

the 20 ... 467

50376
1999
439



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

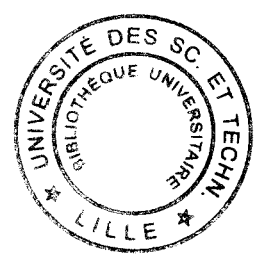
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Electronique

par

Katir ZIOUCHE



**ELABORATION DE NOUVEAUX PROCEDES DE FABRICATION
DE MICROCAPTEURS DE RAYONNEMENT. APPLICATION A LA
REALISATION DE MICRORADIOMETRES UV ET IR.**

Soutenu le 26 Octobre 1999 devant la commission d'examen

Membres du jury :

- | | | |
|-------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| <u>Président :</u> | M. E. CONSTANT | I.E.M.N. - U.S.T.L. |
| <u>Rapporteurs :</u> | M. G. BLASQUEZ | L.A.A.S. - Toulouse |
| | M. J.L. VATERKOWSKI | E.N.S.I.M. - Besançon |
| <u>Directeurs de thèse :</u> | M. D. LECLERCQ | I.E.M.N. - U.S.T.L. |
| | Mme. P. GODTS | I.E.M.N. - U.S.T.L. |
| <u>Examineurs :</u> | Mme. M. CONSTANT | L.A.S.I.R. - U.S.T.L. |
| | M. E. GAVIOT | Université du Mans |
| | M. E. SCHEID | L.A.A.S. - Toulouse |

*A mes parents,
A ma famille,
A mes amis.*

REMERCIEMENTS,

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (I.E.M.N.) dirigé par Monsieur le professeur G. SALMER, à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Monsieur le Professeur E. CONSTANT, responsable de l'équipe microtechnologies de l'I.E.M.N. me fait l'honneur de présider le jury d'examen et de juger l'ensemble de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur G. BLASQUEZ, Directeur de recherche au Laboratoire d'Analyses et d'Architectures des Systèmes de Toulouse (L.A.A.S) pour l'intérêt qu'il a manifesté en rapportant sur ce travail. Je suis sensible à sa présence dans ce jury.

Je suis très honoré par la présence de Monsieur J.L. VATERKOWSKI, Professeur à l'Ecole Supérieure d'Ingénieur de Mécanique et des Microtechniques de Besançon, qui a accepté de juger ce travail et d'en rédiger un rapport.

Monsieur le Professeur D. LECLERCQ m'a proposé ce sujet de recherche et en a assuré la direction. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa gentillesse et les nombreux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Madame P. GODTS, chargée de recherche au DHS, d'avoir co-dirigé ce travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses nombreux et précieux conseils et aussi pour son soutien permanent, tant scientifique que relationnel.

Madame M. CONSTANT, Professeur au Laboratoire de Spectrométrie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R.), m'a permis de réaliser une partie de ce travail. Je la remercie pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour l'honneur qu'elle me fait de participer au jury de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur E. GAVIOT, Professeur à l'université du Mans, pour ses compétences et les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues. Je le remercie d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur E. SHEID, chargé de recherche au L.A.A.S. de Toulouse, de faire partie de ce jury et pour ses travaux dans le domaine des contraintes mécaniques qui m'ont été très utiles.

Je tiens à remercier Dorothée BERNARD, maître de conférence à l'I.E.M.N, pour la précieuse aide qu'elle m'a apporté ainsi que pour ses nombreux conseils.

Je remercie également Monsieur J.L. BOCQUET, Responsable du Laboratoire de Métrologie U.V. de l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille (E.U.D.I.L.) pour m'avoir permis d'utiliser le spectromètre U.V. et Madame L. VRIELYNCK, maître de conférences, pour les mesures réalisées au L.A.S.I.R.

Je remercie B. VERBEKE, D. VANDERMOERE et C. BOYAVAL pour leur disponibilité, notamment pour les découpes et les nombreuses soudures de capteurs.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide et la disponibilité du personnel de la centrale de technologie. Je tiens à remercier Mesdames A. FATTORINI, P. LEFEBVRE et C. LEGRAND ainsi que Messieurs B. GRIMBERT, J. C. PESANT, A. LEROY, M. FRANCOIS, M. MULLER et P. TILMANT. Leurs conseils m'ont été précieux.

Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai passé de bon moment : Annie, Babette, Cathy, Sylvie, Christophe, Jean-Claude, Jean-Louis, Jean-Luc, Renaud, Roger.

Enfin je tiens à remercier mes amis à l'I.E.M.N. : Miloud, Mohamed, Mustafa, Samy, Marjorie, Yannick, Matthieu, Mamadou, Sami, Abel, Fred, Xav, Mohamed, Lotfi, Steve, Virginie, Sylvain, Sam, Alain, Vincent, Karine, Eric, l'équipe opto au complet, les footballeurs de l'IEMN et tous les autres.

Je remercie Monsieur J.P.DEHORTER pour la reprographie de ce mémoire.

Sommaire	i/vii
Nomenclature	v/vii
Introduction générale	1
	*
	* *
CHAPITRE I. PRESENTATION DES CAPTEURS : ANALYSE ET OPTIMISATION	
1. Conception et analyse de fonctionnement des microcapteurs de rayonnement	4
1.1. Présentation générale	4
1.2. Le revêtement à différentiel d'absorption	8
1.3. Conduction thermique dans le substrat	10
1.4. Détection par thermopile plane	10
1.4.1. Cas de l'association « bout à bout » des thermoéléments	10
1.4.2. Cas de l'association plaquée des thermoéléments	12
1.4.3. Notion de Qualité d'un thermocouple : facteur de mérite	15
1.5. Structure complète du microcapteur	18
2. Modélisation des microcapteurs	20
2.1. Description du modèle développé	20
2.2. Evaluation de l'absorptivité au niveau des zones absorbantes	20
2.2.1. Absorption au-dessus des pistes thermoélectriques et des interpistes	20
2.2.2. Topologie des différentes structures absorbantes réalisées	21
2.2.3. Evaluation de l'absorptivité moyenne des microstructures	22
2.3. Détermination du gradient thermique entre les extrémités des thermocouples	24
2.3.1. Hypothèses de calcul	24
2.3.2. Couche thermoélectrique homogénéisée	24
2.3.3. Transfert thermique dans la structure : Evaluation de l'épaisseur limite de conduction dans le substrat	27
2.3.4. Calcul de la différence de température entre les extrémités d'un Thermocouple	28
3. Grandeurs caractéristiques des microcapteurs	33
3.1. Sensibilité	33
3.2. Défectivité	34
Conclusion	35
Bibliographie chapitre I	36

*

* *

**CHAPITRE II. CARACTERISATIONS SPECTRALES DES ABSORBANTS ET
DES REFLECTEURS DANS L'I.R.**

Introduction 38

Partie I : Caractérisations spectrales des absorbants

Introduction 40

1. Présentation de la méthode de mesure par FTIR 41

2. Etude des coefficients 43

2.1. Nature des rayonnements thermiques 43

2.2. Détermination des coefficients 43

2.2.1. Equations générales 43

2.2.2. Cas d'une faible absorption 46

2.2.3. Cas d'une forte absorption 47

2.3. Préparation et réalisation technologiques des échantillons 47

3. Résultats des caractérisations spectrales sur membranes 49

3.1. Etude dans la bande 10000-2000 cm^{-1} (cas des faibles absorptions) 49

3.2. Etude dans la bande 2000-370 cm^{-1} (cas des fortes absorptions) 54

3.2.1. Caractéristiques spectrales des différents matériaux 54

3.2.2. Détermination des coefficients d'atténuation $\kappa(\lambda)$ 57

3.3. Détermination de l'absorption (ou absorptivité) spectrale 59

3.4. Cas du polyimide chargé 61

* *

Partie II : Caractérisations spectrales des réflecteurs

1. Approche théorique 62

2. Description du procédé de mesure de l'absorptivité des métaux par fluxmètrie 66

2.1. Principe de fonctionnement du fluxmètre thermique 66

2.2. Description de la source I.R. utilisée : émission du corps noir 67

2.3. Description des filtres I.R. utilisés 69

2.4. Analyse mathématique 72

2.5. Résultats de la mesure 74

Bibliographie chapitre II 77

*

* *

**CHAPITRE III. REALISATIONS TECHNOLOGIQUES DES
MICROCAPTEURS THERMIQUES. OPTIMISATION DANS
L'INFRAROUGE.**

Introduction	79
---------------------	----

Partie I : Réalisation de microcapteurs sur verre

1. Réalisation des capteurs	80
1.1. Métrologie	80
1.2. Réalisation des différentes thermopiles	80
1.2.1. Nettoyage du substrat	80
1.2.2. Dépôt des premiers matériaux thermoélectriques : Constantan et bismuth	81
1.2.3. Dépôts des seconds matériaux thermoélectriques « or et antimoine »	87
1.3. Etude de l'influence des recuits sur la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des matériaux constituant la thermopile	89
1.3.1. Méthode de mesures de la résistivité électrique des matériaux thermoélectriques	89
1.3.2. Evolution de la résistivité des matériaux thermoélectriques en fonction des recuits	92
1.3.3. Evolution du pouvoir thermoélectrique du couple constantan / or en fonction des recuits	94
1.4. Dépôt et gravure des couches absorbantes	96
1.4.1. Dépôt de nitrure	96
1.4.2. Dépôt de polyimide	97
1.4.3. Gravure des absorbants pour le dégagement des plots	100
1.4.4. Réalisation des réflecteurs	102
2. Optimisation de la sensibilité des capteurs	103
2.1. Banc de caractérisation des capteurs	103
2.2. Etat de l'art antérieur	105
2.3. Optimisation à partir des matériaux	106
2.3.1. Influence de l'épaisseur d'or sur la sensibilité	106
2.3.2. Mise en œuvre de nouveaux matériaux thermoélectriques	106
2.3.3. Mise en œuvre de nouveaux matériaux absorbants	107
2.4. Optimisation à partir d'une nouvelle géométrie	108
2.4.1. Réalisation d'une nouvelle géométrie en technologie plaquée	108
2.4.2. Réalisation utilisant la configuration bout à bout	109

* *

Partie II : Réalisation de microcapteurs sur kapton

1. Choix du nouveau substrat	119
1.1. Description des différents matériaux étudiés	119
1.2. Description du matériau utilisé : Problème de rugosité	120
2. Principe de mesure des contraintes et résultats expérimentaux	121
2.1. Réalisation thermopile Cn/Au sur kapton : Problèmes de contraintes	121

2.2. Méthodes de mesures des contraintes intrinsèques	123
2.2.1. Principe de mesure	123
2.2.2. Formule de STONEY	123
2.2.3. Convention de signe	124
2.2.4. Validité des hypothèses	124
2.3. Etude du problème d'adhérence	126
2.3.1. Mesure de rayon de courbure	126
2.3.2. Choix de l'utilisation du sandwich « Nitrure-Oxyde »	127
2.3.3. Réalisation du sandwich nitrure/silice/nitrure	128
2.4. Mesure de contrainte dans le constantan	129
3. Etude qualitative de la contrainte intrinsèque du constantan	130
3.1. Influence des conditions de dépôt sur la contrainte intrinsèque	130
3.2. Evolution des contraintes intrinsèques du constantan en fonction de la puissance et du débit d'argon	132
4. Réalisation des capteurs sur kapton	133
4.1. Conditions de dépôt du constantan sur kapton	133
4.2. Description de la structure réalisée et valeur de sensibilité obtenue	134
Conclusion	135
Bibliographie chapitre III	137

*

**

***CHAPITRE IV. PRINCIPE DE REALISATION ET CARACTERISATION
D'UNE PREMIERE GENERATION DE MICROCAPTEURS UV***

Introduction	140
1. Principe de fonctionnement du microcapteur thermique UV	142
2. Détermination technologique des matériaux utilisés dans la détection UV	144
2.1. Choix des matériaux et techniques de dépôt	144
2.1.1. Choix des matériaux	144
2.1.2. Procédé de dépôt de l'aluminium et du cuivre	145
2.2. Analyse de surface des métaux utilisés	146
2.2.1. Etude de l'oxydation naturelle de l'aluminium	146
2.2.2. Mise au point du matériau de protection	147
3. Mise au point des bancs de mesure de l'absorptivité des métaux et de caractérisation des capteurs dans l'uv	151
3.1. Méthode de mesure des absorptivités des matériaux	151
3.2. Description du banc de caractérisation des capteurs UV	153
3.2.1. Choix de la source de rayonnement	153
3.2.2. Description du banc de mesure	154
3.2.3. Etalonnage de la source pour le réglage du banc	155

3.3. Caractérisation spectrale des matériaux : mesure du différentiel d'émissivité des métaux	156
4. Résultats de caractérisation spectrale des matériaux et des microcapteurs	157
Conclusion	159
Bibliographie chapitre IV	161
	*
	* *
Conclusion générale	163
Annexes	165
Listes des figures	i/vi
Listes des tableaux	v/vi

NOMENCLATURE

Symboles standards

a	Coefficient d'absorption (ou absorptivité)	(\emptyset)
$a(\lambda)$	Absorptivité spectrale	(%)
$A(\lambda)$	Absorptance spectrale	(%)
\bar{a}	Coefficient lié à l'atténuation d'une onde	(\emptyset)
d	Epaisseur de la lame à face parallèle	(m)
D	Détectivité	($W^{-1} \cdot \sqrt{Hz}$)
D^*	Détectivité spécifique	($m \cdot W^{-1} \cdot \sqrt{Hz}$)
D_E	Détectivité à l'éclairement énergétique	($W^{-1} \cdot \sqrt{Hz}$)
E	Eclairement énergétique	(W/m^2)
e	Epaisseur de conducteur plaqué	(m)
e_s	Epaisseur de substrat	(m)
e_{seff}	Epaisseur effective de substrat	(m)
h	Coefficient d'échange	($W/K \cdot m^2$)
i	Largeur d'interpiste thermoélectrique	(m)
i_n	Courant de bruit d'un photodétecteur	(A)
J	Densité de courant	(A/m^2)
ℓ	Largeur de piste thermoélectrique	(m)
L	Longueur de cellule	(m)
M	Emittance totale	(W/m^{-3})
M_λ	Emittance spectrale	(W/m^{-3})
n	Indice de réfraction	(\emptyset)
N	Nombre de thermocouples	(\emptyset)
P	Densité de puissance	(W/m^2)
r	Coefficient de réflexion (ou réflectivité)	(\emptyset)
R	Résistance électrique	(Ω)
R_\square	Résistance carrée	(Ω/\square)
$R(\lambda)$	Réfectance spectrale	(%)
R_c	Résistance caractéristique	($m \cdot K/W$)
r_s	Résistance thermique latérale	(K/W)
R_{th}	Résistance thermique entre deux jonctions	(K/W)
s	Sensibilité du fluxmètre	($V/(W/m^2)$)
S	Sensibilité au flux net	(V/W)
S_E	Sensibilité à l'éclairement énergétique	($V/(W/m^2)$)
S_{Ei}	Sensibilité à l'éclairement énergétique du photodétecteur	($A/(W/m^2)$)
S_R	Onde totale réfléchi sur la lame à faces parallèles	(\emptyset)
S_T	Onde totale transmise à travers la lame à face parallèle	(\emptyset)
t	Coefficient de transmission (ou transmittivité)	(\emptyset)
T	Température absolue	(K)
T_S	Température de surface du capteur thermique	(K)
$T(\lambda)$	Transmittance spectrale	(%)
U_B	Tension de bruit	(V)
V	Tension de sortie du radiomètre	(V)

V_s	Tension Seebeck	(V)
y	Conductance thermique	(W/K)
z	Facteur de mérite d'un matériau	(K ⁻¹)
z_{ij}	Facteur de mérite d'un thermocouple	(K ⁻¹)
z_{ij}^{pl}	Facteur de mérite d'un thermocouple plaqué	(K ⁻¹)

Symboles grecs

ξ	Sélectivité de gravure	(\emptyset)
ΔT	Différence de température	(K)
ΔV	Différence de tension	(V)
Φ	Flux net	(W/m ²)
Φ_C	Flux conducto-convectif	(W/m ²)
Φ_R	Flux radiatif échangé entre deux surface	(W/m ²)
α	Pouvoir thermoélectrique absolu d'un matériau	(V/K)
α_{ij}	Pouvoir thermoélectrique d'un thermocouple	(V/K)
α_{ij}^{pl}	Pouvoir thermoélectrique d'un thermocouple plaqué	(V/K)
δ	Différence de marche	(m)
δ_p	Epaisseur de pénétration d'une onde dans un métal	(m)
ε	Emissivité	(\emptyset)
γ	Constante d'affaiblissement	(m ⁻¹)
φ_h	Flux de convection	(W/m ²)
κ	Coefficient d'atténuation (ou extinction)	(m ⁻¹)
λ	Longueur d'onde	(\emptyset)
λ_{th}	Conductivité thermique	(W/m.K)
ν	Nombre d'onde	(m ⁻¹)
θ	Ecart de température	(K)
ρ	Résistivité électrique	(Ω .m)
σ	Conductivité électrique	(Ω^{-1} .m ⁻¹)
σ_{extr}	Contrainte extrinsèque	(Mpa)
σ_{intr}	Contrainte intrinsèque	(Mpa)
σ_{ther}	Contrainte thermique	(Mpa)
ω	Pulsation d'une onde	(rd.s ⁻¹)
$\frac{E}{1-\nu}$	Module biaxial	(Mpa)

Constantes

μ_0	Perméabilité du vide	(H/m)
h	Constante de PLANCK	(J.s)
k_B	Constante de BOLTZMANN	(J.K ⁻¹)
L	Nombre de Lorentz	(V ² /K ²)
σ_0	Constante de STEFAN-BOLTZMANN	(W.m ⁻² .K ⁻⁴)

Introduction générale

INTRODUCTION

L'évolution actuelle du comportement de la société occidentale lié à l'augmentation du temps de loisirs montre une tendance très nette à vivre davantage dehors. En conséquence, le corps est de plus en plus soumis aux agressions du milieu extérieur et notamment au rayonnement solaire.

Celui-ci, présente un spectre d'émission extrêmement large s'étendant des rayons gamma jusqu'aux ondes radio en passant par l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge (Figure A).

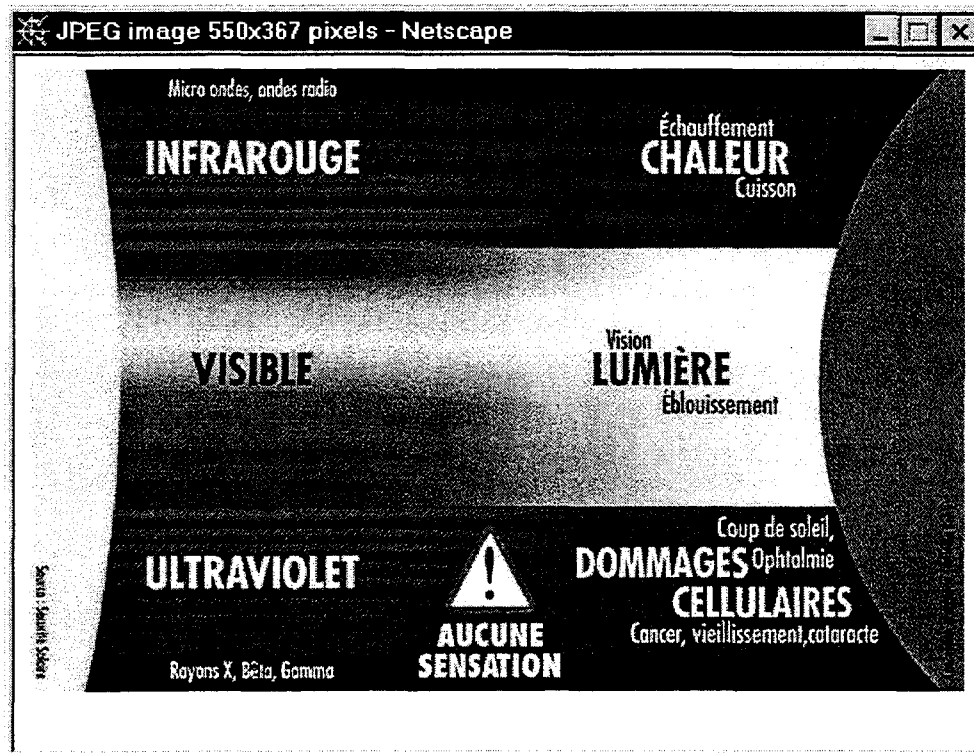


Figure A : Spectre solaire et actions sur l'organisme humain
(image provenant du site de la Sécurité Solaire, centre collaborateur de l'OMS)

Nous avons choisi, dans le cadre de ce travail, de nous intéresser plus particulièrement à la mesure du rayonnement UV qui constitue actuellement un problème essentiel pour la santé en raison des doses importantes reçues par la population. Cette nette augmentation de l'exposition aux UV est non seulement due au changement de mode de vie mais également à la diminution d'épaisseur de la couche d'ozone qui, selon l'organisation mondiale de la météorologie, provoquera en Europe une augmentation moyenne de 12% de l'intensité du rayonnement UV.

Dans ce cadre, l'Organisation Mondiale de la Santé a lancé en 1995 la météorologie solaire, consultable sur internet (*), donnant l'index UV représentatif de l'intensité du rayonnement UV dans une région donnée et des conseils appropriés (figure B).

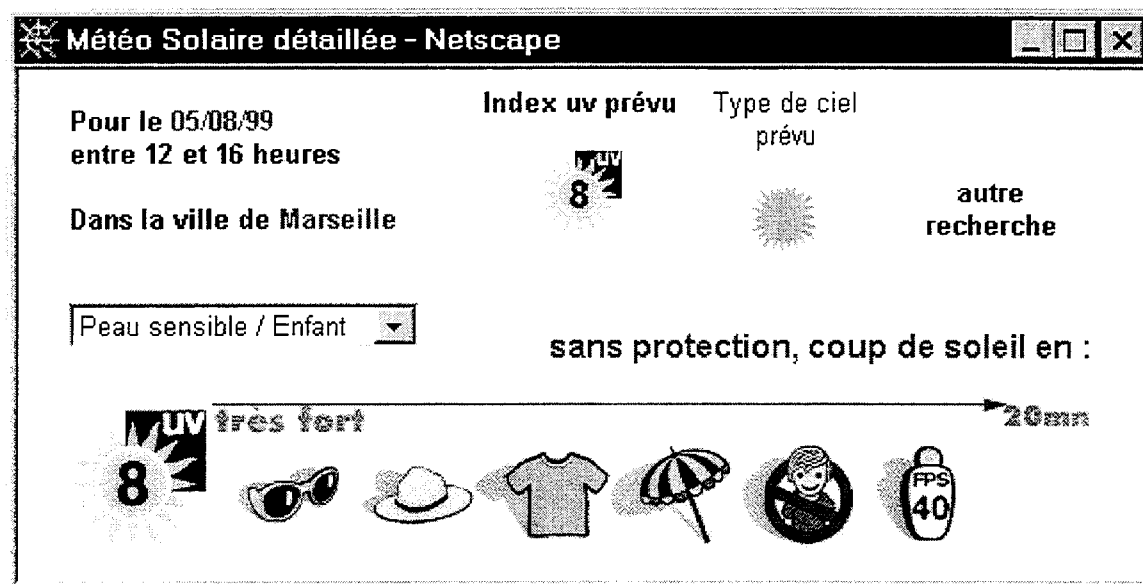


Figure B : Indication en temps réel de l'index UV pour un lieu donné
(image provenant du site de la Sécurité Solaire, centre collaborateur de l'OMS)

(*) pour la France : <http://www.securite-solaire.org>

La valeur de l'index UV est déterminée soit par calcul en prenant en compte la position du soleil, la nébulosité, et l'épaisseur de la couche d'ozone, soit mesurée à l'aide de capteurs (400 dans le monde dont environ 10 en France).

Une étude exhaustive des différents types de capteurs sensibles aux UV a montré que les modèles les plus courants existant à l'heure actuelle sont de type quantique et réalisés à l'aide de photodiodes de grandes surfaces.

Ces capteurs sont dotés d'une grande sensibilité mais en revanche ils sont peu sélectifs et leur gamme de sensibilité spectrale déborde largement du spectre UV et s'étend jusqu'au proche Infrarouge. C'est pourquoi nous avons décidé de développer une nouvelle génération de microcapteurs thermiques basés sur une structure originale mise au point à l'IEMN pour détecter le rayonnement infrarouge et qui a été spécialement adaptée à l'ultraviolet dans le cadre de ce travail.

A notre connaissance, il n'existe pas de capteurs UV fonctionnant sur un tel principe qui consiste à convertir l'énergie rayonnée en chaleur. Tout comme en IR, le principal inconvénient de ce type de capteurs est leur faible sensibilité qui est néanmoins compensée par d'autres avantages tels que :

- Une excellente sélectivité
- Le fait de ne pas nécessiter d'alimentation
- Une grande dynamique de mesure
- Une longue durée de vie

Pour parvenir à réaliser ces nouveaux capteurs, un plan de travail a été défini. La première démarche a consisté en une analyse théorique du principe de fonctionnement des microcapteurs de rayonnement réalisés au laboratoire. Dans une seconde partie, nous avons complété l'étude spectrale dans le domaine IR des matériaux absorbants et réflecteurs constituant les microradiomètres. Ces travaux ont conduit à la validation d'une méthode fluxmétrique innovante de mesure d'absorptivité IR qui est à la base de la mise au point des capteurs UV.

Partant de ces résultats, des procédés technologiques de fabrication de microcapteurs IR et UV ont été élaborés avec le souci de valider chaque étape afin d'obtenir des séries de capteurs présentant un fort taux de réussite et un faible taux de dispersion. Citons notamment la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de réalisation des microcapteurs sur substrat polymère qui a permis de gagner un facteur 2 en sensibilité.

CHAPITRE I. Principes de conception, de modélisation et de caractérisation des microcapteurs de rayonnements

1 CONCEPTION ET ANALYSE DU FONCTIONNEMENT DES MICROCAPTEURS DE RAYONNEMENTS

1.1 Présentation générale

Les capteurs de rayonnement thermique sont généralement constitués d'un corps d'épreuve dont la fonction est de convertir le rayonnement en chaleur et d'un détecteur qui délivre un signal électrique. Le plus souvent, ce signal est proportionnel à l'élévation de température induite par circulation de flux de chaleur dans le capteur tout entier.

Pour construire un capteur sélectif dans un domaine de longueur d'onde déterminé, une association, au niveau du corps d'épreuve, de deux matériaux absorbants dont les propriétés spectrales sont combinées offre une grande diversité fréquentielle de fonctionnement. La sélectivité est alors obtenue par soustraction des variations de températures générées par conversion du rayonnement en flux de chaleur. C'est pourquoi nous avons utilisé comme détecteur un réseau de thermocouples encore appelé thermopile qui présente l'avantage d'être un système différentiel spatial et de permettre de réaliser des microcapteurs de rayonnement actifs.

La tension délivrée par une thermopile est de la forme :

$$V = N \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad [V] \quad (I.1)$$

avec N le nombre de thermocouple, α le coefficient Seebeck du thermocouple, et ΔT l'écart de température entre les jonctions de chaque microthermocouple.

Pour obtenir une f.e.m. importante, deux écoles de pensée conduisent à des microcapteurs de structures différentes.

Un premier type de structure privilégie un grand écart de température (ΔT) au détriment du nombre de thermocouples^{[1],[2]}.

Le deuxième type de capteur que nous avons choisi de développer est composé d'un grand nombre de thermocouples (N) affectés de faibles écarts de température, ce qui permet de mettre en avant des propriétés originales constituant la suite de ce travail.

Ainsi si P_1 et P_2 sont les puissances disponibles aux niveaux des zones absorbantes que l'on notera 1 et 2, figure I-1, l'écart de température s'exprime :

$$\Delta T = R_{th} \cdot (P_1 - P_2) \quad [K]$$

R_{th} étant une résistance thermique tridimensionnelle mesurée entre deux jonctions successives.

De manière naturelle, les différentes zones composant le capteur sont soumises aux influences des divers phénomènes thermiques. Si la face inférieure du capteur est disposée sur un puits thermique, les échanges énergétiques avec l'environnement s'effectuent essentiellement par la face supérieure, l'épaisseur du capteur étant extrêmement faible devant les dimensions latérales, les effets se produisant sur la tranche sont négligeables.

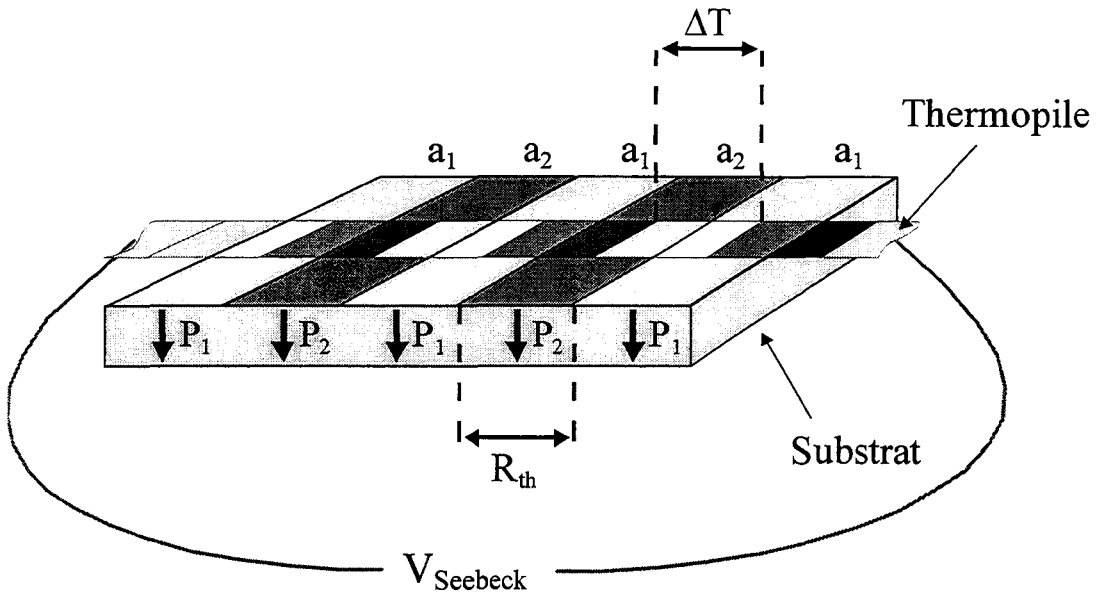


Figure I-1 : Section élémentaire de capteur

Trois catégories de phénomènes thermiques intervenant sur chacune des zones peuvent être identifiées. Elles sont représentées pour une zone sur la figure I-2. Il s'agit donc du rayonnement thermique provenant d'une ou plusieurs sources générant l'éclairement énergétique E (W/m^2). Une partie est réfléchiée par la surface de chaque zone et une autre absorbée avec un coefficient a ($0 < a < 1$). Ce coefficient appelé absorptivité, dépend du matériau, de l'épaisseur, des caractéristiques de surface, de l'angle d'incidence du rayonnement et varie en fonction de la longueur d'onde. La puissance absorbée s'écrit donc $P_a = a \cdot E$

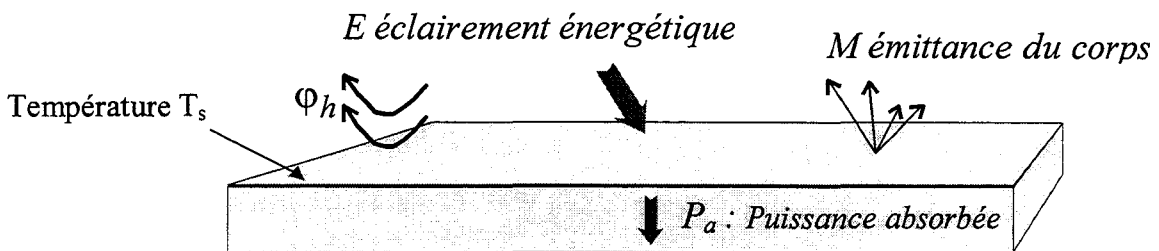


Figure I-2 : Echanges énergétiques entre un corps et son environnement

Simultanément, comme tout corps ayant une température superficielle T_s supérieure à 0 kelvin, chaque zone émet aussi un rayonnement de nature électromagnétique variant avec sa température T_s . Le flux radiatif émis par unité de surface est donné par l'émittance $M^{[3]}$, soit :

$$M = \varepsilon_s \cdot \sigma_0 \cdot T_s^4 \quad [\text{W/m}^2] \quad (\text{I.2})$$

où σ_0 est la constante de Stefan-Boltzmann et ε_s l'émissivité de la surface. Ce coefficient également caractéristique du matériau est fonction de la longueur d'onde émise par le corps, qui dépend elle-même de la température T_s .

Concernant l'aspect spectral de ces deux types de transferts thermiques, dans la plupart des cas, la température des corps est inférieure à 1000 K ce qui situe le rayonnement émis dans l'infrarouge. Pour obtenir une émissivité notable dans le visible il faut porter la température à 1200 K et à plus de 6000 K dans l'ultraviolet. Les effets de conduction gazeuse et de convection dont l'influence s'exerce là encore à la surface supérieure de chaque zone sont généralement représentés en première approximation par un flux variant linéairement en fonction de la différence entre la température T_s , et celle de l'air T_a :

$$\varphi_h = h \cdot (T_s - T_a) \quad (\text{I.3})$$

h est le coefficient d'échange (en $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) qui dépend des conditions d'écoulement^[4] de l'air sur la zone considérée (laminaire, turbulent, mixte).

Pour être exhaustif, l'expression des puissances P_1 et P_2 disponibles au niveau des deux types de zones du capteur doit tenir compte de tous les phénomènes thermiques énoncés.

