Université de Lille
Faculté des sciences et technologies
École doctorale : Science pour l'ingénieur
Spécialité : Micro et nanotechnologies acoustique et télécommunications
Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie
Université de Sherbrooke
Faculté de génie électrique et de génie informatique
Spécialité : génie électrique
Laboratoire de Nanotechnologies et de Nanosystèmes

Thèse de doctorat

Hassane Ouazzani Chahdi

Conception et réalisation de capteurs de gaz antipollution à base de Nitrure de Gallium pour application automobile

le 12 Novembre 2020.

Thèse de doctorat en cotutelle.

Membres du jury :

Ali Soltani, directeur de thèse (MCF HDR Univ. de Lille)
Hassan Maher, co-directeur de thèse (Professeur Univ. de Sherbrooke)
Nour-Eddine Bourzgui, encadrant et invité (Professeur Univ. de Lille)
Philippe Menini, rapporteur (Professeur Univ. de Toulouse)
Khalifa Aguir, rapporteur (Professeur Univ. de Marseille)
Maryam Siadat, examinatrice (MCF HDR Univ. de Lorraine)
J-P Salvestrini, invité (Professeur Georgia-Tech Lorraine/Atlanta)
Maxime Darnon, président et examinateur (CR HDR CNRS GEGI Univ. de Sherbrooke)
Abdelhafed Taleb, invité (HDR Univ. de Sorbonne ENSCP)
David Danovitch, invité (Professeur Univ. de Sherbrooke)
Vincent Aubry, invité (Ingénieur de recherche - Groupe PSA)

Université de lille, IEMN, France
Le 12 Novembre 2020

Table des matières

Introduction **12**

1 État de l'art sur les capteurs de gaz pour moteurs à combustion interne **16**
1.1 Les moteurs à combustion interne . . . 16
1.2 La pollution automobile : Bilan de la pollution due à l'automobile . . . 16
1.3 Les systèmes anti-pollution à pot catalytique . . . 17
1.3.1 Catalyseur trois voies . . . 18
1.3.2 Catalyseur deux voies . . . 20
1.3.3 Système de dépollution des NO_x . . . 20
1.4 Rôle des capteurs de gaz . . . 22
1.5 Technologies des capteurs de gaz destinés à la ligne d'échappement d'une automobile . . . 22
1.5.1 Les capteurs résistifs . . . 23
1.5.2 Capteurs à base d'électrolyte solide . . . 27
1.5.3 Capteurs à base de GaN . . . 30
1.6 Comparaison des performances des différents types de capteurs de gaz . . . 39
1.7 Conclusions . . . 41

2 Technologie de micro-fabrication de capteurs à base de GaN **43**
2.1 Développement technologique de capteurs à grille pleine . . . 44
2.1.1 Contacts ohmiques . . . 46
2.1.2 Isolation des composants . . . 47
2.1.3 Définition de la grille . . . 48
2.1.4 Plots d'épaississement . . . 49
2.1.5 Passivation . . . 49
2.2 Développement technologique de capteurs à grille poreuse . . . 51
2.2.1 Préparation des nanotubes de carbone . . . 52
2.2.2 Porosification de la couche de platine . . . 52
2.2.3 Procédé de fabrication des capteurs de gaz à grille poreuse . . . 57
2.2.4 Conclusions . . . 61
2.3 Elaboration des capteurs sélectifs . . . 62
2.3.1 Développement d'un réseau de nez électroniques à base de GaN . . . 62
2.3.2 Développement d'un capteur sélectif à base des cellules ampérométrique . 66
2.4 Conclusions . . . 70

3 Packaging pour fonctionnement à haute température **72**
3.1 État de l'art sur le packaging pour l'électronique à haute température . . . 72
3.1.1 Introduction . . . 72
3.1.2 Enjeux de la haute température . . . 72
3.1.3 3.1.3 Les enjeux technologiques dans les assemblages . . . 72
3.2 Développement d'une nouvelle technologie de connexion fonctionnant à haute température . . . 78
3.2.1 Introduction . . . 78

3.2.2 Processus de fabrication des connexions filaires Au-Ni : le choix de la densité de courant de l'électro-placage . . . 78
3.2.3 Impact de l'épaisseur de Nickel sur la force de traction . . . 79
3.2.4 Analyses au microscope optique de l'évolution de ball bonding . . . 80
3.2.5 Étude du vieillissement de la connexion filaire Au-Ni avec la température 81
3.2.6 Étude de l'impact de chocs thermiques (0-650°C) sur la connexion filaire . 84
3.2.7 Étude de l'impact de l'environnement corrosif et la haute température sur les caractéristiques électriques de connexion filaire. . . . 85
3.2.8 Conclusions . . . 86
3.3 Élaboration du packaging électronique . . . 86
3.3.1 Introduction . . . 86
3.3.2 Réalisation et caractérisation de la résistance chauffante . . . 88
3.3.3 Influence de la métallisation sur le fonctionnement de la résistance chauffante (Pt, Ni ou Cu) du capteur - » Choix du Ni . . . 93
3.3.4 Lignes de conductions . . . 95
3.3.5 Fabrication de barrette de protection . . . 95
3.3.6 Procédure d'assemblage . . . 96
3.4 Conclusions . . . 100

4 Banc de caractérisation électrique des capteurs sous gaz 101
4.1 Élaboration d'un banc de test . . . 103
4.1.1 Gaz cible . . . 103
4.1.2 Cellule de mesures . . . 104
4.1.3 Acquisition des données . . . 106
4.2 Protocoles de tests . . . 108
4.3 Conclusions . . . 108

5 Évaluation des capteurs à base de GaN 109
5.1 Évaluation des capteurs à grille pleine . . . 109
5.1.1 Effet de la température sur le courant de drain I_{ds} . . . 109
5.1.2 Effet du débit du gaz d'azote N_2 . . . 111
5.1.3 Évaluation des performances des capteurs à grille pleine . . . 112
5.2 Évaluation des capteurs à grille poreuse . . . 119
5.2.1 Caractéristiques électriques de HEMTs GaN à grille poreuse . . . 120
5.2.2 Réponse des capteurs à grille poreuse sous H_2 . . . 120
5.2.3 Réponse des capteurs à grille poreuse sous O_2 . . . 122
5.3 Modélisation de capteurs de gaz à grille pleine sous hydrogène . . . 123
5.3.1 Couplage capacitif de grille . . . 123
5.3.2 Évolution temporelle de la densité de charges . . . 125
5.4 Conclusions . . . 126

Conclusions et perspectives 127

Annexe

A Description du procédé technologie des réseaux de capteurs 132

B Description du procédé technologie de capteur 134

C Interface de contrôle de banc de caractérisation **136**
Bibliographie 138

Table des figures

1 Comparatif des limites tolérées d'émission en Europe, au Japon et aux États-Unis [2][3][4] . . . 13

1.1 Vue de la structure interne d'un pot catalytique [8] . . . 18
1.2 Plage de fonctionnement de la sonde lambda [6] . . . 19
1.3 Evolution de la teneur en hydrocarbures non-brulés dans les gaz d'échappement lors d'un test départ froid . (D'après [5][9]). . . . 19
1.4 Système NH_3-SCR contenant un réservoir d'adBlue et un catalyseur SCR [11] . 21
1.5 Fonctionnement schématique d'un catalyseur pièges à NO_x. (Note : MP : métaux précieux) [9] . . . 22
1.6 Relation entre efficacité de rendement de conversion et richesse du mélange. . . . 22
1.7 Système catalytique contenant des capteurs NO_x pour la purification des gaz d'échappements pour automobile.[15] . . . 23
1.8 Sonde lambda à dioxyde de titane [16] . . . 24
1.9 mailles élémentaires de la structure SnO2 . . . 25
1.10 Schéma de principe de capteurs NO_x (Exemple de capteurs développé par NGK) [40]. . . . 28
1.11 Schéma d'un capteur potentiométrique [40]. . . . 28
1.12 Structure d'un capteur d'oxygène ampérométrique avec un orifice de diffusion [40]. 29
1.13 Descriptif de la sonde lambda proportionnelle [41]. . . . 30
1.14 Structures cristallines du nitrure de gallium wurtzite [56]. . . . 31
1.15 la génération de la polarisation spontanée dans le GaN. . . . 32
1.16 Polarités gallium et azote dans GaN hexagonal . . . 32
1.17 Génération d'un champ électrique interne E et de la charge surfacique par la polarisation spontanée dans un cristal GaN würtzite à polarité gallium. . . . 33
1.18 Diagramme de bande d'énergie pour un semi-conducteur à large bande interdite (I) et à bande étroite (II).[58] . . . 34
1.19 Relation empirique entre la densité d'électrons du gaz 2D à l'interface AlGaN/GaN et la différence des champs de polarisation entre la couche barrière AlGaN et le canal de GaN. . . . 35
1.20 Vue en coupe du HEMT sur substrat . . . 36
1.21 Adsorption de hydrogène sur la surface de platine [66] . . . 37
1.22 Adsorption de l'oxygène sur la surface de platine [66] . . . 38

2.1 Structure épitaxiale utilisée pour la fabrication des capteurs de gaz à base des transistors HEMTs AlGaN/GaN sur substrat de silicium . . . 44
2.2 Champ unitaire du masque capteurs - RUN0. . . . 45
2.3 Contact de métallisation a) avant et b) après recuit. S : Source, D : Drain . . . 47
2.4 Représentation de la bicouche de résine pendant l'implantation ionique. . . . 48
2.5 Adhérence/décollement partielle de la grille platine pour une couche de 30nm d'épaisseur. . . . 49
2.6 Adhérence partielle pour Pt/Ni (100/5nm) et Adhérence parfaite en température pour Pt/Ni (30/5nm) . . . 49
2.7 Topologies et exemple d'échantillons de capteurs fabriqués . . . 50

2.8 Image de microscope optique des différentes topologies de capteurs de gaz : serpentin, circulaire et rectiligne . . . 50
2.9 Sites d'absorption de l'hydrogène octaédrique (gauche) et tétraédrique (droite) dans un réseau cubique à faces centrées . . . 51
2.10 Représentation en perspectives de nanotubes de carbone à paroi unique (SW-CNT) et des nanotubes à parois multiples (MW-CNT). . . . 52
2.11 Spray Coater, marque Ultrasonic Systems, modèle Prism BT Benchtop . . . 53
2.12 Images au MEB de dépôts de CNTs en utilisant une dispersion de MW-CNTs avec les concentrations : a) 0,05 mg/ml ; b) 0.8mg/ml ; c) 1mg/ml dans du NMP pour une vitesse d'induction par spray de 80mm/s, un débit de 0,25ml/min et pour une température du substrat de 240°C. L'empilement est formé de 5 cycles. 54
2.13 Images MEB de dépôt de CNT en utilisant une dispersion de P-MWCNT concentrée à 0,05mg/ml dans du NMP à 40mm/s de vitesse, 0,25 ml/min de débit et de température de 240 ˚ C et 5 répétitions . . . 55
2.14 Images au microscope optique (3 cycles de dépôt) et au MEB (4 cycles et 5 cycles) de la surface de couches de NTCs obtenus après plusieurs cycles de dépôts. Il est aisé de constater que plus le dépôt est épais, plus la couche est homogène. . . . 56
2.15 Images au MEB de couches de Pt/MW-CNTs obtenues après 4 cycles de dépôt et après métallisation de 30 nm de platine. . . . 57
2.16 Description des étapes du procédé de fabrication des grilles poreuse, a) fabrication des transistors, b) dépôt des nanotubes de carbon, c) dépôt de la résine AZnloff, d) gravure des nanotubes de carbon et ensuite déppôt de bicouche de résine, e) évaporation de Pt puis soulèvement de résine. . . . 58
2.17 Exemple de capteurs fabriqués avec une pré-grille de 4nm de Pt . . . 58
2.18 Image au microscope optique après dépôt de NTCs après 8 cycles de dépôt. . . . 59
2.19 Dépôt de la résine de protection des NTCs au niveau de la région de la grille. . . 60
2.20 Protection de NTCs dans la région de grille . . . 61
2.21 Exemple de cellules de capteurs fabriquées sur HEMT GaN sur substrat saphir (RUN0). . . . 61
2.22 Coupe transversale schématique de la structure HEMTS Normally-OFF à grille enterrée. . . . 63
2.23 Coupe transversale schématique de la structure HEMTS Normally-OFF à base de P-AlGaN. . . . 64
2.24 Masque des réseaux de capteurs relatif au RUN 1&2. . . . 65
2.25 Schéma du réseau de capteurs 1 du RUN1&2. . . . 66
2.26 Exemple réseaux de capteur fabriqué sur a) Silicium et b) Saphir. . . . 66
2.27 Coupe du capteur de NO_x présenté dans le brevet de makoto noda. . . . 67
2.28 Structure de capteurs de gaz NO_x à base de HEMTs et cellule ampérométrique 68
2.29 Masque des réseaux de capteurs relatif au RUN 3 . . . 69
2.30 Schéma du réseau de capteurs 1 du RUN3 . . . 70

3.1 Exemple de fissures apparente dans une brasure après un cyclage thermique [83], [84] . . . 74
3.2 Décollage de la plaque de cuivre et du substrat céramique par rupture de la couche oxyde- cuivre [85]. . . . 76
3.3 Exemple de décollement de fils de connexion (Wen, 1999) [90] . . . 77
3.4 Masque de caractérisations des connexions filaires Au-Ni . . . 78

3.5 Images au MEB en coupe d'un ball bonding d'or enrobé au Nickel électrodéposées en courant continu avec différentes densités de courant moyennes de : (a) $5mA/cm^2$, (b) $10mA/cm^2$, (c) $20mA/cm^2$, et (d) $30mA/cm^2$. 79
3.6 Évolution de la force d'arrachement avec l'épaisseur de Nickel électro-déposé. . . 80
3.7 Evolution de la largeur de l'extrémité du fil avec du temps, (a) et (b) avant électro-plaquage, (c) 10 min, (d) 20min et (e) 50min après électro-plaquage de nickel a 20mA/cm2. 81
3.8 Schéma synoptique de l'évolution de l'extrémité du fils avec le dépôt de nickel. . 81
3.9 Évolution de la force de tirage avec le stress thermique à , a) 350°C, b) 650°C . . 82
3.10 Images MEB et EDX pour la surface du fils (a) après recuit à 350°C pendant 500h (b) après recuit à 650°C pendant 500h. 83
3.11 Résultats des tests de tirage destructrice avant et après le cycle thermique 84
3.12 Résultats des tests de résistance électrique avant et après plusieurs cycles thermiques. 85
3.13 Montre l'évolution de la résistance électrique des fils après l'injection de H_2 et O_2. 86
3.14 Masque des différents éléments de packaging de 1*5cm et 1*7cm 88
3.15 Les différents éléments de packaging de 1*5cm et 1*7cm et d'épaisseur $635\mu met 254\mu m$ 88
3.16 Étape de fabrication de la résistance chauffante 89
3.17 Image montrant la continuité et l'adhérence de la métallisation de la résistance chauffante sur une plaque de 1*5cm 90
3.18 Image d'une résistance chauffante définit après un laser. 90
3.19 Image au microscope optique de la résistance chauffante définit après gravure laser. 91
3.20 Image d'une résistance chauffante définit après laser. 91
3.21 Image d'une résistance chauffante après une caractérisation électrique. 92
3.22 Variation de la température avec la puissance appliquée au borne de la résistance chauffante. 92
3.23 Thermographie infrarouge de la surface de la résistance chauffante à différents température. 93
3.24 Evolution de la résistance électrique de nickel, cuivre et platine en fonctionne de l'épaisseur, et un longueur de 45mm. 94
3.25 Image présente les défauts produit par électromigration des ions de cuivre pour une résistance chauffante 95
3.26 Image présente les lignes de conduction après usinage LPKF, à gauche à base de nickel et à droite à base de cuivre. 95
3.27 Barrettes de protection d'alumine de 1*5cm et 1*7cm 96
3.28 Exemple des éléments de packaging de 1*5cm : résistance chauffante, lignes de conduction et barrette de protection. 96
3.29 Collage de la plaque des lignes de conduction et la plaque de la résistance chauffante 97
3.30 Représente les connecteurs au niveau des trous de fixation mécanique 98
3.31 Représente l'état des connecteurs au niveau des pads de connexion avant et après électro-placage 98
3.32 Représente l'état des connecteurs au niveau des trous de fixation mécanique avant et après électro-placage 99
3.33 État des ciments colle après une recuit. 99
3.34 Exemple des réalisations : un réseau de capteurs assembler et encapsuler 100

4.1 Premier banc de caractérisation sous H2 et O2 du LCSM (3IT) 101

4.2 Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la caractérisation des capteurs de gaz. 102
4.3 Vue interne de cellule de mesures et CPGA 102
4.4 Représentation schématique du nouveau banc de caractérisation des capteurs de gaz. 103
4.5 Représentation 3D de la nouvelle cellule de mesures en inox 104
4.6 Vue interne de la chambre avec socket CPGA 105
4.7 Distribution de la température sur la résistance chauffante pour deux différentes températures (134°C et 300°C) 106
4.8 Évolution de la température de la résistance chauffante avec la puissance appliquée à ses bornes. 106
4.9 Keithley DAQ6510 utilisé pour l'acquisition des données. 107
4.10 Schéma électrique de mesure du courant des capteurs 107

5.1 Évolution du courant de drain ΔI en fonctionne de la température à Vds =8V. Avec $L_g = 20\mu$m, $W_g = 100\mu$m, $L_{gd} = L_{gs} = 3\mu$m, ... 109
5.2 Caractéristiques de la réponse transitoire du capteur Pt-HEMT AlGaN/Gan à 350°C pour un débit N_2 variable. 111
5.3 Changement de la température des gaz dans la ligne d'échappement avec le changement du régime de moteur. https ://www.dieselnet.com/tech/diesel$_exh.php$112
5.4 Caractéristiques de la réponse transitoire du capteur Pt-HEMT à 350°C avec une concentration en H2 croissante respectivement de 1.5 - 3 – 5- 7 -10 % sous N2.113
5.5 La réponse des capteur Serp2, Serp5, et Serp8 à 350°C en fonction de la concentration en H_2. 114
5.6 la réponse du capteur (S) à 500°C en fonction de la concentration en H_2 114
5.7 Caractéristiques de la réponse transitoire du capteur Pt-HEMT à 350°C avec une concentration en O_2 de 100-1.5 - 3 – 5- 10 -20 et 50 %. 116
5.8 Evolution de la densité de courant des capteurs Serp2, Serp5 et Serp8 à 350°C avec une concentration en O_2 de 100-1.5 - 3 – 5- 10 -20 et 50 %. 116
5.9 Variation de la réponse des capteurs Serp2, Serp5 et Serp8, à 350°C en fonction de la concentration en O_2. 117
5.10 Variation de la réponse du capteur Serp2 vers O_2 à 350°C en fonction du temps . 117
5.11 Evolution de l'I_{ds} en fonction du temps pour un cycle d'exposition du capteur sous N_2 et H_2 à 500°C. Détermination de la pente dI/dt à partir de la réponse transitoire I_{ds} pendant les 5 premières secondes après l'exposition au H_2. 118
5.12 Evolution de la pente dI/dt adaptée à différentes concentrations de a) O_2 à 350°C et b) H_2 à 350°C et 500°C 119
5.13 Caractéristiques électriques de Serp2 à température ambiante 120
5.14 La variation de courant I_{ds} du capteur Serp2 et Serp8 à 350°C en fonction de la concentration en H_2 et en fonctionne du temps. 121
5.15 Comparaison entre la réponse pour une grille pleine et une grille poreuse pour les capteurs Serp2 et Serp8. 121
5.16 Comparaison entre la réponse pour une grille plein et grille poreuse pour les capteurs Serp2 et Serp8. 122
5.17 a) La variation de courant Ids du capteur Serp2 à 350°C en fonction de la concentration en O_2 et en fonctionne du temps, b) Variation de la réponse de capteur Serp2 à 350C en fonction de la concentration en O2. 122

5.18 Variation de la réponse de capteur Serp2 à 500°C en fonction de la concentration en O_2. 123
5.19 Schéma capteur de gaz à grille flottante à base de HEMT AlGaN / GaN. Les gaz cibles sont adsorbées sur la grille et sont couplées capacitivement au canal situé en dessous. 124
5.20 schéma synoptique des perspectives et travaux futurs des :Capteurs de gaz à grilles pleine poreuse Réseaux de capteur 130

C.1 Interface Labview pour le contrôle de banc de caractérisation électrique sous gaz 137

Liste des tableaux

1 Plafond des émissions de polluants atmosphériques pour : Moteur à allumage par compression (Diesel) / Moteur à allumage commandé (Essence) [2]. 12

1.1 Liste des principaux oxydes métalliques. 23
1.2 Classification des électrolytes solides d'après [37] 27
1.3 Propriétés des différents matériaux utilisés dans les semi-conducteurs pour l'électronique de puissance 30
1.4 Récapitulatif issu de la littérature des gaz réducteur détecté par les capteurs à base de HEMTs AlGaN/GaN sous différents température 37
1.5 Récapitulatif issu de la littérature des gaz oxydants détectés par les capteurs à base de HEMTs AlGaN/GaN sous différentes température 38
1.6 Résumé des principales caractéristiques des capteurs 40

2.1 Propriétés des NTC utilisés. 52
2.2 Paramètres optimisés pour le revêtement de NTCs. 55
2.3 Caractéristiques des couches de réseaux MW-CNT obtenues pour différents nombres d'itérations 56
2.4 Procédé de gravure RIE-ICP de la couche de NTCs utilisé et son taux de gravure correspondant. 60
2.5 Résumé des caractéristiques géométriques de capteurs (HEMTs+PtYSZ) 70

3.1 Die d'attach à base d'or existante à haute température [80], [81]. 73
3.2 les caractéristiques de différents matériaux de céramique résistants à haut température 75
3.3 Les attributs thermomecaniques des materiaux pour la plaque de base. 75
3.4 la variation de la fortion de traction en fonction du temps a une densité de $20mA/cm^2$ 80
3.5 Évolution de la force de tirage des interconnexions Au-Ni par le test Wire Pull sous un stress thermique in situ. 84
3.6 Caractéristique électrique de cuivre, nickel et platine. 93

4.1 Information relatives aux différents gaz disponibles dans le nouveau banc de caractérisation. 104

5.1 Courant $I_{ds_{max}}$ à saturation pour des HEMTs AlGaN/GaN/ Si(lll) et pour différentes topologies et géométries à 500°C. 110
5.2 Caractéristiques géométriques des capteurs Serp2, Serp5, et Serp8 112
5.3 Variation du courant I_{ds} des capteurs Serp2, Serp5 et Serp8 en fonction de la concentration en H_2 113
5.4 Temps de réponse et de récupération des capteurs sous exposition à H_2 et pour différentes températures. 118
5.5 valeur des coefficients correspondant aux 5.10 et 5.11 119

A.1 Description des étapes du procédé technologique nécessaires pour la réalisation des réseaux de capteurs du RUN1&2 133

B.1 Description des étapes du procédé technologique nécessaires pour la réalisation de capteurs du RUN3 135

Introduction

Le contrôle et la réduction de la pollution engendrée par le trafic automobile représentent un des principaux challenges pour les constructeurs de moteurs thermiques. Les gouvernements se sont fortement impliqués pour fixer des valeurs limites des principaux polluants : CO, HC, NOx et particules fines. Les normes européennes d'émissions (appelées Normes Euro) ne cessent de réduire les valeurs limites des principaux polluants des véhicules à moteur à combustion [1]). La dernière norme mise en œuvre est EURO 6 (valide au 1er janvier 2020). Le Tableau 1 présente l'évolution des normes de pollution appliquées depuis le 1er janvier 1992 pour les véhicules à moteur diesel et essence.

	Dates d'application	$HC + NO_x$	HC	NO_x	CO	Particules
		(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)
Euro 1	Juil 1992	970/ 970	- -	- -	2720/ 2720	140/ -
Euro 2	Jan 1996	900/ -	- -	- -	1000/ 2200	80/-
Euro 3	Jan 2001	560/ -	-/ 200	500/ 150	640/ 2300	50/ -
Euro 4	Jan. 2005 (Jan. 2006)	300/ -	-/ 100	250/ 80	500/ 1000	25/ -
Euro 5	Sept. 2009 (Jan. 2011)	230/ -	-/ 100	180/ 60	500/ 1000	5/5
Euro 6	Jan 2020 (Jan 2021)	170/ -	100 / 68	80/ 60	500/ 1000	4,5/ 4,5

Table 1 – Plafond des émissions de polluants atmosphériques pour : Moteur à allumage par compression (Diesel) / Moteur à allumage commandé (Essence) [2].

La figure 1 présente une étude comparative des valeurs limites des particules autorisées dans l'Union Européenne, au Japon et aux Etats-Unis.

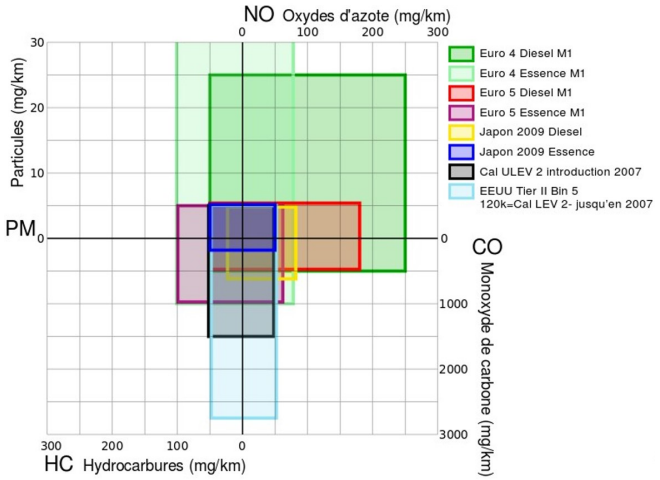

FIGURE 1 – Comparatif des limites tolérées d'émission en Europe, au Japon et aux États-Unis [2][3][4]

La limitation progressive et croissante des émissions de polluants des véhicules automobiles a obligé leurs constructeurs à fabriquer des voitures moins polluantes et donc de mettre en place des systèmes capables de « dépolluer les lignes d'échappement ». Ainsi, on trouve un catalyseur deux voix pour la réduction de CO et HC, un filtre à particules (filtre constitué de carbone permettant de retenir les particules fines) ou encore le système SCR (Selective Catalytic Reduction ou système de réduction spécifique reposant sur une injection d'une solution aqueuse à base d'urée dans l'échappement et une recirculation des gaz d'echappement dans une boucle froide) pour la réduction des NO_x. Certes, les véhicules (diesel en particulier) entrainent une émission moindre en CO_2 dans l'atmosphère, un gaz à effet de serre notable. Cependant, on ne peut pas dire que les véhicules diesel permettent de moins accentuer le réchauffement climatique puisqu'ils émettent plus de NO_x entrainant indirectement une hausse de gaz à effets de serre via l'ozone, un gaz à effet de serre puissant mais très réactif dont l'accumulation reste très localisée aux zones d'émission. Le bilan du diesel d'un point de vue environnemental semble donc plus ou moins nul. Aussi, des études toxicologiques ont été menées pour l'évaluation des effets biologiques des particules issues de la combustion du diesel et les a reclassées comme cancérogènes pour l'Homme. La connaissance précise des taux de NO et NO_2 issus d'un moteur diesel est donc nécessaire pour améliorer le rendement des moteurs thermiques et réduire les gaz à effet de serre. Le bon fonctionnement de ces systèmes de dépollution nécessite donc l'intégration à la ligne d'échappement des capteurs de haute précision pour surveiller la composition exacte des gaz à traiter et donc la qualité de l'air rejeté.

La technologie des capteurs actuels ne permet pas de donner des informations précises sur le rapport NO_2/NO essentiel pour pouvoir les neutraliser efficacement et améliorer le rendement du moteur. Ce dernier est plutôt calculé à l'aide d'un modèle prédictif. Le temps de réponse actuel pour atteindre 90% du régime stationnaire au NOx (dans la gamme 10-1650 ppm) est d'environ 5 seconde et dépend fortement des conditions de la mesure. La détection du taux d'oxygène par une sonde lambda joue un rôle très important dans le contrôle des émissions de CO, HC, et NO_x par un catalyseur trois voix. Cependant, le principe de la sonde lambda lequel se base sur une mesure comparative entre le taux d'oxygène des gaz d'échappement (0,3 à 3%) est celui de l'air ambiant (env. 20,8 %), limite l'efficacité de cette technologie pour se conformer aux nouvelles normes.

Le système SCR nécessite l'utilisation d'un autre capteur de NH_3, cependant sa sensibilité reste faible. Il est par conséquent nécessaire d'améliorer la mesure des gaz (ou polluants) NO, NO_2, O_2 et NH_3 en termes de sensibilité, de sélectivité, de temps de réponse ainsi que de détecter et quantifier ces trois gaz cibles simultanément.

Parmi les différentes approches étudiées pour répondre à ces exigences, les capteurs à effet de champ à base de matériaux semi-conducteurs (diodes) ont montré leurs potentialités pour détecter plusieurs types de polluants (à la fois oxydants et réducteurs), en utilisant des matériaux catalytiquement actifs tels que le platine (Pt), le palladium (Pd) ou l'iridium (Ir) en tant que contact redresseur. Afin d'améliorer ces résultats pauvres en termes de sensibilité et sélectivité, nous proposons d'utiliser des transistors à haute mobilité électronique (HEMT) à base de nitrure de gallium (GaN) pour réaliser des capteurs hautement sensibles aux NO_x et NH_3.

Un transistor à haute mobilité électronique (HEMT), également appelé FET à hétérostructure (HFET), est un transistor à effet de champ à hétérojonction. Grace à ses propriétés physiques et sa grande stabilité chimique, les transistors HEMT GaN ont montré leurs capacités à la détection de gaz à faibles concentrations. Cependant plusieurs défis restent surmonter dans ce travail de thèse pour l'intégration dans la ligne d'échappement automobile. Ces capteurs doivent fonctionner à haute température jusqu'à 600C, et dans des conditions sévères (corrosif, mélange de polluants nocifs), Et en plus, il est primordial d'avoir une Sensibilité élevée aux gaz O2, H2, NO, NO2 et NH3 sur une large plage de concentration de 10 à 2000 ppm (NOx) 3ppm (NH3). Le capteur doit aussi être Sélective, pour détecter un gaz spécifique dans un mélange gazeux indépendamment de la présence et de la concentration des autres gaz. Ainsi que Le nombre important des capteurs nécessaire suggère une conception d'un réseau de capteur, capable de quantifier plusieurs gaz. Ce qui justifie le besoin en Miniaturisation qui offre non seulement une réduction des coûts de fabrication avec l'intégration mais aussi une consommation électrique faible du dispositif surtout au niveau des résistances chauffantes Intégrées dans chaque capteur individuel).

Ma thèse de doctorat entre dans le cadre du projet ANR CLEANING (nov.2015 - dec.2020) en collaboration entre l'industriel PSA (mondialement reconnu notamment pour son savoir-faire sur les moteurs diesel), les laboratoires IEMN et GTL en France et le LN2 au Canada. Il consiste à concevoir, à réaliser des capteurs de gaz à base de transistors HEMT GaN pour un contrôle accru des émissions de gaz d'échappement automobiles en adéquation avec la future norme européenne (Euro 7 : 2023-2025).

Mon présent mémoire s'articule autour de 6 chapitres :

Le premier chapitre est subdivisé en deux parties : La première partie décrit en détail la problématique et l'origine de la pollution automobile. Les différents systèmes de dépollution sont présentés pour réduire les gaz toxiques dans la ligne d'échappement ainsi qu'une description générale de leur fonctionnement. La deuxième partie est dédiée à l'étude du fonctionnement physico-chimique des différents capteurs de gaz en particulier les capteurs à base de nitrure de gallium GaN. Nous terminerons ce chapitre par une comparaison des performances des différents types de capteurs de gaz et le cahier des charges associé à ce projet.

Le deuxième chapitre décrit le procédé de microfabrication des capteurs à base de transis-

tors HEMTs AlGaN/GaN. La deuxième partie traite de la procédure de fabrication en lien avec l'amélioration de la sensibilité du capteur par la « porosification » de l'élément sensible du capteur, ce qui permet d'augmenter la surface d'interaction entre la grille de Platine et le gaz. Cette méthode nécessite une bonne maîtrise de dépôt des nanotubes de carbone par spray coating, laquelle sera décrite en détail. Ce chapitre se termine par la définition des différentes topologies de réseaux de capteurs en fonction de l'application spécifique envisagée pour le contrôle accru des gaz d'échappement automobile et ce, en fonction de la température de fonctionnement des capteurs.

L'intégration des réseaux de capteurs dans la ligne d'échappement nécessite un assemblage électronique miniaturisé résistant à l'environnement hostile des systèmes d'échappement (gaz réactifs à haute température 600°C). La première partie du quatrième chapitre est dédié aux descriptions des diverses technologies d'assemblage en microélectronique, leurs limites d'utilisation dans un milieu complexe (haute température, humidité, oxydation). La seconde partie du chapitre expose une nouvelle technologie de connexion filaire pouvant résister à des températures au-delà de 650°C. Suit alors les propriétés thermo-mécaniques de ces connexions filaires optimisés (essais de vieillissement, essais thermiques in situ et de chocs thermiques). La troisième partie décrit le procédé de fabrication complète de l'assemblage électronique des réseaux de capteurs adaptés à la ligne d'échappement automobile sur son package en céramique.

Le chapitre cinq est consacré à l'impact, sur le bancs de tests au LCSM (3IT-LN2) , des paramètres d'entrée comme la température, la concentration des gaz et le type de gaz (H_2, O_2 ...) sur la réponse électrique du capteur à grille pleine puis à grille poreuse. Nous finissons, par une propostion d'un modéle de la réponse des capteurs soumis à des gaz réducteur.

Chapitre 1

État de l'art sur les capteurs de gaz pour moteurs à combustion interne

1.1 Les moteurs à combustion interne

Le moteur à combustion interne est une machine qui transforme l'énergie thermique en énergie mécanique. La pression produite grâce aux combustions de carburant est utilisée pour mouvoir un piston dans un cylindre, puis ce mouvement de translation est transformé en rotation. Il existe deux types de moteurs à combustion interne. Le moteur diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage est spontané lors de l'injection du carburant, par le phénomène d'auto-inflammation lié aux températures élevées dans la chambre de combustion atteintes grâce à un fort taux de compression, à la différence des moteurs à essence nécessitant une étincelle. Dans le premier moteur, le gazole a été préféré car moins coûteux et se pulvérisant mieux grâce à une moindre viscosité, mais du fioul lourd, des huiles végétales ou minérales sont parfois utilisés. L'essence et le gazole se différencient par leurs caractéristiques chimiques. L'essence est composée d'un mélange d'hydrocarbures légers, majoritairement de l'heptane (C_7H_{16}), tandis que le gazole est constitué d'hydrocarbures plus lourds répartis autour du cétane ($C_{16}H_{34}$). Ils sont tous deux produits à partir de pétrole brut dont les composantes sont extraites en différentes coupes par distillation. Les produits « en » résultant sont ensuite soumis à un certain nombre de transformations pour en améliorer la qualité. Des molécules de synthèse, les additifs, sont ajoutées à l'essence et au gazole pour en améliorer les performances. Le gazole a un pouvoir calorifique volumique plus important que l'essence, rendant ainsi les moteurs diesels plus performants et plus rentables. Cependant, en termes d'émissions, le moteur Diesel joue un rôle important dans la pollution atmosphérique. Les émissions d'oxydes d'azotes NO_x sont plus élevées pour les moteurs diesel, ne pouvant pas appliquer la régulation électronique des moteurs à essence. Enfin, les problèmes (aussi bien environnementaux que sanitaires majeurs) que posent les moteurs diesel concerne les émissions de particules fines entre 2,5 et 10 μm.

Cette différence de mécanisme de combustion génère des gaz toxiques différents avec des quantités différentes. Donc ces moteurs nécessitent des systèmes de dépollution différents.

1.2 La pollution automobile : Bilan de la pollution due à l'automobile

Pour comprendre les contraintes liées aux capteurs de gaz dans la ligne d'échappement d'un véhicule automobile, il est important de traiter tous les composants chimiques des émissions du moteur thermique.

Dans les carburants purs sans additifs, le gazole est constitué (en masse) de 87 % de carbone C et 13 % d'hydrogène (symbole H) ; l'essence est constituée de 84 % de carbone et 16 % d'hydrogène. Les carburants usuels n'ont pas une composition bien définie. Ce sont des mélanges d'hydrocarbures qui varient avec l'origine géographique du pétrole et les procédés de

raffinage appliqués. Parmi les alcanes contenus dans l'essence, deux jouent un rôle particulier, l'octane C_8H_{18} et l'heptane C_7H_{16}.Tandis que le gazole est constitué d'hydrocarbures plus lourds comme l'hexadécane $C_{16}H_{34}$.

La combustion complète des carburants, essence (1.1) et diesel (1.2) , dite stœchiométrique produit exclusivement les substances chimiques CO_2 et H_2O ainsi que de la chaleur. En effet, au cours de la combustion, le dioxygène de l'air se combine avec le carbone du carburant pour produire du dioxyde de carbone et avec l'hydrogène pour produire de la vapeur d'eau. La formule simplifiée de la réaction de combustion de l'octane est :

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 18H_2O + Chaleur \tag{1.1}$$

Pour le diesel, si on suppose le carburant entièrement constitué d'hexadécane, La formule simplifiée de la réaction de combustion est :

$$2C_{16}H_{34} + 49O_2 \longrightarrow 32CO_2 + 34H_2O + Chaleur \tag{1.2}$$

En général, la réaction de combustion relative à toutes les compositions chimiques aussi bien pour le gasoil que pour l'essence, peut être décrite par 1.3 :

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})O_2 \longrightarrow CO_2 + \frac{y}{2}H_2O + chaleur \tag{1.3}$$

Cependant, il est extrêmement difficile de respecter cette stœchiométrie essentiellement à cause des changements rapides du régime moteur qui rend difficile un dosage optimal du carburant. Cette non-stœchiométrie impose une réaction chimique incomplète et génère des substances chimiques extrêmement toxiques. Les gaz d'échappement sont composés d'un mélange complexe de substances chimiques sous forme gazeuse ou particulaire. En particulier, le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (HC) sont le résultat d'une combustion incomplète du carburant. Les oxydes d'azote se forment à haute température (environ 1400°C) puis s'oxydent lentement pour produire du dioxyde d'azote (NO_2) à basse température (<1000°C). Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le benzène, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés sont également des éléments émis par les moteurs diesel en quantité négligeable. Notons aussi que les moteurs diesel rejettent des particules de diamètre variable (10nm-1μm) supérieures à plus de 100 fois celles émises par les moteurs essences. Les particules de moins de 100nm présentent de 1 à 20% de la masse des particules dans les gaz d'échappement et de 50 à 90% du nombre total des particules émises des moteurs diesels.

1.3 Les systèmes anti-pollution à pot catalytique

Depuis l'application des normes antipollution, un travail intense de recherche et développement a abouti à la mise au point de plusieurs solutions. La solution d'avenir doit réside dans

un moteur propre ; actuellement, plusieurs améliorations ont été effectuées sur les moteurs à combustion interne pour les rendre plus propres par la minimisation de la consommation et l'optimisation du rapport air/carburant. Néanmoins, l'innovation au niveau du moteur à combustion, a connu une certaine stagnation et ne satisfait pas totalement les nouvelles normes légales sur la pollution. L'intégration des systèmes de dépollution [5],[7] est donc à ce jour une solution intermédiaire, nécessaire mais pas suffisante.

Depuis 1993, les pots catalytiques sont obligatoirement intégrés dans les voitures neuves. Ils sont constitués d'une chambre d'acier inoxydable, d'une capacité d'un à deux litres et de petits canaux (avec 50 à 70 canaux par cm^2). Ces derniers sont recouverts par des particules microscopiques de métaux précieux de 3 à 7 g de platine, de palladium et de 0,5 à 1,5 g de rhodium. Les métaux précieux accentuent les réactions chimiques pour transformer les gaz les plus toxiques (monoxyde de carbone CO, hydrocarbures HC, oxydes d'azote NO), en éléments moins toxiques (eau, dioxvde de carbone et diazote).

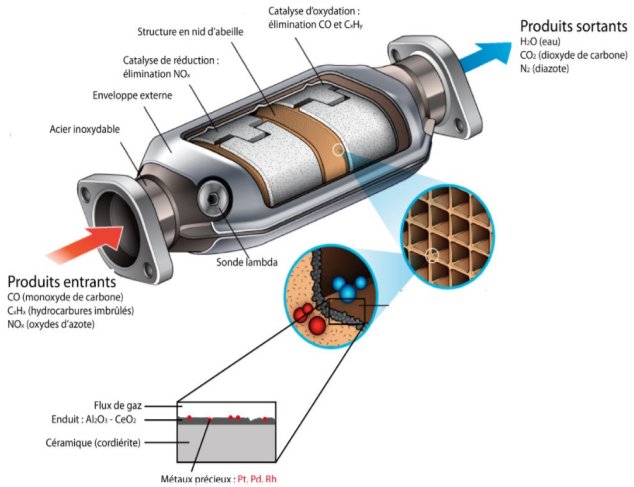

FIGURE 1.1 – Vue de la structure interne d'un pot catalytique [8]

Il existe aujourd'hui deux grands types de pot catalytique suivant la motorisation du véhicule (essence ou diesel) :

- Catalyseur dit à trois voies pour les moteurs à essences.
- Catalyseur dit à deux voies associées pour les moteurs diesel.

1.3.1 Catalyseur trois voies

Le catalyseur trois voies provoque trois réactions simultanées :

1. Une réduction des oxydes d'azote en diazote et en dioxyde de carbone 1.4 :

$$2NO + 2CO \longrightarrow N_2 + 2CO_2 \tag{1.4}$$

2. Une oxydation des monoxydes de carbone en dioxyde de carbone 1.5 :

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 \tag{1.5}$$

3. Une oxydation des hydrocarbures imbrulés (HC) en dioxyde de carbone et en eau 1.6 :

$$4C_xH_y + (4x + y)O_2 \longrightarrow 4xCO_2 + 2yH_2O \tag{1.6}$$

Dans les pots catalytiques trois-voies, d'autres réactions secondaires non souhaitées peuvent avoir lieu, comme la formation de NH_3, 1.7, 1.8 :

$$NO + \frac{5}{2}H_2 \longrightarrow NH_3 + H_2O \tag{1.7}$$

$$NO + \frac{5}{2}CO + \frac{3}{2}H_2O \longrightarrow NH_3 + \frac{5}{2}CO_2 \tag{1.8}$$

L'ammoniac peut dans certaines conditions se réoxyder selon les réactions suivantes :

$$NH_3 + \frac{3}{4}O2 \longrightarrow \frac{3}{2}H_2O + 3/2N_2 \tag{1.9}$$

$$NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow \frac{3}{2}H_2O + NO \tag{1.10}$$

Aujourd'hui, le pot catalytique fonctionne relativement à base des réactions d'oxydation qui nécessitant une forte présence d'oxygène et des réactions de réduction qui nécessitent une faible présence d'oxygène. Afin d'avoir une meilleure efficacité, le rapport stœchiométrique doit être égale plus ou moins à un rapport masse air/essence de 14,7 (Figure 1.2). Pour se faire, un capteur d'oxygène (dite aussi sonde Lambda) est intégré aux bornes du pot catalytique, et permet de transmettre l'information à un calculateur qui permet d'adapter l'injection d'essence dans le moteur.

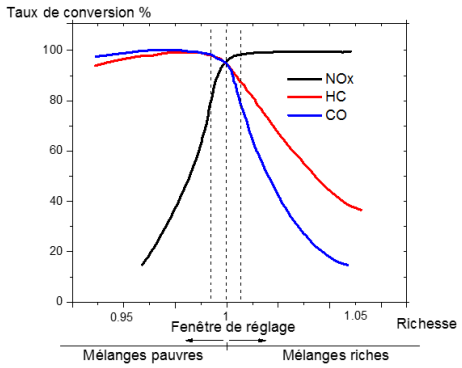

FIGURE 1.2 – Plage de fonctionnement de la sonde lambda [6]

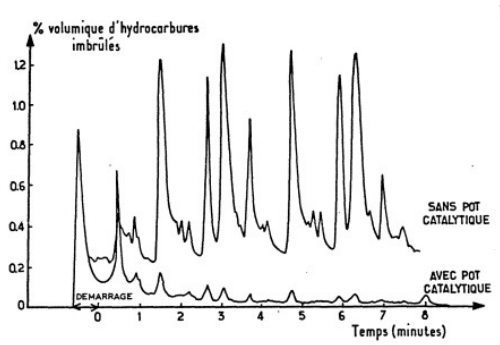

FIGURE 1.3 – Evolution de la teneur en hydrocarbures non-brulés dans les gaz d'échappement lors d'un test départ froid . (D'après [5][9]).

L'inconvénient majeur d'un pot catalytique, c'est qu'il n'est pas efficace à des températures en dessous de 400°C (ce qui se produit lors d'un démarrage à froid ou pour de petits trajets de 10 km et moins (Figure 1.3).

1.3.2 Catalyseur deux voies

Les moteurs diesel fonctionnent toujours en excès d'air (dit mélange pauvre) avec un mélange air/carburant compris entre 20 et 40. Dans ce cas, il est plus utile d'utiliser un catalyseur deux voies qu'un catalyseur trois voies, lequel permet de convertir le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures imbrûlés (HC) en dioxyde de carbone (CO_2) (1.11) et en eau (H_2O) (1.12). Cependant le catalyseur deux voies ne permet pas de réduire les oxydes d'azote (NO_x) et les particules fines.

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 \tag{1.11}$$

$$4C_xH_x + (4x + y)O_2 \longrightarrow 4xCO_2 + 2yH_2O \tag{1.12}$$

1.3.3 Système de dépollution des NO_x

Des systèmes de dépollution ont été intégrés dans les voitures à moteur diesel et permettent ainsi de surmonter au problème lié à la réduction de l'oxyde d'azote par le catalyseur deux ou trois voies. Ces systèmes sont basés sur l'un ou l'autre des mécanismes suivants :

- La réduction catalytique sélective des NO_x (Selective Catalytic Reduction, SCR).

- Le stockage-réduction des NO_x (NO_x Storage Reduction, NSR) dit aussi pièges à NO_x (NO_x-Trap).

1.3.3.1 La réduction catalytique sélective des NO_x : Selective Catalytic Reduction, SCR

La réduction catalytique sélective (SCR) est la technique de plus en plus privilégiée pour réduire les émissions de NO_x. Elle consiste à introduire un agent réducteur tel que NH_3 ou HC en milieu oxydant, et ce, en amont d'un catalyseur SCR afin d'accélérer la réduction de NO_x en N_2.

1.3.3.2 Réduction des NO_x par l'ammoniac ($NH_3 - SCR$)

La $NH_3 - SCR$ est un système constitué d'un catalyseur et d'un précurseur commercial AdBlue (de 32,5% d'urée et 67,5% d'eau) (figure 1.4). Il consiste à réduire sélectivement le NO par l'ammoniac en présence d'un excès d'oxygène et permet de convertir environ 85% des NO_x [10]. En règle générale le calculateur injecte des concentrations précises d'AdBlue dans la ligne d'échappements, sous l'effet de la température des gaz de la ligne d'échappement, l'urée s'évapore et se transforme en molécules d'ammoniac. Dans le catalyseur SCR, l'ammoniac et les molécules de NO_x réagissent les uns avec les autres et forment ainsi des composés inoffensifs (N_2, H_2O), comme présenté par les équations : (1.13), (1.14), et (1.15).

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \longrightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{1.13}$$

$$2NO + 2NO_2 + 4NH_3 \longrightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{1.14}$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \longrightarrow 7N_2 + 12H_2O \tag{1.15}$$

Afin de réduire les molécules de NO_x, il est fondamental de respecter certaine dose d'AdBlue ; une faible dose d'AdBlue ne permet pas d'éliminer tout le NO_x, alors qu'une dose trop élevée provoque des émissions de gaz NH_3 nocifs dans l'atmosphère. L'utilisation d'un capteur de NO_x et d'ammoniac NH_3 se justifie pleinement pour garantir un fonctionnement efficace du catalyseur $NH_3 - SCR$.

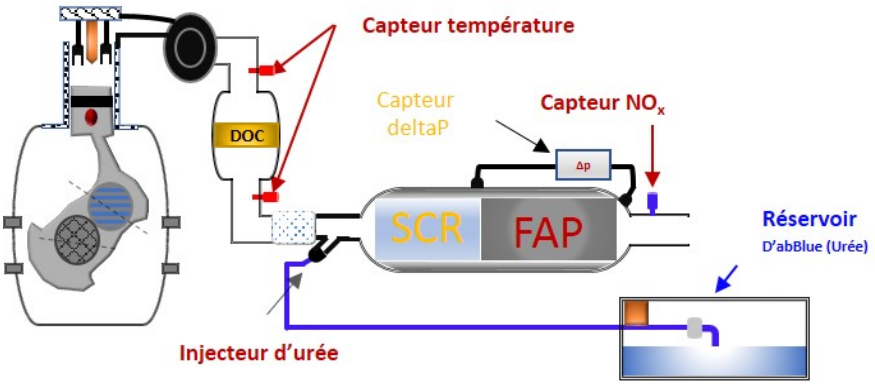

FIGURE 1.4 – Système NH_3-SCR contenant un réservoir d'adBlue et un catalyseur SCR [11]

1.3.3.3 Réduction des NO_x par des hydrocarbures ($HC - SCR$)

Le catalyseur de système HC-SCR, à base de zéolithes, appartient à la famille de catalyseur la plus étudiée en HC-SCR. Le système est capable de promouvoir la réduction de NO_x avec des hydrocarbures et en présence d'oxygène, suivant la réaction mentionnée en (1.16).

$$C_xH_x + tNO + (x - \frac{t}{2} + \frac{y}{4})O_2 \longrightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + \frac{t}{2}N_2 \tag{1.16}$$

Les hydrocarbures introduits dans la réaction sont issus des gaz d'échappement. Dans le cas où la proportion de HC ne suffit pas, une quantité supplémentaire de carburant est injectée pour l'augmenter. Certes, la réduction par les HC a l'avantage de ne pas nécessiter de source additionnelle comme l'urée mais ce procédé est difficilement justifiable en raison de contrainte liée à la surconsommation de carburant.

1.3.3.4 Stockage-réduction des NO_x

Le piège à NO_x (pour les moteurs diesel) est un système qui fonctionnent en deux étapes : l'oxydation/stockage du dioxyde d'azote sous forme de nitrates NO_3, lors du fonctionnement avec un mélange pauvre ; et le déstockage/réduction en azote grâce à un mélange stoechiométrique ou riche (figure 1.5).

Malgré l'efficacité de conversion de ses systèmes, le calculateur doit faire fonctionner le moteur dans des intervalles réguliers (4s) avec un mélange plus riche en carburant (figure 1.6), ce qui augmente la consommation.

