre ou l'oxyde métallique au cours du traitement thermique à haute température.

Pour les essais de tenue mécanique de dépôts de couches sensibles sur wafers avec membranes chauffantes, nous avons choisi de tester le verre 7315 pour sa faible influence sur les propriétés électriques de la couche sensible après recuit à 650°C (Figure D.8) et les verres 5316 et CV2 pour leur faible température de transition vitreuse (Tableau D.2). Les couches réalisées sur les membranes sont composées d'un dépôt séché à l'air ambiant pendant une nuit puis d'un recuit à 650°C pendant 12 heures.
Au cours du sciage, aucune couche contenant les verres CV20 et 5316 n'a présenté une tenue mécanique, seules quelques couches (environ 20%) contenant le verre 7315 ont résisté aux vibrations de la scie et au jet d'eau (Figure D.15).



Couche SnO_2 + verre 7315
après test de tenue mécanique
Résultat positif



Couche SnO_2 + verre CV2
après test de tenue mécanique
Résultat négatif

Figure D.15 : Photos au microscope optique de couches sensibles déposées sur des wafers avec membranes de chauffage.

D.3.2.2 Les encres commerciales

La procédure de test de tenue mécanique réalisée sur les couches contenant des encres commerciales est identique à la précédente, c'est à dire que dans un premier temps, une série de dépôts sur wafers recouverts de silice et de platine a été réalisée, et dans une second temps une série de dépôts sur wafers munis de membranes chauffantes a été réalisée.

L'ensemble des résultats de découpe est reporté dans le Tableau D.5 pour les couches contenant des encres diélectriques et le Tableau D.6 pour les couches contenant des encres conductrices.

Composition des mélanges	T de recuit 450°C		T de recuit 650°C		T de recuit800°C	
	Sur SiO_2	Sur Pt	Sur SiO_2	Sur Pt	Sur SiO_2	Sur Pt
" WO_3 + Pâte emca "	non	non	oui	oui	non	oui
" WO_3 + Pâte Dupont "	non	non	oui	oui	non	oui
" WO_3 + Pâte Héraeus "	non	non	non	oui	non	oui
" WO_3 + Pâte ESL"	non	non	non	oui	non	oui

Tableau D.5 : Résultats du test d'accrochage des couches épaisses déposées sur wafers platine et silice en fonction de la température de recuit, de la nature des encre isolantes et du substrat

Composition des mélanges	T de recuit 450°C		T de recuit 650°C		T de recuit 800°C	
	Sur SiO_2	Sur Pt	Sur SiO_2	Sur Pt	Sur SiO_2	Sur Pt
" WO_3 + Pâte or Dupont "	non	non	non	oui	oui	oui
" WO_3 + Pâte argent ESL"	non	non	oui	oui	oui	oui
" WO_3 + Pâte platine ESL"	non	non	oui	oui	non	oui

Tableau D.6 : Résultats du test d'accrochage des couches épaisses déposées sur wafers platine et silice en fonction de la température de recuit, de la nature des encre conductrices et du substrat

Cette série de test nous a donc apporté globalement la même conclusion que celle obtenue sur les couches épaisses contenant un verre, c'est à dire seule une bonne tenue mécanique a été observée pour les couches déposées sur les wafers recouverts de platine et recuites à une température supérieure ou égale à 650°C. Pour les wafers recouvert de silice, il est difficile de donner une tendance concernant l'influence de traitement thermique sur l'accrochage car les résultats de résistance au sciage sont variables selon la nature des verres utilisés.

En ce qui concerne les tests d'accrochage des couches épaisses déposées sur les wafers munis de membranes et d'électrodes de platine, seule une adhésion correcte a été observée pour les couches contenant les encres de platine et d'argent pour un recuit à 650°C et l'encre d'or pour un recuit à 800°C

D.3.3 Conclusion

Pour cette étude sur l'optimisation de l'adhésion selon la "technique d'accrochage avec liant permanent", deux types de liants permanents ont été testés : les verres avec différentes

températures de transition vitreuse et différentes compositions, et les encres commerciales diélectriques et conductrices.
Le principal résultat sur les propriétés électriques est l'influence de la température de traitement thermique :

- Lorsque la température de recuit est inférieure à la température de transition vitreuse des verres ou de la température de recuit préconisée pour les encres commerciales, les conductances électriques des couches sont plus faibles que dans le cas de la couche de référence (WO_3 pur). Nous sommes dans un cas de rupture de chemins de conduction dû la présence de la phase isolante (les verres) entre les particules conductrices (WO_3)(phénomène de percolation).
- Lorsque la température de recuit est proche de celle de la transition vitreuse du liant permanent, celui-ci se ramollit, ce qui permet un réarrangement des particules conductrices entres elles et ainsi une augmentation de la conductance électrique des couches, sans toutefois ne jamais dépasser celle de la couche de référence (WO_3 pur), sauf dans le cas de la couche contenant de l'or.
- Lorsque la température de recuit est supérieure à celle de la transition vitreuse du liant permanent d'environ 100°C, celui-ci fond et crée un nappage autour et entre les particules conductrices, ce qui détériore les chemins de percolation jusqu'à une perte des propriétés électriques des couches.

Le second résultat concerne l'amélioration de la tenue mécanique des couches sur wafer avec et sans membrane. Pour les wafers sans membrane, seule une bonne adhésion est obtenue sur les wafers recouverts de platine et après des recuits supérieurs à 650°C. En ce qui concerne l'adhésion sur les wafers avec membranes munis d'électrodes inter-digitées en platine et d'élément chauffant, l'adhésion est globalement moins bonne. une adhésion correcte est essentiellement obtenue avec des encres commerciales et des températures de recuit minimales de 650°C.
D'une façon générale, la solution de " technique d'accrochage avec un liant permanent" donne donc des résultats insuffisants, soit du point de vue des propriétés électriques, soit du point de vue de la tenue mécanique des couches sur les wafers. C'est pourquoi la suite de l'étude est focalisée sur la technologie d'accrochage directe qui utilise un précurseur de l'oxyde métallique.

D.4 Technique d'accrochage avec l'utilisation d'un précurseur de SnO_2

Pour le remplacement du verre ou des encres commerciales en tant que liant permanent dans la couche sensible, nous avons choisi d'utiliser la méthode présentée dans la partie bibliographique (cf. C.2.2) et que nous avons appelée "la technique d'accrochage directe" pour créer la cohésion entre la couche et le substrat.

Notre choix s'est porté sur cette technologie d'ajout d'un sol-gel précurseur de l'élément à déposer, car les sol-gels, sont couramment employés pour la préparation des poudres d'oxydes métalliques. En effet ces dépôts permettent d'obtenir des poudres de fine granulométrie, de grande pureté, et à des températures de réaction comprises entre 500°C et 800°C. On peut également noter que beaucoup de laboratoires de recherche [réf 135, réf 136] étudient les procédés de dépôts par voie sol-gel pour la réalisation de couches d'oxydes sur des supports tels que des plaques de verre ou des wafers. De plus, l'utilisation d'un précurseur de l'élément sensible permet d'éviter l'ajout d'éléments étrangers dans la composition de l'encre tels que le sodium ou le plomb présents dans la composition de certains verres et qui peuvent modifier les propriétés électriques du matériau final.

Les inconvénients que l'on peut trouver à l'utilisation d'un gel précurseur d'oxydes sont les faibles quantités de poudres produites et les coûts relativement élevés des produits initiaux.

Différents types de précurseurs sol-gel existent comme les solutions colloïdales et les alkoxydes (cf. D.2.2.).
Pour la préparation de nos encres, la voie alkoxyde a été choisie, car elle n'apporte aucun élément inorganique étranger (ex : Cl, N…) dans la composition de l'encre, qui pourrait doper la couche finale et modifier ses propriétés électriques. De plus, les alkoxydes ne demandent pas de préparation longue ou coûteuse (Cf D.2.2).

Actuellement on peut trouver divers alkoxydes sur le marché comme précurseur d'oxyde d'étain. Voici une liste non exhaustive des alkoxydes susceptibles d'être utilisés au cours de cette étude :

- éthyl-2-hexanoate d'étain (II) : $Sn(OOCCH(C_2H_5)\,C_4H_9)_2$
- éthoxyde d'étain : (IV) $Sn(OC_2H_5)_4$
- butoxyde d'étain (IV) : $Sn(OC_4H_9)_4$

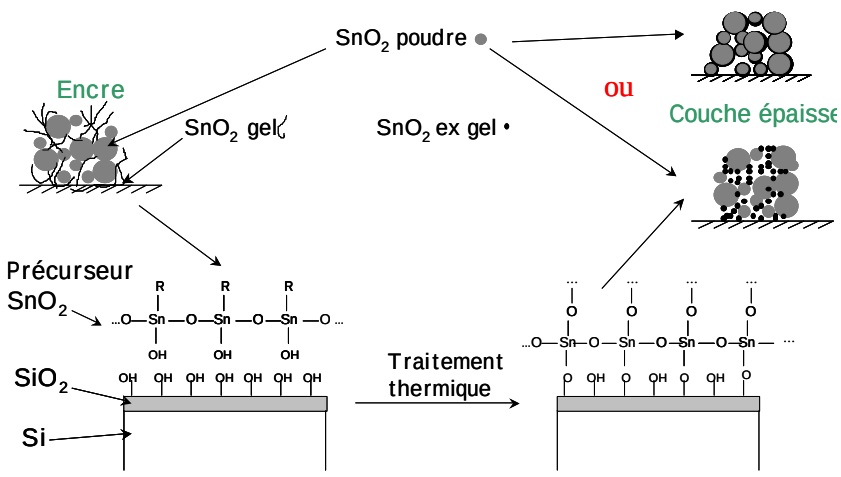
Au cours de la présente étude, nous avons travaillé avec l'éthylhexanoate d'étain, qui est un précurseur liquide se décomposant et cristallisant à faible température en dioxyde d'étain.

Dans la suite de l'étude, deux types d'encres seront réalisés à partir d'un mélange de poudre SnO_2 commerciale (Prolabo) avec un précurseur. Le précurseur sera soit un gel et l'encre sera appelée "encre gel", soit directement l'alkoxyde et nous l'appellerons "encre alkoxyde". Le gel ou l'alkoxyde va jouer au cours de l'étape d'impression du dépôt, le rôle du liant organique lorsqu'il est sous la forme liquide et le rôle du liant permanent dans la couche finale de SnO_2 après solidification au cours du recuit. Lors de la transformation du gel ou de l'alkoxyde en SnO_2, deux phénomènes sont envisageables :

- Le précurseur peut donner naissance à une population de petites particules s'insérant entre les particules plus grossières de la poudre commerciale(Figure D.16.a)
- Le précurseur peut conduire à la formation de SnO_2 par croissance des particules de la poudre commerciale, et peut jouer le rôle d'agent de frittage des particules de la poudre initiale. Contrairement au cas précédent, il n'y a pas de création d'une second population, mais croissance de la population existante de grains de SnO_2 (Figure D.16.b).

Par ailleurs, en ce qui concerne l'accrochage sur les wafers, nous pensons l'améliorer par la création de liaisons chimiques entre la couche déposée et le substrat grâce à la décomposition du précurseur et à sa transformation en SnO_2 lors du recuit in situ sur le substrat.

Cette étude de réalisation d'une "encre sol-gel" est inspirée des travaux réalisés en collaboration entre le Politecnico de Turin et l'équipe MICC pour le développement de couche protectrice à base d'alumine sur des capteurs de gaz. Son principe consiste à introduire un gel précurseur d'alumine dans une encre à base d'alumine α. Lors du traitement thermique, le gel se transforme selon les températures atteintes en particules d'alumine γ ou en particules d'alumine de transition (Brevet français déposé le 7 Sept. 2000 sous le numéro 00 11403).



b : croissance des particules

a : création d'une nouvelle population

Figure D.16 Schéma de principe de la technique "encre sol-gel"

Les principaux objectifs de ce procédé mixte « sol-gel + poudre commerciale » sont, premièrement d'éliminer le liant permanent (verre) comment agent d'adhésion souvent source d'impuretés vis-à-vis des propriétés électriques du matériau actif, tout en gardant un bon

accrochage des couches sur les wafers, et deuxièmement de remplacer (partiellement ou totalement) la présence de liant organique au sein de la couche humide, source de porosité dans la couche épaisse après traitement thermique.

En plus de l'amélioration de l'adhésion entre la couche épaisse et le support silice, nous pensons également pouvoir contrôler les épaisseurs des couches et améliorer le frittage entre les particules, et ainsi modifier la microstructure de la couche sensible.

D.4.1 Etude du sol-gel et caractérisation des poudres de SnO_2 résultantes

Avant d'incorporer le gel ou l'alkoxyde à la poudre commerciale pour la fabrication des encres et la réalisation des couches épaisses, nous avons réalisé une étude comparative entre l'alkoxyde et les gels ainsi qu'entre les poudres qui en résultent après traitement thermique.
Comme nous l'avons mentionné précédemment (cf. C2.2.2), la préparation d'un gel à partir d'un alkoxyde s'effectue en deux étapes : une hydrolyse et une polycondensation.

La solution utilisée pour cette synthèse est composée de 90% d'éthylhèxanoate d'étain et de 10% d'acide éthylhexanoique. Les principales caractéristiques de ce produit sont sa masse molaire de 405 g/mol, sa densité de 1.28 et sa température d'inflammabilité de 110°C. En ce qui concerne les températures d'ébullition et de décomposition aucune information n'a été trouvée. Il présente entre autre, des effets irritants pour la peau et les yeux.

La procédure de préparation que nous avons mise en œuvre est la suivante :

- Le précurseur éthyl-2- hexanoate d'étain (27g) est mis en solution dans le solvant (butanol 90ml)
- L'eau distillée est ajoutée goutte à goutte (5ml ou 10ml) sous agitation et à température contrôlée (10°C, 70°C ou température ambiante).
- Le mélange est laissé sous agitation pendant trois heures et une poudre blanchâtre apparaît.
- Une évaporation du solvant est réalisée soit à 95°C soit à 150°C au cours de laquelle le sol se transforme en gel.

Le gel ainsi obtenu est utilisé pour l'élaboration des "encres gel" (cf. D.4.2)

Pour cette étude de caractérisation, le gel a été recuit entre 250°C et 700°C pendant 12 heures pour obtenir la poudre de dioxyde d'étain.
La transformation du gel et de l'alkoxyde en dioxyde d'étain a été suivie par analyse thermogravimétrique.
Une étude de l'influence des conditions de préparation du gel sur les propriétés physico-chimiques des poudres finales (cristallographie, granularité, morphologie) a été réalisée. Au cours de cette étude quatre paramètres ont été examinés : la quantité d'eau ajoutée, l'ordre d'introduction des produits, la température d'agitation et la température d'évaporation du solvant. Six préparations de gels ont été effectuées (Tableau D.2). Une septième solution a été

réalisée en utilisant uniquement de l'alkoxyde ce qui permettra de comparer les poudres provenant des gels (appelées ex-gel) et les poudres provenant directement de l'alkoxyde (appelées ex-alkoxyde).

	Solvant Butanol	Alkoxyde	H_2O	Ordre d'introduction des solutions	Température de mélange	Température d'évaporation
Gel 1	90 ml	27 g	5 ml	H_2O dans Alkoxyde	ambiante	150°C
Gel 2	90 ml	27 g	5 ml	H_2O dans Alkoxyde	70 °C	150°C
Gel 3	90 ml	27 g	10 ml	H_2O dans Alkoxyde	ambiante	150°C
Gel 4	90 ml	27 g	5 ml	Alkoxyde dans H_2O	ambiante	150°C
Gel 5	90 ml	27 g	5 ml	H_2O dans Alkoxyde	ambiante	95°C
Gel 6	90 ml	27 g	5 ml	H_2O dans Alkoxyde	10°C	150°C
Alkoxyde	0 ml	27 g	0 ml	x	x	x

Tableau D.7 Conditions préparatoires des gels et de l'alkoxyde

D.4.1.1 Suivi de la décomposition des précurseurs

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans une balance SETARAM MTB 10-8 équipée d'un four symétrique. Ces essais ont été conduits avec une programmation linéaire de la température (avec une vitesse de montée de 10°C / min) et sous 20% d'oxygène. Deux essais ont été conduits l'un avec l'alkoxyde et l'autre avec le gel 1 (Figure D.17).
Il est importante ici de rappeler que la solution précurseur d'alkoxyde utilisée est composée de 90% en masse d'éthyl-2-hexanoate d'étain et de 10% en masse d'acide éthylhexanoique qui a une température de décomposition de 228°C (d'après le Handbook).

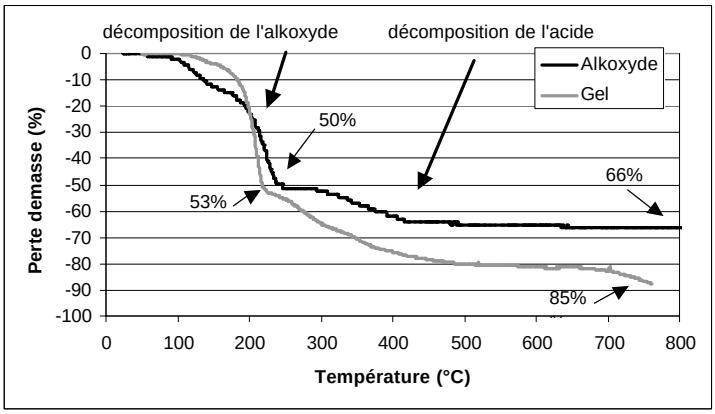


Figure D.17 : Thermogrammes obtenus par le gel 1 et par l'alkoxyde au cours d'un recuit (montée en température 10°C/ min sous oxygène)

Pour les deux échantillons, la perte de masse se décompose en deux étapes. La première perte a lieu entre 90°C et 240°C et peut-être attribuée à la décomposition de l'éthylhexanoate d'étain en dioxyde d'étain. Et la seconde perte de masse comprise entre 240°C et 500°C

correspondrait à la décomposition de l'acide éthylhexanoique ce qui est cohérent avec la température de décomposition de l'acide.
Ces deux étapes sont validées par le bilan massique effectué sur la solution d'alkoxyde qui conduit à une perte de masse théorique de 56.5% pour la décomposition d'éthylhxanoate en SnO_2 et de 10% pour la décomposition de l'acide.

Pour le gel, deux différences sont observées par rapport à l'alkoxyde. Premièrement, la perte totale de masse est plus importante, ce qui peut être lié au résidu de butanol dans le gel et également à la présence de diverses molécules formées lors de l'hydrolyse et de la polycondensation de l'éthylhexanoate. Deuxièmement, la séparation entre les deux étapes de perte de masse est moins marquée, ce qui s'explique par le fait que le gel est composé de ces diverses molécules dont les températures de décomposition varient en fonction de leur composition.

D.4.1.2 Caractérisations des poudres SnO_2 ex-gel et ex-alkoxyde

D.4.1.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

Pour quantifier l'évolution de la cristallisation des poudres ex-gel et ex-alkoxyde au cours du traitement thermique, une analyse par diffraction des rayons X des poudres résultantes de recuits à différentes températures (temps de palier 12 heures) a été réalisée. La Figure D.18 présente l'évolution de la cristallisation du gel 1 et la Figure D.19 reporte une comparaison des diagrammes de diffraction entre les poudres résultant du gel 1 et de l'alkoxyde pour des recuit à 300°C et 700°C.