Soit, en exprimant la puissance disponible à une distance infiniment proche de la surface, on a :

$$P_1 = a_1 \cdot E - \varepsilon_1 \sigma_0 T_{S1}^4 - h_1 \cdot (T_{S1} - T_a) \quad [\text{W/m}^2]$$

et

$$P_2 = a_2 \cdot E - \varepsilon_2 \sigma_0 T_{S2}^4 - h_2 \cdot (T_{S2} - T_a) \quad [\text{W/m}^2]$$

La structure différentielle que nous avons choisie, composée d'un grand nombre de thermocouples, de dimensions réduites, disposés périodiquement sur un substrat relativement conducteur d'un point de vue thermique permet d'établir que l'écart de température entre les deux zones reste faible et dans ce cas on peut écrire :

$$T_{S1} \approx T_{S2} = T_s \quad [\text{K}]$$

Par ailleurs, les deux zones ont un coefficient d'échange h presque identique donc :

$$h_1 \approx h_2 = h$$

Avec ces approximations, on obtient :

$$V = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot (P_1 - P_2) \approx N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot [(a_1 - a_2) \cdot E - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot \sigma_0 T_s^4] \quad [V] \quad (I.4)$$

La tension délivrée, proportionnelle à la différence des puissances disponibles au niveau des deux types de zones absorbantes ne dépend que des composantes radiatives. La seule condition restrictive à cette équation est que l'écart ΔT reste faible. Ceci ne peut être réalisé que grâce à la structure particulière développée au laboratoire qui se démarque des topologies généralement adoptées où les zones sont très localisées et isolées thermiquement les unes des autres.

A partir de la relation I.4, la sensibilité monochromatique à l'éclairement énergétique (E) est alors définie par :

$$S_E = \left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_{T_s = \text{cste}} = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot (a_1(\lambda) - a_2(\lambda)) \quad (I.5)$$

Les coefficients a_1 et a_2 des zones 1 et 2 étant fonction de la longueur d'onde de l'éclairement énergétique illuminant la surface du capteur.

D'autre part, pour éviter que la tension délivrée par le capteur ne fluctue avec sa température moyenne (T_s) il faut, soit maintenir le capteur à température constante, soit annuler le second terme de la relation I.4,

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot \sigma_0 T_s^4$$

qui représente l'émittance du capteur à température T_s .

Compte tenu de la valeur de T_s (inférieure à 1000K), cette émission a lieu dans l'I.R. et il suffit de choisir des revêtements absorbants tels que $\varepsilon_1(\lambda) \approx \varepsilon_2(\lambda)$ dans la bande I.R. considérée pour minimiser ce terme.

Par exemple, le capteur UV réalisé dans ce travail est constitué d'absorbants métalliques dont les absorptivités a_1 et a_2 sont différentes dans l'U.V. et les émissivités sensiblement identiques dans l'I.R., ce qui le rend peu sensible à sa propre température. Le même type de raisonnement peut être tenu pour réaliser un microcapteur de rayonnement visible.

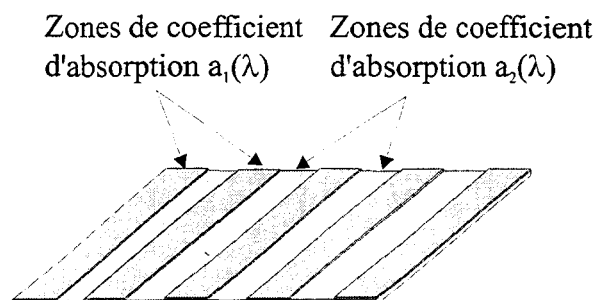


Figure I-3 : Revêtement à différentiel d'absorption

1.2 Le revêtement à différentiel d'absorptivité spectrale

Sur la figure I-3 est représenté le revêtement à différentiel d'absorption utilisé. Les zones ayant un coefficient d'absorption plus élevé seront appelées absorbants et les plus faibles seront assimilées à des réflecteurs.

Cette topologie en bandes, alternativement absorbantes et réfléchissantes, permet de développer des isothermes sensiblement parallèles afin d'optimiser les écarts de température détectés aux jonctions des microthermocouples. Un choix judicieux des revêtements permet de sélectionner le domaine spectral de fonctionnement de l'UltraViolet à l'InfraRouge (les absorptions pouvant être très sélectives ou larges bandes).

Cette particularité essentielle des capteurs de pouvoir déterminer la gamme de fréquences utilisables, en jouant sur le contraste des absorptivités des revêtements (notées a_1 et a_2 sur la plage de longueurs d'onde de λ_1 à λ_2), est schématisée sur la figure I-4.

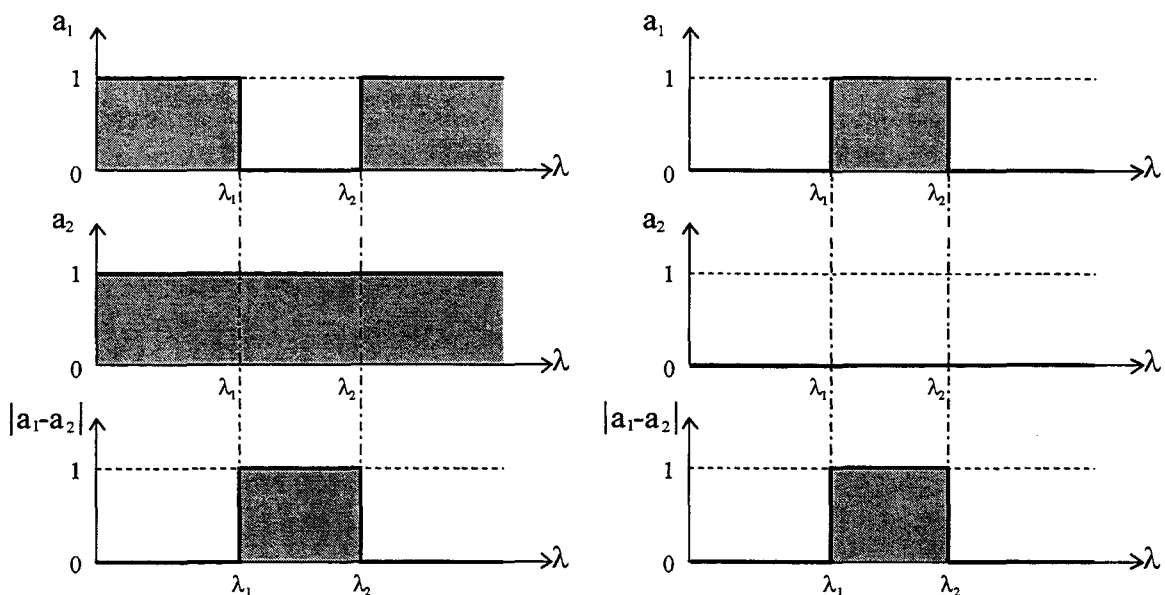


Figure I-4 : Principe de l'absorption spectrale différentielle entre λ_1 et λ_2

A la vue de cette figure, le principe peut sembler aisé : il suffit de choisir la bande de longueurs d'ondes effectives dans laquelle le différentiel doit permettre une absorption. Cette sélectivité peut s'effectuer soit en associant un absorbant large bande à un autre absorbant à bande restreinte, soit en associant un absorbant à bande étroite à un réflecteur (absorption quasi nulle sur toute la bande spectrale).

L'avantage du différentiel est qu'il dispense d'avoir recours à des filtres pour sélectionner la bande active du capteur.

Cependant trouver les matériaux adéquats pour sélectionner telles ou telles bandes de longueurs d'onde n'est pas si facile sur le plan pratique. En effet, les spectres d'absorption des matériaux sont parfois très complexes et sélectifs. De nombreuses études sur différents matériaux ont donc été nécessaires pour mettre au point le microradiomètre fonctionnant sur le principe du différentiel d'absorption, dans le domaine électromagnétique particulier correspondant aux UV.

Ce revêtement à absorption différentielle repose sur un substrat dans lequel ont lieu les transferts thermiques. Ceux ci jouent un rôle primordial dans le fonctionnement des capteurs, c'est pourquoi dans la partie qui suit, nous nous proposons de décrire la fonction du substrat.

1.3 Conduction thermique dans le substrat

La couche superficielle ayant pour rôle de transformer le flux radiatif en flux de conduction, la fonction du substrat est alors d'écouler les flux générés. Par ailleurs, les absorbants composant le revêtement étant partiellement transparents à certaines longueurs d'onde, le substrat participera également à l'absorption du rayonnement. Dans ce cas, le calcul de l'aire du substrat exposé devra tenir compte de la topologie des lignes thermoélectriques qui, elles, sont systématiquement opaques. Ainsi, une structure de thermopile à piste rétrécie a été développée pour permettre de dégager une plus grande surface absorbante de substrat.

Du fait de la géométrie du revêtement, les isothermes sont pratiquement des droites parallèles aux bandes absorbantes. Par conséquent, les flux conductifs se répartissent dans le substrat suivant les deux autres dimensions. Ils circulent entre les zones chaudes (de température T_{S1}) et froides (T_{S2}) suivant l'axe thermoélectrique et suivant l'épaisseur du capteur, depuis sa surface dont la température moyenne s'élève sous l'effet de l'absorption du rayonnement jusqu'au fond du substrat.

Les températures T_{S1} et T_{S2} sont liées entre elles et à celle du fond du substrat par l'intermédiaire de la résistance thermique bidimensionnelle, figure I-5.

C'est donc le substrat qui assure pour une grande part la conduction thermique entre les zones froides et chaudes. Pour que les différences de température restent suffisamment élevées, il est nécessaire que la conductivité thermique du substrat soit faible tout en demeurant supérieure à celle de l'air pour que le capteur soit le moins possible perturbé par les phénomènes de convection.

Enfin, le substrat doit présenter la rigidité nécessaire aux différentes étapes technologiques de sa fabrication. De plus, pour assurer une bonne adhérence des différentes couches déposées, les écarts de contraintes mécaniques des matériaux doivent être minimisés. Pour absorber les écarts trop importants dans certains cas, des structures multicouches à contrainte globale minimale seront développées aux interfaces.

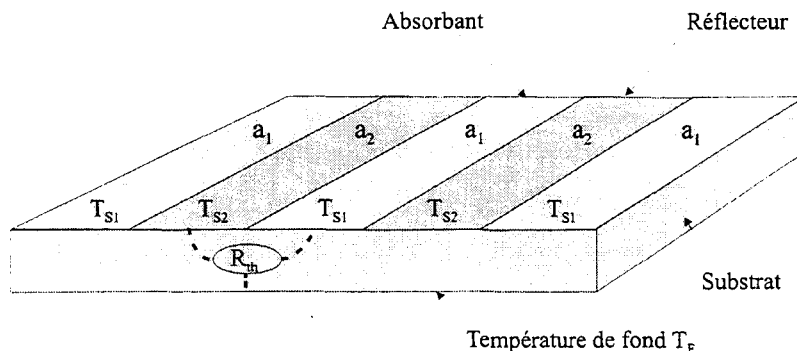


Figure I-5 : Transfert thermique par conduction dans le substrat

Dans un précédent travail de thèse [5], nous avons montré que la différence de température maximale se situe à la surface du substrat et au milieu des bandes absorbantes et réfléchissantes. C'est donc à ces positions que seront localisées les thermojonctions des microthermocouples.

1.4 Détection par thermopile plane

Une thermopile est composée généralement de sections de 2 matériaux conducteurs ou semi-conducteurs reliés par leurs extrémités qui constituent les thermojonctions sensibles aux écarts de température. Une thermopile peut également être réalisée par dépôts de sections d'un matériau sur un autre formant une ligne.

Les deux types de détecteurs sont présentés au cours de ce paragraphe.

1.4.1 Cas de l'association « bout à bout » des thermoéléments

Lorsqu'un gradient thermique est appliqué sur un échantillon métallique conducteur, la concentration des électrons de conduction reste constante tandis que la vitesse moyenne d'agitation thermique est plus importante pour les électrons situés près de la source chaude que pour ceux localisés près de la source froide. Il en résulte une diffusion des électrons « chauds » vers les régions froides et des électrons « froids » vers les régions chaudes.

Ce processus de thermodiffusion est dû à un déséquilibre énergétique. Les électrons « chauds » étant plus rapides que les électrons « froids », la densité d'électrons a tendance à augmenter vers les régions froides. Ce phénomène de diffusion thermique génère dans le volume du métal un champ électromoteur E_{th} d'origine thermique qui est proportionnel au gradient thermique ΔT inducteur :

$$E_{th} = - \alpha . \Delta T \quad (I.6)$$

Où le coefficient α est le pouvoir thermoélectrique du conducteur (en V/K).

La différence de potentiel générée compense le courant électrique d'origine thermique. Il est alors possible de déduire l'expression du pouvoir thermoélectrique de la relation liant le courant électrique aux gradients de potentiel et de température. Il suffit de résoudre l'équation de sorte que le courant électrique résultant J , de la superposition du champ d'origine thermique et du champ électrique interne de l'échantillon, s'annule en un point quelconque du circuit [6].

Soit, dans le cas simple représenté sur la figure I-6 où les matériaux thermoélectriques sont associés en bout à bout :

$$J = \sigma . E - \sigma . \alpha . \text{grad}_x T \quad (I.7)$$

Cette équation est monodimensionnelle, d'une part parce que l'épaisseur des matériaux est beaucoup plus faible que leurs dimensions latérale et longitudinale, et d'autre part parce les isothermes sont perpendiculaires à l'axe des thermoéléments.

Pour chacune des régions métalliques il est possible d'écrire, en présence d'un gradient thermique, la loi d'Ohm localement, par exemple pour le métal 1 :

$$J = \sigma_1 \cdot E - \sigma_1 \cdot \alpha_1 \cdot \text{grad}_x T \quad (\text{I.8})$$

La densité de courant s'annule si :

$$\alpha_1 = \frac{E}{\text{grad}_x T}$$

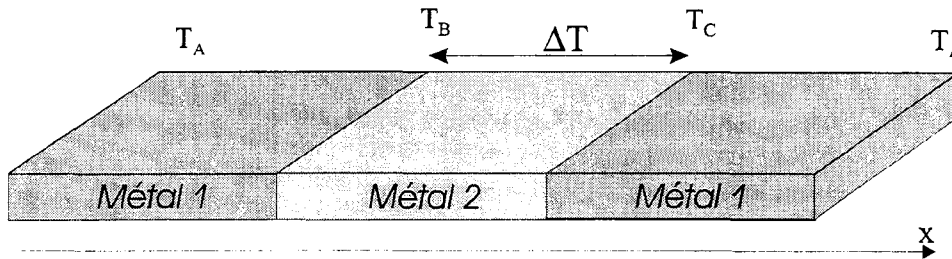


Figure I-6 : Association série de métaux thermoélectriques

En intégrant le gradient de potentiel électrique entre les deux points A et B, figure I-6, nous obtenons la différence de potentiel entre ces deux points, soit :

$$V_A - V_B = \int_A^B \alpha_1(T) \cdot dT$$

Pour des températures n'excédant pas les 200°C, le pouvoir thermoélectrique peut être considéré comme une fonction linéaire de la température, il est alors possible d'exprimer la différence de potentiel entre A et B en fonction du pouvoir thermoélectrique moyen $\alpha_1(\theta_M)$ par :

$$V_A - V_B = \alpha_1(\theta_M)(T_B - T_A) \quad (\text{I.9})$$

où θ_M est la température moyenne : $\theta_M = \frac{T_A + T_B}{2}$

Il s'ensuit qu'entre les extrémités A et C d'un thermocouple, figure I-6, la tension totale générée est :

$$V_A - V_C = \alpha_1(\theta_M)(T_B - T_A) + \alpha_2(\theta_M)(T_C - T_B)$$

Soit si $T_A = T_C$:

$$V_A - V_C = [\alpha_1(\theta_M) - \alpha_2(\theta_M)][T_B - T_A] \quad (\text{I.10})$$

1.4.2 Cas de l'association plaquée des thermoéléments

Une des principales originalités des capteurs réalisés au laboratoire est l'association des thermocouples. Le principe repose sur la réalisation de

thermocouples plaqués, comme nous le montre la figure I-7. Cette configuration plaquée se traduisant par un taux de réussite très supérieur à celui de la configuration bout à bout, elle permet de réaliser des capteurs en associant un plus grand nombre de thermocouples en série.

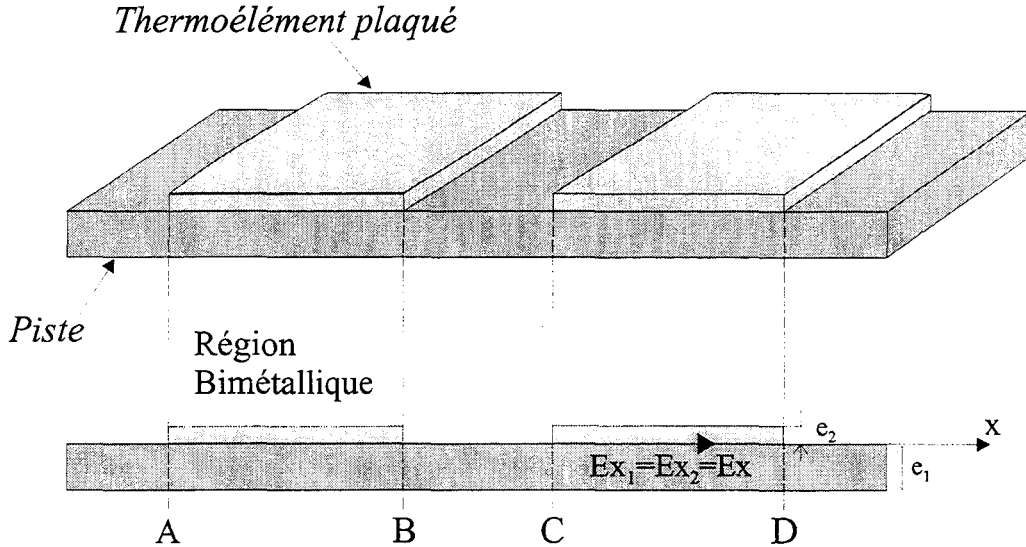


Figure I-7 : Association plaquée de thermocouple

La méthode présentée au paragraphe précédent peut être utilisée pour déterminer le pouvoir thermoélectrique équivalent dans les zones plaquées. Dans ces régions, le potentiel électrique est continu de part et d'autre de la surface de séparation entre conducteurs, figure I-7. Il y a donc égalité des champs électriques Ex_1 et Ex_2 tout le long de la jonction des deux métaux et la condition de passage du milieu (1) au milieu (2) s'écrit :

$$Ex_1 = Ex_2 = Ex \quad (I.11)$$

Cette égalité des champs et l'équation I.7 permettent d'écrire

$$\frac{j_{1x}}{\sigma_1} + \alpha_1 \text{grad}_x T = \frac{j_{2x}}{\sigma_2} + \alpha_2 \text{grad}_x T \quad (I.12)$$

Le champ thermoélectrique proportionnel au gradient de température est compensé en tout point de chacune des couches afin d'égaliser le champ électrique résultant.

Le pouvoir thermoélectrique équivalent du bicouche métallique peut être calculé en établissant la condition permettant d'annuler le courant électrique circulant dans la direction axiale ox .

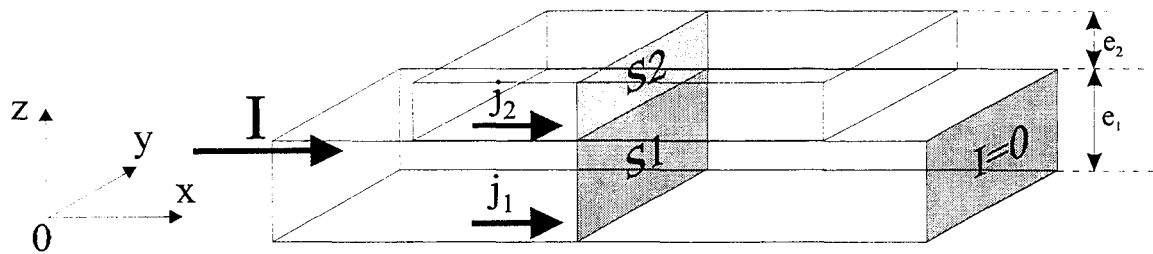


Figure I-8 : Répartition des courants dans le placage bimétallique

La figure I-8 permet d'obtenir les expressions des courants traversant chacune des couches :

$$I_1 = \iint_{S_1} j_1 \cdot dS_1$$

et

$$I_2 = \iint_{S_2} j_2 \cdot dS_2$$

Si on considère le cas où la répartition des densités de courants j_1 et j_2 est uniforme à travers les sections droites S_1 et S_2 (de largeur unitaire et d'épaisseurs respectives e_1 et e_2), il est possible de réduire les expressions précédentes à :

$$I_1 = e_1 \cdot j_{1x} \quad \text{et} \quad I_2 = e_2 \cdot j_{2x}$$

Le courant total traversant la section droite de la couche bimétallique suivant la direction ox est donc :

$$I = (\sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2) E_x - (\alpha_1 \sigma_1 e_1 + \alpha_2 \sigma_2 e_2) \text{grad}_x T = 0 \quad (\text{I.13})$$

En identifiant la relation I.13 avec la loi d'Ohm généralisée aux conducteurs homogènes d'épaisseur totale $e = e_1 + e_2$, équation I.7, et de conductivité électrique équivalente $\sigma_{\text{éq}}$:

$$I = \sigma_{\text{éq}} (e_1 + e_2) E_x - \sigma_{\text{éq}} \alpha_{\text{éq}} (e_1 + e_2) \text{grad}_x T = 0 \quad (\text{I.14})$$

L'équivalence des résistances électriques permet d'exprimer la relation :

$$\sigma_{\text{éq}} (e_1 + e_2) = \sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2$$

soit :

$$\sigma_{\text{éq}} = \frac{\sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2}{e_1 + e_2} \quad (\text{I.15})$$

Les relations précédentes permettent de déduire l'expression du pouvoir thermoélectrique équivalent du bicouche métallique donné par :

$$\alpha_{eq} = \frac{\alpha_1 \sigma_1 e_1 + \alpha_2 \sigma_2 e_2}{\sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2} \quad (I.16)$$

Comme pour l'association bout à bout, il est possible, en intégrant le gradient de potentiel, d'exprimer la différence de potentiel entre les extrémités d'un thermocouple plaqué, figure I-7, soit

$$V_A - V_C = [\alpha_1(\theta_M) - \alpha_{eq}(\theta_M)] [T_B - T_A] \quad (I.17)$$

Il résulte de cette relation qu'un circuit thermoélectrique plaqué est équivalent à un thermocouple classique de pouvoir thermoélectrique :

$$\alpha_{12} = \alpha_1(\theta_M) - \alpha_{eq}(\theta_M) = \frac{\sigma_2 e_2}{\sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2} [\alpha_2(\theta_M) - \alpha_1(\theta_M)] \quad (I.18)$$

L'un des critères de sélection des matériaux thermoélectriques utilisés est leur pouvoir thermoélectrique. La sensibilité des capteurs étant directement proportionnelle à cette valeur, il est important de choisir des métaux ayant des pouvoirs thermoélectriques élevés.

Dans le cas des thermocouples plaqués, la relation I.16 nous montre clairement que pour optimiser le pouvoir thermoélectrique équivalent, il est nécessaire que le produit conductivité*épaisseur ($\sigma_2 e_2$) de la couche plaquée soit beaucoup plus grand que celui de la piste ($\sigma_1 e_1$). Les épaisseurs ayant le même ordre de grandeur, les deux matériaux doivent donc présenter un contraste significatif de leur conductivité électrique.

1.4.3 Notion de Qualité d'un thermocouple : facteur de mérite

1.4.3.1 Relation entre conductivités thermique et électrique des métaux

Le paragraphe précédent a permis de montrer que, que dans les conditions courantes, l'un des critères de choix des thermocouples est leur pouvoir thermoélectrique. Cependant d'autres facteurs entrent en compte pour définir la qualité des thermocouples : le transfert de charges électriques nécessite d'avoir des matériaux bons conducteurs électriques. En outre la différence de température entre les extrémités des thermocouples devant être la plus élevée possible, il est nécessaire que ces matériaux soient les plus isolants thermiques possibles.

La loi de WIEDEMANN-FRANZ ^[7] montre que les conductivités électriques et thermiques représentatives des transferts d'électricité et d'énergie par les électrons de conduction sont proportionnelles pour une température donnée, et sont liées par la relation :

$$\frac{\lambda_{th}}{\sigma} = LT \quad (I.19)$$

où λ_{th} et σ sont respectivement les conductivités thermique (en W/(m.K)) et électrique (en $\mu\Omega^{-1}.cm^{-1}$), T est la température absolue (en K), et le nombre de Lorentz $L = 2.5 \cdot 10^{-8} V^2/K^2$.

Il est donc impossible de trouver un métal qui soit bon conducteur électrique et dont la conductivité thermique soit faible.

Cette dépendance entre les conductivités thermique et électrique nous impose de faire des compromis quant au choix des matériaux thermoélectriques à utiliser.

1.4.3.2 Notion de qualité : facteur de mérite d'un thermocouple

Des travaux menés par IOFFE ^[8], ont permis de rendre compte de l'aptitude des matériaux à convertir de l'énergie thermique en énergie électrique, et une notion de facteur de mérite a été développée. L'exploitation de la tension Seebeck à la sortie d'un thermocouple met en évidence la nécessité de réduire la conduction thermique, tout en recherchant une conductivité électrique et un pouvoir thermoélectrique optimaux. Le facteur de mérite d'un thermoélément ^{[9], [10], [11]} peut alors être défini par :

$$Z = \alpha^2 \cdot \frac{\sigma}{\lambda_{th}} \quad (\text{en } K^{-1}) \quad (I.20)$$

où α est le coefficient Seebeck (en $\mu V/K$).

Le tableau I-1 donne les caractéristiques thermiques et électriques de quelques métaux, alliages, semi-métaux, et semi-conducteurs ^{[9], [12], [13]}. Sur celui ci nous pouvons constater que les semi-conducteurs tels les tellures sont les matériaux qui présentent les meilleurs facteurs de mérite. Cependant ne disposant pas de moyens

au laboratoire pour déposer ces matériaux, nous nous sommes essentiellement intéressés dans la suite à l'étude de métaux, alliages, et semi-métaux.

	λ_{th} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$1/\sigma$ ($\mu\Omega.cm$)	α ($\mu V/K$)	Tmax exploitation	Z(K ⁻¹)
Métaux					
Au	318	2.2	1.94	700 °C	5.38 10 ⁻⁷
Fe	80.4	10.1	15	700 °C	2.77 10 ⁻⁵
Ni	90.9	6.9	-19.5	1200 °C	6.06 10 ⁻⁵
Semi-Métaux et Alliages					
Bi	7.9	117	-72	200 °C	5.61 10 ⁻⁴
Sb	24.4	40.1	35	500 °C	1.25 10 ⁻⁴
Constantan (Ni ₄₅ /Cu ₅₅)	19.5	52	-38	450 °C	1.42 10 ⁻⁴
Chromel (Ni ₈₀ /Cr ₂₀)	13.4	108	27	1200 °C	5.03 10 ⁻⁵
Semi-Conducteurs					
Si	140	3.5 10 ³	450	900 °C	4 10 ⁻⁵
Sb ₂ Te ₃	2.8	500	130	-	1.2 10 ⁻³
Type p (Bi _{1-x} Sb _x) ₂ Te ₃	1	3300	180	130 °C	9.81 10 ⁻⁴
Type n (Bi _{1-x} Sb _x) ₂ Te ₃	1	2000	-200	130 °C	2 10 ⁻³

Tableau I-1 : Propriétés de quelques métaux, semi-métaux, et semi-conducteurs

La table précédente donne le facteur de mérite pour un matériau unique. Dans le cas d'un thermocouple dont les thermoéléments sont associés en bout à bout il est possible de définir un facteur de mérite du thermocouple avec la relation ^{[9], [14]} :

$$Z_{12} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{\left(\sqrt{\frac{\lambda_{th1}}{\sigma_1}} + \sqrt{\frac{\lambda_{th2}}{\sigma_2}} \right)^2} \quad (I.21)$$

Dans le cas où les thermocouples sont associés en configuration plaquée, les performances en facteur de mérite sont systématiquement diminuées par rapport aux configurations assemblées bout à bout, et le facteur de mérite du thermocouple équivalent est donné par ^[15] :

$$Z_{12}^{plaqué} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{\left(1 + \frac{\sigma_1 e_1}{\sigma_2 e_2} \right)^2 \left(\sqrt{\frac{\lambda_{th1}}{\sigma_1}} + \sqrt{\frac{\lambda_{th1} e_1 + \lambda_{th2} e_2}{\sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2}} \right)^2} \quad (I.22)$$

Matériau1/Matériau2	$Z_{12} (10^{-6} K^{-1})$	$Z_{12}^{\text{plaqué}} (10^{-6} K^{-1})$
Constantan / Or 5000 Å / 2500 Å	46.9	39
Constantan / Or 5000 Å / 5000 Å		42.7
Chromel / Constantan 5000 Å / 5000 Å	86.5	19.5
Chromel / Constantan 2500 Å / 5000 Å		83.4
Bismuth / Or 5000 Å / 2500 Å	169	142
Bismuth / Or 5000 Å / 5000 Å		154
Bismuth / Antimoine 5000 Å / 2500 Å	300	44.9
Bismuth / Antimoine 5000 Å / 5000 Å		93.3

Tableau I-2 : Exemples comparatifs de quelques facteurs de mérite selon l'association des thermoéléments

Le tableau I-2, donne des exemples de facteurs de mérite pour quelques thermocouples associés en configuration plaquée ou bout à bout. Dans tous les cas l'association bout à bout permet d'obtenir les meilleurs facteurs de mérite quels que soient les matériaux utilisés. Nous pouvons aussi constater sur ce tableau que dans le cas de l'association plaquée, le facteur de mérite est d'autant meilleur que le plaquage respecte les conditions énoncées dans la partie 1.3.2, à savoir un contraste significatif entre les épaisseurs et les conductivités électriques des matériaux plaqués ($\sigma_2 e_2 \gg \sigma_1 e_1$).

Ces considérations ne sont significatives que dans le cas où la thermopile est considérée comme thermiquement isolée du substrat. Ceci correspond au cas pratique où elle est suspendue ou lorsque le substrat est peu conducteur thermique. C'est pourquoi, le facteur de mérite permet d'effectuer un classement des différents matériaux, mais le gain en performances sera altéré.

1.5 Structure complète du microcapteur

Pour fabriquer un microcapteur performant il est nécessaire d'implanter une densité surfacique importante de thermoéléments, en assemblant plusieurs sections élémentaires, représentées figure I-1.

Afin d'assurer la continuité des isothermes nécessaires pour obtenir des écarts de température significatifs, les éléments doivent être réunis en respectant l'alignement des bandes absorbantes et réfléchissantes (figure I-9).

De plus, il est nécessaire de réaliser la continuité électrique de chaque ligne de thermocouple tout en préservant la périodicité thermoélectrique de la thermopile afin que les f.e.m. Seebeck de tous les thermoéléments s'additionnent.

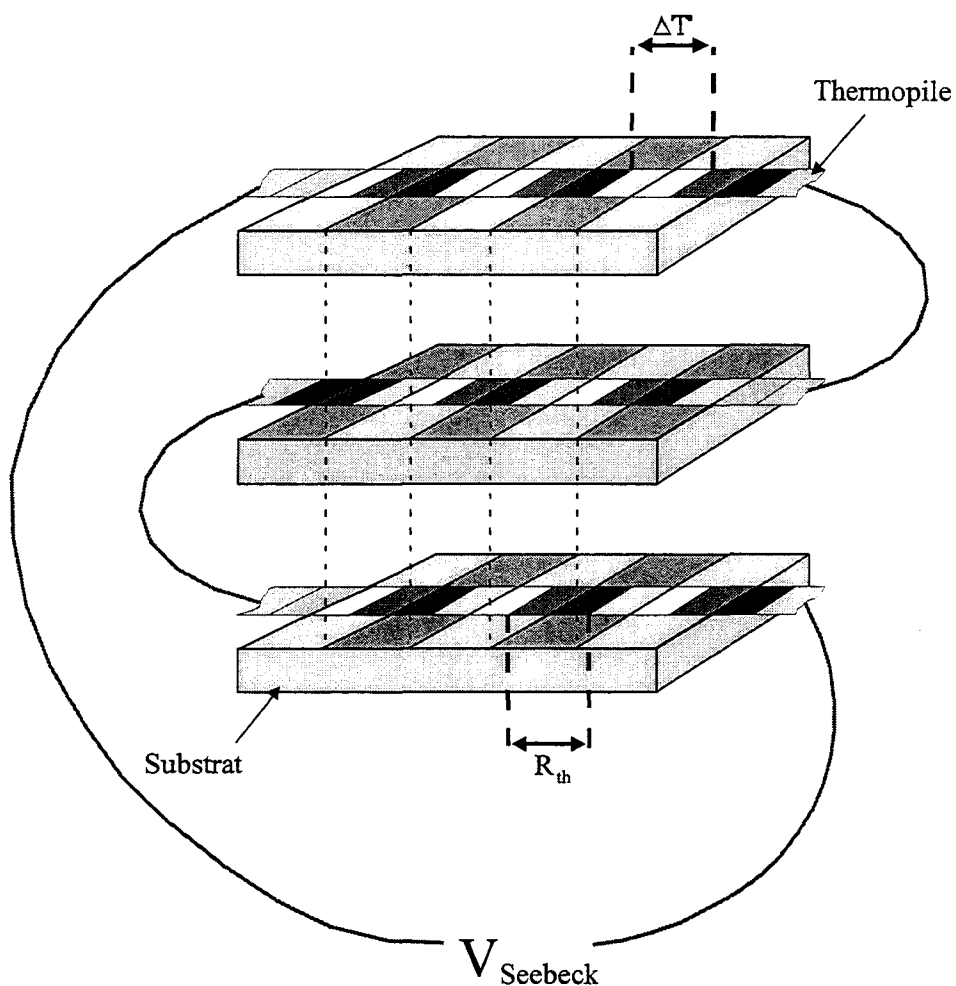


Figure I-9 : Association de sections élémentaires de capteur

En résumé la structure fonctionnelle du capteur de rayonnement, peut être décomposée en trois parties qui sont représentées sur la figure I-10 : la partie supérieure assurant l'absorption différentielle, le substrat dans lequel ont lieu les transferts de chaleur, et la thermopile qui, insérée entre ces deux parties, permet de détecter les gradients thermiques.