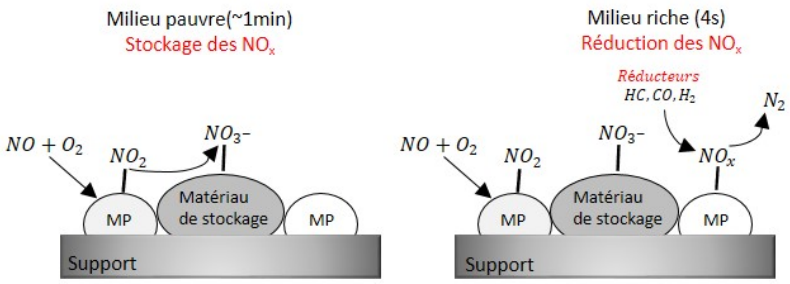

FIGURE 1.5 – Fonctionnement schématique d'un catalyseur pièges à NO_x. (Note : MP : métaux précieux) [9]

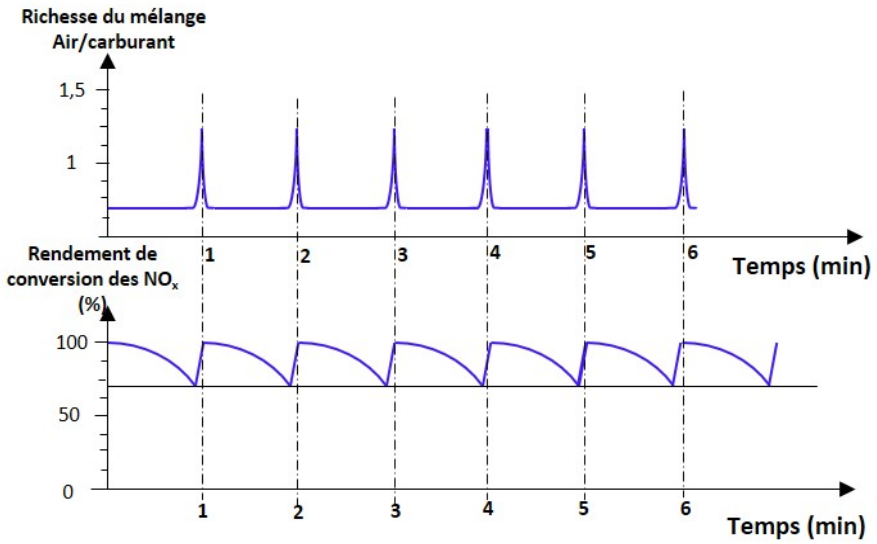

FIGURE 1.6 – Relation entre efficacité de rendement de conversion et richesse du mélange.

1.4 Rôle des capteurs de gaz

Indépendamment du système de dépollution et du procédé choisi, la surveillance et l'optimisation de la réduction et de l'oxydation des réactions chimiques dans le moteur, nécessitent dans tous les cas des capteurs précis et robustes [13][14], permettant de mesurer dans la ligne d'échappement le taux d'oxyde d'azote, de dioxyde d'azote, d'oxygène et d'ammoniac NH_3. En général, ces capteurs sont installés aux bornes des systèmes catalytiques comme représenté sur la figure 1.7.

1.5 Technologies des capteurs de gaz destinés à la ligne d'échappement d'une automobile

Une grande variété des capteurs de gaz ont été développé afin de détecter et d'analyser l'environnement gazeux pour différentes applications [17][18]. Les capteurs sont classifiés en

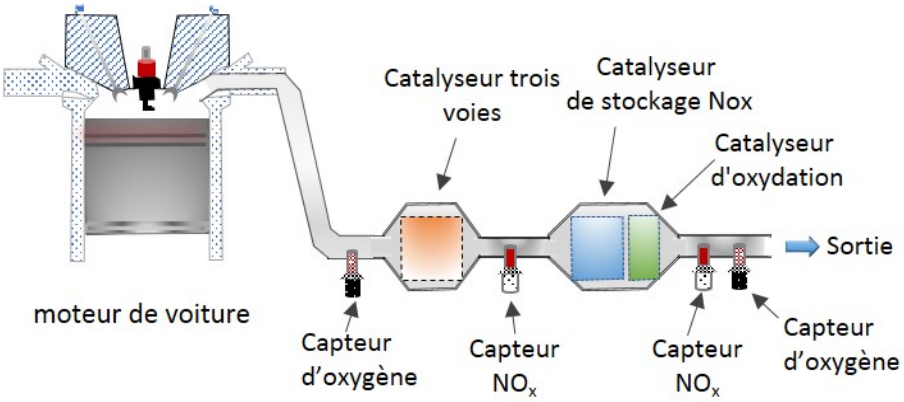

FIGURE 1.7 – Système catalytique contenant des capteurs NO_x pour la purification des gaz d'échappements pour automobile.[15]

familles qui dépendent du principe de détection : électrochimique, optique, acoustique, résistif, etc... Dans la suite, nous nous intéresserons en particulier, à décrire les grandes familles (résistif, électrochimique) de capteurs destinés à l'automobile.

1.5.1 Les capteurs résistifs

Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique de type résistif sont largement utilisés pour surveiller divers gaz. L'évaluation du premier capteur de gaz résistif a été réalisée au début des années 1962, par Seiyama et al. Qui a utilisé ZnO comme capteur de gaz pour la détection de gaz dioxyde de carbone, propane, et alcool éthylique. C'était le premier capteur qui utilisait les changements de résistance dans un semi-conducteur à oxyde métallique résultant de l'adsorption de gaz.

Il existe deux familles d'oxydes métalliques sont représentées sur le tableau 1.1. La première famille concerne conductions de type P (trous, conduction lacunaire). Sa résistance augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène dans l'environnement. La seconde famille regroupe les types N (électrons), sa réaction avec un gaz oxydant va entraîner une diminution de la densité électronique à la surface du matériau et donc une diminution de la résistance. Le type N représente une stabilité importante par rapport à celle de type P, ainsi que il a des propriétés plus favorables à la chimie-sorption.

Oxyde métallique de type n	**Oxyde métallique de type p**
SnO2	NiO
WO3	PdO
ZnO	La2O3
TiO2	TeO2
In2O3	Ag2O
Ga2O3	BaTiO3

TABLE 1.1 – Liste des principaux oxydes métalliques.

Dans le marché, il existe deux générations de capteurs résistifs : le capteur à sonde lambda à dioxyde de titane (TiO2) et le capteur de gaz à base de dioxyde d'étain (SiO2). Portant dans

le domaine de la recherche il existe plusieurs capteurs, ZnO parmi le plus connu. Le principe de chacun de ces capteurs est défini comme suit.

1.5.1.1 La sonde lambda à dioxyde de titane

La sonde lambda à dioxyde de titane est un dispositif capable de mesurer la teneur en oxygène à l'intérieur de la ligne d'échappement Figure 1.8.

FIGURE 1.8 – Sonde lambda à dioxyde de titane [16]

La sonde lambda à dioxyde de titane est constituée de deux parties principales : Une résistance chauffante qui permet de fixer la température de fonctionnement optimale et une couche sensible de dioxyde de titane.
Le principe de fonctionnement de ce type de dispositif est basé sur la conductivité électrique du dioxyde de titane et sa sensibilité à un environnement gazeux. L'application d'une tension électrique aux bornes de l'élément sensible à une température définie donne lieu à une résistance initiale R_0. Cette dernière évolue en fonction de la teneur en oxygène contenue dans les gaz d'échappement ; s'il y a trop d'oxygène, l'élément en titane devient moins conducteur et le phénomène est réversible.

la réponse au gaz est mesurée par le rapport entre le changement de résistance lorsqu'il est exposé au gaz cible et la résistance dans l'air [19]. La réponse de capteurs, ΔS peut être exprimée comme suit :

$$\Delta S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 \tag{1.17}$$

Avec :
. R_g La résistance dans le gaz cible
. R_a, résistance dans l'air.

de saturation

1.5.1.2 Capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain (SnO_2)

Depuis 1968, Taguchi a fabriqué un capteur pour la détection de méthane à base de dioxyde d'étain [20]. Quelques années après, Taguchi a commencé la commercialisation de ces capteurs de gaz, à travers sa propre société « Figaro Engineering Inc. ». Jusqu'à présent, les capteurs à base de dioxyde d'étain font l'objet d'un grand nombre de recherches et de développements, pour différentes applications telles que le contrôle environnemental, la sécurité domestique, le

contrôle de procédés industriels ainsi que la surveillance de la ligne d'échappement [21] [22] [23].

Le dioxyde d'étain se cristallise en structure quadratique de type rutile. Dans ce modèle, chaque atome d'étain est entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène et chaque oxygène est lié à trois atomes d'étain comme dans la Figure 1.9. Cette structure cristalline de dioxyde d'étain lui confère un caractère d'isolant électrique, mais comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO_2 présente des ruptures de la périodicité du réseau et des défauts anioniques intrinsèques. Ces derniers sont représentés par des lacunes en atomes d'oxygène et confèrent ainsi au dioxyde d'étain un comportement semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV) [24].

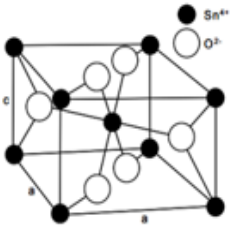

FIGURE 1.9 – mailles élémentaires de la structure SnO2

La nature de la conduction du SnO_2 est de type électronique. L'adsorption de différentes espèces gazeuses sur la surface du matériau engendre la variation de la conductivité du matériau. En présence d'oxygène et pour une température en deçà de 420K, le SnO_2 adsorbe les molécules d'oxygène sous la surface (Eq.1.18) [25] :

$$\frac{1}{2}O_2 + e^- + V_{o*} \longrightarrow O_o* \tag{1.18}$$

Avec :

. e^- Électron du SnO_2

. $V_(o*)$ Lacune d'oxygène simplement ionisée

. O_o^* Atome d'oxygène du réseau du SnO_2

Le SnO_2 adsorbe en surface les gaz réducteurs CO et HC, lorsqu'ils sont présents lesquels s'oxydent par association avec un ion d'oxygène déjà adsorbé [26]. Les électrons libérés produisent une augmentation de la conductivité du matériau (1.19). Il adsorbe aussi le NO_2 et se réduit pour donner lieu à un ion d'oxygène (1.20) ou encore le NO_2^- pour donner lieu à un électron (Eq.1.22). Ceci induit une accumulation de charges négatives en surface.

On note :

. S un site d'adsorption en surface du dioxyde d'étain(SnO_2).

. e^- une charge électronique.

$$CO(gaz) + O^{-}(surface) \longrightarrow CO_2 + e^{-} \tag{1.19}$$

$$NO_2(gaz) + s \longrightarrow NO_2 - S \tag{1.20}$$

$$NO_2(gaz) - s + e^{-} \longrightarrow NO(gaz) + O^{-} - S \tag{1.21}$$

Ou encore :

$$NO_2(gaz) + s + e^{-} \longrightarrow NO_2^{-} - S \tag{1.22}$$

$$NO_2^{-} - S \longrightarrow NO_2(gaz) + s + e^{-} \tag{1.23}$$

1.5.1.3 Capteurs de gaz résistifs haute température à base de nanocomposites ZnO / SiC

Le développement des capteurs de gas résistifs pour application a base des oxydes semi-conducteurs, tels que, ZnO, WO3 et In 2O 3 , à été largement étudier. Cependant, ces capteurs ne peuvent pas être appliqués directement, principalement en raison de la dérive des paramètres du capteur à des températures supérieures à 500 C. Pour améliorer la stabilité à haut température de ces oxydes SC nanostructures des améliorations en été apporter en développement des nanomatériaux composites utilisant du carbure de silicium (SiC) hautement dispersé. Le SiC représente des propriétés physiques et chimiques importante, une large bande interdite (E g = 2,4–3,2 eV), conductivité thermique élevée de 4,9 W / cm · K, faible réactivité à l'oxygène et à la vapeur d'eau, ces paramètres garantissent la stabilité des matériaux composites vis-à-vis de la température, des effets chimiques et mécaniques [[27],[28]]. Les résultats des travaux de Vadim B. Platonov et al, ont montré que l'introduction du SiC a augmenté la sensibilité des nanofibres de ZnO vis-à-vis des gaz réducteurs CO et NH 3 dans la plage de température de 400 à 550 C. Cet effet s'est accompagné de l'augmentation de l'énergie d'activation de la conductivité dans cette plage de température. Traduit par l'augmentation des électrons dans la couche de ZnO, donc l'augmentation de la concentration d'oxygène chimisorbé à sa surface, qui provoque une augmentation de la réponse du capteur des nano-composites de ZnO / SiC par rapport aux nanofibres de ZnO.

Le principal inconvénient des capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs est la sélectivité, ou la complexité d'améliorer ce dernier. Plusieurs méthodes ont été employés pour l'améliorer, soit au moyen de la température de fonctionnement, la deuxième méthode le plus couramment employés consiste à introduire des dopants en faible quantité d'un métal. L'effet du dopage est multiple : permet d'améliorer la sensibilité d'un gas spécifique en parallèle, réduit les sensibilités pour les autres gaz.

Matériau - dopants	**Gaz cibles**	**Références**
ZnO-Sn	EtOH	[29]
ZnO-Pd	NH3	[30]
ZnO-Pt	EtOH	[31]
ZnO-Ti	EtOH	[32]
ZnO-Ni	Acétone	[33]
ZnO-CuO	H2	[34]
ZnO-Cu	H2S	[35]

1.5.2 Capteurs à base d'électrolyte solide

L'électrolyte solide est un diélectrique dont la conductivité est exclusivement de type ionique (pas de conduction électrique). Il peut être réalisé à partir d'une large gamme de matériaux. Le tableau 1.2, résume le classement des électrolytes solides en fonction de la nature de l'ion et de la structure cristallographique. La nature des ions, la structure des matériaux, la stabilité et la robustesse sont des critères importants pour le choix de l'électrolyte. Pour l'industriel, le prix du matériau et la possibilité d'une production en masse sont également des facteurs à prendre en considération.

O_{2-}	Ha^+, Li^+	Na^+	K^+, Cs^+, Rb^+, Tl^+	Ag^+	Cu^+	F^-
YSZ, SSZ	Nafion 117, $CsHSO_4$	$\beta-, \beta"-$ alumine	$\beta-, \beta" - alumine$ substitué	a-AgI, $RbAg_4I_5$	Cu_2Se, KCu_4I_5	PbF_2, CaF_2

Table 1.2 – Classification des électrolytes solides d'après [37]

1.5.2.1 Capteurs NO_x

La première période consacrée à ce travail a été l'étude et l'analyse des capteurs à oxygène et à NO_x intégrés destinés aux automobiles diesel de PSA [38][39]. Pour rappel, la première génération des capteurs NO_x a été annoncée par NGK insulators en février 1996. Cette dernière consiste essentiellement à mesurer la concentration totale de NO et NO_2. Ce capteur est composé de deux chambres à volume restreint (fig.1.10) et comporte deux cellules ampérométriques et une cellule potentiométrique. Dans la première chambre, la cellule ampérométrique polarisée sert à pomper l'oxygène du pot vers l'extérieur (fig.1.10) mais sert aussi à réduire la composante NO_2 en NO. La tension à appliquer est modulée en fonction de la réponse de capteurs potentiométrique situé entre la seconde chambre et l'air de référence. Dans la seconde chambre ne subsiste que la composante NO. Cette dernière se décompose suivant la réaction (1.24) après polarisation électrique de capteurs ampérométrique :

$$NO + 2e^- \longrightarrow N + O^{2-} \tag{1.24}$$

Le courant ionique O^{2-} ainsi mesuré permet alors de quantifier le taux de NO.

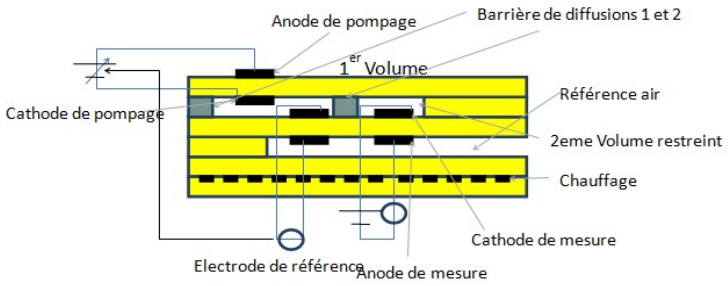

FIGURE 1.10 – Schéma de principe de capteurs NO_x (Exemple de capteurs développé par NGK) [40].

Le capteur potentiométrique est constitué de deux électrodes en platine séparées par un électrolyte. Une des électrodes est en contact avec le gaz de référence (air ambiant). Son potentiel est fixe et sert de référence. L'autre électrode est en contact avec les espèces gazeuses à analyser (figure 1.11). L'électrolyte est monté en température afin d'augmenter sa conductivité ionique.

Le contact de l'électrolyte solide avec un gaz réducteur ou oxydant fait évoluer la concentration des ions et des électrons du côté de l'électrolyte par rapport au côté de référence, ce qui génère un potentiel électrique connu sous le nom de tension de Nernst (1.25). La mesure de cette force électromotrice permet de déterminer la pression d'oxygène du côté du gaz à analyser. C'est le principe de fonctionnement des sondes lambda.

$$F_{em} = \frac{RT}{4F} Ln(\frac{P(O_2)_{mesure}}{P(O_2^-)_{reference}}) \tag{1.25}$$

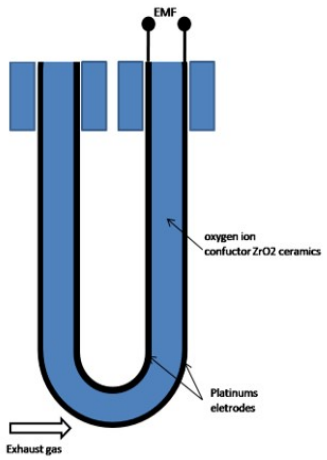

FIGURE 1.11 – Schéma d'un capteur potentiométrique [40].

Le capteur ampérométrique fonctionne sur le même principe que le capteur potentiométrique sauf qu'il présente une dépendance linéaire entre le signal électrique et la concentration du gaz cible et il ne nécessite pas une électrode de référence, ce qui simplifie considérablement

la construction de capteurs.
Sous polarisation électrique, l'oxygène gazeux s'y réduit en ions O_2^-, lesquels vont se déplacer vers l'anode et s'y réoxyder. Cela génère un courant ionique proportionnel à la variation de pression partielle d'oxygène. La limite de courant est liée à des paramètres géométriques de la barrière de diffusion et de la concentration en oxygène, tel que définie par la première loi de diffusion de Fick(Eq.1.26), l'équation des gaz parfaits et la loi de Faraday (pour les petites valeurs de fraction molaire en oxygène) :

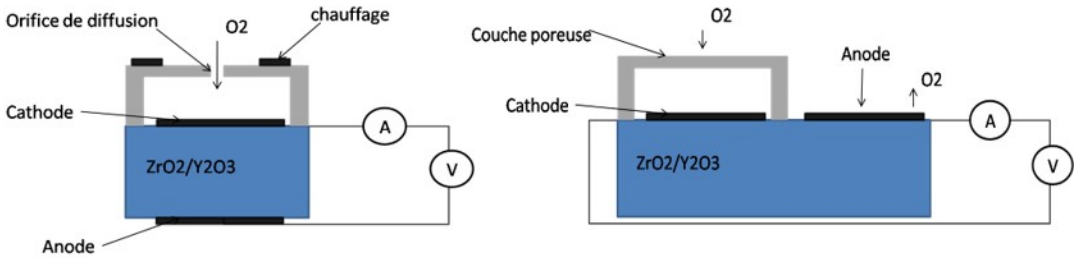

FIGURE 1.12 – Structure d'un capteur d'oxygène ampérométrique avec un orifice de diffusion [40].

$$I_{lim} = \frac{-nFD_{o2}AC_{o2}}{RTL} \tag{1.26}$$

Le capteur à base de zircone (ZrO_2) nécessite une température de fonctionnement minimale d'environ 300-350°C. La seule source de chaleur pour la première génération des capteurs O_2 et NO_2, était le gaz de la ligne d'échappement. Par conséquent, le temps de fonctionnement optimum des capteurs est de quelques minutes après le démarrage du véhicule et l'efficacité du post-traitement était faible sur des trajets courts. Il a été procédé pour pallier à cet inconvénient au début des années 1980, d'intégrer une résistance chauffante en platine au dos du support en alumine, et de relier les pistes en platine aux plots de soudure à l'autre extrémité du support.

En raison des propriétés particulières de la zircone, la résistance de chauffage était isolée des deux côtés avec une couche de film épais en alumine, pour ne pas influencer la conductivité de ZrO_2 par un quelconque effet électrique. L'épaisseur de la couche d'alumine a été fixée à 15.24 um de par et d'autre du fil métallique.

1.5.2.2 Sonde lambda proportionnelle

Plusieurs autres technologies de sondes ont été étudiées afin d'approfondir nos connaissances sur les capteurs de gaz industriels. La sonde lambda proportionnelle Fig.1.13 est une sonde lambda linéaire. Elle a été développée pour maîtriser au mieux le dosage stœchiométrique et respecter les proportions optimales de mélange avec une précision accrue surtout pour les moteurs les plus récents qui sont conçus pour moins consommer. Ces sondes peuvent produire un signal proportionnel au ratio air/carburant plus rapide et plus précis que les autres générations de sondes. Ce capteur se compose de deux cellules, une cellule de mesure permet d'évaluer la concentration en oxygène dans la chambre de détection, le signal mesuré par cette cellule exploite, via une cellule de pompage, et identifie précisément la concentration d'oxygène présent.

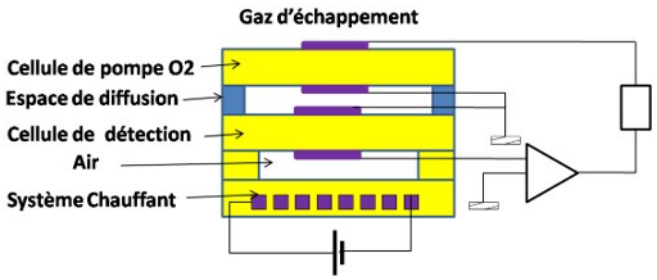

FIGURE 1.13 – Descriptif de la sonde lambda proportionnelle [41].

1.5.3 Capteurs à base de GaN

Depuis le début des années 90, les technologies à base de nitrure de gallium GaN ont connu un intérêt d'importance croissant. Le développement des composants à base de GaN, permet d'offrir une nouvelle génération d'amplificateur de puissance en hyperfréquence (HF), d'amplificateurs à faible bruit (LNA), des mélangeurs, oscillateurs contrôlés en tension (VCO), des dispositifs de commutation à super-réseau à grande vitesse, des diodes émettrices de lumière, des détecteurs photoélectriques, divers capteurs, etc. Ceci est due aux propriétés remarquables de ce matériau à large bande interdite de 3.4 eV, à champ de claquage élevé, grande vitesse de saturation et grande conductivité thermique. Les nitrures du groupe III peuvent également former des alliages binaire, ternaires (AlGaN, InAlN, InGaN) et quaternaires (InAlGaN). Il aboutit à une hétérostructure et peut former un gaz 2DEG.

Le tableau 1.3 présente les principaux paramètres physiques des semi-conducteurs les plus utilisés dans les composants de puissance [42] [43].

Propriétés	GaN	AlN	InN	SiC	Si
Bande interdite EG(eV)	3.4	6.2	0.7	3.2	1.1
Champ de claquage (MV/cm)	3.3	8.4	1.2	3.5	0.3
Vitesse de saturation ($10^7 cm/s$)	2.5	2.1	1.8	2	1
Mobilité ($cm^2/V.s$)	990	135	3.6	650	1500
Permittivité relative(r)	9.5	9.14	15.3	10	11.8
Conductivité thermique K (W/cm.K)	1.5	2	0.45	4.2	1.5

TABLE 1.3 – Propriétés des différents matériaux utilisés dans les semi-conducteurs pour l'électronique de puissance

Les caractéristiques de GaN ouvrent plusieurs possibilités pour l'intervention de bandes interdites dans la gamme spectrale allant du proche infrarouge à l'ultraviolet profond (UV). Ils donnent naissance à des émetteurs de lumière UV [44] [45], bleue et verte, à des détecteurs UV et des diodes laser [46] [47]. L'apparition des transistors à haute mobilité électro- nique (HEMT) pour les applications haute puissance et haute fréquence basées sur les hétéro- structures AlGaN / GaN ont fait l'objet des études approfondies depuis le début des années 90 et sont sur le point d'être commercialisés [48]. Au cours des dix dernières années, ces mêmes structures ont démontré leur aptitude à fonctionner en tant que capteurs de gaz de combustion, capteurs de contrainte et également détecteurs chimiques [49], [50], [51], [52], [53]. En raison de la large bande interdite d'AlGaN / GaN et de leurs forces de liaison élevées, ce système présente une

très bonne stabilité chimique, tels que prouvé par la résistance aux procédés de gravure humide [46], [47] et leur biocompatibilité [54], [55].

Dans la suite de cette partie nous donnons une brève présentation aux propriétés principales des semi-conducteurs à base de nitrure de galium et à la formation d'un gaz électronique à deux dimensions (2DEG) dans une hétérostructure AlGaN / GaN.

1.5.3.1 Structure cristalline de GaN

Le nitrure de gallium cristallise suivant deux types de structure : la structure cubique blende de zinc et la structure hexagonale wurtzite (Figure 1.14). La structure hexagonale wurtzite est la plus répondue pour la croissance de GaN et la plus couramment employée pour la fabrication des transistors HEMT. Elle est thermodynamiquement la plus stable. La structure wurtzite a une maille hexagonale de paramètres a= 0.3188 nm et c= 0.5185 nm. Elle est constituée de deux réseaux hexagonaux compacts, l'un contenant les atomes de (Ga) et l'autre les atomes d'azote (N) décalés suivant l'axe c de 5/8 de la maille élémentaire.

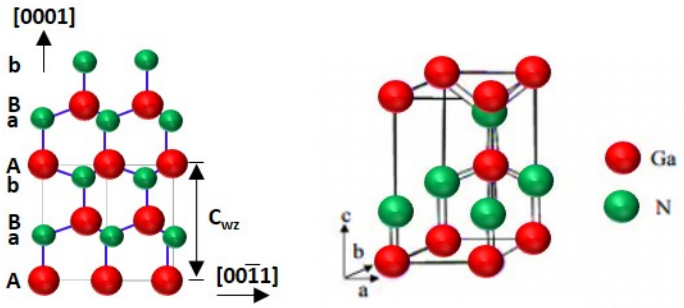

FIGURE 1.14 – Structures cristallines du nitrure de gallium wurtzite [56].

1.5.3.2 Polarisation spontanée

La symétrie de la structure cristalline d'un matériau a des conséquences importantes sur ses propriétés de polarisation. Le GaN de type würtzite a une polarisation macroscopique non nulle. Cette polarisation est appelée polarisation spontanée. Elle résulte de la non-superposition des barycentres de charges positives et négatives. En effet, l'électronégativité de l'azote (3.04) est plus grande que celle du gallium (1.81). La répartition du nuage électronique d'une liaison Ga-N est donc dirigée vers l'atome d'azote.

Chaque liaison Ga-N a donc un moment dipolaire. La Figure 1.15, illustre la contribution des différents moments dipolaires autour d'un atome de gallium. Leur somme est non nulle à cause de la non idéalité de la structure wurtzite GaN (c/a<3/8). Elle prend l'appellation de polarisation spontanée, car ce phénomène existe dans le cristal à l'équilibre en absence de toute contrainte externe.

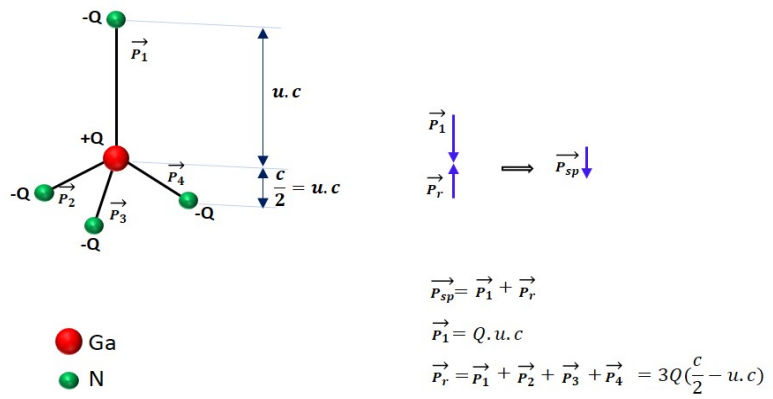

FIGURE 1.15 – la génération de la polarisation spontanée dans le GaN.

L'atome de Gallium associé aux quatre atomes d'azote voisin forme des dipôles Eq.1.27) tel que :

$$\sum_{n=1}^{4} \vec{P_i} = \vec{P_{sp}} \tag{1.27}$$

Dans le GaN wurtzite, la séquence des couches d'atomes Ga et N est inversée dans les directions [0001] et [000-1]. Par convention, la direction [0001] est choisie comme étant la direction de la liaison N⇒Ga, le long de l'axe (c). Les couches de GaN avec une terminaison Ga ont un champ de polarisation spontanée qui pointe de la surface vers le substrat (Figure 1.16.a), alors que les couches avec une terminaison N ont un champ de polarisation spontanée inverse (Figure 1.16.b). La valeur de la polarisation spontanée du GaN en polarisation gallium est estimée à $-0,029C/m^2$ [57].

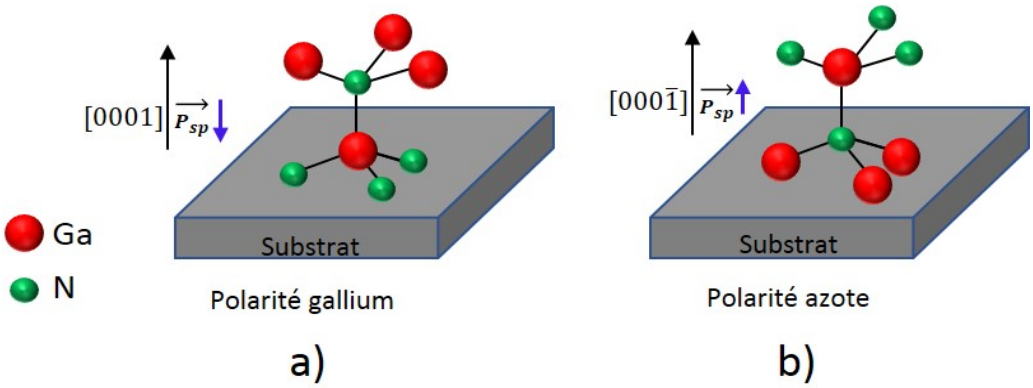

FIGURE 1.16 – Polarités gallium et azote dans GaN hexagonal

En volume du matériau, les charges liées se compensent. Par contre, à la surface, la séparation des charges du dernier plan de dipôle ne se compense pas. Celui-ci permet de faire apparaître des plans de charges de signe opposé d'un côté et de l'autre du cristal (Figure 1.17).

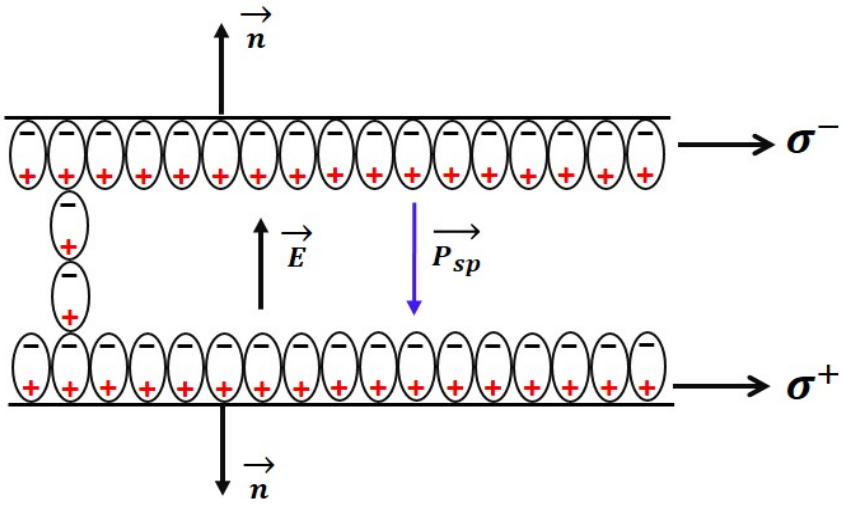

FIGURE 1.17 – Génération d'un champ électrique interne E et de la charge surfacique par la polarisation spontanée dans un cristal GaN würtzite à polarité gallium.

La polarisation Pr induit à la surface du cristal une densité surfacique de charge donnée par :

$$\sigma = \vec{P}.\vec{n} \tag{1.28}$$

Où $\vec{n}$ est le vecteur unitaire normal à la surface et est orienté vers l'extérieur.

1.5.3.3 La polarisation piézoélectrique

Le désaccord de maille entre la couche épitaxiée et son substrat (en général : saphir, SiC ou Si) impose une contrainte (extension ou compression) dans le plan de base des couches GaN. On parle d'une polarisation "piézoélectrique" (P_{pz}). Elle peut renforcer ou compenser la polarisation spontanée. En contrainte de compression, le sens de la polarisation piézoélectrique est opposé à celui de la polarisation spontanée. Dans le cas d'une contrainte en tension, les polarisations piézoélectrique et spontanée sont dans le même sens.

La polarisation piézoélectrique P_{pz} dépend linéairement de la déformation du paramètre de maille a et s'exprime par la relation suivante :

$$P_{pzGaN} = 2\frac{a - a_0}{a_0}(e_{31} - e_{33}(\frac{C_{13}}{C_{33}})) \tag{1.29}$$

Où a_0 et a sont les paramètres de maille du matériau relaxé et en contrainte respectivement ; e_{31}, e_{33} sont les constantes piézoélectriques ; C_{13}, C_{33} sont les constantes élastiques. Les valeurs de ces constantes rapportées dans la littérature sont :

$$e_{31} = -0,49C/m^2 \; e_{33} = 0,73C/m^2 \; C_{13} = 103GP_a \; C_{33} = 405GP_a \tag{1.30}$$

En conclusion, la polarisation totale dans le GaN de type würtzite est la somme de deux composantes parallèles à l'axe c : la polarisation spontanée et la polarisation piézoélectrique. L'avantage de ces polarisations est la possibilité d'engendrer un gaz bidimensionnel d'électrons

(2DEG) de très forte densité et à mobilité élevée à l'interface d'une hétérostructure AlGaN/GaN dont on parlera plus en détail dans la partie (1.5.3.4).

1.5.3.4 Hétérostructure AlGaN/GaN

Dans le présent travail, les capteurs ont une hétérostructure développée dans la direction de l'axe c sur un substrat silicium (111). Une hétérostructure est une combinaison d'au moins deux semi-conducteurs ayant des bandes interdites différentes. La structure épitaxiale utilisée dans ce travail, contient une couche tampon de 3μm d'épaisseur, une couche canal à GaN non dopé de 150 nm d'épaisseur et une couche barrière $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$ de 4,5 nm. La structure épitaxiale a ensuite été protégée d'une couche de SiN d'une épaisseur de 50 nm.

Les diagrammes de bande d'énergie d'AlGaN et de GaN avant la formation d'une hétérojonction sont présenté à la figure 1.18 (a). Après la mise en contact des deux semi-conducteurs, des discontinuités dans la bande de conduction ΔE_c apparaissent ainsi que dans la bande de valence ΔE_v.

La discontinuité dans la bande de conduction crée un puits quantique "triangulaire" côté Ga_N et contient le gas 2DEG (figure 1.18 (b)). Contrairement aux semiconducteurs III-V classiques où une couche donneuse nécessaire pour alimenter le 2DEG, la situation dans le GaN / AlGaN est différente ; un canal est créé par la présence des champs de polarisation, ce qui peut produire un 2DEG à très haute concentration en électrons même sans dopage.

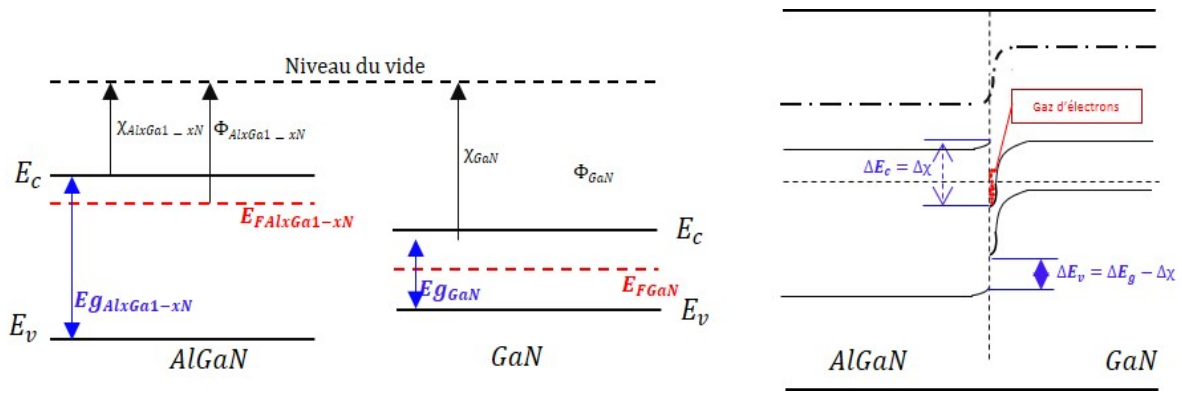

FIGURE 1.18 – Diagramme de bande d'énergie pour un semi-conducteur à large bande interdite (I) et à bande étroite (II).[58]

Comme il a été mentionné précédemment, d'une manière générale, le désaccord en paramètre de maille, entre l'AlGaN et le GaN engendre des contraintes internes en tension. Ces contraintes induisent une polarisation piézoélectrique dans la barrière d'AlGaN, qui s'ajoute à la polarisation spontanée déjà existante à l'état relaxé. Les vecteurs de polarisation dans les deux couches et les charges surfaciques sont présentés dans la Figure 1.19. La charge de polarisation provient donc de deux sources : l'effet piézoélectrique d'AlGaN contraint et la différence de polarisation spontanée entre AlGaN et GaN.

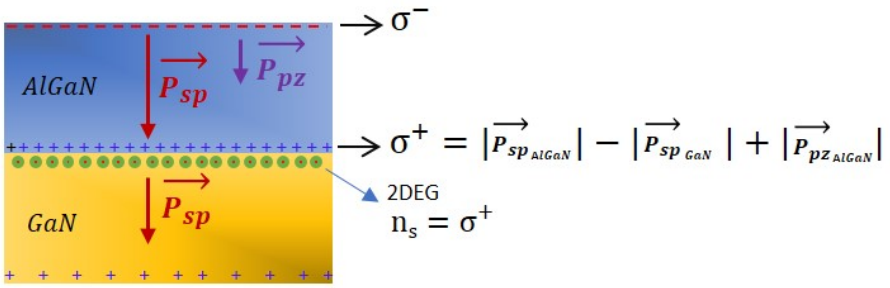

FIGURE 1.19 – Relation empirique entre la densité d'électrons du gaz 2D à l'interface AlGaN/GaN et la différence des champs de polarisation entre la couche barrière AlGaN et le canal de GaN.

La polarisation globale à l'interface est équivalente à la somme algébrique des composantes piézoélectrique et spontanée. La valeur de la polarisation à l'interface AlGaN/GaN est donc donnée par la formule suivante :

$$\Delta P = P_{pzAlGaN} + P_{spAlGaN} - P_{spGaN} \tag{1.31}$$

À l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi des deux semiconducteurs s'alignent. La couche AlGaN est appelée couche "barrière" et la couche GaN où se trouvent les électrons à l'interface est appelée couche "canal". Notons qu'il n'y a aucun dopage intentionnel de la barrière AlGaN. Les électrons 2DEG confinés à l'interface possède une forte concentration en porteurs ns limitée à environ $2.10^{13} cm^{-2}$ à cause de la relaxation des contraintes de la couche supérieure. On peut atteindre dans le canal 2DEG une très forte densité électronique ainsi qu'une mobilité de dérive jusqu'à $2200 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à $300K$.

La concentration n_s peut être calculée à l'aide de l'équation (1.32) et dépend de l'état de la couche barrière (contrainte, taux d'aluminium, dopage...) et de son épaisseur.

$$n_s(x) = \frac{+\sigma(x)}{e} - (\frac{\varepsilon_0 \varepsilon(x)}{de^2})[e\phi_b(x) + E_F(x) - \Delta E_c(x)] \tag{1.32}$$

où, d est la largeur de la barrière $Al_xGa_{1x}N$, $e\phi_b$ est la barrière schottky du contact de grille, E_F est le niveau de Fermi par rapport à l'énergie de bord de bande de conduction GaN, et ΔE_c est la discontinuité en bande de conduction à l'interface $AlGaN/GaN$.

1.5.3.5 Transistor à haute mobilité électronique en tant que capteurs de gaz

Le principe de fonctionnement des transistors HEMTs repose sur la présence du gaz bi-dimensionnel 2DEG à l'interface de l'hétérostructure AlGaN/GaN. Un HEMT AlGaN/GaN contient 3 contacts : un contact Schottky (appelé grille, noté G) disposée entre deux contacts ohmiques (appelés source (noté S) et drain (noté D)). Par convention, la source est reliée à la masse (V_S= 0V). Les tensions appliquées à la grille et le drain sont respectivement notés Vgs et Vds (Figure 1.20).

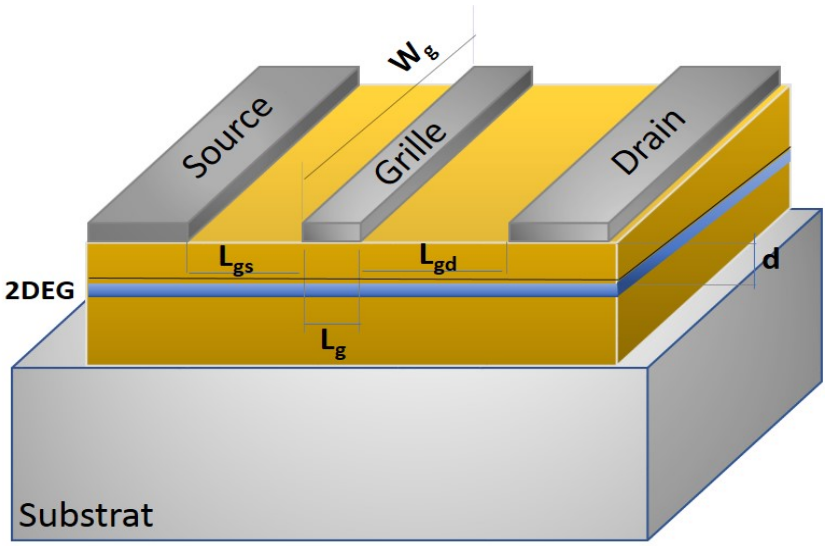

FIGURE 1.20 – Vue en coupe du HEMT sur substrat

En appliquant une tension positive au drain, un courant électronique entre le drain (D) et la source (S) circule dans le canal conducteur bidimensionnel créé par les électrons (2DEG). La conductivité de ce canal bidimensionnel est donnée par Eq.1.33. Le courant entre le drain et la source est contrôlé par l'action électrostatique d'une électrode de commande : la grille. À travers la grille, on peut contrôler la densité des porteurs présents dans le gaz bidimensionnel.

$$\sigma = qn_s\mu_n \tag{1.33}$$

où q est la charge en électrons, n_s est la concentration en porteurs d'électrons libres et μ_n est la mobilité des électrons.

Ce n'est que récemment, depuis le début des années 2000, que les nitrures III-N ont été ciblés pour des applications de détection des gaz. En utilisant, l'évolution et la progression de la technologie des transistors à haute mobilité électronique à base de HEMT GaN, appliquée à la haute puissance et à la haute fréquence, il est possible d'envisager la réalisation de capteurs de gaz [59]. Le comportement des capteurs de gaz à base de HEMTs AlGaN/GaN dépend de type d'interaction entre le type de gaz (oxydant ou réducteur) et du catalyseur utilisé (le platine est le matériau le plus utilisé). Dans la sous-partie suivante, les capteurs de gaz à base HEMTs AlGaN / GaN sont spécifiquement examinés au sein de deux grands groupes, sur la base de type de gaz présent : réducteur ou oxydant.

Le dihydrogène est un gaz très réducteur à partir de 300 °C, les molécules de dihydrogène s'adsorbent de manière dissociative [60] sur la surface de platine, c'est-à-dire que les molécules se dissocient quand elles touchent la surface et se lient sous forme d'atomes simples. Ces atomes d'hydrogène sont fortement électropositifs [60] et leurs électrons sont partiellement transférés dans le platine. Comme le montre la figure 1.21, les électrons supplémentaires occupent les anciens états électroniques vides et par conséquence le niveau de Fermi du métal de platine est augmenté de $\Delta\Phi$. La dépendance du changement potentiel par rapport à la couverture a été

quantifiée comme suit :

$$\Delta\phi = -0.23 * (\frac{H_{ads}}{H_{max}})^{1.33} \tag{1.34}$$

avec :
- H_{ads} est la couverture en monocouches.
- H_{max} est la couverture de saturation.

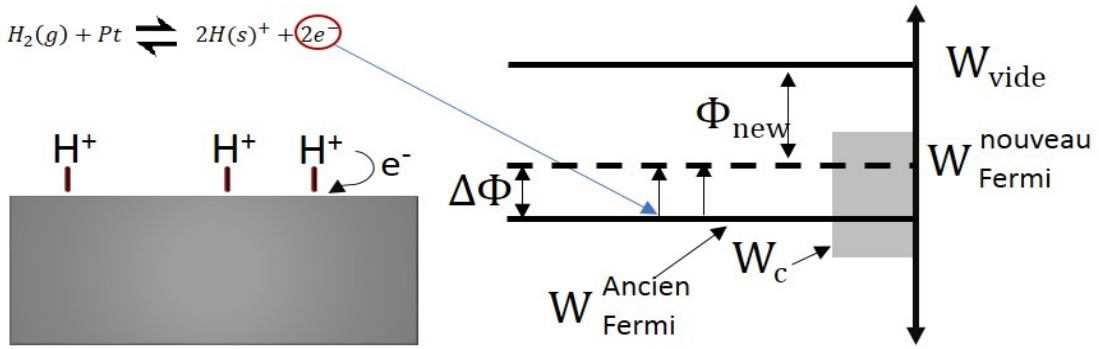

FIGURE 1.21 – Adsorption de hydrogène sur la surface de platine [66]

L'adsorption des molécules gazeuses sur la couche fonctionnelle, comme le montre la figure 1.21, entraîne des modifications du travail de sortie, d'où une augmentation de nombre de porteurs mobiles dans le 2DEG de la structure HEMT. Par conséquence le courant de sortie du transistor augmente dépendamment de la concentration de dihydrogène adsorbé. Ce constat a été confirmé par plusieurs études et les résultats issus de la littérature sont résumés sur le tableau 1.4. Il a été démontré que la sensibilité des capteurs est sensiblement liée à la température d'adsorption d'hydrogène . Ceci revient à l'effet de la température sur l'interaction des gaz avec le platine et sur le temps de réponse des capteurs HEMTs AlGaN/GaN. Le phénomène a été aussi affirmé par une étude effectuée dans le cadre de ce projet et détaillée au chapitre 4.

Akifumi Watanabeet Tsugunori Okumura [62] ont étudié le comportement des capteurs à base de transistors à haute mobilité d'électrons Pd/AlGaN/GaN sous hydrogène, méthane et propane à des différentes concentrations (diluées à l'azote). Il a été prouvé que les réactions réalisées sont de type réducteur. Les résultats obtenus, démontrent une sensibilité maximale à des températures élevées qui diffère d'un gaz à un autre ; soient respectivement 230°C, 310°C et 350°C pour l'hydrogène, le propane et le méthane. Akifumi Watanabe et son groupe de recherche ont constaté que la technique de détection de balayage de température est très utile pour la détection sélective de gaz par les capteurs de gaz à base de Pd / AlGaN / GaN HEMT.

Gaz	Température (°C)	Type de grille sur AlGaN/GaN	Réference
H_2	200–350	Pt	[61]
H2, C_3H_8, CH_4	100-350	Pd	[62]
H_2, H_2S	250	Pt	[63]
H_2S	150-250	Pt	[64]
H_2	100-150	Pt/IrO2	[65]

TABLE 1.4 – Récapitulatif issu de la littérature des gaz réducteur détecté par les capteurs à base de HEMTs AlGaN/GaN sous différents température

Dans le cas d'un gaz oxydant, le comportement est différent. Comme l'hydrogène, l'oxygène est lié au platine sous forme d'atomes isolés. Contrairement à l'hydrogène, la couverture en oxygène est fortement électronégative et par conséquent des électrons sont partiellement transférés aux atomes d'oxygène adsorbés figure 1.22. En conséquence, le niveau de Fermi du platine diminue et le travail de sortie augmente. La dépendance du changement potentiel par rapport à la couverture a été quantifiée comme suit :

$$\Delta\phi = 0.4 * (\frac{O_{ads}}{O_{max}}) \tag{1.35}$$

avec :
- O_{ads} est la couverture en monocouches.
- O_{max} est la couverture de saturation.

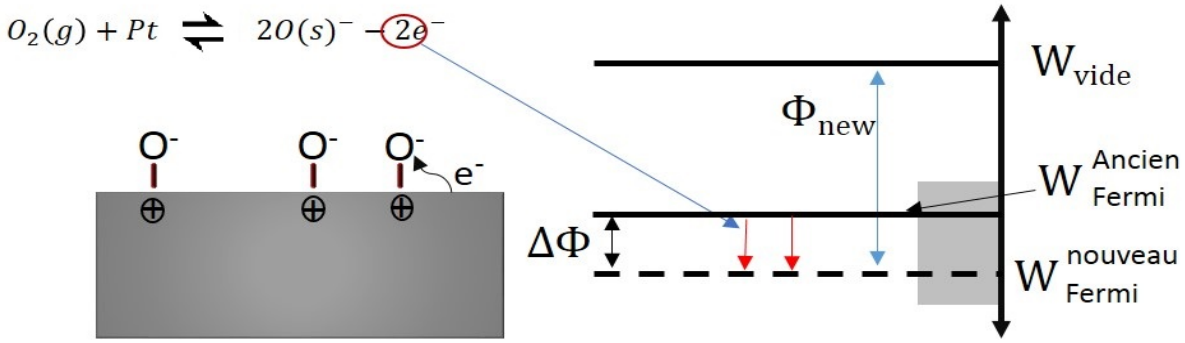

FIGURE 1.22 – Adsorption de l'oxygène sur la surface de platine [66]

En effet, à cause de la combustion du carburant avec l'air, des quantités importantes de CO, NO_2, NH_3 et NO sont présentes dans la ligne d'échappement. L'oxygène est aussi présent avec des quantités plus ou moins importantes selon la richesse du mélange (air/carburant). Afin de connaître et de comprendre les mécanismes d'interaction entre NO_2, NO, et NH_3 et les capteurs de gaz à base de Pt-HEMTs AlGaN/GaN. Des études de l'état de l'art ont été effectuées et les résultats sont résumés sur le tableau 1.5 . Ils prouvent un comportement oxydant de l'interaction de gaz NH_3, NO, et NO_2 avec la surface de capteur à des températures entre 20°C et 300°C ; La présence de ces gaz diminue les porteurs mobiles dans le 2DEG de la structure HEMTs AlGaN/GaN et entraîne une diminution du courant de sortie du transistor.

Gaz	Température (°C)	Type de grille sur AlGaN/GaN	Réference
NH_3	30-275	Pt	[67]
NO_2	30–300	Pt	[68]
NO_2	25	Pt	[69]
CO	25	Pt	[70]

TABLE 1.5 – Récapitulatif issu de la littérature des gaz oxydants détectés par les capteurs à base de HEMTs AlGaN/GaN sous différentes température

Pour conclure, lorsqu'un gaz réducteur/oxydant interagit avec la surface de la grille métallique, il est adsorbé à la surface et donne/accepte des électrons en surface. Ces électrons échangés provoquent un changement de l'état électronique de la surface et changent ainsi la

fonction de travail qui modifie la concentration du 2DEG qui à son tour affecte la conduction électrique. La concentration des électrons ns s'en trouve affectée comme tel :

$$n_s + \Delta n_s = \frac{\sigma}{q} - (\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d_{AlGaN} e^2})[e\phi_b - \Delta e\phi_{b0} + E_F - \Delta E_c] \tag{1.36}$$

Où, σ est la densité de charge superficielle induite par les champs de polarisations, $e\phi_b$ et $\Delta e\phi_{b0}$ sont respectivement la hauteur de barrière Schottky entre le métal / AlGaN et sa variation, E_F est l'énergie de Fermi à l'interface par rapport au bord de la bande de conduction GaN, ΔE_c correspond à la discontinuité de la bande de conduction à l'interface AlGaN / GaN, d_{AlGaN} est l'épaisseur de la couche d'AlGaN, et ε_{AlGaN} est la permittivité d'AlGaN. Le courant de drain peut être obtenu comme :

$$I_s + \Delta I_{ds} = q(n_s + \Delta n_s)vW \tag{1.37}$$

Avec v représente la vitesse de dérive due au potentiel drain-source, W est développement.