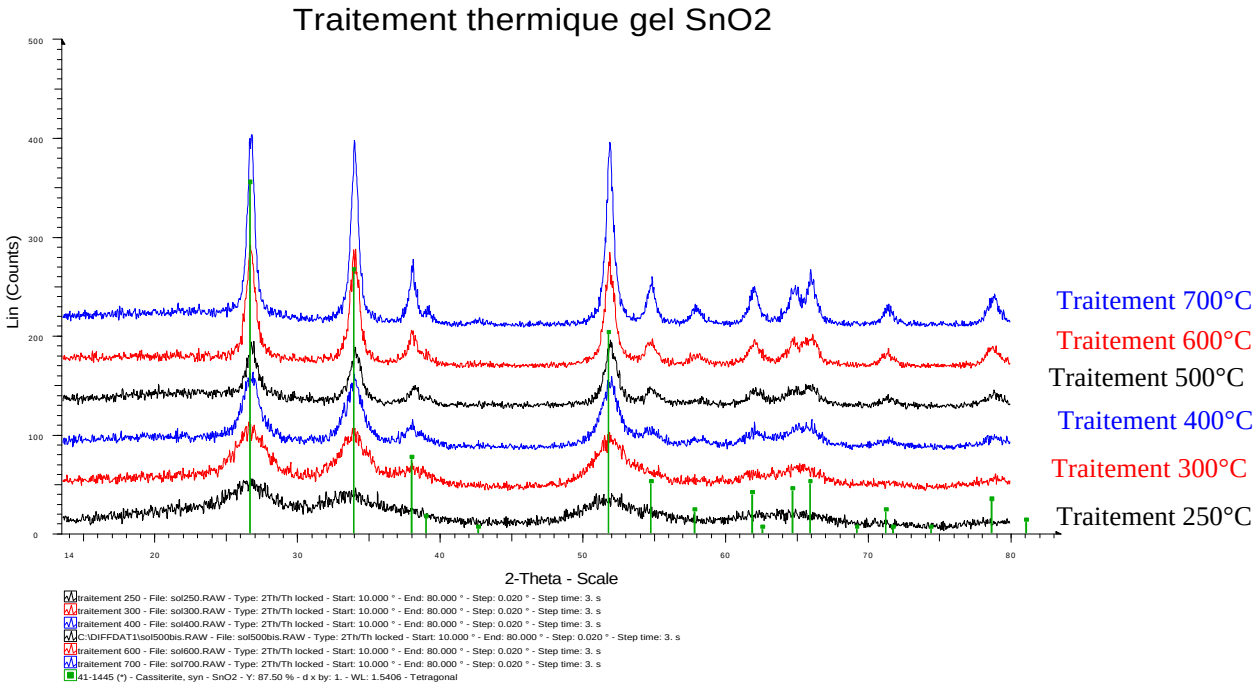


Figure D.18 : Diagrammes de diffraction RX des poudres résultant du gel 1 obtenues à différentes températures de recuit (temps de palier 12 heures)

La Figure D.18 montre qu'un début de cristallisation en dioxyde d'étain est observé dès 250°C. Aucune phase intermédiaire de monoxyde d'étain ou d'étain pur n'a été détectée.

L'ensemble des diagrammes RX provenant des six solutions de gels sont identiques, nous en déduisons que, quelles que soient les conditions de préparation des gels, les poudres résultantes cristallisent de façon similaire.

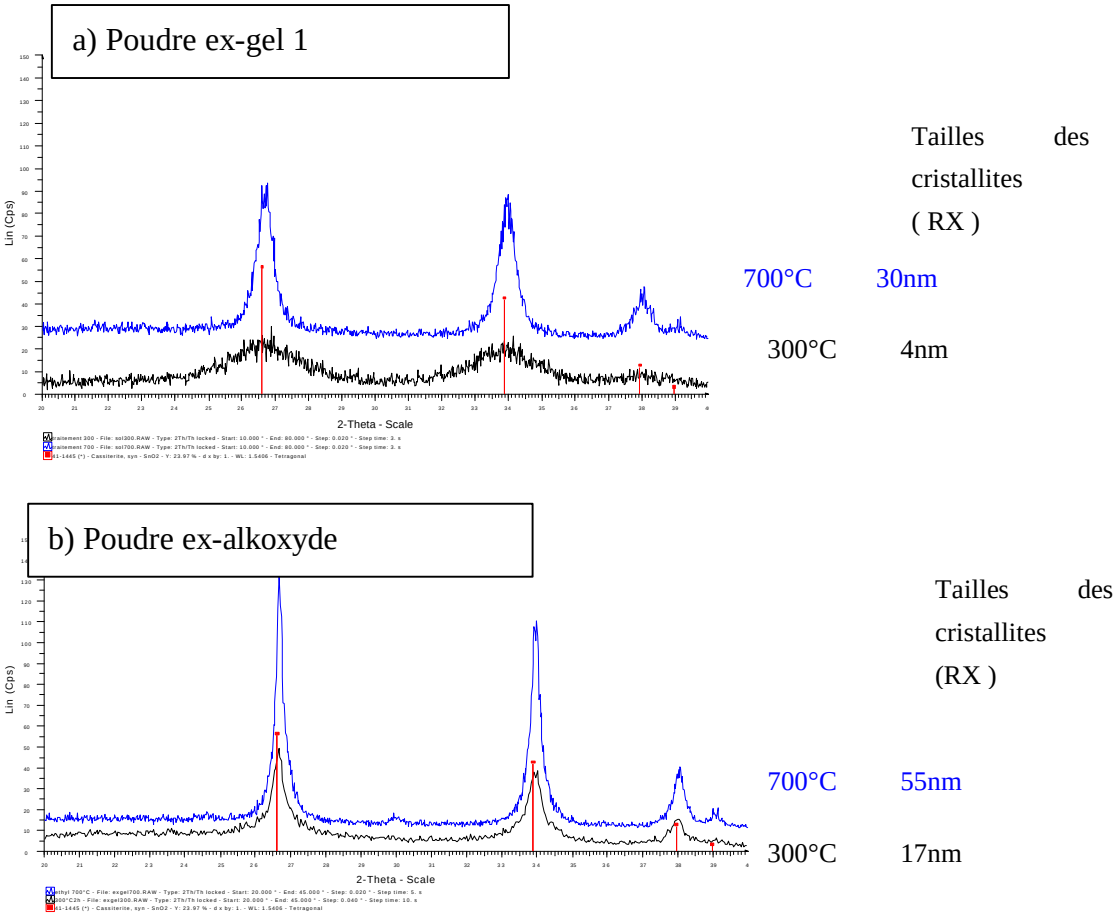


Figure D.19 : Comparaison des diagrammes de diffraction RX des poudres ex-gel 1 et ex-alkoxyde recuites à 300°C et à 700°C pendant 12 heures

En ce qui concerne l'évolution de l'alkoxyde, on constate que la cristallisation est beaucoup plus rapide que celle des poudres ex-gel. Cette différence de réactivité au frittage entre l'alkoxyde et les gels, peut être reliée à la présence dans le gel de diverses molécules plus ou moins ramifiées issues du précurseur de SnO_2 et formées au cours de l'hydrolyse et de la polycondensation et dont la température de cristallisation peut varier de quelques degrés.
Mais de façon générale, nous pouvons conclure que les gels et l'alkoxyde commencent à cristalliser dès 300°C.

D.4.1.2.2 Analyses par Infra-rouge

Nous avons caractérisé les deux précurseurs liquides et les poudres qui en résultent après des traitements thermiques à 300°C et 700°C par des analyses Infra- Rouge. Ces analyses ont été

effectuées avec un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier (FTIR FTS185) selon la technique "ATR diamant" (Attenuated Total Reflexion).

Les spectres obtenus avec le gel 1 et l'alkoxyde sont reportés dans la Figure D.20. Dans le domaine des hautes fréquences, nous distinguons bien les pics de liaisons CH_3 CH_2 aux alentours de 2700cm^{-1} et 3000cm^{-1} ou encore le pic de la liaison C=O à 1708 cm^{-1}, qui sont identiques pour les deux produits (Figure D.20.a). Nous constatons également une inversion de l'intensité des pics à 1600 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} entre le sol et l'alkoxyde et une diminution des pics vers 1400 – 1450 cm^{-1} pour le gel (Figure D.20.b). Ces quatre pics sont attribués aux liaisons R—COO$^-$ [réf 138] mais nous ne sommes pas en mesure de donner une explication à ces différences d'intensité.

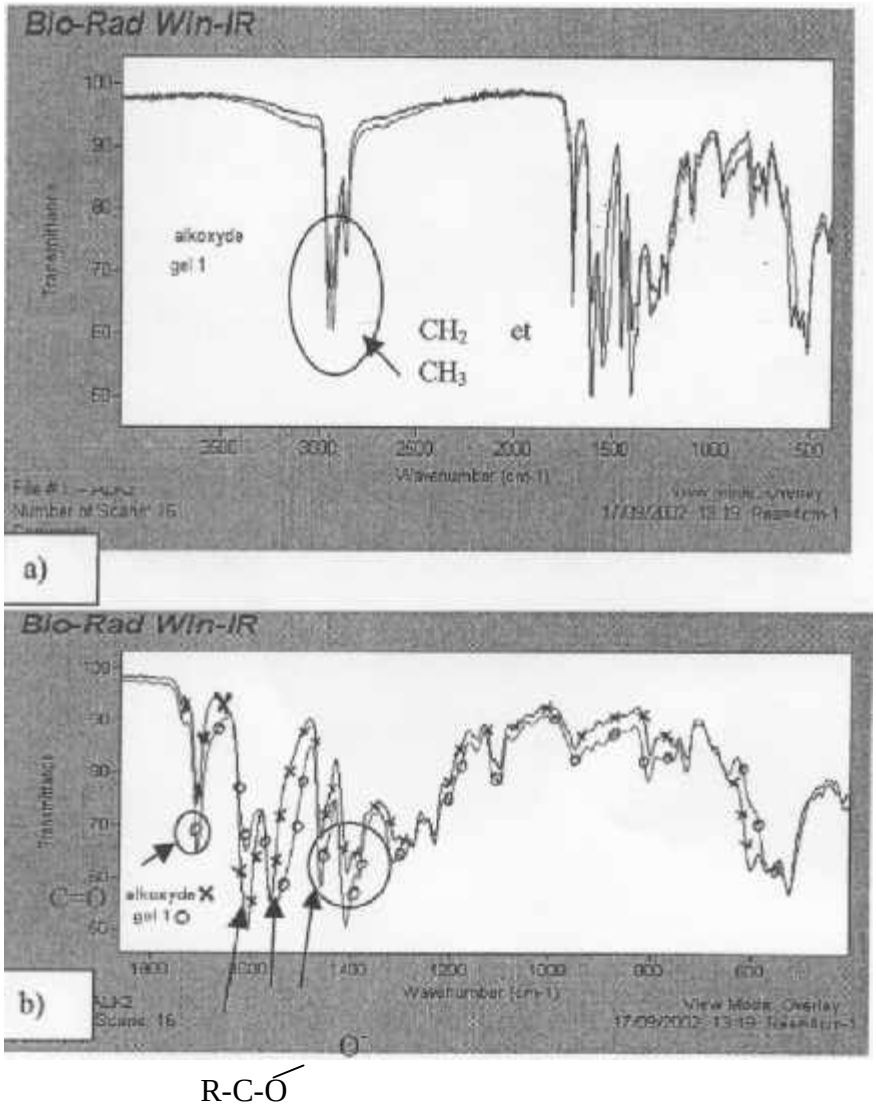


Figure D.20 : Spectres IR des précurseurs gel1 et alkoxyde a) spectre total, b) détail du spectre entre 1850cm^{-1} et 400cm^{-1}.

Sur la Figure D.21, nous avons reporté les spectres des quatre poudres provenant du gel 1 et de l'alkoxyde recuit à 300°C et à 700°C mais également celui de la poudre SnO_2 commerciale (Prolabo). On constate que nos quatre poudres présentent bien les pics de la liaison Sn- O à 610 et 450 cm^{-1} comme pour le poudre commerciale [réf 139]. Cette analyse Infra rouge réalisée sur les poudres confirme bien la formation de la phase dès 300°C en accord avec les résultats obtenus par diffraction des RX.

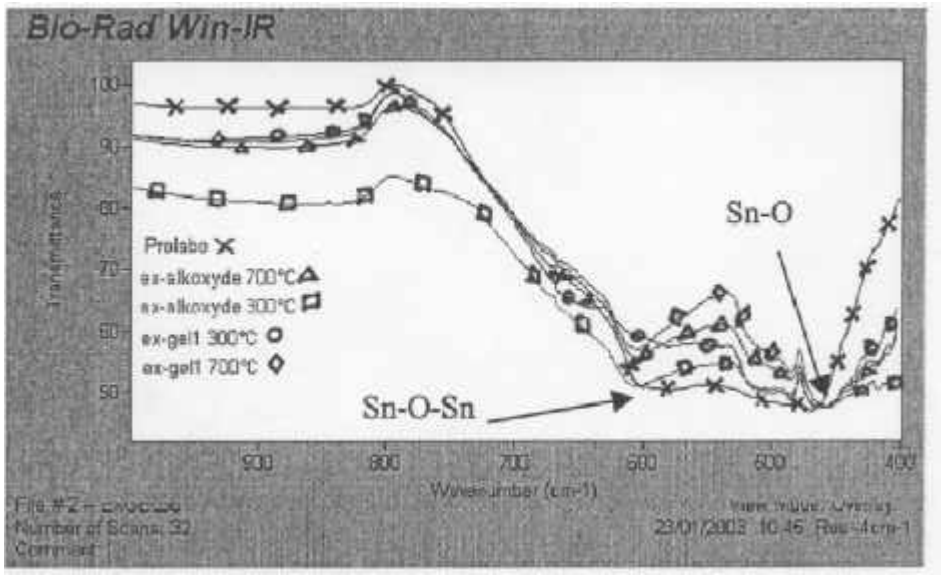


Figure D.21 : Spectres des poudres ex-gel et ex-alkoxyde recuites à 300°C et 700°C pendant 12heures et de la poudre Prolabo.

D.4.1.3 Texture et Morphologie des poudres

La morphologie des poudres résultant des gels et de l'alkoxyde a été caractérisée par des mesures de surface spécifique, et par des observations microscopiques.

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées par la méthode BET à partir des isothermes d'adsorption d'azote à une température de 77K.
La taille des cristallites a également été calculée à partir des diagrammes de diffraction RX présentés précédemment.

Le Tableau D.8 reporte les valeurs des surfaces spécifiques et des tailles des poudres obtenues à partir des différents gels et de l'alkoxyde pour des conditions de recuits fixées à 700°C pendant 12 heures. Les tableaux D.9 et D10 reportent respectivement les caractéristiques des poudres ex-gel 1 et ex-alkoxyde en fonction de la température de traitement thermique.

Procédure de préparation du gel	Surface spécifique (mesure au BET)	Taille des cristallites (mesure aux RX)
Gel 1	14.2 m^2/g	40-50 nm
Gel 2	19.1 m^2/g	30-35 nm
Gel 3	19.6 m^2/g	20-30 nm
Gel 4	18.9 m^2/g	x
Gel 5	19.1 m^2/g	x
Gel 6	15.4 m^2/g	45-50 nm
Alkoxyde	12.5 m^2/g	45-60 nm

Tableau D.8 : Caractéristiques des poudres ex-gel et ex-alkoxyde après recuit à 700°C 12 heures

De légères différences de surfaces spécifiques et de tailles de cristallites (Tableau D.8) apparaissent en fonction des conditions de préparation des gels. Pour les trois premiers gels (gel 2 gel 3 et gel 4), cette différence peut être expliquée par une hydrolyse plus importante parce qu'elle a été réalisée soit à plus haute température (gel 2), soit avec une plus grande quantité d'eau (gel 3) soit avec une inversion de l'ordre d'introduction des réactifs (gel 4). Les conséquences sont la formation d'un plus grand nombre de germes (monomères, dimères ou trimères etc) qui conduiront à une poudre plus fine après traitement thermique. Pour la poudre ex-gel 5, la température d'évaporation est plus faible (95°C au lieu de 150°C) ce qui limite la polycondensation et donc de la même façon que pour les poudres ex-gel 2 3 et 4 cela conduit à des particules de plus petites dimensions. Les tailles de cristallites estimées par les mesures de diffractions RX sont cohérentes avec les différentes surfaces spécifiques des poudres mesurées par la méthode BET.

Température de recuit	Surface spécifique (mesure au BET)	Taille des cristallites (mesure aux RX)
250°C	1.2 m^2/g	x
300°C	142 m^2/g	3-4 nm
400°C	39 m^2/g	7-8 nm
500°C	27 m^2/g	10-12 nm
600°C	16 m^2/g	13-15 nm
700°C	14.2 m^2/g	40-50 nm

Tableau D.9 : Caractéristiques des poudres ex-gel 1 en fonction de la température de recuit pendant 12heures

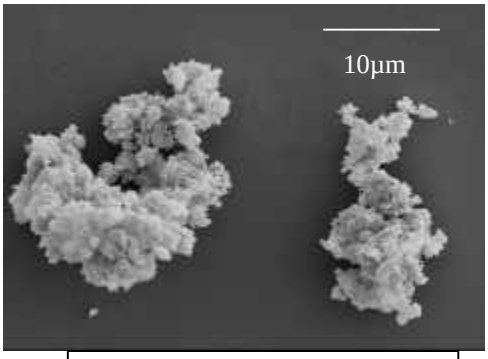
Les résultats obtenus sur les poudres ex-gel 1 (Tableau D.9) en fonction du traitement thermique permettent de constater que les surfaces spécifiques diminuent progressivement de 142 à 16 m^2/g pour des températures de 300°C à 600°C. Pour le résultat obtenu à 250°C, il faut préciser que l'on obtient à cette température non pas une poudre mais un bloc amorphe qui a été broyé pour effectuer les caractéristiques. La valeur de 1.2m^2/g correspond donc à la surface de cette poudre obtenue par broyage.

Température de recuit	Surface spécifique	Taille des cristallites
250°C	1.2 m^2/g	x
300°C	73 m^2/g	15-20 nm
500°C	14.1 m^2/g	x
700°C	12.5 m^2/g	45.60nm

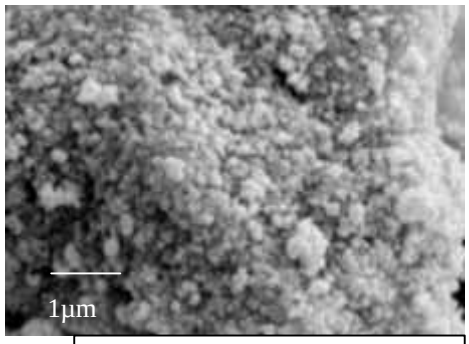
Tableau D.10 : Caractéristiques des poudres ex-akoxyde en fonction de la température de recuit pendant 12 heures

En ce qui concerne les évolutions morphologiques des poudres ex-alkoxyde (Tableau D.10), on retrouve la même évolution de surfaces spécifiques que pour la poudre ex-gel 1. Cependant ces valeurs sont plus faibles ce qui confirme effectivement que le grossissement et la cristallisation s'effectuent plus rapidement pour la poudre ex-alkoxyde comme observé lors des mesures de diffraction RX.

Les photos au microscope à balayage obtenues à partir des poudres ex-gel 1 recuites 12 heures à 700°C (Figure D.22), nous montrent une poudre présentant une forte tendance à l'agglomération. En effet, à plus fort grossissement, on observe de très fines particules d'environ 0.1 à 0.3µm accolées et formant des agglomérats très denses.
Une série de photos au microscope à transmission sur les poudres ex-gel et ex-alkoxyde (Figure D.23) a permis de confirmer les premières observations et de retrouver les tailles de cristallites calculées à l'aide des diagrammes de diffractions RX c'est à dire, pour la poudre d'alkoxyde, entre 15 et 20 nm pour un recuit à 300°C et 55-50 nm pour un recuit à 700°C.