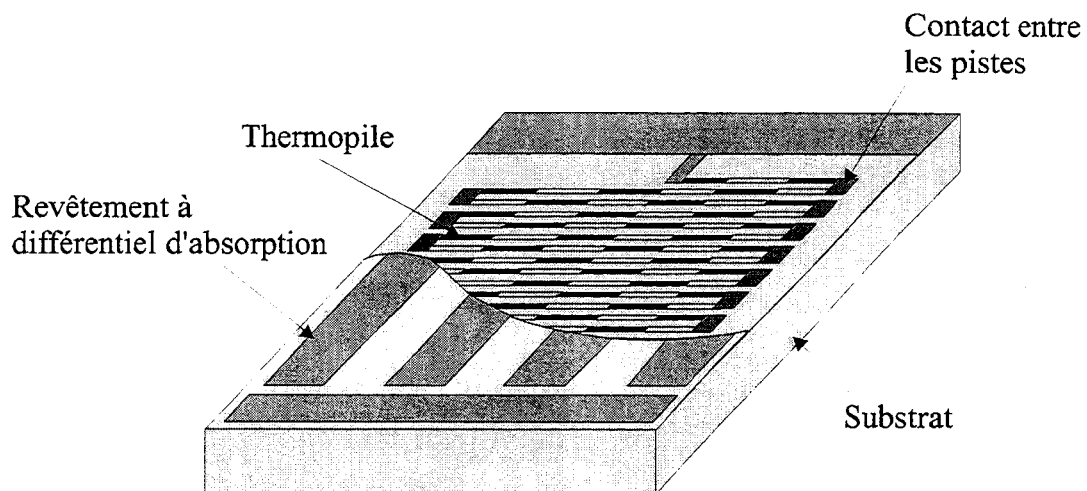


Figure I-10 : Structure fonctionnelle du capteur de rayonnement

2 MODELISATION DES MICROCAPTEURS

2.1 Description du modèle développé

Dans la partie précédente, il a été montré que la sensibilité à l'éclairement énergétique illuminant les capteurs pouvait s'écrire (relation I.5) :

$$S_E = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot (a_1(\lambda) - a_2(\lambda))$$

R_{th} représentant la résistance thermique calculée entre deux jonctions successives d'un thermocouple élémentaire, N étant le nombre de thermocouples constituant la thermopile. Cette expression montre que la sensibilité à l'éclairement énergétique est directement proportionnelle à la différence d'absorptivité entre les zones 1 et 2. C'est pourquoi, il est important d'étudier les propriétés des zones absorbantes pour les différents capteurs réalisés afin d'évaluer leur absorptivité.

Ensuite, l'expression de la résistance thermique bidimensionnelle R_{th} sera établie.

2.2 Evaluation de l'absorptivité au niveau des zones absorbantes

2.2.1 Absorption au-dessus des pistes thermoélectriques et des interpistes

Le matériau absorbant utilisé est directement déposé sur toute la surface du capteur après la réalisation de la thermopile. Par mesure de simplicité le métal de la piste thermoélectrique situé sous cette couche est supposé parfaitement réflecteur, en conséquence tout se passe comme si l'épaisseur d'absorbant était doublée au-dessus de la piste thermoélectrique, figure I-11. Par contre au niveau de l'interpiste le substrat joue un rôle absorbant très important, et il est possible d'évaluer l'absorption totale de la couche et du substrat en négligeant la réflexion à l'interface. En effet, le coefficient de réflexion à l'interface des deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 est donné par $\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}$. Dans tous les cas, avec les

matériaux que nous utilisons et dans la gamme de longueur d'onde considérée, ce coefficient est inférieur à 1%. Il est alors possible d'écrire en fonction de l'épaisseur d'absorbant e , les relations donnant les absorptivités des zones au-dessus des pistes et des interpistes.

Soit pour les zones situées au-dessus des pistes, figure I-11, une absorptivité totale a_m de la forme :

$$a_m = a(2e) \tag{I.24}$$

Et pour les zones se trouvant à la verticale des interpistes :

$$a_s = a(e) + (1 - a(e)) \cdot a_{substrat} \tag{I.25}$$

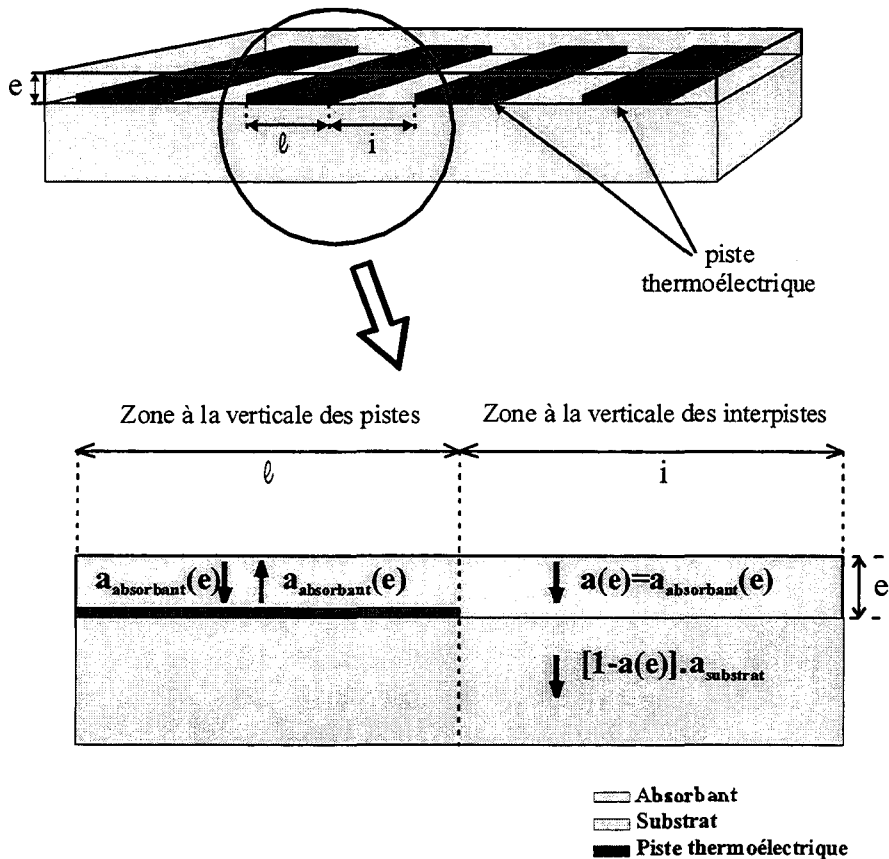


Figure I-11 : Vue en coupe perpendiculaire à l'axe des pistes thermoélectriques et interpistes

2.2.2 Topologie des différentes structures absorbantes réalisées

L'optimisation des capteurs a nécessité la réalisation de différentes géométries. Dans un premier temps, des capteurs de dimensions $3 \times 3 \text{ mm}^2$ à pistes droites ont été réalisés (largeur de piste $\ell = 20 \text{ }\mu\text{m}$, largeur d'interpiste $i = 10 \text{ }\mu\text{m}$). Puis des études ont montré ^{[5], [16]} que l'absorptivité du substrat étant supérieure à celle des couches superficielles, il est intéressant d'accroître la surface de substrat exposée aux rayonnements. C'est pourquoi la largeur de piste a été réduite au niveau de la partie plaquée afin de limiter l'augmentation de sa résistance électrique. Des capteurs de mêmes dimensions mais de géométrie à pistes rétrécies ont été développés (largeurs de piste $20 \text{ }\mu\text{m}$ et $5 \text{ }\mu\text{m}$, largeur d'interpiste $17.5 \text{ }\mu\text{m}$), figure I-12.

Par la suite, de nouvelles structures de capteurs de dimensions $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ont été mises au point. La géométrie de ces capteurs est à piste droite et semblable à celle représentée sur la figure I-12.a, avec des largeurs de piste et d'interpiste plus réduites (largeur de piste $\ell = 8 \text{ }\mu\text{m}$, largeur d'interpiste $i = 8 \text{ }\mu\text{m}$). Deux configurations de ces capteurs utilisant les technologies « plaquée » et « bout à bout » ont été réalisées.

L'absorptivité moyenne liée à ces deux géométries sera calculée dans la partie suivante.

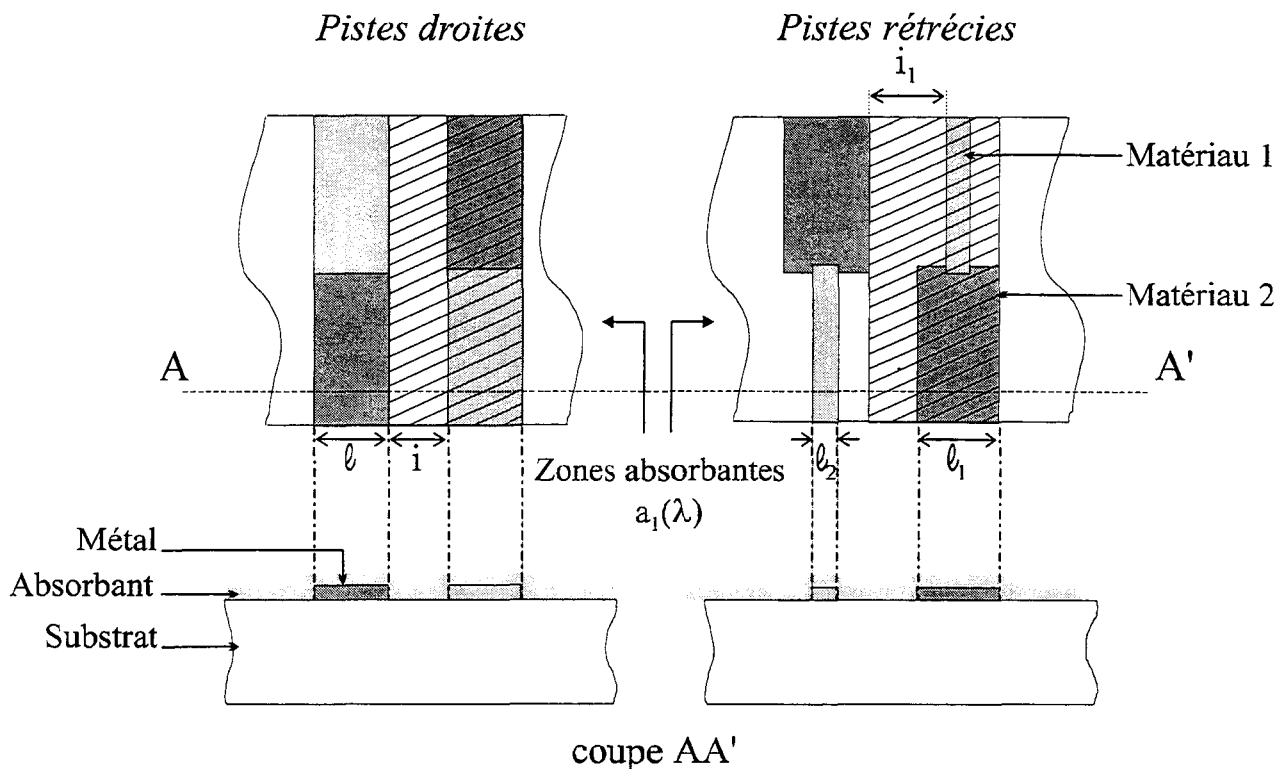


Figure I-12 a et b : Structure des zones absorbantes

2.2.3 Evaluation de l'absorptivité moyenne des microstructures

Pour optimiser la sensibilité, il est important que les matériaux constituant la zone absorbante possèdent des coefficients d'absorption $a_1(\lambda)$ proches de l'unité. Au niveau des zones absorbantes, la détermination de l'absorptivité est complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface soumise au rayonnement, figure I-12. Celle-ci est alternativement composée de zones de substrat recouvertes d'absorbant polymère ou diélectrique d'aire A_s et de pistes métalliques de surface A_m recouverte avec le même absorbant. L'absorptivité moyenne sera alors égale à :

$$a_1 = \frac{a_s * A_s + a_m * A_m}{A_s + A_m} \quad (I.26)$$

Où a_m et a_s représentent les absorptivités des zones A_m et A_s .

Ainsi pour des pistes rectilignes, l'absorptivité aura pour expression :

$$a_1 = \frac{l.a_m + i.a_s}{l + i} \quad (I.27)$$

Et dans le cas des pistes rétrécies :

$$a_1 = \frac{(\ell_1 + \ell_2) a_m + (2i_1 + \ell_1 - \ell_2) a_s}{2(\ell_1 + i_1)} \quad (I.28)$$

Le tableau I-3 donne les expressions des absorptivités calculées pour les différentes géométries de capteurs développées au laboratoire.

	3*3 mm² pistes droites	3*3 mm² pistes rétrécies	5*5 mm² Association Plaquée et bout à bout
Largeur de piste	$\ell = 20\mu\text{m}$	$\ell_1 = 20\mu\text{m} / \ell_2 = 5\mu\text{m}$	$\ell = 8\mu\text{m}$
Largeur d'interpiste	$i = 10\mu\text{m}$	$i = 17.5 \mu\text{m}$	$i = 8\mu\text{m}$
Valeurs théoriques de l'absorptivité moyenne a_1	$\frac{2.a_m + a_s}{3}$	$\frac{1,25.a_m + 1,75.a_s}{3}$	$\frac{a_m + a_s}{2}$

Tableau I-3 : Calcul des absorptivités pour les différentes structures

Cependant les valeurs annoncées des dimensions (largeurs de piste et interpiste) ne sont données qu'à titre indicatif, mais comme nous le verrons par la suite ces valeurs prévues différent des valeurs réelles. C'est pourquoi il sera nécessaire de les mesurer avec précision, afin d'en tenir compte dans le modèle analytique.

La détermination des propriétés d'absorption des différents matériaux absorbants fera l'objet du chapitre II.

Dans la suite de ce chapitre, est présenté un modèle analytique, basé sur des travaux menés antérieurement dans l'équipe ^[5], tenant compte des pouvoirs thermoélectriques des thermocouples utilisés, des absorptivités $a_1(\lambda)$ des zones absorbantes et $a_2(\lambda)$ des zones réfléchissantes, et aussi des valeurs réelles de toutes les dimensions intervenant dans les différentes structures de capteurs réalisés.

2.3 Détermination du gradient thermique entre les extrémités des thermocouples

2.3.1 Hypothèses de calcul

Pour toutes les structures de microcapteurs, sous les bandes réfléchissantes et absorbantes de la couche radiative, la couche thermopile présente une alternance de bandes métalliques thermoélectriques et de matériau isolant (absorbant) constituant l'interpiste. Cette hétérogénéité des matériaux génère des discontinuités de coefficient d'absorption et de conductivités thermiques. Cependant, en raison de la grande densité des pistes de conductivité thermique élevée les fluctuations de température suivant l'axe parallèle aux réflecteurs peuvent être négligées, ce qui permet d'assimiler cette couche à un matériau homogène.

En tenant compte de la structure périodique des capteurs, on peut décomposer la couche thermoélectrique en cellules élémentaires identiques constituées de parties de pistes et d'interpistes, figure I-13.

Il en résulte que pour l'étude thermique, les différents matériaux constituant la couche thermopile seront considérés comme un matériau, de conductivité thermique moyenne λ_{thm} et d'épaisseur e_m , figure I-14.

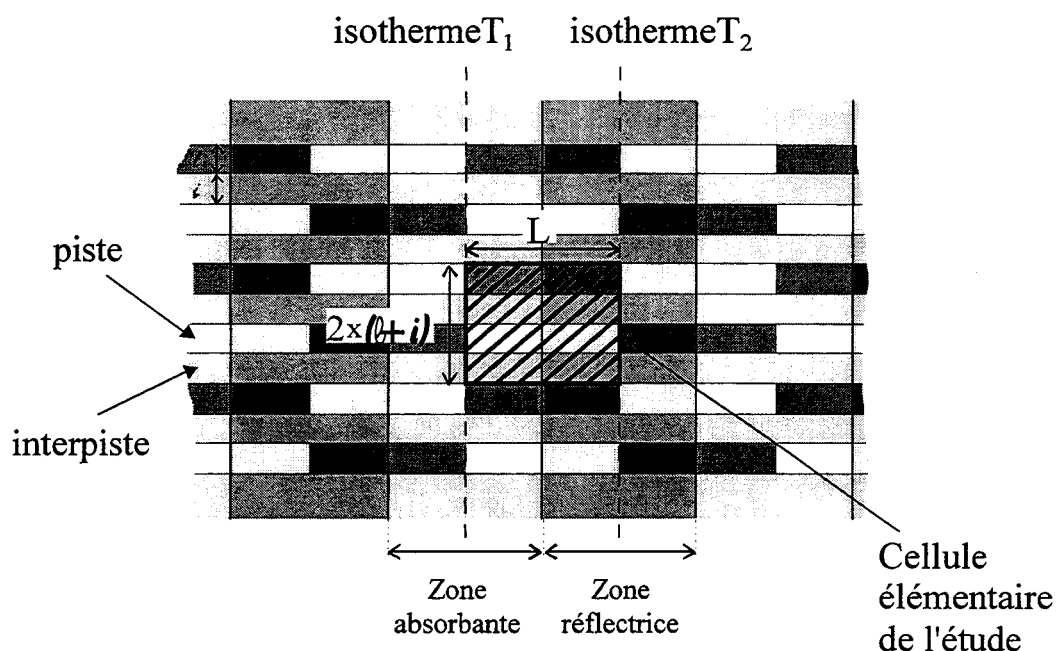


Figure I-13 : Vue de dessus du capteur (cas des pistes droites)

2.3.2 Couche thermoélectrique homogénéisée

Pour les différents capteurs le transfert thermique entre les extrémités des thermocouples se fait d'une part à travers le substrat, et d'autre part à travers la couche équivalente que constituent les matériaux thermoélectriques et l'absorbant. Pour une cellule élémentaire, il est possible d'évaluer la conductance thermique

totale entre les extrémités A et B, figure I-14 (a, b, et c), définies suivant des isothermes (T_1 et T_2) perpendiculaires aux pistes.

Pour les configurations plaquées (à piste droite ou à piste rétrécie), la conductance est égale à la somme des conductances du segment de piste (y_1), de la partie bimétallique constituée par l'association en parallèle des matériaux (y_1 et y_2), et de la conductance thermique de l'isolant (y_3) recouvrant les pistes métalliques et l'interpiste.

Soit dans le cas des pistes droites :

$$y_{th1} = 2y_1 + y_2 + y_3 \quad (I.29.a)$$

Et dans le cas des pistes rétrécies :

$$y_{th2} = y_1 + y_{1rétrécie} + y_{2rétrécie} + y_3 \quad (I.29.b)$$

avec $y_1 = \lambda_{th1} e_1 \frac{\ell}{L}$, $y_{1rétrécie} = \lambda_{th1} e_1 \frac{\ell_2}{L}$, $y_2 = \lambda_{th2} e_2 \frac{\ell}{L}$, $y_{2rétrécie} = \lambda_{th2} e_2 \frac{\ell_2}{L}$, et $y_3 = \lambda_{th3} e_3 \frac{2(\ell+i)}{L}$ (Sur les figures I-14.b et I-14.c, les largeurs ℓ et ℓ_1 sont égales pour les capteurs 3*3 mm²).

Pour la configuration en bout à bout (à piste droite), la conductance thermique totale est la somme des conductances des deux segments de piste (y_1 et y_2) et de la conductance thermique de la couche isolante (y_3) recouvrant les pistes métalliques et l'interpiste, soit :

$$y_{th3} = y_1 + y_2 + y_3 \quad (I.29.c)$$

La couche équivalente, figure I-14.d, présente entre ses extrémités A et B une conductance thermique y_m définie par :

$$y_m = \lambda_{thm} e_m \frac{2(\ell+i)}{L} \quad (I.30)$$

Par identification des conductances y_{th} et y_m , il est possible d'obtenir les conductivités thermiques des couches thermoélectriques homogénéisées pour les différentes configurations de capteurs. Le tableau I-4 résume ces différentes expressions des produits $\lambda_{thm} \cdot e_m$.

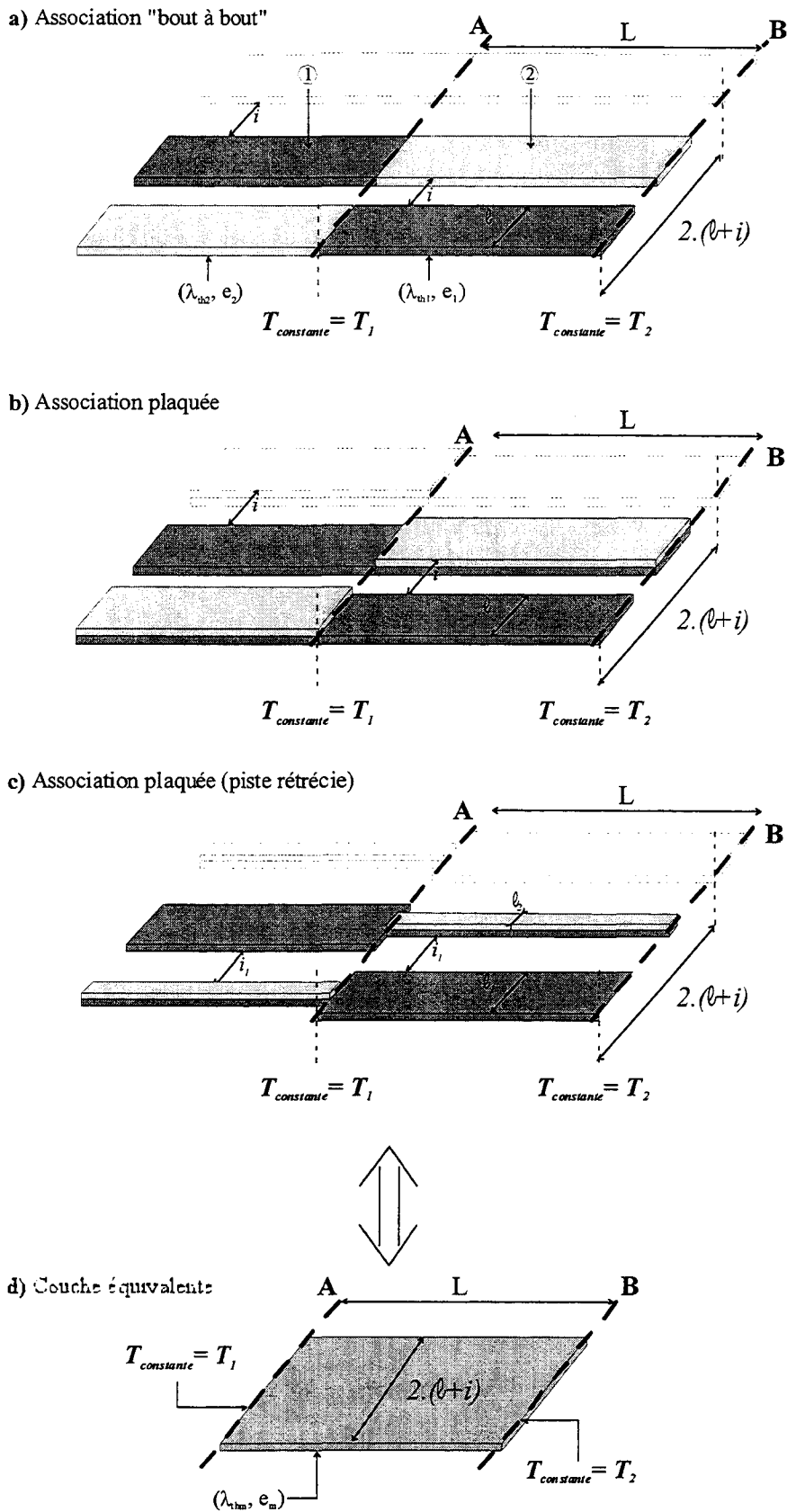


Figure I-14 : Configuration des différentes pistes thermoélectriques et couche équivalente

Description des structures	Conductivité thermique De la couche homogénéisée $\lambda_{thm} \cdot e_m$
Capteur 3*3 mm ² (pistes droites) Association plaquée Largeur de piste $\ell = 20\mu\text{m}$ Largeur d'interpiste $i = 10\mu\text{m}$	$\lambda_{thm} e_m = \frac{\ell}{\ell + i} \left(\lambda_{th1} e_1 + \frac{\lambda_{th2} e_2}{2} \right) + \lambda_{th3} e_3$
Capteur 3*3 mm ² (pistes rétrécies) Association plaquée Largeurs de piste $\ell_1 = 20\mu\text{m} / \ell_2 = 5\mu\text{m}$ Largeur d'interpiste $i_1 = 17.5\mu\text{m}$	$\lambda_{thm} e_m = \frac{\ell_1 + \ell_2}{\ell_1 + i_1} \left(\frac{\lambda_{th1} e_1}{2} \right) + \frac{\ell_2}{\ell_1 + i_1} \left(\frac{\lambda_{th2} e_2}{2} \right) + \lambda_{th3} e_3$
Capteur 5*5 mm ² (pistes droites) Association plaquée Largeur de piste $\ell = 8\mu\text{m}$ Largeur d'interpiste $i = 8\mu\text{m}$	$\lambda_{thm} e_m = \frac{\ell}{\ell + i} \left(\lambda_{th1} e_1 + \frac{\lambda_{th2} e_2}{2} \right) + \lambda_{th3} e_3$
Capteur 5*5 mm ² (pistes droites) Association bout à bout Largeur de piste $\ell = 8\mu\text{m}$ Largeur d'interpiste $i = 8\mu\text{m}$	$\lambda_{thm} e_m = \frac{\ell}{2(\ell + i)} (\lambda_{th1} e_1 + \lambda_{th2} e_2) + \lambda_{th3} e_3$

Tableau I-4 : Expressions des conductivités thermiques des différentes couches thermoélectriques homogénéisées

Pour toutes les configurations de capteurs, on considérera que les transferts de chaleur par conduction s'effectueront à travers la couche thermoélectrique homogénéisée (λ_{thm}, e_m) et le substrat (λ_{ths}, e_s).

2.3.3 Transfert thermique dans la structure : Evaluation de l'épaisseur limite de conduction dans le substrat

Le modèle développé ^[5] est basé sur un modèle ligne à pertes. L'usage de celui-ci est justifié dans la mesure où les épaisseurs de métallisations sont très faibles par rapport à celle du substrat et présentent par ailleurs une conduction thermique beaucoup plus élevée. De plus il permet de déterminer la distribution de température en surface le long de la thermopile plane. Ce modèle s'est appuyé sur les résultats de simulation numérique par élément finis, qui ont permis d'introduire la participation du substrat au flux de conduction, et ainsi évaluer

l'épaisseur effective de substrat dans laquelle avait lieu réellement le transfert thermique tangentiel sous la couche thermoélectrique, figure I-15.

Les matériaux utilisés comme substrat étant isotropes d'un point de vue thermique, la distribution des lignes de flux intervenant dans le calcul de l'épaisseur effective est indépendante de la conductivité thermique (λ_{ths}) de ce substrat. Celle-ci ne dépend que de l'épaisseur (e_s) du substrat et de la longueur de cellule L .

Les résultats théoriques d'un travail précédent ont permis de trouver une fonction donnant cette épaisseur effective e_{seff} en fonction de L et e_s , donnée par [5] :

$$e_{seff} = 0,36.e_s \left[0,516.tanh\left(\frac{L}{2} \cdot \frac{1}{e_s}\right) + 0,484.tanh\left(3 \cdot \frac{L}{2} \cdot \frac{1}{e_s}\right) \right] \quad (I.31)$$

L'erreur relative maximale $\left(\frac{\Delta e_{seff}}{e_{seff}} \right)$ de la fonction par rapport aux valeurs calculées numériquement est inférieure à 5%.

2.3.4 Calcul de la différence de température entre les extrémités d'un thermocouple

2.3.4.1 Etude sous les zones absorbantes

Si on considère la figure I-15, représentant un élément de longueur dx sur la section de capteur situé sous la zone absorbante, il est possible à partir du bilan thermique d'établir la relation suivante sur cet élément dx :

$$\Phi(x+dx) = \Phi(x) - \Phi_t(x) - \Phi_c(x) + P_1.dx \quad (I.32)$$

avec $\Phi(x) = \Phi_m(x) + \Phi_s(x)$ représentant respectivement les flux latéraux dans la couche thermoélectrique et dans le substrat, $\Phi_t(x)$ est le flux de conduction transmis à travers le substrat vers le puits thermique, $\Phi_c(x)$ est le flux perdu par convection et $P_1.dx$ le flux de rayonnement absorbé au niveau de la zone absorbante.

Le flux total de conduction thermique latéral est régi par la loi de Fourier :

$$\Phi(x) = -(\lambda_{thm}.e_m + \lambda_{ths}.e_{seff}) \frac{dT}{dx} \quad (I.33)$$

Les échanges thermiques au niveau du tronçon dx entraînent une évacuation de chaleur transversalement vers le puits thermique de température T_0 . Cette transmission est caractérisée par un flux de conduction thermique transversal dont l'expression est donnée par :

$$\Phi_t(x) = \frac{T(x) - T_0}{r_s} \quad (I.34)$$

où $T(x)$ est la distribution en température le long de l'élément dx , et r_s la résistance thermique transversale par unité de largeur est décrite par la relation $r_s = \frac{e_s}{\lambda_{ths} dx}$.

L'échange convectif entre l'élément dx et le milieu environnant est caractérisé par le flux de convection $\Phi_c(x)$ donné par :

$$\Phi_c(x) = h.(T(x)-T_a)dx \quad (I.35)$$

avec h , le coefficient d'échange avec le milieu ambiant de température T_a .

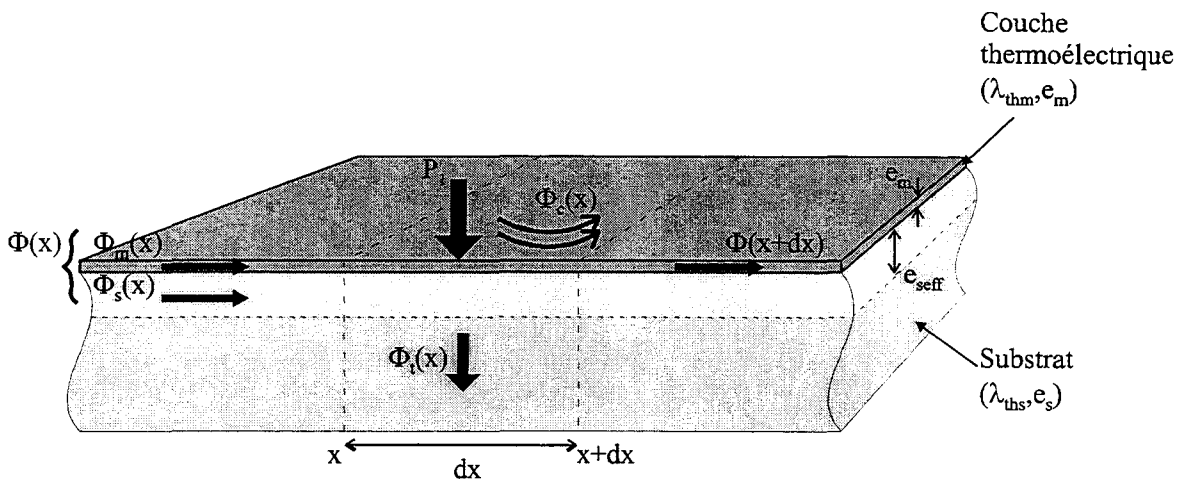


Figure I-15 : Bilan thermique sur un tronçon dx de la surface absorbante

A partir du bilan thermique, équation I.32, nous obtenons l'équation différentielle permettant de déterminer le gradient thermique $\theta(x) = T(x) - T_0$, avec une dérivation par rapport à x , soit :

$$\frac{d^2\theta(x)}{dx^2} - \gamma^2\theta(x) + \frac{1}{\lambda_{thm} e_m} [P_1 - h.(T_0 - T_a)] = 0 \quad (I.36)$$

Où le coefficient d'atténuation est donné par $\gamma^2 = \frac{h + \frac{\lambda_{ths}}{e_s}}{\lambda_{thm} e_m + \lambda_{ths} e_{slim}}$ $[m^{-2}]$ (I.37)

Les conditions limites pour résoudre cette équation sont les suivantes :

- La température en x est supposée connue : $\theta(x=0) = \theta(0)$
- $\theta'(0) = -\frac{\Phi(0)}{\lambda_{thm} e_m + \lambda_{ths} e_{seff}}$ obtenue par la relation de Fourier I.33.

La solution de l'équation différentielle est donnée par :

$$\theta(x) = \theta(0)\text{ch}(\gamma x) - \frac{\phi(0)}{(\lambda_{\text{thm}} e_m + \lambda_{\text{ths}} e_{\text{seff}}) * \gamma} \text{sh}(\gamma x) - \frac{[P_1 - h.(T_0 - T_a)]}{(\lambda_{\text{thm}} e_m + \lambda_{\text{ths}} e_{\text{seff}}) * \gamma^2} (\text{ch}(\gamma x) - 1) \quad (\text{I.38})$$

Avec la résistance caractéristique $R_c = \frac{1}{(\lambda_{\text{thm}} e_m + \lambda_{\text{ths}} e_{\text{seff}}) * \gamma}$ [en m.K/W], la distribution en température devient alors :

$$\theta(x) = \theta(0)\text{ch}(\gamma x) - \phi(0)R_c \text{sh}(\gamma x) - \frac{R_c}{\gamma} [P_1 - h.(T_0 - T_a)] (\text{ch}(\gamma x) - 1) \quad (\text{I.39})$$

La composante selon Ox du flux thermique dans une section droite de la structure s'écrit en utilisant la relation de Fourier :

$$\phi(x) = -\theta(0) \frac{\text{sh}(\gamma x)}{R_c} + \phi(0)\text{ch}(\gamma x) + \frac{\text{sh}(\gamma x)}{\gamma} [P_1 - h.(T_0 - T_a)] \quad (\text{I.40})$$

Les relations I.39 et I.40 permettent d'exprimer la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \theta(x) \\ \phi(x) \end{pmatrix} = M_1(x) \begin{pmatrix} \theta(0) \\ \phi(0) \end{pmatrix} + M_2(x) [P_1 - h.(T_0 - T_a)] \quad (\text{I.41})$$

avec :

$$M_1(x) = \begin{pmatrix} \text{ch}(\gamma x) & -R_c * \text{sh}(\gamma x) \\ -\frac{\text{sh}(\gamma x)}{R_c} & \text{ch}(\gamma x) \end{pmatrix} \quad (\text{I.42.a})$$

$$M_2(x) = \begin{pmatrix} -\frac{R_c}{\gamma} * (\text{ch}(\gamma x) - 1) \\ \frac{1}{\gamma} * \text{sh}(\gamma x) \end{pmatrix} \quad (\text{I.42.b})$$

La matrice $M_1(x)$ est représentative de la dissipation de la chaleur dans la structure, quant à la matrice $M_2(x)$, elle correspond à la distribution de la chaleur apportée par la source P_1 dans cette même structure.