1.6 Comparaison des performances des différents types de capteurs de gaz

La mesure de la concentration de gaz dans une ligne d'échappement se fait à l'aide de capteurs à base d' électrolytes solides ou résistifs. Ces capteurs ont pu répondre aux normes les plus strictes et ont donné de bonnes performances même dans des conditions sévères ; milieu corrosif, température élevée. . . etc. Cependant, plusieurs points sont encore mal maitrisés et sont à l'origine du retard de ces technologies de capteurs tels que la stabilité, la sélectivité, la sensibilité etc...

Ces quelques lignes ont pour objet de discuter quelques limites liées à chaque type de capteurs mentionnés précédemment.

La température est le point le plus critique pour ces capteurs à sonde lambda à base de dioxyde de titane ou de dioxyde d'étain. Afin d'assurer un bon fonctionnement de ces capteurs, la température ne doit pas dépasser $550°C$. Dans le cas échéant, la sensibilité se dégrade drastiquement.
Dans le cas des capteurs ampérométriques utilisés, l'ion mobile oxygène qui correspond au courant ionique mesuré, peut provenir de différentes sources comme O_2 ou NO_2 et ne permet pas par conséquent de quantifier la contribution d'une espèce vis à vis de l'autre.
Les capteurs potentiométriques se limitent aussi en terme de précision de la mesure. Ce type de capteurs ne permet pas de donner une valeur précise sur la quantité d'oxygène dans l'échappement. Il indique seulement si le mélange est riche ou maigre en teneur d'oxygène. En effet, vu que la relation entre la tension mesurée et la concentration en oxygène est logarithmique, si la tension de la sonde est comprise entre 0.1V et 0.2V, la teneur résiduelle en oxygène des gaz d'échappement est de 3% et le mélange est dit maigre. Dans le second cas, si la tension mesurée est comprise entre 0.8 V et 0,9 V, la teneur résiduelle en oxygène des gaz d'échappement est inférieure à 3% et le mélange est dit riche.

Les capteurs de NO_x, est celui le plus commercialisé de nos jours. Il est performant, et stable. Pourtant, ces capteurs a aussi des limites quant aux mesures du rapport NO_2NO, à la détermination du taux de NO_x, à la complexité et au coût lié à sa fabrication.
Jusqu'à présent, il n'existe pas de capteurs qui répondent à tous les critères comme : la miniaturisation, la sélectivité, la sensibilité et le coût.

Les principales caractéristiques de ces capteurs sont résumées dans le tableau 1.6 [71]

Principales Caractéristiques	**Familles de capteurs de gaz**				
	Semi Conducteur	Piézoélect. (SAW, BAW,QMB)	Électro Chimique	Conducteur Thermique	Absorption Infrarouge
Sensibilité	+++	+++	+	–	++
Sélectivité	-	-	+	–	++
Stabilité	-	-	+	-	+
Temps de réponse	++	+	-	+	-
Coût	++	-	+	+	-
Précision	+++	++	++	+	++
Intégrabilité	++	+	-	+	–

Table 1.6 – Résumé des principales caractéristiques des capteurs

- - Performance très faible ; - faible ; + bonne ; ++ très bonne

Le tableau 1.6 met en évidence le fait qu'il n'existe pas de technologie « révolutionnaire » qui possède toutes les caractéristiques nécessaires à un capteur idéal. La sélectivité et la stabilité constituent des verrous pour la plupart des technologies existantes.

Les capteurs de gaz à base de nitrure de gallium (GaN) présentent beaucoup d'avantages par rapport aux autres types de capteurs (prix réduit, portabilité, meilleur sensibilité, temps de réponse, résistivité à la corrosion chimique. . .). Grâce à ces multiples avantages, les capteurs à base de GaN font l'objet d'une attention particulière aussi bien en recherche qu'au niveau industriel. Cependant, certains points bloquants tels que la sélectivité, empêchent encore d'atteindre les performances souhaitées.

L'objectif principale de mon projet de recherche correspond à définir de nouveaux procédés technologiques permettant aux capteurs de répondre à trois critères fondamentaux que sont la sensibilité, la stabilité et la sélectivité (« règle des 3S ») :

La **Sensibilité** des capteurs aux gaz O_2, H_2, NO, NO_2 et NH_3 doit être améliorée sur une plage de concentration de 10 à 2000 ppm, de détecter l'ammoniac dans une plage de concentration plus faible que 3 ppm.

La **Stabilité** est un critère essentiel pour la fiabilité nécessaire à l'industrialisation de ces capteurs. Ce dernier est très sensible aux conditions d'exploitation du capteur et en particulier aux hautes températures (<1000°C). Une attention particulière sera portée sur les dérives des capteurs aux conditions extrêmes.

La **Sélectivité** est la capacité d'un capteur à détecter un gaz cible dans un mélange gazeux indépendamment de la présence et de la concentration des autres gaz. Par conséquent, le capteur doit permettre de minimiser l'effet des éléments CO, HC, CO_2 et H_2O.

En effet, les contraintes liées aux capteurs de gaz dans une ligne d'échappement d'un véhicule automobile, impose d'autres critères plus spécifiques que sont :

La **Robustesse** du couple capteur/packaging est la capacité à résister aux contraintes thermomécaniques suite aux conditions extrêmes d'une ligne d'échappement.

La **Miniaturisation** des capteurs permet non seulement de réduire les coûts de fabrication par leur intégration monolithique mais aussi de réduire la consommation électrique du dispositif.

Le **temps de réponse** des capteurs, lequel est défini comme étant le temps requis pour atteindre 90% de la réponse en régime stationnaire après mise en contact avec le gaz cible. Ce dernier doit être le plus faible possible.

Le **temps de récupération**, correspond au temps requis pour régénérer la zone active du capteur et revenir à sa valeur d'origine après évacuation du gaz cible.

La **durée de vie** moyenne des capteurs est imposée par l'exploitant et est équivalent au temps nécessaire à un véhicule roulant jusqu'à 160 000 km.

La **facilité de fabrication** technologique est un critère permettant de réduire les coûts avec des moyens technologiques disponibles de manière standard.

1.7 Conclusions

Les gaz NO_2, NH_3, NO, HC, et CO sont les principaux polluants associés aux moteurs à combustion interne et conduisant au développement des effets négatifs sur l'environnement et la santé des êtres vivants. Des règlements internationaux ont déjà fixé une limite d'exposition toxique modifiable tous les 3ans. En conséquence, les constructeurs automobiles ont intégré des systèmes catalytiques pour dépolluer la ligne d'échappement automobile. À titre d'exemple, on peut citer le pot catalytique « trois voies » pour les véhicules essence ou le catalyseur « deux voies » pour les véhicules diesel, mais le bon fonctionnement de ses systèmes nécessite des capteurs de gaz, la sonde à oxygène (sonde Lambda) a été la première technologie utilisée à cet effet. L'apparition des autres systèmes de dépollution tel que SCR a nécessité le développement d'autres types de dispositifs capables de détecter les faibles concentrations de NO_2, NO, et NH_3. Cependant, les véhicules à moteur à combustion interne continuent d'émettre une certaine quantité importante de gaz polluants. Le développement de nouvelles technologies est donc nécessaire pour répondre aux futures normes. Cela passe par le développement de nouveaux capteurs plus performants dont le but est de permettre au système de dépollution d'être plus efficace surtout pour les faibles concentrations de gaz à détecter. Il est proposé dans ce travail de thèse la conception, la fabrication et le test des capteurs en ligne d'échappement automobile à base de transistors HEMTs AlGaN/GaN en raison de leurs propriétés uniques leurs extrêmement

sensibles à la charge de surface et à la variation des conditions environnementales.

Chapitre 2

Technologie de micro-fabrication de capteurs à base de GaN

Dans le chapitre I, nous avons mis en évidence le besoin croissant pour des systèmes de détection de gaz et les critères à respecter pour le contrôle des gaz d'échappement. Nous avons présenté aussi une nouvelle technologie de capteurs de gaz à base de transistor HEMTs AlGaN/GaN ; cette nouvelle approche apparait particulièrement adéquate aux critères de sensibilité, de miniaturisation, de stabilité en milieu sévère (haute température et toxique) et bien d'autres encore.

Pour répondre au cahier de charge du partenaire industriel PSA, nous avons réalisé plusieurs études et développement en commençant par la fabrication de transistors à grille pleine avec différentes topologies et géométries variables, afin de pouvoir choisir à terme la plus performante à haute température (600°C). La seconde phase consiste à améliorer la sensibilité des capteurs en augmentent la surface d'interaction entre l'électrode sensible de platine et le gaz cible au moyen de la porosification de cette électrode à l'aide de nanotubes de carbone. Puis, nous avons conçu un réseau de capteurs à partir des performances des capteurs à grille pleine et à grille poreuse.

Dans ce chapitre, les diverses procédures développées pour fabriquer les capteurs de gaz à base de HEMTs AlGaN/GaN, à grille pleine, à grille poreuse ainsi que des réseaux de capteurs sont décrites en détail. L'ensemble de ces capteurs ont été fabriqués à base de structures épitaxiales illustrées Figure 2.1. Cette dernière est fabriquée par dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD) sur substrat saphir ou silicium (111) : La structure est composée d'une couche tampon de GaN de $3\mu m$ d'épaisseur, une couche canal de GaN non intentionnellement dopée de 150 nm d'épaisseur, une couche barrière $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$ de 4nm d'épaisseur, laquelle est capée par une couche de Si_3N_4 in-situ d'une épaisseur de 50 nm.

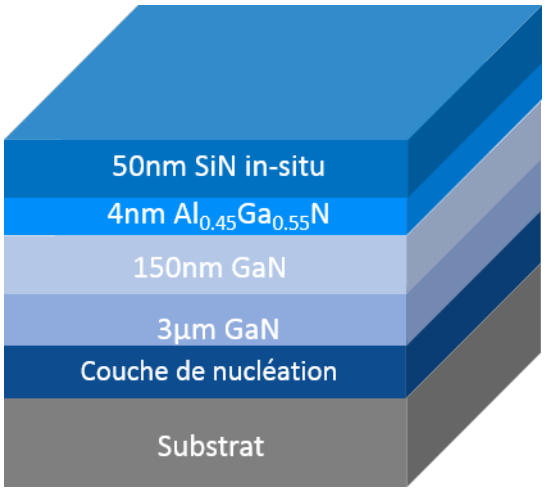

FIGURE 2.1 – Structure épitaxiale utilisée pour la fabrication des capteurs de gaz à base des transistors HEMTs AlGaN/GaN sur substrat de silicium

2.1 Développement technologique de capteurs à grille pleine

Dans le but de fabriquer des capteurs à base de transistors HEMTs AlGaN/GaN, une série de masques a été dessinée sur Clewin et ensuite imprimée et fabriquée à Photomask PORTAL. Le dessin des masques contient une cartouche PCM comportant des motifs pour mesurer les propriétés de transport des électrons dans le 2DEG (trèfles de Hall et barres de Hall) et optimiser la technologie employée : fuites de courant de surface avec une structure capacitive type C-AFM en température et K-PFM pour le potentiel de surface, des capacités (CGS) pour calculer les caractéristiques du contact redresseur (grille), des échelles TLM (linéaires et circulaires) pour caractériser les contacts ohmiques (IDS), des TLMs d'isolation pour mesurer les courants de fuite après isolation des transistors, des marques d'alignements (tout autour du champ) ainsi que différentes topologies de transistors avec différentes géométries/tailles de grille (rectiligne, cylindrique et serpentin).

La figure 2.2 est une illustration du masque RUN0 dessiné sous CLEWIN pour étudier le transistor Normally-ON. Il faut donc appliquer une tension négative sur la grille pour moduler le courant de drain IDS jusqu'au pincement.

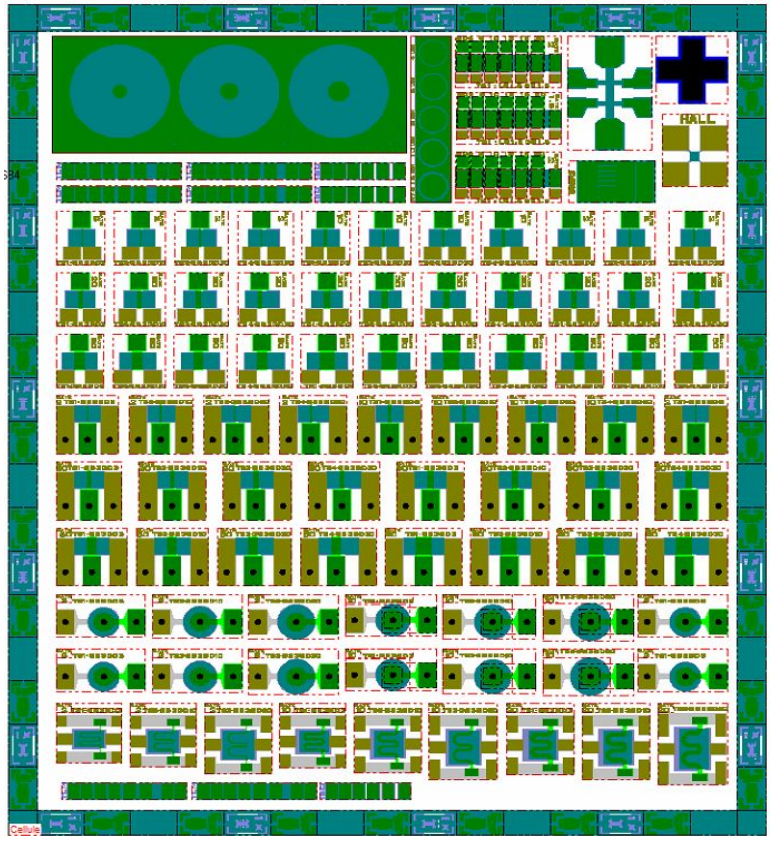

FIGURE 2.2 – Champ unitaire du masque capteurs - RUN0.

Le choix de type de capteur optimal pour application automobile repose sur trois facteurs essentiels, le premier facteur concerne un courant de saturation élevé en haut température, ce dernier donne des limites de détection théoriques supérieurs. Pour cela le choix des dimensions de l'électrode de grille, c'est-à-dire la longueur (Lg) et la largeur (Wg) de la grille, avec des rapports Wg / Lg plus élevés conduisant à une augmentation du courant de sortie. Le 2eme point essentielle est l'intégration des capteurs dans l'assemblage électronique, la topologie choisie doit être adapter avec la technique de packaging développer dans ce cadre (Voir partie de packaging), ainsi que doit susciter un intérêt considérable pour une application de détection miniature intégrée, à faible puissance et à faible coût. Le 3eme facteur point important est la surface de grille, une grille assez ajuster permet optimiser la sensibilité, ce qui les rend plus robustes pour les applications automobiles.

Il est donc d'un grand intérêt d'étudier comment la conception de la disposition peut être optimisée en termes de sensibilité, d'amplitude de variation du signal et de réponse transitoire. Ainsi que comprendre comment les effets des différentes surfaces de grille entraînait une variation du signal de détection.

Pour cela, dans le cadre de ce projet nous avons opté pour différentes topologies de grilles de transistors HEMTs :

— Grille circulaire
— Grille serpentin

— Grille rectiligne

Ainsi que les transistors ont été dessinées avec différentes dimensions :

— Distance grille-source LGS : 3um.
— Variation de la distance grille-drain LGD : rectiligne (3um- 30um), circulaire (3um- 20um) et serpentin (3um- 20um).
— Variation de la largeur de la grille : rectiligne (2um- 50um), circulaire (2um- 10um) et serpentin (2um- 20um).

Ces configurations s'avèrent utiles pour évaluer la sensibilité des capteurs lors de la caractérisation électrique. La microfabrication des transistors HEMTs nécessite la conception de masques pour la réalisation des étapes suivantes :

- Contacts ohmiques (ouverture cap SiN, métallisation et recuit)
- Isolation des composants par implantation
- Métallisation des grilles (ouverture cap SiN, recuit de désorption, métallisation)
- Plots d'épaississements (ouverture diélectrique de grille ; et métallisation)
- Passivation (couche anti-scratch) et ouverture de passivation

2.1.1 Contacts ohmiques

La première étape réalisée est la définition des contacts de source et drain par photolithographie ; en exposant et en développant une bicouche PMMA/S1813 déposée à l'étaleuse. Une gravure sous plasma CF_4 de la couche de cap SiN non protégée par la résine. Après une désoxydation de la surface à l'acide chlorhydrique dilué HCl-H_2O(1-10), l'échantillon est introduit dans l'évaporateur sous vide au canon à électrons afin de déposer une multicouche Ti/Al/Ni/Au (12/200/40/100nm). Pour éliminer toutes les traces de résine résiduelle du masque utilisé, l'échantillon est exposé au plasma d'oxygène pendant 5 min à une puissance 100W. Les contacts ohmiques subissent alors un recuit rapide à haute température (RTA : Rapid Thermal Annealing) à 850°C pendant 30 sec sous atmosphère d'azote. La figure 2.3 représente les contacts ohmiques avant et après recuit.

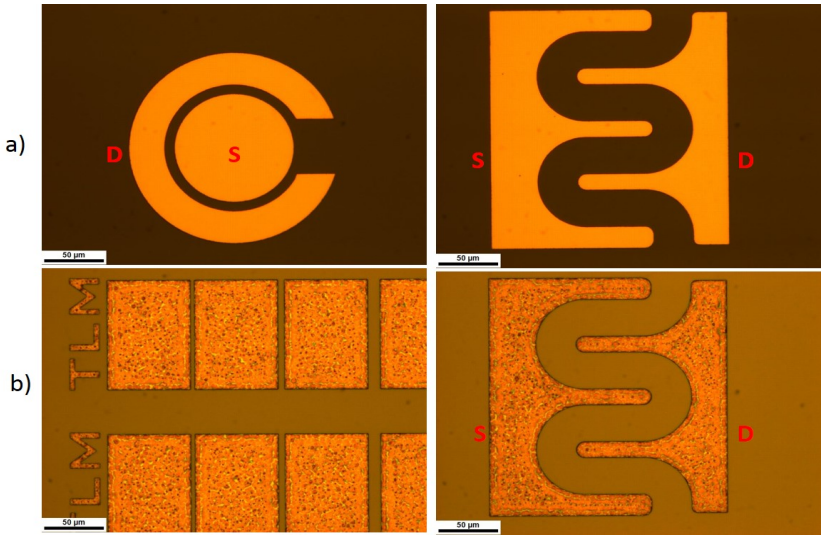

FIGURE 2.3 – Contact de métallisation a) avant et b) après recuit. S : Source, D : Drain

2.1.2 Isolation des composants

L'isolation est une étape critique du procédé qui permet d'isoler électriquement les composants entre eux. Il consiste à limiter les zones actives des transistors. L'isolation des composants peut se faire avec une implantation ionique ou avec une gravure mésa. Cette dernière consiste à faire une gravure physico-chimique en volume jusqu'au gaz 2DEG. La gravure mésa est un procédé long et se traduit souvent par des courants de fuites de surface. Par conséquent, notre choix s'est porté vers l'implantation ionique. Cette technique consiste à amorphiser le réseau cristallin en le bombardant avec des ions tels que l'azote, l'oxygène, l'argon ou l'hélium ; Les ions entrent en collision avec les atomes de réseau et brisent les liaisons covalentes.

Notre procédé d'isolation se décompose en 3 étapes :

- Traitement pré-isolation : Les zone actives sont définie par photolithographie et protégé par la résine LOR3A et AZ9245, qui donne un profil casquette après le développement, Figure 2.4.

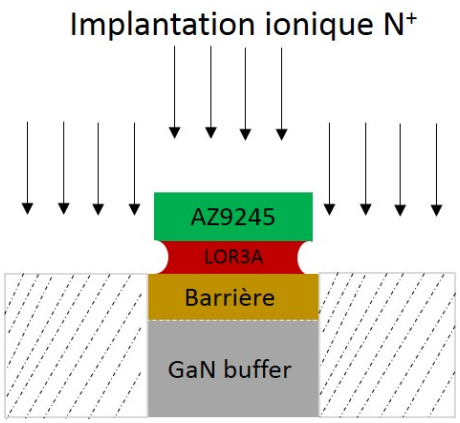

FIGURE 2.4 – Représentation de la bicouche de résine pendant l'implantation ionique.

- Isolation par implantation d'ions : Nous utilisons les Ions N^+ avec quatre énergies différentes et doses pour le bombardement de la structure cristalline :

i) 20 keV et 0.25x10^{14} at/cm^2,

ii) 50 keV et 1x10^{14} at/cm^2

iii) 100 keV et 1.5x10^{14} at/cm^2.

iiii) 150 keV et 2.5x10^{14} at/cm^2.

- Traitement post-isolation : Nous éliminons alors toutes traces de résines en nettoyant l'échantillon au remorver 1165, suivi d'un bain d'acétone et d'isopropanol. Une mesure de courant entre deux contacts isolés peut se faire pour vérifier le courant d'isolation. Cette dernière exhibe une valeur de courant de fuite inférieure à 300 pA/mm à 250 kV/cm.

2.1.3 Définition de la grille

C'est l'étape la plus critique du procédé de fabrication puisqu'elle conditionne les performances des capteurs via la qualité catalytique du matériau choisi lequel impacte directement la sensibilité du capteur ainsi que son bon fonctionnement à haute température. Le contact redresseur doit satisfaire aussi à plusieurs critères tel qu'une bonne adhérence avec la couche barrière AlGaN et sa tenue mécanique sous stress thermique.

Le contact de grille est défini par photolithographie. La couche de cap de SiN est ensuite gravée par plasma fluoré SF_6 pour définir la largeur du pied de grille. Une fois la gravure terminée, l'échantillon est émergé dans un bain HCl : $H_2O(1 : 2)$ agité pendant 90s pour désoxyder la surface du pied de grille. Un dépôt de platine est par la suite réalisé à l'évaporateur au canon à électrons. Finalement, l'échantillon est mis dans un bain de remover chaud à $70°C$ pour l'étape de soulèvement.

Il a été constaté qu'au-delà de 30nm d'épaisseur, la contrainte intrinsèque augmente avec l'épaisseur de la couche de métal de grille déposée et induit sa délamination/décollement de la surface de la couche barrière AlGaN (cf. Figure 2.5).

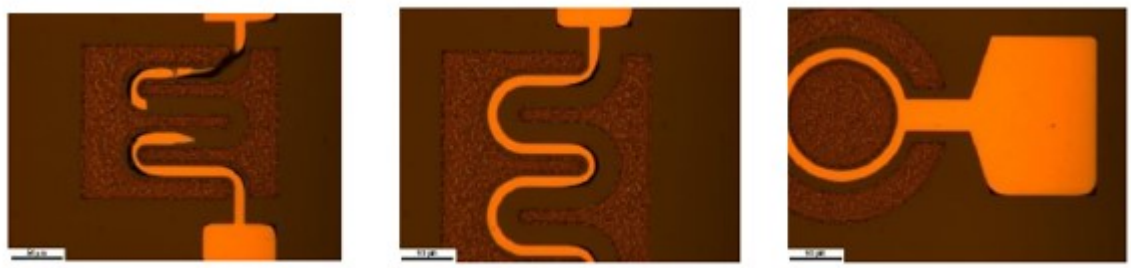

FIGURE 2.5 – Adhérence/décollement partielle de la grille platine pour une couche de 30nm d'épaisseur.

En raison de la mauvaise adhérence du platine sur AlGaN, une pré-couche d'adhésion de Ni est déposée sur AlGaN au préalable au dépôt de la platine. Ce métal réfractaire est parfaitement adéquat à la fonction envisagée (contact redresseur sur semiconducteur à dopage résiduel de type n) et pour un fonctionnement à haute température (>600°C). Une épaisseur de 5nm de nickel permet une adhérence parfaite pour 30 nm de platine à haute température (Figure 2.6.b). Cependant, cette amélioration reste partielle pour une épaisseur de 100nm de platine (cf. 2.6.a).

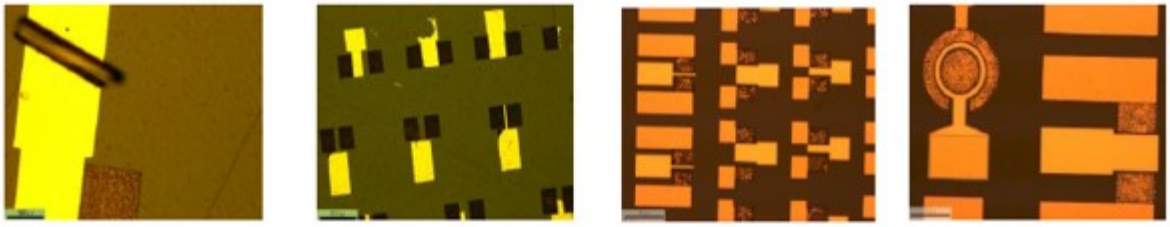

FIGURE 2.6 – Adhérence partielle pour Pt/Ni (100/5nm) et Adhérence parfaite en température pour Pt/Ni (30/5nm)

Nous avons donc opté dans notre procédé pour une métallisation Ni/Pt (5nm/30 nm).

2.1.4 Plots d'épaississement

Les plots d'épaississent servent à connecter électriquement les capteurs vers l'extérieur. Une bicouche de résine PMMA/AZ1512 est préalablement déposée par photolithographie pour former un profil casquette après exposition et développement. Puis une bicouche de métal Ni/Au (10/400nm) est déposée par évaporation au canon à électrons pour réaliser les plots d'épaississement après avoir graver la probable couche d'oxydation en surface du métal à épaissir au moyen d'une gravure à l'argon in-situ du bâti de métallisation.

2.1.5 Passivation

Nous passivons la surface du composant avec un dépôt SiO_2/Si_3N_4 par PECVD (Plasma Enhanced chimical vapor deposition) à 300°C. Cette étape permet de stabiliser la surface, sans perturber ses caractéristiques fonctionnelles. Ceci revient à réduire l'activité électrique et la réactivité chimique de la surface en neutralisant les liaisons pendantes en surface.

Pour pouvoir caractériser le transistor encapsulé, il est nécessaire de graver la bicouche de passivation au niveau des grilles et des plots d'épaississement. Pour ce faire, une étape de photolithographie est réalisée suivi d'une gravure par ICP (Inductive Coupled Plasma) avec les gaz CF_4/H_2. Finalement, la résine est enlevée par un plasma O_2 suivi d'un nettoyage au remover et d'un rinçage à l'acétone et à l'isopropanol.

La figure 2.7 présente un exemple de réalisations des capteurs de gaz avec les différentes topologies et géométries correspondant au RUN0.

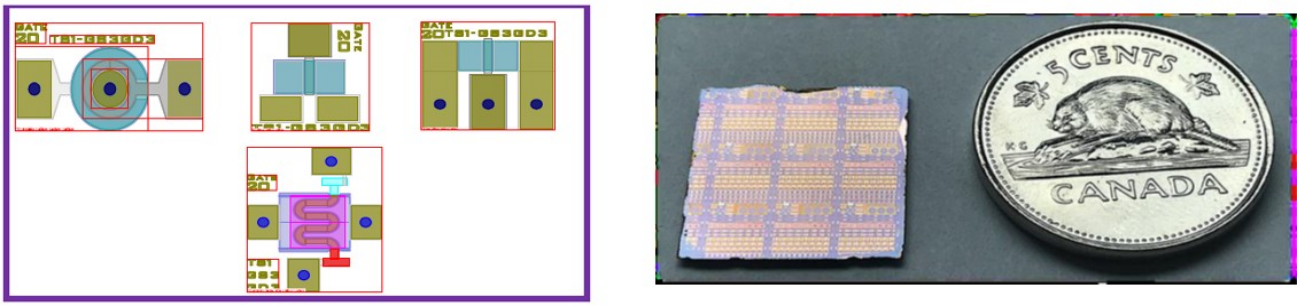

FIGURE 2.7 – Topologies et exemple d'échantillons de capteurs fabriqués

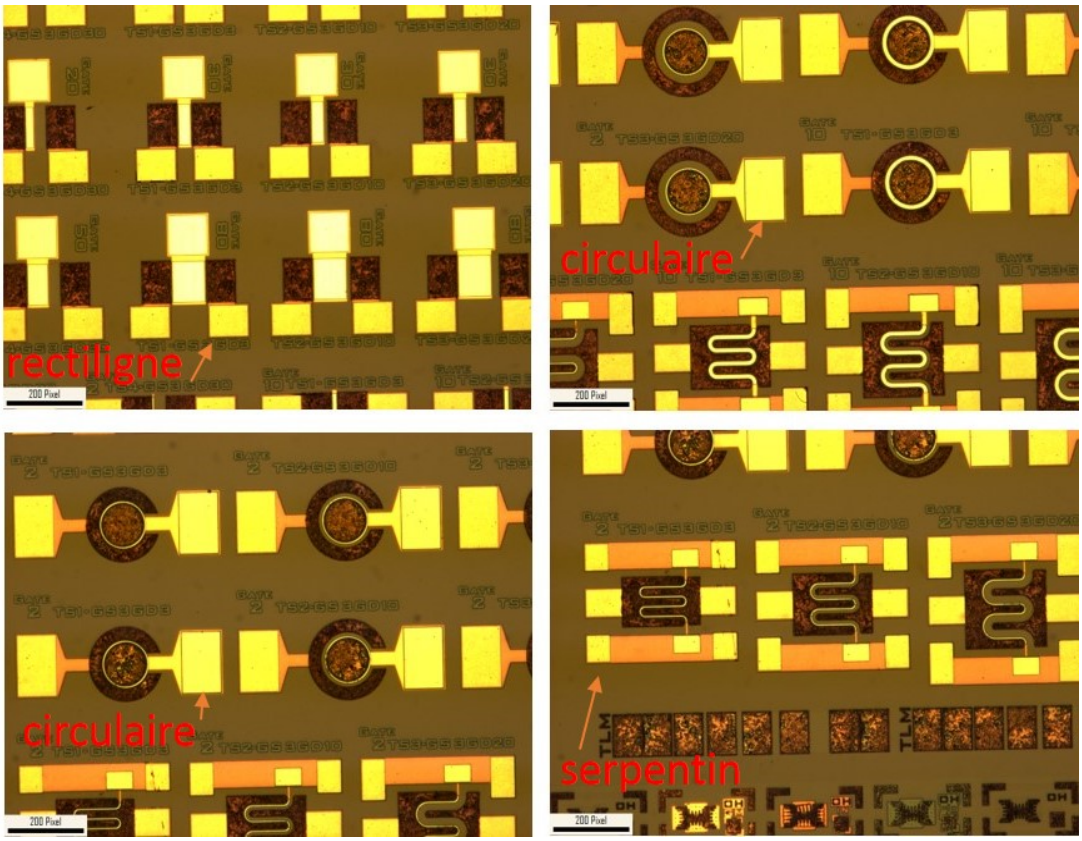

FIGURE 2.8 – Image de microscope optique des différentes topologies de capteurs de gaz : serpentin, circulaire et rectiligne

2.2 Développement technologique de capteurs à grille poreuse

L'objet de cette étude est d'ajouter une étape technologique au procédé de micro-fabrication pour réaliser des grilles en platine poreuse. Ces nouvelles grilles permettent d'améliorer considérablement la sensibilité du capteur en augmentant la surface d'échange entre la zone sensible du capteur et le gaz cible à détecter et à quantifier. Le platine est un métal à structure cubique à faces centrées. Il peut offrir deux sites d'insertion à un atome étranger formant ainsi une structure octaédrique (Figure 2.9, gauche) ou tétraédrique (Figure 2.9, droite). Les défauts structuraux constituent aussi des sites de piégeages/dépiegeages des atomes étrangers comme l'hydrogène. L'augmentation de ces sites d'insertion augmente la sensibilité des capteurs de gaz par rapport aux capteurs à grille pleine.

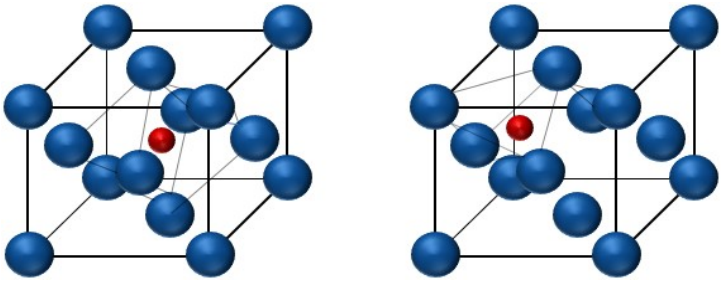

FIGURE 2.9 – Sites d'absorption de l'hydrogène octaédrique (gauche) et tétraédrique (droite) dans un réseau cubique à faces centrées

Cependant, la réalisation de cette étape est très critique puisqu'il constitue l'élément sensible du capteur de gaz et conditionne leurs performances électriques via l'interface avec le métal de grille et la surface de AlGaN. Plusieurs techniques sont décrites dans la littérature pour réaliser cette étape de porosification par sérigraphie, par gravure anisotrope [72] ou lors du dépôt du métal. Cependant, ces procédés sont soit non compatibles avec un précédé de salle blanche, soit non-disponibles au LNN du 3IT, soit polluants donc non conforment avec l'intégrité de la surface de AlGaN [72].

Le nouveau procédé qui a été choisi est à la fois doux pour la surface de AlGaN et innovant quant à la porosification. Il est basé sur le dépôt au préalable d'un empilement de nanotubes de carbone. Ces derniers existent sous la forme de nanotubes à paroi unique (SW-CNT) ou de nanotubes à paroi multiples (MW-CNT) figure 2.10. Les SW-CNT peuvent avoir un comportement métallique ou semi-conducteur alors que les MW-CNT ont uniquement un comportement métallique. Nous avons donc opté pour des MW-CNTs pour la texturation de la surface de la grille parce qu'en plus d'être conducteur, ce matériau peut supporter une atmosphère hautement corrosive à haute température.

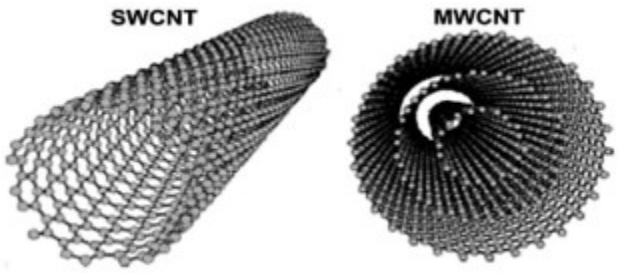

FIGURE 2.10 – Représentation en perspectives de nanotubes de carbone à paroi unique (SW-CNT) et des nanotubes à parois multiples (MW-CNT).

2.2.1 Préparation des nanotubes de carbone

Les NTCs sont liés entre eux par des forces de Van der Waals. L'obstacle à surmonter dans le processus de dispersion des NTCs consiste à « casser » ces faisceaux de liaisons pour obtenir une solution de CNTs en suspension et que ce dernier soit stable au long terme. Cette étape résolue, il est alors possible de déposer un revêtement de NTCs par spray coating. L'adhérence d'un film métallique sur les NTCs est assurée par une bonne mouillabilité de ces derniers. La solution de NMP (1-méthyl-2-pyrrolidinone) permet de remplir cette fonction sans avoir besoin de tensioactifs, ce qui n'est pas le cas de l'eau (trop hydrophobe et nécessite des tensioactifs). Il existe néanmoins d'autre solvants organiques tels que l'isopropanol, l'éthanol, l'acétone ou le méthanol.

Pour réaliser cette étape, nous avons opté pour l'utilisation de NMP comme solution pour maintenir de manière stable des MW-CNTs en suspension. Les propriétés de la poudre de MW-CNTs utilisée sont résumées dans le tableau 2.2.

Propriété	Valeur
Type de CNT	Pristine Multiwalled-CNTs
Longueur de CNT (μm)	0.5-2
Conductivité électrique (S/cm)	98
Diamètre CNT (nm)	5–10
Pureté (%)	99

TABLE 2.1 – Propriétés des NTC utilisés.

La préparation des nanotubes de carbone consiste à ajouter dans un premier temps une certaine quantité de poudre de NTCs dans un tube Falcon (de forme conique) contenant une quantité de solvant de NMP. La solution est ensuite mélangée au moyen d'ultrasons (sonde sonicator) pendant 30 min. Pour assurer le refroidissement pendant l'étape de mélange, le tube est placé dans un bain Marie d'eau froide (contenant des glaçons). La solution finale devient noire et homogène.

2.2.2 Porosification de la couche de platine

Le dépôt de MW-CNTs préparés précédemment se fait par brumisation de solvant sur les échantillons à l'aide d'un spray coating de la marque Ultrasonic Systems, modèle Prism BT

Benchtop illustrée sur la figure 2.11. La « recette » de revêtement peut être entièrement automatisé via une interface graphique où il est possible de modifier le débit du liquide, la direction, la vitesse de déplacement et la hauteur. Le substrat peut être chauffé à une tempé-rature de consigne pendant le dépôt du revêtement (Tmax=300°C) à l'aide d'une plaque chauffante.

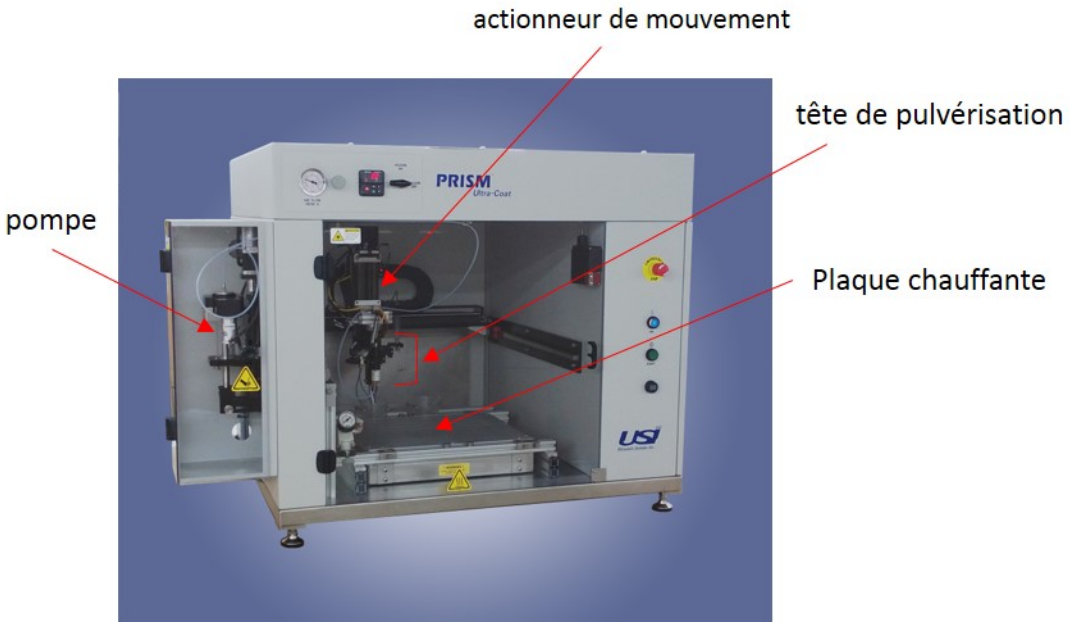

FIGURE 2.11 – Spray Coater, marque Ultrasonic Systems, modèle Prism BT Benchtop

Une série de test a été réalisée sur des substrats Pt(5nm)/SiO_2/Si pour assurer une répartition uniforme d'empilement de NTCs avec des épaisseurs contrôlables. Le dépôt des NTCs est réalisé sur un substrat chauffé à 240°C et un débit de 0,25 ml/min. Les échantillons ont une surface de 2x2 cm^2. Le faisceau de NTCs est dirigé sur la surface de l'échantillon de manière à former un quadrillage en forme de serpentin pour, au final recouvrir toute la surface de l'échantillon formant ainsi un cycle. Une couche est constituée de plusieurs cycles d'empilement. La vitesse de passe du faisceau par spray est de 40 mm/s. Il a été observé que, pour un dépôt à une concentration de 0.5 mg/ml, les NTCs forment des gouttelettes en surface de la couche lesquelles deviennent de plus en plus importantes avec la concentration des NTCs dans le solvant de NMP (cf. aux figures 2.12 (a,b,c)). En conséquence, l'uniformité du revêtement ne peut être assuré que pour de faibles concentrations. Après optimisation, nous avons opté pour 0.05mg/ml.

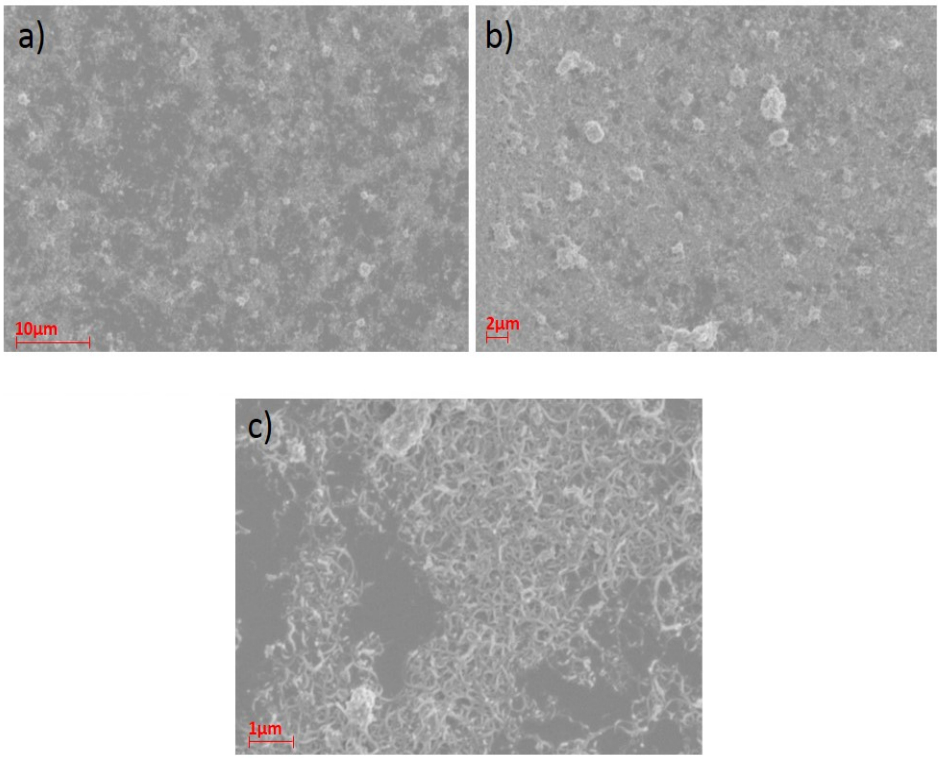

FIGURE 2.12 – Images au MEB de dépôts de CNTs en utilisant une dispersion de MW-CNTs avec les concentrations : a) 0,05 mg/ml ; b) 0.8mg/ml ; c) 1mg/ml dans du NMP pour une vitesse d'induction par spray de 80mm/s, un débit de 0,25ml/min et pour une température du substrat de 240°C. L'empilement est formé de 5 cycles.

La figure 2.13 montre le revêtement de CNTs obtenu avec une concentration de 0.05mg/ml. Dans ce cas, le film ne présente plus de gouttelettes et est parfaitement homogène.

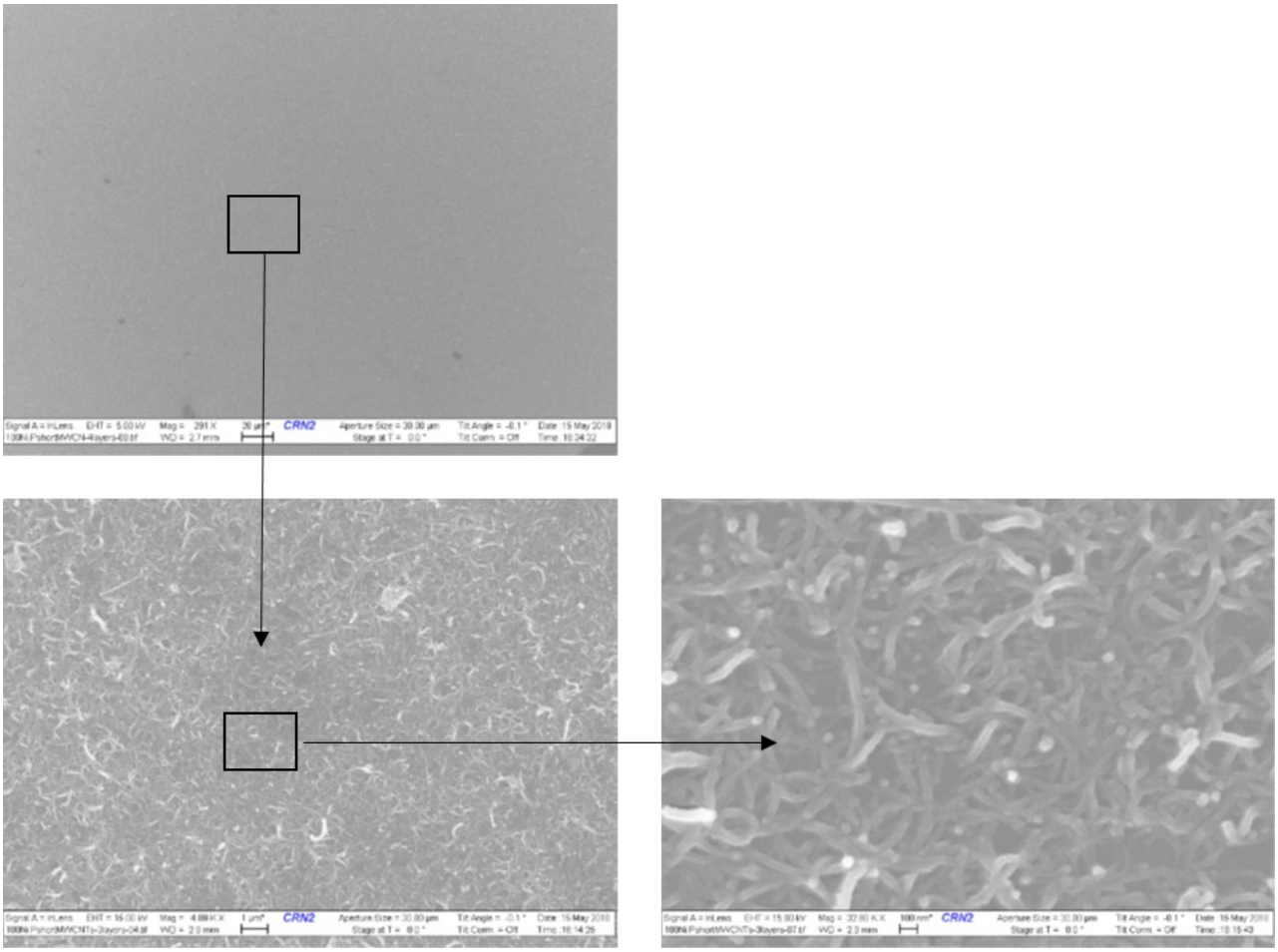

FIGURE 2.13 – Images MEB de dépôt de CNT en utilisant une dispersion de P-MWCNT concentrée à 0,05mg/ml dans du NMP à 40mm/s de vitesse, 0,25 ml/min de débit et de température de 240 ˚C et 5 répétitions

Pour l'intégration des nanotubes de carbone sur la grille capteur, il est souhaitable d'obtenir une couche de réseaux de CNT homogène sur une grande surface, pour assurer la même densité, couverture et d'épaisseur de CNT sur tous les capteurs. Pour répondre à ces points les paramètres de dépôt ont été optimisés et résumés sur le tableau 2.2. L'homogénéité de revêtement dépend de la température, la concertation de CNT dans le NMP et la vitesse de dépôt.

Paramètre optimisé	Valeur
Type de revêtement : serpentines en X et Y	distancé entre deux ligne 1 mm
Température du substrat (C)	240
Débit (ml / s)	0.15
Vitesse (mm / s)	60
Hauteur (mm)	55
Pression (psi)	25
Concentration en suspension de NTC (mg/ml)	0.05

TABLE 2.2 – Paramètres optimisés pour le revêtement de NTCs.

L'épaisseur d'un dépôt de NTCs dépend du nombre de cycles opérés successivement. La figure 2.14 montre l'homogénéité obtenu après 3, 4, et 5 cycles de dépôt. Ainsi, il est aisé de

constater que l'homogénéité d'un film n'est assurée qu'au-delà de 4 cycles itérations.

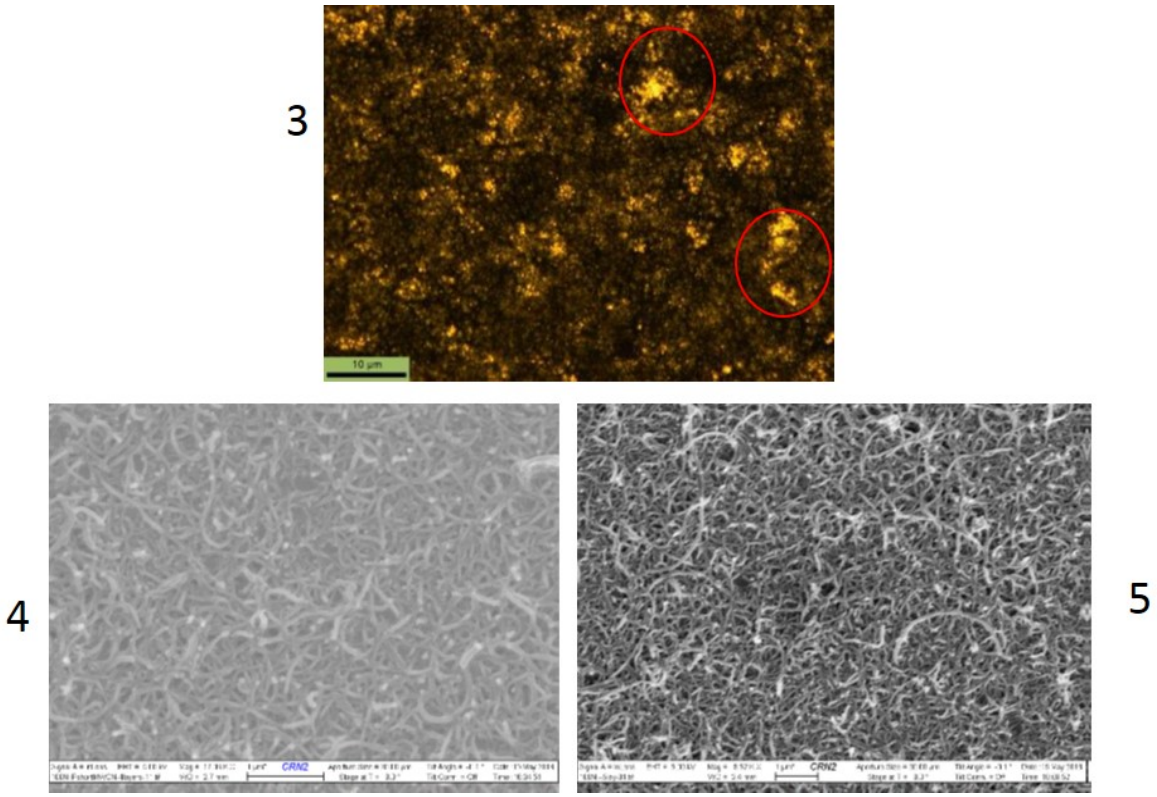

FIGURE 2.14 – Images au microscope optique (3 cycles de dépôt) et au MEB (4 cycles et 5 cycles) de la surface de couches de NTCs obtenus après plusieurs cycles de dépôts. Il est aisé de constater que plus le dépôt est épais, plus la couche est homogène.

Les épaisseurs de couche de CNT ont été déterminées à partir d'un profilomètre. La valeur moyenne d'épaisseur de chaque nombre d'itérations est donnée dans le tableau. 2.3. Nous avons constaté par ailleurs que la dépendance de l'épaisseur avec le nombre d'itérations n'est pas linéaire.