Grossissement X 2500



Grossissement X 14000

Figure D.22 : Photos au microscope électronique à balayage des poudres résultantes du gel 1 recuit à 700°C

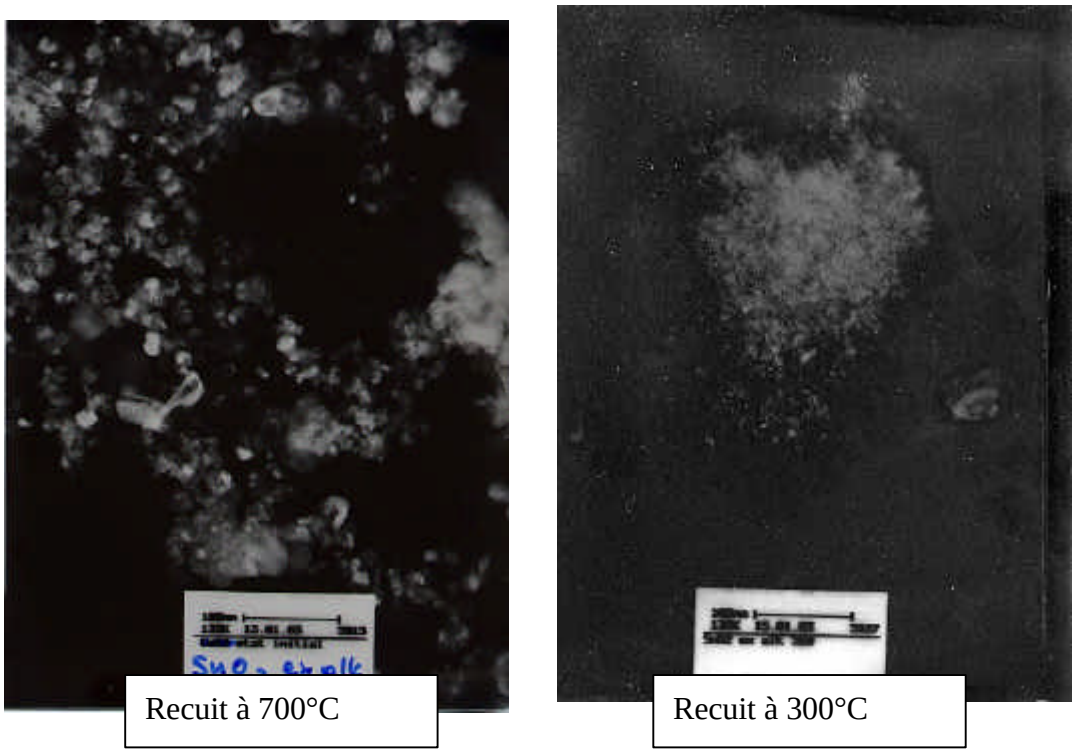


Figure D.23 : Photos au microscope électronique à transmission des poudres résultantes de l'alkoxyde recuit à 300°C et 700°C

D.4.1.4 Conclusion

A partir des caractérisations physico-chimiques effectuées sur les six gels, et les poudres qui en résultent après traitement thermique, on constate que les conditions de préparation des gels influencent peu la morphologie finale des poudres. A l'inverse, une différence est apparue entre les gels et l'alkoxyde. Effectivement nous avons constaté que, pour l'alkoxyde, une cristallisation plus rapide avait lieu. Cette différence de réactivité et d'évolution de la microstructure entre les deux types de précurseurs a été confirmée par les mesures de surfaces spécifiques et les tailles de cristallites, à savoir que, pour un traitement thermique à 700°C pendant 12 heures, les poudres ex-alkoxydes présentent une surface spécifique de 12 m^2/g au lieu de 15 m^2/g pour les six gels.
Compte tenu des faibles dispersions granulométriques entre les six gels, nous avons choisi pour la suite de l'étude, d'évaluer les différences du point de vues des propriétés électriques et de la tenue mécanique entre une couche contenant de l'alkoxyde et une couche contenant un gel (le gel 1).

D.4.2 Elaboration et dépôt des encres (encre-gel, encre-alkoxyde)

Au cours de cette pré-étude de préparation de micro-capteurs sur support microélectronique, nous avons réalisé une étude comparative entre l'influence de l'ajout d'un gel ou de l'alkoxyde dans la composition de l'encre, et identifié les différents problèmes liés à ce

nouveau type d'encre. Pour cela, nous avons choisi de réaliser des encres avec la poudre SnO_2 Prolabo, les liants organiques ESL, l'alkoxyde ou le gel 1 dans les proportions présentées dans le Tableau D.11.

Encre gel	**Encre alkoxyde**
SnO_2 : 2g	SnO_2 : 2g
Sol 1 : 0.8g	alkoxyde : 0.8g
Liant : 0.15g	Liant : 0.15g
Solvant : 0.1g	Solvant : 0.1g

Tableau D.11 : Composition de l'encre gel et de l'encre alkoxyde

A partir de ces deux encres, des motifs de 2x4 mm^2 ont été déposés sur des substrats d'alumine pour les tests électriques et des motifs 550x350 μm^2 ont été déposés sur des supports microélectroniques pour les tests de tenues mécaniques. L'ensemble de ces échantillons a été recuit pendant 12 heures soit à 450°C soit à 650°C.
Avant les essais de découpe des supports microélectroniques pour les tests de tenue mécanique, des séries d'observations au microscope à balayage ont été réalisées à la surface et sur des sections de couches afin de caractériser leur morphologie.

D.4.2.1 Caractérisations morphologiques des couches

On constate à partir des photos MEB prises en surface des couches, une nette différence de microstructure entre les deux encres (Figure D.24). Premièrement, la couche provenant de l'encre ex-alkoxyde présente une bonne homogénéité de l'état de surface et une meilleure régularité au niveau des épaisseurs entre les bords et le centre de la couche. Deuxièmement, la couche provenant de l'encre ex-alkoxyde est beaucoup plus dense et ne possède pratiquement pas de fissures, à l'inverse de la couche résultante de l'encre ex-gel.
En ce qui concerne les photos de sections des couches, on observe un grossissement ou un frittage des grains de SnO_2 plus important dans le cas de la couche ex- alkoxyde.

Ces différences de morphologie entre les deux couches peuvent provenir des différentes caractéristiques entre le gel et l'alkoxyde. Tout d'abord, au cours des mesures d'ATG, nous avons constaté une perte de masse plus importante dans le cas du gel (Figure D.17). Cette perte de masse supplémentaire peut donc entraîner l'apparition d'une nouvelle porosité en plus de celle liée à la présence du liant organique, au sein de la couche créée au cours du traitement thermique.
Ensuite, comme nous avons pu le constater lors des analyses par diffractions RX, l'alkoxyde présente une meilleure cristallisation par rapport aux gels. Cette meilleure réactivité de l'alkoxyde peut être à l'origine de l'important grossissement ou du frittage des grains de SnO_2 au cours du traitement thermique de la couche ex-alkoxyde.

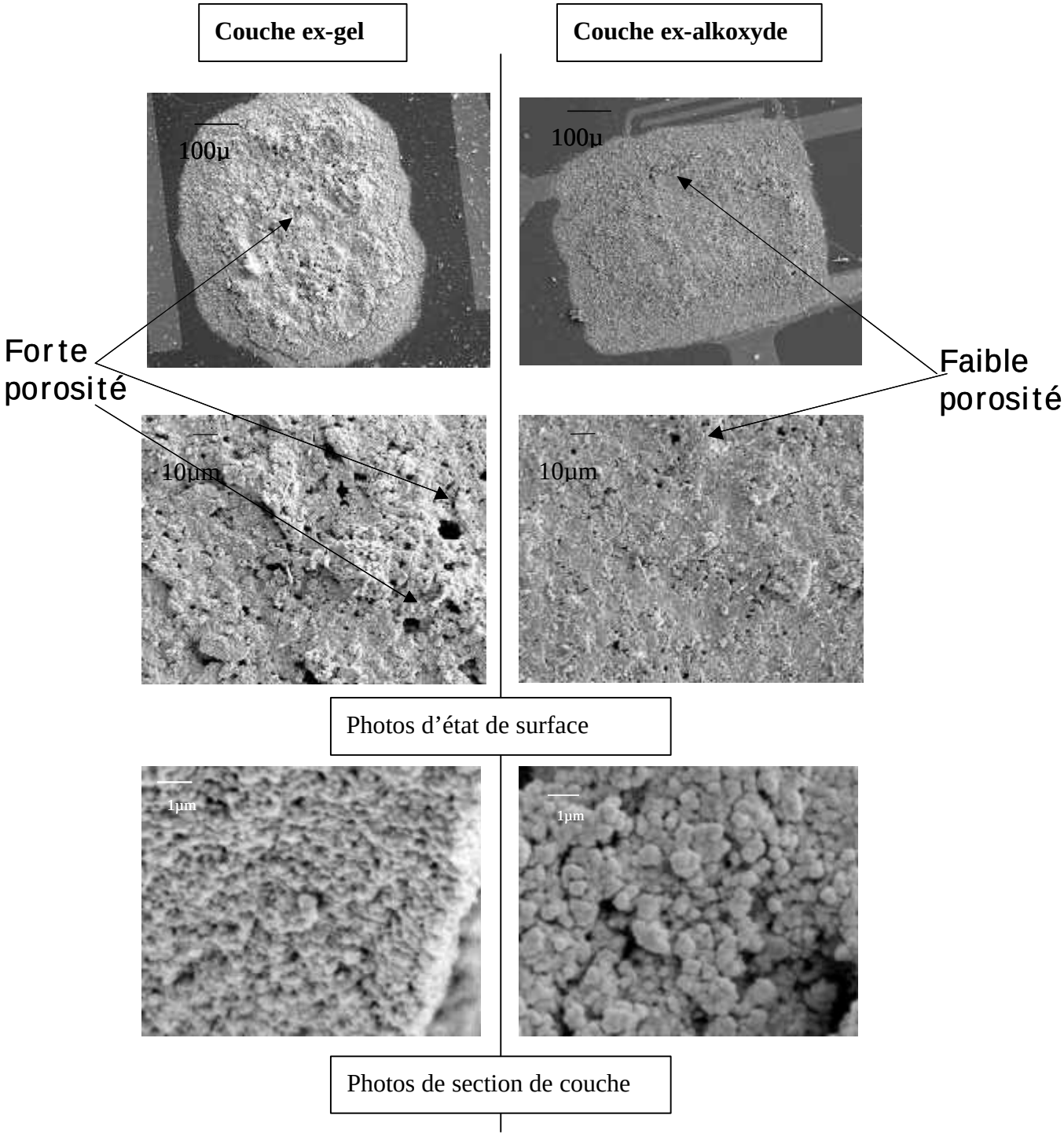


Figure D.24 : Photos au microscope à balayage des couches provenant des encres ex-gel et ex-alkoxyde déposées sur des supports microélectroniques et traitées à 650°C pendant 12 heures.

D.4.2.2 Propriétés électriques

Les tests électriques ont été réalisés sous air puis sous CO (300ppm) et CH_4 (1000ppm) dans l'objectif d'évaluer l'influence de l'ajout d'un gel ou de l'alkoxyde dans la composition de l'encre sur les conductances et sur les réponses aux gaz des couches sensibles. La courbe de conductance sous air et sous gaz mesurée sur une couche provenant d'une encre standard a été rajoutée dans le but de comparer entre l'encre standard et les encres avec précurseurs (Figure D.25).

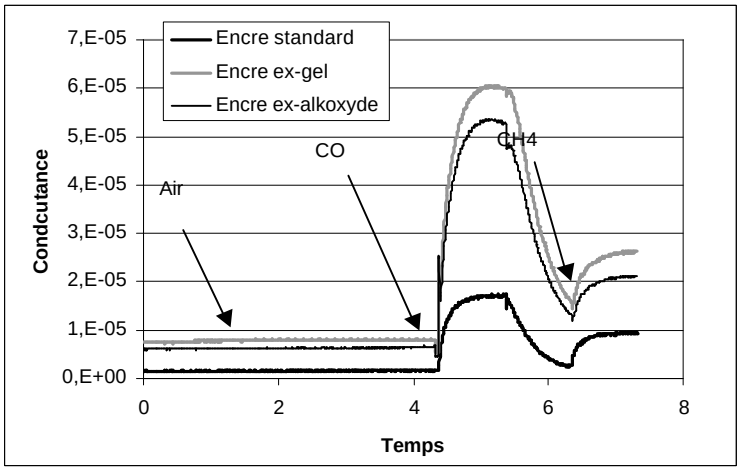


Figure D.25 : Conductances électriques à 500°C sous air, CO (300ppm) et CH_4 (1000ppm) en fonction de la composition de l'encre (valeurs sous air à 500°C pour l'encre standard G_{air} = $1.5.10^{-6}$ pour l'encre ex-gel G_{air} = $7.8.10^{-6}$ et pour l'encre ex-alkoxyde G_{air} = $6.5.10^{-6}$)

Dans un premier temps, on peut constater une importante augmentation des conductances électriques entre la couche standard et les couches provenant des encres avec précurseur, mais ceci sans modification des réponses sous gaz (couche standard R_{CO}= 9, la couche ex-gel R_{CO} = 7.6, la couche ex-alkoxyde R_{CO}= 7.4). Ces écarts de conductances électriques entre la couche standard et les couches ex-gel et ex-alkoxyde sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle un ajout de précurseur dans la composition de l'encre améliorerait le frittage entre les grains de SnO_2 et ainsi augmenterait les conductances électriques des couches sensibles.

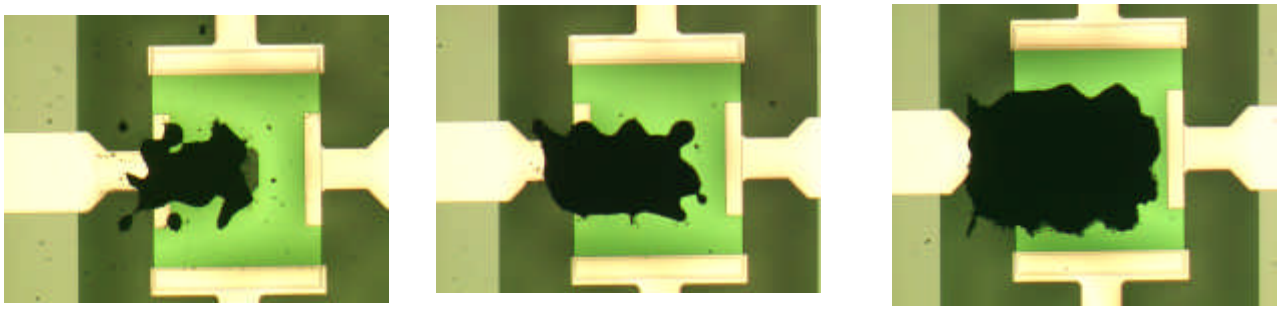
En ce qui concerne la comparaison entre les deux couches provenant d'une "encre avec précurseur", on constate que les conductances et les réponses aux gaz sont du même ordre de grandeur.

D.4.2.3 Paramètres d'impression

Comme nous avons pu le constater d'après l'étude réalisée sur l'influence des paramètres de réglages de la machine sur les caractérisations finales de la couche après traitement thermique

(cf. C3.1), seul le réglage de l'écran modifie l'épaisseur et la qualité de surface des couches. Plus la distance entre l'écran et le substrat est importante, plus on voit apparaître les motifs de la toile à la surface de la couche et plus l'épaisseur de la couche est faible. Cette diminution de l'épaisseur et l'apparition de l'empreinte de l'écran peuvent s'expliquer par le phénomène de retrait de l'écran.

En ce qui concerne les réglages de la raclette, nous avons fixé les paramètres vitesse 1 (unité arbitraire) et hauteur 11.5 (unité arbitraire) de façon à obtenir des dépôts corrects pour un minimum de casses au niveau des membranes.
Pour cette étude de réglage de la hauteur de l'écran par rapport au substrat (Figure C.51), nous avons donc choisi trois hauteurs : 0.25mm, 0.40mm et 0.50mm. Après dépôt et après recuit à 650°C, nous avons réalisé une série d'observations au microscope optique (Figure D.26).



Hauteur 0.50mm Hauteur 0.40mm Hauteur 0.25mm

Figure D.26 : Observations microscopiques des dépôts sur des wafers avec membranes en fonction de la hauteur de l'écran.

A partir de ces photos, nous en concluons que seule la plus faible distance (0.25mm) permet d'obtenir un motif correct et il ne sera donc pas possible de régler l'épaisseur de la couche finale par le réglage de la hauteur d'écran.
.

D.4.2.4 Tenue mécanique

La tenue mécanique des couches sur support microélectronique avec membranes et électrodes inter-digitées est évaluée à l'aide d'un test de découpe. L'ensemble des tests a été réalisé au sein de l'entreprise MiCS et non plus dans le laboratoire MICC, car nous nous sommes aperçus de certaines différences de conditions entre les deux procédures, comme notamment la puissance du jet d'eau.

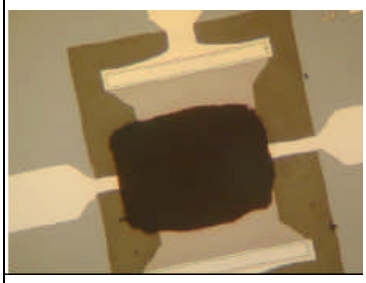
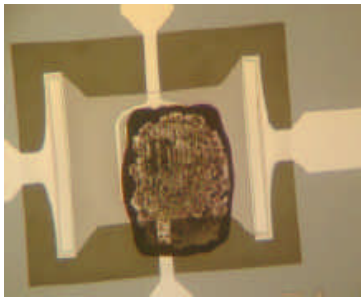
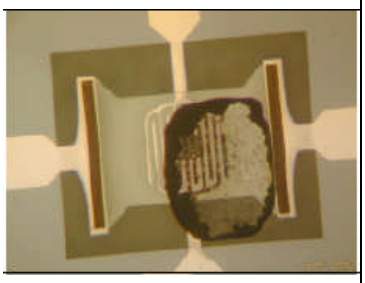
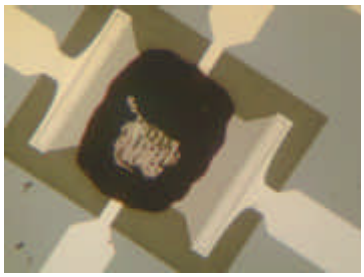
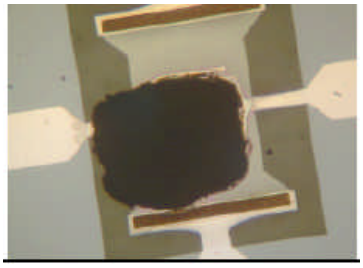
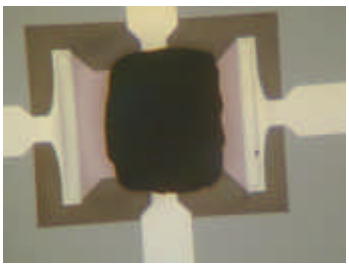
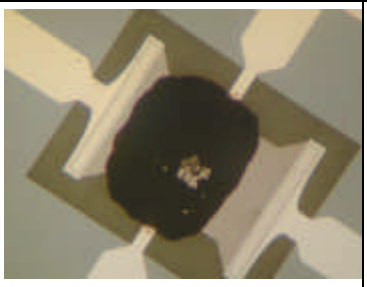
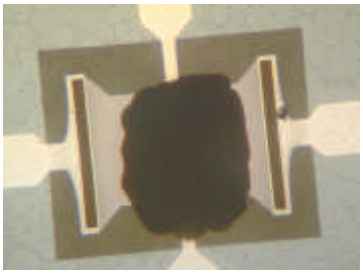
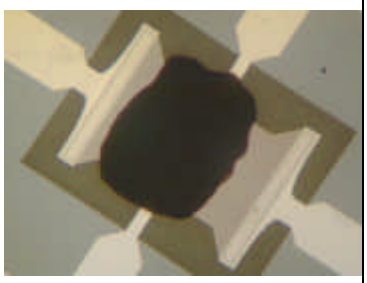
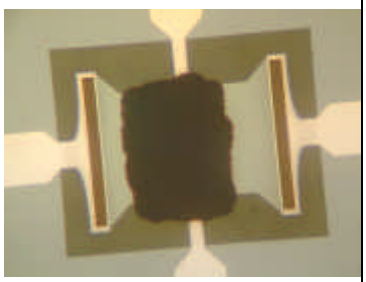
	Photos avant découpe	**Photos après découpe**	
		Traitement 450°C	**Traitement 650°C**
Encre ex-gel			
			
Encre ex-alkoxyde			
			

Figure D.27 :Photos au microscopique optique des couches déposées sur support microélectronique avec membranes ayant subi un traitement thermique de 12 heures à 450°C ou 650°C avant et après découpe.