2.3.4.2 Etude sous les zones réfléchtrices

De la même façon, le bilan thermique sur un élément dx situé sous la zone réfléchtrice permet d'établir la relation :

$$\Phi(x+dx) = \Phi(x) - \Phi_t(x) - \Phi_c(x) + P_2 \cdot dx \quad (I.43)$$

où $P_2 \cdot dx$ est le flux de rayonnement absorbé au niveau de la zone réfléchtrice.

Il est alors possible d'établir comme précédemment des relations matricielles qui sont identiques à celles obtenues pour les régions absorbantes en remplaçant simplement P_1 par P_2 .

La forme matricielle suivante est alors obtenue:

$$\begin{pmatrix} \theta(x) \\ \phi(x) \end{pmatrix} = M_1(x) \cdot \begin{pmatrix} \theta(0) \\ \phi(0) \end{pmatrix} + M_2(x) \cdot [P_2 - h \cdot (T_0 - T_a)] \quad (I.44)$$

2.3.4.3 Détermination du gradient thermique entre les jonctions

L'expression du gradient tangentiel est déterminée à partir de la relation matricielle I.44 en appliquant les conditions aux limites sur le flux et en tenant compte des différentes régions situées au niveau du revêtement supérieur.

La figure I-16 illustre les conditions imposées aux thermojonctions. La périodicité de la structure permet d'affecter les températures $(\theta_1, \theta_2, \theta_1, \theta_2, \dots)$ et les flux $(\phi_1, \phi_2, \phi_1, \phi_2, \dots)$ aux abscisses $x = (0, L, 2L, 3L, \dots)$. La symétrie structurelle des capteurs permet de considérer que ces flux sont nuls.

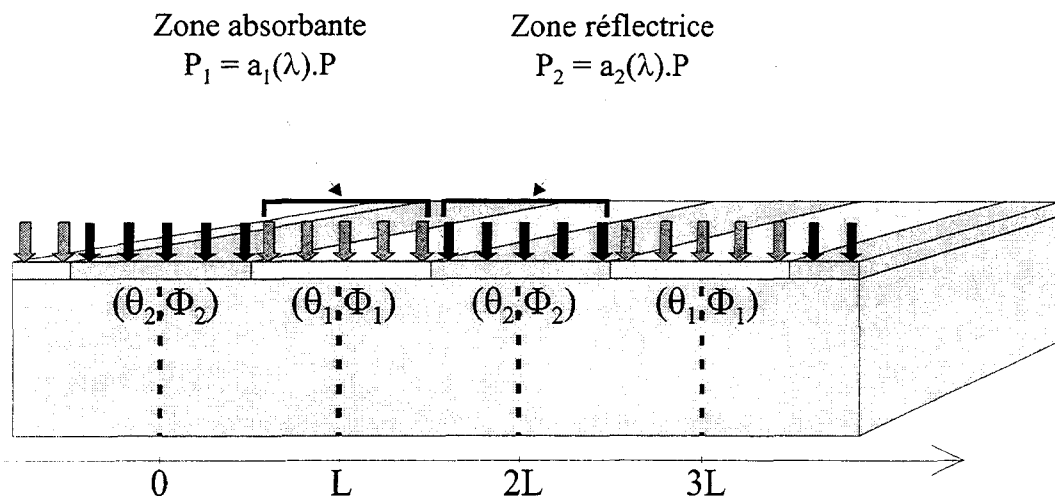


Figure I-16 : Représentation de la structure alternée (absorbantes et réfléchtrices)

Il est alors possible d'obtenir :

$$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \phi_1 \end{pmatrix} = M_1^2 \left(\frac{L}{2}\right) \begin{pmatrix} \theta_2 \\ \phi_2 \end{pmatrix} + M_2 \left(\frac{L}{2}\right) \left[M_1 \left(\frac{L}{2}\right) (P_2 - h.(T_0 - T_a)) - (P_1 - h.(T_0 - T_a)) \right] \quad (\text{I.45.a})$$

et

$$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \phi_1 \end{pmatrix} = M_1^2 \left(\frac{L}{2}\right) \begin{pmatrix} \theta_2 \\ \phi_2 \end{pmatrix} + M_2 \left(\frac{L}{2}\right) \left[M_1 \left(\frac{L}{2}\right) (P_1 - h.(T_0 - T_a)) - (P_2 - h.(T_0 - T_a)) \right] \quad (\text{I.45.b})$$

A partir de ces relations I.45.a et I.45.b, et en tenant compte du fait que les composantes de flux selon x sont nulles aux thermojonctions ($\Phi_1 = \Phi_2 = 0$), nous pouvons établir les expressions des gradients θ_1 et θ_2 , soit :

$$\theta_1 = \frac{R_c \cdot P_1}{\gamma} \left(\frac{2\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right) - 1}{2\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right)} \right) + \frac{R_c \cdot P_2}{\gamma} \left(\frac{1}{2\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right)} \right) - \frac{h \cdot R_c}{\gamma} (T_0 - T_a) \quad (\text{I.46.a})$$

et

$$\theta_2 = \frac{R_c \cdot P_1}{\gamma} \left(\frac{1}{2\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right)} \right) + \frac{R_c \cdot P_2}{\gamma} \left(\frac{2\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right) - 1}{2\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right)} \right) - \frac{h \cdot R_c}{\gamma} (T_0 - T_a) \quad (\text{I.46.b})$$

La différence de température entre les extrémités d'un thermocouple est alors :

$$\Delta T = \theta_1 - \theta_2 = \frac{R_c}{\gamma} \cdot \frac{(\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right) - 1)}{\text{ch}\left(\frac{\gamma L}{2}\right)} \cdot (P_1 - P_2) = R_{th} \cdot (P_1 - P_2) \quad (\text{I.47})$$

L'expression de la tension délivrée par un microcapteur de rayonnement peut donc être exprimée à partir de la relation I.4, soit

$$V_{\text{Seebeck}} = N \cdot \alpha_{12} \cdot \Delta T = N \cdot \alpha_{12} \cdot R_{th} \cdot [(a_1 - a_2) \cdot E - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot \sigma_0 T_s^4] \quad (\text{I.48})$$

avec N le nombre de thermocouples et α_{12} le pouvoir thermoélectrique du thermocouple.

3 GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES MICROCAPTEURS

De manière générale les capteurs thermiques peuvent être sensibles aux trois grandeurs que sont la conduction dans le gaz environnant, la convection, et l'éclairement énergétique.

La sensibilité à la première de ces grandeurs est insignifiante puisque les gaz dans lesquels peuvent être placés les capteurs ont des conductivités thermiques très faibles par rapport à celle du substrat, et encore plus faibles par rapport à celle de la couche thermoélectrique homogénéisée. Ainsi l'admittance apportée en parallèle par l'environnement est très petite et peut être négligée dans le calcul de $\lambda_m \cdot e_m$. En outre la conductivité thermique des réflecteurs étant élevée, la résistance thermique de la couche supérieure est pratiquement la même que celle de la couche d'isolant.

Par ailleurs l'épaisseur des réflecteurs étant très fine, la surface du microcapteur est pratiquement plane, l'effet de convection est donc minimal et uniforme sur toute la surface du capteur.

Cette symétrie du système permet d'assurer les mêmes propriétés à la convection et à la conduction au-dessus des différentes zones des microcapteurs. La mesure différentielle ne s'exerce donc que sur le rayonnement (ou éclairement énergétique).

3.1 Sensibilité

La sensibilité à l'éclairement énergétique E illuminant les capteurs a pour expression :

$$S_E = \left(\frac{\partial V_{\text{Seebeck}}}{\partial E} \right)_{T_s = \text{cste}} \quad \text{en [V/W.m}^2\text{]} \quad (\text{I.49})$$

La sensibilité peut être exprimée à l'aide des constantes caractérisant les propriétés thermiques et spectrales du capteur que sont le coefficient d'atténuation γ , la résistance caractéristique R_c , et la différence d'absorptivité entre les absorbants et les réflecteurs en fonction de la longueur d'onde λ , respectivement $a_1(\lambda)$ et $a_2(\lambda)$, soit en dérivant la relation I.48 :

$$S_E = N \cdot \alpha_{12} \frac{R_c}{\gamma} \frac{(\text{ch}(\frac{\gamma L}{2}) - 1)}{\text{ch}(\frac{\gamma L}{2})} (a_1(\lambda) - a_2(\lambda)) \quad (\text{I.50})$$

Cette expression permet d'évaluer la valeur théorique des sensibilités à l'éclairement énergétique des différents capteurs réalisés et décrit dans ce travail.

On remarquera que celle-ci ne dépend que de l'absorptivité des absorbants et non pas de leurs émissivités. Elle permet ainsi de définir la sensibilité dans un

domaine spectral donné (U.V., visible, I.R.) ce qui est indispensable pour être en mesure de comparer ces capteurs avec d'autres réalisations.

L'examen de la relation I.48 fait également apparaître que la f.e.m. délivrée par un microcapteur de rayonnement est également dépendante de sa propre température T_s , puisqu'il émet du rayonnement.

La sensibilité en température peut être définie par :

$$S_{T_s} = \left(\frac{\partial V}{\partial T_s} \right)_{E = \text{cste}} \quad \text{en [V/K]}$$

soit, appliqué à la relation I.48 :

$$S_{T_s} = 4.N.\alpha.R_{th} (\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_2(\lambda)).\sigma_0.T_s^3$$

En pratique, dans le cas de mesure d'éclairement, ce coefficient doit être minimisé pour que la réponse du capteur ne soit pas influencée par son propre état de température. Cette condition a quasiment été réalisée pour les radiomètres U.V. En revanche pour les radiomètres I.R., les émissivités sont proches des absorptivités et le coefficient S_{T_s} reste important. C'est pourquoi, la température T_s des microcapteurs I.R. devra être contrôlée.

3.2 Défectivité

La défectivité est définie comme un rapport entre la sensibilité du capteur S (V/W) et la tension du bruit engendrée par la résistance de la thermopile (en $V/Hz^{1/2}$) [18], [19]. Elle permet de calculer la puissance minimale mesurable et est donnée par :

$$D = \frac{S}{U_B} \quad \text{en } W^{-1}.\sqrt{Hz} \quad (I.51)$$

Avec le bruit d'origine thermique U_B donné par le théorème de Nyquist [20], [21] :

$$U_B = \sqrt{4.k_B.T_a.R_{thermopile}.\Delta f}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T_a la température de la résistance (proche de la température ambiante) et Δf la bande passante (choisie égale à 1Hz).

La sensibilité S classiquement utilisée dans l'expression I.51 est celle de la thermopile lorsque le mesurande est le flux net absorbé d'origine radiative, elle ne tient compte ni de la surface du capteur, ni de son absorptivité.

La sensibilité à l'éclairement énergétique S_E est un coefficient plus représentatif des propriétés des capteurs de rayonnement. Dans ce cas, l'expression correspondante de la détectivité devient :

$$D_E = \frac{S_E}{U_B} \quad \text{en} \left(\frac{\text{m}^2 \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}} \right) \quad (\text{I.52})$$

Toutes les propriétés du capteur y compris sa surface totale et les performances radiatives des absorbants sont bien intégrées dans cette relation.

Conclusion

En résumé, pour optimiser la sensibilité des microcapteurs, plusieurs pistes sont envisageables :

- ◆ Augmenter le nombre de thermocouples N constituant la thermopile.
- ◆ Choisir les matériaux thermoélectriques α_{12} ayant les pouvoirs thermoélectriques les plus élevés.
- ◆ Maximiser le gradient de température $\theta_1 - \theta_2$, pour cela il faut :
 - Utiliser des substrats les plus isolants thermiques possibles et ayant de bonnes propriétés d'absorption
 - Utiliser des thermoéléments de faible conductivité thermique
 - Utiliser un absorbant d'absorptivité élevée et de faible conductivité thermique.
 - Utiliser un réflecteur d'absorptivité très faible.

Certaines de ces conditions d'optimisation vont à l'encontre de l'immunité à la convection des capteurs. Cependant leurs qualités initiales dans ce domaine nous laissent une grande marge de manœuvre qui sera exploitée dans les chapitres suivants.

- [1] **T. Elbel, R. Lenggenheger, and H. Baltes,**
« *Model of thermoelectric radiation sensors made by CMOS and micromachining* »,
Sensors and actuators A, 35 (1992), 101-106

- [2] **F. Völklein and A. Wiegand,**
« *High sensitivity and detectivity radiation thermopiles made by multilayer technology* »,
Sensors and actuators, oct. 3 1989

- [3] **A. B. De Vriendt,**
« *La transmission de la chaleur, volume 2. Introduction au rayonnement thermique* »,
Gaëtan Morin éditeur

- [4] **S. Güths,**
« *Anémomètre à effet peltier et fluxmètre thermique conception et réalisation* »,
Thèse ès Sciences Physiques, Béthune Nov. 1994

- [5] **S. Sakly,**
« *Etude et réalisation de microcapteurs radiatifs infrarouges en technologie couches minces a structure distribuée périodique* »,
Thèse de Doctorat, Juin 1998

- [6] **D. Leclercq,**
« *Contribution à l'étude de l'effet Peltier dans les circuits bimétalliques à électrodes plaquées. Application à la conception de nouveaux capteurs* »,
Thèse d'état, Université de Lille, Octobre 1991

- [7] **C. Kittel,**
« *Introduction to solid states physics* »,
4^{ème} Ed., J. Wiley & Sons Inc., New york, 1971

- [8] **A. F. Ioffe,**
« *Semi conductor thermoelements and thermoelectrics cooling* »,
Infosearch, London, 1957

- [9] **D. D. Pollock,**
« *Thermocouples, Theory and properties* »,
CRC Press, Boca Raton, FL, 1991

- [10] **H. Baltes, D. Moser and F. Völklein,**
« *Thermoelectric Microsensors and Microsystems* »,
Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich, Switzerland

- [11] **D. Moser,**
« *CMOS flow sensors* »,
Thésis, Swiss Federal institute of technology zurich, 1993
- [12] **D. M. Rowe,**
« *CRC Handbook of thermoelectrics* »,
CRC Press, London 1995
- [13] **G. S. Brady, H. R. Clauser,**
« *Materials Handbook* »,
13^{ème} Ed., MC Graw-Hill inc., New York, 1991
- [14] **D. M. Rowe,**
« *Miniature Semiconductor thermoelectric devices* »,
CRC press, London, 1995
- [15] **E. Gaviot,**
« *Conception et optimisation des radiomètres thermiques à absorption différentielle distribuée* »,
Thèse d'Habilitation, université de Lille, Juin 1998
- [16] **L. Camberlein,**
« *Capteurs de température à réseau planaire distribué de thermopiles en couches minces* »,
Thèse de Doctorat, Juin 1997
- [17] **H. Randrianarisao,**
« *Etude et réalisation d'un banc de mesures pour capteurs de rayonnement infrarouge. Application à la caractérisation de microradiomètres* »,
Thèse de Doctorat, Décembre 1998
- [18] **E. H. Putley,**
« *Optical and Infrared detectors* »,
Keye R. J. (Ed.), Springer, Berlin, 1977
- [19] **R. C. Jones,**
J. Opt. Soc. Am, 37, p879-890, 1947
- [20] **S. M. Sze,**
« *Physics of Semiconductor Devices* »,
2nd édition, John Wiley & Sons
- [21] **G. Asch,**
« *Les capteurs en instrumentation industrielle* »,
4^{ème} édition, DUNOD

CHAPITRE II. Caractérisations spectrales des absorbants et des réflecteurs dans l'I.R.

Introduction

Le sujet de la thèse étant principalement axé sur la recherche de matériaux absorbants et réflecteurs dans les bandes spectrales I.R. et U.V., il est nécessaire de disposer de moyens de caractérisation dans ces gammes. De manière générale, par rapport à un éclairage incident E reçu par un échantillon de matériau, une partie $r.E$ est réfléchiée, une partie $a.E$ est absorbée et une autre $t.E$ est transmise, figure II-1.

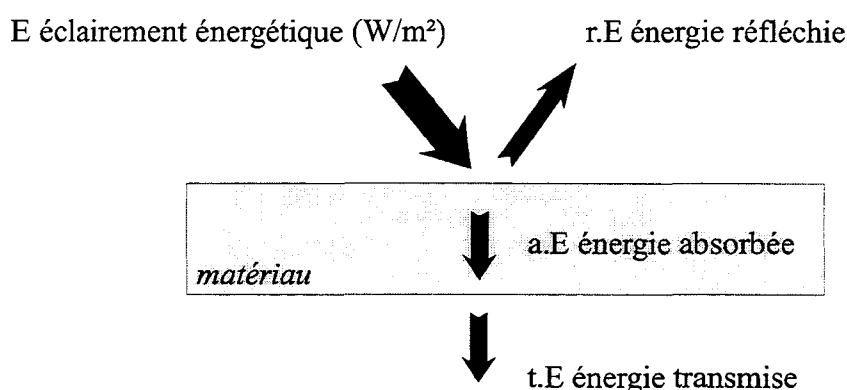


Figure II-1 : Bilan de l'énergie en incidence sur un matériau semi-transparent

Dans le cadre de ce travail, il nous intéresse de déterminer ces différents coefficients pour les matériaux absorbants retenus qui sont le nitrure, la silice et quelques polyimides de marque « ultradel ».

Pour obtenir les propriétés intrinsèques des matériaux transparents, on a cherché à réaliser des couches dégagées de leur support. Des procédés de gravure de membrane ont dû être mis au point pour permettre d'isoler les couches à caractériser qui sont nécessairement déposées sur un substrat soit par PECVD, soit à la tournette. Nous avons utilisé dans ce cas un wafer de GaAs qui a été ensuite gravé. Pour les caractérisations I.R. de ces matériaux transparents, nous disposons d'un FTIR (Fourier Transform InfraRed Spectrometers) dans la gamme 10000 à 370 cm^{-1} , soit pour les longueurs d'onde allant de 1 à 27 μm . Celui-ci permet de mesurer la transmittance $T(\lambda)$ (ou transmittivité) des matériaux à partir de laquelle il est possible de déduire leur absorptivité.

Pour les matériaux non transparents (principalement des métaux), cette méthode d'analyse spectrale par transmission n'est plus exploitable. Un autre procédé de caractérisation mettant en œuvre la mesure du flux absorbé par les couches a donc été élaboré. Pour ce type de mesure, les échantillons sont déposés sur des capteurs sensibles à tout type de transfert thermique, qu'il soit d'origine radiative, conductive ou convective. Ces échantillons sont soumis à des sources de

chaleur, et un bilan énergétique, permet par mesure différentielle de déduire leur absorptivité. Pour obtenir une valeur absolue de ce paramètre, il faut toutefois disposer d'un corps étalon, et une étude correspondante a du être effectuée. Elle est également présentée dans ce chapitre.

Partie I : Caractérisations spectrales des absorbants

Introduction

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation de composés inorganiques, organiques, biologiques... qui utilise les propriétés d'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules. Cette absorption est en relation avec les propriétés de vibration ou de vibration-rotation des molécules, et permet de caractériser les liaisons chimiques dans un composé. Il existe plusieurs techniques d'échantillonnage et d'analyse ^{[1], [2]}. En ce qui concerne l'étude des absorbants, nous avons retenu le mode de caractérisation par transmission, dans lequel le faisceau est émis perpendiculairement à l'échantillon. Lorsque celui-ci est soumis à un éclairage infrarouge d'intensité I_0 , il transmet un rayonnement d'intensité I . Le rapport de ces intensités est appelé transmittance et est donné en pourcentage :

$$T(\lambda) = \frac{I}{I_0} (\%)$$

Dans le cas où le matériau étudié se trouve dans un milieu d'indice de réfraction différent et absorbe très peu, des phénomènes de réflexions multiples internes apparaissent, et la courbe de transmission est le siège d'ondulations. Sinon, il est possible de relier la transmittance à une loi simple permettant d'accéder à cette information en fonction du coefficient d'atténuation $\kappa(\lambda)$ (en m^{-1}), et par suite obtenir l'absorptance spectrale A_λ .

Une recherche bibliographique ^{[3], [4]} a permis de sélectionner des matériaux absorbants, fréquemment utilisés pour la réalisation de radiomètres I.R., et qui sont disponibles au laboratoire : le nitrure de silicium et la silice. Ceux-ci ont fait l'objet d'études dans un travail de thèse antérieur de l'équipe ^[5].

Cependant dans le cadre de cette thèse de nouvelles méthodes de caractérisation, avec notamment la réalisation de membranes, ont donné lieu à une étude plus approfondie et une détermination plus précise de l'absorptivité spectrale $a(\lambda)$ de ces matériaux.

En outre, les premiers capteurs réalisés en technologie feuilles minces sur polyimide kapton (matériau de faible conductivité thermique) au Laboratoire Capteur et Instrumentation avaient donné de bons résultats. C'est ce qui nous a poussé à nous intéresser aux nombreux polyimides liquides, déposables en couches minces et disponibles à l'IEMN.

1 PRESENTATION DE LA METHODE DE MESURE PAR FTIR

Les matériaux que nous caractérisons en spectroscopie Infrarouge à l'aide d'un FTIR sont des Matériaux Semi-Transparents (verre, polyimide, nitrure et silice) susceptibles de transmettre une fraction du rayonnement incident pour toutes ou au moins certaines longueurs d'onde du domaine thermique. Le FTIR est constitué d'une partie « source d'émission » (un filament de tungstène chauffé à 1400K) et d'une partie « détection et analyse » (détection pyroélectrique et analyse par transformée de Fourier). Les caractérisations des matériaux sont toujours réalisées par rapport à une référence correspondant à une mesure en transmission sans échantillon, sous atmosphère azotée.

De plus, pour minimiser l'erreur et s'affranchir des grandeurs parasites affectant les mesures, le logiciel de traitement du spectromètre réalise une moyenne sur un très grand nombre de mesures avec au moins 1000 balayages.

Les caractérisations avec le FTIR, permettent d'obtenir le spectre en transmission dans la bande $10000-370 \text{ cm}^{-1}$ (1-27 μm).

Les matériaux isolants, déposés en couches minces au laboratoire, et auxquels nous nous intéressons sont le nitrure de silicium, la silice et quelques polyimides. Tous ces matériaux présentent des pics d'absorption dans le moyen IR. Les premières caractéristiques, de ces matériaux furent réalisées en les analysant directement sur des substrats d'Arséniure de Gallium (le GaAs laissant passer 50 % de la puissance sur tout le spectre IR). Ces mesures étaient légèrement faussées, à cause des réflexions parasites à l'interface matériau/GaAs et à la référence qui n'était pas rigoureusement correcte (la référence étant faite à travers le GaAs, elle dépendait beaucoup de son degré d'oxydation en surface, pouvant jouer le rôle de couche anti-reflet).

La figure II-2 permet de comprendre le principe de l'expérimentation : une première mesure est effectuée à travers le GaAs dans un environnement azoté, celle ci sert de référence, puis une seconde mesure est effectuée à travers l'échantillon « matériau à caractériser + GaAs », toujours sous atmosphère azotée. Le logiciel de traitement du spectromètre permet d'obtenir directement le rapport de ces deux mesures et donc le spectre en transmission du matériau à caractériser.

Cependant, il était très difficile de pouvoir se fier à cette méthode, qui nécessitait la connaissance du coefficient de réflexion de l'AsGa et du matériau à caractériser.

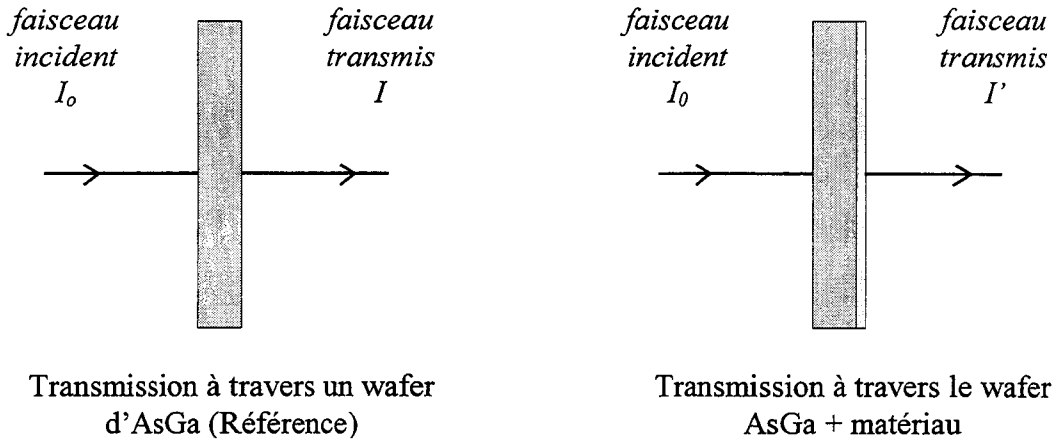


Figure II-2 : Couche à caractériser sur substrat de GaAs

Pour s'affranchir des problèmes de réflexions multiples aux interfaces et être en mesure de caractériser les matériaux qui nous intéressent, dans les conditions de la lame à faces parallèles permettant de réaliser l'étude théorique, il a semblé judicieux de fabriquer des membranes avec les matériaux à caractériser (membranes de polyimide, de silice et de nitrure).

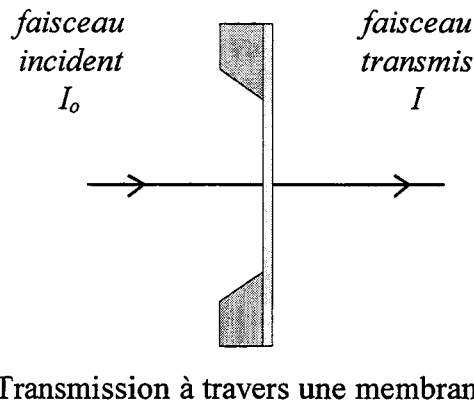


Figure II-3 : Couche dégagée du substrat par gravure de la membrane

Les membranes réalisées permettent alors d'obtenir directement le spectre en transmission du matériau à caractériser, comme le montre la figure II-3. Une mesure réalisée à vide, sous azote et servant de référence, permet de connaître la première puissance émise I_0 par la source dans la bande d'étude. Une deuxième mesure à travers la membrane considérée comme une lame à faces parallèles donne accès à la courbe de transmittance. Le procédé de réalisation des membranes, très délicat, sera décrit par la suite.

2 ETUDE DES COEFFICIENTS

2.1 Nature des rayonnements thermiques

De manière générale, deux théories, apparemment inconciliables, ont permis d'expliquer la plupart des phénomènes liés au rayonnement : la théorie ondulatoire électromagnétique de Maxwell, complétée par Lorentz, et la théorie corpusculaire de Planck, reprise par Einstein.

En pratique, il s'avère que la plupart des phénomènes abordés dans l'étude de rayonnements thermiques peuvent s'expliquer par la théorie ondulatoire électromagnétique (l'énergie est transportée par des ondes électromagnétiques).

Si on considère la propagation d'ondes électromagnétiques, planes, progressives, polarisées rectilignement et sinusoïdales. Il est possible de définir un flux de densité d'énergie avec le vecteur de Poynting, déterminé à partir des équations de Maxwell-Lorentz, et donc de quantifier les rayonnements énergétiques (les deux champs étant proportionnels, le vecteur de Poynting est proportionnel au carré du champ électrique). Dans le cas de l'étude dans l'I.R., la fréquence des ondes lumineuses est très grande (de l'ordre de 10^{14} Hz), ce qui entraîne une sensibilité à la valeur moyenne de la densité de puissance des récepteurs lumineux ^[6]. C'est pourquoi, par la suite, nous travaillerons avec des valeurs moyennes d'absorptivité.

2.2 Détermination des coefficients

2.2.1 Equations générales

La réalisation de membrane permet donc d'isoler les couches à caractériser. Sur la figure II-4 est représentée l'évolution, dans le cas général, d'une onde en incidence normale sur une lame à faces parallèles d'épaisseur d , représentative de la membrane. A chaque interface une partie de celle-ci est réfléchi (avec un coefficient de réflexion en amplitude négatif, dénotant un déphasage de π , si le milieu suivant à un indice de réfraction plus élevé), tandis que l'autre partie est transmise ^[7].

Entre deux ondes successives, transmises ou réfléchies, apparaît un déphasage proportionnel à leur différence de marche ($\delta = n d$). De plus, à chaque traversée de la lame, l'onde est atténuée, avec un coefficient d'extinction (ou atténuation) « κ » qui dépend de la longueur d'onde.

Le calcul des expressions de l'onde totale transmise S_T à travers la lame à faces parallèles et de l'onde totale réfléchi sur la lame S_R se fait en sommant toutes les ondes transmises et les ondes réfléchies.

Par suite, il est possible de déterminer les expressions des coefficients de réflexions, de transmissions et donc d'absorption en puissance de la lame à faces parallèles.

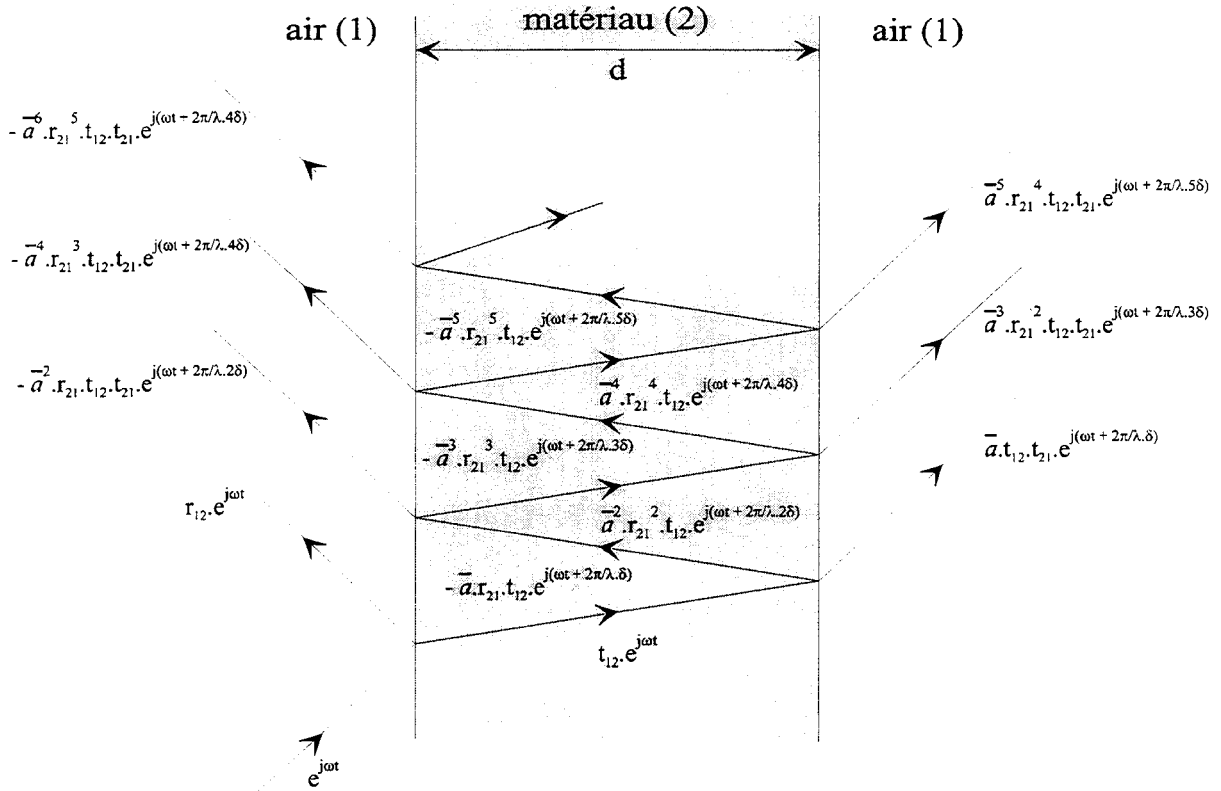


Figure II-4 : Réflexions multiples dans une lame à faces parallèles

La sommation de toutes les ondes, figure II-4, permet de trouver les expressions des ondes totale transmise et réfléchie, soit :

- L'onde totale transmise :

$$S_T = t_{12} \cdot t_{21} \cdot e^{j\omega t} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} (r_{21})^{2p} \cdot (\bar{a} \cdot e^{j(\frac{2\pi}{\lambda} \delta)})^{2p+1}$$

$$= \tau^2 \cdot e^{j\omega t} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} (r^2)^p \cdot (\bar{a} \cdot e^{j(\frac{2\pi}{\lambda} \delta)})^{2p+1}$$

- L'onde totale réfléchie :

$$S_R = e^{j\omega t} \cdot [r_{12} - t_{12} \cdot t_{21} \cdot \sum_{p=1}^{\infty} (r_{21})^{2p-1} \cdot (\bar{a} \cdot e^{j(\frac{2\pi}{\lambda} \delta)})^{2p}]$$

$$= e^{j\omega t} \cdot [r - \tau^2 \cdot \sum_{p=1}^{\infty} (r)^{2p-1} \cdot (\bar{a} \cdot e^{j(\frac{2\pi}{\lambda} \delta)})^{2p}]$$

où « $\bar{a} = e^{-\kappa \cdot d}$ » caractérise l'atténuation de l'onde dans la lame, d'épaisseur d, avec κ le coefficient d'atténuation (ou extinction), r_{ij} et t_{ij} les coefficients de

réflexion et de transmission du milieu i vers le milieu j (avec $r = |r_{ij}| = |r_{ji}|$ et $\tau^2 = t_{ij} \cdot t_{ji}$, annexe 1).