N° revêtement	Nombre d'itérations	Couverture de la surface	Épaisseur moyenne (nm)
A	1	Partiel	-
B	2	Partiel	-
C	3	Partiel	-
D	4	Complet	120nm
E	5	Complet	200nm
F	6	Complet	320nm

TABLE 2.3 – Caractéristiques des couches de réseaux MW-CNT obtenues pour différents nombres d'itérations

Une couche de Pt de 30 nm d'épaisseur est évaporée sur des couches de NTCs obtenues après 4 itérations. Les observations au MEB (cf. figure 2.15 montre que l'évaporation de Pt permet d'obtenir en plus des revêtements conformes aux NTCs. Une série de test est réalisée pour attester de la bonne adhérence du film de platine sur les NTCs. Ces tests sont «l'immersion» dans un plasma O_2, dans un bain d'acétone, d'alcool (IPA), au remover à 70°C, et à un bain

ultrasons (125Khz). Ainsi, la couche de Pt poreuse réalisée montre une bonne adhérence à la surface du substrat et une stabilité dans le temps face aux agressions extérieures.

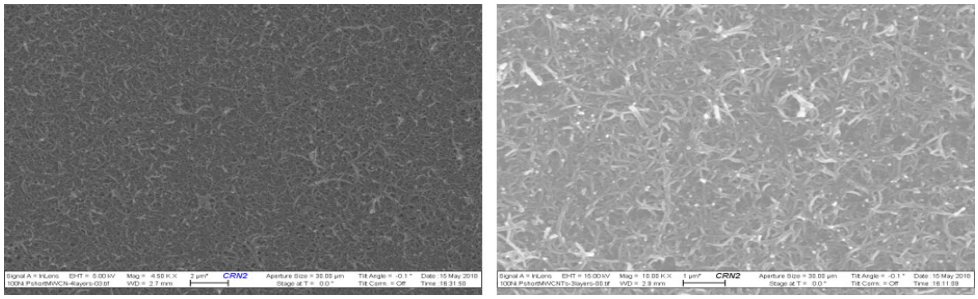

FIGURE 2.15 – Images au MEB de couches de Pt/MW-CNTs obtenues après 4 cycles de dépôt et après métallisation de 30 nm de platine.

2.2.3 Procédé de fabrication des capteurs de gaz à grille poreuse

Une fois le procédé de porosification de la couche de platine optimisé, le défi a été de l'intégrer dans la zone active des HEMTs GaN pour constituer le capteur de gaz. Le procédé est similaire à celui utilisé pour la réalisation d'une grille pleine, auquel il faut adapter quelques étapes pour réaliser la grille poreuse (lithographie, dépôt des NTCs, gravure des NTCs sauf au niveau de la zone de grille et métallisation des NTCs). Aussi, il est nécessaire de s'assurer de la suppression de tout résidu autour de la grille pour éviter un éventuel court-circuit entre l'espace grille-drain et/ou grille-source. Il est aussi nécessaire de s'assurer que les étapes antérieures au dépôt des NTCs ne provoquent pas une dégradation ou une gravure des CNTs, tel qu'un plasma O2 ou l'étape de nettoyage aux ultrasons.

Le procédé d'intégration comporte quatre étapes technologiques principales (figure 2.16).

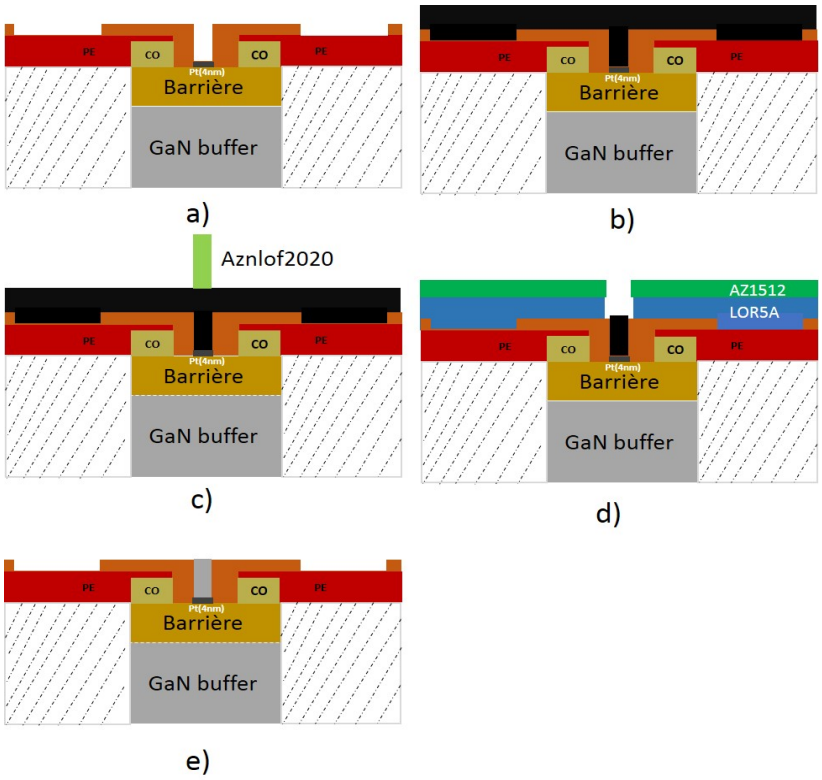

FIGURE 2.16 – Description des étapes du procédé de fabrication des grilles poreuse, a) fabrication des transistors, b) dépôt des nanotubes de carbon, c) dépôt de la résine AZnloff, d) gravure des nanotubes de carbon et ensuite déppôt de bicouche de résine, e) évaporation de Pt puis soulèvement de résine.

2.2.3.1 Fabrication des transistors

La fabrication des capteurs HEMT GaN à grille poreuse commence par la fabrication du transistor lui-même : (i) contacts ohmiques (ouverture cap SiN, métallisation et recuit), (ii) isolation des composants par implantation ionique (N+), (iii) pré-grille (ouverture cap SiN, recuit de désorption, métallisation de 4nm de Pt), (iv) plots d'épaississements (métallisation) et (v) passivation (dépôt SiO_2/SiN, ouverture passivation) (cf. Figure 2.17).

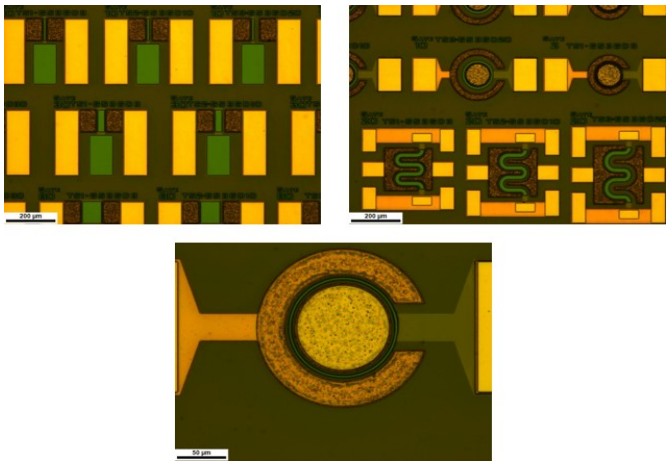

FIGURE 2.17 – Exemple de capteurs fabriqués avec une pré-grille de 4nm de Pt

2.2.3.2 Étalement des nanotubes de carbone

Au cours de l'étape d'étalement des nanotubes de carbone, il est souhaitable d'obtenir une couche de réseaux de CNTs homogènes au niveau de la grille, avec des topologies et des largeurs variables. Pour les essais réalisés sur des capteurs avec une pré-grille de 4nm de Pt, on a utilisé un empilement de nanotubes de carbone à quatre cycles soit une épaisseur de 120nm de CNTs. Nous pouvons remarquer que la densité des nanotubes de carbone déposée est d'autant plus grande que la surface est plane et dégagée de toute structure présentant une rugosité. Par conséquent, les pieds de grille présentent des densités de NTCs d'autant plus faibles que la longueur de grille est petite. Ce comportement peut être attribué à la longueur des NTCs laquelle est du même ordre de grandeur que les plus petites longueurs de grille dessinées sur le masque.

Pour traiter l'uniformité globale du dépôt de NTCs, les paramètres de dépôt ont été optimisés et définis aux valeurs indiquées dans le tableau 2.3. Le nombre de cycle de dépôt est le paramètre le plus critique pour l'uniformité et le remplissage des NTCs : Pour obtenir la même uniformité de revêtement sur une surface plane à quatre itérations, il est nécessaire de réaliser huit cycles.

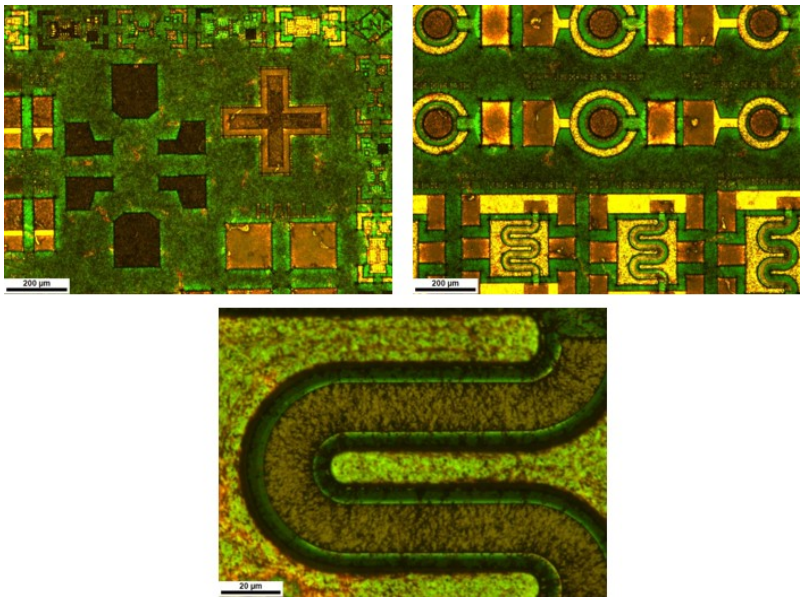

FIGURE 2.18 – Image au microscope optique après dépôt de NTCs après 8 cycles de dépôt.

2.2.3.3 Gravure des nanotubes de carbone

Après l'étalement des nanotubes de carbone, la résine négative AZ-NLOF2020 est déposée, puis ouverte sur toutes les zones sauf au niveau des pieds de grille. L'échantillon est exposé aux UV et recuit sur une plaque chauffante à 110°C pendant 60s, puis la résine est développée dans une solution MIF319 pendant 60 sec.

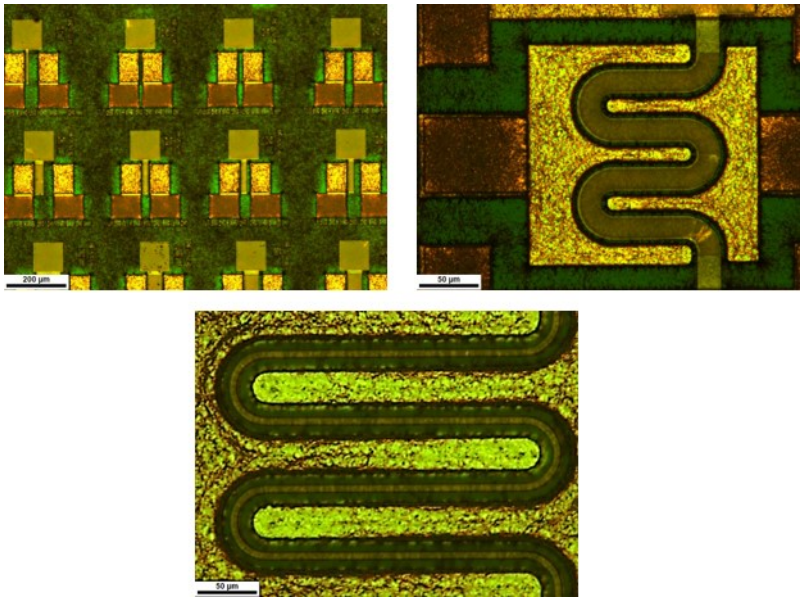

FIGURE 2.19 – Dépôt de la résine de protection des NTCs au niveau de la région de la grille.

La couche de NTCs est gravée sous plasma O2 en RIE-ICP. Les paramètres et le taux de gravure obtenu sont résumés dans le tableau 2.4. La durée de la gravure est fonction de l'épaisseur de la couche de NTCs à graver. Après gravure complète des NTCs, la résine Z NLOF2020 est dissoute sous acétone (25mn), puis rincée à l'IPA (5mn).

Paramétres	Valeur
Gaz	O2
Pression (mTorr)	400
Puissance (W)	300
Taux de gravure (nm/min)	40

TABLE 2.4 – Procédé de gravure RIE-ICP de la couche de NTCs utilisé et son taux de gravure correspondant.

2.2.3.4 Métallisation des nanotubes de carbone

Après le retrait de la résine protégeant les NTCs sur le pied de grille, une couche de platine de 30 nm est déposée à l'aide d'une bicouche de résine LOR5A/AZ1512 pour former une casquette et facilité l'étape de son soulèvement.

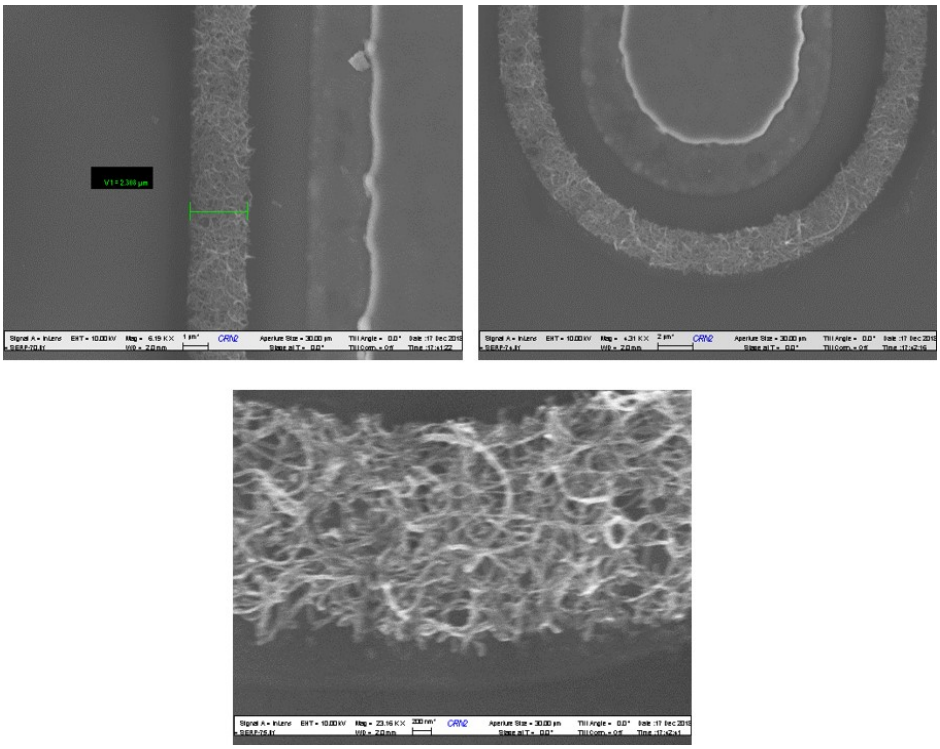

FIGURE 2.20 – Protection de NTCs dans la région de grille

Une exposition au plasma O_2 est effectuée après le développement de la résine afin de s'assurer de la suppression de tout résidu de NTCs sur les flancs de la grille et/ou résiduel de résine au niveau de la grille.

2.2.4 Conclusions

Nous avons optimisé un procédé d'intégration des différentes dimensions de grille poreuse de transistors HEMTs afin d'améliorer la sensibilité de ces derniers. La Figure 2.21 est un exemple de dispositifs fabriqués dans le cadre du projet CLEANING avant et après découpe des différents champs à la scie circulaire.

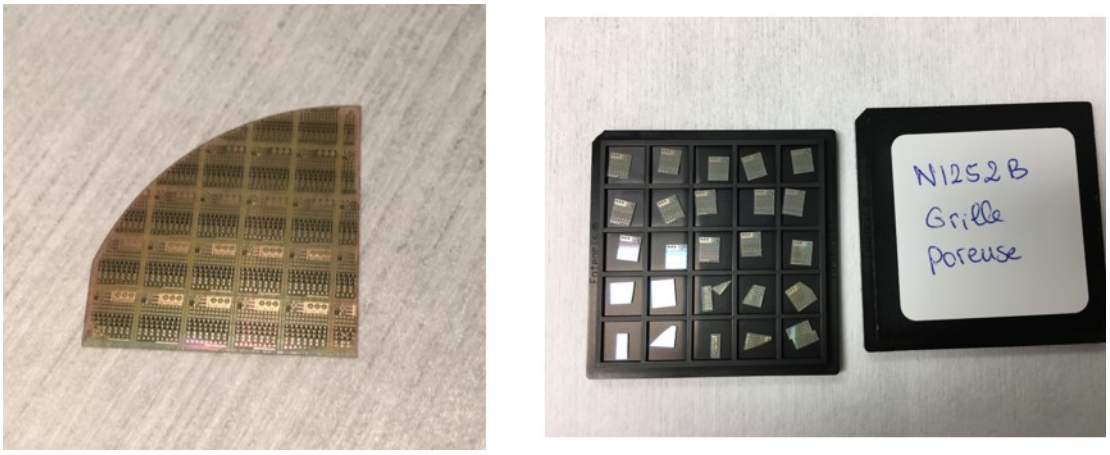

FIGURE 2.21 – Exemple de cellules de capteurs fabriquées sur HEMT GaN sur substrat saphir (RUN0).

2.3 Elaboration des capteurs sélectifs

Le premier chapitre décrit précédemment, discute des capteurs industriels permettant de mesurer et quantifier les composants gazeux (NO_x, O_2) dans une ligne d'échappement d'un véhicule automobile à moteur thermique. Les limites de détection de ces capteurs sont aussi données pour chaque gaz cible. Il est alors facile de constater le manque de capteurs permettant de mesurer simultanément un système à multi-gaz (NO_2, N_O, O_2, et NH_3), à large concentration (de quelques ppm à quelques dizaines de milliers de ppm) et/ou à grande précision. Pour répondre à ce besoin, nous proposons deux approches, le premier consiste à concevoir un nez électronique à base de transistors HEMTs GaN. Un nez électronique composé de plusieurs capteurs (caractérisés par des sensibilités améliorées et des gammes de concentrations à détection spécifiques) associés à des méthodes numériques permettant de reconnaître et de quantifier la composition de gaz complexes. Deuxième approche consiste à concevoir des capteurs à base des transistors HEMTs et des cellules ampérométriques qui est capable à la fois d'oxyder toutes les interférences réductrices et de réduire des gaz oxydant en ion d'oxygène, quantifier par la suite via le transistor HEMTs. Ce chapitre a pour objet de définir les différentes topologies de capteur et de réseaux de capteurs retenus (associées à différentes contraintes physiques) ainsi que leurs étapes de micro-fabrication.

2.3.1 Développement d'un réseau de nez électroniques à base de GaN

Pour la fabrication des réseaux de capteurs, plusieurs choix essentiels sont à faire : le choix de la topologie, le choix du type de transistor (Normally-ON ou Normally-OFF) et du type de grille (pleine ou poreuse) :

Choix de la topologie : Comme présenté partie 1 de ce chapitre, plusieurs types de topologies à grille pleine ont été fabriquées pour définir la topologie permettant d'obtenir les meilleures performances, à savoir une densité de courant élevée à haute température. Le choix s'est donc porté sur la topologie en serpentin pour la réalisation des réseaux de capteurs puisque tous les transistors à grand développement ont présenté des courants de quelques milliampères minimums à 550°C. La topologie circulaire ayant été abandonné pour des raisons de facilité technologique (étape des via-holes étant non-optimisée). La topologie rectiligne a été retenu que pour les capteurs ohmiques à développement parallèle laquelle est parfaitement adéquate pour un fonctionnement jusqu'à 300°C.

- Type de transistors HEMTs :

Les premiers résultats obtenus sur les capteurs à base de HEMT AlGaN-GaN Normaly-ON semblent être des candidats très prometteurs pour capteur de gas haut température (voir plus en détail chapitre 5), ces capteurs en mode d'appauvrissement (normalement passant ; Vth <0). Cela signifie qu'une gas oxydant (réduction de charge de surface) réduit le courant dans le canal, est un gas réducteur augmente ce dernier.
Afin de favoriser et d'améliorer d'avantage la sélectivité nous avons intégré des capteurs à base de HEMT Normally-OFF (Vth> 0). C'est-à-dire rendre le canal pincé à VGS 0, et conducteur pour une tension VGS positive. Les capteurs de gas à base de HEMTs AlGaN/GaN Normally-OFF permettent d'améliorer la sélectivité des capteurs par la suppression de la réponse des capteurs à des gaz oxydant, en raison que l'effet de pincement qui peut être générer par ce gas oxydant on vas pas l'observer pour une canal déjà pincé. Ce caractéristiques fourni un point essentiel pour la conception des réseaux de capteur. Ainsi que ces capteurs sont également conservateurs d'énergie puisqu'en absence de commande sur la grille (VGS = 0), le canal est

ouvert (pas de courant).

Plusieurs structures des transistors Normally-OFF ont été proposées dans la littérature, tel que le transistor HEMT Normally-off avec grille enterrée et le transistor Normally-off avec une couche de recouvrement p-AlGaN :

Le Transistor HEMT Normally-off avec grille enterrée est la structure la plus connu, la barrière est gravée et la grille est rapprochée de l'interface AlGaN / GaN. Lorsque l'électrode de grille s'approche de l'interface AlGaN / GaN, la tension générée est inférieure au potentiel intégré du métal de la grille, cela conduit à l'élimination de 2DEG à polarisation nulle de la grille. La figure 2.22 montre une coupe transversale schématique de la structure grille enterrée . Cette structure est très intéressante car il ne nécessite pas des étapes complexe, une maitrise de la gravure de la barrière AlGaN sous la grille, permet de stabiliser les caractéristiques électriques des capteurs (Tension de seuil,). Cependant, les inconvénients de cette technique, résident dans le fait qu'une gravure pas bien contrôler peut générer des défauts, donc des courants de fuite, ainsi qu'une tension de seuil non uniforme.

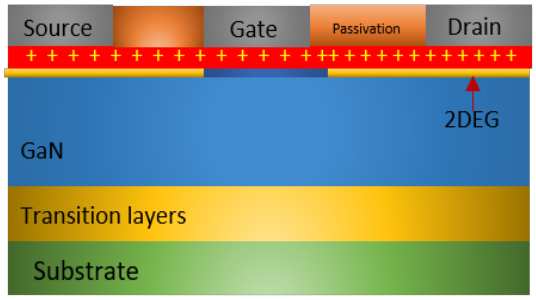

FIGURE 2.22 – Coupe transversale schématique de la structure HEMTS Normally-OFF à grille enterrée.

Le transistor Normally-off avec une couche de recouvrement p-AlGaN, cette structure consiste à introduire une couche de P-AlGaN en dessous de la grille comme le montre la figure 2.23. Le principe ce base sur les caractéristiques des semi-conducteurs de type P, a l'équilibre thermodynamique le niveau de Fermi est constant, avec une élévation de la bande de conduction. Ce soulèvement conduit à la l'élévation du puit triangulaire à l'interface AlGaN/GaN. Si la concentration de dopage P est suffisamment important pour élever le triangle bien au-dessus du niveau de Fermi, un fonctionnement normalement désactivé sera obtenu.

Cette structure est très intéressante la couche de recouvrement p-AlGaN décale non seulement la tension de seuil vers des valeurs positives, mais augmente également la tension de grille directe du HEMT , ainsi que suppressions des courants de fuite. Cependant, les incovients de cette technique, résidents dans le fait que l'épitaxie de la couche P-AlGaN au cours de la procédure de fabrication reste complexe, ainsi que il est loin de notre expertise.

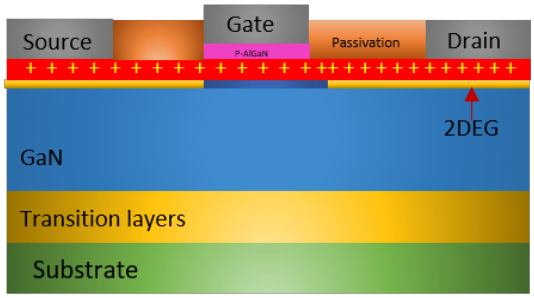

FIGURE 2.23 – Coupe transversale schématique de la structure HEMTS Normally-OFF à base de P-AlGaN.

- Le choix du type de grille (pleine ou poreuse) conditionne l'efficacité des capteurs en termes de sensibilité et de capacité pour les fortes concentrations. Cette étape arrive en fin de procédé pour les grilles poreuses alors qu'elle se fait en début de procédé (étape trois) pour la grille pleine. Dans ce cas, l'intégration des deux types de grille rend le process plus complexe mais permet une meilleure compréhension physique du fonctionnement du capteur.

Nous avons donc décidé de réaliser des réseaux de capteurs à base de transistors HEMTs AlGaN/GaN N-OFF et N-ON à grille pleine et/ou à grille poreuse. Le dessin du masque comporte six réseaux différents composés de 12 capteurs. Chaque wafer de 1 pouce se compose de 19 réseaux (cf. Figure 2.24).

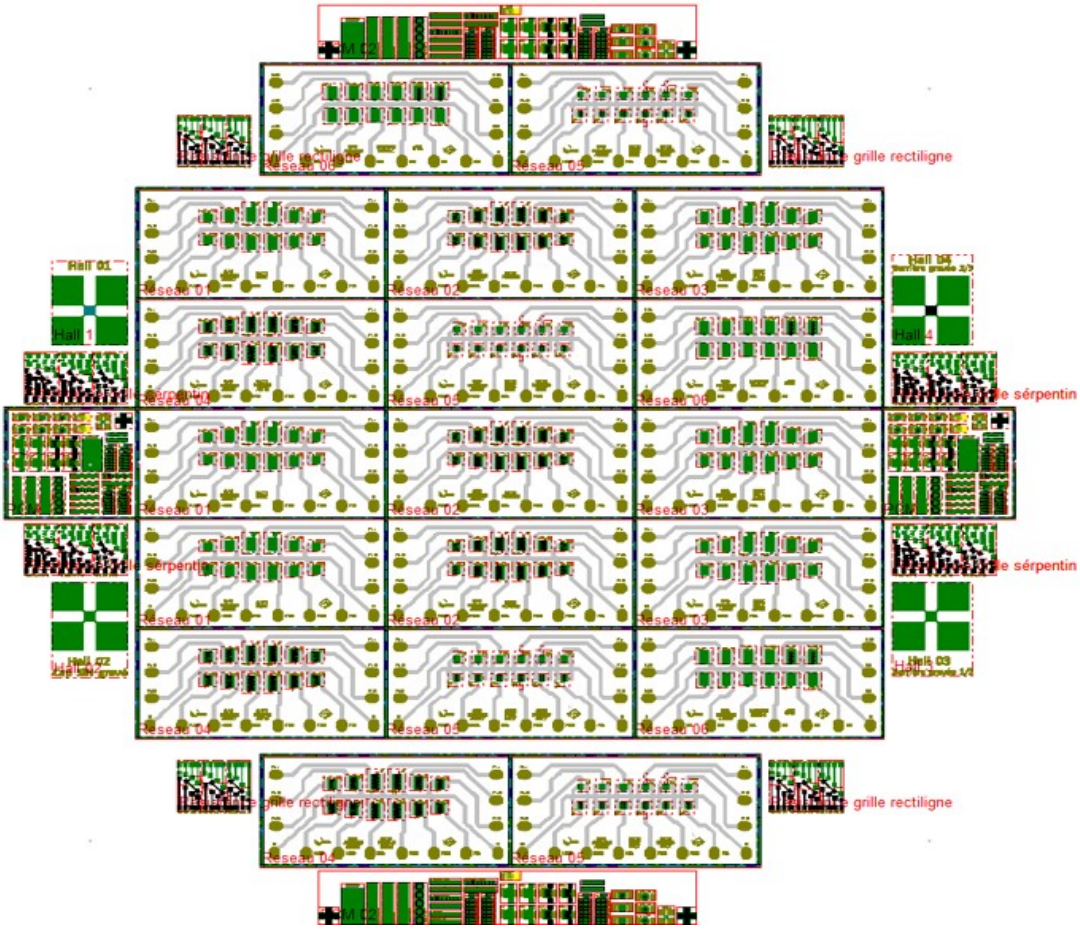

FIGURE 2.24 – Masque des réseaux de capteurs relatif au RUN 1&2.

Le masque réalisé pour fabriquer les réseaux de capteurs est composé de 6 types de réseaux différents et d'un ensemble de motifs d'alignements optiques, de motifs pour quantifier les propriétés de transport et de motifs pour qualifier chacune des étapes technologies (contacts ohmiques, de grille, des diélectriques, des fuites de courant, des états de surface).

Le réseaux 1 consiste à utiliser des transistors HEMTs AlGaN/GaN N-ON et N-OFF à grille pleine et centrée, afin de pouvoir profiter des caractéristiques des deux types de transistors et interpréter l'effet des gaz oxydant et réducteur en une unique mesure. Le choix des caractéristiques des capteurs s'est porté sur une longueur de grille (L_g = 2, 10 et 20 μm), une distance grille-source (L_{GS}) de 2μm et une distance grille-drain (L_{GD}) de 4μm (comme illustré Figure 2.25). Le réseaux 3 consiste à utiliser le même type de capteur avec les mêmes dimensions que le réseau 1, à l'exception de la distance grille-drain (L_{GD}) de 10 μm.

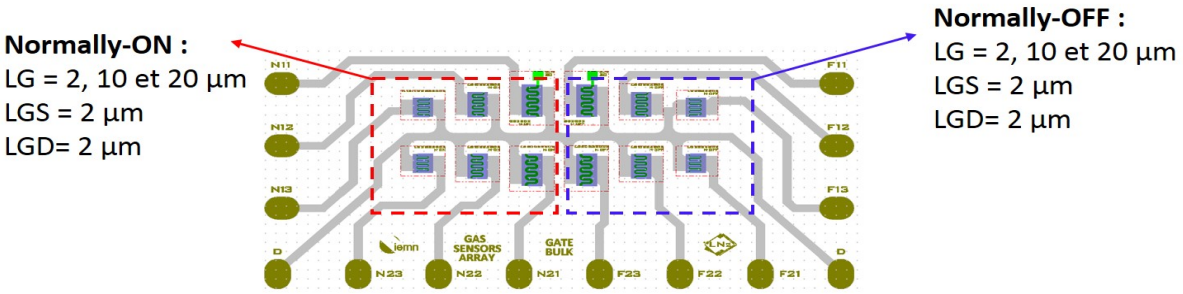

FIGURE 2.25 – Schéma du réseau de capteurs 1 du RUN1&2.

La géométrie des composants et leurs dimensions associées, sont choisies pour obtenir des capteurs pouvant présenter de forts courants à haute température en plus d'être ultra-sensible. Les caractérisations des différentes topologies et géométries des capteurs à grille pleine sont définis chapitre 4.

Le réseau 2 et le réseau 4 sont respectivement les mêmes que les réseaux 1 et 3, sauf que les grilles utilisées sont poreuses.

Le procédé de réalisation des réseaux de capteur utilisé est donné dans l'annexe A. Une fois la réalisation des réseaux de capteurs terminée, les composants sont découpés.

La figure 2.26 représente exemple des réseaux de capteurs fabriqué sur saphir et sur silicium.

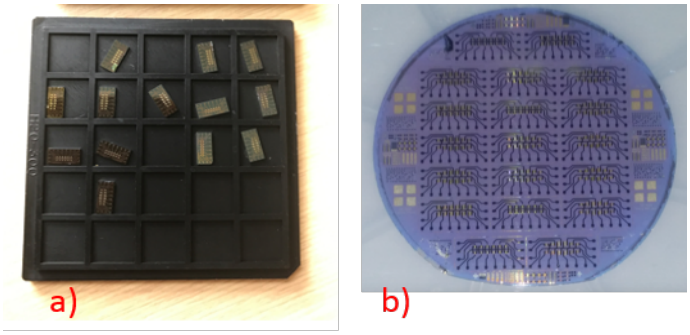

FIGURE 2.26 – Exemple réseaux de capteur fabriqué sur a) Silicium et b) Saphir.

2.3.2 Développement d'un capteur sélectif à base des cellules ampérométrique

L'utilisation d'une cellule ampérométrique pour la détection de NO_x et l'élimination des interférences des gaz HC, CO et O_2 est un procédé assez bien connu [73]. Cette méthode a été introduite par Makoto Noda, et al, en 1984 pour développer un capteur de gaz pour la détection de NO_x dans un gaz de mesure, le capteur est à base de deux éléments de détection électrochimiques dont chacun comprend une cellule ampérométrique et une cellule potentiométrique. Chacune des cellules est constituée d'un électrolyte solide YSZ et d'une paire d'électrodes. Une des électrodes des cellules d'ampérométriques exposées au gaz de mesure introduit, est utilisée pour réduire les oxydes d'azote contenus dans le gaz de mesure. Le deuxième élément de détection détecte une pression partielle d'oxygène du gaz de mesure tandis que les oxydes d'azote sont réduits par le catalyseur de l'électrode catalytique. La concentration de NO_x est déterminée, sur la base d'une différence entre deux sorties du premier et deuxième élément de détection.

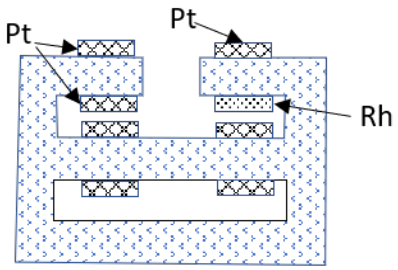

FIGURE 2.27 – Coupe du capteur de NO_x présenté dans le brevet de makoto noda.

En 1999, Taro Ueda et al ont également employé une seule cellule ampérométrique afin de réduire les interférences et amélioré la sensibilité ([74]). Pour cela une couche en oxyde pérovskite a été placée comme cathode de la cellule ampérométrique au lieu de platine pour améliorer la sensibilité des capteurs vers NO_x et réduire les interférences provenant HC et CO.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser à l'utilité des cellules ampérométriques à base de YSZ pour développer des capteurs sélectifs. Plusieurs méthodes sont possibles pour le dépôt d'une couche de YSZ. Généralement, la distinction est faite entre des grains petits et des grains moyens. Les grains petits, qui ont un rayon de l'ordre du nanomètres jusqu'à quelques nanomètre, donnent souvent une meilleure conductivité ionique et sont déposées par la technique atomic Layer Deposition (ALD) qui est un procédé de dépôt de couches minces atomiques. Cependant, cette technique est plus couteuse et le temps de dépôt est long. En ce qui concerne les couches catalytiques épaisses ($>$ 10nm) et industrialisable, la technique de pulvérisation cathodique, est une méthode bien adaptée, il semble être plus judicieux de rester sur cette méthode pour le dépôt de YSZ.

Pour la détection des gaz à base des cellules ampérométriques, plusieurs efforts ont été faits pour utiliser des cellules ampérométriques pour permettre une détection sélective et sensible aux NO_x. La solution qui semble être la plus étudiée à ce jour est décrite dans le brevet du groupe du Prof. Kunimoto Akira et al [75]. Dans ce brevet, deux cellules ampérométriques de Pt-YSZ chacune dans une chambre ayant une ouverture de diffusion gazeuse entre elles, en appliquant une différence de potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, le premier sert à réduire monoxyde d'azote le bioxyde d'azote contenu dans le NO_x à détecter, dans la seconde chambre la réduction de NO permet de quantifier la concentration de NO_x.

Sur cette base, notre objectif est de développer et intégrer des cellules ampérométriques qui est autant, voire plus, performant pour atteindre les buts mentionnes ci-dessus. Cependant, nous voulons une intégration simple pas complexe, par rapport aux réseaux de capteurs, plus simple à fabriquer en salle blanche. Après une étude de différentes configurations possibles nous avons opté pour la structure représenté sur la figure 2.28.Le principe de fonctionnement repose sur 3 capteurs HEMT, 3 cellules ampérométriques et une cavité.

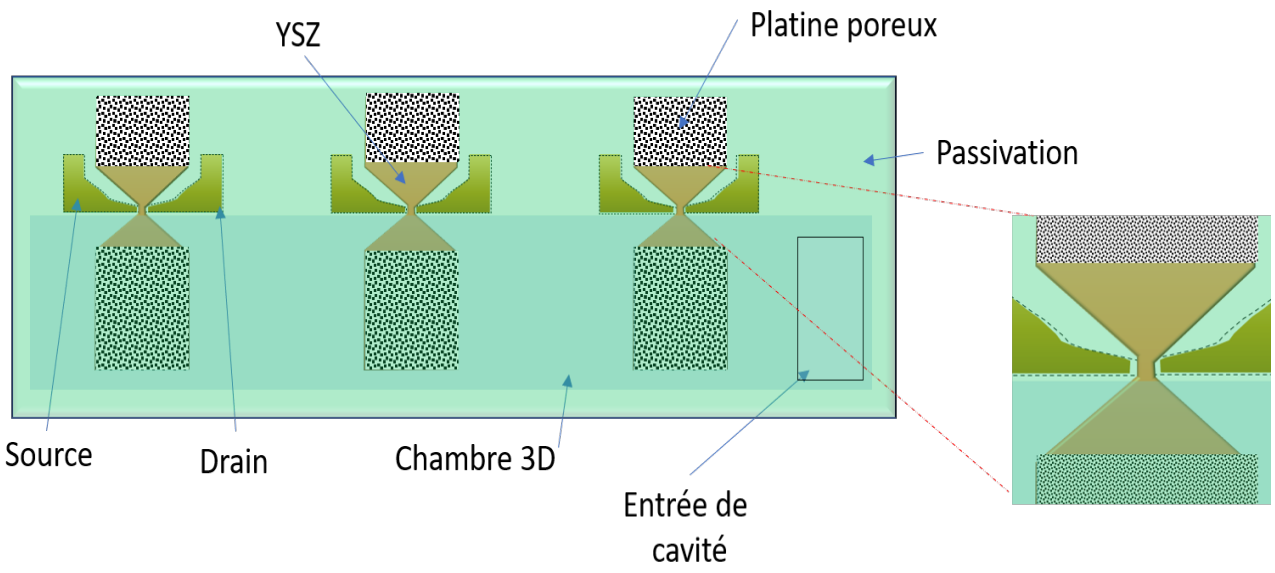

FIGURE 2.28 – Structure de capteurs de gaz NO_x à base de HEMTs et cellule ampérométrique

La couche de zircone stabilisée dopée à 8% Y_2O_3 permet d'obtenir une meilleure conductivité ionique à basse température (300°C). Les électrodes de platine poreux sont appliquées sur les extrémités de la plaque de YSZ et forment la cathode de détection pour l'une et l'anode de référence pour l'autre.

Ce capteur est composé de trois chambres à volume restreint et comporte trois cellules ampérométriques et trois transistors HEMT. Dans la première chambre, sous une polarisation cathodique précise, l'oxygène gazeux s'y réduit en ions O^{2-} (Eq.2.1) lesquels vont se déplacer vers l'anode et s'y réoxyder. Cela génère un courant d'ions proportionnel à la variation de pression partielle d'oxygène dans la chambre d'analyse. La diffusion des ions d'oxygène au travers de la couche de zircone modifie le potentiel de surface de la zone active du capteur, donc de la densité électronique du 2DEG et par conséquent le courant source-drain. Cela génère un facteur proportionnel à la variation de courant source-drain et la concentration d'O_2.

$$O_2(gas) + 4e^-(electrode) \longrightarrow 2O^{2-}(electrolyte) \tag{2.1}$$

Dans la deuxième chambre, la cellule ampérométrique polarisée sert à réduire la composante NO2 en NO suivant la réaction de l'Eq.2.2. Dans la troisième chambre ne subsiste que la composante NO. Cette dernière se décompose suivant la réaction de l'Eq.2.3. Après polarisation du capteur ampérométrique

$$NO_2(gas) + 2e^-(electrode) \longrightarrow NO + O^{2-}(electrolyte) \tag{2.2}$$

$$NO(gas) + e^-(electrode) \longrightarrow N + O^-(electrolyte) \tag{2.3}$$

Le courant ionique O^{2-} mesuré au niveau de la chambre 2 et 3 permet alors de quantifier respectivement le taux de NO_2 et NO_x. Les gaz toxiques CO, HC sont neutralisés grâce à une réaction d'oxydation avec le platine des électrodes du capteur ampérométrique de la première chambre.

2.3.2.1 Description des différents capteurs à base de HEMTs et cellules ampérométriques

Le masque réalisé pour fabriquer les capteurs est composé de 10 réseaux, et dans chaque réseau 3 capteurs. il y a aussi un ensemble de motifs d'alignements optiques, de motifs pour mesurer les propriétés de la couche de YSZ et des motifs pour qualifier les étapes technologies Fig.2.29. Le tableau 2.5 représente les différentes géométries de capteurs (HEMTs + Pt-YSZ).

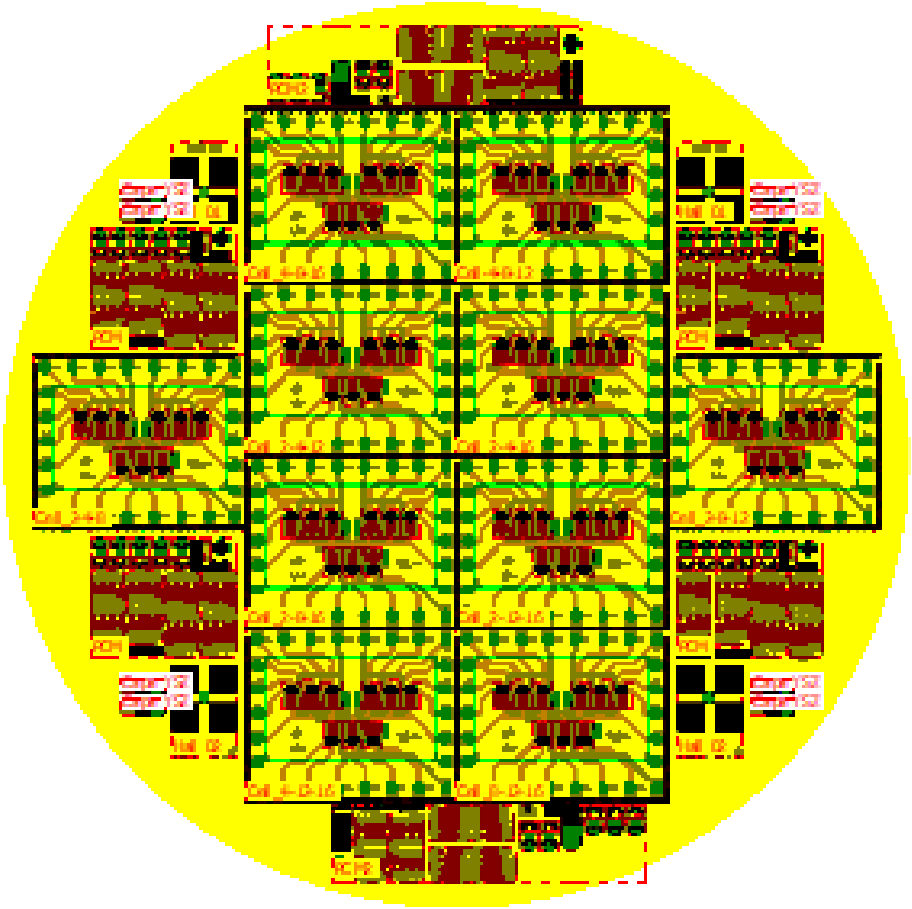

FIGURE 2.29 – Masque des réseaux de capteurs relatif au RUN 3

Réseau	Capteur 01	Capteur 02	Capteur 03
01	Lg : 16m-2m-16m	Lg : 16m-4m-16m	Lg : 16m-8m-16m
02	Lg : 16m-2m-16m	Lg : 16m-4m-16m	Lg : 16m-12m-16m
03	Lg : 16m-2m-16m	Lg : 16m-4m-16m	Lg : 16m-16m-16m
04	Lg : 16m-2m-16m	Lg : 16m-8m-16m	Lg : 16m-12m-16m
05	Lg : 16m-2m-16m	Lg : 16m-8m-16m	Lg : 16m-16m-16m
06	Lg : 16m-2m-16m	Lg : 16m-12m-16m	Lg : 16m-16m-16m
07	Lg : 16m-4m-16m	Lg : 16m-8m-16m	Lg : 16m-12m-16m
08	Lg : 16m-4m-16m	Lg : 16m-8m-16m	Lg : 16m-16m-16m
09	Lg : 16m-4m-16m	Lg : 16m-12m-16m	Lg : 16m-16m-16m
10	Lg : 16m-8m-16m	Lg : 16m-12m-16m	Lg : 16m-16m-16m

TABLE 2.5 – Résumé des caractéristiques géométriques de capteurs (HEMTs+PtYSZ)

La cellule 1 constitué de 3 capteurs, chaque capteur consiste à utiliser des transistors rectiligne HEMTs AlGaN/GaN N-ON à grille en Pt-YSZ. Le choix des caractéristiques des capteurs s'est porté sur une longueur de grille ($Lg = 16\mu m - 2\mu m - 8\mu m - 4\mu m$), une distance drain-source (L_{GS}) de 20μm (comme illustré Figure 2.30). Les autres réseaux consistent à utiliser le même type de capteur avec les mêmes dimensions que le réseau 1, à l'exception la largeur de la grille variable pour atteindre le rapport Largeur/sensibilité qui donne la meilleure performance.

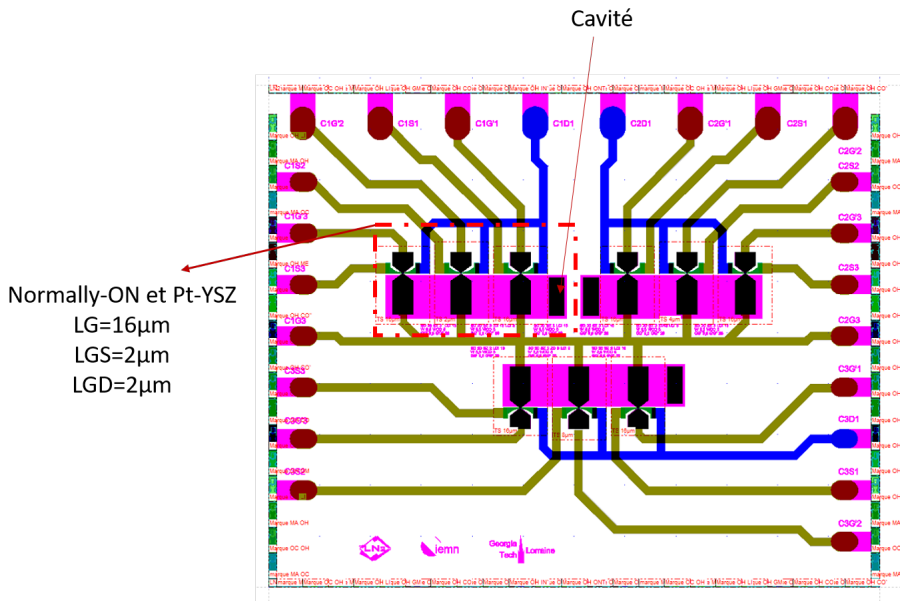

FIGURE 2.30 – Schéma du réseau de capteurs 1 du RUN3

Le procédé de réalisation de capteurs a base de HEMTs et Pt-YSZ est donné dans l'Annexe B. Une fois la réalisation des réseaux de capteurs terminée, les composants sont découpés.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté succinctement le procédé technologique mis au point pour la fabrication des capteurs à grille pleine et à grille poreuse, ainsi que les réseaux de capteurs. Le procédé technologique a été mis au point et optimisé afin de pouvoir fabriquer des

capteurs de gaz sensibles et stables à haute température (<550°C) pour une variété de concentration de gaz à détecter.

Afin d'améliorer la sensibilité et la capacité de détection des capteurs de gaz, il a été nécessaire de porosifier l'électrode de grille. Cette étape critique pour la micro-fabrication de cette zone sensible s'est faite en 2 étapes : (i) dépôt de NTCs et (ii) enrobage des NTCs avec de la platine. Pour satisfaire à la contrainte intrinsèque et donc à la bonne adhérence de cette grille poreuse, une nano-couche de Ni a été déposé au préalable. Ce procédé a été optimisé pour un fonctionnement jusqu'à 600°C.

Les premiers capteurs à base de transistor HEMTs AlGaN/GaN à grille pleine ont été caractérisés et présentés chapitre 4.
Enfin, toute une gamme de réseaux de capteurs constitués de topologies en serpentin composés de différentes grilles (pleine et poreuse) et de différents types de transistors (N-ON et N-OFF) a été développée dans le but de répondre aux cahiers de charges. Ces nez électroniques sont capables de détecter et quantifier un gaz cible dans un mélange de gaz corrosifs d'un véhicule automobile à moteur thermique (O_2, NO, NO_2 et NH_3), à haute température (<550°C) et pour de large concentrations de gaz.

Chapitre 3

Packaging pour fonctionnement à haute température

3.1 État de l'art sur le packaging pour l'électronique à haute température

3.1.1 Introduction

Le présent chapitre est constitué d'une première partie sur les principales contraintes technologiques (thermomécanique, vibrations, . . .) liée à la haute température et au fonctionnement en milieu automobile. La deuxième partie est consacrée aux solutions technologiques de packaging développées dans le cadre de ce travail. Les étapes de micro-fabrication des différents éléments (résistance chauffante, lignes électriques, substrat, . . .) du packaging sont décrites de façon plus exhaustif.

3.1.2 Enjeux de la haute température

La ligne d'échappement est constituée de plusieurs éléments comprenant le pot catalytique, le silencieux, le pot de détente et le filtre à particules. Le pot catalytique sert à réduire les gaz toxiques NO, NO_x, HC, et CO qui s'échappent du moteur après la combustion du carburant. Le silencieux diminue drastiquement les nuisances sonores des véhicules. Le pot de détente permet de réduire la vitesse et la pression de l'échappement. Le filtre à particules, comme son nom l'indique, sert à filtrer les particules carboniques. Ces quatre éléments contribuent conjointement à la réduction de la température tout au long de la ligne d'échappement. Cependant, la température aux abords du pot catalytique reste très élevée et peut s'élever jusqu'à 600°C.

Jusqu'à date, l'un des défis majeurs dans le développement et l'intégration des réseaux des capteurs de gaz à base de semi-conducteur, est d'adapter une technologie de packaging électronique qui résiste aux contraintes sévères du milieu de fonctionnement, soit principalement la température maximale dans le pot catalytique (600°C). Le packaging doit assurer une protection appropriée au réseau de capteurs, contre les dommages mécaniques, les vibrations et surtout le stress thermomécanique. En conséquence, la réussite de l'assemblage électronique nécessite un choix approprié de matériaux. Alliages de brasure, métallisation de substrat, type de substrat céramique, nature de wire-bonding, sont d'autant de paramètres à ajuster pour garantir d'excellentes performances thermiques électriques et une fiabilité suffisante pour un fonctionnement à haute température.

La suite de cette partie est consacrée à définir les solutions technologiques permettant de satisfaire à l'ensemble des contraintes définies précédemment.

3.1.3 3.1.3 Les enjeux technologiques dans les assemblages

Comme tous les composants électroniques en fonctionnement, nos capteurs de gaz sont soumis à plusieurs mécanismes thermomécaniques de dégradation et de vieillissement lesquelles

sont liées à la température, au type de gaz ainsi qu'aux vibrations mécaniques de la ligne d'échappement.

D'une manière général, les mécanismes de dégradation et les types de défaillances des composants électroniques ont été très largement étudiés [76][77][78][79]. Dans ce qui suit, nous présentons succinctement les principaux modes de défaillance.

3.1.3.1 Die-attach pour application haut température

Die Attach est le processus de fixation de la puce sur le substrat d'assemblage. Le processus de fixation le plus couramment utiliser est la fixation par adhésive, tels que du polyimide, de l'époxy, du verre et d'alliage métallique. Le matériau de fixation doit être performants afin de maintenir la fiabilité de l'interconnexion capteur-Substrat dans les conditions extrêmes de la ligne d'échappement (des températures élevées). Les principaux die-attach pour application à haute température qui ont été étudiés jusqu'à présent, on trouve l'or-étain (Au-Sn), l'or-germanium (Au-Ge), l'or-silicium (Au-Si), le verre d'argent, l'argent-indium (AgIn), des alliages sans plomb avec une grande proportion (plus de 90%) d'étain avec des pourcentages variables de cuivre et d'argent.