A partir des photos réalisées avant et après les tests de découpe des wafers (Figure D.27), on constate une très bonne tenue mécanique des couches ex-alkoxyde pour le traitement thermique à 650°C et des décollements partiels de la couche au centre pour le traitement thermique à 450°C. A l'inverse, pour les couches ex-gel, d'importants décollements partiels ou totaux apparaissent après un traitement thermique à 450°C, mais également à 650°C.
On peut constater également à partir des photos que l'accrochage semble meilleur sur les bandes d'électrodes de platine que sur la couche de silice. Ce phénomène avait déjà été observé au cours des études sur l'accrochage avec l'ajout d'un verre en tant que liant permanent. De plus, on notera que sur les bords des motifs où les épaisseurs de dépôts sont plus fines, les couches ne se sont pas décollées.

Comme nous l'avons exposé dans la présentation du principe de l'accrochage direct (D.2.1.2) un ajout d'un précurseur SnO_2 à la composition de l'encre crée un accrochage entre la couche déposée et le support microélectronique, ou encore améliore le frittage entre les particules de SnO_2.
Les différences de taux de cristallisation (Figure D.19) et d'homogénéité de surface observée entre le gel et l'alkoxyde (Figure D.24) semblent être dûes soit à la présence de résidu de solvant dans le gel ou soit au taux de liaisons Sn-O-H et Sn-O-R qui composent les deux précurseurs. La conséquence du point de vue des propriétés de tenue mécanique est une bien meilleure adhésion pour les couches contenant de l'alkoxyde.
Pour l'étude de l'influence de la composition de l'encre sur les propriétés électriques et sur la microstructure des couches, nous avons choisi de travailler uniquement avec le précurseur alkoxyde d'étain.

D.4.3 Influence de la composition de "l'encre alkoxyde"

Dans la partie « étude de l'influence du pourcentage de liant organique dans la composition de l'encre » (C.2.2), il a été montré qu'il était possible de modifier la microstructure de la couche finale.
L'objectif de cette nouvelle étude a été d'optimiser les proportions entre le liant organique et l'alkoxyde en vue d'abaisser l'épaisseur et de contrôler la porosité des couches finales.
L'épaisseur visée pour les dépôts sur support microélectronique a été fixée entre 5 µm et 10µm, d'une part pour des besoins de procédé industriel et d'autre part pour des besoins de tenue mécanique. En effet, les couches de faible épaisseur subissent moins de contraintes lors de la dilatation et de la déformation des membranes et donc ont tendance à moins se fissurer et à se décoller.
En ce qui concerne le contrôle de la porosité en fonction de la composition, nous allons essayer de cerner les types d'interactions possibles entre l'alkoxyde et les particules de SnO_2.
Effectivement, au cours du traitement thermique, l'alkoxyde en contact avec les particules de SnO_2 solide peut réagir de deux façons. Il peut soit se transformer en une nouvelle population de petites particules dans les interstices des grosses particules, ce qui augmenterait les chemins de percolation (Figure D.16.a), soit favoriser le grossissement des grains de la poudre initiale (Figure D.16.b)

Au cours de l'étude sur l'influence du pourcentage de liant organique dans la composition d'une encre, il a été montré que, plus le taux de liant était important, plus la couche finale après traitement thermique était fine. On suppose qu'après dépôt, les couches humides, quelle que soit leur composition, ont la même épaisseur et que c'est seulement lorsque le liant est éliminé au cours du séchage et de la cuisson que les couches contenant beaucoup de liant subissent une importante réduction d'épaisseur.

Pour cette étude, six encres de compositions différentes ont été réalisées en faisant varier le pourcentage de liant organique et le pourcentage d'alkoxyde. L'ensemble des compositions est reporté dans le Tableau D.12.

% massique	SnO_2	Alkoxyde	Liant organique
Encre A	63	37	0
Encre B	50	50	0
Encre C	67	26	7
Encre D	64	26	10
Encre E	66	17	17
Encre F	61	15	24

Tableau D.12 : Composition massique des six encres étudiées.

Etant donné que l'alkoxyde est beaucoup plus fluide que le liant organique, les encres A et B élaborées à partir uniquement de l'alkoxyde sont elles-mêmes très fluides et ne présentent pas de rhéologie thixotrope. De plus, l'alkoxyde se décomposant seulement à partir de 150°C, un séchage classique des couches dans une étuve à 100°C ne permet pas d'assécher et de durcir les couches. Les encres C et D présentent un très bon comportement rhéologique pour l'étape d'impression et sèchent très bien à 100°C pendant 10 min. En ce qui concerne l'encre F, nous avons atteint la limite du pourcentage cumulé du liant organique et de l'alkoxyde toléré dans la composition d'une encre. Au-delà, les dépôts après le passage de la raclette et le retrait de l'écran coulent et ne conservent plus les dimensions des motifs car l'encre est trop fluide.

Les encres ont été déposées dans un premier temps sur des substrats d'alumine pour la réalisation de tests électriques et la caractérisation morphologique des couches puis, dans un second temps, sur des supports microélectroniques avec des membranes pour les mesures des épaisseurs de couches, les tests d'accrochage et les tests en conditions réels sur route par de l'entreprise MiCS.

D.4.3.1 Caractérisations morphologiques des couches

La caractérisation micro-structurale et texturale des couches a été réalisée dans un premier temps par des observations au microscope optique de l'état de surface des dépôts après recuit. Nous avons ensuite mesuré les épaisseurs des couches déposées sur supports microélectroniques. Les dernières caractérisations ont été des observations de la texture au

sein des couches par microscopie à balayage et des mesures de porosité par intrusion au mercure.

D.4.3.1.1 Etat de surface et effet de bord

Comme nous l'avions présenté au cours de l'étude de la composition d'une encre standard(cf. C.2.2.2), la qualité de l'état de surface et les effets de bord sont importants pour l'obtention d'une couche homogène et de bonne reproductibilité. Cette qualité est d'autant plus importante dans le cas de la réalisation de micro-capteurs en raison des faibles dimensions du motif et des fines épaisseurs des couches visées.

A partir des photos regroupées dans la Figure D.28, on constate que les états de surface changent en fonction de la composition de l'encre. Pour l'encre A, on voit apparaître un grand nombre de fissures qui, dans certains cas, peuvent se propager de part et d'autre de la couche. L'état de surface de la couche réalisée à partir de l'encre B est similaire. Ces fissures peuvent provenir des mauvaises propriétés rhéologiques des encres A et B qui semblent trop fluides et/ou non thixotropes.

Pour les autres encres, on retrouve les mêmes évolutions de l'état de surface que celles observées au cours de l'étude sur l'encre standard (cf. Figure C.6 à C.9), c'est à dire plus il y a de liant organique dans la composition de l'encre et moins les empreintes de la toile de l'écran apparaissent. Dans le cas des encres très fluides (encre F), il apparaît des agglomérats de SnO_2 à la surface de la couche.

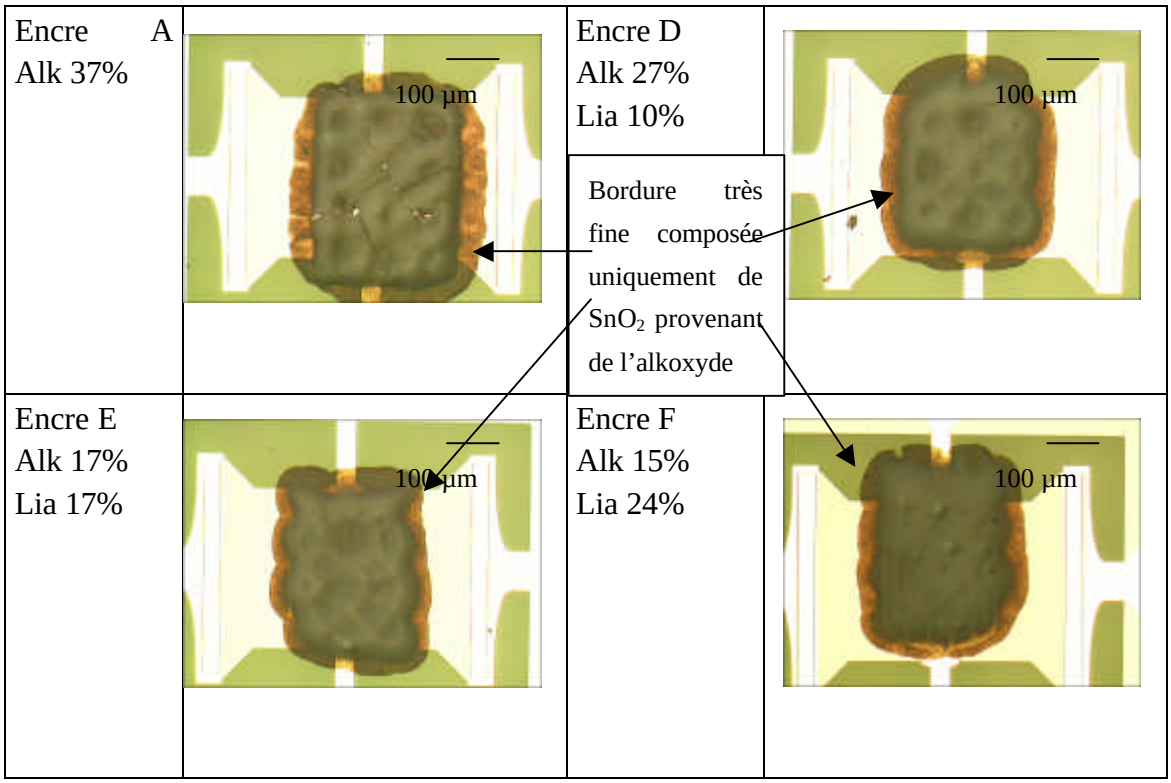


Figure D.28 : Photos au microscope optique des dépôts micro-capteurs sur supports munis de membranes en fonction de la composition de l'encre, recuits 12 heures à 650°C.

En ce qui concerne les épaisseurs des couches, elles semblent être irrégulières entre le centre et les bords. Pour les encres A, D et E, la rugosité est telle que, à certains endroits, les électrodes situées sous le dépôt sont visibles (Figure D.28, encre E). Pour l'encre F, l'épaisseur de la couche semble plus homogène sauf en bordure où elle est relativement fine. Ce phénomène a été observé pour l'ensemble des couches contenant de l'alkoxyde : ce dernier, dont la viscosité diminue au cours du traitement thermique sous l'effet de la chaleur, peut donc s'étaler.
Pour mesurer les épaisseurs et évaluer la rugosité au sein des couches, une série de mesures à l'aide d'un rugosimètre a été réalisée.

D.4.3.1.2 Mesure des épaisseurs

Nous avons effectué des dépôts sur des supports microélectroniques avec et sans membrane de chauffage, car nous nous sommes aperçus d'une différence des épaisseurs de couches entre les dépôts réalisés sur des supports avec membrane et sur support sans membrane. Effectivement nous pensons qu'au cours du passage de la raclette, les membranes fléchissent sous la pression et l'encre comble l'espace créé par cette déformation. Nous avons pu observer ce phénomène lors des mesures des épaisseurs de couches à l'aide du rugosimétre (Figure D.29). La pointe du rugosimètre au cours de son balayage sur la membrane, crée, elle aussi, une petite pression qui déforme la membrane.
Nous avons évalué l'augmentation des épaisseurs entre une couche déposée sur un support avec ou sans membrane à environ 3 à 5 µm.

A partir des profils d'épaisseur réalisés sur des couches déposées sur wafers avec et sans membrane, nous constatons que les épaisseurs et les rugosités varient avec la composition de l'encre. Plus il y a de liant organique dans l'encre initiale, plus l'épaisseur de la couche sera fine et moins nous verrons apparaître l'empreinte de l'écran à la surface du dépôt.
En ce qui concerne l'influence de l'alkoxyde, nous avons remarqué qu'il engendrait une petite augmentation de l'épaisseur de la couche finale ce qui apparaît cohérent puisqu'il apporte de la matière (SnO_2) après recuit.
Ces résultats pourront être mis à profit pour essayer de minimiser les épaisseurs des couches sensibles dans la perspective de dépôts sur micro-hotplates afin de réduire les contraintes thermomécaniques au cours de l'utilisation des capteurs.

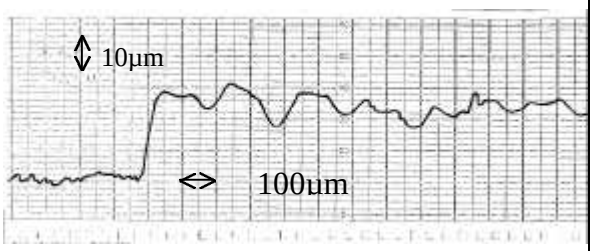
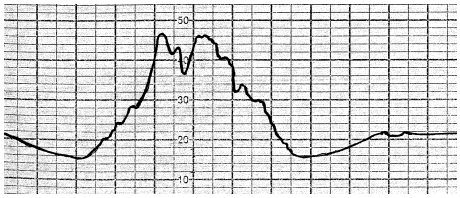
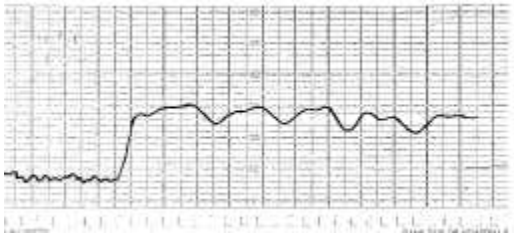
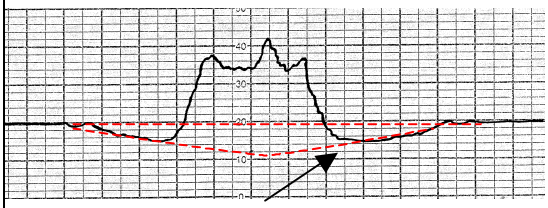
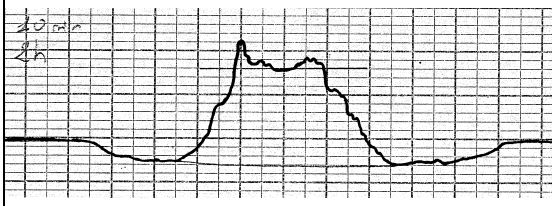
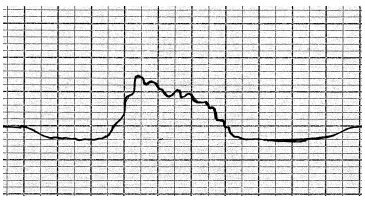
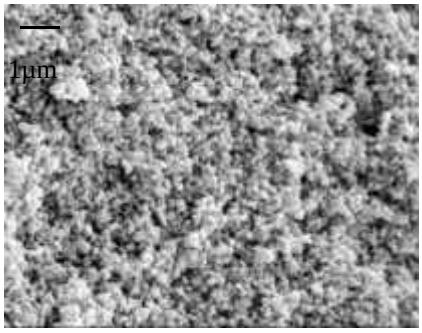
	Dépôts sur wafer sans membrane (motif 4x2 mm^2)	Dépôts sur wafer avec membrane (motif 350 x 500 μm^2)
Encre C Alk 26% Lia 7%		
	30µm	30µm
Encre D Alk 26% Lia 10%		 Déformation de la membrane
	18µm	20µm
Encre E Alk 17% Lia 17%		
	20µm	22µm
Encre F Alk 15% Lia 24%		
	10µm	12µm

Figure D.29 : Evolution des épaisseurs et de la rugosité des couches en fonction du support (avec et sans membrane) et des compositions des encres.

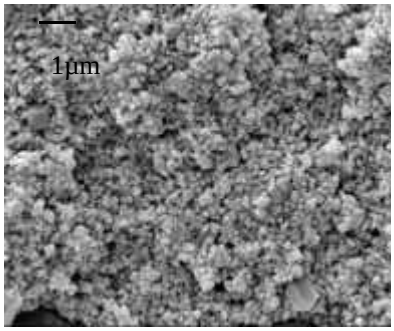
D.4.3.1.3 Texture des couches

Au cours de l'étude de l'influence du pourcentage de liant organique sur les textures des couches (cf.2.2) après traitement thermique, nous avions conclu que le liant organique entraîne une faible augmentation de la porosité. Nous allons donc ici étudier l'influence de l'ajout de l'alkoxyde dans la composition de l'encre sur l'aspect textural des couches sensibles. Pour évaluer cette influence nous avons effectué des observations au microscope à balayage de différentes sections de couches, des mesures de porosité par intrusion au mercure, des mesures de surface spécifique par la méthode BET et des mesures de taille de cristallite à partir de diagrammes de diffraction aux rayons X. L'ensemble des résultats obtenus sur l'encre standard et sur les encres C et F est reporté dans le Tableau D.13 en fonction de deux traitements thermiques (450°C et 700°C pendant 12 heures).

Les photos au microscope électronique des sections de couches en fonction de la composition de l'encre initiale ne nous permettent pas d'observer de différence significative de morphologie.



Encre standard



Encre E

Figure D.30 : Photos au microscope à balayage des sections de couches en fonction de la composition de l'encre.

Cependant d'après les mesures de porosité, des variations de volume et de taille des pores ont été observées. Pour le traitement thermique à 450°C, le diamètre des pores passe de 80 nm pour l'encre standard à 58 nm pour l'encre F, et le volume poreux passe respectivement de 0.18 ml/g à 0.12ml/g. Pour le traitement thermique à 700°C, les évolutions sont du même ordre de grandeur, avec une diminution de 25nm pour la taille des pores et de 0.06ml/g pour le volume poreux entre l'encre standard et l'encre F (Tableau D.13 et Figure D.31).

		Mesures BET	Mesures au porosimétre à mercure		Diffraction des rayon X
	Température de recuit	Surface spécifique	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume moyen des pores (ml/g)	Taille des cristallites (nm)
Encre standard Liant 35%	450°C	8.2	80.6	0.18	63
	700°C	5.3	95.3	0.18	83
Encre C Alkoxyde 26% Liant 7%	450°C	7.2	69.1	0.13	75
	700°C	4.9	77.2	0.16	81
Encre F Alkoxyde 15% Liant 24%	450°C	7.8	58.4	0.12	72
	700°C	5.3	70.5	0.12	79

Tableau D.13 : Evolution de la texture des couches en fonction de la composition des encres et de la température de traitement thermique.