Les expressions précédentes étant les sommes de termes de suites géométriques, il est possible de simplifier leurs écritures mathématiques. En considérant une infinité de réflexions aux interfaces de la lame, l'expression de l'onde totale transmise s'écrit alors :

$$S_T = \left[\frac{\bar{a} \cdot \tau^2 \cdot e^{j\left(\frac{2\pi}{\lambda}\delta\right)}}{1 - \bar{a}^2 \cdot r^2 \cdot e^{j\left(\frac{2\pi}{\lambda}2\delta\right)}} \right] \cdot e^{j\omega t}$$

Et, celle de l'onde totale réfléchie :

$$S_R = \left[r - \frac{\bar{a}^2 \cdot r \cdot \tau^2 \cdot e^{j\left(\frac{2\pi}{\lambda}2\delta\right)}}{1 - \bar{a}^2 \cdot r^2 \cdot e^{j\left(\frac{2\pi}{\lambda}2\delta\right)}} \right] \cdot e^{j\omega t}$$

Le carré des modules, de ces deux expressions complexes permet de déterminer les coefficients de transmission et de réflexion en puissance (ou respectivement transmittance et réflectance), de la lame à faces parallèles, qui sont donnés par :

$$T(\lambda) = \frac{\bar{a}^2 \tau^4}{1 + \bar{a}^4 \cdot r^4 - 2 \cdot \bar{a}^2 \cdot r^2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} 2\delta\right)} \quad (\text{II.1})$$

$$R(\lambda) = \frac{r^2 \left[\left(1 + \bar{a}^4\right) - 2 \cdot \bar{a}^2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} 2\delta\right) \right]}{1 + \bar{a}^4 \cdot r^4 - 2 \cdot \bar{a}^2 \cdot r^2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} 2\delta\right)} \quad (\text{II.2})$$

L'équation de conservation de l'énergie ($R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1$) permet de déduire le coefficient d'absorption en puissance A (ou absorptance), soit :

$$A(\lambda) = \frac{\tau^2 \left[\left(1 - \bar{a}^4 \cdot r^2\right) - \bar{a}^2 \cdot \tau^2 \right]}{1 + \bar{a}^4 \cdot r^4 - 2 \cdot \bar{a}^2 \cdot r^2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} 2\delta\right)} \quad (\text{II.3})$$

2.2.2 Cas d'une faible absorption

Les matériaux étudiés sont parfaitement transparents dans certaines plages de longueurs d'onde. Dans ce cas de figure, les ondes incidentes traversant le matériau ne subissent aucune atténuation et leur coefficient d'extinction κ dans ce milieu est très faible. Par conséquent, le coefficient « \bar{a} » est proche de l'unité (le coefficient d'absorption en puissance est donc nul $A(\lambda) = 0$, et le bilan énergétique s'écrit $R(\lambda)+T(\lambda)=1$). L'équation II.1 permet alors d'exprimer le coefficient de transmission en puissance $T(\lambda)$ (ou transmittance), uniquement en fonction du coefficient de réflexion en amplitude r , en utilisant la relation $r^2 + \tau^2 = 1$ (équation A1.4 en annexe1), soit :

$$T(\lambda) = \frac{1}{1 + \frac{4r^2}{(1-r^2)^2} \cdot \sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} nd\right)} \quad (\text{II.4})$$

Cette expression de la transmittance est une fonction périodique du nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$. Elle est représentée sur la figure II-5.

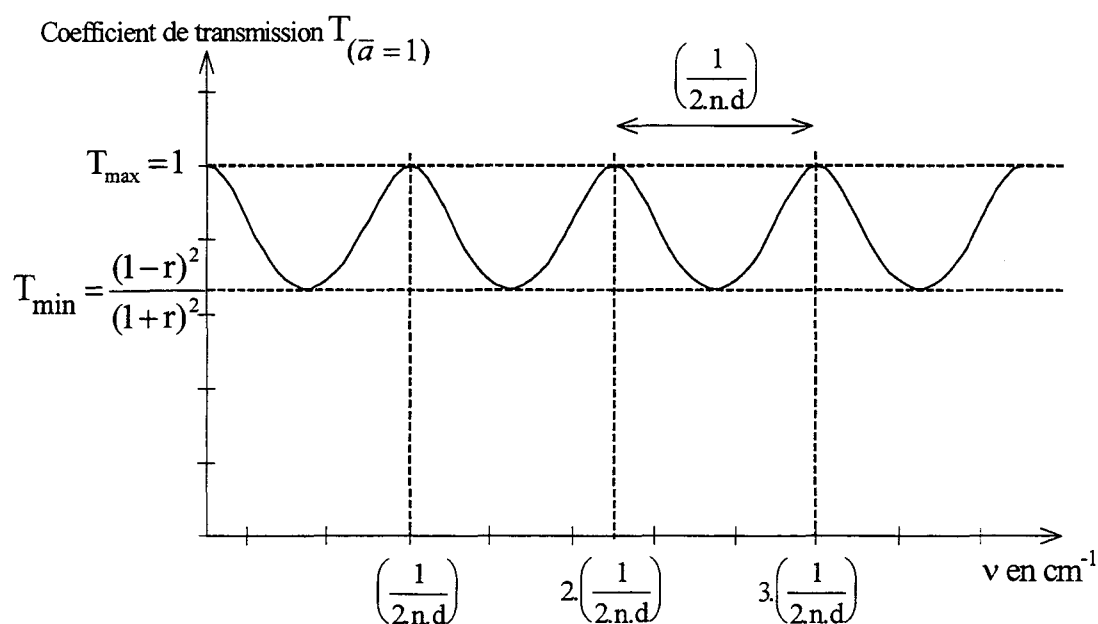


Figure II-5 : Coefficient de transmission en fonction du nombre d'onde dans le cas d'un milieu non absorbant ($\bar{a} = 1$)

Cette figure II-5 a un double intérêt, elle permet d'une part de déterminer à partir de la période des ondulations la valeur exacte de l'épaisseur de la lame à faces parallèles (la période est inversement proportionnelle à l'épaisseur d), donc de la membrane, et d'autre part avec la valeur minimale de la transmittance, la valeur exacte du coefficient de réflexion en amplitude r . Ces deux valeurs sont importantes, elles vont permettre par la suite d'évaluer les absorptivités spectrales des matériaux étudiés.

2.2.3 Cas d'une forte absorption

Les matériaux semi-transparents étudiés absorbent sélectivement les ondes en fonction de leurs longueurs. Dans notre cas, ce sont des matériaux polymères ou diélectriques qui présentent de faibles coefficients de réflexions en amplitude $r^2 \ll 1$ (déterminés à partir des indices de réfractions à l'aide de l'équation A1.3). Lorsque l'absorption devient relativement importante, le coefficient d'atténuation κ est très élevé (soit $\bar{a}^2 = e^{-2\kappa.d} \ll 1$), il est alors possible de négliger les termes d'ordres élevés dans les équations II.1 et II.3.

Le coefficient de transmission en puissance $T(\lambda)$ peut être simplifié, et s'exprime par :

$$T(\lambda) = (1 - r^2)^2 \cdot e^{2\kappa(\lambda).d} \quad (\text{II.5})$$

Et, de la même façon le coefficient d'absorption en puissance $A(\lambda)$, s'écrit :

$$A(\lambda) = (1 - r^2) \cdot (1 - (1 - r^2) \cdot e^{2\kappa(\lambda).d}) \quad (\text{II.6})$$

L'équation II.5, permet en connaissant la transmittance spectrale $T(\lambda)$ (obtenue à l'aide du FTIR), de déduire le coefficient d'extinction $\kappa(\lambda)$, et donc l'absorptivité spectrale $A(\lambda)$.

2.3 Préparation et réalisation technologique des échantillons

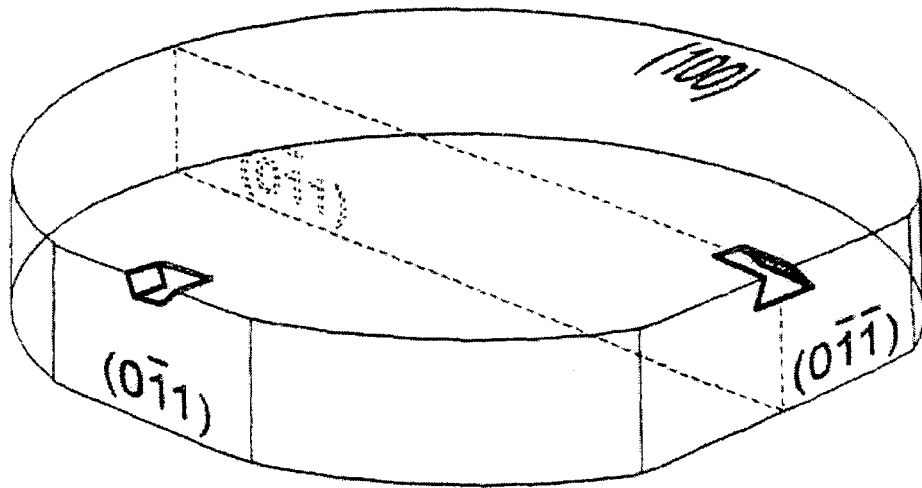
La réalisation de membranes, en silice et en nitrure, nécessite d'avoir des épaisseurs n'excédant pas les $2\mu\text{m}$. Le dépôt de ces matériaux est réalisé par P.E.C.V.D., méthode longue et coûteuse. Ceux ci sont très contraints et il est difficile de réussir des membranes si certaines précautions ne sont pas prises. Il faut signaler, que le dépôt de ces couches est réalisé en deux ou trois fois afin de les relaxer et de diminuer les sites d'hydrogène.

Pour le polyimide, matériau polymère, le dépôt ne nécessite pas de moyens importants. Il se dépose très facilement à la tournette et est très peu contraint. La réalisation de membranes en polyimide est moins difficile à mettre en œuvre et ce quelles que soient les épaisseurs qui peuvent varier de $0.5\mu\text{m}$ à $25\mu\text{m}$ par couche de polyimide déposée (l'épaisseur dépend de la nature du polyimide utilisé et des conditions de dépôt).

Nous disposons de quatre polyimides différents à l'IEMN :

- ULTRADEL 3112
- ULTRADEL 4208
- ULTRADEL 4212
- ULTRADEL 7505 (photosensible)

Dans la suite, nous verrons que les trois premiers ont exactement la même composition chimique, ils présentent des courbes en transmission identiques (pour



Représentation des plans cristallographiques de clivage pour un substrat d'Arséniure de Gallium (aux normes Euro Japonaises)

une même épaisseur) et donc le même coefficient d'atténuation spectral. La seule différence provient de leurs solvants qui permettent de déposer des épaisseurs plus ou moins importantes selon le polyimide. Cette différence de solvant n'influe pas sur la nature finale des polyimides, puisqu'ils disparaissent par évaporation pendant les recuits lors de la polymérisation des matériaux. Le 7505 est un polyimide photosensible pouvant être déposé en épaisseurs plus importantes que les trois premiers. Il est différent des autres et ne présente que quelques pics d'absorption en commun (il faut remarquer que les trois premiers ont le même indice de réfraction $n=1.62$ alors que $n=1.59$ pour le polyimide 7505).

Pour la réalisation des membranes, les matériaux sont déposés sur un wafer de GaAs. La technique de gravure profonde du GaAs, la plus fréquente, est la gravure chimique. Les solutions utilisées sont principalement acides : un produit permet d'oxyder la surface du GaAs et un autre vient dissoudre l'oxyde en enlevant les atomes de gallium et d'arséniure. Une solution d'attaque classique est constituée d'acide sulfurique (H_2SO_4), de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui est un agent oxydant et d'eau désionisée.

Le mélange $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ dans les proportions 1:8:1 donne une vitesse d'attaque de $15 \mu\text{m}/\text{mn}$ à la température ambiante^{[18],[19]}. De nombreux essais ont été effectués et ont permis de réaliser les membranes.

Un masque physique est réalisé sur la face arrière du wafer avec une résine photosensible (Shipley S1400-37).

Les substrats de GaAs utilisés, sont orientés selon le plan (100), les bords du motif sont placés pour être parallèles au grand méplat c'est à dire aux plans orthogonaux $(0\bar{1}\bar{1})$ et $(01\bar{1})$. Le temps nécessaire pour la gravure est de 30 minutes. L'échantillon est placé verticalement dans le bûcher, après avoir mélangé la solution. Le mélange n'est ni chauffé, ni agité pendant la gravure. La figure II-6 montre une réalisation de membranes en nitrure.

Dans tous les cas, la surface de la membrane est supérieure à celle du faisceau lumineux issu de la source (FTIR) qui est inférieur à 3 mm de diamètre.

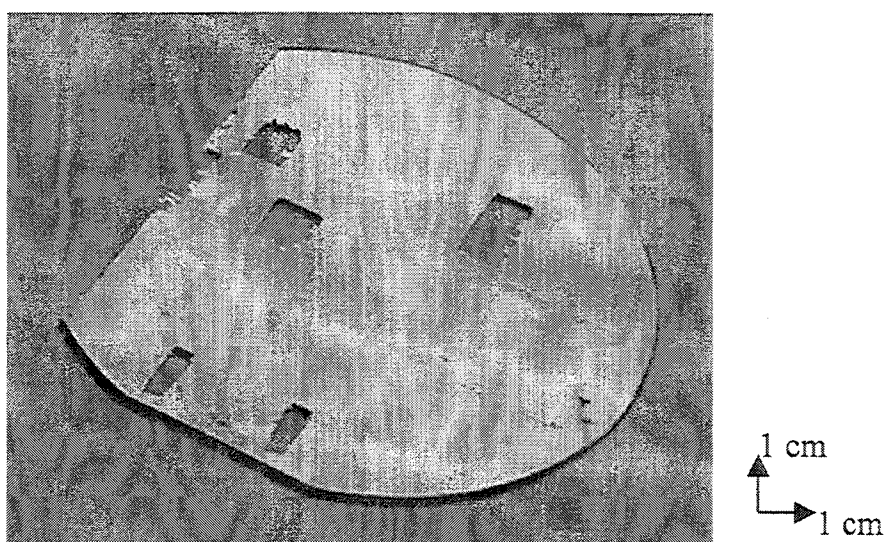


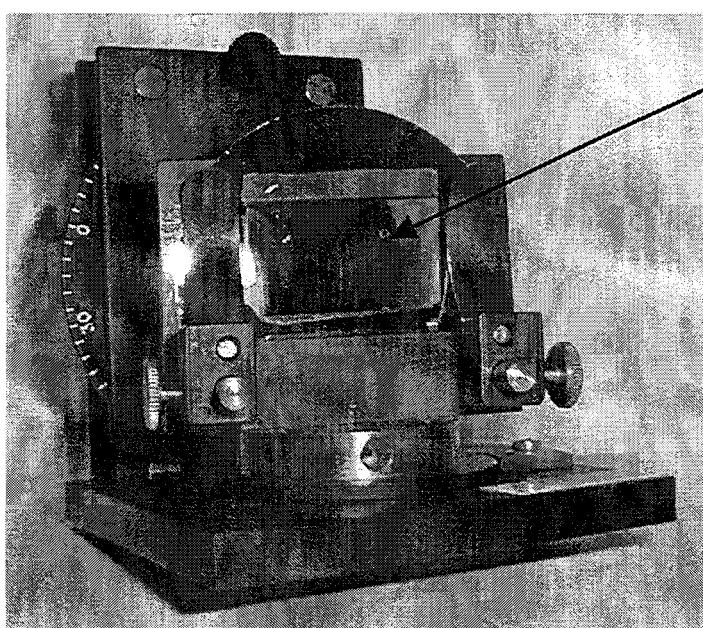
Figure II-6 : Photo de membranes de nitrure (épaisseur de $1\mu\text{m}$) réalisée sur un wafer d'AsGa

3 RESULTATS DES CARACTERISATIONS SPECTRALES SUR MEMBRANES

3.1 Etude dans la bande $10000-2000\text{ cm}^{-1}$ (cas des faibles absorptions) :

Détermination des coefficients de réflexion en amplitude r

Les caractérisations des matériaux étudiés, à l'aide du FTIR, ont permis d'obtenir directement les spectres en transmission ou transmittances spectrales à l'aide de membranes montées sur support, comme le montre la figure II-7. Celui ci assure l'incidence normale du faisceau pour la mesure.



Membrane de polyimide

Figure II-7 : Photographie du support de caractérisation FTIR insérant une membrane de polyimide réalisée sur substrat d'AsGa

Pour tous les matériaux étudiés, nous remarquons que les pics d'absorption se situent dans la plage $2000-370\text{ cm}^{-1}$ ($5-27\mu\text{m}$).

Les figures II-8 à II-10 représentent quelques spectres en transmission, sur toute la plage de longueur d'onde, pour les différents matériaux étudiés. Toutes ces caractéristiques montrent que dans la bande $10000-2000\text{ cm}^{-1}$, les spectres en transmission sont le siège d'ondulations caractérisant les phénomènes de réflexions multiples. Dans cette bande de longueurs d'onde, l'absorption par ces matériaux est quasi nulle et il est possible de remonter, avec les valeurs minimales de transmittances, aux valeurs des coefficients de réflexion en amplitude pour chaque matériau, équation II.4.

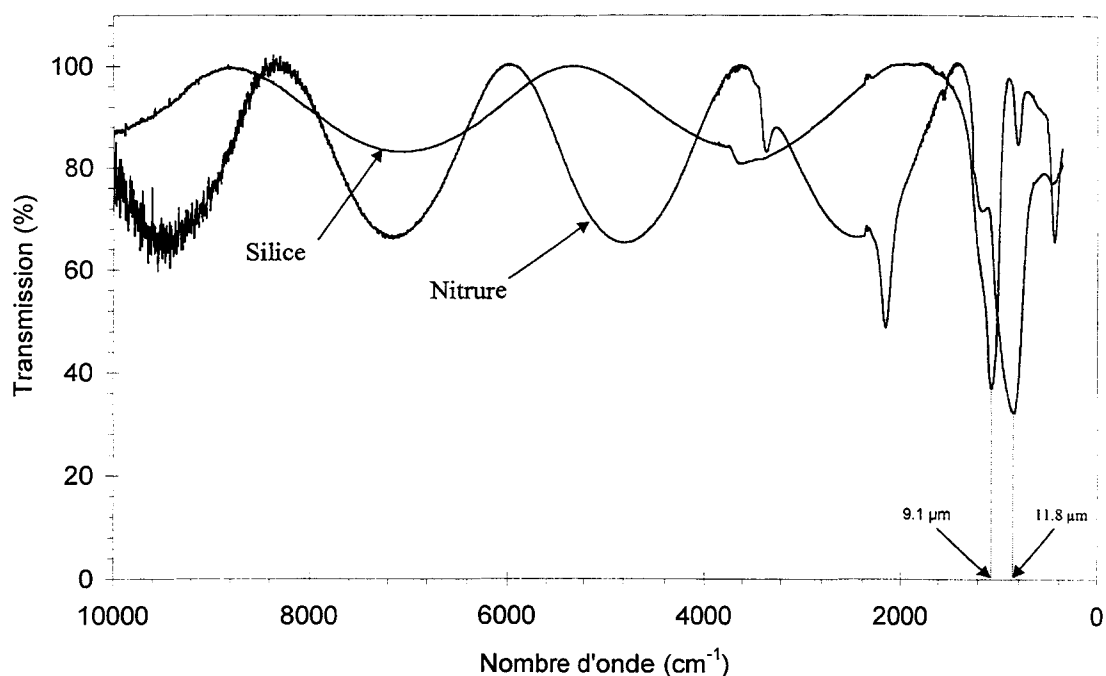


Figure II-8.a : Spectre en transmission sur la plage $10000-370\text{ cm}^{-1}$ du nitrure de silicium et de la silice (épaisseur $1\mu\text{m}$)

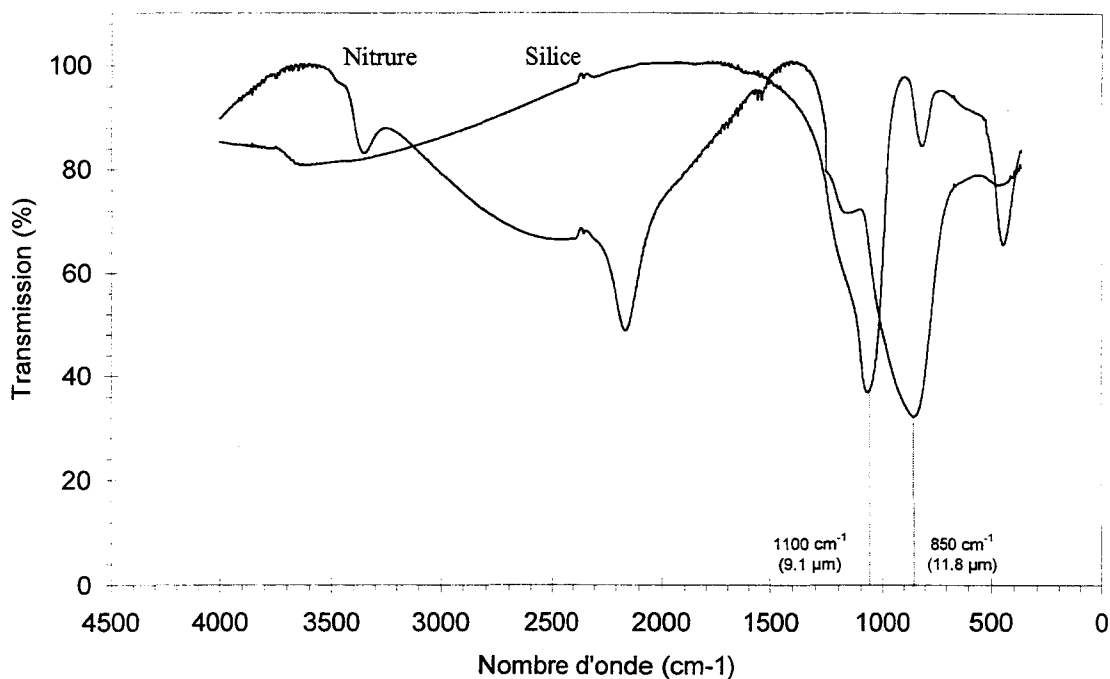
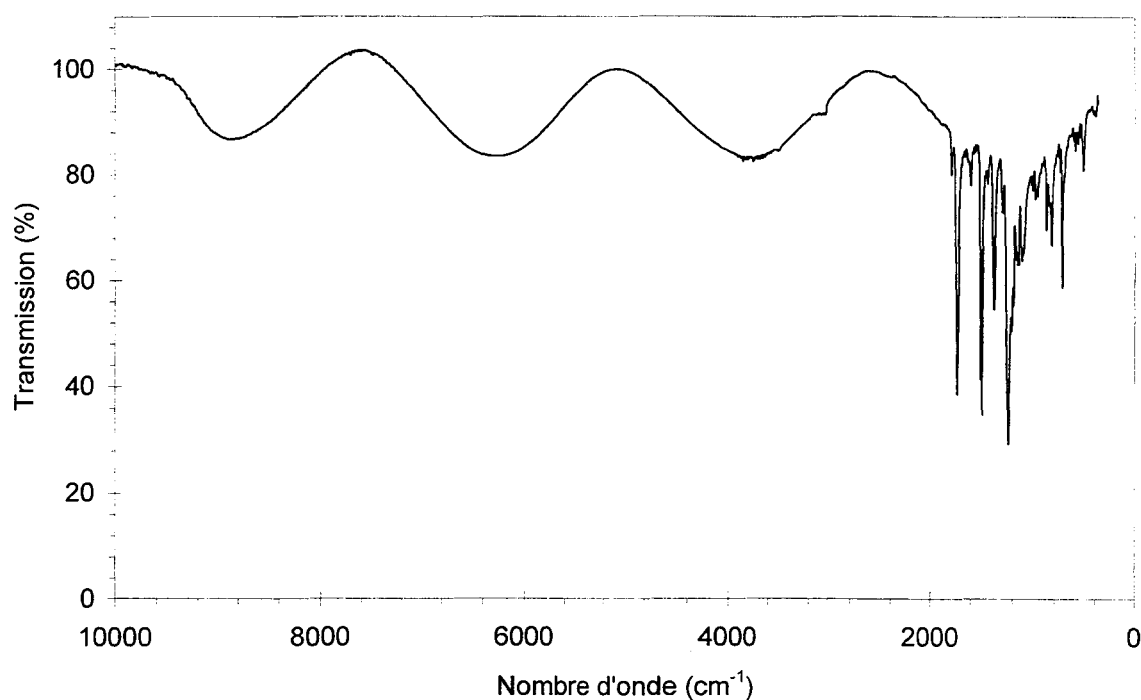


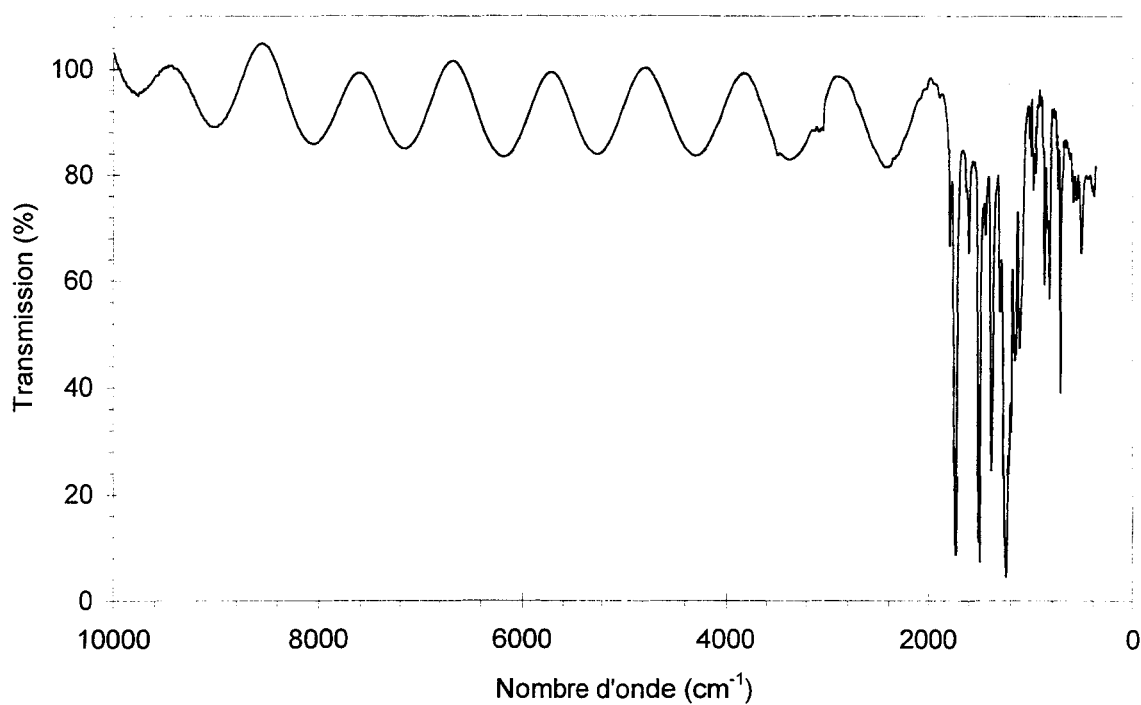
Figure II-8.b : Spectre en transmission sur la plage $2000-370\text{ cm}^{-1}$ du nitrure de silicium et de la silice (épaisseur $1\mu\text{m}$)

Le nitrure et la silice, figure II-8 (a et b), présentent chacun un pic d'absorption centrés respectivement sur 850 cm^{-1} ($11.8\mu\text{m}$), et 1100 cm^{-1} ($9.1\mu\text{m}$).

Pour ce qui est des polyimides, ceux ci présentent plus de pics d'absorption dans la bande $2000-370\text{ cm}^{-1}$, les figures II-9 à II-12 montrent les évolutions des transmittances des différents polyimides étudiés. Les polyimides 3112, 4208 et 4212 présentent les mêmes pics d'absorption alors que le 7505 n'a que quelques pics en commun avec les trois précédents.



*Figure II-9 : Spectre en transmission du polyimide 3112
(épaisseur 1.22 μm)*



*Figure II-10 : Spectre en transmission du polyimide 4208
(épaisseur 3.27 μm)*

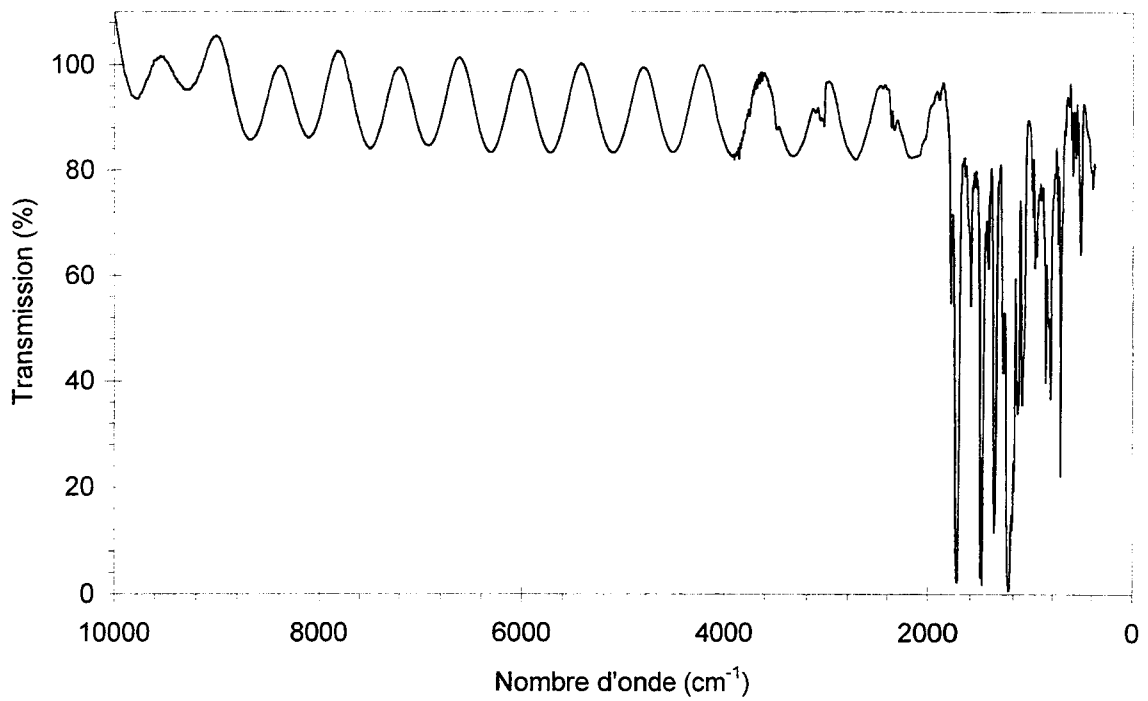


Figure II-11 : Spectre en transmission du polyimide 4212 (épaisseur 5.17 μm)

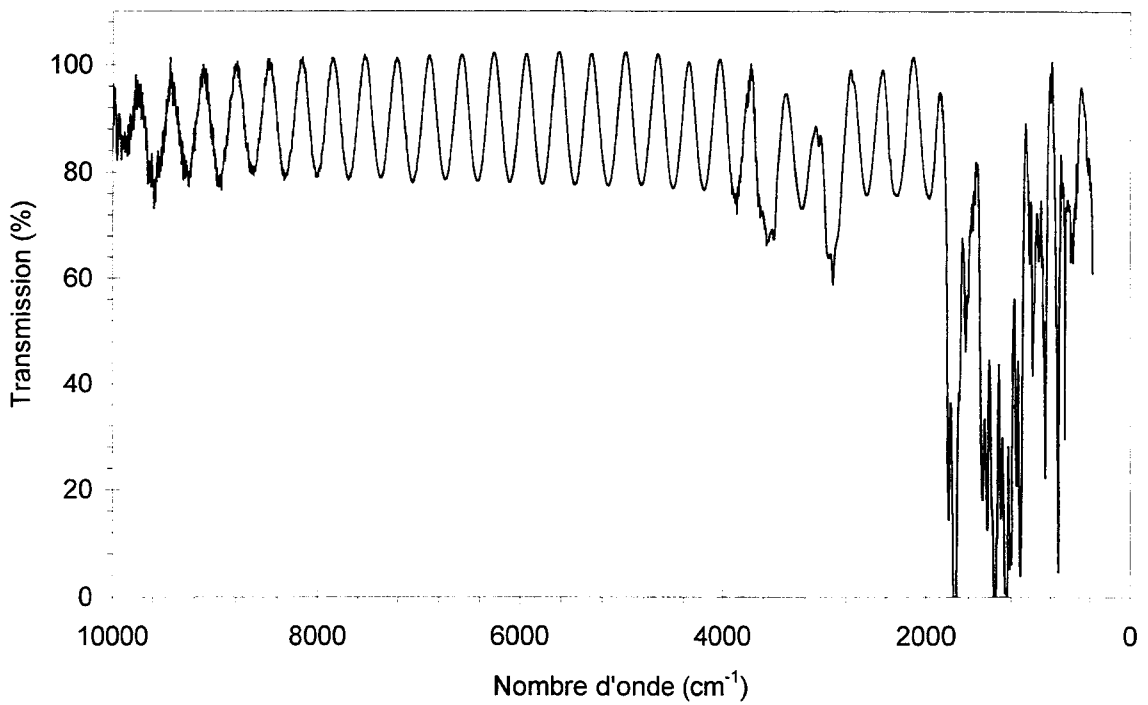


Figure II-12 : Spectre en transmission du polyimide 7505 (épaisseur 9.9 μm)

Sur le tableau II-1, sont indiquées les transmittances minimales mesurées à partir des différents spectres en transmission. Ces valeurs permettent de déduire, à l'aide de l'équation II-4 (figure II-5), les coefficients de réflexions en amplitude de tous les matériaux étudiés. A partir de ceux ci, il est possible de calculer la valeur expérimentale de l'indice de réfraction (annexe1, équation A1.3) qui peut être comparé avec la valeur théorique. Cette comparaison permet de valider les expérimentations (les valeurs théoriques des indices sont données par le constructeur et sont contrôlées par ellipsométrie).

Matériau étudié	Transmittance Minimale mesurée	Coefficient de réflexion mesuré	Indice de réfraction mesuré	Indice de réfraction théorique
Nitru de Silicium	0.656	0.324	1.96	1.98
Silice	0.83	0.215	1.55	1.51
Polyimide 3112	0.823	0.220	1.57	1.62
Polyimide 4208	0.825	0.219	1.56	1.62
Polyimide 4212	0.827	0.218	1.56	1.62
Polyimide 7505	0.795	0.239	1.62	1.59

Tableau II-1 : Valeur mesurée des coefficients de réflexion en amplitude

La détermination précise des coefficients de réflexion en amplitude donnés dans le tableau II-1, est très importante pour évaluer les absorptivités des matériaux. Les mesures des indices de réfraction avec un écart inférieur à 4% par rapport aux valeurs théoriques permettent de fiabiliser les résultats. Cependant, il faut remarquer que les valeurs théoriques ne concernent que la partie réelle de ces indices de réfraction (en réalité $\tilde{n} = n - j.k$), ce qui peut expliquer le faible écart avec l'expérience (le coefficient k pouvant être négligé).