Die attach (C)	**Température maximal**
Au-Sn20	280
Au-Ge12	356
Au-Si3	363
Au-In18	451

Table 3.1 – Die d'attach à base d'or existante à haute température [80], [81].

Le die d'attach pour application haut température doit répondre à plusieurs exigences strictes. Parmi les exigences générales, une bonne résistance à la fatigue thermomécanique, une faible toxicité, une fiabilité aux chocs thermiques, une bonne résistance à la corrosion, une bonne ductilité, des points de liquidus 700°C, une température de traitement plus basses, une conductivité thermique> 0,2–0,3 W / cm · K, et discordance CTE conforme entre la puce et le substrat [20], [34]. En effet, la différence des coefficients de dilatation thermique entre la puce et le substrat, engendre des contraintes mécaniques qui génèrent une fatigue thermo-mécanique laquelle se traduit par une rupture au niveau du die-attach (cf. Figure 3.1).

Dans le cadre de ce projet de recherche plusieurs matériaux de fixation à haute température ont été étudier, tourneraient autour de plusieurs critères, notamment l'utilisation de matériaux à base de nickel à l'échelle nanométrique, des matériaux moins chers avec de bonnes qualités thermiques et électriques. Ainsi que des matériaux à l'échelle micromètre à base de Si et d'alumine ont été étudier comme die d'attach.

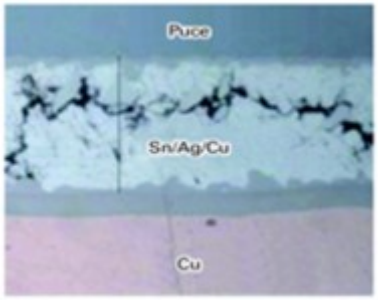

FIGURE 3.1 – Exemple de fissures apparente dans une brasure après un cyclage thermique [83], [84]

3.1.3.2 Choix de substrat, pour couvrir les deux enjeux (décollement de métal, isolation thermique)

Dans le but de développer des capteurs de gas a haut température fonctionne à haute température de 600°C, cette partie se concentre sur une partie de l'assemblage, le substrat. Le substrat a plusieurs fonctions, notamment assurer une isolation électrique entre les différentes lignes de conduction, le substrat doit donc présenter une résistivité élevée, et une rigidité diélectrique élevée. D'autres propriétés doivent être prises en compte. La conductivité thermique à une importance primordiale, pour assurer une isolation thermique entre la partie chaud (l'intérieur de la ligne d'échappement) et la partie fils de connexion. Ainsi que pour réduire les différentes défaillances générées par le vieillissement thermomécanique ou des contraintes physico-chimiques, le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique (CTE) proche des différentes parties de capteur. Enfin pour résister au contrainte mécanique de la ligne d'échappement la résistance mécanique doit également être la plus élevée possible.
Les substrats le plus utiliser dans l'industries sont à base de polymère, cependant ce dernier ne sont pas des candidats sérieux car leur température de fonctionnement normal ne dépasse pas 150°C. Compte tenu des spécifications de cahier de charge, les substrats céramiques sont les seuls candidats appropriés. L'alumine, le nitrure d'aluminium, le nitrure de bore, et le nitrure de silicium sont les céramiques les plus appropriées en raison de leur résistance thermique élevée. Ainsi que Al2O3 et AlN sont devenus les substrats de puissance préférés de l'industrie en raison leur performance et leurs prix compétitifs. Un autre avantage de l'AlN par rapport à l'alumine est son CTE, qui est plus proche de celui du silicium et du carbure de silicium, ce qui entraîne moins de contraintes dans les dispositifs semi-conducteurs de et sur le joint de soudure pendant le cyclage thermique.

Le tableau 3.2 [82] présente les différentes caractéristiques des principaux substrats céramiques utilisés :

Matériau	Coefficient de dilatation (ppm/0C)	Conductivité thermique (W/mK)	Constante diélectrique relative	Résistance à la flexion (N/cm2)	Module de Young (MPa)
Alumine	6.5 à 6.7	20 à 30	8.8 à 9.8	3000 à 3500	378
Nitrure d'alumine (AlN)	2,1 à 4,4	100 à 230	8.8		343
Oxyde de béryllium (BeO)	6,4 à 7.5	240 à 260	6,4 à 6,9	1700 à 2500	378
Mullite (3Al2O3, 2SiO2)	3.5 à 4.4	5	6,4 à 6,8	2000	
Carbure de silicium (SiC)	3,8	60 à 270	40 à 80	4500	460

Table 3.2 – les caractéristiques de différents matériaux de céramique résistants à haut température

Le choix de substrat dépend également de type de métallisation utiliser, les caractéristiques souhaitées d'un système de substrat métalliser sont une bonne adhérence au substrat, une faible contrainte, une bonne conductivité électrique et une stabilité chimique pendant l'assemblage ou pendant le fonctionnement. Le métal de conduction devrait avoir des caractéristiques d'excellente conductivité thermique et CTE similaire avec le substrat, le tableau 4 montre les caractéristiques thermomécaniques des matériaux possibles. Le CTE des métaux composites à base de Mo et de Cu est proche de celui de l'AlN, cependant le Cu et Al est bien supérieur à celui de l'AlN (seulement 4,5 ppm/C). Le Mo-Cu présente ainsi que une conductivité thermique relativement élevée avec une plage de 170 à 200 W/m·K, donc une excellente propriété de dissipation thermique.

Materiaux	**100 Cu**	**100 Al**	**85 Mo / 15 Cu**	**75 Mo / 25 Cu**	**65 Mo / 35 Cu**
CTE (ppm / C)	17,8	26,4	6,8	7,8	9,0
Conductivite thermique (W / m - K)	398	230	165	185	205
Densite (g / cm 3)	8,90	2,70	10.01	9,87	9,74
Module de jeune (MPa)	128 000	70 000	274 000	274 000	274 000
Limite d'elasticite (MPa)	210	50	/	/	/

Table 3.3 – Les attributs thermomecaniques des materiaux pour la plaque de base.

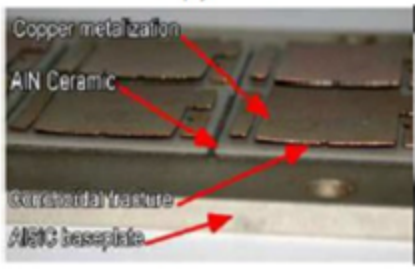

FIGURE 3.2 – Décollage de la plaque de cuivre et du substrat céramique par rupture de la couche oxyde- cuivre [85].

3.1.3.3 Autres modes de défaillance : impact de l'humidité et des vibrations

L'assemblage électronique dans la ligne d'échappement peut subir des modes de défaillance autre que la fatigue thermomécanique et la décohésion de la métallisation en interface. On parle de phénomènes mécaniques (ex : les vibrations) et électriques (ex : la corrosion par l'humidité). La corrosion est définie dans la norme ISO 8044-1986 comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement, qui mène à des changements des propriétés de ce métal et conduit souvent à sa détérioration. Dans la ligne d'échappement, plusieurs facteurs environnementaux peuvent déclencher des mécanismes de corrosion. Parmi ces facteurs, on peut citer, la température, l'humidité, les contaminants générés par des gaz dans la ligne d'échappement (NO_x, NH_3) et les particules carboniques.
Aussi, les phénomènes de perturbations mécaniques tel que les vibrations générées par le moteur thermique (lesquelles se propagent à la ligne d'échappement) ne font pas l'objet d'une étude particulière dans ce travail. Cette étude est réalisée directement chez le partenaire industriel PSA sur un véhicule automobile de test avec nos propres sondes GaN.

3.1.3.4 Technologie de liaison par fil

La liaison par fil est la méthode la plus ancienne et la plus répandue dans l'industrie de la microélectronique. Elle permet de réaliser des interconnexions entre un circuit intégré ou un dispositif semi-conducteur et son emballage. Depuis des années, l'aluminium et l'or sont les fils de connexion les plus utilisées. Dernièrement, le cuivre a commencé aussi à être utilisé pour la liaison filaire dans la fabrication des SC, Le cuivre est intrinsèquement 3 à 10 fois moins cher que l'or, est plus conducteur d'électricité d'environ 25% -30% que l'or se traduit par de meilleures performances électriques. Le cuivre a également une conductivité thermique environ 25% plus élevée que l'or. Ainsi, les fils de cuivre dissipent la chaleur à l'intérieur de l'emballage plus rapidement et plus efficacement que le fil d'or. Cependant le cuivre présente des inconvénients par rapport aux fils d'or, l'oxydation à des températures relativement plus basses rend complexe la formation d'un bon contact avec les pads ; Ainsi que la dureté du fil de cuivre nécessite une force de liaison et énergie ultrasonique forte, qui produit des dommages au niveau des pads. Malgré les avantages de cuivre, l'or et Al mais leurs applications pour haut température reste loin de cahier de charge.

L'interconnexion électrique filaire est l'un des aspects les plus difficiles du packaging aux hautes températures et a été spécialement étudié dans ce travail. Une bonne adhérence des fils d'interconnexion doit assurer une bonne résistance mécanique et une conduction électrique suffisante. Les fils de bonding sont connectés directement sur la surface des composants élec-

troniques. Ils sont affectés par toutes les contraintes thermiques dues à l'environnement. La dégradation des fils résulte de l'hétérogénéité des CTEs entre les différents matériaux utilisés pour la puce, les pads et le substrat. Pour des applications à haute température et suivant des cycles thermiques, l'interface entre les fils et les pads subissent des contraintes thermomécaniques. Ces dernières sont à l'origine de la dégradation et donc de la défaillance de la connexion. La Figure 3.3 présente un exemple de rupture et de décollage entre la base des fils de connexion et le plot d'épaississement du semi-conducteur lors d'un cyclage thermique passif. Pour cela, il est souhaitable que le plot de contact et le fil soient du même matériau pour minimiser la différence de CTEs. Cependant, le choix des métaux pour réaliser ces types de liaisons (ball bonding et wedge bonding) est très limité (Or et Aluminium, respectivement) et ceci constitue un obstacle majeur pour réaliser des connections filaires à haute température.

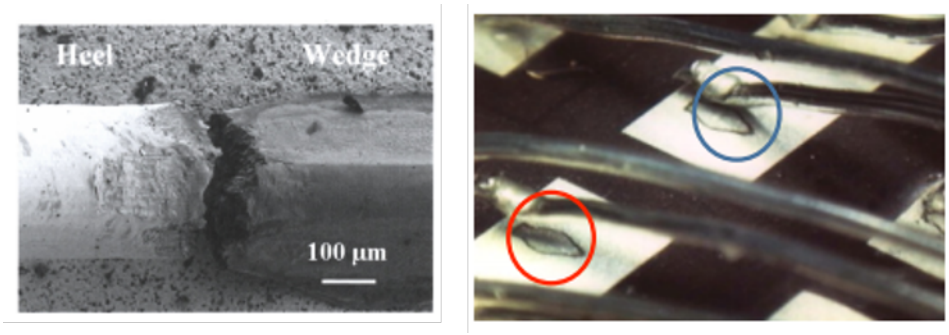

FIGURE 3.3 – Exemple de décollement de fils de connexion (Wen, 1999) [90]

En effet, l'absence d'une technologie de connexion filaire fiable et durable à haute température est un obstacle majeur à l'intégration des réseaux de capteurs dans la ligne d'échappement [**?**].

3.1.3.5 Connection filaire pour des applications à haute température

De nombreuses études existent pour élaborer un packaging électronique fiable à haute température. K. Gottfried [92] et al. ont adopté une approche qui se base sur l'augmentation du diamètre d'Al de 250 μ m pour assurer une meilleure tenu mécanique. Cette étude a démonté un comportement électriquement stable sous un stress thermique à 400°C pendant 1000 heures. Ravi K. [93] avec al. ont développé un procédé de liaisons de fils en Ni (des fils Ni connectés sur des plots de contact en Ni) pour des dispositifs à base de SiC [93]. Les fils de nickel ont démontré des résultats satisfaisants sous des tests de traction destructifs à haute température ; ainsi qu'une stabilité électrique jusqu'à 550°C. Cependant, pour assurer l'adhérence des fils sur les pads de la puce et le substrat, il est nécessaire d'user d'une source ultrasonique de forte puissance sur une longue durée. Cette technique non-standard endommage les pads du dispositif et du substrat.

Pour résumer, Les connexions les plus résistants au stress thermomécanique à haut température sont à base de nickel ou d'aluminium avec un diamètre épais, sauf que ces connexions nécessitent l'utilisation de techniques hard qui limite leurs intégrations pour la connexion de dispositifs.

3.2 Développement d'une nouvelle technologie de connexion fonctionnant à haute température

3.2.1 Introduction

L'objectif de ce travail consiste à développer une nouvelle méthode permettant la connexion d'un réseau de capteurs vers l'extérieur d'une ligne d'échappement. La solution développée pour élaborer des fils de connexion multi-métaux, est basée sur les avantages de deux technologies différentes : la liaison filaire et l'électro-plaquage. La méthode proposée s'appuie sur les performances électriques des liaisons filaires d'or (compatible avec des paramètres de WB suffisamment doux sur une pad d'Au), et des propriétés attrayantes du Nickel (température de fusion de 1453 °C et résistance thermomécanique élevée). Ce procédé permet une connexion électrique fonctionnelle en continue jusqu'à 650°C.

3.2.2 Processus de fabrication des connexions filaires Au-Ni : le choix de la densité de courant de l'électro-placage

Le substrat utilisé dans cette expérience est un substrat d'Al_2O_3. Pour éliminer toutes les traces d'impuretés, le substrat a été nettoyé dans l'acétone pendant 5min, IPA 5 min et dans une solution de HCl : H_2O (1 :2), avant d'être rincé à l'eau DI pendant 5min et séché sous azote. Le substrat a été placé dans une chambre à vide pour le dépôt du métal en couche mince. La séquence de dépôt est la suivante : évaporation de 10nm Ti comme couche d'accroche suivi d'une évaporation d'Or de 300nm. Le masque est illustré à la figure 3.4. Chaque substrat a 9 cellules. Chaque motif contient deux pads séparés de 8mm.

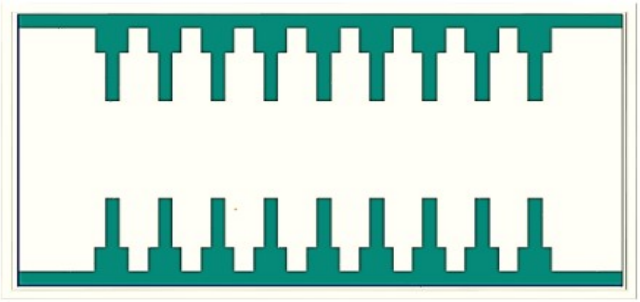

FIGURE 3.4 – Masque de caractérisations des connexions filaires Au-Ni

Ensuite des ball bonding d'Or (diamètre 25μm) ont été déposés entre les pads de connexion, la longueur moyenne de fils d'or est 8mm. Vient ensuite l'étape d'électro-plaquage de Nickel avec différentes densités de courant ($5mA/cm^2, 10mA/cm^2, 20mA/cm^2, 30mA/cm^2$). Le temps de dépôt pour chaque densité de courant est fixé à 20min. On établit un courant électrique entre une électrode métallique de Nickel (anode) et l'échantillon à travers une solution électrolytique. Le dépôt de Nickel s'effectue sur les pads de connexion et sur les fils d'or. Les épaisseurs de Nickel déposées dépend de plusieurs paramètres (la densité de courant, la concentration de solution...), qui donnent des épaisseurs variant de quelques nm à plusieurs dizaines de μm. Le dépôt dépend aussi de la composition de l'électrolyte et du type de polarisation (continue, pulsée). La densité de courant influe sur la morphologie de surface et sur le taux de dépôt (Figure 3.5). Pour une densité de dépôt basse, une morphologie de surface dense a été obtenue avec de petits défauts.

Pour une densité de courant élevée, des défauts macroscopiques apparaissent en surface.

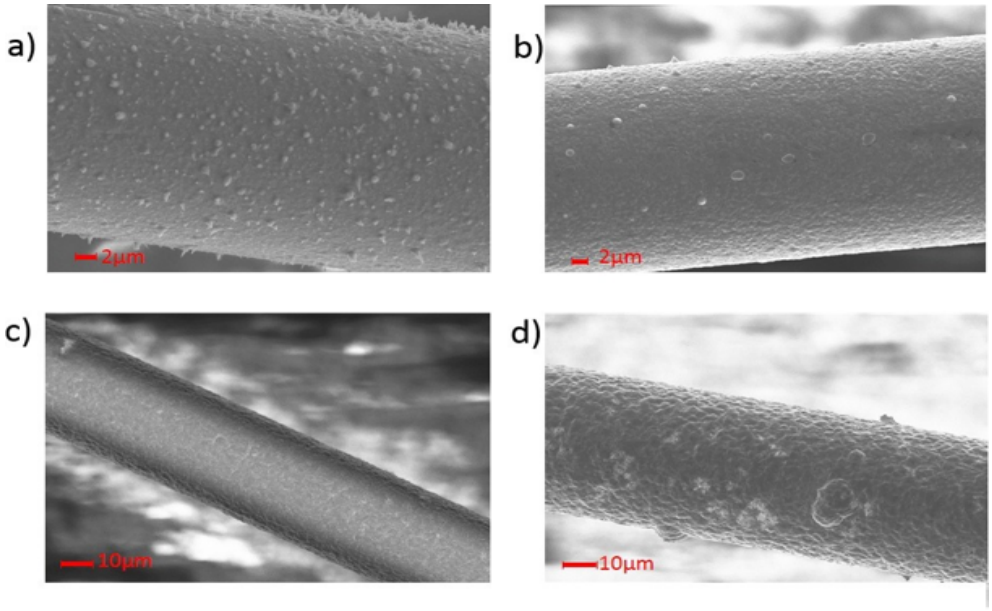

FIGURE 3.5 – Images au MEB en coupe d'un ball bonding d'or enrobé au Nickel électrodéposées en courant continu avec différentes densités de courant moyennes de : (a) $5mA/cm^2$, (b) $10mA/cm^2$, (c) $20mA/cm^2$, et (d) $30mA/cm^2$.

Le taux de dépôt est de 0.1 μm, 0.225 μm, 0.58 μm et 1.19 μm respectivement pour les densités de $5mA/cm^2$, $10mA/cm^2$, $20mA/cm^2$ et $30mA/cm^2$. Dans la suite des expériences la densité de courant choisi est de $20mA/cm^2$, correspondant à une électrodéposition présentant une morphologie et un temps de dépôt moyen acceptable.

3.2.3 Impact de l'épaisseur de Nickel sur la force de traction

L'analyse de la tenue mécanique des interconnexions est effectuée par la mesure de la force de tirage des interconnexions par le test Wire Pull. Le principe consiste à évaluer la force de liaison en accrochant et en tirant le fil attaché jusqu'à rupture de ce dernier. Cette analyse avant et après électro-plaquage, nous a permis de suivre l'évolution de la tenue mécanique en fonction de l'épaisseur, ainsi que de suivre la dégradation des interconnexions pendant le vieillissement thermique à haute température. Les tests de tractions sont effectués au moyen de l'outil Dage 4000.

Le Tableau (3.4) montre que la force de traction augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de Nickel déposé sur le fil d'Au. Afin de mieux comprendre ce comportement, nous avons effectué des tests d'électro-plaquage. Cette fois-ci, nous fixons la valeur de la densité de courant à $20mA/cm^2$ (valeur optimale suite à l'étude 5.2.2) et on varie le temps de dépôt de 0 à 50 min avec un pas de 10min. Le Tableau 3.4, présente les résultats expérimentaux de l'épaisseur et de la force équivalente pour chaque temps de dépôt. Dans les conditions initiales, le diamètre du fil d'or est de 25 μm et la force de traction est égal à 7g. Après 10 min, 2μm de nickel ont été déposés et la force de traction a un taux de croissance de 100%. Pour un dépôt de 20 min, 30 min et 40min, l'augmentation de l'épaisseur du métal est quasi-linaire et la force de liaison a respectivement des taux de croissance de 185%, 400% et 542 %. En augmentant le temps de dépôt à 50 min, la force de liaison dépasse la marge de mesure de l'appareil.

Temps de dépôt (min)	Fil d'Or + électrodéposition de Nickel	
	Épaisseur total / Epaisseur de Ni (μm)	Force de tirage (gf) , ecart t
0	25 / 0	7
10	29 / 2	14, $\sigma = 1.34$
20	33 / 4	20, $\sigma = 1.25$
30	38 / 6.5	35, $\sigma = 0,95$
40	44 / 9.5	45, $\sigma = 0.9$
50	52 / 13.5	>55

TABLE 3.4 – la variation de la fortion de traction en fonction du temps a une densité de $20mA/cm^2$

Pour simplifier l'analyse, nous avons réalisé une représentation graphique de la variation de la force de traction net en fonction de l'épaisseur de métal déposé pour une densité de courant de $20mA/cm^2$. Le résultat obtenu est représenté sur la Figure 3.6.

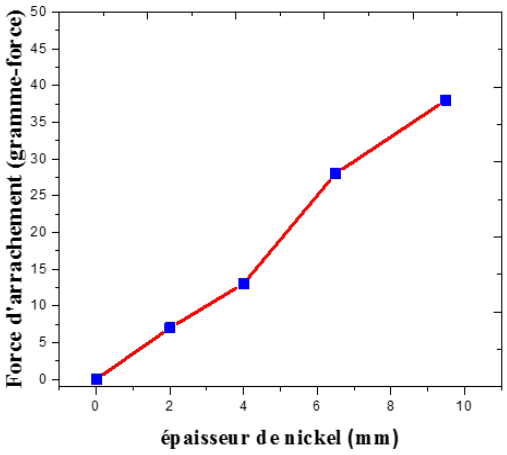

FIGURE 3.6 – Évolution de la force d'arrachement avec l'épaisseur de Nickel électro-déposé.

La force de traction présente une réponse quasi-linéaire avec l'épaisseur de Nickel. Le coefficient de régression linéaire est de 0.9833. La force de traction a donc, un taux de croissance de 40%, pour chaque micromètre de métal déposé. Ce dernier permet de construire des wires bonding avec des caractéristiques contrôlables en fonctionne de besoin.

3.2.4 Analyses au microscope optique de l'évolution de ball bonding

Au cours des tests d'électro-plaquage décrits partie 5.2.4, nous avons remarqué que les ruptures des wire bonding Au-Ni est différents des wire bonding normal, pour ce dernier en général la rupture ce génère coté des Ball ou de wedge, cependant pour Au-Ni wire bonding les ruptures ce genre dans le fils. Pour bien comprendre l'origine de ce phénomène des images au microscope optique pour suivre l'évolution microstructurale des connexions filaires à 0, 10, 20 et 50 min (cf. 3.7). La Figures 3.7.a, et 3.7.b sont des images microscopiques d'une liaison filaire d'or typique à l'état initial (avant électro-plaquage), avec une extrémité de largeur cote wedge de 46.5μm. Après 10 min de dépôt de Nickel, la largeur de l'extrémité a augmenté à 53.8μm. Au-delà de 20 min de dépôt, la largeur de l'extrémité diminue. Cette diminution devient drastique

après 50min de dépôt.en raison d'une couverture progressive da partie très mince du wedge Au par le Ni, Figure 3.7. Pour bien comprendre ce phénomène, une illustration est représentée 3.8.

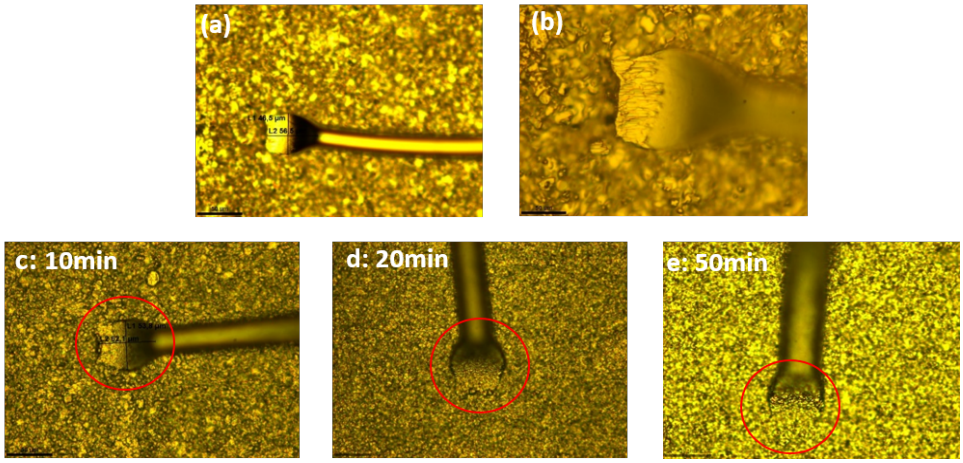

FIGURE 3.7 – Evolution de la largeur de l'extrémité du fil avec du temps, (a) et (b) avant électro-plaquage, (c) 10 min, (d) 20min et (e) 50min après électro-plaquage de nickel a 20mA/cm2.

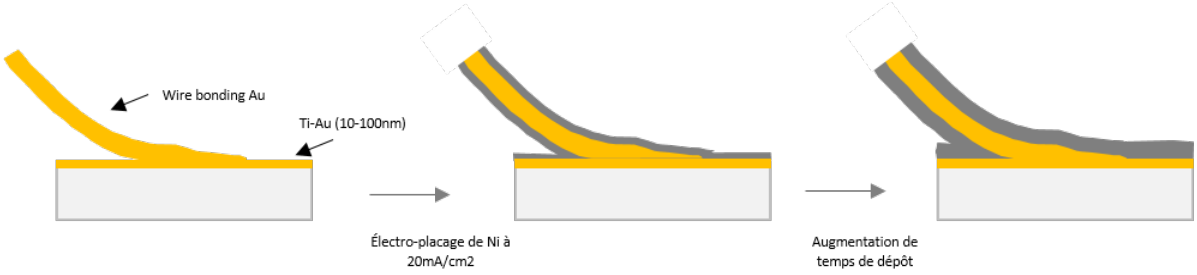

FIGURE 3.8 – Schéma synoptique de l'évolution de l'extrémité du fils avec le dépôt de nickel.

3.2.5 Étude du vieillissement de la connexion filaire Au-Ni avec la température

Afin d'étudier le vieillissement des connexions filaires Au-Ni, deux séries d'échantillons (avec 24.8 μm de Ni déposé sous une densité de $20mA/cm^2$)) ont subi un stress thermique dans le four Vulcan 3-550 pendant 500h. La température de four était de 350°C pour la première série d'échantillons, puis 650°C pour une seconde série d'échantillons.

L'évolution de la force de traction au cours du temps pour ces deux séries d'échantillons après recuit à 350°C et 650°C sont respectivement présentés Figure 3.9.a et 3.9.b. Le stress thermique réduit drastiquement la résistance mécanique des liaisons pendant les premiers 200 heures, tel qu'illustré Figure 3.9. Cependant, cette valeur minimale est toujours supérieure à celle définie par les normes de test de traction militaire. La variation de la force de traction est différente dans les deux séries d'échantillons : pour un recuit à 350°C, la force augmente jusqu'à atteindre son maximum dans les premières 50 heures et diminue drastiquement jusqu'à 200h. Avec un recuit à 650°C, la force diminue drastiquement jusqu'à 100h, puis elle commence à augmenter légèrement et diminuer à nouveau après 150h de recuit. Au-delà de 200°C Heures

de recuit, une faible modification de la résistance mécanique a été observée. Pour faire une comparaison wire bonding 25um a été mise en parallèle sous stress thermique a 650C, la force de rupture a été réduit de 7gf a moins de 1gf après 24h. Cependant cette comparaison reste limité vue que le diamètre des Wire bonding Au-Ni et Au n'est pas le même.

Le comportement préliminaire de vieillissement à 350°C peut s'expliquer par une diffusion intermétallique initiale entre Au et Ni, qui a un impact sur le comportement mécanique du fil à mesure que la zone d'inter-diffusion continue de s'étendre. Lors du vieillissement à 600°C, cette inter-diffusion est rapide et non observable avant le premier essai de traction. Cette hypothèse pourrait être soutenue par [11]. Les auteurs ont étudié l'inter-diffusion Ni-Au en fonction de la température et du temps.

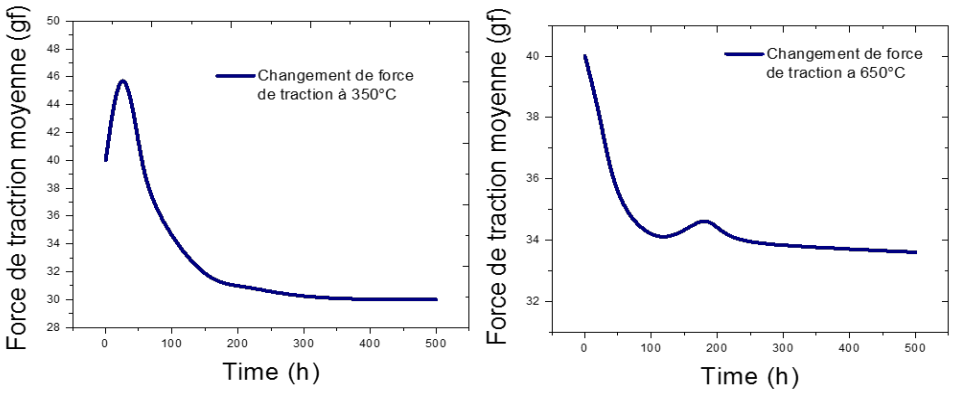

FIGURE 3.9 – Évolution de la force de tirage avec le stress thermique à , a) 350°C, b) 650°C

Des observations MEB ont été réalisées pour caractériser la texture de la surface des échantillons recuits et après rupture lors de la mesure de la force de traction. Les figures 3.10.a et 3.10.b, montrent respectivement la morphologie des liaisons de fils Au-Ni recuit à 350°C et 650°C pendant 500h. On remarque que la surface du fil devient importante à une température de recuit de 650°C.

Une analyse EDX ensuite a été effectuée sur la surface des deux fils sont présentés sur la figure 3.10. On remarque que l'or reste concentré au cœur du fil recuit à 350°C. Alors, qu'un alliage Au-Ni a été formé pour un recuit à 650°C. Ce résultat mis en question, que une étudie bien détailler est nécessaire pour bien comprendre la relation entre l'alliage métallique Au-Ni et sa relation avec la force de rupture, malheureusement dans le cadre de ce projet en raison du temps limité, il reste impossible d'entamer les différents partie en détail.

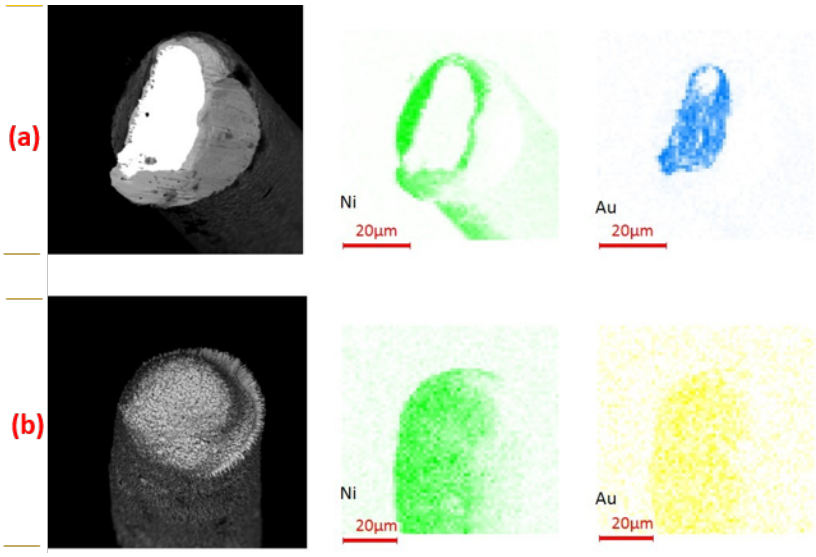

FIGURE 3.10 – Images MEB et EDX pour la surface du fils (a) après recuit à 350°C pendant 500h (b) après recuit à 650°C pendant 500h.

Une autre série d'essais environnementaux à haute température a été effectué pour qualifier la technologie de liaison filaire Au-Ni. Il s'agit des tests in situ à haute température, le test consiste à évolue l'évolution de la force de rupture en fonctionne de température, afin de comprendre état des connexions dans la ligne d'échappement qui nécessite une température de fonctionne constante. Les échantillons des liaisons filaires Au-Ni étudier est d'un rayon 49.8 m et de longueur moyenne de 8mm.

Le test a été effectué sur plaque chauffante, sous atmosphère ambiante et à des températures allant de 20°C à 500°C (avec une rampe de 50°C/min) (voir le tableau 3.5). Les échantillons sont fixés sur la plaque chauffante au moyen d'une colle céramique qui résiste aux hautes températures (jusqu'à 1300°C). Avant de faire un test de force de traction, chaque échantillon subit un recuit à une température donnée pendant 5 min, de manière à s'assurer d'un bon transfert thermique. Les valeurs des forces de traction moyennes obtenues sont indiquées Tableau 3.5. On peut voir que la force de tirage diminue à 50°C, pour qu'il augmente à des valeurs qui dépassent 55gf jusqu'à 266°C. On peut mettre comme hypothèse que le recuit des échantillons jusqu'à 266C, améliore la force de liaison et l'adhérence des plots de contact, mais pour valider cette hypothèse des observations au niveau interface est nécessaire. Au-delà de 290°C, la force de traction mesurée diminue et passe à 36 g à 500°C. Pour information et malgré les contraintes sévères des tests, les valeurs de la force de traction, dépassent toujours les spécifications militaires identifiés pour les hautes températures qui est autour de 5gf.

Température	La force de tirage(gf)
20	52
50	38
120	>55
220	>55
266	>55
290	51g
400	50
500	36

Table 3.5 – Évolution de la force de tirage des interconnexions Au-Ni par le test Wire Pull sous un stress thermique in situ.

3.2.6 Étude de l'impact de chocs thermiques (0-650°C) sur la connexion filaire

Des chocs thermiques ont été appliqués sur des échantillons comportant des connexions filaires de manière à sonder leur fiabilité en fonctionnement réel. Les échantillons ont été soumis à des températures alternées de 20°C et de 650°C pendant une durée de 5 min chacune. La vitesse de la rampe de température est de 10,5°C/s. Durant le cycle thermique, les liaisons filaires subissent des contraintes thermomécaniques dues à la différence des coefficients de dilatation thermique, entre le fil d'or, le nickel électroplaqué et le substrat d'alumine. Par conséquent, des défaillances peuvent apparaitre et entrainer une fatigue thermique. Ce dernier est à l'origine de la rupture des liaisons filaires.

Les échantillons testés, ont subi 40 cycles thermiques. Ils ont été observés au microscope optique et évalués électriquement à température ambiante après chaque 10 cycles. Des mesures de la force de traction ont aussi été effectuées et leurs valeurs moyennes sont présentées Figure 3.11.

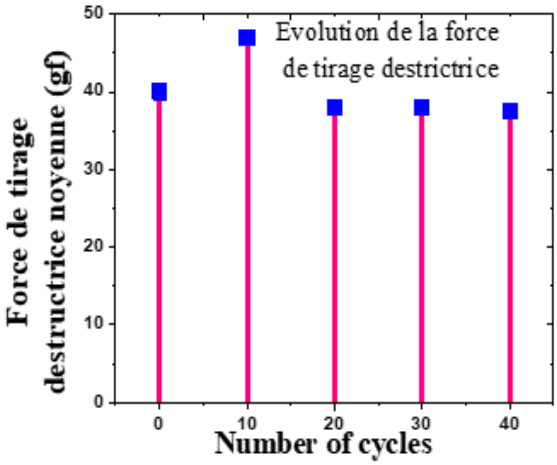

Figure 3.11 – Résultats des tests de tirage destructrice avant et après le cycle thermique

Au cours des 10 premiers cycles, la force de traction augmente, possiblement en raison de la formation d'un contact entre le Nickel et l'Or. Puis, la force diminue certainement à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique entre les différents métaux. A partir de

20 cycles une faible variation est observée. La résistance électrique avant et après chaque 10 cycles thermiques, est présentée Figure 3.12. Une augmentation remarquable de la résistance électrique est observée au cours des 20 premiers cycles.

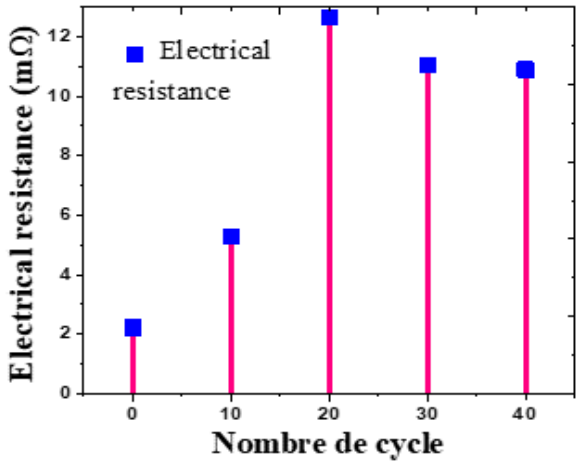

FIGURE 3.12 – Résultats des tests de résistance électrique avant et après plusieurs cycles thermiques.

3.2.7 Étude de l'impact de l'environnement corrosif et la haute température sur les caractéristiques électriques de connexion filaire.

L'objectif, de cette partie est d'étudier l'impact sur les liaisons filaires d'un milieu corrosif à haute température. Les échantillons avec des fils de Ni/Au sont mis sur une résistante chauffante à une température de 600°C puis sont placés dans une chambre à gaz avec un système de mesure à débit contrôlé. Le gaz vecteur (N_2) est mélangé avec un gaz cible (O_2 : 20%) ou (H_2 : 10%) dans N_2, sous un débit total de 200 sccm. Afin de mesurer la variation de la résistance électrique des liaisons filaires, le système est connecté à un instrument de mesure électrique : Keithley DAQ6510 / 7700. Des mesures à quatre points ont été effectué et les résultats de calculs de la résistance électrique moyenne sont présenté Fig.3.13. . Il a été constaté que la résistance électrique des liaisons reste assez stable après l'injection de H2 et O2. La faible diminution de la résistance après l'injection de H2 (3.2) peut être due à la réduction de l'oxyde de nickel natif. Cette diminution est récompensée après l'injection d'O2 (3.1).

$$NiO + H_2 \longrightarrow Ni + H_2O \tag{3.1}$$

$$2Ni + O_2 \longrightarrow 2NiO \tag{3.2}$$

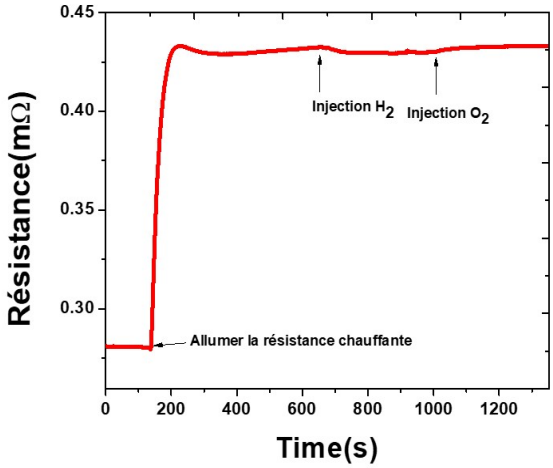

FIGURE 3.13 – Montre l'évolution de la résistance électrique des fils après l'injection de H_2 et O_2.

3.2.8 Conclusions

L'interconnexion filaire élaborée au moyen d'une double technique (wire bonding d'Or et électro-placage de Nickel), sur des plots d'adhérence Au/Ti, a démontré des résultats remarquables avec notamment une force de traction de plus de 55g. Cette force de traction est contrôlable en fonction de l'épaisseur de Nickel déposé, la force de liaison a été augmentée avec un taux de croissance de 185, 400, et 542 %, respectivement après le dépôt de 4, 6.5, et 9.5 μm de nickel sous une densité de courant de $20mA/cm^2$.

Cette interconnexion filaire montre une fiabilité en stockage thermique à 350°C et 650°C sur des périodes longues de plus de 500h (au-delà du cahier des charges). Les essais de force de tirage des interconnexions par le test Wire Pull ont montré que la tenue mécanique des interconnexions est supérieure à 30gf pour 30gf pour les deux températures 350°C et 650°C, ce qui va au-delà des normes militaires (autour de 5gf). Les analyses en microscopie électronique ont permis d'observer un mécanisme de diffusion à 650°C d'atomes d'or dans la couche de nickel. Une autre série d'échantillons a été soumise à un essai de 40 chocs thermiques entre 20°C et 650°C. Une réduction de la résistance électrique a été observée après les 20 premiers cycles.

3.3 Élaboration du packaging électronique

3.3.1 Introduction

Dans le but d'intégrer le réseau de capteurs dans la ligne d'échappement, il est nécessaire de développer et de concevoir un packaging qui s'adapte aux contraintes sévères du milieu de fonctionnement et principalement à la température élevée de 600°C. Dans notre process de packaging et pour garantir un bon fonctionnement dans la ligne d'échappement, nous devons fabriquer différents éléments tels que les résistances chauffantes et les lignes de conduction sur un support en céramique. Il est aussi très important de choisir avec soin la combinaison des matériaux de métallisation et les techniques de revêtements.

L'assemblage électronique nécessite plusieurs éléments et des procédés à maitriser :

. **Une résistance chauffante sur céramique** la température dans la ligne d'échappement n'est pas constante, en raison du changement du régime de moteur. Cette variation de la température va interagir avec la sensibilité du capteur et provoquer une analyse erronée. Pour cela, l'intégration d'une résistance chauffante permet de maintenir et de contrôler la température de fonctionnement du capteur.

. **Les lignes de conduction sur céramique** elles servent à connecter les réseaux de capteurs et les plots de contacts à l'extérieur du packaging. Dans le cadre de ce projet, , nous avons conçu des lignes de conduction de 50um de largeur et qui résistent au-delà de (600°C).

. **Une barrette de protection** la ligne d'échappement contient plusieurs résidus de combustion, de la vapeur d'eau et autres gaz (NO_x, CO_2). L'utilisation d'une barrette de protection est très utile pour la protection des lignes contre les défaillances provoquées par le contact du gaz avec les lignes de conduction et d'éventuels impuretés macroscopiques qui pourraient court-circuiter ces mêmes lignes entre elles.

. **Le collage des différents niveaux** le packaging est constitué de trois plaques de céramique, d'une résistance chauffante, des lignes de conduction et d'une barrette de protection. L'étude et le développement d'une procédure de collage par adhésion ou/et par fixation mécanique est nécessaire pour assembler les différents niveaux du packaging de façon hermétique.

. **Des connectiques pour la haute température** ils permettent l'acquisition des signaux de capteurs et fournissent la puissance nécessaire pour faire fonctionner la résistance chauffante. Dans le cadre de ce projet, nous avons développé une nouvelle technique de connexion pour un fonctionnement à haute température (600°C).

. **Brasure** Il assure une bonne adhésion des réseaux de capteurs au-dessus de la résistance chauffante. L'utilisation d'une colle supportant plus 600°C est donc nécessaire. Trois types de colle ont été testées. La colle à base d'alu- mine a été sélectionnée, en raison de son adhérence mécanique.

Afin de réaliser ce travail, nous avons dessiné une série de masques sur le logiciel CLEWIN. Les dessins des masques sont de différentes formes et comportent les lignes conductrices, la résistance chauffante et la barrette de protection. La Figure 3.14 est une illustration des masques utilisés. Nous avons opté pour deux dimensions 1cm x 5cm et 1cm x 7cm en fonction de la température dans l'échappement du véhicule automobile (<550°C et >600°C).

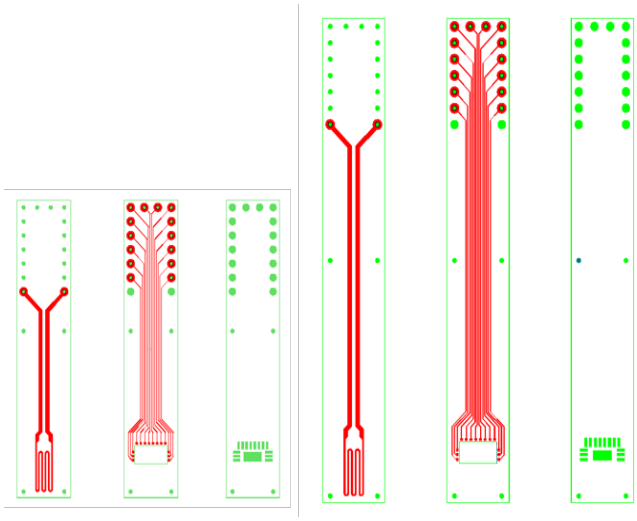

FIGURE 3.14 – Masque des différents éléments de packaging de 1*5cm et 1*7cm

La fabrication des éléments d'assemblage se fait généralement en cinq étapes :la fabrication des lignes de conduction, l'élaboration de la face dédiée au chauffage des réseaux de capteurs (résistance chauffante), l'élaboration de la barrette de protection, le collage et l'encapsulation mécanique. La fabrication de ces éléments se fait sur un substrat en alumine prédécoupé au laser. (figure 3.15).

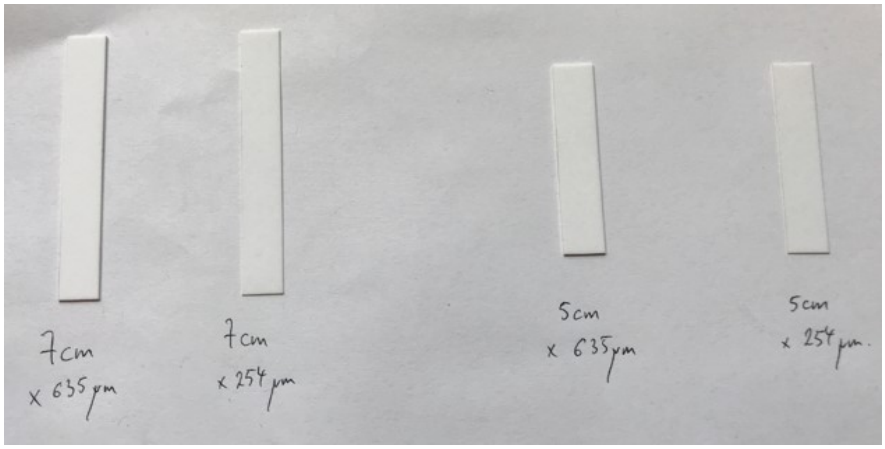

FIGURE 3.15 – Les différents éléments de packaging de 1*5cm et 1*7cm et d'épaisseur $635\mu met 254\mu m$

3.3.2 Réalisation et caractérisation de la résistance chauffante

Dans la présente section, nous discutons des procédés mis en œuvre, non seulement pour réaliser la résistance chauffante mais aussi les différentes optimisations effectuées dans cette étude. Un procédé de fabrication fiable, résistant au stress mécanique et assurant un fonctionnement optimal a donc été mis au point.

Par souci de clarté, nous présentons les principales étapes technologiques nécessaires à la fabrication de la résistance chauffante. Ils sont généralement regroupés en quatre étapes technologiques : la pré-métallisation pleine plaque, l'électro-placage pour épaissir le métal, la définition

de la résistance chauffante par le laser LPKF et l'électro-placage pour obtenir la résistance électrique souhaitée. La Figure 3.16 est une illustration explicative du procédé de fabrication.

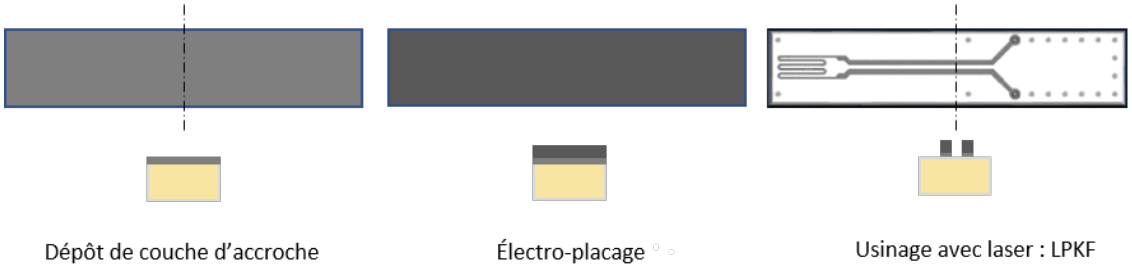

FIGURE 3.16 – Étape de fabrication de la résistance chauffante

Plusieurs optimisations, ont été effectuées dans cette étude, pour la définition d'un procédé de fabrication des résistances chauffantes compatible avec le cahier de charge. Nous présentons dans la suite, les détails et l'optimisation de l'étape de métallisation de la couche d'accroche, d'électro-placage et son usinage avec le laser LPKF.

3.3.2.1 Procédure pour la fabrication de la résistance chauffante

(a) Métallisation de la couche d'accroche

Dans un premier temps une métallisation par évaporation sous vide de 10 nm de titane et 100 nm de nickel est effectuée. Cette couche sert comme cathode pour le dépôt par électro-placage. Le choix du nickel a fait l'objet d'une étude présentée dans la partie 5.3.3.

(b) Électro-placage de Nickel

Les techniques d'électro-placage sont largement utilisées pour le dépôt de films métalliques épais, tels que le cuivre, le nickel et leurs alliages. La qualité du métal déposé dépend de plusieurs paramètres, tel que la densité de courant, la température de dépôt et la concentration de la solution.

Pour déposer le Nickel par électro-placage, un traitement de surface est la première étape à réaliser, en nettoyant la surface respectivement dans l'acétone et l'IPA et ce pendant 5min. Ensuite, l'échantillon est exposé au plasma d'oxygène pendant 10 min à une puissance de 100W pour éliminer toutes les traces organiques de la surface. Après une désoxydation de la surface avec l'acide chlorhydrique dilué $HCl - H_2O$ (1 :10), l'échantillon est introduit dans une solution d'électro-placage de Nickel, sous une densité de courant de $20mA/cm^2$ à 20°C et ce, pendant 60min. La couche de Nickel déposée présente alors une épaisseur de 40μm.

(c) Usinage au laser LPKF

Après la définition de la résistance chauffante, on a observé une mauvaise adhérence de la couche d'accroche Ti/Ni.

Pour réduire la contrainte interne de la couche d'accroche et assurer une bonne adhérence. La couche d'accroche de Ni/Ti (100nm/10nm) a été déposée avec pulvérisation

cathodique. La Figure 3.17 est une image de l'élément chauffant obtenu, après la définition par laser.

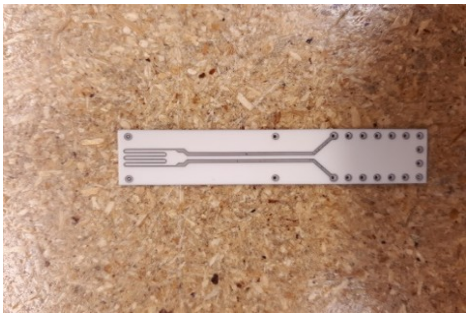

FIGURE 3.17 – Image montrant la continuité et l'adhérence de la métallisation de la résistance chauffante sur une plaque de 1*5cm

3.3.2.2 Caractéristiques électriques de la résistance chauffante

La résistance électrique moyenne des résistances chauffantes est d'environ 10 ohms (d'épaisseur 43μm et distance 5cm). Pour pouvoir chauffer à une température de 600°C en continu, avec une source de tension électrique maximal limité à 12V, il est nécessaire de réduire la résistance électrique. Pour ce faire, on a augmenté l'épaisseur de nickel déposée en augmentant le temps de dépôt. Une image de l'élément chauffant obtenue, est présenté sur la Figure 3.18. On remarque que la définition de la résistance chauffante au laser devient plus difficile à réaliser et nécessite plus temps.