Cette diminution de la taille des pores et du volume poreux est certainement due à la présence de l'alkoxyde qui au cours du traitement thermique améliore le frittage entre les particules de SnO_2 commerciales selon le schéma présenté dans la Figure D.27.c. Néanmoins, si l'alkoxyde est présent en trop grand excès, son élimination crée également de la porosité et on peut donc penser qu'il y a une quantité optimale d'alkoxyde qui permet d'améliorer le frittage sans créer de la porosité supplémentaire.
En ce qui concerne les surfaces spécifiques des grains et les tailles des cristallites (Tableau D.13), celles-ci sont peu ou pas influencées par l'ajout d'alkoxyde dans le composition de l'encre, mais elles évoluent normalement en fonction de la température du traitement thermique.

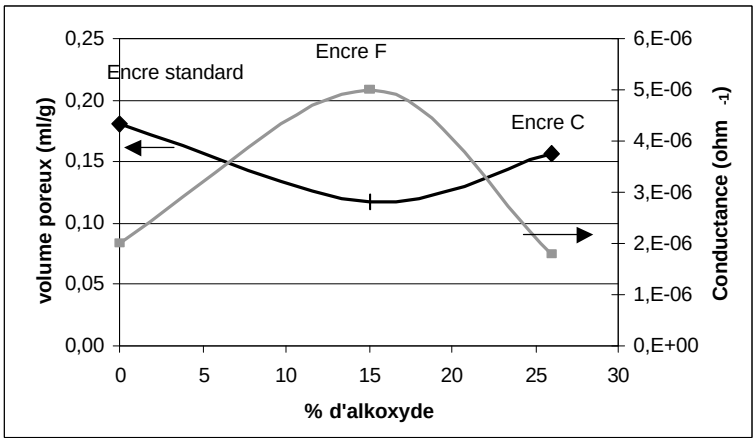


Figure D.31 : Variation de la porosité et de la conductance électrique en fonction de la composition des encres (% d'alkoxyde)

D.4.3.2 Propriétés électriques

Dans l'objectif de corréler les propriétés morphologiques des couches sensibles à leurs propriétés électriques, nous avons réalisé une série de mesures des valeurs de conductance sous air et sous gaz à 500°C (CO 300ppm, CH_4 1000ppm et C_2H_5OH 100ppm) (Figure D.32). Puis, dans un second temps, pour étudier l'évolution de la microstructure et tout particulièrement l'évolution des particules de SnO_2 provenant de l'alkoxyde, un test de stabilité de 37 jours a été réalisé sous air avec des injections de CO pendant 12 heures (Figure D.33). L'ensemble des tests a été réalisé sur des couches recuites 12 heures à 650°C en raison de la température de mesure des conductances du matériau SnO_2 qui est de 500°C.

D.4.3.2.1 Influence de la composition sur les valeurs de conductances et la détection

Les mesures des performances électriques des capteurs ont été réalisées dans un banc de mesure "matériau" avec un temps de stabilisation des conductances sous air de 10 heures et des injections de gaz d'une heure.

Les courbes brutes sont reportées dans la Figure D.32, et les valeurs sous air et sous CO sont quant à elles reportées dans le Tableau D.14. A partir de ces données, on constate que la composition de l'encre influence les propriétés électriques des couches sensibles. Pour la couche préparée à l'aide de l'encre A, les valeurs de conductances sont faibles avec 1.8 10^{-6} Ω^{-1} sous air et 1.3 10^{-5} Ω^{-1} sous CO. Pour les couches préparées à l'aide des encres D et C, les valeurs de conductances sont proches de celle de la couche de référence qui ne contient pas d'alkoxyde. Et pour les couches provenant des encres E et F, on observe une augmentation des conductances électriques à 5. 10^{-6} Ω^{-1}sous air et 5.9 10^{-5} Ω^{-1} sous CO.

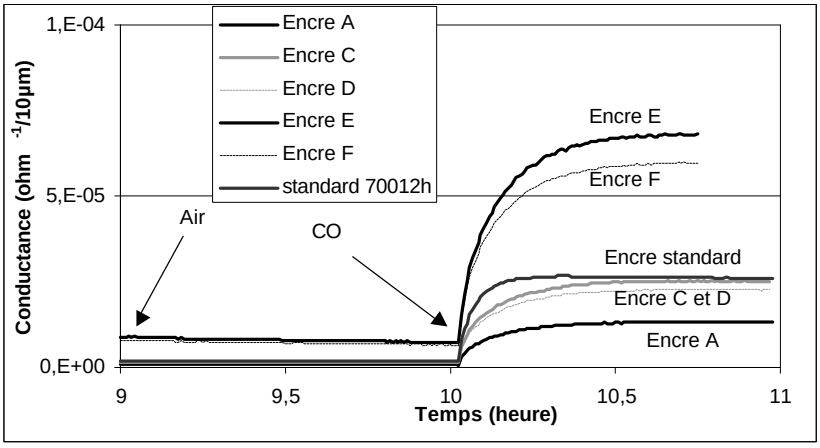


Figure D.32 : Evolution des conductances sous air et sous CO à 500°C en fonction de la composition des encres.

L'évolution des conductances électriques en fonction des pourcentages de chacun des trois éléments est relativement complexe, car lorsque l'on fait diminuer le pourcentage de liant organique tout en gardant le pourcentage d'alkoxyde constant, c'est le pourcentage de particules de SnO_2 commercial qui augmente. Il est donc impossible de faire varier un seul élément à la fois. Mais de façon générale, si l'on compare les valeurs de conductance entre les

couches C et D et les couches E et F, on constate qu'une plus grande quantité de liant organique diminue les conductances électriques des couches sensibles. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude de l'influence de la composition d'une encre standard (C.2.2.2).
Maintenant, si l'on regarde uniquement le pourcentage d'alkoxyde, on constate une augmentation de la conductance avec un maximum pour 15% d'alkoxyde, ce qui est cohérent avec les mesures de porosité réalisées sur les couches épaisses (Figure D.31). Nous pouvons en conclure, qu'un ajout d'alkoxyde dans la composition de l'encre permet d'améliorer le frittage et de diminuer la porosité au sein des couches, ce qui entraîne une augmentation des valeurs de conductances électriques. Cependant, un excès d'alkoxyde peut créer une porosité plus importante et des fissures (Figure D.28) ce qui entraîne une diminution des conductances.

	Gair /10µm	R CO	R CH4	R C2H5OH
Encre standard	$2.10^{-6}\ \Omega^{-1}$	14	4	18
Encre A	$1.8\ 10^{-6}\ \Omega^{-1}$	16	3.6	11
Encre C	$1.4\ 10^{-6}\ \Omega^{-1}$	16		
Encre D	$2.8\ 10^{-6}\ \Omega^{-1}$	16.8	4.2	18
Encre E	$5.5\ 10^{-6}\ \Omega^{-1}$	12.8	4	18
Encre F	$5\ 10^{-6}\ \Omega^{-1}$	11.2	3.6	15

Tableau D.14 : Valeurs de conductances sous air et des réponses sous CO (300ppm), CH_4 (100ppm) et C_2H_5OH (1000ppm) mesurées à 500°C.

En ce qui concerne la réponse aux gaz des couches sensibles en fonction de la composition des encres (Tableau D.14) nous ne constatons pas d'influence significative à l'exception peut être d'une petite diminution de la réponse sous CO pour les couches provenant des encres E et F.

D.4.3.2.2 Influence de l'encre sur la stabilité des conductances

Nous rappelons que les mesures de stabilité des propriétés électriques sous air et sous CO, sont réalisées sur un banc de test "capteur" (cf. B.3..1.3) avec les couches sensibles déposées sur substrat muni d'une résistance de chauffage (cf.B.2.1). En raison de la durée des tests de stabilité (ici 37 jours), le relevé des valeurs de conductance a été fait une fois par jour.

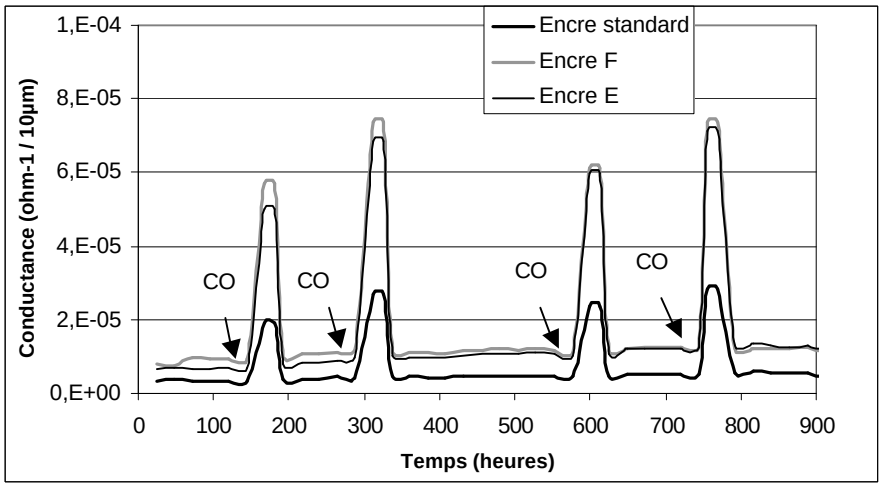


Figure D.33 : Stabilité et réponse sous CO (300ppm) et sous atmosphère sèche à 500°C pendant 5 semaines de trois encres de compositions différentes.

Les évolutions des propriétés électriques des couches présentées dans la Figure D.33 sont relativement faibles avec une légère augmentation de la conductance sous air mais cette évolution sous air reste négligeable devant la réponse au gaz.

A partir de ces résultats électriques, nous pouvons en conclure que l'ajout d'un alkoxyde précurseur de SnO_2 dans la composition de l'encre ne modifie pas de façon significative, les propriétés électriques des couches sensibles par rapport à celles des encres standard présentées dans la partie C. Les capteurs issus de ces nouvelles encres seront donc utilisables dans les mêmes conditions que les capteurs préparés avec des encres standards et ceci sur des supports microélectroniques.

D.4.3.3 Test de tenue mécanique

Le dernier test nécessaire pour la validation de la nouvelle encre est le test de tenue mécanique des couches sur les supports silicium avec des membranes chauffantes par un découpage à la scie sous jet d'eau, qui est la procédure standard (chez notre partenaire industriel) de séparation des microhotplates d'un wafer complet. Au cours de cette série de tests nous allons évaluer l'influence de la composition des encres sur les propriétés d'accrochage des couches épaisses.

Comme nous l'avons présenté dans la partie « pré-étude et identification des problèmes » les tests de découpe ont été réalisés dans les laboratoires de la société MiCS. Les séries de photos réalisées après les découpages sont regroupées dans la Figure D.34. L'ensemble des tests a été réalisé sur des couches recuites à 650°C.

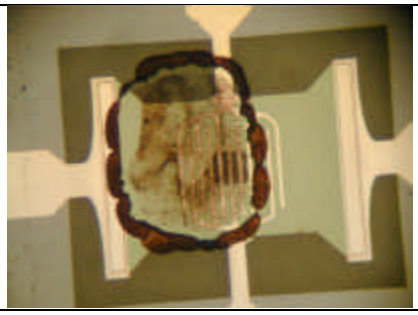
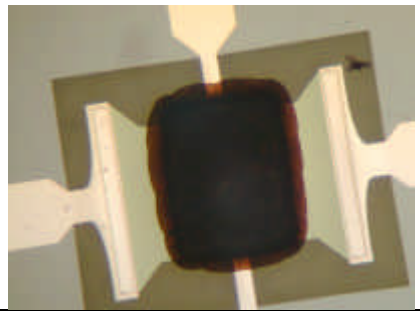
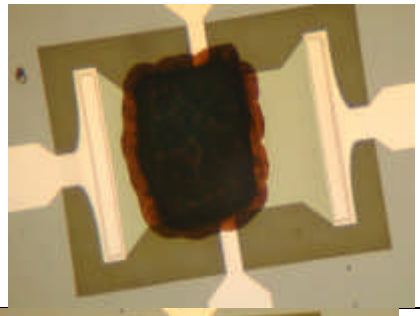
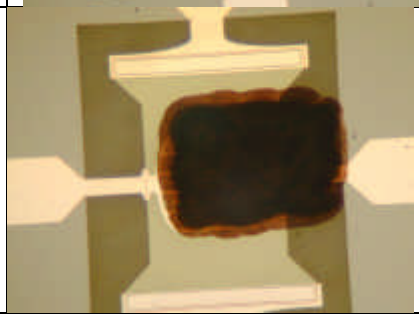
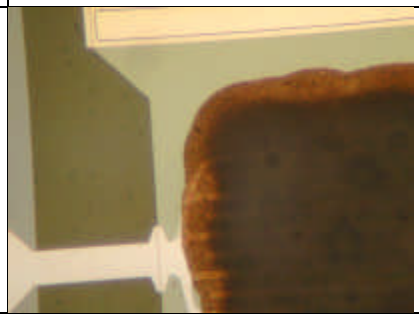
	Photos après sciage	
Encre A alkoxyde 35%		
Encre D alkoxyde 26% liant 10%		
Encre E alkoxyde 17% liant 17%		
Encre F alkoxyde 15% liant 24%		

Figure D.34 : Photos au microscope optique des couches recuites à 650°C après tests de découpe. Colonne de gauche grossissement x 100 et colonne de droite grossissement x 200.

On constate dans un premier temps, que les deux couches préparées à l'aide des encres A et B qui ne contiennent que de l'alkoxyde (15%, Tableau D.12), n'ont pas résisté aux tests de sciage. On peut penser que ces décollements sont liés aux importantes fissures apparues à la surface des couches au cours du traitement thermique. En ce qui concerne l'ensemble des autres encres, on observe de très bonnes tenues mécaniques des couches sans apparition de fissures en bordure des couches ou de décollement au centre des couches.
Une petite quantité d'alkoxyde dans l'encre semble être suffisante pour une bonne adhésion entre la couche épaisse SnO_2 et le wafer. En effet comme nous avons pu le constater à partir des photos (Figure D.28), la viscosité de l'alkoxyde diminue au cours du traitement thermique

ce qui entraîne une diffusion de l'alkoxyde à l'interface couche épaisse / wafer, et permet d'obtenir un bon accrochage quelle que soit la quantité initiale d'alkoxyde dans l'encre.

D'après certains articles [réf 117, réf 118], nous pouvons penser que cet assemblage entre la couche épaisse et le support microélectronique proviendrait bien du résultat de la formation de liaisons chimiques à l'interface entre le matériau et le sol. Des laboratoires ont étudié les interactions chimiques soit entre un gel précurseur de SnO_2 déposé sur un support SiO_2 [réf 139], soit d'un précurseur de SiO_2 mis en contact avec des particules de SnO_2 [réf 140]. Ces auteurs s'accordent à penser qu'à température ambiante, les molécules du précurseur se fixent à la surface du matériau (SnO_2 ou SiO_2) par une réaction de condensation avec les groupements hydroxyles présents à la surface du matériau (Figure D.35 et .Équation D.5). Puis au cours du traitement thermique les précurseurs cristallisent et créent un accrochage entre le support et la couche déposée.

$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2 + HO\text{-}Sn\text{-}\ldots\rightarrow \ldots\text{-}Sn\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_2OC_2H_5 + C_2H_5OH$
.Équation D.5 : [réf 140]

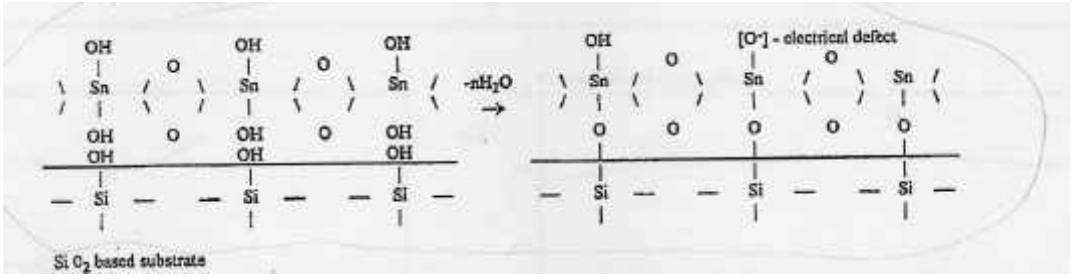


Figure D.35 : Mécanisme de liaisons oxygènes entre l'alkoxyde et la surface du support silicium [réf 118]

Dans notre étude, on peut imaginer la réaction suivante :

RO-Sn-OR + HO-Si-…→ …-Si-O-Sn-OR + H O-R
Avec R= $(OOCCH(C_2H5)C4H_9)$

D'après cette hypothèse de réaction entre les liaisons OH de la silice qui recouvre les wafers, nous avons pensé qu'il serait intéressant de modifier les propriétés hydrophile/hydrophobe des wafers par des attaques acides afin d'améliorer l'accrochage des couches épaisses(cf. D.2.1.3).

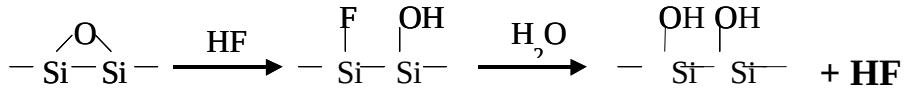
D.4.4 Conclusion

Dans cette partie sur l'accrochage "direct", nous avons présenté le développement d'une nouvelle encre qui consiste à mélanger une poudre commerciale de SnO_2 avec un précurseur (gel ou alkoxyde) du matériau SnO_2. L'ajout d'un tel précurseur dans la composition de l'encre joue le rôle de liant permanent entre la couche épaisse et le support microélectronique grâce à des réactions chimiques entre SnO_2 et SiO_2 au cours du traitement thermique.
Dans un premier temps, une étude comparative entre l'alkoxyde et le gel hydrolysé nous a montré que l'alkoxyde cristallise plus rapidement que le gel et qu'il permet une meilleure adhésion de la couche après un recuit à 650°C pendant 12 heures. Nous avons donc choisi d'utiliser l'alkoxyde en tant que liant permanent dans cette nouvelle encre et avons étudié l'influence de la composition (poudre SnO_2, liant organique et alkoxyde) sur la morphologie, les propriétés électriques et la tenue mécanique des couches sensibles.
On retiendra de cette étude deux points. L'ajout de l'alkoxyde est très bénéfique pour le frittage des particules de SnO_2 entre elles, ce qui permet une augmentation des valeurs de conductance électrique. L'ajout d'un précurseur du matériau à déposer en tant que liant permanent crée une bonne adhésion entre la couche épaisse et le wafer sans modifier les propriétés de détection des gaz.
Nous rappelons ici que l'objectif de l'ajout d'un précurseur n'était pas d'améliorer les réponses aux gaz, mais de promouvoir la tenue mécanique des couches sur wafers.

D.5 Traitement de surface

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'utilisation d'une encre alkoxyde permet d'améliorer l'adhésion des couches SnO_2 sur wafers par rapport aux encres standards et les encres avec liant permanent. Cet accrochage est meilleur sur les wafers recouverts d'une couche de platine que sur les wafers recouverts de silice. Il n'est cependant pas parfait et nécessite des recuits à 650°C au minimum. Pour essayer d'améliorer encore l'accrochage, nous avons effectué des traitements de surface sur les wafers.

En général les supports de silicium sont recouverts d'une fine couche de silice ou de métal (platine ou or). A l'aide de traitement de surface, on peut chercher à modifier les propriétés hydrophile / hydrophobe en contrôlant le taux de groupements hydroxyles à la surface des supports.
Les modifications des propriétés hydrophiles / hydrophobes de la silice qui recouvre les wafers, sont généralement obtenues à partir d'attaques acides réalisées soit à chaud, soit à température ambiante. Au cours de l'attaque, l'acide détruit les liaisons Si-O à la surface du substrat, puis dans un second temps l'eau crée des liaisons silanols Si-OH à la surface du silicium (Equ D.6)



Équation D.6

Pour cette étude nous avons testé deux attaques acides : l'acide fluorhydrique [réf 117réf 120] et l'acide sulfochromique [réf 121].