3.2 Etude dans la bande 2000-370 cm⁻¹ (cas des fortes absorptions) :

Détermination des coefficients d'atténuation $\kappa(\lambda)$

3.2.1 Caractéristiques spectrales des différents matériaux

C'est dans la bande spectrale 2000-370 cm⁻¹, que nous pouvons observer la plupart des pics d'absorption. Chaque matériau est caractérisé, en transmission I.R., avec au moins trois épaisseurs différentes, permettant ainsi de vérifier les résultats et de valider les mesures.

Les figures II-13 et II-14 montrent l'évolution des pics d'absorptions de quelques matériaux étudiés en fonction de leur épaisseur dont le coefficient d'extinction spectral $\kappa(\lambda)$ peut être déduit.

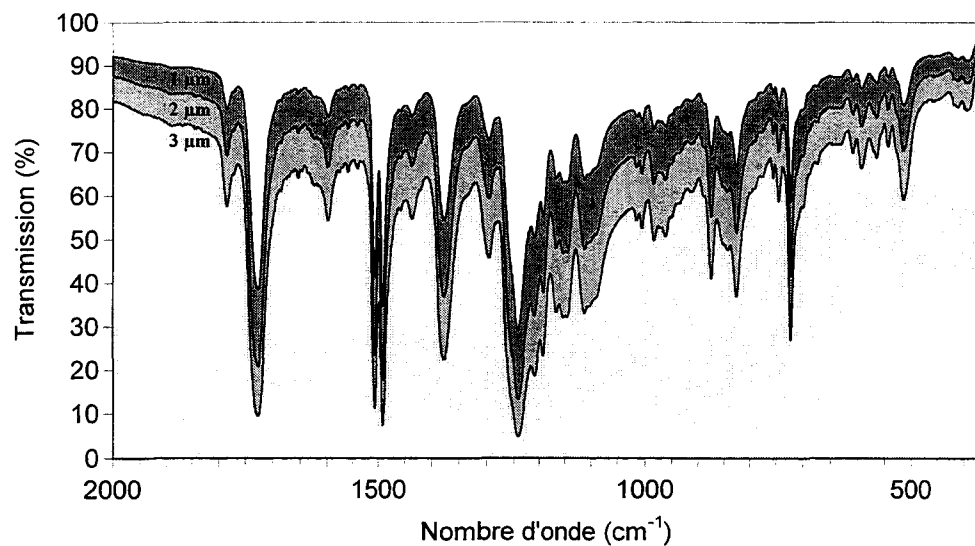


Figure II-13 : Spectres en transmission du polyimide 3112 pour différentes épaisseurs (1, 2, et 3 μm)

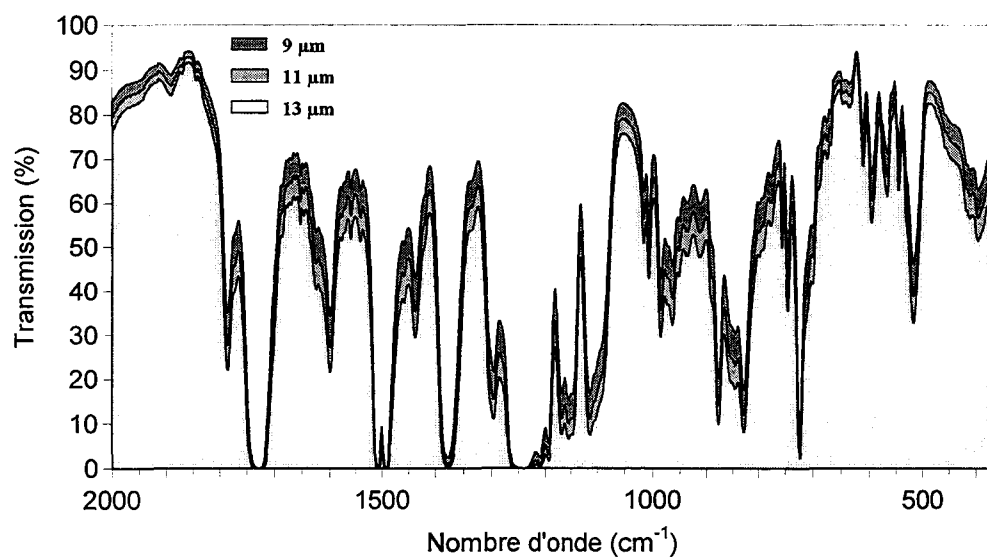


Figure II-14 : Spectres en transmission du polyimide 4212 pour différentes épaisseurs (9, 11, et 13 μm)

Les figures II-15 et II-16 permettent de comparer les différents polyimides. Il apparaît clairement que les polyimides 3112, 4208, 4212 ont exactement les mêmes propriétés absorbantes et que le 7505 absorbe différemment.

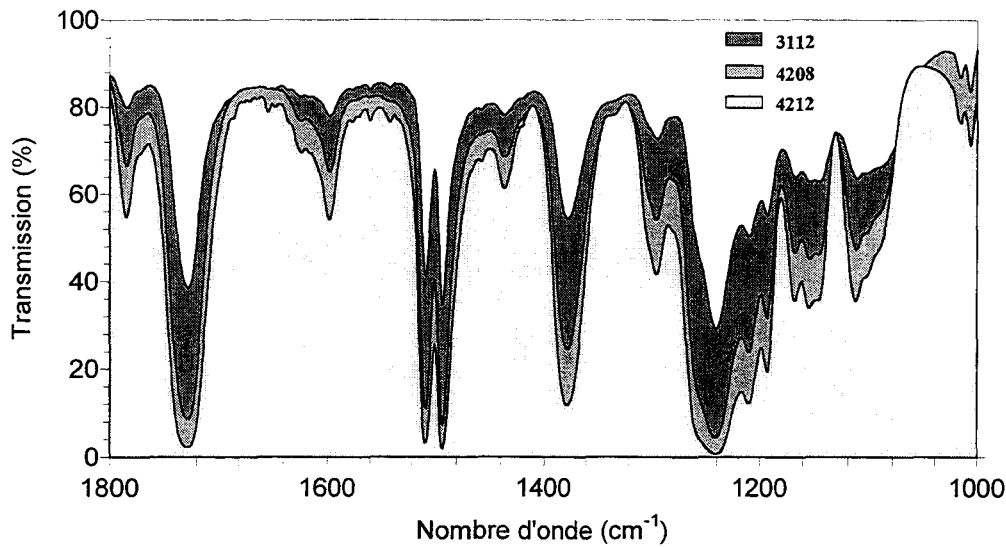


Figure II-15 : Spectres en transmission des polyimides 3112, 4208 et 4212 épaisseurs respectives 1.22 μm , 3.28 μm et 5.17 μm

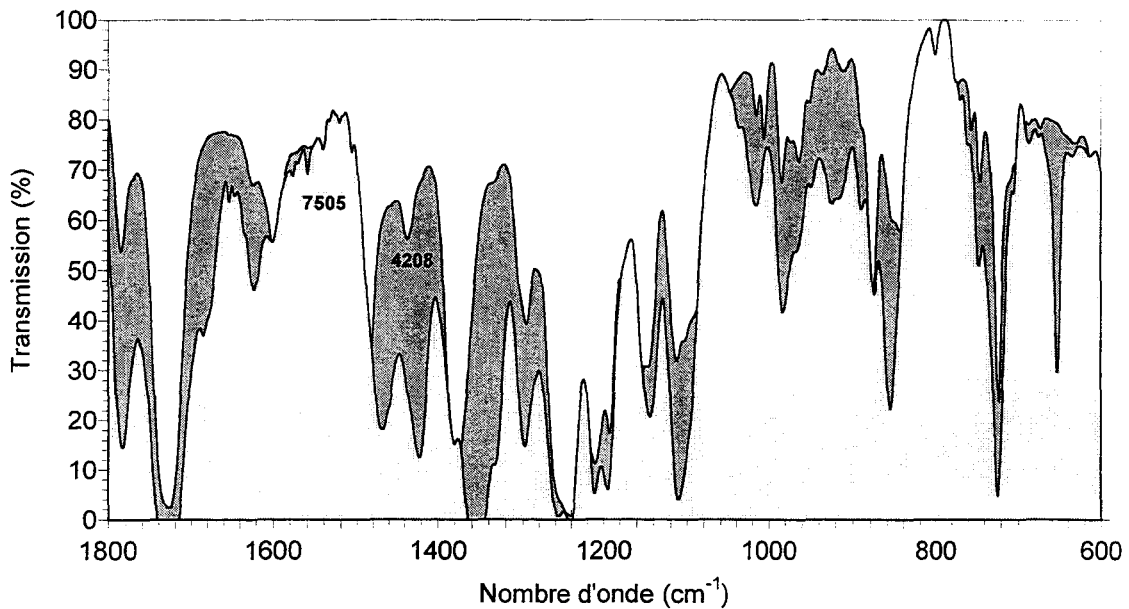


Figure II-16 : Spectres en transmission des polyimides 4208 et 7505 épaisseurs respectives 5 μm et 10 μm

3.2.2 Détermination des coefficients d'atténuation $\kappa(\lambda)$

Résolu par une méthode itérative utilisant les caractéristiques de chacune des épaisseurs, le coefficient d'atténuation $\kappa(\lambda)$ est évalué avec une erreur inférieure à 5% ramenée sur la valeur de la transmittance $T(\lambda)$. L'évolution de $\kappa(\lambda)$ est déterminée à partir des courbes en transmission, de la valeur du coefficient de réflexion en amplitude (tableau II-1) et de l'équation II.5.

Les figures II-17, II-18, et II-19 illustrent les variations de $\kappa(\lambda)$ dans le cas de la silice, du nitrure et des polyimides.

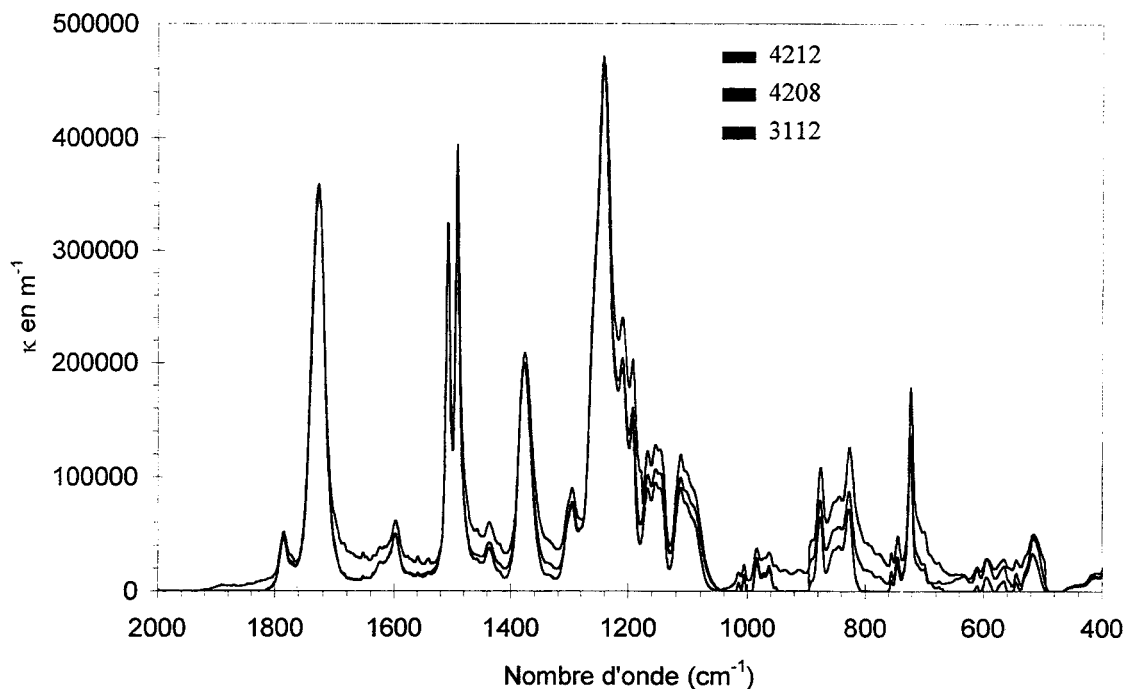


Figure II-17 : Evolution des coefficients d'atténuation $\kappa(\lambda)$ dans le cas des polyimides 3112, 4208 et 4212

Les polyimides 3112, 4208, et 4212 présentent quasiment le même coefficient d'atténuation. Ce coefficient passe par de nombreux extrema, relativement élevés, comme le montrent les caractéristiques de la figure II-17.

L'évolution du coefficient pour le polyimide 7505, est représenté sur la figure II-18, celui ci présente de nombreux pics d'amplitude moins élevés, caractérisant une moins bonne absorption.

La silice et le nitrure n'ont, quant à eux, que des coefficients qui s'étalent sur une bande de longueurs d'onde plus étroite, figure II-19.

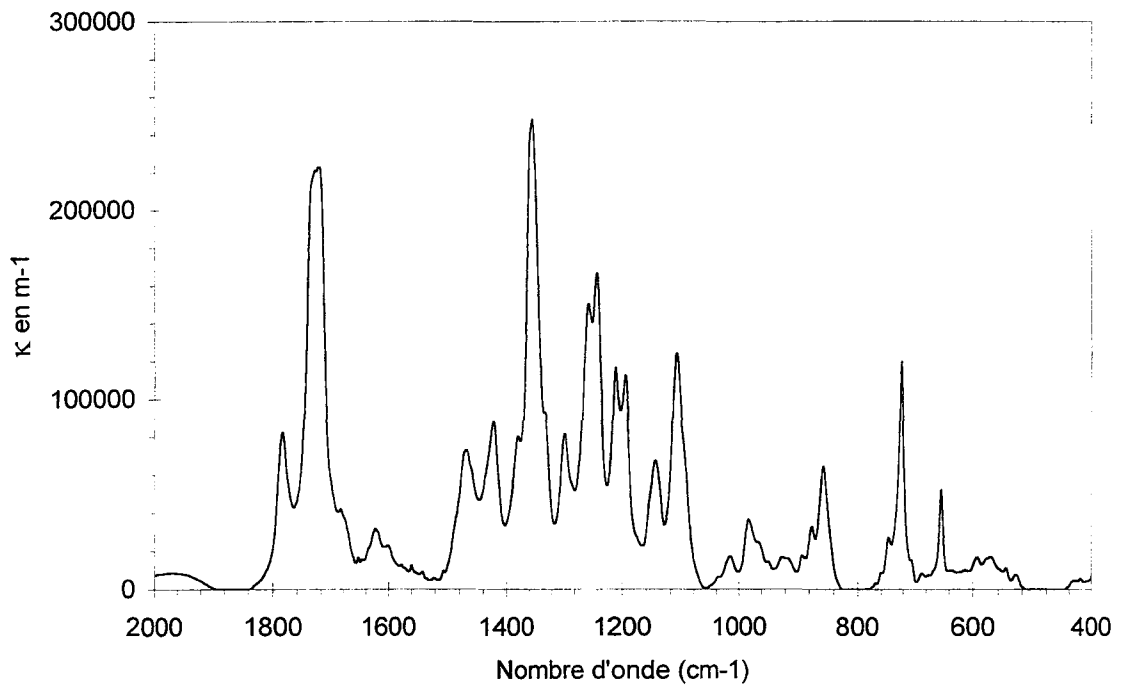


Figure II-18 : Evolution du coefficient d'atténuation $\kappa(\lambda)$ dans le cas du polyimide 7505

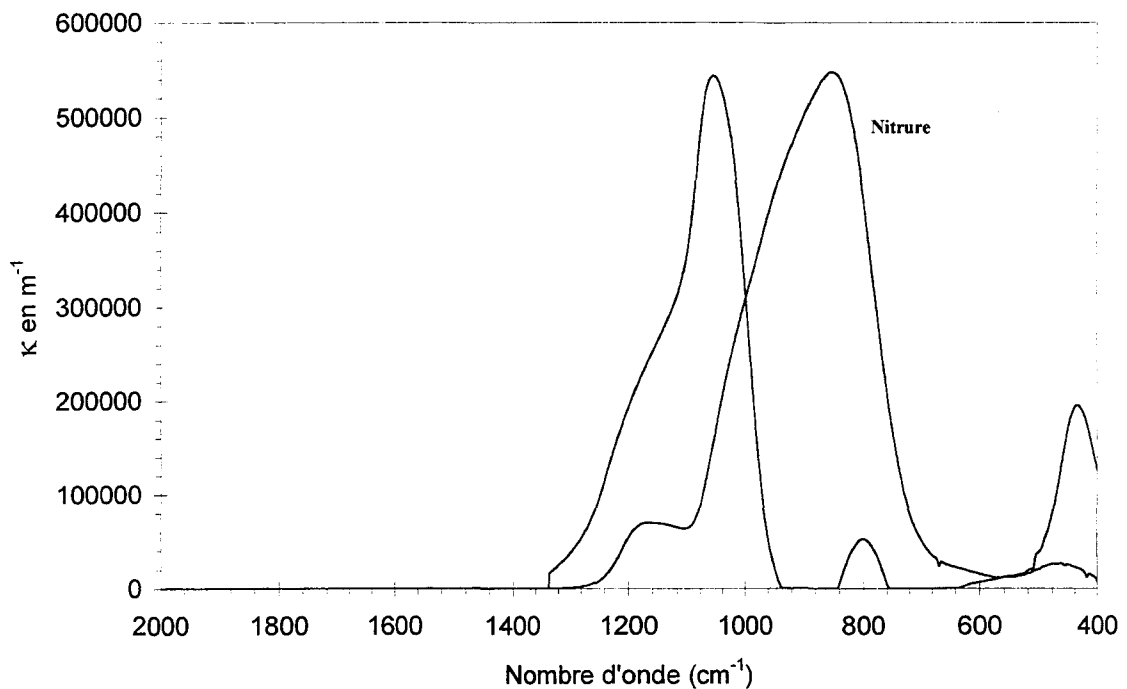


Figure II-19 : Evolution des coefficients d'atténuation $\kappa(\lambda)$ dans le cas du nitrure et de la silice

3.3 Détermination de l'absorption (ou absorptivité) spectrale

Ayant calculé le coefficient d'extinction spectral $\kappa(\lambda)$ pour tous les matériaux étudiés, il est possible de déterminer en utilisant les coefficients de réflexion en amplitude donnés dans le tableau II-1 et l'équation II.6 les valeurs de leurs coefficients d'absorption pour différentes épaisseurs.

La figure II-20 illustre un exemple d'absorptivité spectrale pour différents types de polyimides.

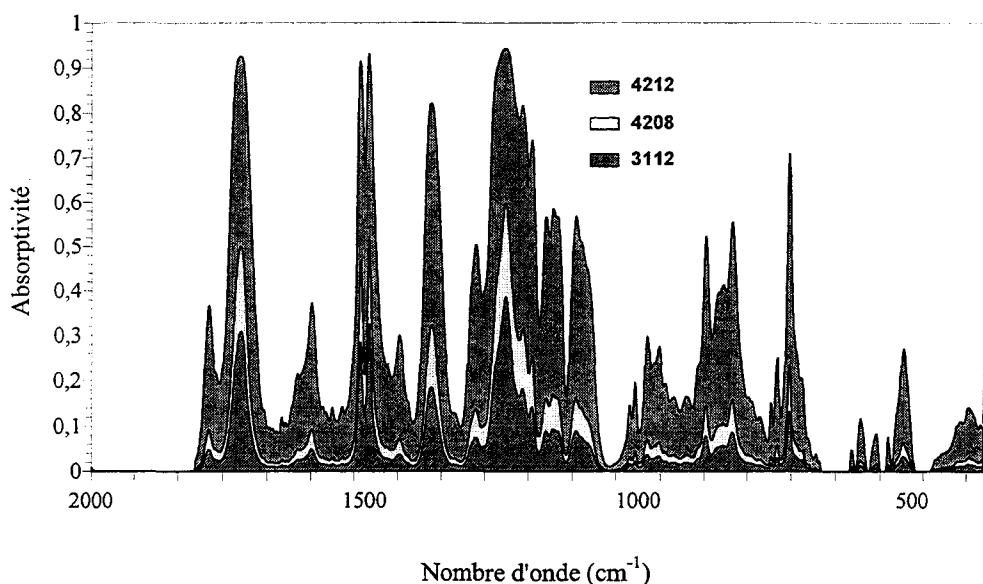


Figure II-20 : Absorptivité spectrale des polyimides 3112, 4208 et 4212 pour les épaisseurs respectives de 0.5 μm , 1 μm et 5 μm

Les spectres des différents matériaux peuvent être déterminés de la même façon et ce pour différentes épaisseurs. Si l'on veut comparer facilement ces absorptions, il suffit d'en calculer la valeur moyenne, en intégrant sur tout le spectre 2000-370 cm^{-1} les absorptivités spectrales.

Le tableau II-2 résume les valeurs moyennes calculées des absorptivités spectrales. Il apparaît, que pour une même épaisseur le nitrure est le meilleur absorbant. Sur ce même tableau sont indiquées les valeurs des conductivités thermiques : celle du nitrure est beaucoup plus élevée que celle des polyimides. Or l'optimisation des capteurs thermiques nécessite l'utilisation de matériaux les plus isolants thermiques possible, c'est pourquoi le polyimide a été choisi préférentiellement.

De plus, le nitrure ne peut être déposé avec des épaisseurs supérieures au micron, alors que les polyimides sont facilement processables en couche relativement épaisse tout en conservant un rapport conductivité thermique-épaisseur inférieure à celui du nitrure.

Matériau absorbant	Conductivité thermique (W/(m.K))	Absorptivité moyenne (épaisseur 1µm)
Polyimide 7505	0.14 à 0.2	0.087
Polyimide 3112 4208 4212	0.14 à 0.2	0.107
Nitruure de Silicium	20	0.116
Silice	1.5	0.105

Tableau II-2 : Conductivité thermique et absorptivité moyenne des matériaux Semi-Transparents étudiés (épaisseur de 1µm)

C'est pourquoi une étude concernant l'absorptivité moyenne de ces matériaux en fonction de l'épaisseur a été menée. La courbe obtenue est représentée figure II-21. Il apparaît clairement sur celle-ci l'intérêt d'utiliser du polyimide pour constituer la couche absorbante des capteurs thermiques. Par exemple, pour une épaisseur de 10 µm de polyimide, l'absorptivité s'élève à 0.375. Pour valider les valeurs obtenues, d'autres membranes ont été réalisées et les points correspondants sont reportés sur la courbe. Ces derniers points coïncident parfaitement avec la courbe calculée, avec une erreur inférieure à 5% dans tous les cas.

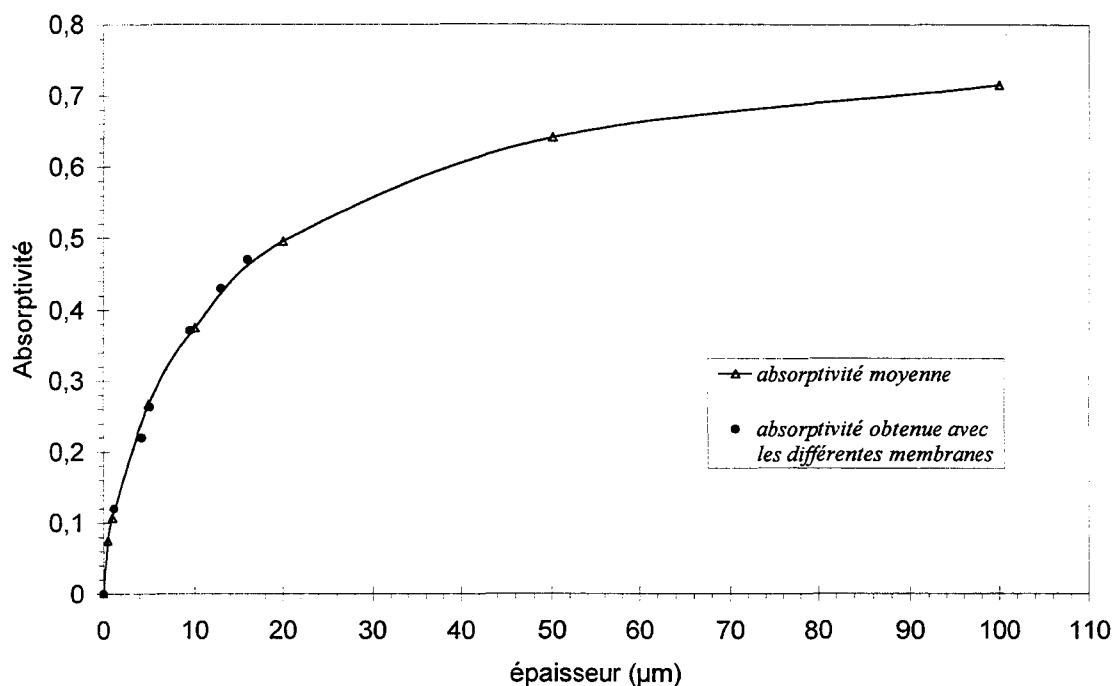


Figure II-21 : Absorptivité moyenne des polyimides 3112, 4208 et 4212 en fonction de l'épaisseur déposée

3.4 Cas du polyimide chargé

Toutes ces études montrent l'intérêt d'utiliser le polyimide si l'on veut optimiser les capteurs infrarouge. Il se dépose facilement et de plus, a de très bonnes propriétés thermiques. Cette souplesse d'utilisation, nous a poussés à le charger avec de la poudre de carbone. Le polyimide noir obtenu a donné des résultats au-delà de toutes nos espérances. En effet, l'absorption a considérablement augmenté, sur tout le spectre, comme le montre la figure II-22.

Sur cette figure, sont représentés pour une même épaisseur dans les deux cas de polyimide chargé et non chargé. On peut constater que dans le cas du polyimide chargé la transmittance est très faible (inférieure à 4% sur toute la plage 10000-370 cm^{-1}) alors que pour le non chargé l'absorption ne se fait que dans la bande 2000-370 cm^{-1} , avec seulement quelques pics d'absorption.

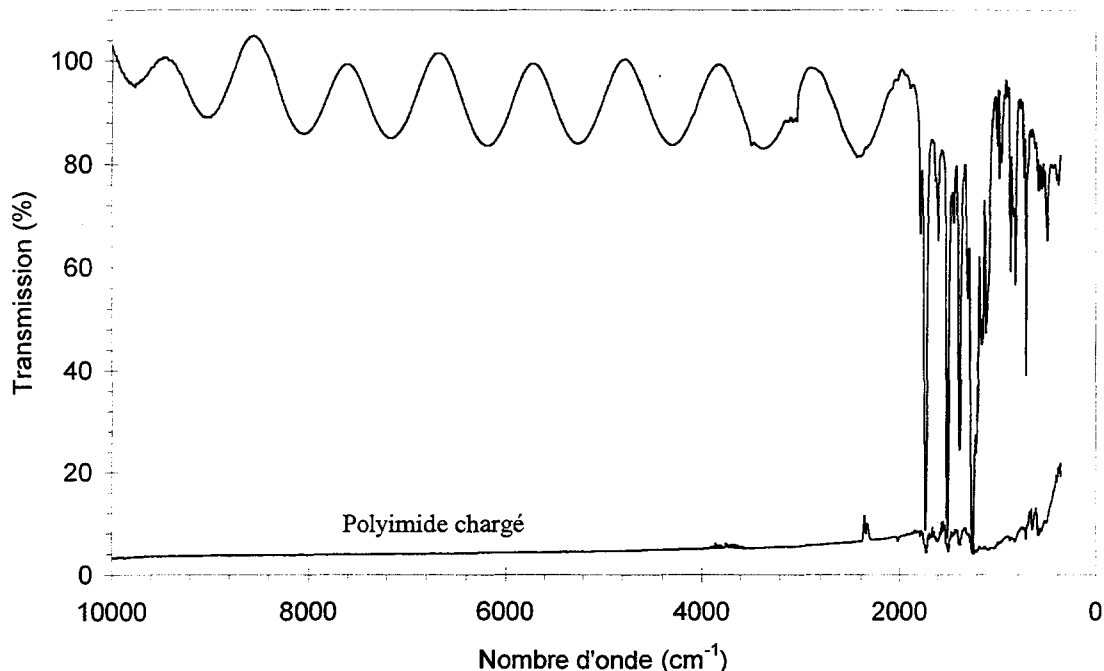


Figure II-22 : Spectres en transmission du polyimide 3112, pur et chargé avec de la poudre de carbone (épaisseur de $4\mu\text{m}$)

Toutefois les réalisations avec du polyimide chargé en carbone posent des problèmes lors des procédés d'alignements optiques (en raison de son opacité). Néanmoins, le laboratoire s'étant récemment équipé d'un aligneur double face il est envisageable par la suite de réaliser de capteurs avec ce matériau absorbant.

Partie II : Caractérisations spectrales des réflecteurs

1 APPROCHE THEORIQUE

Le but de cette partie est d'étudier les matériaux susceptibles de réfléchir au maximum toutes les radiations incidentes sur toute la bande I.R. La littérature ^[10], ^[11], ^[12] a permis de sélectionner certains métaux pour leurs grands pouvoirs réflecteurs.

Cependant, il existe très peu de tables d'absorptivité, de réflectivité et d'émissivité, et les valeurs données sont souvent contradictoires à cause de la grande difficulté de définir un état de surface d'un même matériau : un même aluminium peut présenter, par exemple, des émissivités différentes selon l'âge ou le degré d'oxydation naturelle, facteurs pouvant modifier l'état de surface. Pour les matériaux disponibles au laboratoire, l'étude en spectroscopie I.R. a été impossible à mettre en œuvre avec le FTIR, ceux-ci étant parfaitement opaques.

C'est pourquoi une nouvelle méthode de caractérisation permettant de mesurer l'absorptivité moyenne des métaux dans l'I.R. a été développée et fera l'objet des paragraphes suivants.

Des courbes classiques de réflectivités ^[10] de certains métaux polis permettent d'établir que celles-ci sont relativement élevées dans l'IR comme le montre la figure II-23. Dans le cas général, une onde en incidence sur un métal est essentiellement réfléchi. Cependant une partie de cette onde pénètre le métal et est absorbée sur de très courts trajets. La profondeur de pénétration permettant de quantifier l'atténuation de l'onde dans un métal est appelée « épaisseur de peau », elle est donnée par :

$$\delta_p = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu_0 \sigma_m}} \quad (\text{II.7})$$

où σ_m est la conductivité électrique du métal, μ_0 la permittivité du vide et ω la pulsation de l'onde.

La relation II.7 donnant l'épaisseur de pénétration dans un métal dépend essentiellement de la conductivité électrique de celui-ci.

D'une façon générale, dans l'I.R., les métaux peuvent être considérés comme des surfaces grises et il s'ensuit d'après la loi de Kirchhoff ^[11] que les émissivités et les absorptivités des métaux dans la direction normale sont égales. De plus, l'absorptivité dépend faiblement de la longueur d'onde.

Pour le choix des réflecteurs, nous nous sommes donc intéressés uniquement aux métaux de très faibles émissivités.

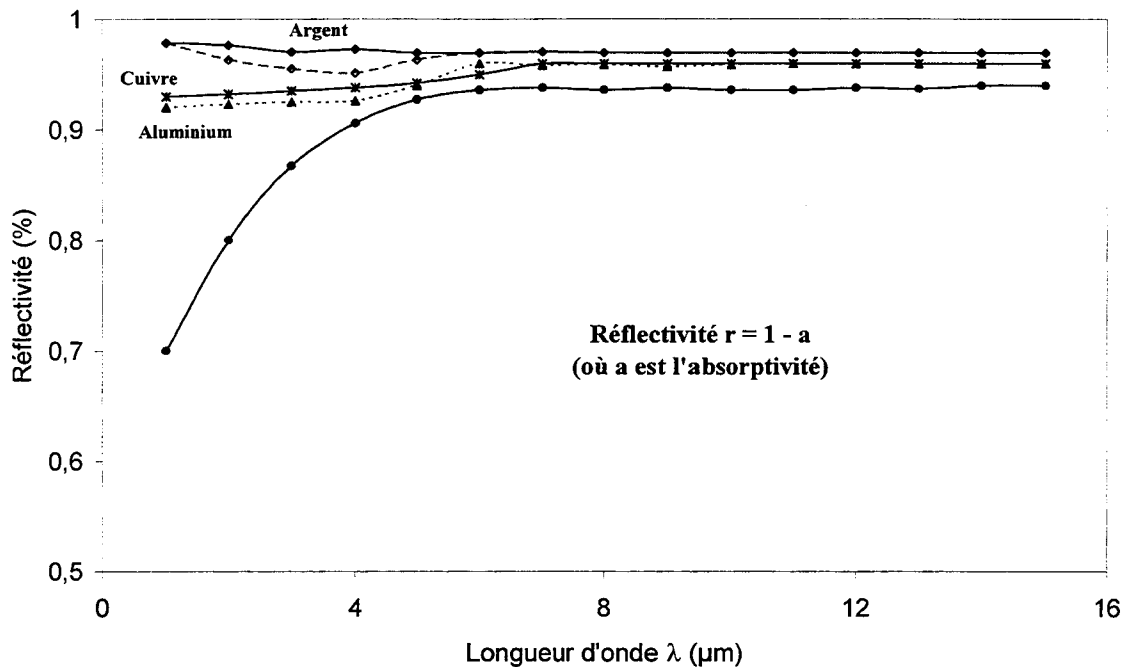


Figure II-23 : Réflectivité spectrale de quelques métaux dans l'I.R.

La théorie électromagnétique de Maxwell permet de calculer, dans certains cas l'émissivité des métaux à partir de leurs propriétés électriques, thermiques ou optiques.

Une des équations les plus utilisées donnant l'émissivité spectrale directionnelle dans la direction normale pour les métaux polis et pour les longueurs d'onde supérieures à $5\mu\text{m}$ est celle de Hagen-Rubens (ou de Drude) et elle est donnée par ^[11] :

$$\varepsilon_{\text{normale}}(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{0.003\lambda/\rho}} \quad (\text{II.8})$$

Où λ est la longueur d'onde dans le vide en μm , et ρ la résistivité électrique en $\Omega\cdot\text{cm}$.