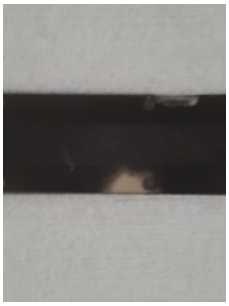

FIGURE 3.18 – Image d'une résistance chauffante définit après un laser.

Afin de remédier à ce problème, une optimisation plus poussée de cette étape a été faite. On utilise le même procédé de fabrication des résistances chauffantes décrit précédemment (dépôt de couche d'accroche, électro-placage, usinage LPKF), on connecte la résistance avec le support de cathode, ensuite en rajoute une autre étape d'électro-placage pour le dépôt de nickel. La résistance électrique obtenue est de l'ordre de 2Ω. Une image au microscope optique de l'élément chauffant obtenu, est illustré sur la Figure 3.19.

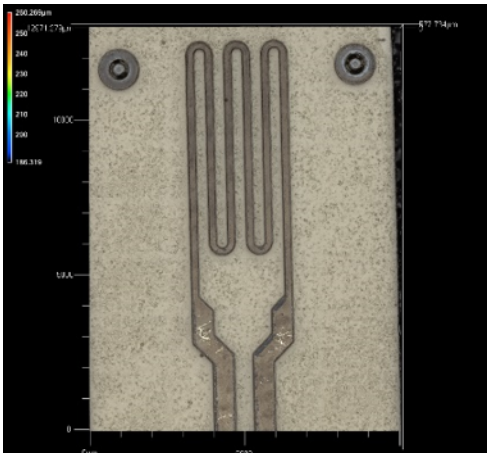

FIGURE 3.19 – Image au microscope optique de la résistance chauffante définit après gravure laser.

3.3.2.3 Contrainte thermomécanique produit au niveau de la résistance chauffante

La dernière étape est la validation de la qualité de la résistance chauffante. Pour ce faire, on applique une polarisation DC croissante, avec un pas de 2V aux bornes de la résistance chauffante. Un thermocouple est utilisé pour mesurer la température pour chaque tension appliquée. À une température de 300°C, la plaque de céramique se brise, comme illustré dans la figure 3.20. C'est le résultat d'une contrainte au niveau de la métallisation et de la céramique à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique.

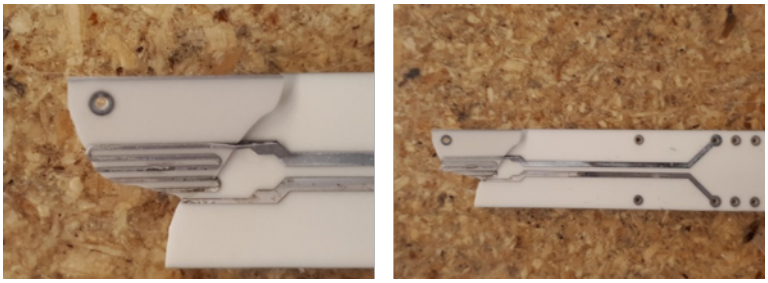

FIGURE 3.20 – Image d'une résistance chauffante définit après laser.

La température de fonctionnement élevée implique l'utilisation et le développement des lignes de conduction et de résistance chauffante à haute température pour limiter les phénomènes viscoplastiques. Toutefois, une température d'élaboration élevée implique, après refroidissement, un fort niveau de contrainte initiale dans l'assemblage, préjudiciable pour sa tenue mécanique. Pour vérifier l'effet de cette hypothèse, nous avons augmenté la température de dépôt de Nickel par électro-placage à 80°C. La résistance chauffante fabriquée a ensuite été polarisée jusqu'à obtenir une température de fonctionnement constant à 650°C. Ce procédé a ainsi permis de résoudre ce problème de contrainte.

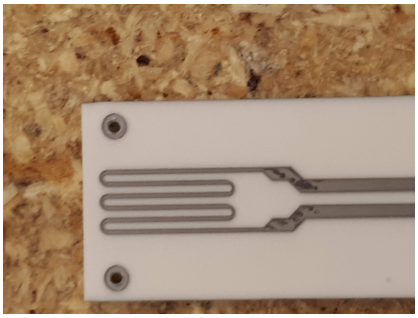

FIGURE 3.21 – Image d'une résistance chauffante après une caractérisation électrique.

3.3.2.4 Caractéristique électrique de la résistance chauffante

Les mesures de température à l'air ambiante en fonction de la puissance appliquée aux bornes de la résistance chauffante sont présentées sur le graphe 3.22. La variation de la température est quasi-linéaire et peut être modélisée par une équation de la forme : $t(p) = a * p + cte$, dont t est la température mesurée, a est le coefficient de linéarité et p est la puissance appliquée. Il est alors possible de réguler efficacement la température à une valeur de consigne choisie par un régulateur PID, d'après le graphe 3.22. On a remarqué aussi une grande vitesse de montée de 20°C à 600°C et la stabilité à haute température de la résistante chauffante.

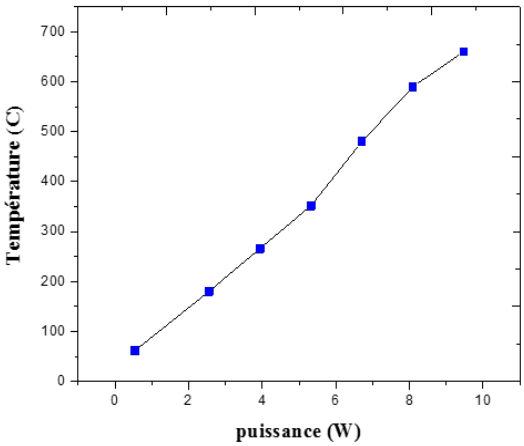

FIGURE 3.22 – Variation de la température avec la puissance appliquée au borne de la résistance chauffante.

La thermographie infrarouge a été utilisée pour vérifier l'homogénéité de la distribution de la température sur la zone où le réseau de capteurs doit être intégré. Pour ce faire, l'élément chauffant a été polarisé en DC puis placé en face d'une caméra infrarouge. Les cartographies expérimentales obtenues pour différentes consignes de température, sont représentées Figure 3.23. Nous remarquons des écarts de température relativement faibles sur le bord et le centre de l'échantillon. Cela n'affecte pas le bon fonctionnement des capteurs, puisque ces derniers sont placés au centre. En conséquence, la dissipation thermique de la résistance chauffante est suffisamment homogène au vu des dimensions du réseau de capteurs à intégrer.

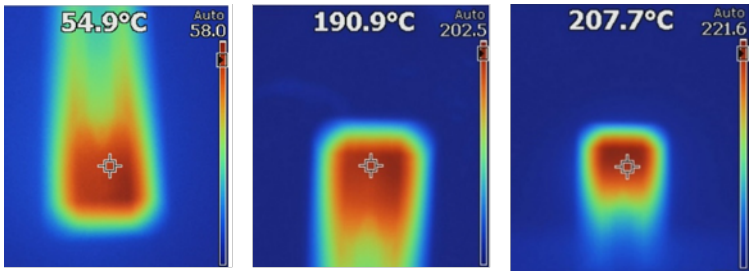

FIGURE 3.23 – Thermographie infrarouge de la surface de la résistance chauffante à différents température.

Pour conclure, la température dans la ligne d'échappement n'est pas constante. Afin de stabiliser la température de fonctionnement du capteur, nous avons défini un procédé de fabrication d'une résistance chauffante qui permet de chauffer les capteurs de gaz à une valeur toujours supérieure à celle du gaz à mesurer.

3.3.3 Influence de la métallisation sur le fonctionnement de la résistance chauffante (Pt, Ni ou Cu) du capteur - » Choix du Ni

Nous avons réalisé une étude comparative sur trois types de métaux : le platine, le nickel et le cuivre. L'étude consiste à comparer les performances de la résistance chauffante en fonction du type de métallisation. Les caractéristiques théoriques (Résistivité et TCR : Température Coefficient of Resistance) des trois métaux sont présentées Tableau 3.6.

	Cu	Ni	Pt
Résistivité $\Omega.m.10^{-8}$	1.7	6.8	10.2
TCR en $°C^{-1}.10^{-3}$	3.86	6.4	3.9

TABLE 3.6 – Caractéristique électrique de cuivre, nickel et platine.

Le platine est le métal le plus couramment utilisé pour la fabrication de résistances chauffantes. Sa résistivité varie linéairement en température, et est comprise théoriquement entre -250°C et 1000°C. Elle est relativement élevée par rapport à celle du cuivre et du nickel, d'où la nécessité de déposer une épaisseur élevée pour la fabrication d'une résistance chauffante et ayant une résistance de l'ordre de 2Ω.
Le cuivre a une résistivité inférieure par rapport à celle du nickel ou de platine. Pour l'obtention d'une résistance chauffante de 2Ω, on a besoin d'une épaisseur plus faible que celui des deux autres métaux, donc une facilité de fabrication (surtout pour ce qui l'étape d'usinage avec LPKF).
Le nickel a une résistivité inférieure à celle du platine et plus grande que celle du cuivre. Le nickel devrait donc permettre d'obtenir des résistances chauffantes avec une épaisseur intermédiaire par rapport au platine et au cuivre.
La figure 3.24 présente les réponses théoriques de la variation de la résistance électrique en fonction de l'épaisseur de métal, de trois résistances chauffantes : de nickel, de cuivre et de platine, d'une longueur moyenne de 45 mm et d'une épaisseur de 5 à 56 μm.

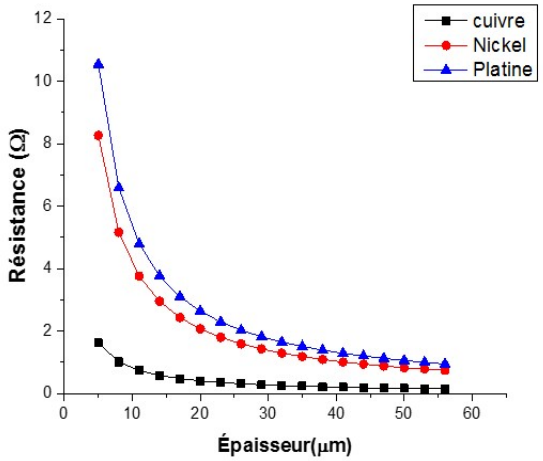

FIGURE 3.24 – Evolution de la résistance électrique de nickel, cuivre et platine en fonctionne de l'épaisseur, et un longueur de 45mm.

À la suite de cette étude théorique, on a exclu le platine des tests expérimentaux. Il est nécessaire de déposer une épaisseur très importante de platine pour obtenir la résistivité désirée, ce qui rend plus complexe et plus lent le procédé de fabrication. Le platine présente aussi une contrainte résiduelle importante qui dégrade l'adhérence aussi bien par évaporation ou par électro-placage. Afin de se placer dans des conditions réelles, des résistances chauffantes à base de cuivre et de nickel ont été fabriquées. Sur des plaques d'alumine de 1cm x 5cm, une couche d'accroche de Ti/Ni (10/100nm) a été déposée par pulvérisation, suivi d'un électro-plaquage à 80°C de cuivre ou de nickel afin d'épaissir le métal.

Après la fabrication des résistances chauffantes, on a appliqué une polarisation DC pour vérifier leurs performances. Les deux métaux ont assuré une résistante chauffante pouvant aisément atteindre 600°C. Cependant, la durée de vie des résistances chauffantes à base de cuivre ne dépasse pas 3 min à une température de 600°C. Une observation au microscope de cette résistante est présentée Figure 3.25. Nous supposons le phénomène d'électro-migration des ions de cuivre responsables de cette dégradation (la température élevée est provoquée par la forte densité de courant appliquée > 3A).

A la suite de l'exploitation de ces résultats, nous avons choisi le Nickel pour la réalisation des résistances chauffantes.

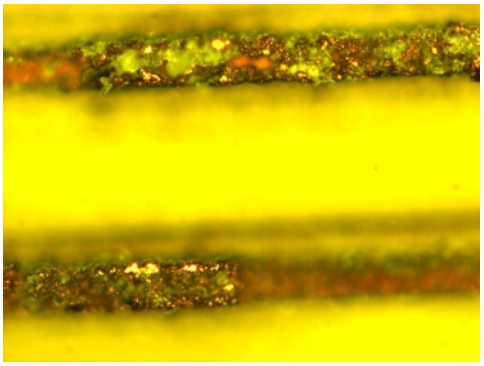

FIGURE 3.25 – Image présente les défauts produit par électromigration des ions de cuivre pour une résistance chauffante

3.3.4 Lignes de conductions

Les lignes de conduction servent à acheminer le courant électrique entre les réseaux de capteurs et les plots sur l'autre bord du support en alumine. Elles assurent aussi la connexion avec les fils de la carte d'acquisition. On a exploité les résultats des expériences de la fabrication de la résistance chauffante pour définir le procédé de fabrication des lignes de conduction. Une pré-métallisation d'une couche de Ni/Ti de 100nm/10nm par pulvérisation cathodique, a été effectuée sur des plaques d'alumine, suivi d'un électro-placage de Nickel pour la première série et de cuivre pour la deuxième série à 80°C. Le temps d'électro-placage est augmenté pour assurer une résistance plus faible de 1Ω. Ensuite, les lignes de conduction sont fabriquées au laser LPKF. La Figure 3.26 montre le résultat de fabrication des lignes. L'usinage des lignes épaisses à base de Nickel est plus complexe, en revanche le cuivre donne un meilleur résultat, en raison de sa faible épaisseur à une résistance donnée par rapport au nickel ;

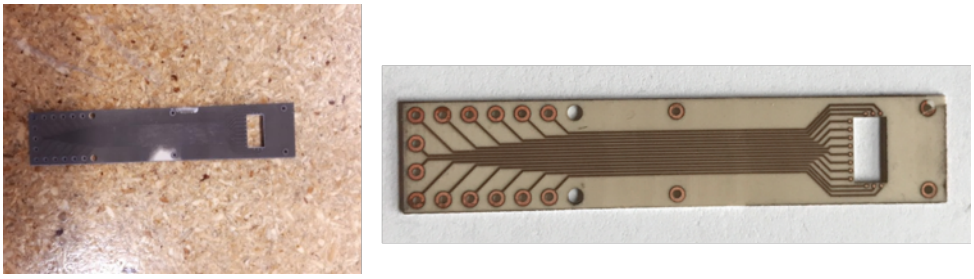

FIGURE 3.26 – Image présente les lignes de conduction après usinage LPKF, à gauche à base de nickel et à droite à base de cuivre.

3.3.5 Fabrication de barrette de protection

L'utilisation d'une barrette de protection est très utile pour la protection des lignes de conduction contre les défaillances provoquées par la contamination, les résidus de combustion, le contact du gaz avec les lignes de conduction ou encore d'autres composants existants dans l'échappement tels que la vapeur d'eau, des traces d'huile ou des suies, lesquelles peuvent entrainer un court-circuit des lignes de conduction. La barrette de protection en alumine présente une épaisseur de 254 μm. Elle est usinée au LPKF et permet en plus de définir les pads de connexion (via-hole) et la zone des capteurs.

Le Figure 3.27 est un exemple de réalisation de barrette de protection de 1cm x 5cmx0.0254cm ou de 1cm x 7cm x 0.0254cm.

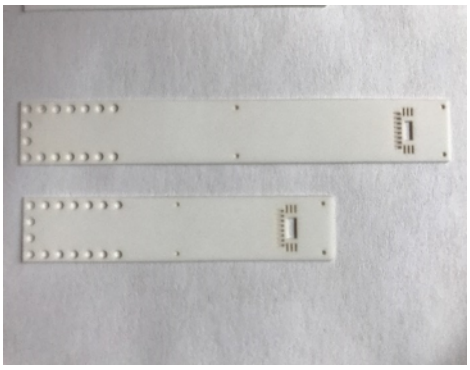

FIGURE 3.27 – Barrettes de protection d'alumine de 1*5cm et 1*7cm

3.3.6 Procédure d'assemblage

À partir des travaux précédents, on peut conclure que nous avons d'une part, défini un procédé de fabrication de la résistance chauffante, des lignes de conduction et des barrettes de protection, sur une plaque d'alumine de longueur variable. Sur la Figure 3.28, nous présentons un exemple de ces réalisations sur 1*5cm. D'autre part, nous avons développé une nouvelle technologie de connexion filaire fonctionnelle à haute température comme tous les autres éléments de ce package.

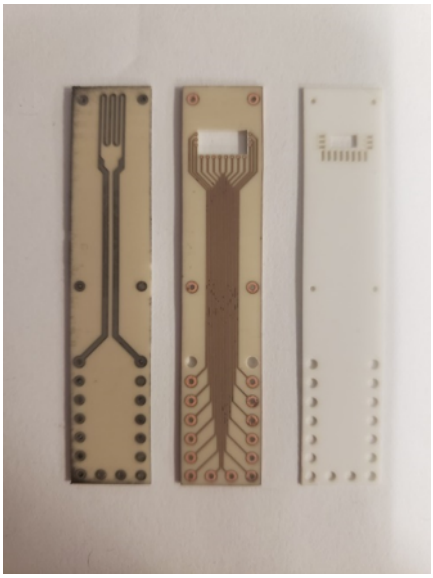

FIGURE 3.28 – Exemple des éléments de packaging de 1*5cm : résistance chauffante, lignes de conduction et barrette de protection.

L'étape d'assemblage se décompose en quatre sous étapes principales. Elle se fait manuellement sous un microscope optique. Les lignes de conduction et la résistance chauffante sont déposées respectivement sur un support chauffant (en face avec la face arrière des lignes de

conduction). Un ciment colle (Resbond Magnesia adhesive) de céramique de faible viscosité est déposé par spray sur la face arrière de la plaque des lignes de conduction. La plaque est ensuite déposée sur la résistance chauffante. Un microscope optique est ensuite utilisé pour aligner et superposer les deux plaques (Figure 3.29). En conservant l'alignement, l'ensemble est séché sous une température ambiante pendant 30min, ensuite la résine de protection est enlevée. L'ensemble subit un recuit à 120°C, 200°C et 300°C, pour une durée de 30min entre chaque étape de recuit. On laisse l'échantillon refroidir au minimum 30min dans le four à l'arrêt.

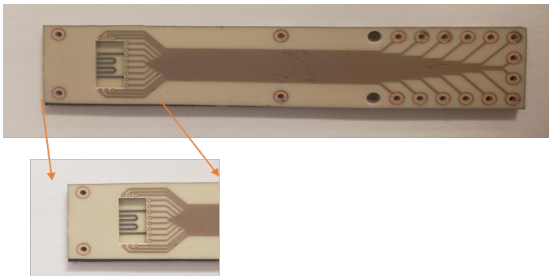

FIGURE 3.29 – Collage de la plaque des lignes de conduction et la plaque de la résistance chauffante

L'étape technologique de die d'attach consiste à coller l'échantillons par l'injection d'un spray de céramique de grande viscosité (VHT Product company). Une fois les deux plaques préparées, la colle céramique est déposée en dessous de la partie visible de la résistance chauffante. Un microscope optique est ensuite utilisé pour bien aligner et positionner le réseau de capteurs dans son logement. Ensuite, l'ensemble est séché sous une température ambiante puis chauffé à une température de 80°C pendant deux heures et refroidi par la suite à la température ambiante.

Les connectiques à liaisons filaires permettent d'acquérir des signaux des capteurs et de fournir la puissance nécessaire pour la résistance chauffante. Les connectiques classiques lesquelles sont soudées sur les pads, présentent des limites au niveau de la température de fonctionnement maximal (<200°C). Dans le cadre de cette étude, nous avons développé une technique de connexion à base d'électro-placage, laquelle est fonctionnelle à haute température 600°C. Cette dernière sert en plus de fixation mécanique des trois niveaux de céramique (barrette de protection, résistance chauffante et plaque contenant les lignes de conduction). Après le dépôt et l'alignement de la barrette de protection les fils de conduction Figure 3.30 ont été insérés dans les trous de connexion, suivi d'un électro-placage de cuivre (Figure 3.32 et 3.31). Les Figures 3.31.a et 3.32.b montrent l'état des fils avant électro-placage et les Figure 3.31.b et 3.32.b, les montrent après électro-placage.

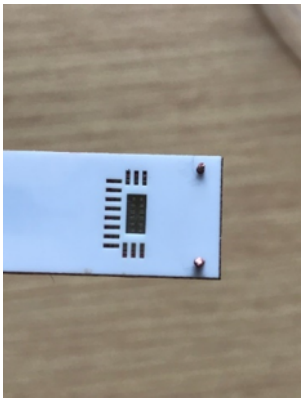

FIGURE 3.30 – Représente les connecteurs au niveau des trous de fixation mécanique

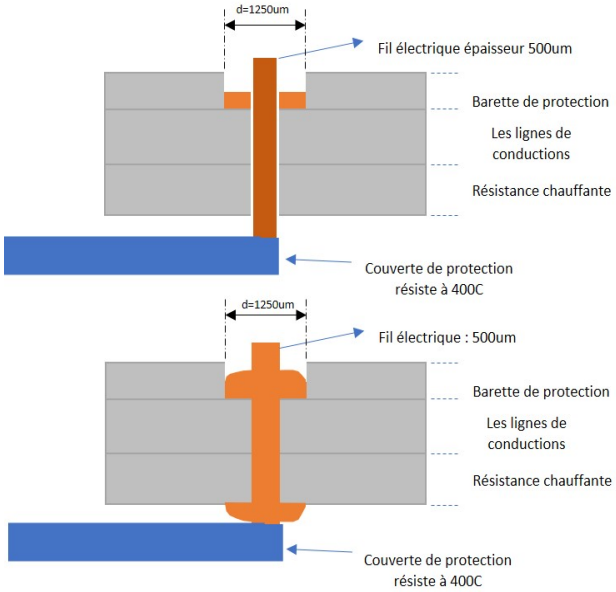

FIGURE 3.31 – Représente l'état des connecteurs au niveau des pads de connexion avant et après électro-placage

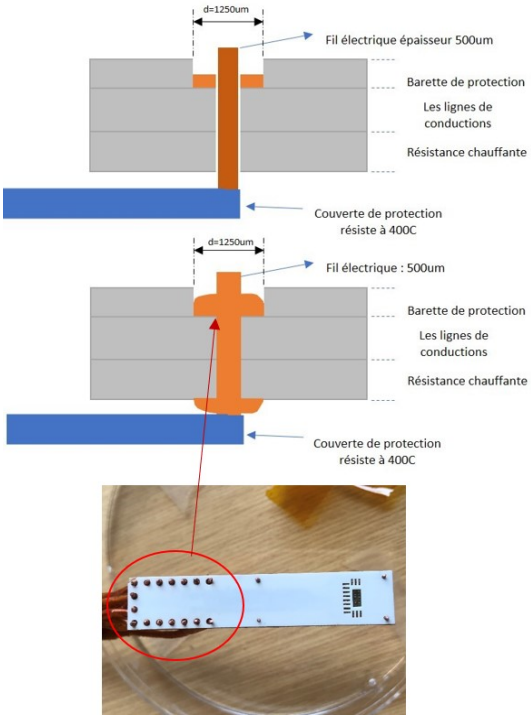

FIGURE 3.32 – Représente l'état des connecteurs au niveau des trous de fixation mécanique avant et après électro-placage

Le réseau de capteurs est encapsulé et mis sous un capot de protection métallique pour le protéger et assurer son maintien mécanique entre autres. Il est cimenté dans une encapsulation métallique. Avant de fixer la barrette finale contenant les capteurs, il a fallu choisir parmi différents ciments colles pour satisfaire à l'isolation thermique et l'herméticité vis à vis des gaz. Pour ce faire, nous avons mené une étude comparative sur quatre types de ciment. La figure (3.33) représente l'état des ciments après un recuit, des trous apparaissent en raison des résidus de solvant. Cependant dans la suite des tests une seule colle que nous avons sélectionnée en raison de son herméticité.

FIGURE 3.33 – État des ciments colle après une recuit.

Ensuite un capot de protection avec des fentes (pour laisser entrer le flux de gaz cible) est vissé sur l'encapsulation (Figure 3.34).

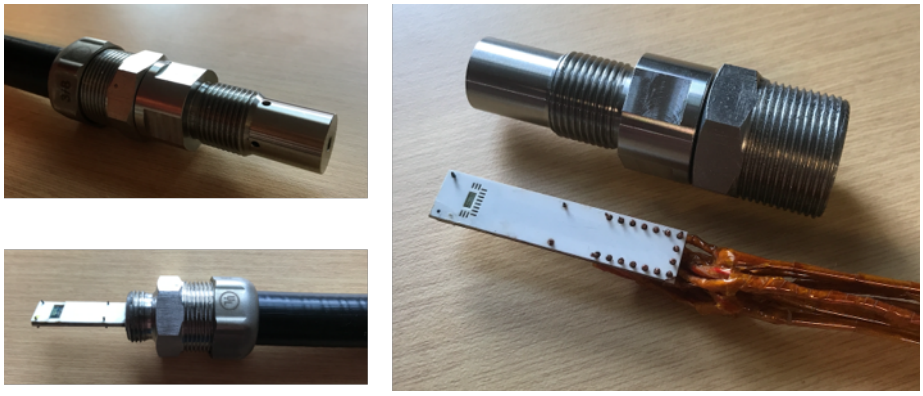

FIGURE 3.34 – Exemple des réalisations : un réseau de capteurs assembler et encapsuler

3.4 Conclusions

L'intégration des réseaux de capteurs dans la ligne d'échappement nécessite un packaging électronique répondant adéquatement aux exigences du milieu de fonctionnement (haute température, gaz toxique, présence de particules microscopiques, vibrations...). Dans le présent travail, nous avons développé une nouvelle technologie d'interconnexion pour la mise en œuvre de l'assemblage électronique des réseaux de capteurs à base de GaN. Notre solution a prouvé une stabilité thermique et mécanique à des températures élevées allant jusqu'à 650°C et testée sur des centaines d'heures.

Chapitre 4

Banc de caractérisation électrique des capteurs sous gaz

Dans le cadre de notre cahier des charges décrit précédemment, le banc de caractérisation des capteurs de gaz à base de transistors HEMTs GaN, doit être opérationnel à une température de 200°C à 600°C. Il doit aussi assurer des mesures sous un gaz cible spécifique tel que : NO, NO_2, NH_3, H_2 et O_2.

Au début de ces travaux, nous ne disposions que d'un seul banc de mesures pour les capteurs de gaz au LCSM (Figure 4.1). Ce banc permet d'étudier les capteurs en conditions « atmosphériques », c'est-à-dire sous un flux gazeux à température ambiante et sous un gaz cible à la fois O_2 ou H_2 en plus d'être non-corrosif. Il a été conçu pour des mesures destinées à des encapsulations innovantes de puces pour la microélectronique. La Figure 4.1 montre une illustration du banc de test utilisé. Des modifications au niveau logiciel et packaging ont été nécessaires pour adapter le banc à notre étude. Les mesures et les caractérisations ont été faites à une température de 400°C. Le banc est constitué d'une chambre en aluminium et présente un volume d'environ 160 ml. Il comporte 4 connecteurs électriques, une entrée et une sortie des gaz placées respectivement en bas et en haut de la chambre. Les trois connecteurs électriques sont utilisés pour le raccordement des instruments de mesures. Un autre connecteur électrique permet l'alimentation en tension continue de la plaque chauffante placée sous le capteur.

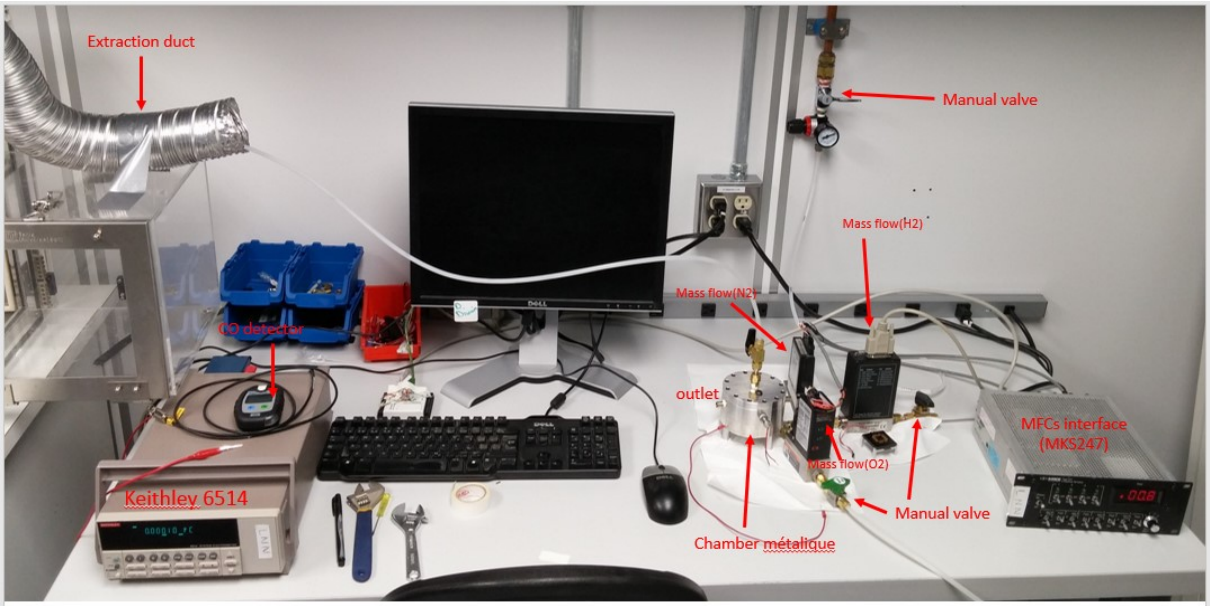

Figure 4.1 – Premier banc de caractérisation sous H2 et O2 du LCSM (3IT)

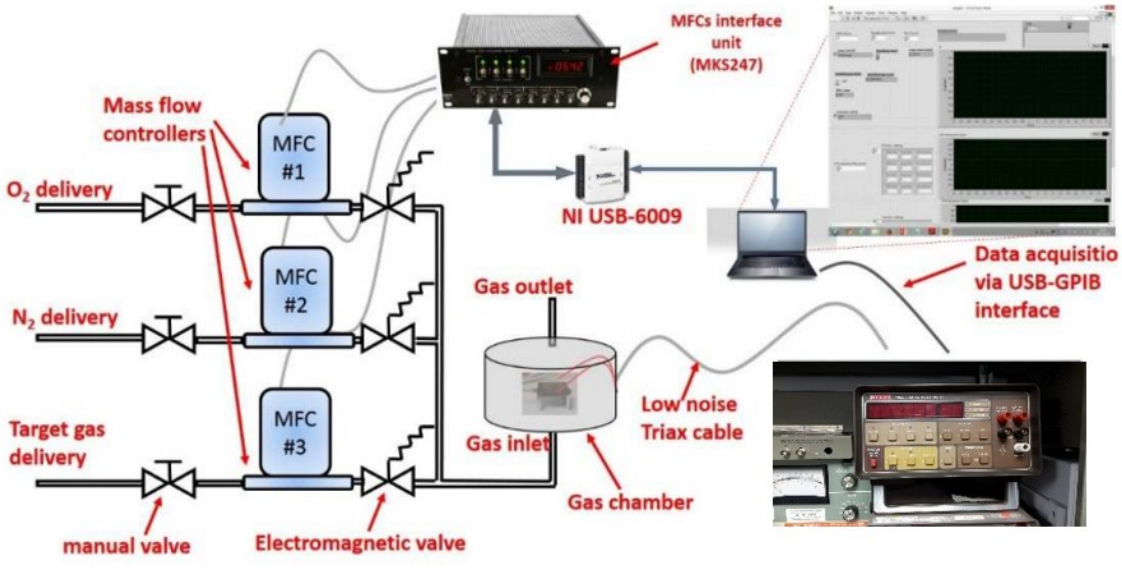

FIGURE 4.2 – Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la caractérisation des capteurs de gaz.

La préparation de l'échantillon commence par le collage des capteurs sur une résistance chauffante de $1cm^2$ (voir Figure 4.3). La colle utilisée est commerciale (silicate) et résiste à de très hautes températures (1400°C). L'échantillon et l'élément chauffant sont collés sur une matrice à broches, ou PGA (pin grid array) en céramique. La connexion entre les plots d'épaississements des capteurs et les pads de PGA, est assurée par des fils de connexion d'or de 25μm. L'ensemble est placé à l'intérieur de la chambre en aluminium, en s'assurant que l'échantillon est bien en face de l'entrée des gaz, comme indiqué sur la Fig.4.3. Les mesures ont été effectuées sous un débit maximal de 200sccm. Un générateur Omega modèle KHLV-050210, a été utilisé pour chauffer l'échantillon via une résistance chauffante commerciale en céramique pouvant monter à 800°C. La régulation de température est assurée par un PID.

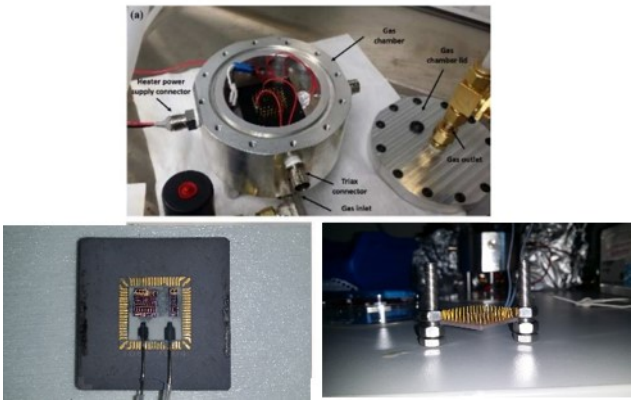

FIGURE 4.3 – Vue interne de cellule de mesures et CPGA

Malgré les quelques modifications apportées, le banc de test n'est pas adapté pour des températures au-delà de 400C avec une capacité de caractérisation limitée (un seul capteur par mesure, chaque mesure prend plus de 10 jours). Par ailleurs, les gaz cibles sont limités à H_2

et O_2. Ces contraintes sont très limitatives et ne se satisfont pas aux besoins de l'étude, à savoir, l'utilisation des gaz NO_2, NO, NH_3 à 600°C et ce pour plusieurs capteurs simultanément.

La qualité de contrôle de la température est un point nécessaire pour la bonne fiabilité des mesures et la reproductibilité des résultats.

4.1 Élaboration d'un banc de test

Afin de répondre à nos besoins, nous avons développé un nouveau banc de mesure au LCSM (3IT). Le dispositif expérimental réalisé se décompose de trois parties principales : La source de gaz cible, la cellule de mesures et le système d'acquisition des données.

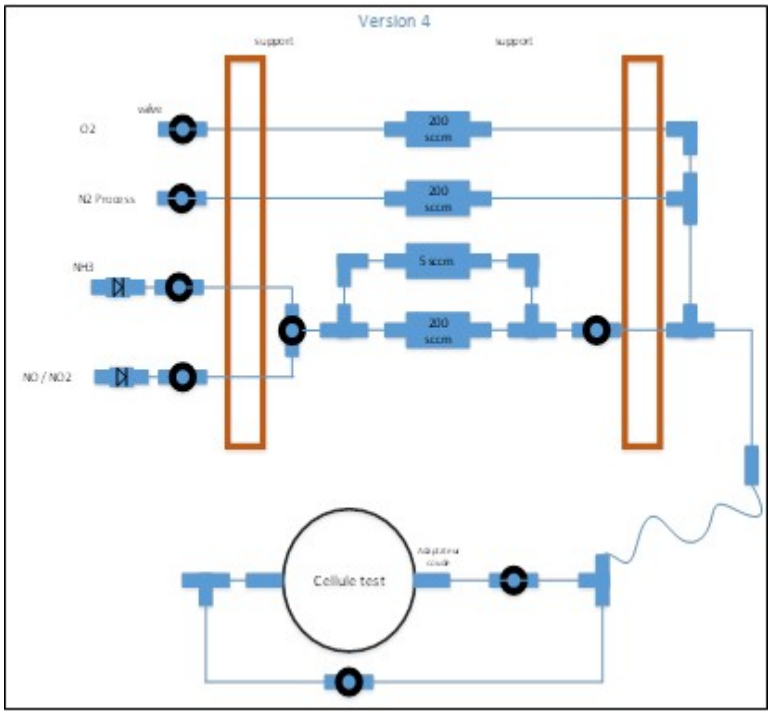

FIGURE 4.4 – Représentation schématique du nouveau banc de caractérisation des capteurs de gaz.

Le dispositif expérimental réalisé se compose de trois parties :

4.1.1 Gaz cible

Nous disposons de six voies pour les gaz NO_2, NO, NH_3, O_2, N_2 et H_2. Chaque bouteille de gaz est connectée à un débitmètre massique, via des tuyaux et des robinets en inox. Les gaz utilisés sont dilués avec N_2. À la sortie des débitmètres, les tuyaux sont connectés pour conduire le gaz cible à la cellule de mesures. Cette dernière contient les capteurs à caractériser. Le tableau 4.5 présente les gaz utilisés, leurs gammes de concentrations à détecter selon le cahier des charges, les pressions dans les bouteilles et les plages de concentration désirées pour la caractérisation des capteurs.

Gaz	Concentration de gaz dans la bouteille	Pression de gaz dans la bouteille (psi)	Intervalle de concertation à faire pour la caractérisation de capteurs
N_2	100% pur	2000	Gaz porteur
H_2	100% pur	2000	1,5 – 10 %
O_2	100% pur	2000	1.5 – 100 %
NO dans N_2	2000ppm	2000	1 – 2000 ppm
NO_2 dans N_2	2000ppm	2000	1 – 2000 ppm
NH_3 dans N_2	300ppm	2000	1 – 300 ppm

TABLE 4.1 – Information relatives aux différents gaz disponibles dans le nouveau banc de caractérisation.

4.1.2 Cellule de mesures

La cellule de mesures est constituée d'une petite chambre hermétique en inox. Cette dernière contient les capteurs à caractériser disposés sur une résistance chauffante et sont collés sur un C-PGA. L'ensemble est fixé mécaniquement un support en inox. L'enceinte de mesure contient deux thermocouples pour le système de chauffage qui permettent la régulation de la température à la surface de la résistance chauffante et dans la chambre. Le débit gazeux dans l'enceinte est toujours régulé de manière à avoir un débit des gaz constant fixé à 200 sccm (Figure 4.5)

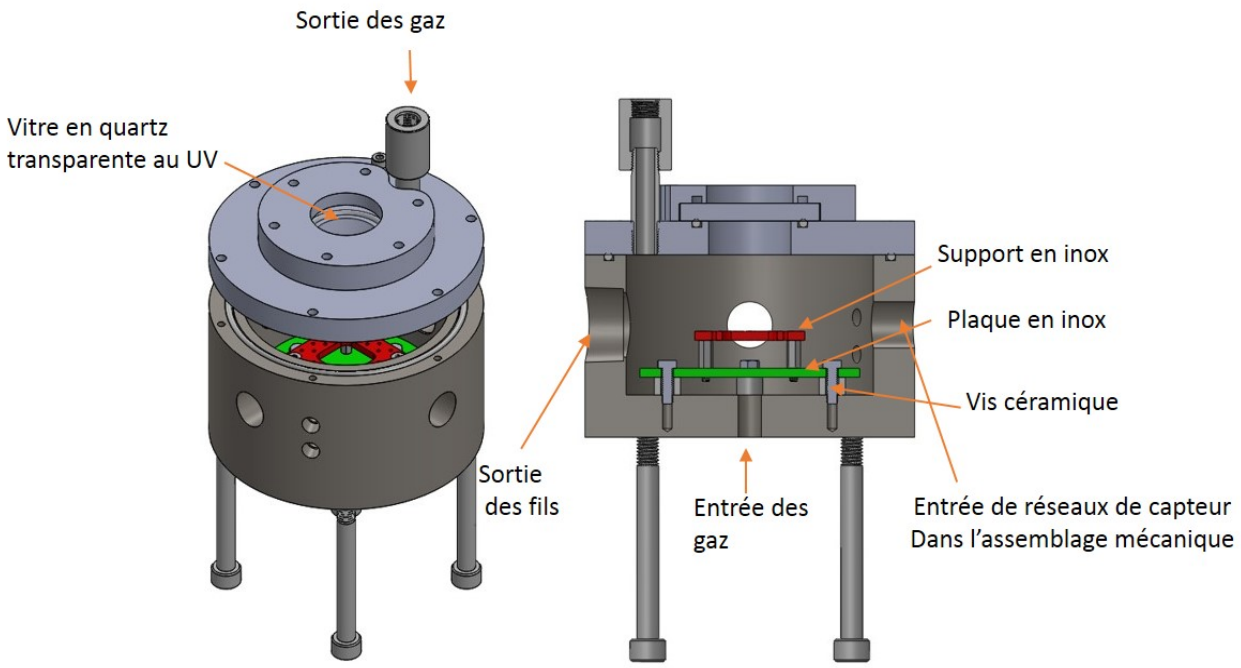

FIGURE 4.5 – Représentation 3D de la nouvelle cellule de mesures en inox

Le support C-PGA comporte des accès(pins), pour accueillir un autre support fabriqué dans le cadre de cette étude. Ce dernier est fixé d'une manière permanente avec une série de connecteurs, qui permettent de récupérer le signal des capteurs à l'autre extrémité de la chambre (figure 4.6).

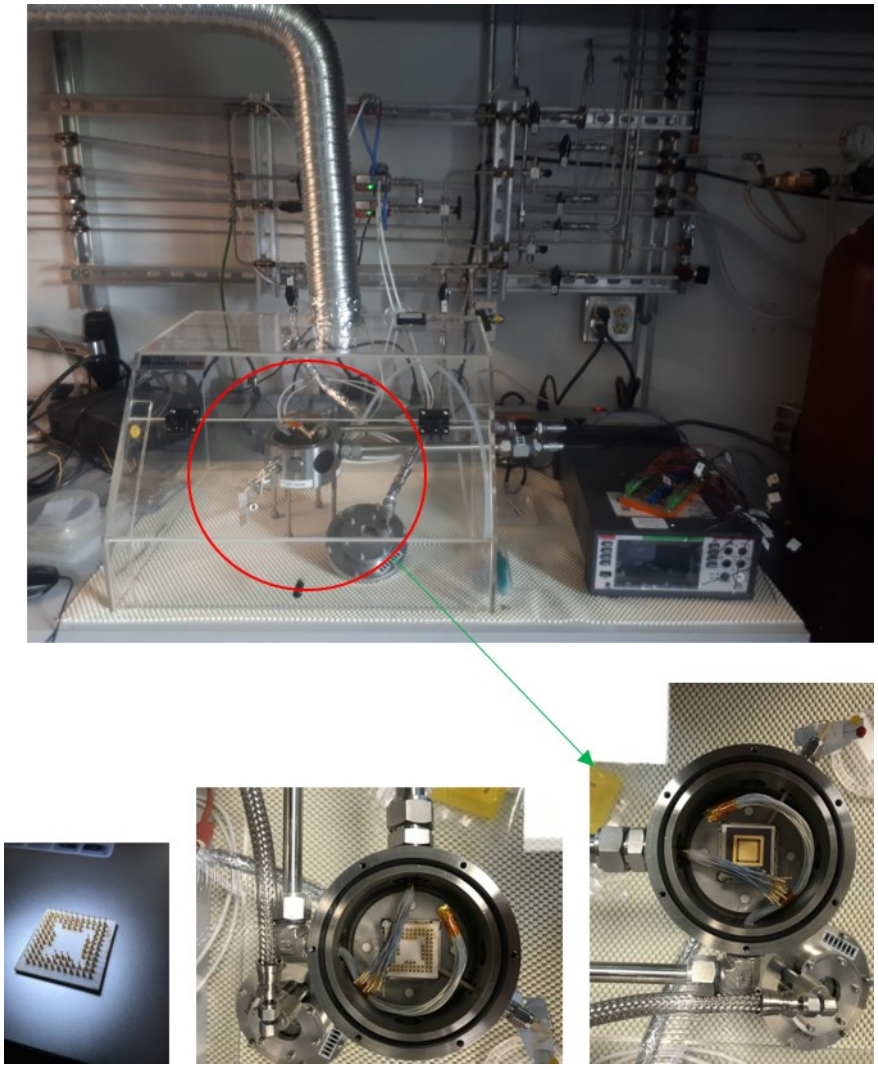

FIGURE 4.6 – Vue interne de la chambre avec socket CPGA

Un critère très important pour la fiabilité de la mesure est l'homogénéité de la température sur la partie sensible de capteurs. Pour cette raison, il est important d'évaluer les écarts de température entre les différents points de capteurs. La thermographie infrarouge est une méthode relativement simple pour réaliser cette estimation. La cartographie expérimentale obtenue pour différentes consignes sont présentées Figure 4.7. Il a été constaté qu'au-delà de 200°C, la température est homogène sur toute la surface de la puce de capteurs, soit 1cmx1cm.

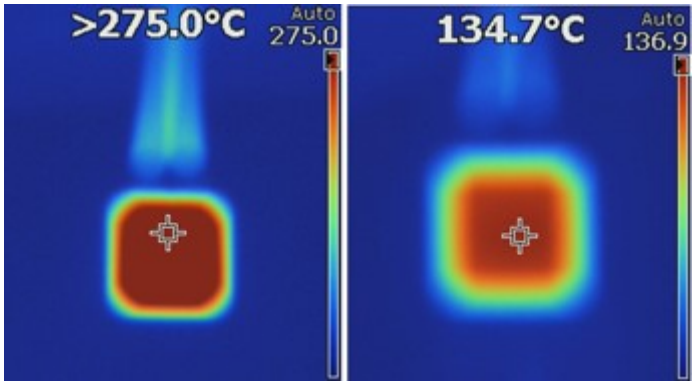

FIGURE 4.7 – Distribution de la température sur la résistance chauffante pour deux différentes températures (134°C et 300°C)

Les éléments chauffants utilisés sont des résistances électriques variables, dont la valeur est toujours comprise entre 8 et 10Ω à température ambiante. Cet élément permet d'une part de chauffer l'élément sensible de capteurs par effet Joule et d'autre part de déduire la température par la mesure de la résistance électrique. Cette valeur est confirmée par une mesure au thermocouple. Il est alors possible de réguler efficacement la température à une valeur de consigne choisie par des moyens logiciels. Les avantages de ce système de chauffage sont sa grande vitesse de montée et de descente en température (quelque seconde pour passer de 20 à 600°C) ainsi que sa stabilité à haute température. D'après la figure 4.8, nous constatons une relation quasi-linéaire entre la température de l'élément chauffant et la puissance appliquée. Par conséquence, La commande en température et son contrôle sont aisés.

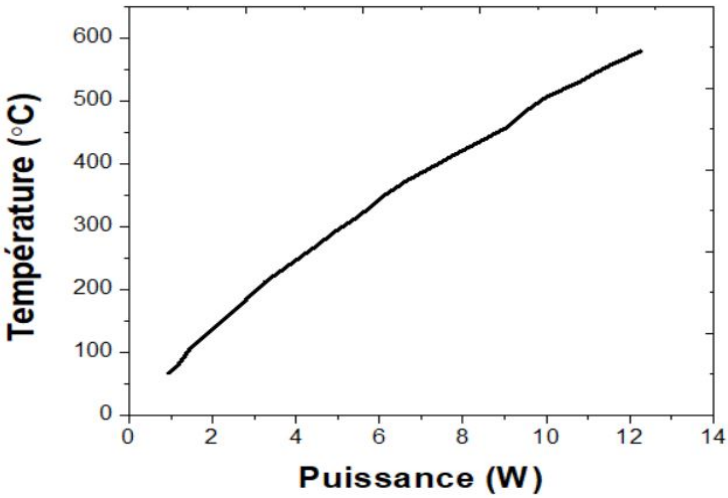

FIGURE 4.8 – Évolution de la température de la résistance chauffante avec la puissance appliquée à ses bornes.

4.1.3 Acquisition des données

Un ordinateur fixe récupère les données des capteurs à l'aide d'une carte d'acquisition et d'un multimètre multicanaux. Le DAQ6510 permet d'effectuer des mesures de courants de 10 pA à 3A, de résistance de 1Ω à 120 MΩ et de la température jusqu'à 800°C. Le DAQ6510 possède des modules de commutation en tension pour 40 canaux alors qu'il ne possède que

deux canaux pour le courant. Pour bénéficier davantage des sources de courant nous avons développé et intégrer des convertisseurs courant-tension (Figure 4.10). La tension à la sortie du convertisseur (V_m) est mesurée sur Keithley. En se basant sur l'équation (4.1), la valeur de la conductance des capteurs est calculée par la suite à l'aide d'un programme développé sous Labview.

FIGURE 4.9 – Keithley DAQ6510 utilisé pour l'acquisition des données.

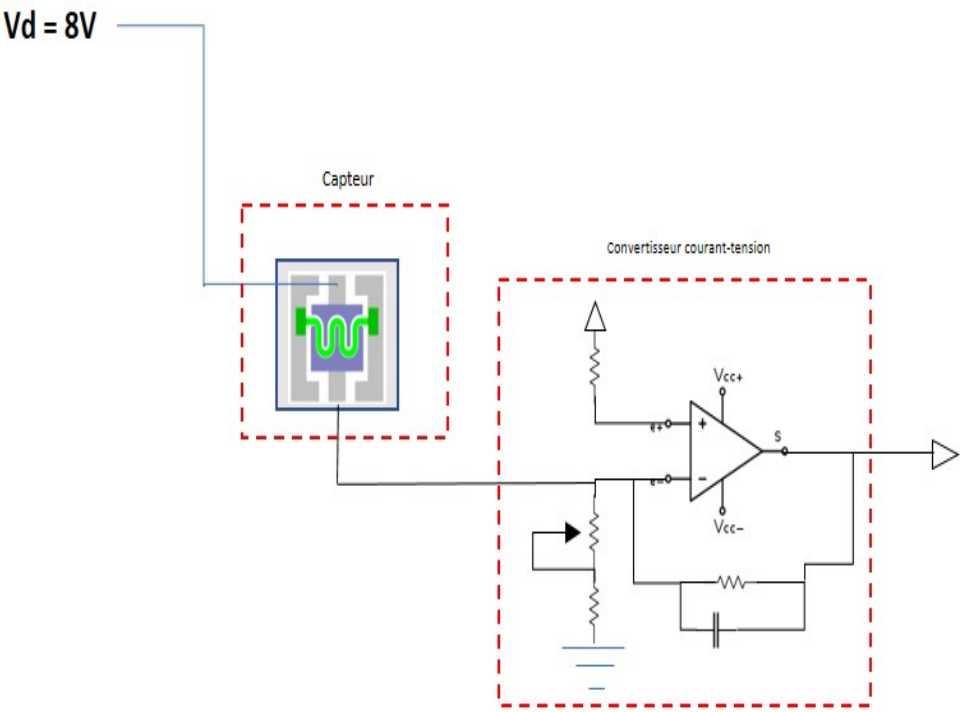

FIGURE 4.10 – Schéma électrique de mesure du courant des capteurs

$$V_m = F * I_{ds} \tag{4.1}$$

— V_m : Tension à la sortie du convertisseur.

— F : facteur de conversion. Dans cette étude, 3 types de convertisseur présentant différentes précisions ont été fabriqué puis testé : 0.01V/μA, 0.1V/μA et 1V/μA.

— I_{ds} : courant du capteur.

Sur l'interface de contrôle réalisée sous Labview, tous les paramètres nécessaires aux tests à effectuer sont configurables. Le programme exécute et gère toutes les données du banc de tests (entrées et sorties). Toutes les informations nécessaires pour l'analyse et le traitements des résultats de mesures (courant des capteurs, température de fonctionnement, débits et type de gaz, concentrations, . . .), sont enregistrées en continue sur un fichier au format Excel puis sont traités numériquement.

4.2 Protocoles de tests

Le développement des capteurs de Gas a base de GaN, pour l'intégration dans la ligne d'échappement, nous a amenés à tester et étudier les capteurs suivant un ordre de Protocol de tests pour valider les performances de ces capteurs. Dans le cadre de projet Cleanning, trois types de protocoles de tests a été prise en compte :

Test mono gas : ce protocole pour l'étude de la réponse des capteurs sous l'action d'un seul gas oxydant (O2) ou réducteur (H2), et différents température (350 et 500C).