Les propriétés hydrophile / hydrophobe d'un matériau sont déterminées par des mesures de mouillabilité (cf. B.3.2). Cette technique consiste à déposer sur le matériau une goutte d'eau ou d'un autre liquide et à mesurer l'angle que la goutte forme une fois qu'elle s'est stabilisée (Figure D.36)

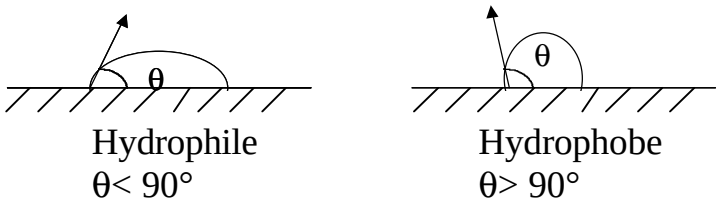


Figure D.36 : Mouillabilité : propriétés hydrophile / hydrophobe

Par définition, un matériau est hydrophile lorsque l'angle de la goutte est inférieur à 90°C et un matériau est hydrophobe dans le cas contraire.

Ces mesures de mouillabilité ont été réalisées dans un premier temps avec de l'eau distillée pour mesurer l'évolution des propriétés hydrophile / hydrophobe avant et après attaque des wafers puis dans un second temps avec l'alkoxyde pour évaluer l'influence des attaques acides sur le comportement de l'alkoxyde vis à vis du wafer.
L'ensemble des mesures d'angle de contact a été réalisé au laboratoire IFOS à l'Ecole Centrale de Lyon, mais le centre SPIN a, depuis, fait l'acquisition d'un nouvel appareil DIGODROP (cf. B.3.2.1).

D.5.1 Procédures d'attaques

Les attaques acides ont été réalisées sur trois types de wafers : des wafers recouverts soit de platine, soit de silice qui sont les deux éléments qui composent la surface d'un wafer et des wafers munis de membrane chauffante avec des électrodes inter-digitées.
La première série de wafers permettra de mesurer les propriétés hydrophile / hydrophobe du platine et de la silice en fonction des attaques acides et la deuxième série de wafers permettra de réaliser les tests de tenue mécanique des couches épaisses déposées sur des wafers attaqués ou non attaqués.

Les deux types d'attaques acides utilisés pour cette étude sont décrits dans les procédures ci-dessous.

•1ère procédure : Attaque par mélange sulfochromique

–Mélange: $K_2Cr_2O_7$: 1g + H_2O: 2ml + H_2SO_4: 20ml
–Attaque du wafer 5 h
–Rinçage sous l'eau

•2ème procédure : Attaque à l'aide d'acide fluorhydrique (10%)

–Mélange: méthanol:90ml + HF: 10ml
–Attaque du wafer 5 min
–Rinçage sous méthanol

D.5.2 Influence des attaques sur les propriétés hydrophiles

Comme cela vient d'être évoqué, une attaque à l'acide fluorhydrique suivi d'un rinçage à l'eau casse les liaisons Si-O et les hydrolyse pour donner des liaisons Si-O-H. En ce qui concerne le mélange sulfo-chromique, il est plutôt utilisé pour les métaux qui sont oxydés pour donner des liaisons M-O-H.

Nous allons réaliser ces deux attaques sur les wafers recouvert de silice et de platine. Dans un premier temps les mesures d'angle de contact seront effectuées avec de l'eau distillée afin de quantifier les évolutions des propriétés hydrophile / hydrophobe des wafers en fonction de l'attaque et du type de surface des wafers (SiO_2, Pt, ou encore avec électrodes et résistance chauffante). Et dans un second temps, les mesures seront effectuées avec l'alkoxyde afin d'évaluer la mouillabilité entre l'alkoxyde et la surface du wafers.

D.5.2.1 Solution test : eau distillée

La Figure D.37 présente l'évolution de l'angle de contact de la goutte d'eau en fonction du temps, sur des wafers de platine et de silice attaqués et non attaqués. D'après cette figure on constate que la stabilisation de la goutte est rapide (moins de 10 secondes) et cela quelle que soit la nature du wafer et de l'attaque réalisée.
Les valeurs des angles de contact à l'équilibre sont reportées dans le Tableau D.15.
Sur la Figure D.38, on peut observer les évolutions des formes des gouttes d'eau déposées sur un wafer de silice non attaqué et attaqué à l'acide fluorhydrique et sur un wafer de platine non attaqué et attaqué au mélange sulfochromique.

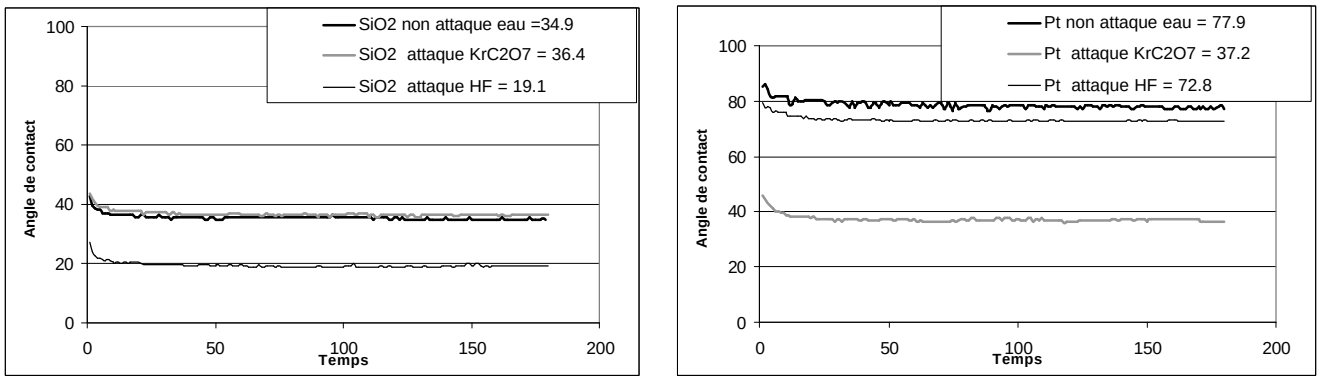


Figure D.37 : Evolution des angles de contact en fonction du temps d'une goutte d'eau distillée déposée sur un wafer de silice (à gauche) ou de platine (à droite).

Avant l'attaque, on notera que le wafer de silice présente un caractère plutôt hydrophile avec un angle de contact de 35°C et le wafer de platine présente un comportement plus hydrophobe avec un angle de contact de 78°C.
D'après le Tableau D.15 et le Figure D.38 on constate que l'acide fluorhydrique entraîne une diminution de l'angle de contact de l'eau lorsque celle-ci est déposée sur le wafer de silice et le mélange sulfochromique entraîne une diminution de l'angle de contact de l'eau lorsque celle-ci est déposée sur le wafer de platine

	Wafer recouvert de silice	**Wafer recouvert de platine**
Non attaqué	35°	78°
Attaque HF	19°	73°
Attaque H_2SO_4+ $K_2Cr_2O_7$	36°	37°

Tableau D.15 : Evolution des angles de contact de l'eau distillée, en fonction de la nature de la surface du wafer et des conditions d'attaques.

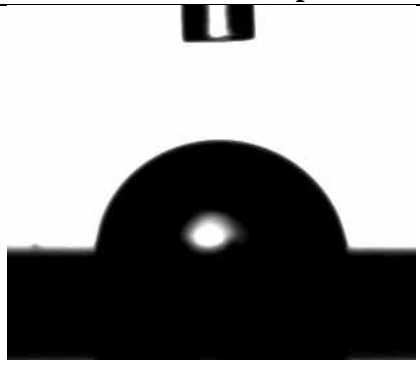
Wafer recouvert de silice	**Wafer recouvert de platine**
 Wafer non attaqué	 Wafer non attaqué
 Wafer attaqué par l'acide fluorhydrique	 Wafer attaqué par le mélange sulfochromique

Figure D.38 : Observations des évolutions des gouttes d'eau distillée déposées en fonction de la nature du wafer et de l'attaque effectuée.

Nous en concluons que l'acide fluorhydrique améliore les propriétés hydrophiles de la silice et que le mélange sulfochromique améliore les propriétés hydrophiles du platine ce qui est en accord avec les modes d'action connus de ces acides (acide fluorhydrique pour la silice et le mélange sulfochromique sur les métaux)

D.5.2.2 Solution test : l'alkoxyde

Pour la deuxième série de tests, les mesures d'angle de contact ont été réalisées avec l'alkoxyde comme liquide. La Figure D.39 présent l'évolution des angles de contact en

fonction du temps selon de la nature de la surface, et des attaques acides réalisées. Le Tableau D.16 reporte les angles de contact mesurés après un temps de stabilisation de 100s.

En effet, à l'inverse des mesures réalisées avec de l'eau distillée, la goutte d 'alkoxyde met un long moment à se stabiliser : même après un temps de 180 secondes, on observe toujours une diminution de l'angle de contact de la goutte. Nous avons fixé arbitrairement un temps de stabilisation de 100 secondes pour comparer les résultats.

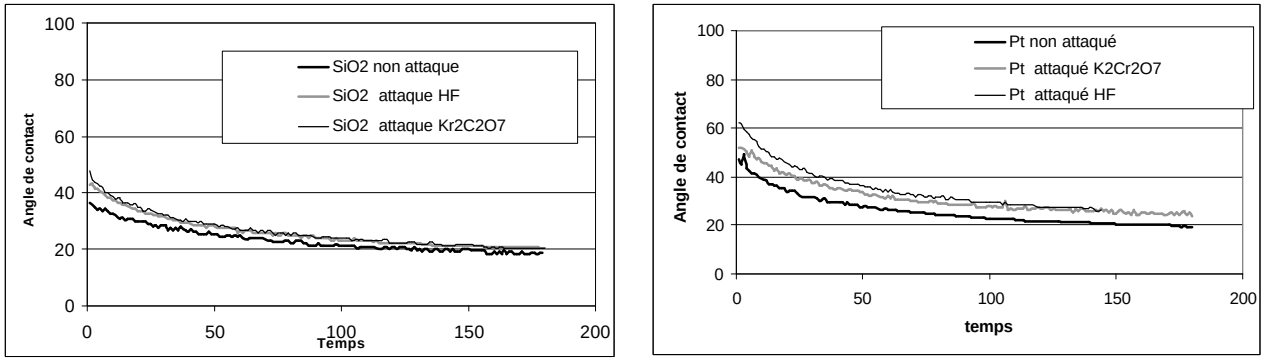


Figure D.39 : Evolution des angles de contact d'une goutte d'eau sur la silice et la platine en fonction des attaques acides après un temps de stabilisation de 100s

	Wafer recouvert de silice	**Wafer recouvert de platine**
Non attaqué	19°	21°
Attaqué HF	22°	25°
Attaqué H_2SO_4+ $K_2Cr_2O_7$	22°	24°

Tableau D.16 : Evolution des angles de contact d'une goutte d'alkoxyde comme liquide, en fonction de la nature de la surface du wafer et des conditions d'attaque.

L'influence des attaques acides sur la mouillabilité est ainsi nulle, quelles que soient les couches recouvrant les wafers (platine ou silice). Les valeurs d'angles de contact sont comprises entre 25° et 19° ce qui traduit une bonne mouillabilité entre l'alkoxyde et le wafer.

De cette étude, nous pouvons conclure que l'alkoxyde est apolaire et donc que le traitement de surface et la nature des wafers ne modifient pas la mouillabilité de l'alkoxyde vis à vis des wafers.
Suite à ces résultats, nous avons tout de même réalisé des essais de dépôts d'encres contenant de l'alkoxyde sur des wafers recouverts de silice et de platine, attaqués et non attaqués pour évaluer l'influence des attaques sur la tenue mécanique des couches sur les wafers avec membrane et électrodes inter-digitées .

D.5.3 Influence des traitements de surface sur la tenue mécanique des couches

Afin d'évaluer les effets des attaques acides et des modifications sur les propriétés hydrophile / hydrophobe de la silice et du platine vis à vis de la tenue mécanique des couches épaisses, une série d'attaque à l'acide fluorhydrique et au mélange sulfochromique a été réalisée sur des wafers munis de membrane avec une couche isolante de silice et avec des électrodes inter-digitées en platine. Les dépôts de couches sensibles ont été effectués avec l'encre F, suivis d'un séchage à température ambiante pendant une nuit et d'un recuit de 12heures à 650°C. Les tests de découpages ont été réalisés chez MiCS.

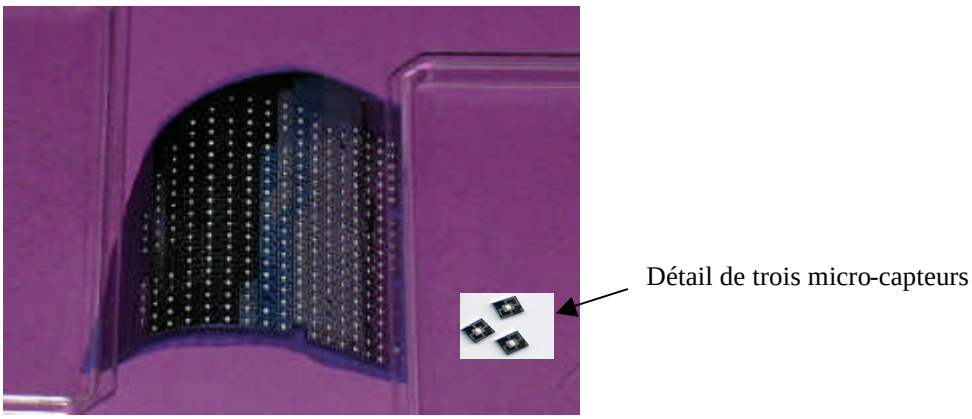
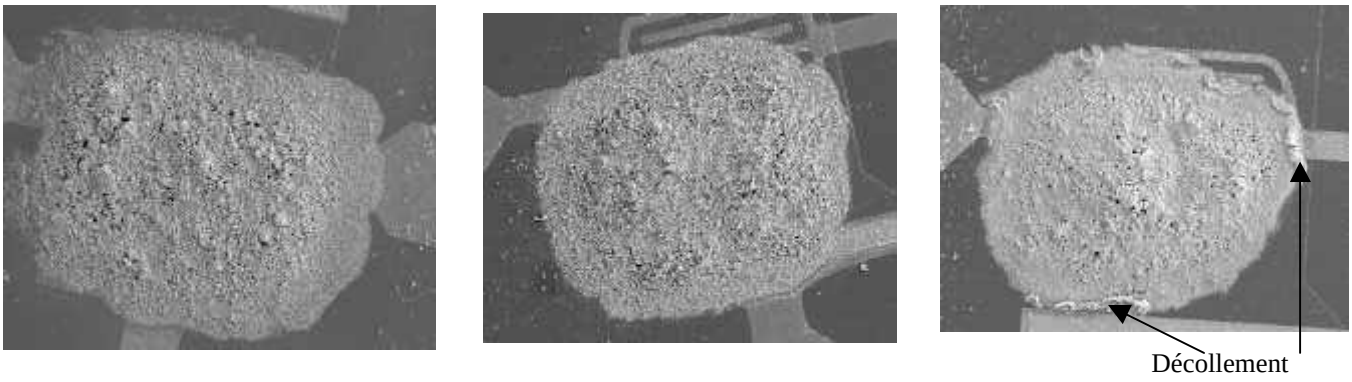


Figure D.40 : Photo d'un wafer entièrement découpé en micro-capteurs.

Les observations à l'échelle macroscopique (Figure D.40) d'un quart de wafer découpé nous montrent que l'on a globalement une bonne adhésion indépendamment des traitements de surface qu'ont subis les wafers. Cet aspect "souple" observé sur la photo ci-dessus est la conséquence du découpage de l'ensemble des micro-capteurs collés sur feuille polymère.
Cependant à l'échelle microscopique (Figure D.41), on constate dans le cas de l'attaque à l'acide fluorhydrique un effet de décollement de la couche de SnO_2 au niveau des contacts avec le platine (électrodes et connexions du chauffage). Les tests de mouillabilité ne permettent pas d'expliquer ce résultat puisque l'on a vu que l'acide fluorhydrique ne change pas les propriétés hydrophile / hydrophobe du platine.



a) Wafer non attaquée b) Wafer attaqué H_2SO_4+ $K_2Cr_2O_7$ c) Wafer attaqué HF

Figure D.41 : Observation par microscopie à balayage des couches sensibles déposées sur des wafers non attaqué et attaqués séchés à température ambiante et recuits 12 heures à 650°C.
On notera cependant que ces tests ont été réalisés après une température de recuit de 650°C. Hors, les wafers actuellement utilisés par MiCs doivent être recuits seulement à 450°C. Il conviendra donc de reproduire ces tests de découpe sur des couches recuites à 450°C.

D.5.4 Conclusion

Comme l'on pouvait s'y attendre, les traitements de surfaces à l'acide sulfurique ou au mélange sulfochromique ont permis de modifier les propriétés hydrophile / hydrophobe des wafers. Dans le cas des wafers recouverts de silice, l'attaque à l'acide sulfurique a entraîné une amélioration des propriétés hydrophiles de la silice, et dans le cas des wafers recouverts de platine, c'est le mélange sulfochromique qui a permis d'améliorer les propriétés hydrophiles du platine. En ce qui concerne la mouillabilité de l'alkoxyde vis à vis des wafers recouverts de silice et de platine, celle-ci ne dépend en rien des traitements de surface subis par les wafers au préalable. Ce comportement peut en fait s'expliquer logiquement dans la mesure où les alkoxydes sont réputés pour être des liquides apolaires. La mouillabilité est donc bonne dans tous les cas et les traitements ne devraient en principe pas ou très peu affecter l'accrochage, ce que nous avons en partie vérifié grâce aux tests de découpe pour des couches déposées sur wafers avec membrane et recuites à 650°C pendant 12 heures.

Conclusion du chapitre D

L'objectif de ce chapitre a été d'étudier et de démontrer la compatibilité entre la technique sérigraphie et les supports microélectronique en silicium équipés de membranes chauffantes.
Les principaux problèmes à résoudre au cours de cette étude ont été :

- la tenue mécanique des membranes lors du dépôt,
- la miniaturisation des motifs (350 x 500µm2) et leur positionnement par rapport aux membranes chauffantes et aux électrodes,
- la diminution de l'épaisseur des couches finales
- la température de traitement thermique acceptée par les substrats microélectronique
- l'accrochage des couches sur les substrats,

tout ceci, dans le but d'obtenir des capteurs de gaz possédant de bonnes performances électriques.