En 1905 Aschkinass ^[11] a montré à partir de la relation II.8 qu'il était possible en l'intégrant de relier l'émissivité totale normale des métaux à la température absolue en K :

$$\varepsilon_{\text{normale}} = 0.0349 \sqrt{\rho_{273\text{K}}} \cdot T \quad (\text{II.9})$$

L'équation II.9 permet de déterminer l'émissivité des différents métaux. Aschkinas a comparé les valeurs calculées aux valeurs mesurées, la figure II-24 nous donne les résultats qu'il a obtenus.

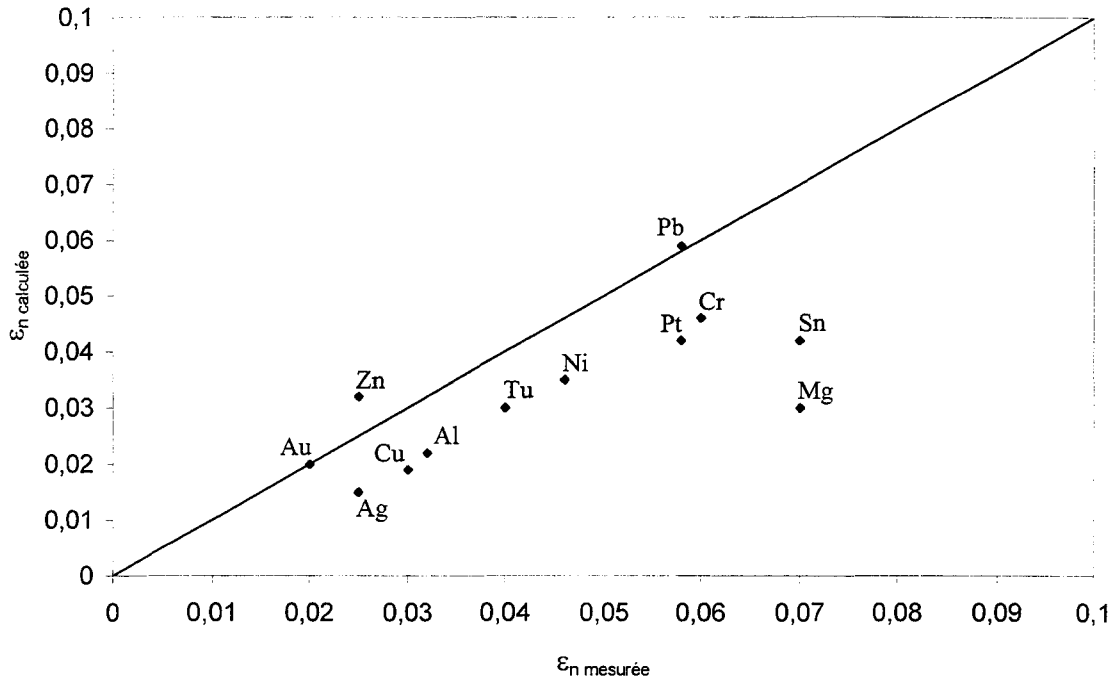


Figure II-24 : Valeurs calculées et mesurées selon Aschkinass des émissivités totales normales de métaux polis à 373 K

Zhuk ^[12] a montré, quant à lui, qu'il est possible de relier l'émissivité totale à la conductivité thermique λ_{th} des métaux à 1000 K avec la relation :

$$\varepsilon_{normale} = 2.09 \times e^{-1.23 \times \lambda_{th}^{0.189}} \quad (II.10)$$

L'évolution de cette fonction $\varepsilon_{normale} = f(\lambda_{th})$ est représentée sur la figure II-25, et concorde bien avec les valeurs des émissivités obtenues dans la littérature ^[13], ^[14], ^[15]. Les relations II.8 et II.10 montrent qu'il est possible d'évaluer mathématiquement, et avec d'excellents résultats, les émissivités des métaux (dans des cas bien précis) en fonction de leurs caractéristiques physiques.

Cependant ces données correspondent à des valeurs d'émissivité pouvant différer pour un même matériau : comme nous l'avons vu précédemment la surface d'un métal peut modifier considérablement son émissivité selon son degré de rugosité, qu'il soit oxydé ou non. Par exemple l'émissivité du cuivre peut varier de 0.02-0.05 s'il est pur et poli, à 0.78 dans le cas où il est fortement oxydé. Les caractéristiques données figures II-24 et II-25 ont le grand intérêt de donner des valeurs de l'émissivité de quelques métaux, et permettent de sélectionner les matériaux ayant les meilleures caractéristiques recherchées : absorptivité la plus faible ou encore réflectivité la plus élevée.

Néanmoins ces valeurs sont indicatives et il sera nécessaire de mesurer les couches métalliques réalisées en centrale de technologie.

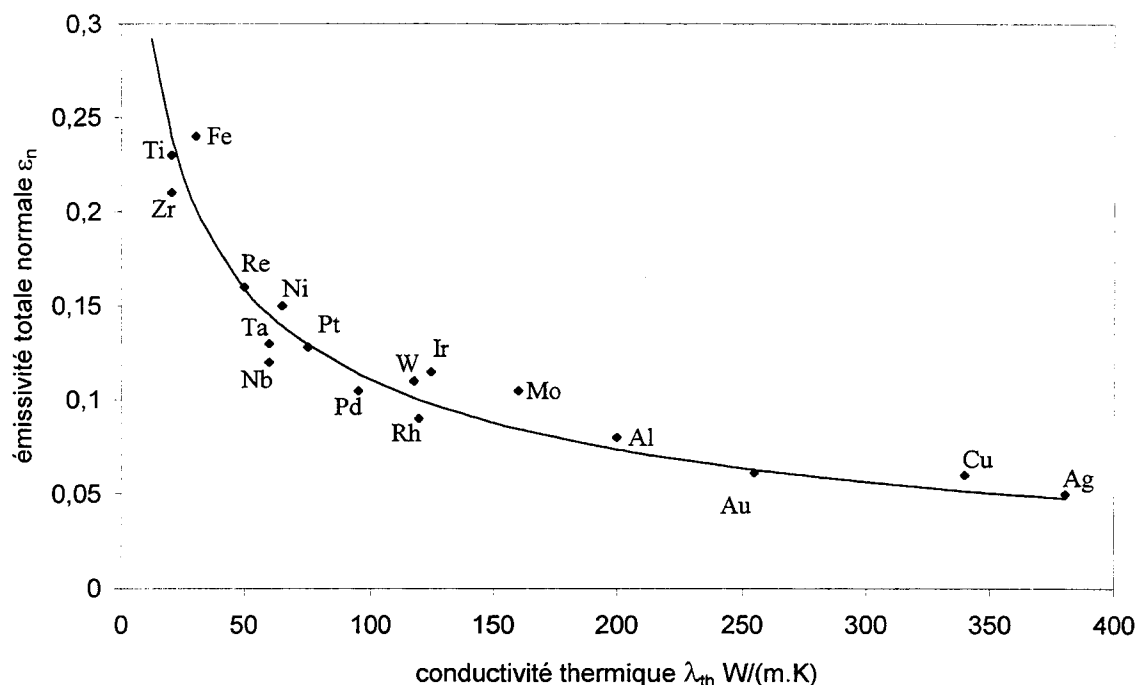


Figure II-25 : Emissivité totale directionnelle (normale) de quelques métaux en fonction de leur conductivité thermique

Les figures II-24 et II-25 ont permis d'évaluer l'émissivité de quelques métaux. Sur celles ci, il apparaît clairement que les métaux susceptibles d'être de très bons réflecteurs (faible émissivité) et qui sont disponibles au laboratoire sont : l'or, le cuivre et l'aluminium. Ces métaux se déposent facilement soit par évaporation, soit par voie électrolytique. Cependant le cuivre et l'aluminium s'altèrent au contact de l'air, et l'oxyde natif apparaissant en surface modifie beaucoup leurs propriétés d'absorption et de réflexion. C'est pour cette raison que les échantillons de silicium sur lesquels sont déposés ces deux métaux sont conservés sous vide avant de procéder aux mesures d'émissivité.

2 DESCRIPTION DU PROCEDE DE MESURE DE L'EMISSIVITE DES METAUX PAR FLUXMETRIE

Un autre axe de recherche de l'équipe concerne le développement de capteurs ou microcapteurs de flux thermique. Ces capteurs donnent accès à la valeur du flux thermique qui les traverse, ce qui nous a permis de mettre au point une méthode originale de mesure directe du rayonnement absorbé.

Pour cela, l'échantillon soumis au rayonnement est disposé sur une face du fluxmètre thermique, l'autre face étant collée sur un puits thermique chargé d'évacuer la chaleur, figure II-26.

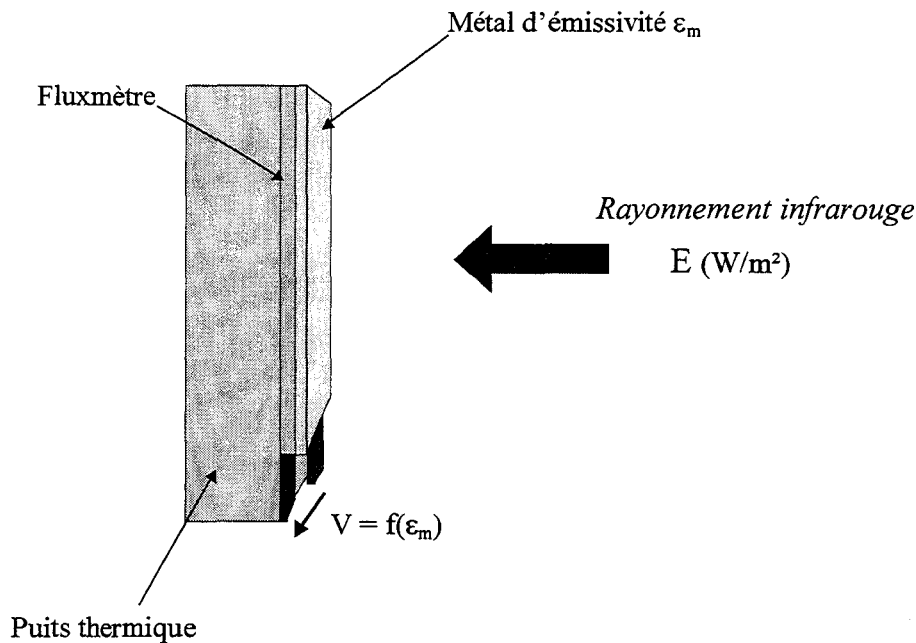


Figure II-26 : Principe de la mesure fluxmétrique

2.1 Principe de fonctionnement du fluxmètre thermique

Tout comme le capteur de rayonnement I.R. décrit précédemment, le fluxmètre thermique est constitué d'une thermopile déposée sur un substrat. Seule, la structure de la partie supérieure est différente, elle est basée sur un contraste de résistance thermique pour générer les différences de température, figure II-27. En conséquence, ce capteur n'est plus uniquement sensible au rayonnement, mais également au flux de conduction et de convection ^{[16], [17], [18]}. Il délivre donc une tension proportionnelle au flux thermique le traversant.

Les couches de matériaux réflecteurs sont déposées par évaporation, pulvérisation ou électrolyse sur toute la surface d'un substrat de Si qui est ensuite découpé aux dimensions du fluxmètre thermique (1 cm^2).

Le Si est un matériau qui, de par sa forte conductivité thermique, assure un excellent transfert de chaleur entre la couche à caractériser et la surface du fluxmètre thermique.

De plus, les procédés technologiques de dépôts sur un tel substrat sont bien connus ce qui permet de disposer de nombreux échantillons dont l'épaisseur des couches est parfaitement contrôlée.

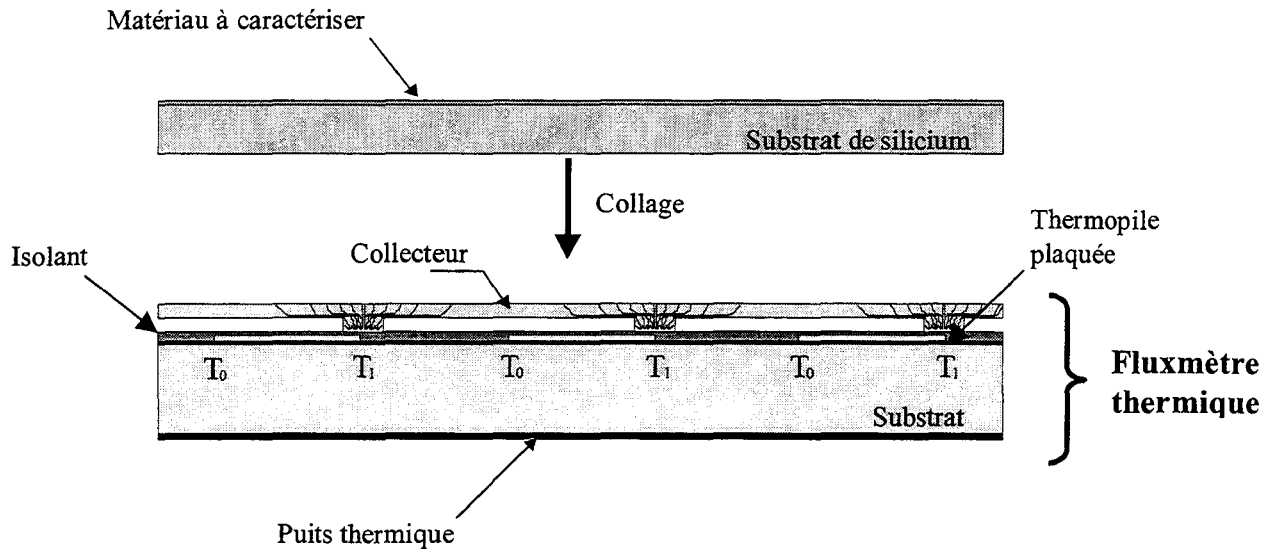


Figure II-27 : Structure du fluxmètre à déflexion de flux

2.2 Description de la source I.R utilisée : Emission du corps noir

Le corps noir est par définition un corps qui est à la fois un émetteur idéal rayonnant un maximum d'énergie à chaque température et longueur d'onde et qui est un absorbeur parfait absorbant tout le rayonnement reçu (émissivité = absorptivité = 1 et réflectivité nulle). La loi de Planck ^[11] permet de connaître l'énergie émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde considérée et de la température de la surface. Cette loi permet d'obtenir l'émittance spectrale monochromatique du corps noir qui est donnée par :

$$M_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2\pi C_1}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right)} \quad \text{en [W.m}^{-3}] \quad (\text{II.11})$$

avec C_1 et C_2 les constantes physiques données par :

$$C_1 = h \cdot c_0^2 = 0.59544 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2$$

$$C_2 = h \cdot c_0 / k = 1.4388 \cdot 10^{-2} \text{ m.K}$$

où la constante de Planck $h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, la vitesse du rayonnement électromagnétique dans le vide $c_0 = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, et la constante de Boltzmann est $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

L'équation II.11 est valable pour le rayonnement dans le vide ou dans les milieux dont l'indice de réfraction est proche de l'unité, ce qui est le cas de l'air. La figure II-28 représente les évolutions en fonction de la longueur d'onde de l'émittance du corps noir pour différentes températures.

L'annulation de la dérivée première de l'émittance en fonction la longueur d'onde permet d'obtenir la longueur d'onde λ_M pour laquelle l'émittance est maximale, celle ci est donnée par la loi de Wien^[11] :

$$\lambda_M = \frac{2898}{T(K)} \quad \text{en } [\mu\text{m}] \quad (\text{II.12})$$

Il est facile de montrer, avec l'équation II.11, que la quasi-totalité de l'énergie émise par le corps noir se trouve dans la bande spectrale $0.5\lambda_M$ et $5\lambda_M$ (environ 96% de l'énergie).

Pour déterminer l'émittance totale du corps noir, proportionnelle à l'énergie émise à chaque instant, en fonction de sa température absolue, il suffit d'intégrer sur tout le spectre la loi de Planck, équation II.11. Ce qui permet d'obtenir la loi de Stefan-Boltzmann :

$$M(T) = \int_0^{\infty} \frac{2\pi C_1}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right)} d\lambda = \sigma_0 \cdot T^4 \quad \text{en } [\text{W}/\text{m}^2] \quad (\text{II.13})$$

avec $\sigma_0 = \frac{2C_1\pi^5}{15C_2^4} = 5,6696 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ la constante de Stefan-

Boltzmann.

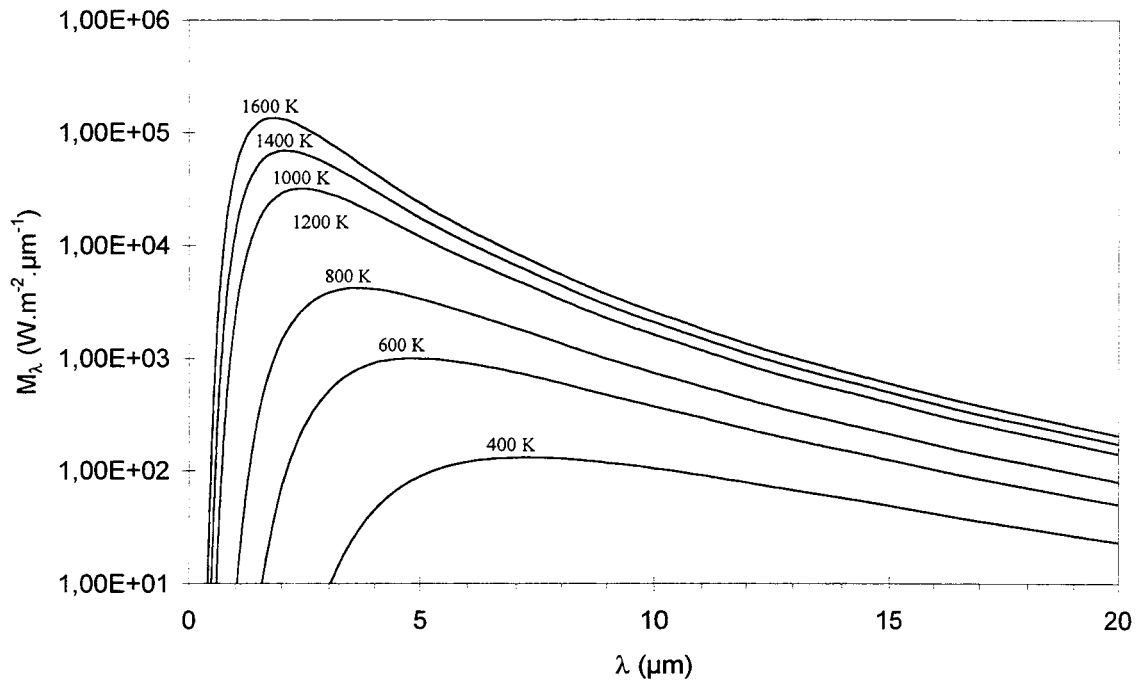


Figure II-28 : Emissance monochromatique du corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures

L'équipe microtechnologies s'est récemment dotée d'une source de rayonnement infrarouge : « Un corps noir de GRASEBY INFRARED, Inc ». Ce corps noir est réalisé à partir de carbure de silicium, matériau qui associé à la géométrie de ce corps (cavité conique d'ouverture 20°) assurent une émissivité totale proche de l'unité ($0.99 \pm 0.1\%$).

Le large domaine de fonctionnement de ce corps noir (50°C à 1200°C) permet d'ajuster le spectre de rayonnement électromagnétique qui peut aller de 1 à 40 μm . Il est alors possible de réaliser les mesures d'émissivité dans une large bande de fréquence du domaine I.R. Cependant la méthode de mesure d'émissivité décrite dans les paragraphes précédents ne permet d'obtenir que des valeurs moyennes. Il a semblé intéressant d'avoir recours à des filtres permettant de restreindre les domaines d'étude et ainsi d'obtenir des résultats plus précis.

2.3 Description des filtres I.R utilisés

Les figures II-29, II-30 et II-31 donnent les spectres en transmission (ou transmittivité $T(\lambda)$) des différents filtres disponibles au laboratoire. Les mesures d'absorptivité seront faites sur des bandes de fréquences plus ou moins étroites permettant de représenter l'absorptivité spectrale sous la forme d'une courbe en paliers.

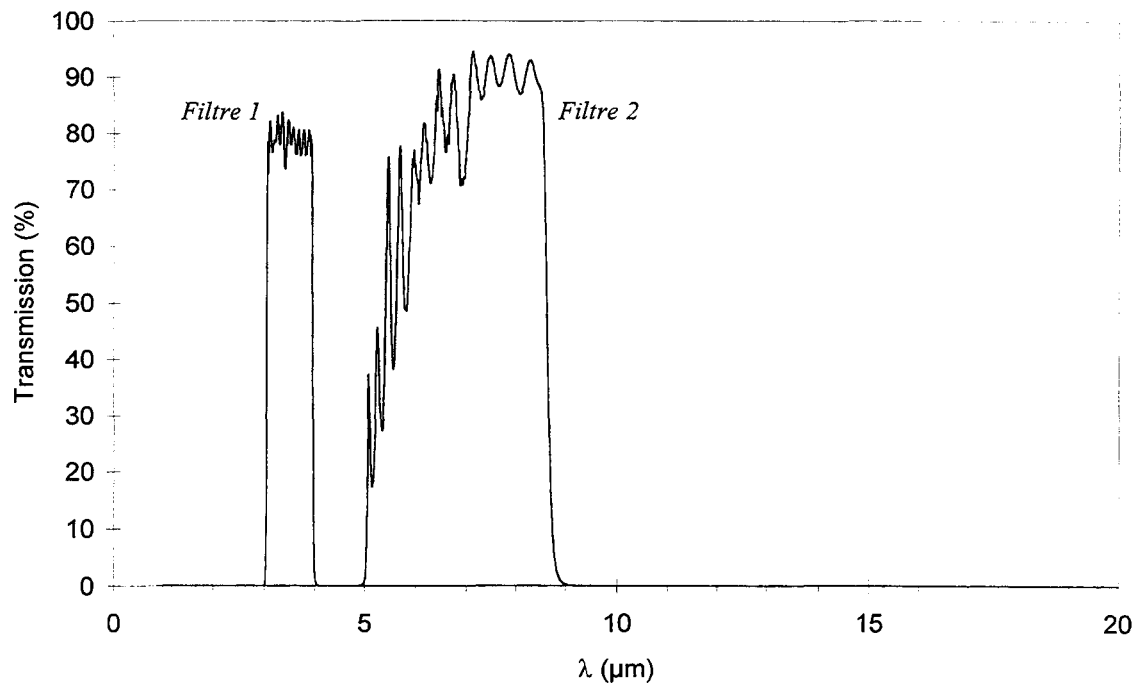


Figure II-29 : Spectres en transmission des filtres 1 et 2

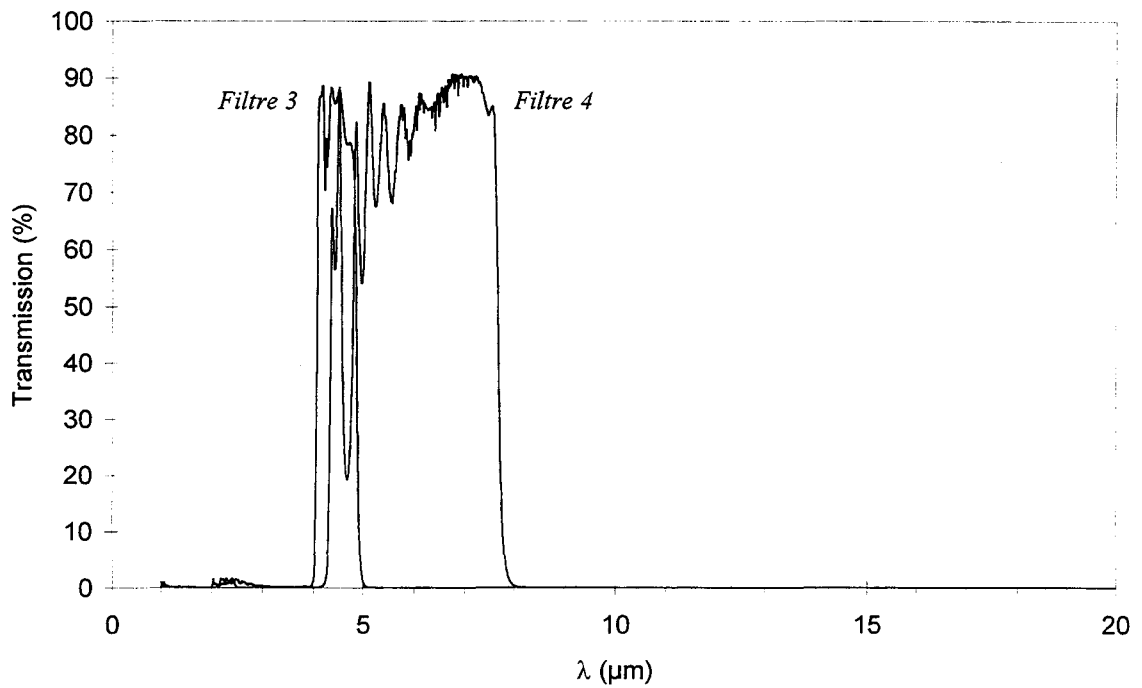


Figure II-30 : Spectres en transmission des filtres 3 et 4

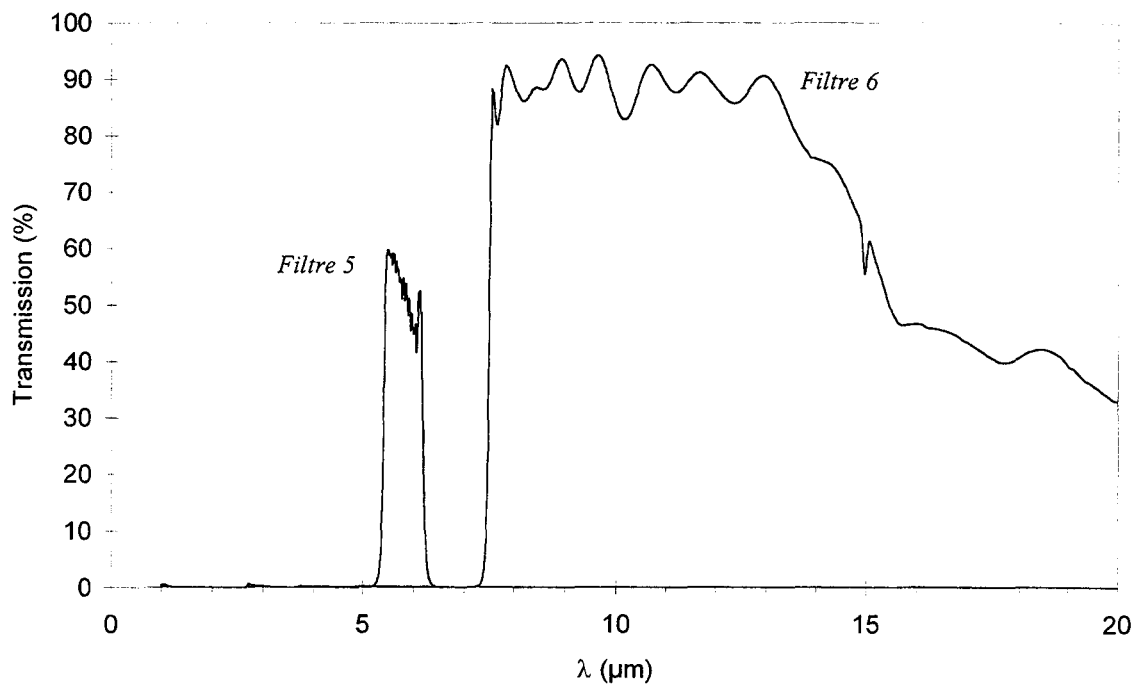


Figure II-31 : Spectres en transmission des filtres 5 et 6

2.4 Analyse mathématique

La figure II-32.a représente le banc de mesure d'absorptivité. La cavité du corps noir étant à température très élevée et le fluxmètre utilisé étant sensible à la fois au flux de rayonnement et au flux conducto-convectif échangés avec l'extérieur, il a été préférable de le positionner à 10 cm de l'orifice de la cavité pour minimiser l'influence de la convection. La densité d'énergie émise par le corps noir se trouve très diminuée à cette distance. Le fluxmètre a donc été positionné au centre d'un cône en aluminium jouant un double rôle : d'une part, il permet de focaliser l'énergie radiative incidente et d'autre part, il maintient la face arrière du fluxmètre à une température proche de l'ambiante (rôle de puits thermique).

Comme nous l'avons montré précédemment, relation I-4, la puissance disponible qui est égale à la valeur du flux de conduction mesuré par le fluxmètre thermique s'exprime :

$$P = a.E - \varepsilon.\sigma_0.T_s^4 - h.(T_s - T_a) \quad (\text{II.14})$$

Afin d'extraire de cette relation la valeur de l'absorptivité (a), l'idée est de réaliser la mesure en deux temps.

Dans un premier temps on mesure la tension V_1 délivrée par le fluxmètre en disposant un cache en aluminium de faible émissivité (0.05) entre la source et celui ci, figure II-32.b, la relation II.14 permet d'écrire

$$V_1 = s.P_1 = s.(a.E_1 - \varepsilon.\sigma_0.T_s^4 - h.(T_s - T_a)) \quad (\text{II.15})$$

E_1 représentant l'éclairement énergétique illuminant le fluxmètre en provenance du cache en aluminium et s, la sensibilité du fluxmètre thermique ($V/W.m^2$).

Puis, une seconde mesure sans cache permet d'éclairer le fluxmètre avec le rayonnement I.R. issu du corps noir et de la relation II.14, on tire :

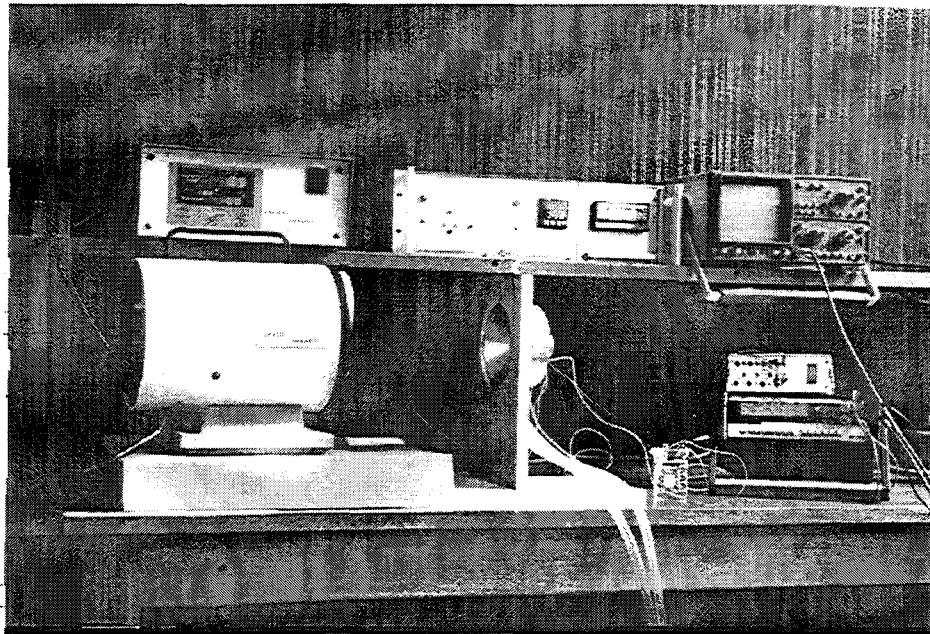
$$V_2 = s.P_2 = s.(a.E_2 - \varepsilon.\sigma_0.T_s^4 - h.(T_s - T_a)) \quad (\text{II.16})$$

Dans le cas particulier où l'occultation de la cavité du corps noir perturbe peu l'environnement radiatif et convectif du capteur (cache de petites dimensions et éloigné du fluxmètre), les deux derniers termes de la relation précédente ne sont pratiquement pas modifiés et $V_1 - V_2$ s'écrit :

$$V_1 - V_2 = \Delta V = s.a.(E_1 - E_2) \quad (\text{II.17})$$

La variation de la tension délivrée par le fluxmètre (ΔV) doit être maximale afin d'obtenir une bonne précision de mesure. C'est pourquoi $E_1 - E_2$ doit également être maximal, ce qui justifie l'emploi d'un cache en aluminium d'émissivité proche de 0, ce qui permet d'annuler pratiquement l'éclairement énergétique reçu par le fluxmètre (E_1) lors de la phase d'occultation.

Afin de déterminer la valeur de l'absorptivité « a », il est nécessaire de mesurer la variation d'éclairement énergétique $E_1 - E_2$. Pour cela, il suffit



Photographie du corps noir GRASEBY

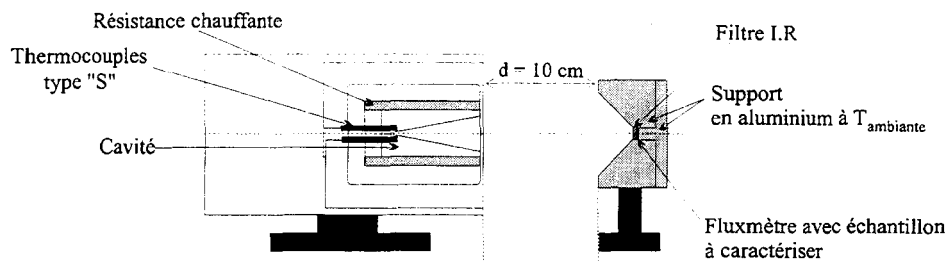
d'appliquer la méthode précédente sur un corps de référence d'absorptivité $a_{\text{réf}}$ connue, soit :

$$\Delta V_{\text{réf}} = s \cdot a_{\text{réf}} \cdot (E_1 - E_2) \quad (\text{II.18})$$

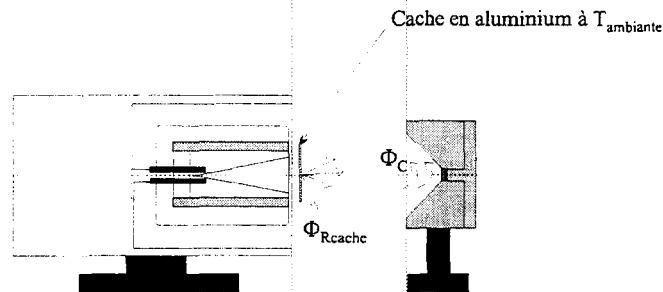
Dans ces conditions, la valeur de l'absorptivité du matériau à caractériser est donnée par :

$$a_{\text{matériau}} = a_{\text{réf}} \cdot \frac{\Delta V_{\text{matériau}}}{\Delta V_{\text{réf}}} \quad (\text{II.19})$$

a. Description du banc de mesure : Le corps noir



b. Cas de la mesure avec cache



c. Cas de la mesure sans cache

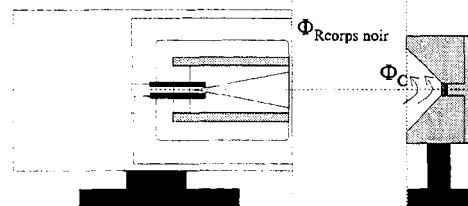


Figure II-32 : Principe de la mesure d'émissivité

2.5 Résultats de mesure

Afin de mesurer la variation d'absorptivité dans différentes bandes de fréquences I.R., la série de filtres de précision précédemment décrite a été mise en œuvre.