La première étude des capteurs à base de GaN est celle de leurs réponses sous un gaz donné en fonction de la température des capteurs et/ou de la concentration en gaz cible. Cette étude consiste dans un premier temps à exposé le capteur de gas a une température sous 200sccm d'azote, pendant 24h, afin d'assurer une stabilité électrique des capteurs et éviter tout erreur de mesure. Ensuite les capteurs sont exposés pendant 2h sous le gas ciblé puis régénéré sous N2 afin d'activer tous les sites d'adsorption de capteur. L'évolution de la réponse des capteurs consistent à exposer les capteurs à une certaine concentration de gaz cible dilué dans N2, pour une température donnée des capteurs (Figure 53). Les gaz cibles étudiés sont l'oxygène, et le dihydrogène, et la gamme de températures étudiée est [350C-500C]. Les réponses relatives des capteurs sous un gaz donné en fonction de la température des capteurs ou de la concentration du gaz Nous a permet de sélectionner les topologies et les géométries optimal pour une application automobile, ainsi que a bien comprendre les différents éléments qui intervient dans la détection afin d'améliorer la sensibilité. Les réponses relatives (I1-I0) /I0 sont obtenues par la mesure de du courant des capteurs sous azote (I0) et par la mesure de conductance sous le gaz cible dilué dans N2 (I1). Cette étude a été effectué sur les différents type de capteur a grille plein et grille poreuse et des différents topologies et géométries.

Test sous mélanges de gaz polluants :

Dans la suite de projet Cleanning une deuxième étude des capteurs a été planifier, le test consiste à exposer les capteurs d'abord sous N2 sous une température, suivi d'une concentration d'un gas G1 dilué et enfin un autre gas G2, pour une température des capteurs donnée [350C-500C]. L'objectif de ces test est d'étudier le comportement des capteurs dans un mélange de deux gaz.

4.3 Conclusions

Dans le cadre de ce projet nous avons développé un banc de mesure sous différents gaz (O_2, H_2, NO_2, NO, NH_3) et températures (jusqu'à 500°C), ainsi ce banc est adapté aux caractérisations de plusieurs capteurs simultanément.

Chapitre 5

Évaluation des capteurs à base de GaN

5.1 Évaluation des capteurs à grille pleine

Les performances électriques à haute température, d'un capteur à base de HEMTs AlGaN/GaN à grille flottante, sont fortement liées à sa géométrie/topologie. Trois types de topologies (rectiligne, circulaire, serpentin) avec différentes dimensions ont été évalués. Les caractéristiques obtenues sont utilisées pour définir un standard pour la suite de l'étude.

L'étude du comportement des capteurs en fonction de différents paramètres (température, flux des gaz et nature du gaz cible) a été réalisée. Un protocole de test a été défini pour suivre l'influence de chaque paramètre indépendamment des autres. Une analyse des résultats permet de définir la meilleure topologie pour des conditions particulières d'utilisation.

5.1.1 Effet de la température sur le courant de drain I_{ds}

La détection des émissions de gaz polluants en ligne d'échappement d'un véhicule automobile, se fait à une température moyennement ou fortement élevée, qui peut atteindre 600°C. Une étude de l'effet de la température sur les caractéristiques électriques des capteurs est donc nécessaire. Les tests effectués sur les capteurs à base de Pt-(HEMT) AlGaN/GaN (L_g=20μm, W_g=100μm, L_{gd} = L_{gs}=3μm), réalisés sous atmosphère ambiante et sous une température variant de 20°C à 500°C.

Le résultat de l'évolution de courant I_{ds} en fonctionne de la température avec Vds=8V, sont représentés sur la figure 5.1. Nous observons une baisse du courant de 80% à 500°C.

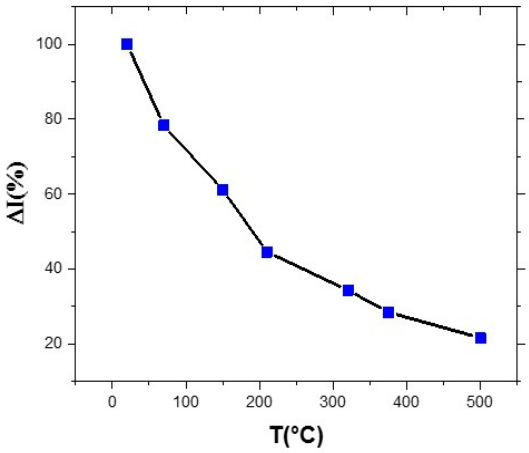

FIGURE 5.1 – Évolution du courant de drain ΔI en fonctionne de la température à Vds =8V. Avec L_g = 20μm, W_g = 100μm, $L_{gd} = L_{gs}$ = 3μm,

En effet, l'augmentation de la température dégrade les propriétés de transport du 2DEG

(interaction électron/phonon optique) avec notamment la mobilité des électrons qui diminue fortement tandis que la densité des électrons ns augmente légèrement. Ce comportement se traduit par une augmentation drastique de la résistance carrée Rsq de l'hétérostructure (Eq 5.1).

$$R_{\square} = \frac{1}{q\mu_n n_s} \tag{5.1}$$

$$\mu_n(T) \propto T^{-\frac{3}{2}} \tag{5.2}$$

Selon les équations Eq.5.3 et Eq.5.4, les résistances d'accès de source et de drain augmentent avec l'augmentation de résistance carrée.

$$R_s = \frac{R_c}{W} + \frac{L_{gs}}{W} R_{\square} \tag{5.3}$$

$$R_d = \frac{R_c}{W} + \frac{L_{gd}}{W} R_{\square} \tag{5.4}$$

où W, L_{gs}, L_{gd} et R_C correspondent respectivement à la largeur du transistor, à la distance grille-source, à la distance grille-drain, et à la résistance de contact.

Le courant de drain est également très sensible à la température de fonctionnement des composants. L'expression analytique du courant de drain est donnée par :

$$I_D = qn_s vW \tag{5.5}$$

Néanmoins, différentes réponses de courant sont obtenues en fonction de la géométrie et de la topologie du HEMT. Dans le tableau 5.1, nous présentons les résultats de mesures du courant I_{ds} max à la saturation à 500°C, pour différentes topologies et géométries. Une valeur élevée du courant Ids (de l'ordre du mA) est un critère important dans le choix du capteur. A 500°C, il est difficile de détecter le courant ΔI_{ds} correspondant à une densité de courant de l'ordre de la centaine de micro-ampères (pour la topologie planaire). Cela est due à la dégradation importante du rapport signal/bruit avec la température.

À partir de l'analyse des résultats, nous avons opté pour une topologie en serpentin. Elle correspond à la plus grande valeur de I_{ds} max collectée à la saturation. C'est aussi cette dernière qui correspond au plus grand développement pour un moindre encombrement surfacique (ou spatial).

Topologie	**Planaire**			**Circulaire**		**Serpentin**		
Géométrie (μm) L_g, L_{gd}, L_{gs}, W_g	2,10,3,100	20,3,3,100	50,3,3,100	2,3,3,-	10,3,3,-	2,10,3,-	10,10,3,-	10,10,3,-
$I_{ds}(max)$	3.5 mA	700μA	300μA	8mA	3.1mA	14.9mA	12mA	6mA

TABLE 5.1 – Courant $I_{ds_{max}}$ à saturation pour des HEMTs AlGaN/GaN/ Si(lll) et pour différentes topologies et géométries à 500°C.

5.1.2 Effet du débit du gaz d'azote N_2

L'objectif de la mesure consiste à étudier l'influence du débit des gaz sur les performances électriques des capteurs à haute température. Le flux des gaz étant dirigé vers la surface du capteur. La Figure 5.2 représente la variation du courant Ids d'un capteur serpentin ($L_g = 2\mu m$, $L_{gd} = 10\mu m$) sous une température de 350°C et pour différents débits de gaz de 10sccm à 1000sccm.

La figure 5.2 montre que la variation du débit des gaz est directement corrélée à la densité du courant mesurée. L'origine de cette influence de débit de gaz N2 sur la densité de courant du capteur est attribuée au refroidissement de la surface de la zone sensible du capteur avec la vitesse du fluide.

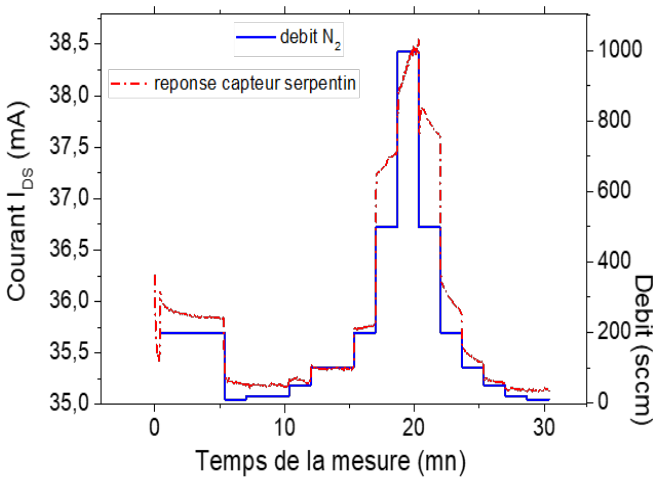

FIGURE 5.2 – Caractéristiques de la réponse transitoire du capteur Pt-HEMT AlGaN/Gan à 350°C pour un débit N_2 variable.

Nous avons observé que le changement du flux de gaz a un effet important sur les performances électriques du capteur. Afin de rendre cet effet thermique qu'a le fluide sur le capteur négligeable, 2 dispositions ont été prises : (i) la mise en place d'une barrière métallique à l'entrée de la chambre de mesures de manière à avoir un fluide quasi-statique ; (ii) le capteur est maintenu à une température constante supérieure à la température du gaz et ceci tout le temps de son fonctionnement.

En effet, le contrôle du flux des gaz sur les capteurs dans la ligne d'échappement automobile est donc fondamental. La figure 5.3, illustre la relation entre la variation du régime moteur et la température du flux de gaz. On voit clairement que la température dans la ligne d'échappement n'est pas stable, pour cela des solutions de packaging ont été apportées (cf. à l'intégration d'une résistance chauffante et d'une encapsulation mécanique, chapitre 5).

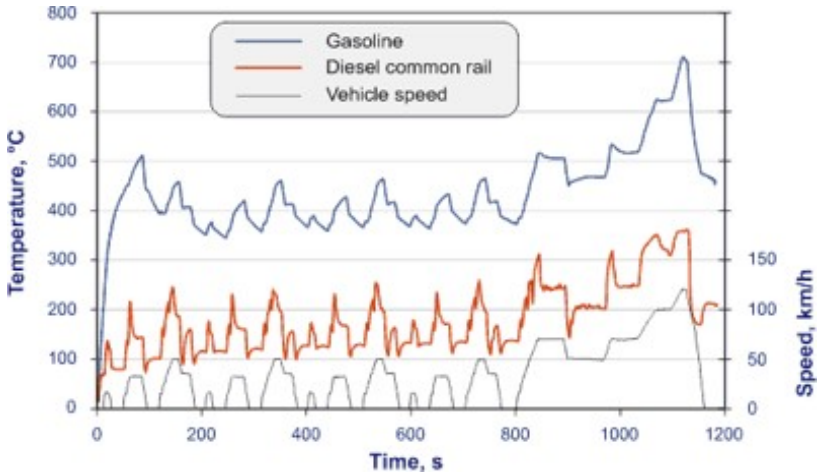

FIGURE 5.3 – Changement de la température des gaz dans la ligne d'échappement avec le changement du régime de moteur. https ://www.dieselnet.com/tech/diesel$_exh.php$

5.1.3 Évaluation des performances des capteurs à grille pleine

La performance d'un capteur de gaz à base de HEMTs AlGaN/GaN est fortement liée à sa géométrie.

5.1.3.1 Variation de la réponse du capteur avec la concentration de dihydrogène H_2

La concentration de dihydrogène est quantifiable à l'aide d'un capteur à grille pleine en platine. Le dihydrogène s'adsorbe et diffuse sous forme ionique depuis la surface du métal de platine. La réaction d'adsorption est représentée par l'équation Eq.5.6 :

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{5.6}$$

La température du métal de platine et la concentration de H2 sont les deux facteurs qui in- fluent le plus sur la réponse électrique du capteur serpentin. Pour ces tests, nous avons choisi trois capteurs Serp2, Serp5 et Serp8, dont les caractéristiques géométriques sont données Tableau 5.2 :

Type de capteur	L_g (μm)	L_{gd} (μm)
Serp2	2	10
Serp5	10	10
Serp8	20	10

TABLE 5.2 – Caractéristiques géométriques des capteurs Serp2, Serp5, et Serp8

5.1.3.2 La réponse du capteur au dihydrogène H_2

Les tests effectués pour cette étude ont été réalisés sous un débit total de gaz de 200sccm, à une température de 350°C, et sous un mélange H_2 et N_2. Les concentrations de H_2 sont de 1.5, 3, 5, 7.5 et 10%. Les capteurs ont été stabilisés pendant deux heures sous N_2.
Les résultats obtenus (figure 5.4) confirment le fait que la concentration de dihydrogène injectée tend à augmenter avec la densité de courant des capteurs.

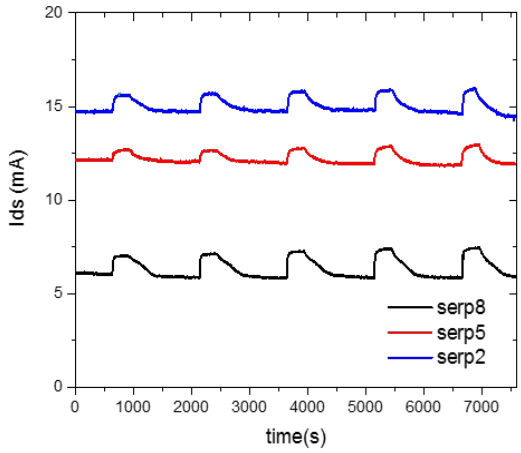

FIGURE 5.4 – Caractéristiques de la réponse transitoire du capteur Pt-HEMT à 350°C avec une concentration en H2 croissante respectivement de 1.5 - 3 – 5- 7 -10 % sous N2.

Afin de simplifier l'analyse de ces résultats, nous avons réalisé une mesure de la variation de courant I_{ds} de chaque capteur et à chaque concentration. Les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau 5.3. Il est facile de constater que la variation du courant des capteurs augmente avec l'augmentation de la concentration en H_2.

Type de capteur \Concentration de H_2	1,5%	3%	5%	7.5%	10%
ΔI_{Serp_2}	1,22	1,33	1,5	1.58	1,64
ΔI_{Serp5}	0,81	0,75	0,86	0,98	1,06
ΔI_{Serp8}	1,36	1,5	1,7	1,86	1,92

TABLE 5.3 – Variation du courant I_{ds} des capteurs Serp2, Serp5 et Serp8 en fonction de la concentration en H_2

Pour décrivez les performances d'un capteur, il existe deux grandeurs principal, la sensibilité et la réponse et le temps de réponse.

La sensibilité correspond à la variation du courant Ids, engendrée par une variation de la concentration de gaz ciblé. La sensibilité est définie comme suit 5.7 : 5.7 :

$$S = \frac{I_{H2} - I_0}{C} \tag{5.7}$$

Où I_{H2} et I_0 sont respectivement les valeurs de courant de drain dans H_2/N_2 et N_2, C la concentration du gaz.

Dans la pratique, la réponse relative est la grandeur la plus souvent employée dans la littérature, qui correspond au rapport entre les grandeurs mesurées dans N_2, I0 et en présence du gaz IH_2 Elle s'exprime, dans le cas d'un gaz oxydant, par 5.8 :

$$R_S = \frac{I_{H2} - I_0}{I_0} * 100 \tag{5.8}$$

La figure 5.5 illustre la réponse des capteurs au H_2 dans des plages de concentrations de 1% à 10%.

Nous remarquons une augmentation quasi-linéaire de la réponse avec la concentration du gaz.

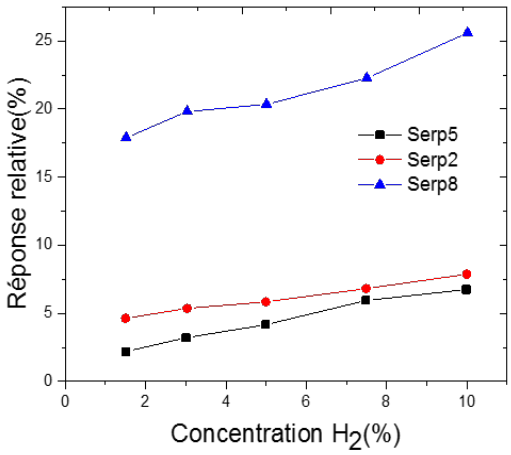

FIGURE 5.5 – La réponse des capteur Serp2, Serp5, et Serp8 à 350°C en fonction de la concentration en H_2.

5.1.3.3 Effet de la température sur la réponse des capteurs avec H_2

Afin de mieux nous rendre compte de l'effet de la température sur les caractéristiques des capteurs gaz, nous avons effectué la caractérisation du capteur Serp8 sous différentes concentrations de H_2 dans N_2 de 1.5, 3, 5, 7.5 et 10% à 500°C.

La réponse des capteurs sous H_2 augmente avec la température avec un taux de croissance d'environ 150% à 500C pour 10% H_2 (figure 5.6) par rapport à celle mesurée sous les mêmes conditions à 350°C .

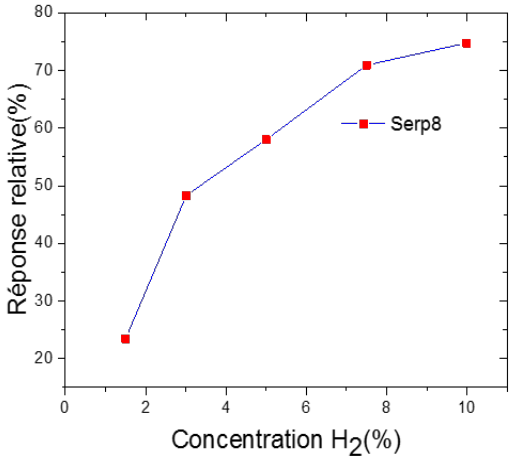

FIGURE 5.6 – la réponse du capteur (S) à 500°C en fonction de la concentration en H_2

La réponse des capteurs HEMTs sous H_2 présente des limites de détection maximales dès 350°C avec une topologie rectiligne. Grâce à la topologie serpentin retenue dans cette étude,

nous avons pu assurer des capteurs stables et sensibles à haut température d'environ 500°C.

5.1.3.4 la réponse des capteurs à l'oxygène

L'oxygène est un gaz présent dans la ligne d'échappement d'une automobile à moteur thermique. Sa concentration peut atteindre 3%. C'est pour cette raison que nous étudions son effet sur la réponse des capteurs.

À titre de rappel : en présence de O_2 et d'un catalyseur comme le platine à haute température, O_2 s'adsorbe en surface suivant la réaction suivante :

$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-} \tag{5.9}$$

5.1.3.5 Résultats des mesures : la réponse des capteurs à l'oxygène

Nous avons évalué l'influence de l'oxygène sur le courant Ids du capteur à 350°C. Les proportions d'oxygène dans N_2 sont de 1.5, 3, 5, 10, 20, 50 et 100% et le débit total dans la chambre est de 200sccm. La température est stabilisée à 350°C après une durée de 10 minutes. O_2 est ensuite injecté pendant 1min (Figure 5.7). Il est à noter qu'après chaque injection d'O_2, une régénération sous N_2 est effectuée pendant 20min. La figure 5.7 présente l'évolution du courant d'un capteur par rapport aux différentes concentrations d'O_2. Le courant I_{ds} diminue avec l'augmentation d'O_2. Cependant, sa variation est très faible pour les faibles concentrations. Pour mieux présenter la variation du courant, la figure 5.8 illustre le rapport en fonction du temps et selon différentes concentrations d'O_2. I et I_0 sont respectivement la densité de courant avant et après l'injection de O_2.

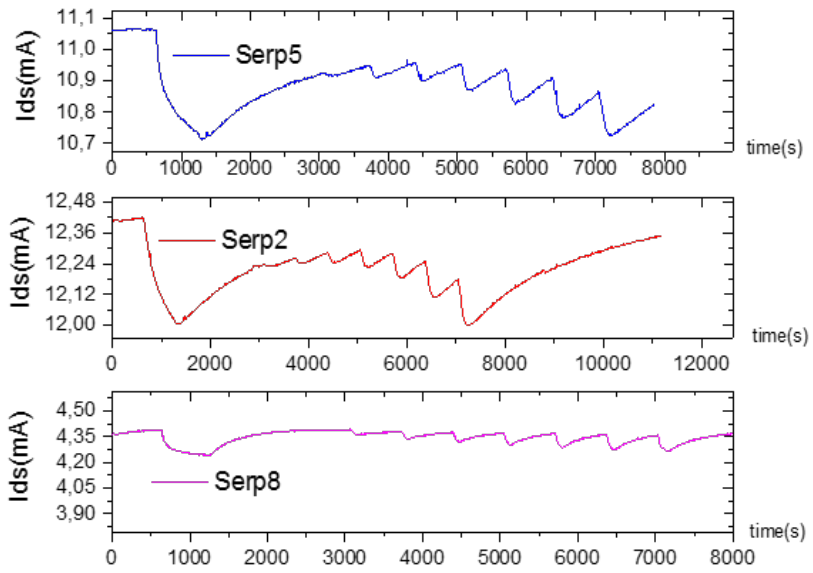

FIGURE 5.7 – Caractéristiques de la réponse transitoire du capteur Pt-HEMT à 350°C avec une concentration en O_2 de 100-1.5 - 3 – 5- 10 -20 et 50 %.

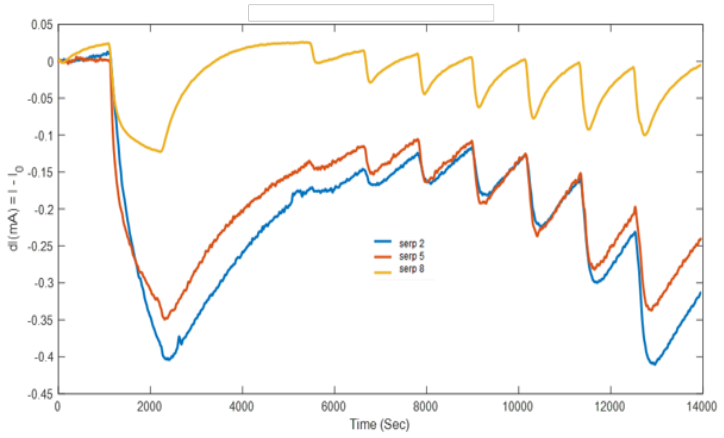

FIGURE 5.8 – Evolution de la densité de courant des capteurs Serp2, Serp5 et Serp8 à 350°C avec une concentration en O_2 de 100-1.5 - 3 – 5- 10 -20 et 50 %.

L'oxydation de l'élément catalytique des capteurs HEMTs en présence d'O_2, entraine une diminution du courant. Cependant, cette variation reste faible par rapport à celle observée sous un gaz réducteur (H_2). Nous remarquons également que la régénération est très lente et qu'après 20min, cette dernière n'est que partielle.

On peut conclure que la vitesse d'adsorption et de régénération d'un gaz réducteur comme l'hydrogène est plus rapide que pour un gaz oxydant comme l'oxygène.

La réponse des trois capteurs en fonction de la concentration de gaz O_2 (de 1.5% à 100%)

est présentée sur la figure 5.9.

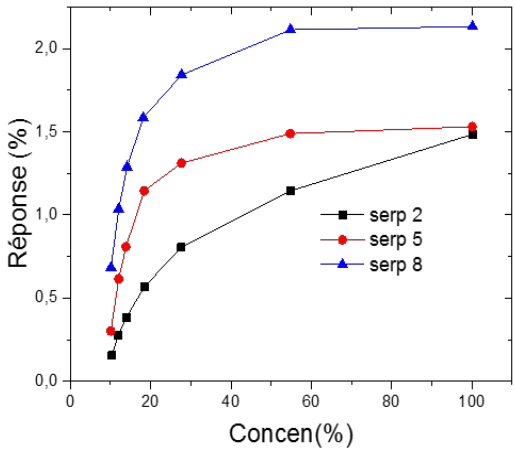

FIGURE 5.9 – Variation de la réponse des capteurs Serp2, Serp5 et Serp8, à 350°C en fonction de la concentration en O_2.

Dans le but d'évaluer la reproductibilité des mesures, nous avons répété les mêmes mesures décrites précédemment pendant un mois. la réponse de capteur Serp2 en présence d'O_2 et après un mois est présentée sur la figure 5.10. Ces mesures sont parfaitement reproductibles ce qui présument de la fiabilité des capteurs.

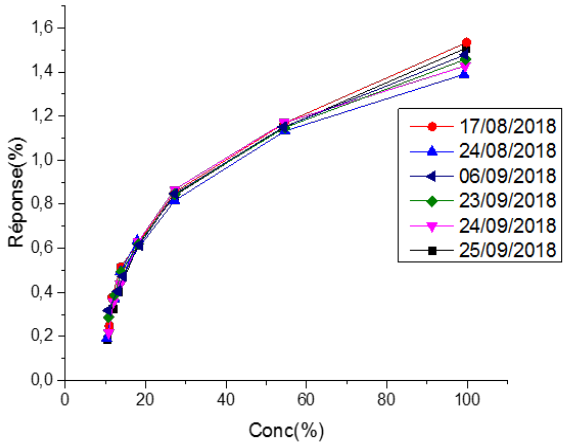

FIGURE 5.10 – Variation de la réponse du capteur Serp2 vers O_2 à 350°C en fonction du temps

5.1.3.6 Étude du temps de réponse des capteurs

Le temps de réponse des capteurs aux changements de concentrations est un aspect important pour la détection des gaz aux conditions variables d'une ligne d'échappement automobile. Les temps de réponse et de récupération (t_R et t_C) à 63% de la réponse stable ont été mesurés à partir des données de la figure 5.4. Le tableau 5.4 récapitule les temps de réponses par rapport

à la concentration en H_2. Le temps de réponse diminue avec la concentration en gaz et diminue avec la température.

	$[H_2]$ (%) / T (°C)	1,5	3	5	7,5	10
t_R (sec)	350	17	12	11	9	8
	500	56	40	28	23	19
t_C (sec)	350	468	451	436	424	415
	500	194	162	150	143	137

TABLE 5.4 – Temps de réponse et de récupération des capteurs sous exposition à H_2 et pour différentes températures.

Pour les tests de capteur de gaz sous O_2 détaillés dans la partie 4.1.3.5, nous avons remarqué que les temps d'injection de O_2 et de N_2 ne sont pas suffisants pour un rétablissement complet, d'où la difficulté de définir t_R et t_C. Une estimation approximative de t_R et t_C sont respectivement supérieurs à 1 min et 10 min.

Afin de diminuer le temps de quantification de la concentration des gaz des capteurs, nous utilisons la technique de la pente dynamique de la conductance dG/dt obtenue pendant les premiers instants de la réponse transitoire du capteur de gaz [96]. Dans notre cas, afin de quantifier rapidement la concentration des gaz, la pente dI/dt est utilisée et est calculée à partir de la réponse transitoire Ids pendant les 5 premières secondes comme indiqué sur la Fig.5.11.

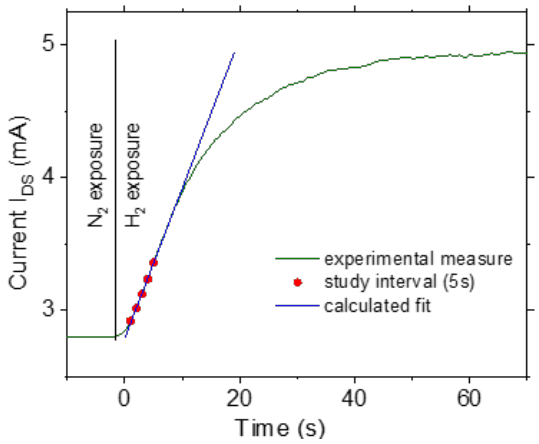

FIGURE 5.11 – Evolution de l'I_{ds} en fonction du temps pour un cycle d'exposition du capteur sous N_2 et H_2 à 500°C. Détermination de la pente dI/dt à partir de la réponse transitoire I_{ds} pendant les 5 premières secondes après l'exposition au H_2.

En utilisant les données de la Fig.5.5 et Fig.**??** les pentes dI/dt ont été calculées et tracées sur la Fig.5.12 en fonction de la concentration et de la température du gaz (uniquement pour H_2).

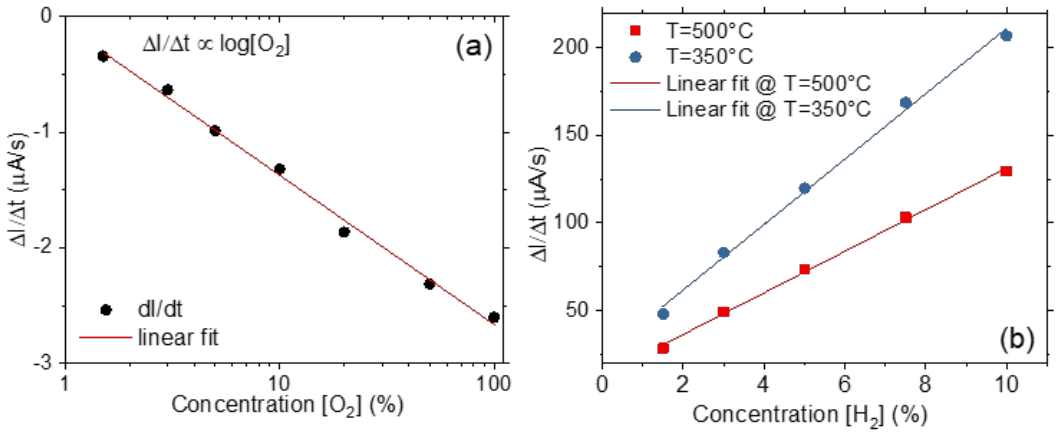

FIGURE 5.12 – Evolution de la pente dI/dt adaptée à différentes concentrations de a) O_2 à 350°C et b) H_2 à 350°C et 500°C

La pente dI/dt présente une régression linéaire avec une concentration en O_2 à l'échelle logarithmique (Fig.5.12a) et avec une concentration en H_2 à l'échelle linéaire (Fig.5.12b). L'ajustement de ces courbes correspond respectivement à Eq.5.10 et Eq.5.11 pour O_2 et H_2 :

$$\frac{\Delta I}{\Delta t} = a \log[O_2] + b \tag{5.10}$$

$$\frac{\Delta I}{\Delta t} = a \log[H_2] + b \tag{5.11}$$

avec les coefficients a et b dans le tableau 5.5.

Gaz	H_2		O2
Température (°C)	350	500	350
a (mA / s)	18,67535	11,86781	-1,29133
b (mA / s)	24,49816	12,66204	-0,08002

TABLE 5.5 – valeur des coefficients correspondant aux 5.10 et 5.11

En conclusion, l'utilisation de la pente dI/dt permet de quantifier la concentration d'un gaz en seulement 5 secondes avec une évolution exponentielle pour les gaz oxydants et avec une évolution linéaire pour les gaz réducteurs.

5.2 Évaluation des capteurs à grille poreuse

Les capteurs de gaz à base des transistors HEMTs AlGaN/GaN à grille de Pt pleine ont démontré une sensibilité importante sous H_2 et une sensibilité moindre sous O_2. La première solution pour augmenter la sensibilité (comme vu dans la section précédente) est de trouver la température optimale de fonctionnement des capteurs. La seconde solution, qui fait l'objet de cette partie, consiste à augmenter la surface d'échange entre le métal catalyseur et le gaz cible. Ainsi, les capteurs HEMT AlGaN/GaN à grille de platine poreuse fabriquées à partir de nanotubes de carbone, ont été étudiées et les performances de détection sous hydrogène et sous

oxygène ont été comparées à celles d'un HEMT à grille pleine (ayant les mêmes caractéristiques topologie/géométrie/dimensions).

5.2.1 Caractéristiques électriques de HEMTs GaN à grille poreuse

Les caractéristiques courant-tension d'un capteur standard à grille poreuse sont illustrés Figure 5.13. Ces caractéristiques sont réalisées à 25°C et sont utilisées comme données de références.

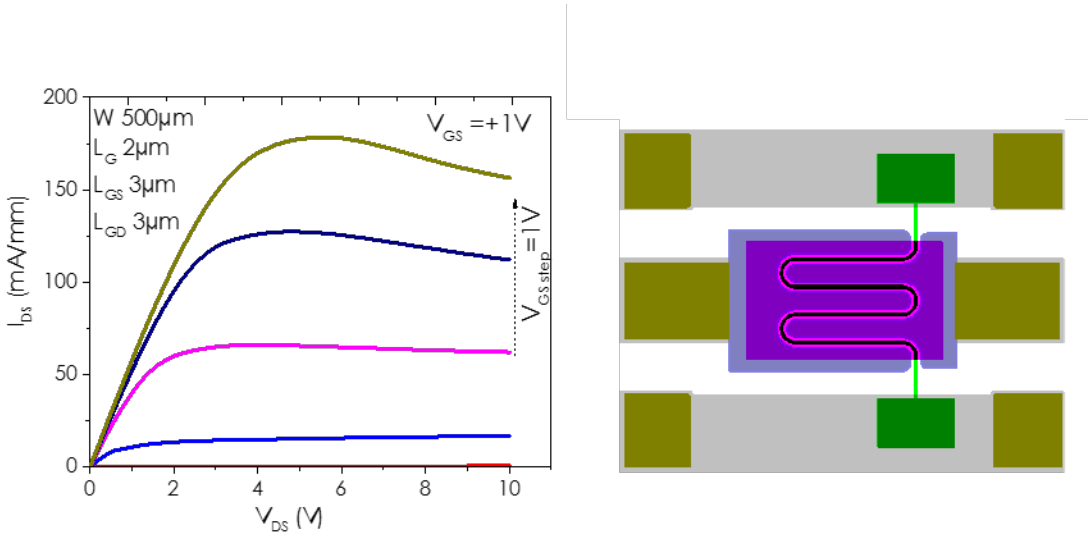

FIGURE 5.13 – Caractéristiques électriques de Serp2 à température ambiante

5.2.2 Réponse des capteurs à grille poreuse sous H_2

Nous avons caractérisé les capteurs de gaz à grille poreuse sous H_2 et O_2 et les résultats ont été comparés à ceux des capteurs avec grille pleine. Les tests ont été effectués à une température de 350°C et de 500°C et à un débit total des gaz de 200sccm.

La figure 5.14 illustre la variation du courant Ids des capteurs Serp2 et Serp8 à grille poreuse. Les capteurs sont exposés à 1.5, 3, 5, 7.5 et 10% d'hydrogène à une température de 350°C (cf. Figure 5.14). La modulation du courant est attribuée à l'augmentation de la charge effective du canal à partir d'atomes hydrogène dissociés à la surface du platine poreux.

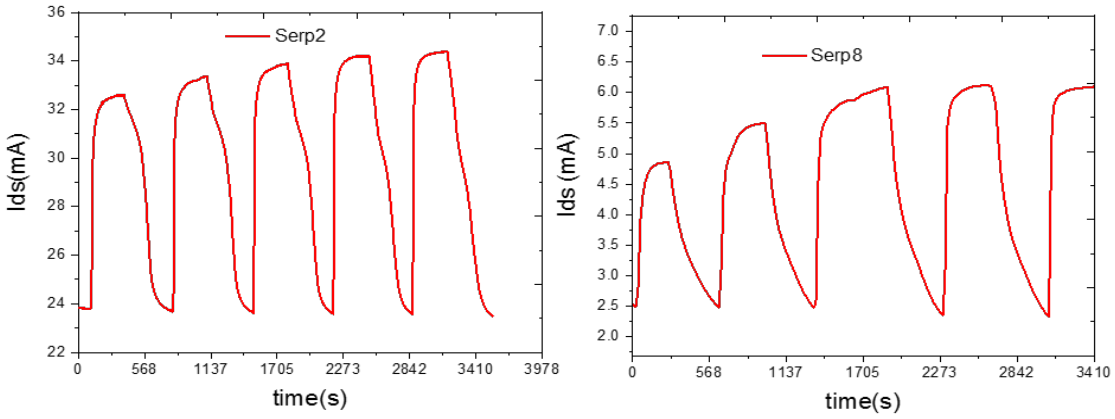

FIGURE 5.14 – La variation de courant I_{ds} du capteur Serp2 et Serp8 à 350°C en fonction de la concentration en H_2 et en fonctionne du temps.

Les performances en détection de l'hydrogène à 350°C des capteurs à grille poreuse, comparées à celles des capteurs à grille pleines, sont illustrées figure 5.15.

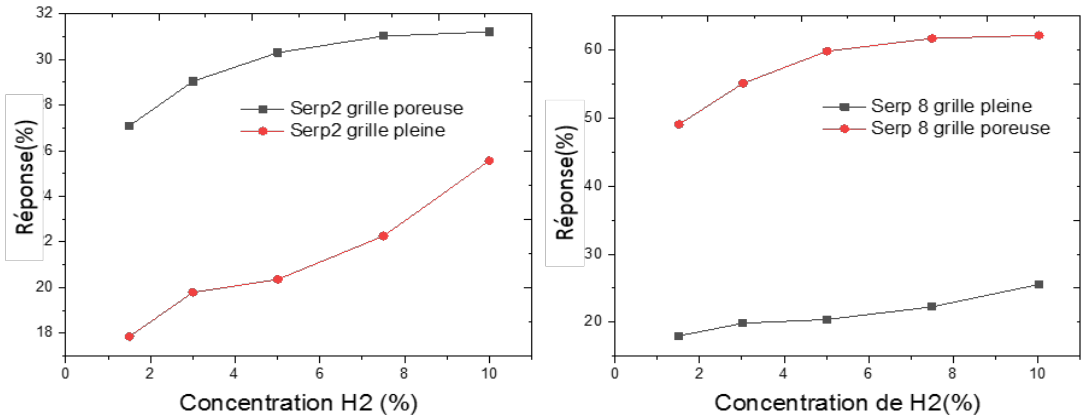

FIGURE 5.15 – Comparaison entre la réponse pour une grille pleine et une grille poreuse pour les capteurs Serp2 et Serp8.

Pour simplifier la compréhension de l'effet de la grille poreuse sur la réponse des capteurs, nous avons calculé le taux de croissance de la réponse pour les capteurs Serp2 et Serp8. La figure 5.16 présente le résultat obtenu. Nous pouvons remarquer que le taux de croissance est plus important pour Serp8 (lequel est caractérisé par une grille plus large). Le pourcentage de croissance maximal du capteur poreux Serp2 et Serp8 sont respectivement de 34% et 195% respectivement aux concentrations de 1.5% et de 58%. Le HEMT AlGaN/GaN à grille poreuse a une réponse en courant sous hydrogène notablement plus importante en raison d'une plus grande surface active.

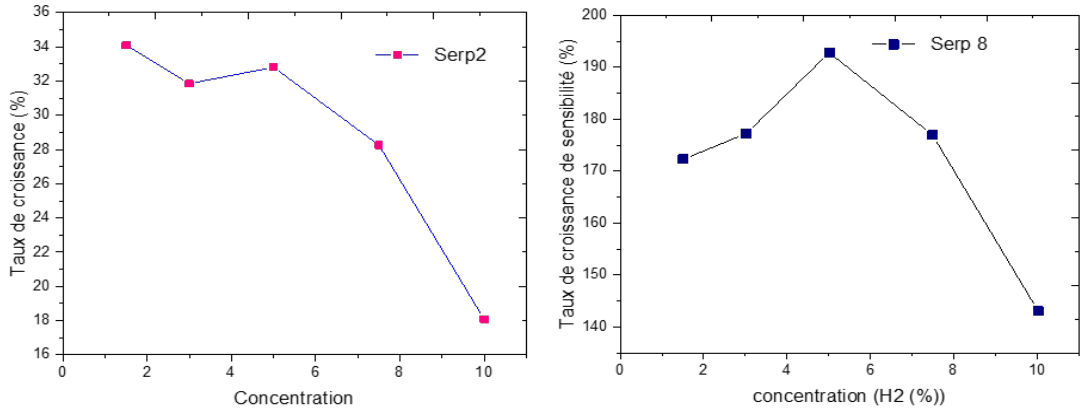

FIGURE 5.16 – Comparaison entre la réponse pour une grille plein et grille poreuse pour les capteurs Serp2 et Serp8.

5.2.3 Réponse des capteurs à grille poreuse sous O_2

Nous avons évalué la réponse des capteurs à grille poreuse sous O_2 à 350°C. Le taux d'oxygène dans N2 est fixé à 1.5, 3, 5, 7.5 et 10%. Le débit total dans la chambre de mesure est fixé à 200sccm. La figure 5.17 présente l'évolution du courant des capteurs par rapport aux différentes concentrations d'O_2. On peut remarquer que le courant Ids diminue avec l'augmentation du taux d'O_2.
Cependant, on peut remarquer que la plage de variation du courant est très importante par rapport à un capteur à grille pleine.

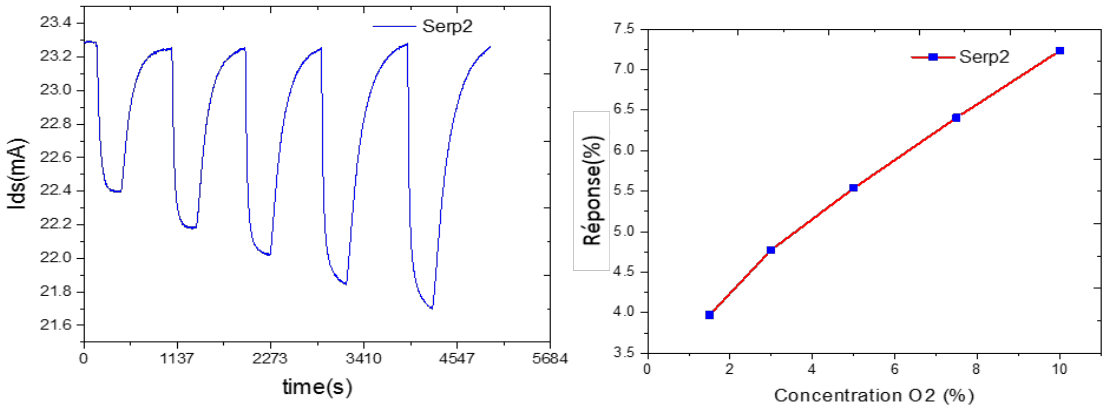

FIGURE 5.17 – a) La variation de courant Ids du capteur Serp2 à 350°C en fonction de la concentration en O_2 et en fonctionne du temps, b) Variation de la réponse de capteur Serp2 à 350C en fonction de la concentration en O2.

Les résultats obtenus sous O_2 (figure 5.18) confirment le fait que la couche sensible de platine poreuse, améliore bien lla réponse du capteur. La température a aussi un impact majeur sur l'amélioration de la réponse des capteurs. Ainsi, les résultats, comme ceux illustrés sur la Figure 5.18, montrent que la température de fonctionnement de 500°C a un taux de croissance de plus

que 200% sur la réponse des capteurs sous O_2 par rapport au même capteur fonctionnant à 350°C.

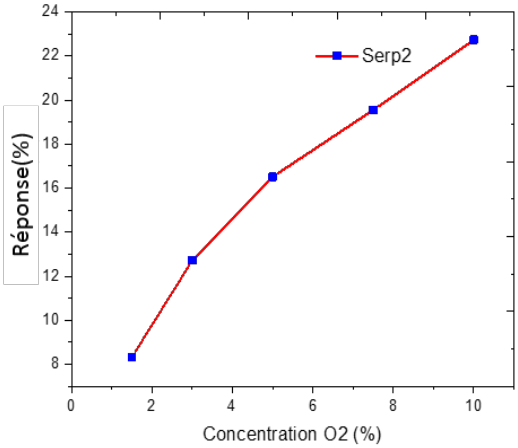

FIGURE 5.18 – Variation de la réponse de capteur Serp2 à 500°C en fonction de la concentration en O_2.

5.3 Modélisation de capteurs de gaz à grille pleine sous hydrogène

Cette partie consiste à décrire un modèle permettant de prédire le comportement des capteurs de gaz à base de HEMTs AlGaN/GaN à grille flottante composée d'une grille Pt compacte (ou pleine). Tel que discuté dans le premier chapitre, la modulation de la densité de courant dans le canal de l'hétérojonction AlGaN/GaN dépend de la tension de grille appliquée. Mais dans le cas d'un capteur de gaz à grille flottante, la modulation de la tension de grille est assurée par l'interaction entre la grille métallique de Pt et le gaz cible. Le processus de modulation de la densité de courant peut être décrit comme suit : (1) adsorption en surface de la grille du dihydrogène gazeux ; (2) diffusion de l'ion H+ dans le platine laquelle génère un potentiel positif à la grille flottante ; (3) ce dernier induit un décalage du niveau de Fermi de manière à induire une augmentation correspondante du courant I_{ds}, tel qui se produit dans le cas d'un transistor HEMT Normally-ON.

5.3.1 Couplage capacitif de grille

Comme discuté précédemment, le gaz cible s'adsorbe et diffuse dans la grille platine des capteurs. Une fois adsorbés, les ions changent par effet capacitif la charge du canal (cf. Figure 5.19), ce qui se traduit par une tension de grille flottante. La relation entre la charge a niveau de la grille Qg, la tension de grille flottante V_{gf} et la capacité de grille vis-à-vis du canal 2DEG C_{gf} est donnée en régime de faible injection par :

$$Q_g = V_{gf} C_{gf} \tag{5.12}$$

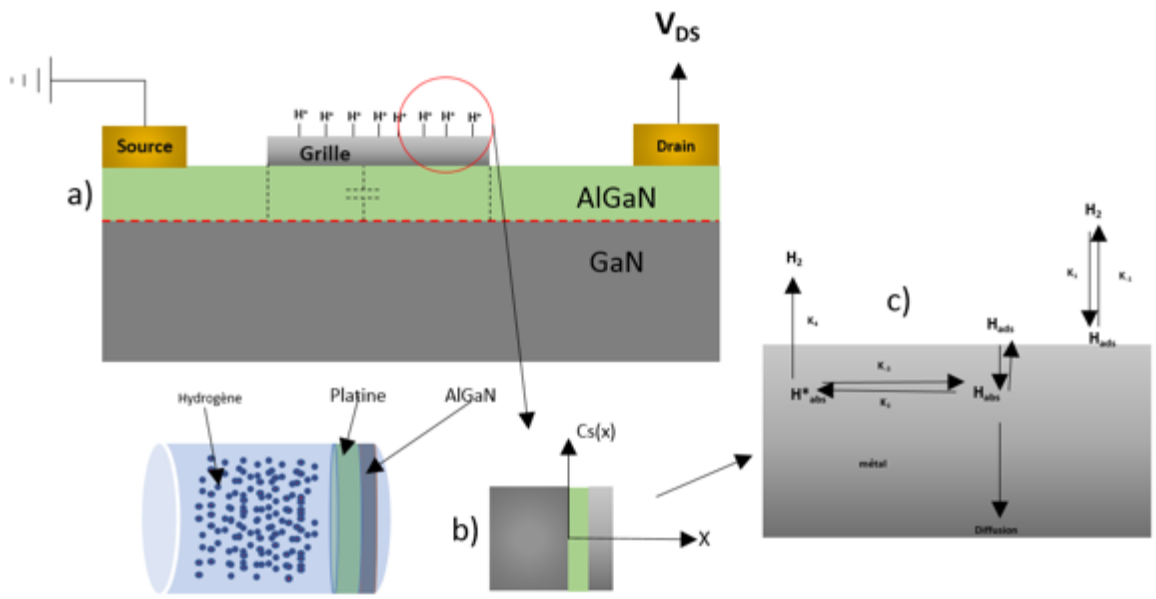

FIGURE 5.19 – Schéma capteur de gaz à grille flottante à base de HEMT AlGaN / GaN. Les gaz cibles sont adsorbées sur la grille et sont couplées capacitivement au canal situé en dessous.

Par conséquent, une charge négative sur la grille induira plus d'électrons dans le canal et entrainera une diminution du courant de drain. En revanche, une charge positive mène une réduction du courant de drain. En conséquence, la résistance à l'état passant R_{on} est le reflet de la densité de charges captés par la grille et par conséquent du courant de saturation du transistor (pris à la tension coude VKnee). La densité des électrons dans le canal avant et après absorption des charges ioniques, peut être donné selon l'équations suivante :

$$n_s = \frac{Q_s}{q} = \frac{\epsilon_{AlGaN}}{q}(\varphi_b + \frac{E_F}{q} + \frac{\Delta E_c}{q} + V_c(x)) \tag{5.13}$$

Où, Q_s est la charge du canal, n est la densité des électrons modifiée en raison de la tension de grille flottante, AlGaN est la permittivité de AlGaN, $_b$ est la hauteur de la barrière Schottky, E_F représente le niveau de Fermi à l'interface, E_c représente la discontinuité de bande de conduction décalée à l'interface AlGaN/GaN, $V_c(x)$ est le potentiel du canal à x.

La tension de grille flottante générés par les ions est présentée par équation :

$$V_{gf} = \frac{\mu_{dip} N_b}{\epsilon} \tag{5.14}$$

Où, μ_{dip} et ϵ sont respectivement, le moment dipolaire et la permittivité diélectrique de l'ions, Nb est la densité des ions dans la grille.

Ainsi, la variation du courant de drain peut être donnée par

$$\Delta I_{ds} = q \Delta n_s v W_G \tag{5.15}$$

Après avoir remplacé V_{gf} de l'éq.5.14 à l'éq.5.15, on obtient :

$$\Delta I_{ds} = -\frac{\epsilon_{AlGaN} v_{sat} W_G}{d_{AlGaN}} \frac{\mu_{dip} N_b}{\epsilon} \tag{5.16}$$

Avec v, la vitesse de dérive due au potentiel drain-source et W_G, le développement de grille.

5.3.2 Évolution temporelle de la densité de charges

Dans cette partie, nous discutons des réactions possibles entre les molécules de dihydrogène et de la grille platine. De celle-ci, une équation est extraite pour décrire les variations de la concentration des ions d'hydrogène diffusés dans le platine. La Figure5.19.c présente un schéma général de l'interaction hydrogène-métal où l'on trouve à la fois des réactions en surface et, éventuellement, un processus de diffusion de l'hydrogène dans le métal.