En ce qui concerne les paramètres de la machine à sérigraphier, une optimisation de la hauteur de la raclette a permis de minimiser les casses de membranes (<5%). Le positionnement des motifs est acceptable (entre 70% et 80% de recouvrement des électrodes) pour la majorité des tests effectués lors de cette étude sur des quarts de wafer. Néanmoins, des essais réalisés en fin de thèse sur des wafers entiers (disque de 5 pouces) montrent certains problèmes de positionnement et d'inhomogénéité des dimensions de motifs liés vraisemblablement à une distorsion de l'écran. Il reste donc encore un travail expérimental important pour optimiser les réglages de la machine pour obtenir des micro-éléments reproductibles et homogènes sur la totalité de la surface du wafer.
Le second objectif a consisté à réduire l'épaisseur des couches pour diminuer les problèmes de contraintes mécaniques et la consommation électrique des micro-chauffages, et obtenir ainsi une bonne homogénéité de la température au sein de la couche. Ceci a été possible par l'ajout de liant organique dans l'encre. En effet après l'élimination du liant lors du recuit, les couches sont plus fines. Par contre, les couches sont plus poreuses et par conséquent moins conductrices. Un compromis doit donc être trouvé pour garder de bonnes conductances électriques et obtenir des épaisseurs de couches de l'ordre de 10µm.
Le problème de traitement thermique est lié à la température maximale préconisée pour les membranes chauffantes (450°C et 650°C), mais également à la nature et la composition de l'encre utilisée.
L'utilisation de liants minéraux (verres et encres commerciaux) pour améliorer l'adhésion des couches nécessite souvent des températures de recuit élevées, et de plus, est souvent néfaste pour les propriétés électriques. Une solution originale consistant à remplacer ces liants minéraux par un précurseur de l'élément sensible (alkoxyde d'étain pour le dioxyde d'étain) a montré qu'il est possible de diminuer les températures de recuit. En effet, le précurseur se décompose dès 250°C et il est donc possible de se limiter à une température de traitement thermique à 450°C pour obtenir une couche sensible possédant de bonnes performances électriques. Cependant, après un recuit à cette température, l'adhésion reste encore faible comparativement à celle des recuits à 650°C.

Enfin, une dernière solution étudiée pour la qualité de l'accrochage des couches a consisté à réaliser des traitements de surface des wafers. Des attaques acides par l'acide fluorhydrique et un mélange sulfochromique modifient effectivement les propriétés hydrophile / hydrophobe des wafers mais n'affectent par contre pas la mouillabilité du précurseur alkoxyde. Dans le cas de l'encre alkoxyde, nous avons vérifié qu'effectivement l'accrochage des couches après un recuit à 650°C n'est pas amélioré par les traitements de surface. Par contre, en raison du faible accrochage des couches pour des traitements thermiques à 450°C, il conviendrait à l'avenir de vérifier si ces traitements de surface ne l'amélioraient pas.

Référence bibliographique

ref 110 : Techniques de L'ingénieur
Fonctions et composants mécaniques > fonctions et composants mécaniques Réf BAD

ref 111 : D. Vincenzi, M.A. Butturi, V. Guidi, M.C Carotta, G. Matinelli, V. Guarnieri, S. Brida, B. Margesin, , F. Giacomozzi, M. Zen, G.U. Pignatel, A.A Vasiliev, A.V Pisliakov
Development of a low-power thick-film gas sensor deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate
Sensors and Actuators B 77 (2001) 95-99

ref 112 : Zhi-Xiong Xiao, Guo-Ying Wu, Dacheng Zhang
Silicon/glass wafer-to-wafer bonding with Ti/Ni intermediate bonding
Sensors and Actuators A 71 (1998) 123-126

ref 113 : G. Schwalbe, J. Baumann, C. Kaufmann
Comparative study of Cu and $CuAl_{0.3\ Wt.\%}$ films
Microelectronic Engineering 55 (2001) 341-348

ref 114 : Mélanie Fallet, Habiba Mahdjoub, Brice Gautier
Electrochemical behaviour of ceramic sol-gel coatings on mild steel
Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 527-533

ref 115 : Laurent-Dominique Piveteau, Beat Gasser, Louis Schlapbach
Evaluating mechanical adhesion of sol-gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application
Biomaterials 21 (2000) 2193-2201

ref 116 :L.D. Piveteau, M.I. Girona, L. Schlapbach
Thin films of calcium phosphate and titanium dioxide by a sol-gel route: a new method for coating medical implants
Journal of Materials Science: Materials in Medicine 10 (1999) 161-167

ref 117 :Yun Liu, Liangying Zhang, Xi Yao
Development of porous silica thick films by a new base-catalyzed sol-gel route
Materials Letters, Volume 49, Issue 2, June 2001, pages 102-107

ref 118 : T.M. Racheva, G.W Critchkow
SnO2 thin films prpeared by the sol-gel process
Thin solid films 292 (1997) p 299-302

ref 119 :Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Watanabe
Effect of oxygen plasma etching on adhesion between polyimide films and metal
Thin Solid Films 290-291 (1996) 367-369

ref 120 : M.C. Gomes, A.C. Fernandes, B.S. Almeida
Influence of the wettability of silicon substrates on the thickness of sol-gel silica films

Journal of Materials Science 30 (1995) 3893-3896

réf 121 : J. Duchet, B. Chabert, J.P. Chapel, J.F Gérard, J ? Chovelon, N. Jaffrezic Renault
Influence of the deposition process on the structure of grafted alkylsilane layers
Langmuir, Volume 13, Number 8, (1997)-1, Pages 2271-2278

réf 122 : A. Plöbl, G. Kräuter
Wafer direct bonding : tailoring adhesion between brittle materials
Materials Science and Engineering R : Report Vol 25 Issus 1-2 (1999) pp 1-88

réf 123 : A.C Gracias, A. N Rios
Experiments on silicon-to-silicon direct bonding
Rev. Bras. Aplic. Vacuo (2000) pp19 -22

réf 124 : Malik A. Abul
Etude du greffage d'enzymes sur des supports inorganiques en oxyde de nickel et oxydes de silicium
Institut National Polytechnique de Grenoble et Ecole des Mines de St Etienne.

réf 125 : C. Jeffrey Brinker
Sol-gel Science
ACADEMIC PRESS, INC227941

réf 126 : Ph. Colomban
Méthodes chimiques et procédés sol-gel : ou la mise en œuvre de poudres ultrafines
L'inductrie céramique N° 792, 3/85 p187-196

réf 127 : A. C. Pierre
Introduction aux procédés sol-gel
Editions SEPTIMA, Paris 199226407

réf 128 : S.C.Lee, J.H.Lee, T.S. Oh, Y.H Kim
Fabricatio of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system
Solar Energy Material and Solar cell volume 45 (2003) pp439-449

réf 129 : E. Yoldas
Hydrolytic polycondensation of Si(OC2H5)4 and effect of reaction parmetres
Journal of non-crystalline Solids 83 (1986) pp 375-390

réf 130 : E. Yoldas
Hydrolytic polycondensation of alkoxysilanes and modification of polymerization reactions
Journal of polymer Science PartA Polymer chemistry Vol 24 (1986) pp 3475-3490

réf 131 : C.D. Feng, Y. Shimizu, M. Egashira
Effect of gas diffusion process on sensing properties of SnO2 thin film sensors on SiO2/SnO2 layer-built structure fabricated by sol-gel process.
Journal Electrochemical Society Vol 141 N°1 (1994) pp 220-225

réf 132 : A ;Chiorino, G. Ghotti, F. Prinetto, M.C. Carotta, D. Gnani, G. Martinelli

Preparation and characterization of SnO2 and MoOx-SnO2 nanosized powders for thick film gas sensors
Sensors and Actuators B 58 (1999) pp338-349

réf 133 : Thèse de S. Astie
Intérgration d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur sur silicium
Laboratoire d'analyse et d'archtecture des systèmes du CNRS LAAS

réf 134 : Y Chable
Circuits hybrides à couches épaisses
Masson Monographies d'électronique

réf 135 : S.C. Lee, J.H. Lee, T.S. Oh, Y.H. Kim
Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovltaic solar cell system
Solar Energy Material and Solar celles 75 (2003) p 439-449

réf 136 : S.S Park, J.D. Mackenzie
Sol-gel derived tin oxide thin film
Thin Solid Film 258 (1995) p268-273

réf 137 : S. Capone, P. Siciliano, N. Bârsan, U. Weimar, L. Vasanelli
Analysis of CO and CH4 gas mixtures by using a micromachined sensor array
Sensors and actuators B 78 (2001) pp40-48

réf 138 : http://www.wpi.edu/Academics/Depts/Chemistry/Courses/CH2670/

réf 139 : C. Cornel, C. Savaniu, O.Buiu, D. Dascalu, M. Zaharescu, C. Parlog, A. van den Berg, B. Pecz
Tin dioxide sol-gel derived thin films deposited on porous silicon
Sensors and Actuators B 43 (1997) pp114-120

réf 140 : K. Wada, M. Egashira
Improvement of gas-sensing properties of SnO2 by surface chemical modification with diethoxydimethylsilane.
Sensors and Actuators B 53 (1998) pp147-154

Conclusion générale

Conclusion générale

Les deux principaux objectifs de ce travail ont été de mettre en place la technologie sérigraphie au sein du laboratoire MICC, pour la production d'éléments sensibles des capteurs de gaz sur supports céramiques et d'appliquer cette technologie de dépôt à des supports de type microélectronique munis d'un micro-chauffage.

La mise en place de cette technologie a nécessité l'acquisition d'un savoir-faire à la fois théorique et expérimental. En effet, bien que la sérigraphie soit de plus en plus utilisée dans le domaine des dépôts en couches épaisses et plus particulièrement pour les capteurs de gaz, les publications traitent le plus souvent des performances de l'élément sensible vis à vis de certaines applications ou des mécanismes de détection, mais les informations sur la composition des encres et les procédures d'élaboration des couches sont très peu divulguées. Nous avons donc entrepris une étude systématique de certains paramètres qui nous sont apparus primordiaux pour les performances des capteurs.
L'étude de ces paramètres a été effectuée en trois étapes : influence de l'élément actif et du liant organique, influence des paramètres d'impression et de traitement thermique et influence de l'ajout d'un liant permanent.

Nous nous limiterons à rappeler ici les résultats principaux que nous avons obtenus pour le développement de couches SnO_2.
L'élément actif utilisé est une poudre commerciale (Prolabo) qui présente des caractéristiques bien appropriées à la technologie de dépôt par sérigraphie à savoir une distribution granulométrique entre 0.6µm et 2µm et une faible tendance à l'agglomération avec de plus, de bonnes propriétés électriques.
En ce qui concerne la composition des encres, la quantité de liant organique doit être suffisante pour obtenir des encres présentant de bonnes propriétés rhéologiques pour être sérigraphiées (25% massique pour notre étude). Une augmentation du pourcentage de liant organique permet d'obtenir des couches de plus fine épaisseur, mais présentant une plus importante porosité et donc une plus faible conductivité.

Le travail sur l'influence des paramètres d'impression a permis de mettre en évidence que seule la hauteur de l'écran par rapport au substrat modifie les propriétés morphologiques de la couche : plus la hauteur de l'écran est importante, plus la couche après recuit est fine. Le contrôle des paramètres du traitement thermique s'avère par contre primordial pour les propriétés électriques et texturales des couches sensibles finales. Dans un premier temps, le recuit conduit à l'élimination du liant temporaire aux alentours de 500°C puis dans un second temps, il permet le frittage du dioxyde d'étain suivi d'une diminution de la surface spécifique des grains et d'un grossissement de la taille des pores.

L'ajout d'un liant permanent tel qu'un verre augmente l'accrochage de la couche sur le substrat mais en contre partie détériore les propriétés électriques de la couche sensible. Néanmoins, il est possible de minimiser cet effet néfaste en limitant la quantité de verre à un faible pourcentage (2 à 5% volumique) et en choisissant des verres à granularité supérieure à celle de l'élément actif, afin de favoriser la percolation de la phase SnO_2. Dans ces conditions les particules de l'élément actif forment une chaîne de continue entre les particules de verres plus grosses. Il est surtout très important d'ajuster la température de transition vitreuse du verre qui doit être très légèrement supérieure à celle du traitement thermique de la couche pour ramollir le verre sans le faire fondre. Cependant malgré toutes ces précautions, la présence d'un verre peut également dégrader les propriétés électriques de la couche en raison d'interactions chimiques entre le verre et l'élément sensible. Ces interactions chimiques n'ont pas pu être mises en évidence directement par des techniques telles que la diffraction des rayons X mais de nombreux résultats avec notamment la fritte de verre conduisent à cette hypothèse pour expliquer les pertes de conductivité.

L'ensemble des résultats énoncés précédemment nous conduit à étudier une solution de remplacement du verre par un composé qui présente à la fois des propriétés d'adhérence au substrat et qui ne modifie pas les propriétés électriques de la couche sensible. Notre choix s'est fixé sur un composé sol-gel précurseur du dioxyde d'étain qui se transforme in situ au sein de la couche au cours du traitement thermique dès 300°C, et qui crée donc des liaisons chimiques entre les particules de SnO_2 commerciales et aussi avec le substrat. Il permet ainsi d'assurer un rôle de cohésion de la couche tout en améliorant sa conductivité.

Cette solution est particulièrement intéressante pour l'utilisation de la sérigraphie sur les supports microélectroniques. En effet, les couches sensibles conventionnelles (c'est à dire sans précurseur de l'élément actif) doivent être recuits à une température suffisamment élevée (700°C) avec un temps de palier d'environ 12 heures pour obtenir un début de frittage qui confère une bonne tenue mécanique des couches sur le support microélectronique . Cependant, les structures micro-chauffantes que nous avons utilisées ne supportent pas des recuits à des températures au delà de 450°C.L'ajout d'un précurseur se décomposant à basse température (300°C) permet d'abaisser la température de recuit. Cependant, dans l'état actuel des travaux, une température minimale de recuit de l'ordre de 600°C est nécessaire pour obtenir une adhésion acceptable, même à partir d'encre avec précurseur.

Les autres problèmes de compatibilité entre la technologie de sérigraphie et les supports microélectroniques sont les problèmes d'alignement liés à la miniaturisation des dépôts (350 x 500 μm^2), et aussi ceux liés à la résistance mécanique des membranes micro-chauffantes lors du passage de la raclette. L'ensemble de ces problèmes a été résolu grâce à des réglages de paramètres de la machine et de l'écran. .

Pour conclure, le premier objectif consistant en la mise en place de la technologie sérigraphie a été atteint puisque le laboratoire a acquis aujourd'hui le savoir-faire technologique

nécessaire pour produire par sérigraphie les éléments sensibles, mais aussi l'ensemble du système capteur avec les pistes de contact, l'élément chauffant et les couches de protection. De plus, la connaissance des relations entre les paramètres d'élaboration et les propriétés électriques des capteurs est nécessaire pour pouvoir optimiser leurs performances. Concernant le second objectif, la compatibilité entre la technologie sérigraphie et les supports microélectroniques est démontrée même s'il y reste encore quelques problèmes à résoudre pour un transfert technologique. La faisabilité démontrée de dépôts de couches épaisses directement sur les wafers de silicium permet d'envisager à l'avenir de nombreux développements industriels. En effet, L'utilisation d'encres constituées d'une poudre active et d'un composé organique précurseur de cette même poudre constitue une méthode "générique" applicable à divers matériaux.

Tous les paramètres n'ont bien entendu pas pu être étudiés au cours de ce travail. Par exemple, il aurait été intéressant de disposer d'autres liants organiques, ou encore d'autres précurseurs de l'élément actif (SnO_2, WO_3) et de pouvoir réaliser des verres à façon afin de valider plus largement nos conclusions. Des caractérisations complémentaires basées sur des techniques d'analyse de surface pourraient également être conduites pour étudier plus précisément les interactions chimiques possibles entre le verre et l'élément actif, mais aussi entre le substrat et l'élément actif pour expliquer les phénomènes d'accrochage. Une autre piste de travail consiste à poursuivre l'étude sur le rôle des électrodes, la sérigraphie permettant de faire varier facilement leur nature et leur géométrie. Ces dernières remarques constituent autant de perspectives possibles à ce travail.

Annexes

Annexes 1 : Description des méthodes de caractérisation physico-chimiques utilisées au cours de ces travaux

1) La diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser dans un premier temps la nature des oxydes métalliques utilisés et contrôler la transformation des précurseurs sol-gels employés en fonction des traitements thermiques.
Dans un deuxième temps, les diagrammes de diffraction RX nous ont permis d'évaluer la taille des cristallites des poudres commerciales et ex-sol-gel utilisées pour la préparation des éléments sensibles.
En effet, la largeur à mi-hauteur Δ d'une raie de diffraction est dûe :

à l'appareillage et notamment au fait que le faisceau incident n'est pas rigoureusement monochromatique,

à la taille des domaines cohérents L,

à d'autres causes telles que les contraintes mécaniques qui seront ici négligées.

La taille L des domaines cohérents peut-être calculée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à l'aide de la formule de Sherrer

$$L = \frac{0.9 \times \lambda}{\Delta \times \cos\theta}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau et θ l'angle d'incidence

2) Mesure de surface spécifique

La mesure de la surface spécifique selon la méthodes BET (Braumauer, Elmett et Taylor) est fondée sur les phénomènes d'adsorption de gaz ou de vapeur consistent à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative p/p_0 (avec p_0 pression de vapeur saturante et p pression d'équilibre du gaz ou de la vapeur), la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connus : la courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption.

La mesure de surface spécifique a été effectuée à partir des isothermes d'adsorption du krypton à 77K. Le krypton a été choisi car il permet d'étudier de faibles surfaces spécifiques inférieures à $1 m^2/g$ dû à sa pression de vapeur saturante plus faible que celle de l'azote.

L'appareil utilisé est un MICROMERETICE ASAP 2000

3) Porosimètre à mercure

La porosimétrie mercure permet de connaître la porosité ouverte des échantillons. Le principe de cette méthode consiste à déterminer le volume de mercure (liquide non mouillant) qui pénètre à l'intérieur des pores du solide sous l'action d'une pression. Les volumes poreux et les tailles de pores sont déterminés en fonction de la pression exercée sur le mercure.

L'appareil Micromeretic Autopores IV est équipé de deux postes de pression :

1 poste de basse pression (0 kPa à 345 kPa) qui mesure la porosité entre 360µm et 3.6µm. .
2 postes de haute pression (100 kPa à 414 MPa) qui mesurent la porosité entre 6µm et 0.003µm.

Les analyses de porosité ont été réalisées à la suite des mesures de BET afin de compléter nos connaissances sur la texture des matériaux.

Pour les mesures de porosimétrie au mercure et de surface spécifique sur les couches épaisses, il a été nécessaire de préparer des échantillons de plus grandes dimensions (motifs carré de 625 mm2) pour avoir une quantité de matière suffisantes. Pour ne pas modifier la texture des couches, celles-ci ont été laissées sur le substrat d'alumine au cours du recuit et des mesures. Des blancs ont été effectués pour corriger la contribution des substrats.

Annexe 2 : Phénomène aux électrodes et rôle de l'épaisseur de la couche sensible

Les effets de déplétion au point triple liés à la présence d'un métal peuvent être directement appliqués aux électrodes sur une structure qui ne possède pas forcément de dépôt métallique à sa surface.

Nous allons voir comment un tel modèle permet d'interpréter les courbes de sensibilité S=G(gaz)/G(air) en fonction de l'épaisseur de la couche dans le cas d'un matériau sensible déposé en couche épaisse.

Si l'on se place dans l'hypothèse où les deux électrodes sont déposées à la surface de la couche sensible, on se retrouve dans une configuration idéale pour laquelle le point triple est parfaitement localisé et proche de celle décrite en figure 4 et telle que nous l'avons représentée sur la figure 5.

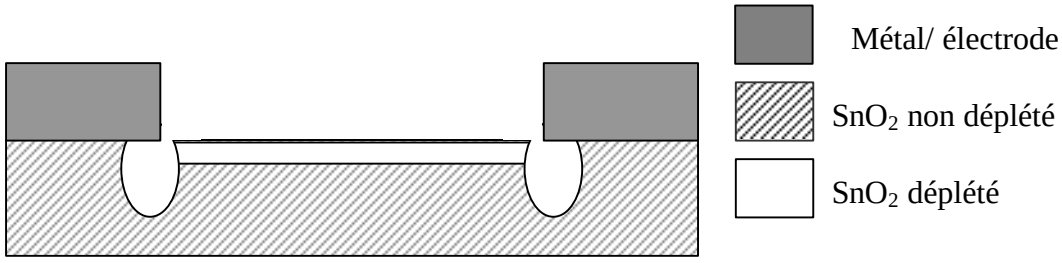


Figure 5 : Zones de charges d'espaces présentes au niveau des électrodes pour un dispositif en couche épaisse.

Le modèle physique que nous allons présenter a pour but de montrer comment une zone de déplétion localisée au point triple de l'électrode peut moduler et contrôler la conductivité électrique dans le matériau.

II.1 Calcul de la conductance G en fonction de l'épaisseur de la couche

II.1.1 Aspects géométriques

Comme le souligne F. Ménil [12] et dans le cas où les deux électrodes seraient positionnées sur la même face du matériau, l'évaluation de la résistance globale n'est pas simple et elle nécessite l'intégration de l'ensemble des lignes de courant entre les deux électrodes.

Par soucis de simplification, notre échantillon sera donc assimilé à une couche sensible de forme parallélépipédique rectangle de longueur D (4mm), de largeur L (2mm) et d'épaisseur

e. Les électrodes déposées à la surface de l'échantillon sont elles-mêmes de forme rectangulaire de largeur d (1 mm) et de longueur L.

En ce qui concerne la zone de charge d'espace, comme l'indique la figure 6, elle peut se décomposer en deux domaines :

- Celui noté D_1 qui correspond à l'action de l'oxygène sur le dioxyde d'étain seul telle qu'elle a été présentée dans le chapitre bibliographique. Cette couche de déplétion peut alors être assimilée à un parallélépipède rectangle de longueur D-2d+h, de hauteur y et de largeur L
- Celui noté D_2 relatif à l'action de l'oxygène au point triple. Cette zone de déplétion peut être représentée par un parallélépipède rectangle de largeur h, de hauteur x et de longueur L avec x>>y.

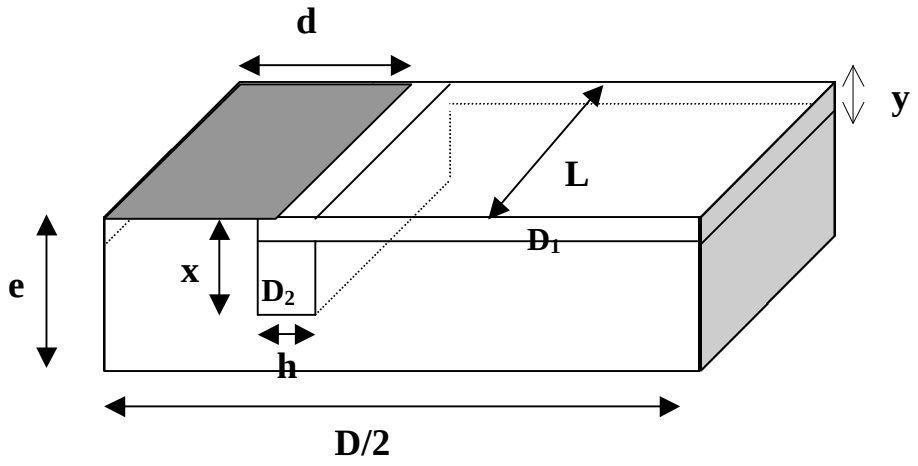


Figure 6 : Zones de charge d'espace présentes au niveau des électrodes pour un dispositif en couche épaisse.

Encore un fois, par soucis de simplification des calculs et compte tenu de la faible épaisseur supposée pour y, on considèrera que le domaine D_1 est homogène du point de vue électrique et que sa résistivité ρ_S aura une valeur constante dans toute son épaisseur.

En ce qui concerne D_2, et compte tenu de la plus grande valeur supposée pour x, on considérera une zone de déplétion non homogène du point de vue électrique et qui sera le siège d'un gradient linéaire de résistivité.

Avec $\rho(x) = \rho_S - ax$.
« a » qui désigne la pente sera naturellement fonction de l'amplitude de la perturbation physico-chimique c'est à dire du degré de recouvrement en oxygène au point triple, et donc de la nature du gaz réducteur réagissant avec l'oxygène. La figure 7 donne une représentation possible d'un tel gradient ; ρ_M représente la résistivité de la zone non déplétée. A noter que pour la valeur de $x = \beta$ on aura $\rho(x) = \rho_M$. Ce qui implique que β évoluera avec la valeur de a.

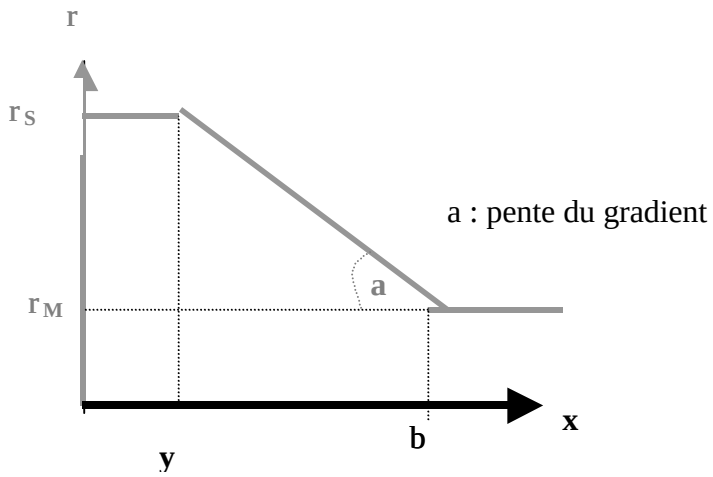


Figure 7 : Distribution de la résistivité dans la zone de déplétion liée au point triple.

On notera que $b - y = \frac{r_S - r_M}{a} \Rightarrow b = \frac{r_S - r_M}{a}$ puisque y<<β.

Si l'on souhaite que cette zone D_2 assure un rôle modulateur, il est nécessaire que certaines lignes de courant puissent se propager entre les deux électrodes sans être perturbées par ce domaine D_2. Cela implique que la largeur de la déplétion h devra être très inférieure à la largeur de l'électrode d. On supposera par ailleurs que les éventuelles perturbations électriques dans l'oxyde et pour la partie située sous les électrodes sont indépendantes des phénomènes physico-chimiques de surface liés à l'adsorption de l'oxygène en particulier.

Dans ces conditions, le schéma électrique d'une telle structure est celui qui est présenté en figure 8. R_S et R_M représentent respectivement les résistances relatives aux différentes zones déplétées et non déplétées de la couche sensible.

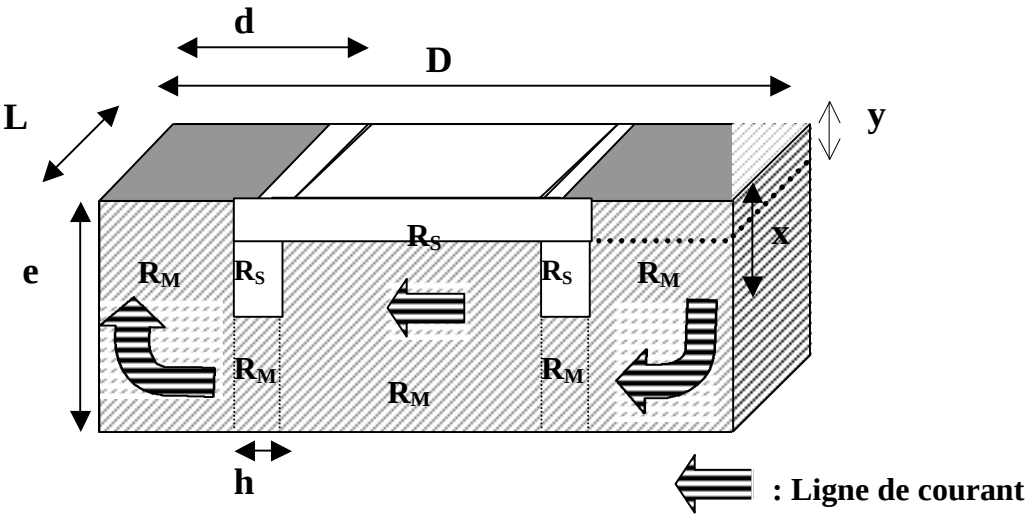


***Figure 8** : Schéma électrique de la structure.*

Nous allons à présent voir dans quelles mesures il est possible d'effectuer le calcul de la résistance équivalent à une telle disposition compte tenu de la distribution de la résistivité dans toute la couche sensible.

II.1.2 Calcul de la conductance G

a) Calcul de G sous air

Si l'on travaille sous air, il existe un fort recouvrement en oxygène et par suite une zone de déplétion importante. Le calcul complet de la conductance G_{air} va se faire par la sommation d'un élément dG d'épaisseur dx et cela sur toute l'épaisseur de la couche sensible. Cet élément sera caractérisé par différentes zones qui se caractérisent par des valeurs différentes de ρ(x) à savoir :

- $r(x) = r_S$ si $x \le y$
- $r(x) = r_S - ax$ si $y < x \le b$
- $r(x) = r_M$ si $x > b$

Pour la zone dans laquelle y < x <β, un élément dG(x) est présenté en figure 9. Cet élément est relatif à l'association en série de deux éléments $dG_S(x)$ et $dG_M(x)$ avec :

$$dG_S(x) = \frac{L}{2hr(x)}dx \text{ et } dG_M(x) = \frac{L}{(D-2h)\times r_M(x)}dx \approx \frac{L}{D\times r_M(x)}dx$$

on aura $dG(x) = \frac{dG_S(x)\times dG_M(x)}{dG_S(x)+dG_M(x)}$

soit $dG(x) = \frac{L}{2hr(x)+Dr_M}dx$

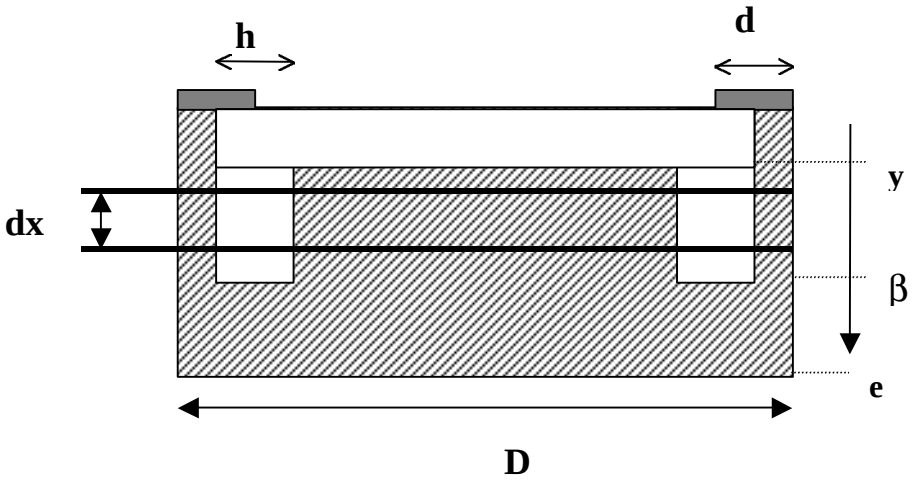


***Figure 9** : Eléments de conductance dG(x)avec y<x<β*

Pour chaque zone considérée, on peut refaire le calcul de l'expression de dG(x) en fonction de la géométrie du système à l'épaisseur x donnée et on intègre par suite sur toute l'épaisseur pour obtenir la conductance totale:

$$G(e) = \int_{x=0}^{x=e} dG(x)$$

On se trouve donc confronté à 3 domaines d'épaisseur à savoir :

● Domaine a : si $e \le y$:

$$\Rightarrow G_{air}^{a}(e) = \frac{eL}{(D-2d+h)r_S + (2d-h)r_M} \approx \frac{eL}{(D-2d)r_S + 2dr_M}$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{air}^{a}(e) = Ae$

● Domaine b : si $y < e \le b$:

$$G_{air}^{b}(e) = \int_{x=0}^{x=e} dG(x) = \int_{x=0}^{x=y} dG(x) + L\int_{x=y}^{x=e} \frac{1}{2h(r_s - ax) + Dr_M} dx$$

$$\Rightarrow G_{air}^{b}(e) = \frac{yL}{(D-2d)r_S + 2dr_M} + L\left[-\frac{1}{2ah}\ln\left(2h(r_S - ax) + Dr_M\right)\right]_{x=y}^{x=e}$$

$$\Rightarrow G_{air}^{b}(e) = \frac{yL}{(D-2d)r_S + 2dr_M} + \left[\frac{L}{2ah}\ln\frac{2h(r_S - ay) + Dr_M}{2h(r_S - ae) + Dr_M}\right]$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{air}^{b}(e) = A + B\ln\frac{C}{D-Ee}$

● Domaine c : si $b < e$:

$$\Rightarrow G_{air}^{c}(e) = \frac{yL}{(D-2d)r_S + 2dr_M} + \left[\frac{L}{2ah}\ln\frac{2h(r_S - ay) + Dr_M}{2hr_M + Dr_M}\right] + \frac{L}{Dr_M}\times\left(e - \frac{r_S - r_M}{a}\right)$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{air}^{b}(e) = A + Be$

b) Calcul de G sous gaz réducteur

Comme nous l'avons vu, l'action d'un gaz réducteur sur le matériau sensible revient à modifier le taux de recouvrement en oxygène et par suite diminuer la contribution de la zone de déplétion. On peut alors imaginer qu'un tel processus se traduit par une modification de la résistivité du domaine D_1 qui passe de ρ_S à ρ_M et que l'on assiste à une modification de la pente du gradient tout en conservant une valeur de résistivité $\rho(x) = \rho_S$ pour x=0. La pente prend alors la valeur γa avec $\gamma>1$ comme il est présenté en figure 10. Sous gaz, la hauteur de la zone de déplétion devient : $b(g) = \frac{r_S - r_M}{ga} < b$ .La distribution de la résistivité de la zone D_2 est présentée en figure 10

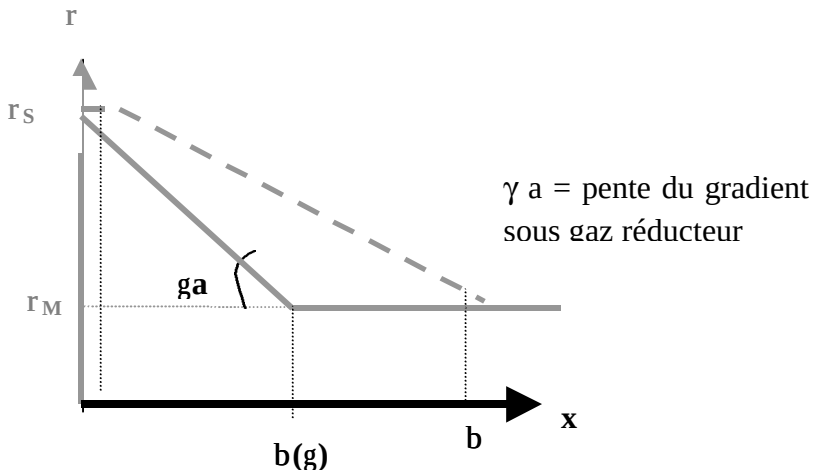


***Figure 10** : Distribution de la résistivité dans la zone de déplétion liée au point triple en présence d'un gaz réducteur (trait plein) ou en présence d'air (points tillés).*

Pour exprimer la conductance, on se trouve confronté à 2 domaines d'épaisseur à savoir :

●Domaine a :si $0 < e \le b(g)$:

$$G^{b}_{gaz}(e) = \int_{x=0}^{x=e} dG(x) = L \int_{x=0}^{x=e} \frac{1}{2h(r_s - agx) + Dr_M} dx$$

$$\Rightarrow G^{b}_{gaz}(e) = L\left[-\frac{1}{2agh} \ln\left(2h\left(r_S - gax\right) + Dr_M\right) \right]_{x=0}^{x=e}$$

$$\Rightarrow G^{b}_{gaz}(e) = \left[\frac{L}{2gah} \ln \frac{2h\left(r_S\right) + Dr_M}{2h\left(r_S - gae\right) + Dr_M} \right]$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G^{b}_{gaz}(e) = A' \ln \frac{B'}{C' - D'e}$

● Domaine b si $b(g) < e$:

$$\Rightarrow G^{c}_{air}(e) = \left[\frac{L}{2gah} \ln \frac{2h\left(r_S\right) + Dr_M}{2hr_M + Dr_M} \right] + \frac{L}{Dr_M} \times \left(e - \frac{r_S - r_M}{ga} \right)$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G^{b}_{gaz}(e) = A' + B'e$

c) Expression de la sensibilité

Pour exprimer la sensibilité, on se trouve confronté à 4 domaines d'épaisseur à savoir :

- si $e \le y$
- si $y < e \le b(g)$
- si $b(g) < e \le b$:
- si $b < e$:

Pour chaque domaine, la sensibilité s'exprime selon $S_{gaz} = \frac{G_{gaz}}{G_{air}}$

ECOLE NATONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 326 CD
Année : 2004

Auteur : Béatrice RIVIERE

Titre : Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : Capteur de gaz
Dioxyde d'étain
Sérigraphie
Microélectronique

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la miniaturisation des capteurs de gaz à base d'oxydes semi-conducteurs (SnO_2). L'objectif de l'étude est de déposer des couches sensibles par sérigraphie en couche épaisse sur des substrats chauffants réalisés sur silicium par la technologie microélectronique.

Les premiers travaux ont consisté à acquérir une base de compétences sur la technique de dépôt par sérigraphie. Pour cela, plusieurs études ont été menées sur l'élaboration des encres conventionnelles (élément actif, liant organique, liant minéral), sur le contrôle des paramètres de dépôts et sur les conditions de recuit. Ainsi le choix de la poudre initial de dioxyde d'étain résulte d'une étude comparative de l'influence de la granulométrie sur la conductance électrique des couches sensibles mesurée à 500°C sous air et sous gaz (CH_4, CO, C_2H_5OH). La poudre doit être fine (0.6-2µm) et ne pas s'agglomérer. Les caractéristiques des dépôts (texture, rugosité, épaisseur, conductance électrique) sont ensuite fortement dépendantes de la composition de l'encre et des conditions de recuit. Le liant organique permet d'ajuster les propriétés rhéologiques de l'encre mais contribue à la création d'une porosité dans les couches et à la diminution de conductances électriques si sa teneur augmente. L'ajout d'un liant minéral accroît l'accrochage des couches sur le substrat, mais entraîne une perte de conductivité liée à des phénomènes de percolation et de réactivité avec l'élément sensible.

La seconde partie expérimentale concerne le travail de compatibilité entre la technique de sérigraphie et les supports microélectroniques. Certaines difficultés telles que la résistance mécanique des membranes chauffantes ou le positionnement des motifs miniaturisés ($350x500\mu m^2$) peuvent être résolues grâce à des réglages de la machine d'impression. Cependant le problème crucial est l'accrochage des couches car l'élément sensibles subit d'importantes contraintes mécaniques issues du sciage des micro-capteurs et des contraintes thermiques imposées par la membrane. Une solution innovante pour améliorer l'adhésion sans dégrader la conductivité électrique consiste à remplacer le liant minéral par une précurseur de l'élément à déposer (sol-gel ou alkoxyde). Cette substitution permet d'améliorer à la fois, le frittage du SnO_2 et l'accrochage entre la couche sensible et le support microélectronique. De plus, étant donné les faibles températures de décomposition de ces précurseurs, il est possible d'abaisser la température de recuit des couches jusqu'à 450°C. Cependant une adhésion suffisante n'est obtenue que pour des recuits à partir de 800°C. Des traitements de surface des wafers pourraient s'avérer intéressant pour améliorer l'accrochage à plus faibles températures.