H_2 peut s'adsorber de manière dissociative, c'est-à-dire que les molécules se dissocient quand elles sont en contact avec la surface et se lient sous forme d'atomes libérés de son électron (Eq.7).

$$H_2(g) + 2S + Pt \longrightarrow 2H(s)^+ + 2e^- \tag{5.17}$$

Où S et H(s) sont le site d'adsorption de surface à la surface du platine et le site d'adsorption de surface occupé à la surface du platine par l'atome d'hydrogène, respectivement. $K1$ et $k-1$ sont respectivement les vitesses de réaction directe et inverse. Ensuite l'hydrogène adsorbé peut se recombiner pour former à nouveau du dihydrogène, la réaction de désorption est donnée par la relation :

$$2H_{ads} \longrightarrow H_2 \tag{5.18}$$

Les réactions d'adsorption (5.17) et de désorption (5.23) agissent simultanément. À l'équilibre, la relation entre ces deux réactions peut être écrite comme suit :

$$H_2 \leftrightharpoons^{[\ k1}]k_{-1}2H_{ads}$$

(5.19)

L'hydrogène adsorbé peut s'absorber sous la surface et donner naissance à des atomes Habs. La réaction dans le sens inverse est aussi valable et à l'équilibre, on a :

$$2H_{ads} \longrightarrow H_2 \tag{5.20}$$

Une partie des atomes d'hydrogène absorbés se diffusent en volume du métal :

$$2H_{ads} \longrightarrow H_2 \tag{5.21}$$

Les atomes d'hydrogène absorbés peuvent aussi se piéger dans le métal, en hydrogène monoatomique, sous la forme *Habs :

$$2H_{ads} \longrightarrow H_2 \tag{5.22}$$

Les atomes "piégés" peuvent directement produire un atome d'hydrogène dans le cas où les pièges sont réversibles :

$$2H_{ads} \longrightarrow H_2 \tag{5.23}$$

La diffusion d'atomes d'hydrogène peut être décrit par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial N_b(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N_b(x,t)}{\partial x^2} \tag{5.24}$$

La résolution de l'eq (9) par la méthode de Fourier donne la distribution de la concentration d'hydrogène :

$$N_b(x,t) = C_s(1 - \frac{4}{\pi}sin(\frac{\pi x}{2L})exp(-D\frac{\pi^2 t}{4L^2}) - \frac{4}{3\pi}sin(\frac{3\pi x}{2L})exp(-D\frac{9\pi^2 t}{4L^2})) \tag{5.25}$$

Après avoir remplacé Nb(x,t) de Eq. () à l'éq. 11, on obtient :

$$V_{gf} = \frac{\mu_{dip}}{q}C_s(1 - \frac{4}{\pi}sin(\frac{\pi x}{2L})exp(-D\frac{\pi^2 t}{4L^2}) - \frac{4}{3\pi}sin(\frac{3\pi x}{2L})exp(-D\frac{9\pi^2 t}{4L^2})) \tag{5.26}$$

On peut donc écrire le courant dérive en saturation par :

$$\Delta I_{ds} = \frac{\epsilon_{AlGaN} v_{sat} W_G}{d_{AlGaN}}\frac{\mu_{dip}}{q}C_s(1 - \frac{4}{\pi}sin(\frac{\pi x}{2L})exp(-D\frac{\pi^2 t}{4L^2}) - \frac{4}{3\pi}sin(\frac{3\pi x}{2L})exp(-D\frac{9\pi^2 t}{4L^2})) \tag{5.27}$$

5.4 Conclusions

Nous avons, par le biais de tests simples sous N_2 et à une température entre 0 et 500°C, sélectionné la topologie et la géométrie de capteurs considérés comme résistant à haut température. Ce tri permet d'atténuer les incertitudes liées au bruit par rapport aux sensibilités des capteurs.

En vue d'une étude de la réponse des capteurs de gaz (H_2 et O_2) à base de HEMTs AlGan/Gan à grille pleine en fonction de la température des capteurs, sur la plage [350°C-500°C], les résultats montrent qu'il est possible de détecter H2 à haute température (350-500°C). L'oxygène, pour sa part, entraine une réponse relative faible par rapport H2. Une relation linéaire entre $\Delta I/\Delta t$ et la concentration de gaz est trouvée qui permet aussi de quantifier la concentration de gaz dans les 5 premières secondes de la réponse transitoire à l'exposition au gaz. $\Delta I/\Delta t$ augmente avec la concentration de gaz et diminue à haute température.

Comparé au capteur HEMT AlGaN / GaN à grille de paltine, le capteur à grille poreuse a considérablement amélioré la réponse du capteur en présence d'O_2 et H_2 à haute température (500°C). Cette amélioration de la réponse est le résultat de l'augmentation de l'interaction de la surface catalytique entre le gaz et le platine.

Conclusions et perspectives

La présente thèse de doctorat synthétise les travaux de la Conception et de la réalisation de capteurs de gaz antipollution à base de transistors HEMTs AlGaN/GaN épitaxiés sur substrat de silicium ou saphir pour application automobile. Les capteurs réalisés sont adaptés aux conditions drastiques de la ligne d'échappement. Leurs intégrations permettraient aux constructeurs automobiles de respecter les prochaines normes de pollution.

Une partie essentielle de ce travail a consisté à mettre en place les moyens nécessaires pour l'évaluation des performances des capteurs à base GaN. Dans un premier temps un banc de caractérisations a été adapter pour étudier la réponse électrique des capteurs sous les gaz O_2, H_2 et NO_x, sous un flux de gaz de 200sccm et de température de 500°C. Ensuite un deuxième banc d'essais plus sophistiqué a été mis en place. Il offre des performances qui rapprochent sensiblement les conditions de la ligne d'échappement ; une température qui dépasse 600°C et un multi-gaz polluants (NO, NO_x, O_2, NH_3, H_2).

Nous nous limiterons à rappeler ici les principaux résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail.

Nous avons réalisé plusieurs études et développement en commençant par la fabrication de transistors à grille pleine avec différentes topologies et géométries variables, afin de pouvoir choisir à terme la plus performante à haute température (600°C).

Le travail sur les performances électriques des différentes topologies (circulaire, serpentin, et planaire) à grille pleine et à haute température nous a permis de conclure que la variation de la température des gaz (entre 20et 500) à une influence significative sur les caractéristiques électrique des capteurs. Ces valeurs changent d'une géométrie et topologie à une autre. La topologie planaire avec une zone de grille importante (5000 μ 2) a présenté un courant faible, de l'ordre de la centaine de μ A. Ce faible courant a rendu difficile de détecter la variation de courant Ids dû à la détection d'un gas, en raison de la dégradation importante du rapport signal/bruit avec la température. Cependant la topologie serpentin et circulaire représente des bons choix. Elle présente un courant important de qlq mA à 500°C est une surface de la zone sensible trois fois plus grande que celle de la topologie planaire. Mais La topologie circulaire ne coïncide pas avec la technique d'assemblage électronique développer dans ce cadre de projet qui se base sur wire bonding.

Nous avons également remarqué que l'augmentation du débit de gaz N2 (entre 0 et 1000sccm) entraine une variation importante des caractéristiques électriques du capteur, en raison de la relation de la mobilité des électrons avec la température. Pour s'affranchir à l'effet de débit, des modifications ont été introduit dans la chambre restreinte pour la suppression de l'effet de débit jusqu'à 200sccm. En revanche pour l'intégration dans la ligne d'échappement, nous avons mis en place une encapsulation mécanique métallique, ainsi le capteur est maintenu à une température constante supérieure à la température du gaz et ceci tout le temps de son fonctionnement.

Les tests des capteurs serpentins à haut température (500°C) sous O_2 et H_2, ont montré que nos capteurs résistent et réagissent à l'environnement gazeux et qu'ils sont capables de

donner des informations sur la composition gazeuse. Les résultats obtenus ont montré une excellente variation aux faibles concentrations de H_2. Cette variation est dû à l'interaction des molécules d'hydrogène avec l'électrode de grille catalytique. Ce constat provoque la dissociation des molécules en atomes qui diffuse ensuite dans le platine induisant un décalage de potentiel de surface, par conséquence une variation croissante du courant est provoquée. À 350°C la géométrie des capteurs a montré un impact important sur les performances de détection de gaz. Le passage de serp2 (Lg(μm)=2, Lgd(μm)=10) vers serp8 (Lg(μm)=20, Lgd(μm)=10) a un taux de croissance de la réponse de 350%. L'augmentation de température à 500°C a introduit une augmentation de la réponse des capteurs de 49% de plus pour (10% de H2) et de 5,5% pour 1,5% de H_2, Ainsi que l'augmentation de la température de fonctionnement entraîne une diminution des temps de réponse et de récupération d'environ 50%. Cette diminution du temps de réponse pourrait être due à une dissociation catalytique plus efficace du H2 sur la couche de Pt et, par conséquence, l'amélioration de la vitesse d'adsorption et de diffusion. Cependant la réponse des capteurs reste faible par rapport à celle observée sous un gaz réducteur (H_2) et la régénération est très lente. Cela peut être due à une vitesse d'adsorption et de régénération d'un gaz oxydant qui est plus longue que pour un gaz réducteur.

Nous avons, du fait de la sensibilité de nos capteurs au gas oxydant, nous avons développé une technique de prosification de platine à base de platine, afin augmenter à la fois la surface d'échange entre la zone sensible du capteur et le gaz cible à détecter. Ainsi que les sites d'insertion. La caractérisation de ces capteurs a grille poreuse a montré que le platine poreuse permet d'améliorer la réponse des capteurs au dihydrogène (H_2) et d'oxygène O_2. Les résultats obtenus sous H2 confirment le fait que la couche sensible de platine poreuse, améliore la sensibilité du capteur. Le pourcentage de croissance de réponse attiend des valeurs de 34% et 195% par rapport au grille pleine. Cependant il limite le seuil de la marge de détection, en raison de la saturation des sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenu au niveau de la réponse sous O_2, ainsi que l'amélioration du temps de réponse et de génération, en raison de l'augmentation des sites d'adsorption. La température a aussi un impact majeur sur l'amélioration de la réponse des capteurs. Une température de fonctionnement de 500°C a un taux de croissance de plus que 200% sur la sensibilité des capteurs sous O_2 par rapport au même capteur fonctionnant à 350°C.
Enfin, les modèles de connaissance de la réponse des capteurs à base de GaN à grille pleine sous un gaz dihydrogène nous ont permis dans un premier temps d'écrire des équations « simples » traduisant le comportement des capteurs en fonction de la concentration d'un seul gaz cible, puis dans un deuxième temps de comprendre les différents facteurs qui peuvent influencer sur la réponse des capteurs.

La faible sélectivité constitue la limitation principale des différents types de capteur de gas et les capteurs de gas HEMTs Algan Gan y font partie. Après avoir mis en évidence la cause de cette faible sélectivité et les différents éléments qui interviennent, nous avons développé deux méthodes pour y remédier, la première consiste à concevoir un nez électronique à base de transistors HEMTs GaN. Un nez électronique composé de plusieurs capteurs (caractérisés par des sensibilités et des gammes de concentrations à détection spécifiques) associés à des méthodes numériques permettant de reconnaître et de quantifier la composition de gaz complexes. Pour la fabrication des réseaux de capteurs, plusieurs choix essentiels ont été fait, le choix du type de transistor (Normally-ON ou Normally-OFF) pour profiter davantage de deux mécanismes de détection différents, ensuite le choix de la topologie, plusieurs types de topologies à grille pleine ont été développer et étudier pour définir la topologie permettant d'obtenir les meilleures

performances à haute température. Le choix s'est donc porté sur la topologie en serpentin pour la réalisation des réseaux de capteurs. Le choix du type de grille (pleine ou poreuse) conditionne l'efficacité des capteurs en termes de sensibilité et de capacité pour les différentes marges des concentrations. La deuxième approche, pour développer des capteurs sélectifs, consiste à concevoir des capteurs à base des transistors HEMTs et des cellules ampérométriques à base de YSZ qui est capable à la fois d'oxyder toutes les interférences réductrices et de réduire des gaz oxydant en ions d'oxygène quantifiés par la suite via le transistor HEMTs.

L'intégration des capteurs dans la ligne d'échappement automobile, été l'un des grands défis de ce projet. L'ensemble des travaux effectués dans le cadre de cette thèse a eu pour objectif de contribuer au développement de packaging électronique pour des applications hautes températures jusqu'à 650C. Dans cette mémoire, nous avons décrit brièvement les problématiques associées au packaging pour une application dans une ligne d'échappement automobile, ainsi que l'interconnexion filaire existante (d'or ou d'Al) la mieux maitrisée, et leur température de fonctionnement maximal qui ne dépasse 500°C. Dans ce cadre, nous avons développé une nouvelle technologie de connexion électronique qui résiste à la haute température. On a exploité ici les avantages des deux technologies ball bonding et l'électrodéposition, pour pouvoir élaborer des fils de connexion multi-métaux Au-Ni. Cette méthode s'appuie sur les performances électriques des liaisons filaires d'or , aussi la fiabilité et les performances de ces connexions et les propriétés attrayantes du Nickel (température de fusion de 1453°C et résistance thermomécanique élevée).

L'étude des propriétés mécaniques des wire bonding Au-Ni a montré que la densité de courant a une influence sur la morphologie de surface et sur le taux de dépôt de Nickel : Pour une densité de courant faible une morphologie de surface dense a été obtenue avec des petits défauts. Cependant pour une densité de courant élevée, des défauts macroscopiques apparaissent en surface. Les résultats obtenus pour une densité de 20mA/cm2 , des temps de dépôt de 0 à 50 min, avec un fil d'or de 25 μm ont abouti à une force de traction initial est égal à 7gf. Pour 2m de nickel la force de traction à un taux de croissance de 100%, et attient environ 500% après 40min de dépôt. Afin d'étudier les performances des connexions filaires Au-Ni à haute température, deux séries d'échantillons ont subi un stress thermique pendant 500h avec deux température différents 350°C et 650°C. L'évaluation de la force de traction au cours du temps pour ces deux séries d'échantillons après recuit à 350°C et 650°C, a montré que le stress thermique réduit la résistance mécanique des liaisons pendant les premiers 200 heures puis se stabilise respectivement à 30gf et 35gf. Ces valeurs restent largement supérieures à celle définie par les normes de test de traction militaire. Les analyses MEB-EDX ont montré que l'or reste concentré au cœur du fil recuit à 350°C. Alors, qu'un alliage Au-Ni a été formé pour un recuit à 650°C. Dans le même cadre de vérification des propriétés mécaniques des fils à haute température, des chocs thermiques ont été appliqués sur des échantillons à des températures alternées de 20°C et de 650°C pendant une durée de 5 min chacune. La vitesse de la rampe de température est de 10,5C/s. Les échantillons testés, ont subi à 40 cycles thermiques. Les mesures de la force de traction ont montré qu'au cours des 10 premiers cycles, la force de traction augmente de 40gf a 48gf. À partir de 20 cycles une faible diminution a été est observée de 2gf. Pour La résistance électrique une augmentation de 20% a été observée au cours des 20 premiers cycles, puis se stabilise après 30 cycles. Dans la suite de la partie packaging le reste de l'assemblage est ensuite décrit, notamment la fabrication de la résistance chauffante, les lignes d'interconnexion, et la barrette de protection.

Globalement, à l'issu de ce travail de thèse, un certain nombre de points sont positifs, notamment le fait que les capteurs à base GaN sont capables de fonctionner dans les conditions extrêmes de la ligne d'échappements automobile. Au terme de ce projet de nombreuses pers-

pectives sont envisageables pour le développement d'un capteur industrielle, notamment en ce qui concerne la détection des gas , c-à-d des études supplémentaires sur la réponse des capteurs et des réseaux de capteurs pour un mélange de gaz avec des concentrations différentes, ainsi qu'une étude de fiabilité et stabilité des capteurs et ces différents éléments. L'implantation des traitements numériques tel que les réseaux de neurones sur des systèmes numériques dans le but de minimiser le temps quantification des gas peut être aussi explorée. Le schéma synoptique suivant présente une vue globale des différents points visés dans la suite de ce projet.

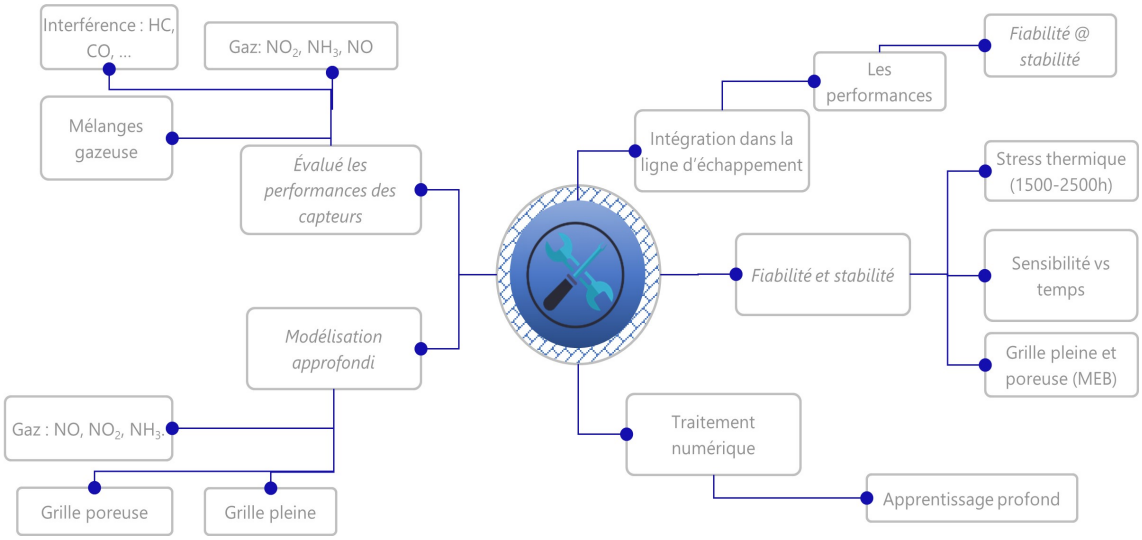

FIGURE 5.20 – schéma synoptique des perspectives et travaux futurs des :Capteurs de gaz à grilles pleine poreuse Réseaux de capteur

Les perspectives de partie packaging consistent à finaliser une analyse temporaire de l'évolution de la composition de wire bonding Au-Ni avec le stress thermique, et sa relation avec ces performances mécaniques. Des études supplémentaires sur la fiabilité de l'assemblage complet sont nécessaires. Le schéma synoptique suivant représente qlq point envisager dans la suite de projet.

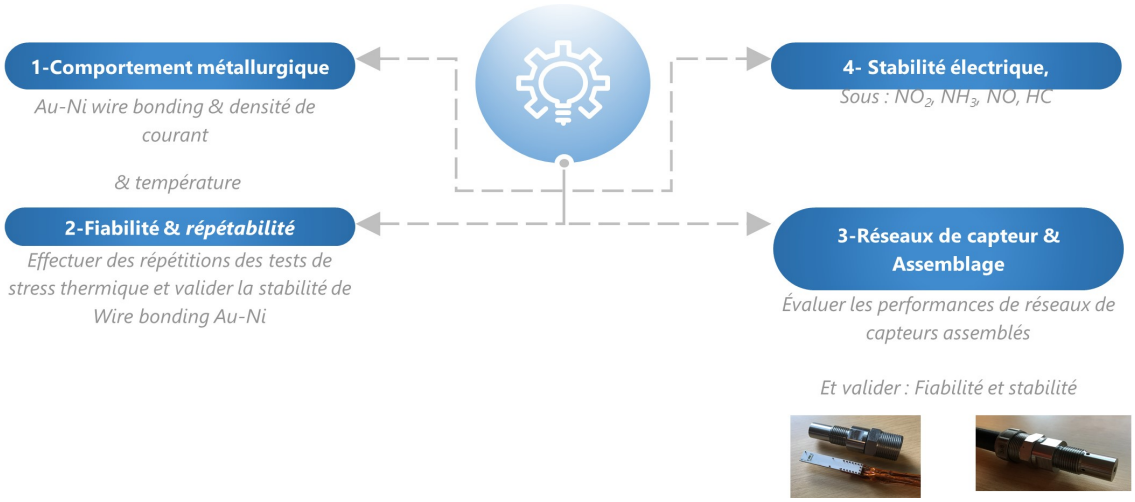

FIGURE 5.21 – schéma synoptique des Perspectives et travaux futurs : Assemblage électronique (Au-Ni Wire bonding)

Annexe A

Description du procédé technologie des réseaux de capteurs

Le procédé de réalisation des réseaux de capteur utilisé est donné dans le tableau A.1. Une fois la réalisation des réseaux de capteurs terminée, les composants sont découpés.

N	Etapes	Remarques
1	Marque d'alignement	Métallisation des marques Mo/Ni/Mo (20/40/70) nm
2	Gravure SiN dans la région des contacts ohmiques	Gravure sous plasma CF_4 de la couche de cap SiN 50nm
3	Contacts ohmiques	Métallisation des contacts ohmiques : Ti/Al/Ni/Au (12/200/40/100) nm Température de recuit : 850°C/30 sec sous N_2
4	Isolation	Isolation par implantation d'ions N^+ i) 20 keV et 0.25 at/cm$^2, ii)50keV$ et 1.1014 at/cm$^2 iii)100keV et 1.5 at/cm^2.iiii)$150 keV et 2.5 at/cm^2.
5	Gravure SiN dans la région de la grille	Gravure sous plasma CF_4 de la couche de cap SiN 50nm
6	Digital etching 1/3	Digital etching : Plasma $O_2(100W) + HCl/H_2O(1:2) : 2 + 2min$ Nombre de répétition : 2
7	Digital etching 2/3	Digital etching : Plasma $O_2(100W) + HCl/H_2O(1:2) : 2 + 2min$ Nombre de répétition : 2
8	Digital etching normaly-off	Digital etching : Plasma $O_2(100W) + HCl/H_2O(1:2) : 2 + 2min$ Nombre de répétition : 2
9	Métallisation de la grille pleine	Métallisation de la grille : Ni/Pt 5/30nm
10	Métallisation de la pré-grille	Métallisation de la pré-grille : Pt 5 nm
11	Plots des lignes	Métallisation des lignes : Ti/Ni/Au/Ni/Au. . . .Ni/Au 10/32/8 nm
12	Dépôt de double couche de passivation	Dépôt : SiO_2/Si_3N_4 par PECVD
13	Ouverture de la passivation (définition grille et plots d'épaississements)	Gravure par ICP (Inductive Coupled Plasma) avec CF_4/H_2
14	Dépôt des nanotubes de carbone	P-MWCNTs (8 cycle)
15	Gravure des nanotubes de carbone partout sauf dans la région de la grille	Plasma O_2 : $300W$
16	Métallisation de la grille poreuse	Métallisation de la grille : Pt : 30nm
17	Découpe des cellules	par Scie

Table A.1 – Description des étapes du procédé technologique nécessaires pour la réalisation des réseaux de capteurs du RUN1&2

Annexe B

Description du procédé technologie de capteur

Le procédé de réalisation de capteur a base de HEMTs et Pt-YSZ est donné dans le tableau B.1. Une fois la réalisation des réseaux de capteurs terminée, les composants sont découpés.

N	Etapes	Remarques
1	Marque d'alignement	Métallisation des marques Mo/Ni/Mo
2	Gravure SiN dans la région des contacts ohmiques	Gravure sous plasma CF4
3	Contacts ohmiques	Métallisation des contacts ohmiques : Ti/Al/Ni/Au (12/200/40/100) nm Température de recuit : 850C/30 sec sous N2
4	Isolation	Isolation par implantation d'ions N+ i) 20 keV et 0.25 at/cm2, ii)50keV et 1.1014 at/cm2 iii)100keV et1.5at/cm2 . iiii)150 keV et 2.5 at/cm2
5	Gravure SiN dans la région de la grille	Gravure sous plasma CF4 de la couche de cap SiN 50nm
6	Dépôt de YSZ	Dépôt avec pulvérisation cathodique 200W, 5mTorr, 50nm
7	Gravure de YSZ partout sauf au niveau de la grille	Gravure sous plasma SF6 de la couche de YSZ 50nm
8	Métallisation des lignes de grilles et sources	Métallisation des lignes : Ti/Ni/Au/Ni/Au. . . .Ni/Au 10/32/8 nm
9	Dépôt de double couche de passivation	Dépôt : SiO_2/Si_3N_4 par PECVD
10	Ouverture de la passivation (plots d'épaississements et des drains)	Gravure par ICP (Inductive Coupled Plasma) avec CF4/H2
11	Métallisation des lignes de drains	Métallisation des lignes : Ti/Ni/Au/Ni/Au. . . .Ni/Au 10/32/8 nm
12	Métallisation et épaississement des plots de contacts périphériques	Métallisation des lignes :
13	Dépôt de double couche de passivation épaisse	Dépôt : $SiO_2/Si_3N_4 par PECVD$
14	Ouverture de la passivation (définition des parois de la chambre 3D et les plots)	Gravure par ICP (Inductive Coupled Plasma) avec CF4/H2
15	Dépôt des nanotubes de carbone	P-MWCNTs (8 cycle)
16	Gravure des nanotubes de carbone partout sauf dans la région de la grille	Plasma O2 : 300W
17	Métallisation de la grille poreuse	Métallisation de la grille : Pt : 30nm

Table B.1 – Description des étapes du procédé technologique nécessaires pour la réalisation de capteurs du RUN3

Annexe C

Interface de contrôle de banc de caractérisation

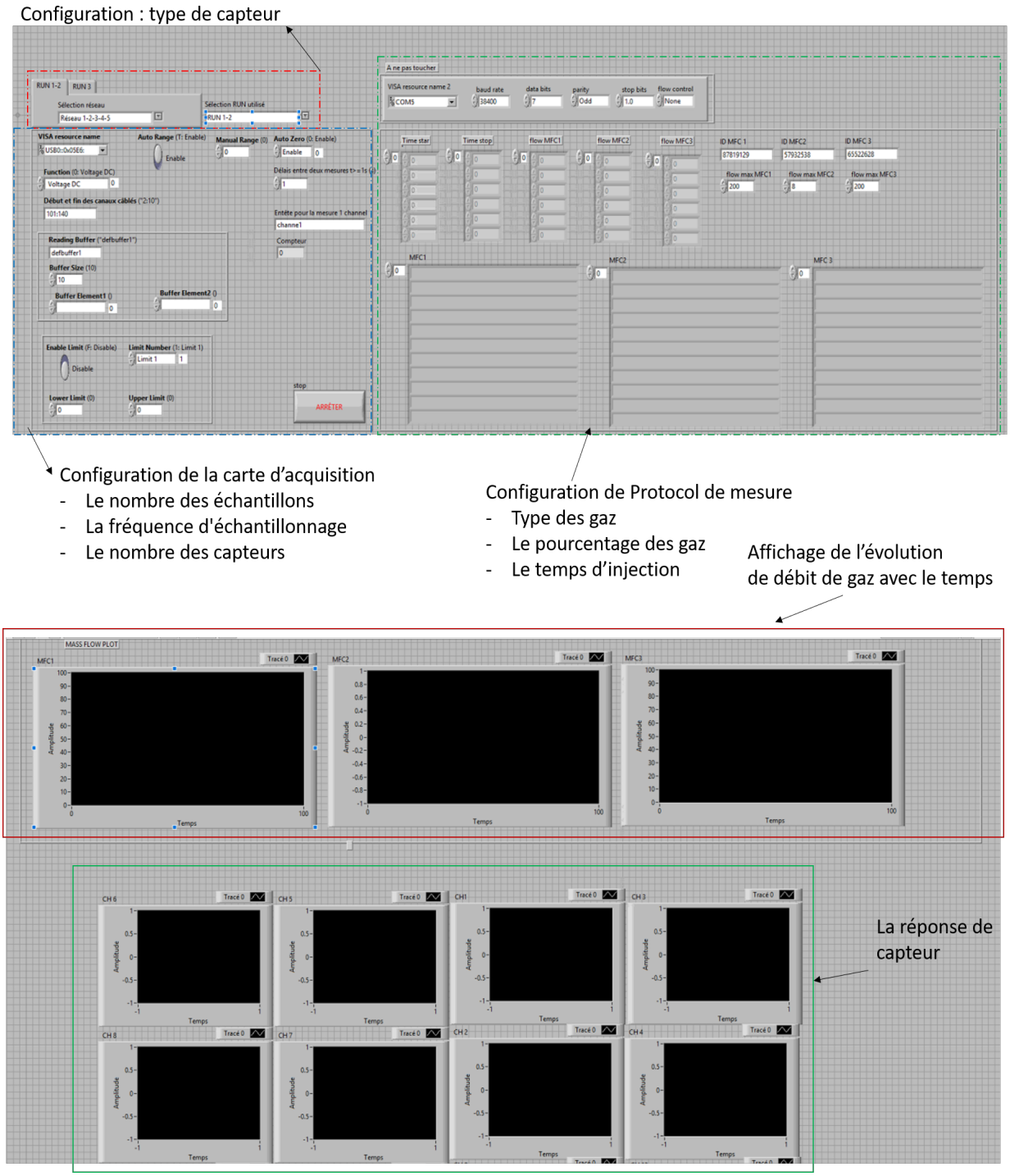

FIGURE C.1 – Interface Labview pour le contrôle de banc de caractérisation électrique sous gaz

Bibliographie

[1] Règlement (CE) n 1005/2009 du Parlement européen et du Conseil du 16 septembre 2009 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE Journal officiel n L 286 du 31/10/2009 p. 0001 – 0030.

[2] source : www.euractiv.com, europa.eu, fr.wikipedia.org.

[3] L. Selles, « Emissions des véhicules dans l'Union Européenne et dans le monde » Audition publique à l'Assemblée Nationale du 18/10/2005.

[4] Règlement (CE) n 443/2009 du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009 établissant des normes de performance en matière d'émissions pour les voitures particulières neuves dans le cadre de l'approche intégrée de la Communauté visant à réduire les émissions de CO2 des véhicules légers Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE Journal officiel n L 140 du 05/06/2009 p. 0001 – 0015.

[5] Brunauer S., Emmett P.H., and Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.

[6] B. Pereda-Ayo et J. R., « NOx Storage and Reduction for Diesel Engine Exhaust After-treatment », in Diesel Engine - Combustion, Emissions and Condition Monitoring, S. Bari, Éd. InTech, 2013.

[7] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, et al., Catal. Today, 27, (1996), p.63

[8] source Global muffler
`www.globalmuffer.ca`

[9] 22 W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Parks II, Catal. Rev., 46, (2004), p.163

[10] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis et F. Berti, Applied Catalysis B 18 (1998) p. 1

[11] « Antipollution : la norme Euro 6 pour les nuls - Environnement ». [En ligne]. Disponible sur : http ://www.auto-moto.com/actualite/environnement/antipollution-la-normeeuro%E2%80%AF6-pour-les-nuls-20231.htmlitem=1. [Consulté le : 28-juill-2017]

[12] http ://www.carideal.com/blog/2013/09/16/psa-blue-hdi-diesel-euro-6/

[13] N. Docquier et S. Candel, Progress in Energy and Combustion Science 28, 2 (2002) p. 107

[14] M. V. Twigg, Applied Catalysis B 70, 14 (2007) p. 2

[15] N. Miura, M. Nakatou et S. Zhuiykov, Sensors and Actuators B 93, 13 (2003) p. 221

[16] https ://t.tekniwiki.com/fr/sondes-lambda/structure-des-sondes-lambda/sondes-lambda-au-dioxyde-de-titane.html

[17] W. Göpel, J Hesse, J.N. Zemel, Sensorsa comprehensive study, WileyVCH, Weinheim, Germany, (19891991)

[18] D. Kohl Journal of Physics D 34 (2001) R125

[19] Castañeda L 2007 Effects of palladium coatings on oxygen sensors of titanium dioxide thin films Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 139 149–154

[20] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujushi et M. Nagatani, Analytical Chemistry 34 (1962) p. 1502

[21] G. Heiland, Sensors and Actuators, 2 (1982), 343

[22] T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi et M. Nagatini, Anal. Chem, 34 (1962), 1502.

[23] K. Takahata, "In chemical sensors technology", edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo), 1

[24] Gregg S.J. and Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd Ed, Academic Press, 303 pp., Londres, 1982

[25] Noboru Yamazoe, Jun Fuchigami, Masato Kishikawa and Tetsuro Seiyama, Interactions of tin oxide surface with O2, H2O and H2, Surface Science, 86 (1979), pp. 335- 344

[26] G.S.V. Coles, G. Williams, An evaluation of thick and thin film tin dioxide based sensors for the selective detection of NO2, Sensors VI : technology, Systems and Applications, (1993), pp. 79-83.

[27] Gerhardt, R., éd. Propriétés et applications du carbure de silicium ; InTech : Rijeka, Croatie, 2011. doi : 10.5772 / 615.

87. X. Jia, H. Fana, M. Afzaalb, X. Wuc, and P. O'Brien, Solid state synthesis of tindoped ZnO at room temperature : Characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties, Journal of Hazardous Materials, 193 (2011) 194- 199.

88. X. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, and J. Zhu, Effect of Pd2+ doping on ZnO tetrapods ammonia sensor, Colloids and Surfaces A : PhysicoChemistry Engeneering Aspects 276 (2006) 59-64.

89. X.Y. Xue, Z.H. Chen, L.L. Xing, C.H. Ma, Y.J. Chen, and T.H. Wang, Enhanced Optical and Sensing Properties of One-Step Synthesized Pt-ZnO Nanoflowers, Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 18607-18611.

90. K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X. Mo, and G. Chen, The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods, Materials Science and Engineering B, 166 (2010) 104-107.

91. S.J. Chang, T.J. Hsueh, I.C. Chen, S.F. Hsieh, S.P. Chang, C.L. Hsu, Y.R. Lin, and B.R. Huang, Highly Sensitive ZnO Nanowire Acetone Vapor Sensor With Au

95. M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, and L. Cao, Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H2S sensing, Sensors and Actuators B, 156 (2011) 588-592.

32. H.Y. Bae and G.M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO films fabricated by spin-coating method, Sensors and Actuators B, 55 (1999) 44-54

[28] Andersson, M . ; Lloyd Spetz, A . ; Pearce, R. Tendances récentes des capteurs de gaz à base de carbure de silicium (SiC) et de graphène. Dans les capteurs de gaz semi-conducteurs ; Jaaniso, R . ; Kiang, O., éd. ; Série d'édition Woodhead sur les matériaux électroniques et optiques ; Woodhead Publishing Ltd. : Oxford, Royaume-Uni, 2013 ; 117-158. doi : 10.1533 / 9780857098665.2.117.

[29] . X. Jia, H. Fana, M. Afzaalb, X. Wuc, and P. O'Brien, Solid state synthesis of tindoped ZnO at room temperature : Characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties, Journal of Hazardous Materials, 193 (2011) 194- 199.

[30] . X. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, and J. Zhu, Effect of Pd2+ doping on ZnO tetrapods ammonia sensor, Colloids and Surfaces A : PhysicoChemistry Engeneering Aspects 276 (2006) 59-64.

[31] . X.Y. Xue, Z.H. Chen, L.L. Xing, C.H. Ma, Y.J. Chen, and T.H. Wang, Enhanced Optical and Sensing Properties of One-Step Synthesized Pt-ZnO Nanoflowers, Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 18607-18611.

[32] . K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X. Mo, and G. Chen, The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods, Materials Science and Engineering B, 166 (2010) 104-107.

[33] . S.J. Chang, T.J. Hsueh, I.C. Chen, S.F. Hsieh, S.P. Chang, C.L. Hsu, Y.R. Lin, and B.R. Huang, Highly Sensitive ZnO Nanowire Acetone Vapor Sensor With Au

[34] . M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, and L. Cao, Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H2S sensing, Sensors and Actuators B, 156 (2011) 588-592.

[35] . H.Y. Bae and G.M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO films fabricated by spin-coating method, Sensors and Actuators B, 55 (1999) 44-54

[36] Arthur Valleron ; Étude et optimisation de capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain en conditions d'une ligne d'échappement automobile, 9 Oct 2012

[37] doctorat de Arthur Valleron ;Étude et optimisation de capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain en conditions d'une ligne d'échappement automobile, 9 Oct 2012

[38] NGK Insulators, LTD. NOx sensor.
`www.ngk.co.jp/english/news/2008/0611.html`

[39] Siemens VDO Automotive, Smart NOx sensor,
`www.vdo.fr/generator/www/fr/fr/vdo/main/products-solutions/special-oem-solutions/sensors/nox-sensor/smart-nox-snsor-fr.html`

[40] Arthur Valleron, "Etude et optimisation de capteurs de gaz a base de dioxyde d'etain en conditions d'une ligne d'echappement automobile". P 24.

[41] https ://www.tekniwiki.com/desktop/index.php

[42] T.P. Chow, V. Khemka, J. Fedison, N. Ramungul, K. Matocha, Y. Tang, R.J. Gutmann,"SiC and GaN bipolar power devices," Solid-State Electronics, vol. 44, no. 2, pp. 227-301, 2000.

[43] R.J. Trew, "SiC and GaN transistors - is there one winner for microwave powerapplications ?," Proceedings of the IEEE, vol. 90, no. 6, pp. 1032 - 1047, jun 2002.

[44] Lebedev, V., Cimalla, I., Cimalla, V., Wagner, R., Kaiser, U., and Ambacher, O., 2005, phys. stat. sol. (c) 2, 1360.

[45] Lebedev, V., Cherkashinin, G., Ecke, G., Cimalla, I., and Ambacher, O., 2007, J. Appl. Phys., 101, 033705.

[46] Ambacher, O., 1998, J. Phys. D : Appl. Phys., 31, 2653.

[47] Pearton, S. J., Zolper, J. C., Shul, R. J., and Ren, F., 1999, J. Appl. Phys., 86, 1.

[48] Bindra, A., and Valentine, M., 2007, RFDESIGN, 18.

[49] J. Schalwig, G. Muller, O. Ambacher, M. Stutzmann Phys. Status Solidi A, 185 (2001), p. 39 View Record in Scopus

[50] G. Steinhoff, M. Hermann, W.J. Schaff, L.F. Eastman, M. Stutzmann, M. Eickhoff Appl. Phys. Lett., 83 (2003), p. 177 View Record in Scopus

[51] M. Eickhoff, R. Neuberger, G. Steinhoff, O. Ambacher, G. Muller, M. Stutzmann Phys. Status Solidi B, 228 (2001), p. 519 View Record in Scopus

[52] J. Schalwig, G. Muller, M. Eickhoff, O. Ambacher, M. Statzmann Sens. Actuat. B, 81 (2002), p. 425 ArticleDownload PDFView Record in Scopus

[53] M. Stutzmann, G. Steinhoff, M. Eickhoff, O. Ambacher, C.E. Nobel, J. Schalwig, et al. Diamond Rel. Mater., 11 (2002), p. 886 ArticleDownload PDFView Record in Scopus

[54] Young, T.-H., and Chen, C.-R., 2006, Biomater., 27, 3361.

[55] Cimalla, I., Will, F., Tonisch, K., Niebelschütz, M., Cimalla, V., . M. Frentrup, L. Y. Lee, S. L. Sahonta, M. J. Kappers, F. Massabuau, P. Gupta, R. a. Oliver, C. J. Humphreys, and D. J. Wallis, 'X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides', J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 50, no. 43, 2017.

[56] Y. Douvry, 'Étude de HEMTs AlGaN/GaN à grand développement pour la puissance hyperfréquence : conception et fabrication, caractérisation et fiabilité', thèse soutenue le 15 Novembre 2012 à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

[57] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, 'Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaN/GaN heterostructures', J. Appl. Phys., vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, 1999

[58] Astre Guilhem 17/01/2012 Titre : Fiabilité des dispositifs HEMT en technologie GaN, page 25

[59] B. S. Kang, S. Kim, F. Ren, B. P. Gila, C. R. Abernathy, and S. J. Pearton, "AlGaN/GaN-based diodes and gateless HEMTs for gas and chemical sensing," IEEE Sens. J., vol. 5, no. 4, pp. 677 – 680, Aug. 2005.

[60] Christmann K, Ertl G, Pignet T (1976) Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface. Surf Sci 54 :365–392.

[61] B G.H.Chung T.A. and Vuong H.Kim, "Demonstration of hydrogen sensing operation of AlGaN/GaN HEMT gas sensors in extreme environment Author links open overlay panel," 22 November 2018. Elsevier B.V.

[62] Akifumi Watanabe ; Seiji Nakamura ; and Tsugunori Okumura "Selective hydrogen detection of Pd/AlGaN/GaN HEMT-type sensors by temperature sweep operation," 17 January 2013

[63] Jian Zhang, Robert Sokolovskij, Ganhui Chen, Yumeng Zhu, Yongle Qi, Xinpeng Lin, Wenmao Li, Guo Qi Zhang, Yu-Long Jiang, and Hongyu Yu "Impact of high temperature H2 pre-treatment on Pt-AlGaN/GaN HEMT sensor for H2S detection" Volume 280, 1 February 2019, Pages 138-143

[64] Robert Sokolovskij, Jian Zhang, Elina Iervolino, Changhui Zhao, Fabio Santagata, Fei-Wang, Hongyu Yu, , and Guo QiZhanga "Hydrogen sulfide detection properties of Pt-gated AlGaN/GaN HEMT-sensor" Volume 274, 20 November 2018, Pages 636-644

[65] I. Rýger, G. Vanko, P. Kunzo,T. Lalinský, M. Vallo, A. Plecenik, L. Satrapinský, and T. Plecenik "AlGaN/GaN HEMT Based Hydrogen Sensors With Gate Absorption Layers Formed by High Temperature Oxidation" Elsevier Procedia Engineering 47 (2012) 518 – 521

[66] Senft C, Iskra P, Eisele I (2012) Theory and Application of Suspended Gate FET Gas Sensors. In : Fleischer M, Lehmann M (eds) Solid State Gas Sens. - Ind. Appl. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 79–112

[67] A. Ranjan ; M. Agrawal ; K. Radhakrishnan ; N. Dharmarasu "Pt/AlGaN/GaN HEMT based ammonia gas sensors"IEEE, 03 October 2019

[68] Akhil Ranjan, Manvi Agrawal, K. Radhakrishnan and Nethaji Dharmarasu “AlGaN/GaN HEMT-based high-sensitive NO2 gas sensors” 28 May 2019, The Japan Society of Applied Physics

[69] Offermans, R. Vitushinsky, M. Crego-Calama, S. H. Brongersma “NO2 detection with AlGaN/GaN 2DEG channels for air quality monitoring” IEEE Sensors Journal · October 2012

[70] Sazia A Eliza and Achyut K Dutta, “Ultra-High Sensitivity Gas Sensors Based on GaN HEMT Structures” 6th International Conference on Electrical and Computer Engineering ICECE 2010, 18-20 December 2010, Dhaka, Bangladesh

[71] G.Korotcenkov : Metal oxides for solid-state gas sensors : What determines our choice Materilas Science and Engineering 2007, B :1-23.

[72] Yasuo Terasawa, Hiroyuki Tashiro, Yukari Nakano, and Jun Ohta Porosification of Sur-face of Platinum Electrode by Anisotropic Etching.

[73] Noda Makoto, Kato Nobuhlde, et Kurachl, Hlroshl, NOx sensor, EPPatent, EP 0 257 842 B1.

[74] Taro UEDA, Takayuki NAGANO, Hajime OKAWA, Seiji TAKAHASHI."Amperometric-type NOx sensor based on YSZ electrolyte and La-based perovskite-type oxide sensing electrode". 2010 Volume 118 N 1375 p. 180-183.

[75] Akira KunimotoYongtie YanMasaharu HaseiHideyuki KurosawaYukio Nakanouchi. JP16510596A

[76] Schafft H., Failure analysis of wire bonds. IEEE, 11th Annual In Reliability Physics Symposium, pp. 98-104, 1973.

[77] Ramminger S., Türkes P. and Wachutka G., Crack mechanism in wire bonding joints.. Microelectronics Reliability, Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis, vol. 38 (6-8), pp. 1301-1305, 1998.

[78] Hamidi A., Beck N., Thomas K. and Herr E., Reliability and lifetime evaluation of different wire bonding technologies for high power IGBT modules. Microelectronics Reliability, vol. 39, pp. 1153-1158, 1999.

[79] M., Selected failure mechanisms of modern power modules. Microelectronics Reliability, vol. 42(4-5), pp. 653-667, 2002.

[80] K. Suganuma, S. J. Kim, and K. S. Kim, “High-temperature lead-free solders : Properties and possibilities,” J. Minerals, Metals Mat. Soc., vol. 61, no. 1, pp. 64–71, Jan. 2009.

[81] C. L. Chin, Y. W. Chen, and G. Matijasevic, “Au-In bonding below the eutectic temperature,” IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manuf. Technol., vol. 16, no. 3, pp. 311–316, May 1993.

[82] M. MASSENAT - Multi-Chip Modules d’hier ... et de demain, Ed Polytechnica - Voisins le Bretonneux : Mentor Sciences – 1994, pp73, 159, 165, 172.

[83] Boursat B., Comprendre les problèmes de procédé de l’électronique de puissance. Présentation Alstom PEARL, CiteULike : 12400643, 2006.

[84] Hansen P. and McCluskey P., Failure models in power device interconnects. European Conference on Power Electronics and Applications, IEEE, pp. 1-9, 2007.

[85] Pietranico, S., Analyse de matériaux pour la modélisation des mécanismes de défaillances des modules d’électroniques de puissance. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2010.

[86] Dupont L., Khatir Z., Lefebvre S. and Bontemps S., Effects of metallization thickness of ceramic substrates on thereliability of power assemblies under high temperature cycling. Microelectronics Reliability, pp. 1766-1771, 2006.

[87] Hornberger J. et al., High-Temperature Integration of Silicon Carbide (SiC) and Silicon-on-Insulator (SOI) Electronics in Multichip Power Modules (MCPMs). European Conference on Power Electronics and Applications, IEEE, 2005.

[88] Liu J. and Lai Z., Chapter a : Wire bonding. Technical report, The Nordic Electronics Packaging Guideline, 2000.

[89] E. Le Bourhis et al., “Remplissage en polymère des via traversant (TSV) pour des applications 3D-Wafer Level Packaging,” no. Ed 352, 2013.

[90] Wen S., Thermal and thermo-mechanical analyses of wire bond vs. Treedimensionally packaged power electronics modules. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institue and State University, 1999.

[601]

[91] Pequegnat, A., Hang, C. J., Mayer, M., Zhou, Y., Moon, J. T., Persic, J. ; “Effect of EFO parameters on Cu FAB hardness and work hardening in thermosonic wire bonding”, J Mater Sci : Mater Electron. Vol. 20. November 2009. pp. 1144-1149.

[92] K. Gottfried, H. Fritsche, J. Kriz, J. Leibelt, C. Kaufmann, F. Rudolf, T. Gessner, " A high temperature stable metallization scheme for SiC-technology operating at 400 C in air ", Materials Sci. Forum, vol. 264-268, pp. 795-798, 1998.

[93] Ravi K. Burla, Li Chen, Christian A. Zorman, Senior Member, IEEE, and Mehran Mehregany, ‘Development of Nickel Wire Bonding for High-Temperature Packaging of SiC Devices’ IEEE TRANSACTIONS ON ADVANCED PACKAGING, VOL. 32, NO. 2, MAY 2009

[94] Thin-Film Flip-Chip Assembly for High- Temperature Geothermal Application. KunFang ; Fang Yu ; R. Wayne Johnson ; Michael C. Hamilton. 2017

[95] L.A. N. Melchor, “Evaluation of Die Attach Materials for High Temperature Power Electronics Application and Analysis of the Ag Particles Sintering,” Ph.D. dissertation, UBA, Barcelona, Spain, pp14

[96] O. Helli, A. Lfakir, M. Siadat, M. Lumbreras, " Rapid evaluation of H 2 S/NO 2 concentration with a metal oxide gas sensor array ", Sensors 2003 Proceedings of IEEE, vol. 2, pp. 1320-1324, 2003.

Conception et réalisation de capteurs de gaz antipollution à base de Nitrure de Gallium destinés à l'automobile

Hassane Ouazzani Chahdi

Résumé :

Le nitrure de gallium (GaN) est un semi-conducteur à large bande interdite ayant des propriétés physiques exceptionnelles. C'est un matériau très convoité pour la réalisation de dispositifs en électronique de puissance RF ou de commutation, en plus de pouvoir être fonctionnel à haute température. Dans ce cadre, des transistors à haute mobilité de type $HEMT$ à base de GaN sont mis à profits pour réaliser des capteurs de gaz afin de détecter avec précision et rapidité plusieurs types de polluants automobiles (NO, NO_2, NH_3). Pour se faire, plusieurs catalyseurs (Pt, Pd, Ir) sont utilisés comme électrodes sensibles tout en formant la commande d'une grille de transistor flottante. La proximité d'un gaz d'électrons à 2 dimensions juste sous la surface de cette électrode, assure la haute sensibilité du dit capteur.

Cependant, plusieurs concepts sont à démontrer et plusieurs verrous technologiques restent à relever avant de pouvoir les intégrer dans la ligne d'échappement d'un véhicule automobile.

Dans ce contexte, ce travail a pour objectif la conception et la fabrication de réseaux de capteurs de gaz à base de GaN, hautement sensibles, sélectifs et stables pour un fonctionnement en continu jusqu'à 600°C. Ces capteurs packagés une fois optimisés, sont disposés de part et d'autre du filtre à particule d'un véhicule automobile du groupe PSA. La première étape a été de concevoir, de fabriquer et de choisir parmi plusieurs topologies de capteurs (rectiligne, circulaire et serpentin), de les analyser sous un gaz cible donné (O_2, H_2) dilué ou pas dans de l'azote et pour des températures de fonctionnement variant de 300°C à 550°C. Ce travail a donné lieu à la conception et à la réalisation de plusieurs topologies de nez électronique, hautement sensibles et très rapides relatifs à plusieurs autres gaz cibles (NO, NO_2, NH_3) dilués sous N_2 et optimisés pour fonctionner à une température spécifique.

La dernière partie de ce travail a consisté à concevoir et à fabriquer des réseaux de capteurs pouvant fonctionner dans des conditions réelles directement dans son environnement qu'est le véhicule automobile. Dans ce cas, il a fallu prendre en considération la présence d'autres gaz oxydant et réducteur (CO, $HC\ldots$) pouvant nuire aux performances de nos détecteurs de gaz. Nous avons alors opté pour la conception, la fabrication et l'optimisation de capteurs sélectifs pouvant fonctionner en continu à 600°C. L'ajout d'une ou plusieurs cellules ampérométrique ($Pt - YSZ - Pt$), d'une cavité et d'un filtre catalytique permettent d'une part d'éliminer les interférences générées par d'autres gaz réducteurs, en particulier le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H_2), les hydrocarbures (C_xH_y) et d'autre part, de quantifier exclusivement les gaz cibles désirés NO, NO_2, O_2 et NH_3.
Ce travail entre dans le cadre du projet ANR CLEANING et regroupe différents partenaires : Georgia-Tech Lorraine (Metz-France) pour la synthèse des épitaxies à base de nitrure de gallium, l'IEMN/LN2 pour la conception et la fabrication en salle blanche des réseaux de capteurs et nez électronique et pour tous les aspects packaging en environnement hostiles.

Mots clefs : Capteur de gaz, échappement automobile, GaN, H_2, O_2, détection rapide, quantification, haute température.

Design and Fabrication of Gallium Nitride based emission gas sensors for automotive applications

Hassane Ouazzani Chahdi

Summary :

Gallium nitride (GaN) is a wide band gap semiconductor material with exceptional physical properties. It is highly coveted for the realization of devices in power electronics switching or high frequency in addition to being able to operate at high temperature. In this context, GaN-based HEMT-type high mobility transistors have been used to make gas sensors in order to accurately and rapidly detect several types of automotive pollutants (NO, NO_2, NH_3). To achieve that, several catalysts such as platinum (Pt), palladium or iridium have been used as sensitive electrodes while forming the gate control of the transistor. Explicit, the proximity of 2-dimensional electron gas just below the surface of this electrode ensures the high sensitivity of the sensor.

However, several concepts shall be demonstrated as well as several technological locks have to be taken before being able to integrate them in a motor vehicle.

The main objective of this thesis consists of designing, and fabricating of highly sensitive, selective and stable gas sensor arrays GaN-based, for continuous operation up to 600°C. These packaged sensors once optimized, they will be arranged on either side of the particle filter of a motor vehicle of the PSA group. The first step was to design, fabricate and choose among several sensor topologies (rectilinear, circular and serpentine), to analyze them under a given target gas diluted or not in nitrogen (O_2, H_2 ...) to temperatures ranging from 300°C to 500°C. This work led to the design and implementation of several highly sensitive and fast electronic nose topologies for several N2-diluted targets (NO, NO_2, NH_3) gases optimized to operate at a specific temperature.

The last part of this work consisted of the design and fabrication of sensors network that can operate directly in its environmental conditions which is the motor vehicle. In this case, it was necessary to take into account that, the presence of other oxidizing and reducing gases (CO, HC, etc.) could adversely affect the performance of our gas detectors.We then opted for the design, manufacture and optimization of selective sensors that can operate continuously at 600°C. The addition of one or more amperometric cells ($Pt - YSZ - Pt$), a cavity and a catalytic filter makes it possible on the one hand to eliminate the interference generated by other reducing gases, in particular, the monoxide carbon (CO), hydrogen (H_2), hydrocarbons (C_xH_y) and secondly to exclusively quantify the desired target gases NO, NO_2, O_2 and NH_3.

This work is part of the CLEANING project and brings together different partners : Georgia-Tech Lorraine (Metz-France) for the synthesis of epitaxies based on gallium nitride, the IEMN/LN2 for the design and the cleanroom fabrication of sensor and electronic nose networks and for all packaging aspects in hostile environments.

Keywords : Gas sensor, Automotive exhaust, GaN, H_2, O_2, rapid detection, quantification, high temperature.