Les figures II-33 et II-34 représentent les émittances $M_\lambda(\lambda, T)$ du corps noir pour une température de 1273 K. L'aire sous ces courbes donnent la densité de puissance émise par le corps noir à cette température. Sur ces mêmes figures sont représentées les densités de puissances filtrées par les différents filtres de transmittivité $T_{\text{filtre}}(\lambda)$. La fraction d'énergie transmise à travers les filtres par le corps noir est donnée par :

$$F_{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_\lambda(\lambda) \cdot T_{\text{filtre}}(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} M_\lambda(\lambda) \cdot d\lambda} = \frac{1}{\sigma_0 T^4} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{2\pi C_1 \cdot T_{\text{filtre}}(\lambda)}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right)} d\lambda \quad (\text{II.20})$$

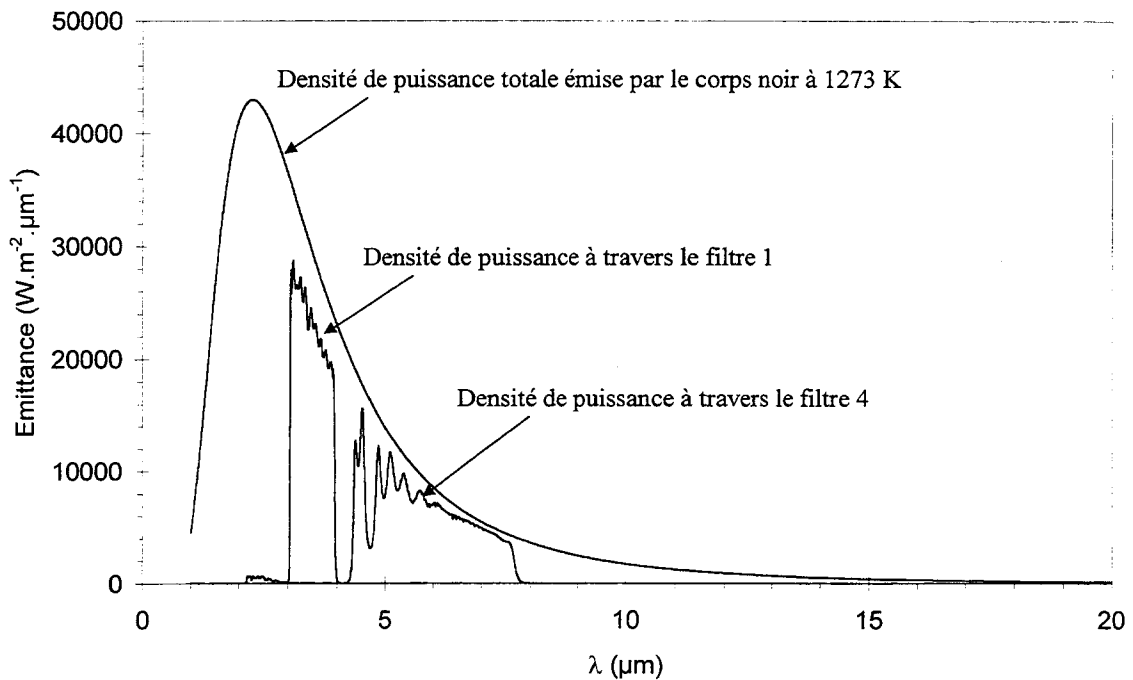


Figure II-33 : Energie totale émise par le corps noir à 1273 K et fractions d'énergie transmises à travers les filtres 1 et 4

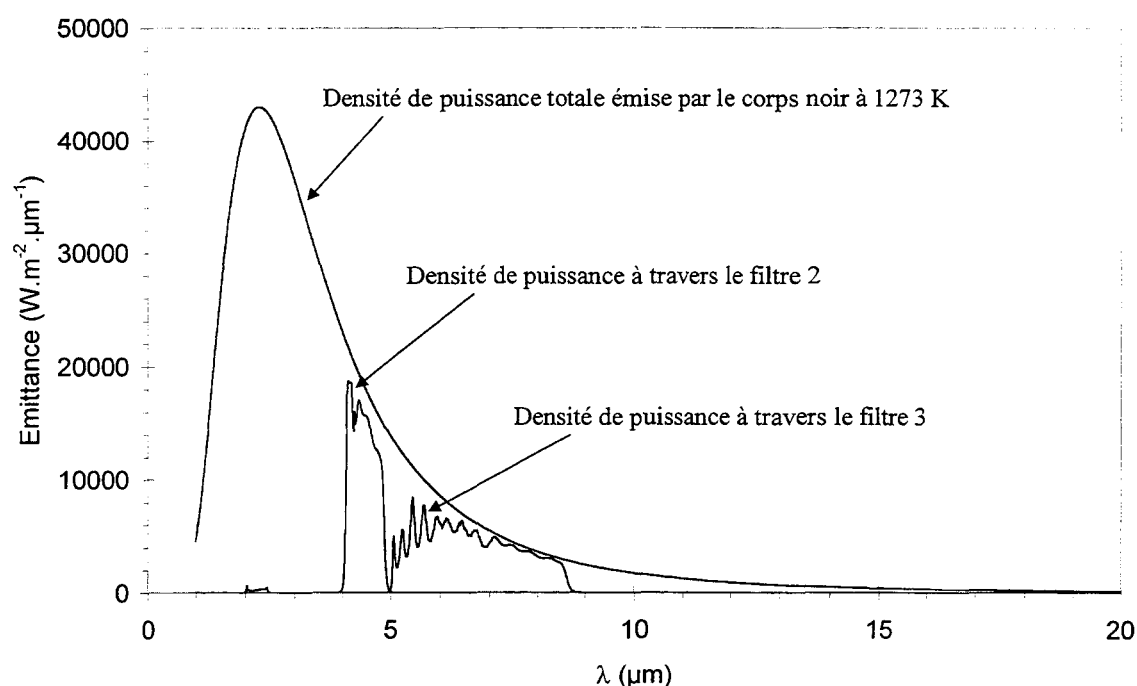


Figure II-34 : Energie totale émise par le corps noir à 1273 K et fractions d'énergie transmises à travers les filtres 2 et 3

Le problème posé par ces filtres à bande étroite est qu'ils atténuent fortement l'intensité du rayonnement émis par le corps noir.

Le tableau suivant donne le pourcentage théorique d'énergie transmise par chaque filtre et les tensions délivrées par le fluxmètre pour les différents revêtements : corps de référence ($a=0.93$), or, cuivre, aluminium.

Filtre	Sans	Filtre 1 $3 < \lambda < 4 \mu\text{m}$	Filtre 2 $5 < \lambda < 9 \mu\text{m}$	Filtre 3 $4 < \lambda < 5 \mu\text{m}$	Filtre 4 $4 < \lambda < 8 \mu\text{m}$
Energie transmise (%)	100 %	8.5 %	1.85 %	3.95 %	3.1 %
$\Delta V_{\text{référence}}$	4100 μV	358 μV	77 μV	150 μV	131 μV
ΔV_{or}	137 μV	12 μV	2.6 μV	5.3 μV	4.6 μV
ΔV_{cuivre}	183.4 μV	16 μV	3.3 μV	6.8 μV	6 μV
$\Delta V_{\text{aluminium}}$	181.6 μV	15.7 μV	3.4 μV	6.4 μV	6 μV

Tableau II-3 : Tension moyenne détectée par le fluxmètre avec les différents échantillons (température de corps noir à 1273 K)

On notera que la présence des filtres introduit une diminution notable de la f.e.m. issue du fluxmètre ce qui génère une erreur maximale d'environ 15 % sur la valeur de l'absorptivité.

L'évolution de l'absorptivité en fonction des différentes bandes est déterminée à partir de la relation II.19 et représentée figure II-35.

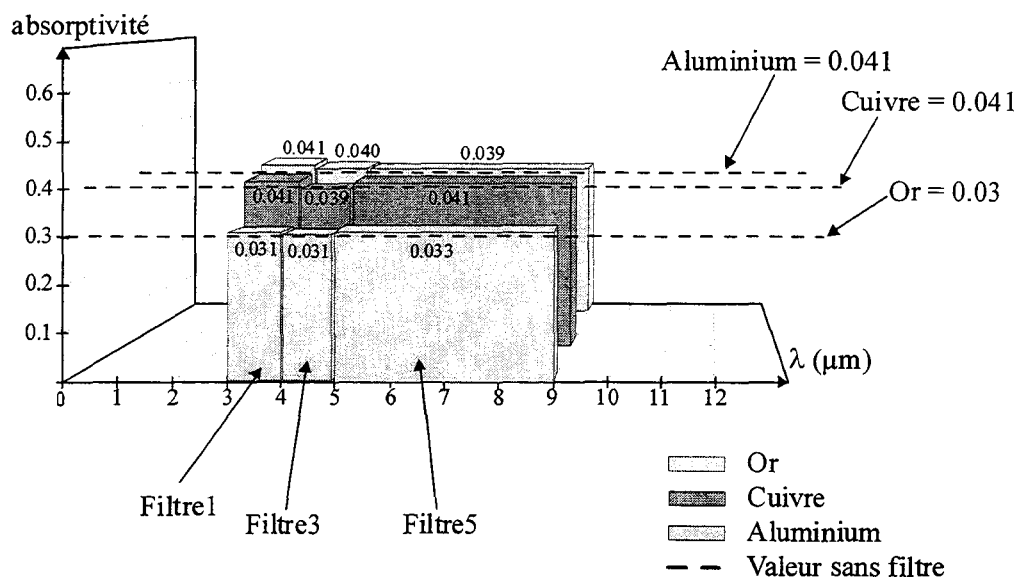


Figure II-35 : Absorptivité moyenne mesurée pour les différents métaux

L'analyse de la figure précédente montre que parmi les trois métaux l'or est le meilleur réflecteur infrarouge. De plus celui-ci étant facilement déposé, très peu rugueux, inaltérable, inoxydable et ne nécessitant aucune précaution particulière, il est celui qui sera utilisé pour la réalisation des capteurs infrarouges.

- [1] **E.G Brame Jr, J. G. Grasselli,**
« *Infrared and Raman spectroscopy, Part C* »,
Ed. Dekker

- [2] **N. Dupuy,**
« *Chimiométrie en spectroscopie infrarouge* »,
Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université des Sciences et
Technologies de Lille

- [3] **R. Lenggenhager, H. Baltes, J. Peer, and M. Forster,**
« *Thermoelectric Infrared Sensors by CMOS Technology* »,
IEEE Electron Device Letters, Vol. 13, n°9, Sept. 1992

- [4] **F. Volklein, A. Wiegand,**
« *High sensitivity and detectivity radiation thermopiles made by multilayer
technology* »,
Sensors and Actuators, October 27, 1989

- [5] **S. Sakly,**
« *Etude et Réalisation de microcapteurs radiatifs infrarouges en
technologies couches minces.* »,
Thèse de doctorat, Lille Juin 1998

- [6] **P. Denève,**
« *Propagation d'ondes* »,
Ellipses marketing, 2^{ème} édition

- [7] **A. Hadni,**
« *L'infrarouge lointain* »,
(1969),

- [8] **J. L. Oszustowicz,**
« *Réalisation de circuits intégrés monolithiques III-V* »,
Thèse de doctorat, juillet 1995

- [9] **R. E. Williams,**
« *Gallium Arsenide Processing Techniques* »,
Artech House 1984, chap5, pp 101-123

- [10] **J. Surugue,**
« *Techniques générales du laboratoire de physique* »,
Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1966

- [11] **A. B. De Vriendt,**
« *La transmission de la chaleur, volume 2. Introduction au rayonnement thermique* »,
Gaëtan Morin éditeur
- [12] **I. P. Zhuk and N. I. Stetyukevich,**
« *Relation between emissivity of metals and their thermophysical properties* »,
Journal of engineering physics, N.Y., November 1991, volume 61, n°4
- [13] « *Properties of the elements* »,
Physical properties : A Handbook, part I, Moscow 1976
- [14] « *Thermal conductivity of Solids* »,
Physical properties : A Handbook, Moscow 1984
- [15] **V. A. Rabinovich and Z. Ya. Khavin,**
Brief Chemical Handbook, Leningrad, 1978
- [16] **S. Güths,**
« *Anémomètre à effet Peltier et Fluxmètre thermique* »
Thèse de doctorat, Lille, Nov. 1994
- [17] **P. Théry,**
« *Etude et caractérisation d'un nouveau fluxmètre* »,
J. of Physics, E. Sci Instruments, vol. 13, pp. 858-865, 1980
- [18] **D. Leclercq, P. Théry,**
« *Fluxmètres thermiques à gradients tangentiels* »,
La revue du laboratoire d'essais, décembre 1994

CHAPITRE III. Réalisations technologiques des microcapteurs thermiques. Optimisation dans l'infrarouge.

Introduction

La conception et la fabrication d'une nouvelle génération de microcapteurs de rayonnement dotés d'une sensibilité plusieurs fois supérieure à celle des meilleurs capteurs déjà réalisés au laboratoire constitue un des principaux objectifs de ce travail de thèse.

Pour atteindre ce but, nous avons tout d'abord analysé les procédés de fabrication de microradiomètres I.R. mis au point dans les précédents travaux de l'équipe (L. CAMBERLEIN 1997 ET S. SAKLY 1998).

Chaque étape du procédé a été soigneusement détaillée et modifiée lorsqu'elle présentait un taux de réussite insuffisant.

A partir des microcapteurs déjà existants, la méthodologie mise en œuvre pour l'optimisation a consisté à améliorer chacune des parties fonctionnelles constituant un microradiomètre. Ceci a nécessité la mise au point d'un grand nombre de tâches énumérées ci dessous :

- Procédés de préparation du substrat
- Dépôt et gravure du constantan (Cn) et du bismuth (Bi)
- Dépôt d'électrode plaquée en Or (Au) et antimoine (Sb) par *lift-off*
- Méthode de recuits spécifiques des matériaux thermoélectriques
- Dépôt et gravure des absorbants
- Mise au point d'une nouvelle méthode de réalisation sur substrat polymère

Les microradiomètres réalisés à partir des technologies développées sont ensuite caractérisés et comparés aux microcapteurs issus de l'industrie.

Partie I : Réalisation de microcapteurs sur verre

1 REALISATIONS DES CAPTEURS 3x3 MM²

1.1 Métrologie

Quatre moyens sont utilisés en cours de fabrication pour contrôler les différentes étapes :

- La microscopie : nous disposons en salle blanche de deux microscopes optiques dont un équipé d'un système de mesure et d'une caméra CCD permettant la visualisation et la sauvegarde d'images.
- La profilométrie : elle permet de restituer le relief d'un échantillon, ce qui s'avère indispensable pour vérifier les gravures, les dépôts de résines et de métaux. Ce système (*Alphastep P10 Tencor*) est basé sur le déplacement sur la surface à tester d'un stylet de rayon de courbure compris entre 0.1 et 0.2 μm . Il permet des mesures avec une résolution de quelques dizaines d'angströms.
- La réflectométrie : permettant le contrôle des épaisseurs de tous les matériaux polymères ou diélectriques déposés, avec une résolution là encore de quelques dizaines d'angströms.
- Les mesures électriques : à l'aide de traceurs, de multimètres et d'un banc de mesures 4 pointes, il est possible de caractériser et de contrôler électriquement les composants en cours de fabrication.

1.2 Réalisation des différentes thermopiles

1.2.1 Nettoyage du substrat

Le substrat utilisé doit être parfaitement nettoyé et il est vital de le préparer avant chaque dépôt afin de garantir un excellent état de la surface et une bonne adhérence du matériau.

Le verre étant un matériau très électrostatique, il se charge facilement ce qui entraîne la fixation de nombreuses petites poussières, attachées avec de grandes forces (force de Van der Waals), qui sont difficiles à enlever. Pour remédier au problème une attaque chimique en surface du matériau est nécessaire, la solution utilisée est une solution « piranha » : mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée ($\text{H}_2\text{SO}_4 : 2 / \text{H}_2\text{O}_2 : 1$).

Cette attaque doit être effectuée sous hotte avec toutes les précautions d'usage. L'échantillon est plongé dans la solution pendant 2 à 3 minutes ; il est parfois nécessaire de chauffer légèrement la solution afin d'amorcer la réaction qui se produit alors très rapidement. Cette réaction est violente et très exothermique (la température de la solution dépasse très rapidement les 185 °C). Par suite il est important de rincer abondamment le verre sous un courant d'eau désionisée.

Afin de dissoudre les éventuelles matières organiques ou graisses nous procédons à un nettoyage du substrat par bains successifs :

- Bain d'acétone dans un bac à ultrasons durant 5 minutes
- Bain dans l'alcool isopropylique dans un bain à ultrasons durant 5 minutes
- Substrat soumis à un courant d'eau désionisée (résistivité $> 10\text{M}\Omega.\text{cm}$) durant 10 minutes
- Séchage à l'aide d'un flux d'azote.

1.2.2 Dépôt des premiers matériaux thermoélectriques : Constantan et bismuth

1.2.2.1 Réalisation du serpentín de constantan

La méthode la plus utilisée pour déposer l'alliage constantan est la pulvérisation cathodique assistée par magnétron, l'argon étant utilisé comme gaz d'ionisation du plasma. Elle permet d'augmenter considérablement les vitesses des dépôts, typiquement de moins de 20 Å/sec avec un appareil de pulvérisation diode simple et 50 à 300 Å/sec pour un appareil de pulvérisation cathodique magnétron^[1]. De plus l'emploi de cathodes magnétrons permet de confiner le plasma près des cibles, et donc de maintenir les substrats hors du contact avec le plasma. Dans ce cas, les températures de substrats peuvent varier de 50°C à 250°C alors qu'avec les appareils à diode planaire, les substrats peuvent atteindre des températures de 300°C à 500°C, même avec des vitesses de dépôts assez faibles ~ 10 Å/sec. Ceci permet de réaliser des dépôts sur films polyimides, comme nous le verrons par la suite, en minimisant les contraintes thermiques.

Nous disposons à l'IEMN d'un bâti de pulvérisation multi-cibles PLASSYS permettant de déposer des alliages et métaux réfractaires par magnétron, en utilisant un générateur DC ou un générateur RF 13.56 MHz (seule fréquence autorisée). Des essais nous ont permis de constater que la qualité (tant d'un point de vue cristallographique que des propriétés physiques) des dépôts était nettement meilleure avec l'utilisation du mode RF. L'isotropie de la pulvérisation étant incompatible avec une technique de *lift-off*, la réalisation du serpentín de constantan se fait par gravure chimique, à température parfaitement contrôlée. Pour cela, le matériau est déposé sur toute la surface du substrat de verre et un masque physique est réalisé à l'aide d'une résine optique (famille Shippley S1400).

1.2.2.1.1 Décapage de la cible

Une autre précaution élémentaire est de garantir une excellente pureté de la cible de constantan ($\text{Ni}_{45}/\text{Cu}_{55}$) avant le dépôt sur le substrat. On décape donc la cible en pulvérisant au préalable à vide, c'est à dire sur le cache situé dans le bâti.

Dans le cas où l'enceinte du bâti a été préalablement remise à l'air, pour permuter des cibles, par exemple, il est vital d'enlever une épaisseur plus importante. En effet, dans ce cas nous avons observé une importante dégradation des caractéristiques du matériau thermoélectrique qui ne peut s'expliquer que par une humidification et oxydation de la surface de la cible Ni₄₅/Cu₅₅ lors de la remise à l'air. On procède donc à un important décapage de la cible durant une demi-heure, ce qui revient à enlever un micron de constantan. Après cette opération, les caractéristiques du matériau sont concordantes avec la littérature.

1.2.2.1.2 Dépôts de constantan

Afin de réaliser un dernier nettoyage du verre avant la pulvérisation, nous procédons à un « etching » superficiel du verre en le bombardant avec les ions d'argon (suppression des contaminations de surface), au cours d'une pulvérisation inverse directement dans le bâti PLASSYS. L'idée est d'appliquer une tension de pulvérisation de 200V durant 2 min, et donc de générer une puissance très faible (quelques dizaines de watts) non pas sur la cible de constantan, mais sur le substrat de verre, sous une pression d'enceinte de 10⁻⁷ atm. L'intérêt de cette pulvérisation inverse est de procéder à un dernier nettoyage du substrat qui ne sera plus exposé à l'atmosphère ambiante avant le dépôt. Quelles que soient les conditions de puissance et de pression, la pulvérisation en mode RF donne une couche de métal de meilleure qualité qu'un dépôt en mode DC, avec notamment une granulation plus fine et des propriétés physiques plus proches de la littérature. Nous avons en effet mesuré avant recuit une résistivité de 100 μΩ.cm pour une couche de constantan en pulvérisation DC supérieure à celle obtenue en pulvérisation RF (70 μΩ.cm) et ce avec les mêmes conditions de dépôts dans les deux cas (densités identiques de puissance utilisées dans les deux cas, et surtout même débit d'argon).

En ce qui concerne le débit d'argon lors de la pulvérisation, une pression voisine de 20 mT permet de diminuer le contrainte en tension du métal déposé sur le verre, et d'améliorer la qualité d'adhérence. Nous avons donc choisi cette pression de 20 mT, ce qui correspond à un débit d'argon de 82 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute, i.e. cm³/min) pour les dépôts de constantan sur verre.

Une tension de polarisation importante permet d'atteindre des vitesses élevées de dépôts de constantan, et va donc introduire un minimum d'impuretés au sein de la couche. En revanche il convient d'éviter des tensions de polarisations trop fortes qui sont sources d'échauffement pour la cible de constantan et pour le substrat. Nous avons donc choisi d'effectuer les dépôts de Cn sur verre à 800V, ce qui correspond à une puissance intermédiaire de 200W. De plus le substrat est constamment refroidi à l'aide d'une circulation d'eau afin d'éviter les éventuels chocs thermiques pouvant survenir à la fin du procédé.

Les conditions de pulvérisation sont résumées dans le tableau III-1 :

Métal	CONSTANTAN
Source	RF
Pression ambiante	20 mT
Débit d'argon	82 sccm
Tension de polarisation	800 V
Puissance	200 W
Vitesse de dépôt	500 Å/min

Tableau III-1 : Paramètres de dépôt du constantan sur le verre par pulvérisation cathodique magnétron.

La durée du dépôt, ou autrement dit de l'épaisseur de la piste de Cn, est choisie en fonction des limitations de la technologie employée. Ainsi nous choisissons un dépôt de 10 min correspondant à une épaisseur de 5000 Å. Afin que le substrat ne se refroidisse pas trop brutalement et pour éviter des cassures du constantan, il est nécessaire avant de ressortir l'échantillon du bâti de le laisser refroidir à l'aide de la circulation d'eau et ce au moins 30 min. Il est important de remarquer que la pulvérisation étant isotrope, l'homogénéité du dépôt dépend beaucoup de la taille de la cible qui doit être beaucoup plus grande que le substrat de verre utilisé. C'est pourquoi, dans notre cas la cible précédente a une surface environ 5 fois plus grande que le substrat de verre de 4 cm de côté, ce qui permet d'assurer un dépôt quasi homogène.

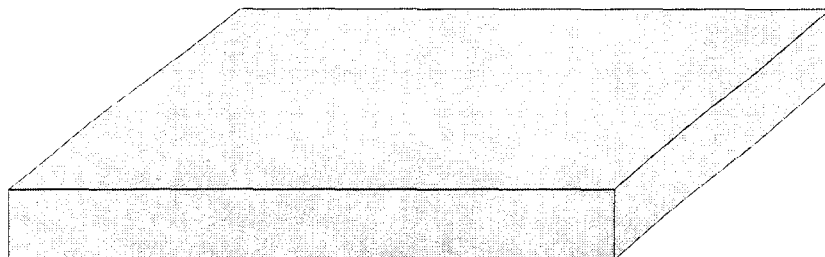
1.2.2.1.3 Réalisation du masque

Le masque à réaliser est un serpentín de constantan, représentant le premier niveau de la thermopile plaquée, dans le cas des réalisations constantan/or. La résine utilisée doit résister aux solutions chimiques dans laquelle le substrat sera plongé. La résine positive photosensible utilisée est la Shippley S1400-27 permettant de réaliser les motifs désirés avec une résolution de l'ordre du micron (résine sensible à une insolation UV : exposition « i-line 365 nm »). Cette résine est formée de 3 composés : un composé photoactif, une résine de base et un agent solvant organique. Les solvants disparaissent après dépôts à la tournette (spin coating). Les paramètres de dépôts à la tournette (KARL SUSS TP 6000 à capot fermé) sont les suivants :

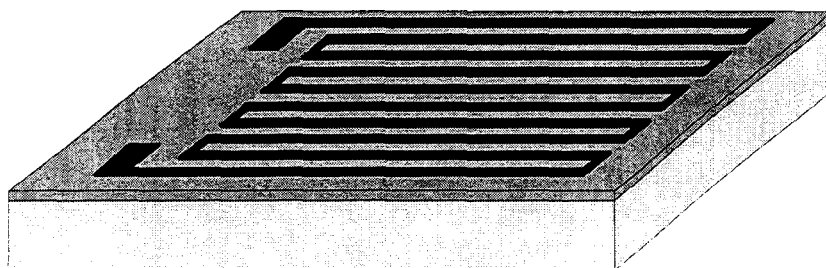
Résine	Shippley S1400-27
vitesse (rpm)	2600
accélération (rpm/s)	3000
Centrifugation (s)	5
épaisseur (µm)	1.5

Tableau III-2 : Paramètres de dépôt de la résine Shippley S1400-27

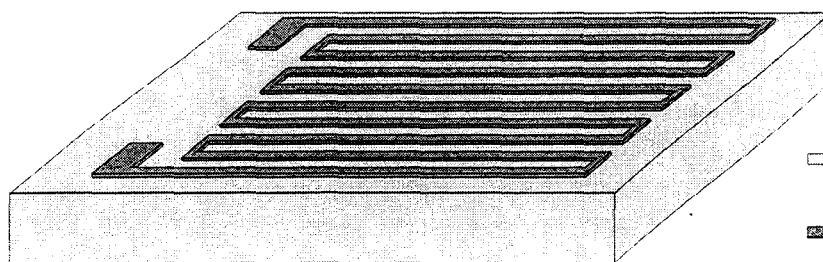
a) Substrat de verre nettoyé






b) Dépôt sur tout le substrat de constantan et masque de résine



**c) Réalisation du serpentin de constantan
(gravure chimique et enlèvement résine)**



-  Substrat de verre
-  Constantan
-  Résine

Procédé de réalisation du serpentin de constantan

La résine ainsi déposée est recuite soit sur plaque chauffante à une température de 120°C pendant 2 minutes, soit au four à 60°C pendant 30 min. Cette résine est soluble dans le développeur avec un taux de révélation variable. Quand le composé photoactif est présent, le taux de développement est très faible (quasi nul : ~ 1nm/s).

Une exposition UV permet d'insoler la résine non masquée, sensible à l'énergie des photons ($\lambda=365\text{nm}$) absorbés, ce qui a pour effet de casser les molécules du polymère où de les ponter, dans le cas des résines négatives. Cette exposition détruit le composé photoactif et le taux de développement est alors de l'ordre de 100 à 200 nm/s.

Le film de résine est ensuite soumis à un processus de développement qui enlève sélectivement soit les parties exposées, soit les parties non exposées. Dans le cas de la résine 1400-27 le développeur utilisée est un mélange : « microposit developer (2/3) + eau DI (1/3) ». La résine est développée pendant 15 secondes et immédiatement rincée à l'eau désionisée, pour éviter de la surdévelopper ce qui pourrait modifier les dimensions prévues des motifs.

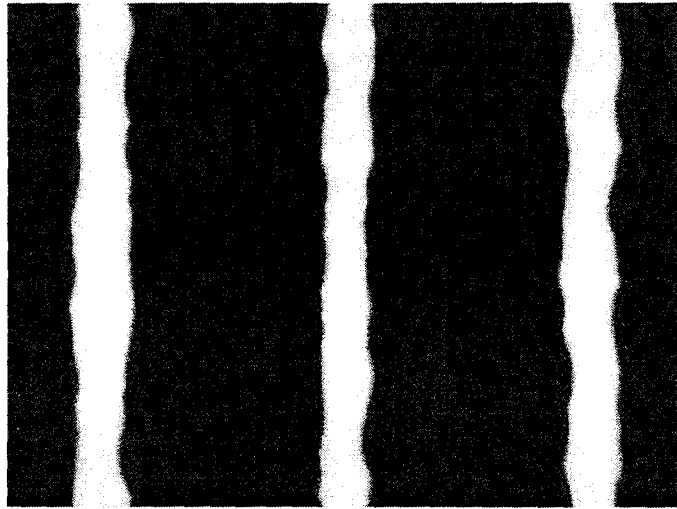
1.2.2.1.4 Gravure du constantan

La gravure chimique par voie humide nécessite des précautions importantes permettant d'assurer la reproductibilité du procédé, notamment le contrôle de la composition de la solution chimique, sa température et son agitation qui sont des paramètres à ajuster précisément (influence sur le pH). De plus la taille de l'échantillon influant sur l'importance de la réaction de type exothermique, il est nécessaire de thermostatier les solutions chimiques. De manière générale la gravure chimique se déroule en deux étapes : oxydation du matériau et gravure de l'oxyde par un acide ou une base.

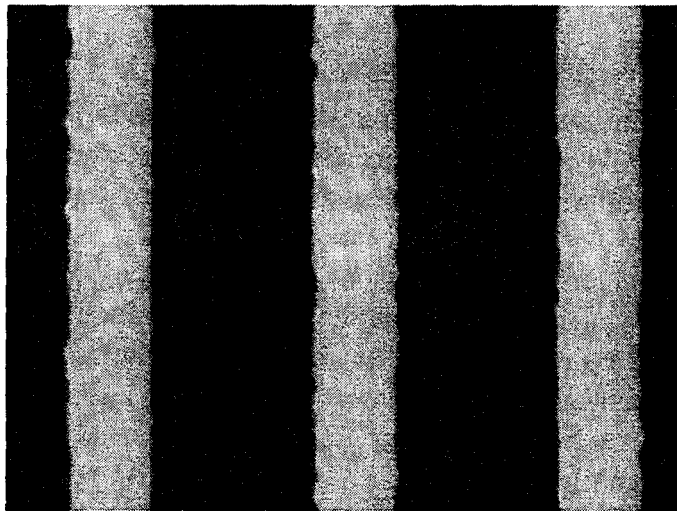
Le constantan est un matériau dont la gravure est difficile à maîtriser. Beaucoup de problèmes peuvent survenir si les conditions de gravure ne sont pas parfaitement respectées. Il est important de contrôler précisément cette étape du procédé : Les capteurs doivent présenter la même résistance électrique et surtout il faut éviter les sous gravures pouvant occasionner des résistances électriques trop élevées.

La première solution qui fut utilisée était une solution composée d'acide sulfurique, de sulfate cerique (poudre) et d'eau désionisée dans les proportions suivantes : H_2SO_4 (5 cm³) / eau DI (100ml) / $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (10 g). Bien que ces attaques soient très efficaces et parfaitement contrôlables (vitesse de gravure lente et gravure homogène), elles ont pour inconvénient des dépôts blanchâtres de sulfate qui nuisent beaucoup à l'adhérence des autres matériaux déposés et surtout qui peuvent modifier énormément les propriétés d'absorption du rayonnement au niveau des interstices des capteurs.

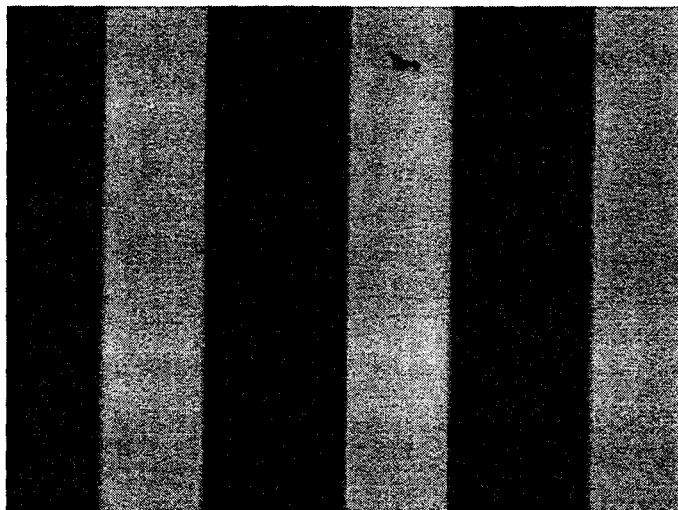
Dans le cadre de ce travail, nous avons mené de nouvelles études de gravure en utilisant des solutions d'attaques à base d'acide nitrique et d'eau (la table des potentiels d'oxydoréduction ^{[2], [3]}, nous a permis de constater que le NO_3^- oxydait parfaitement les réducteurs Cu et Ni).



*gravure du Constantan $[HNO_3] / [H_2O]$ (2/1) à 50°C
épaisseur 5000Å, temps de gravure 2 secondes*



*gravure du Constantan $[HNO_3] / [H_2O]$ (3/2) à 45°C
épaisseur 5000Å, temps de gravure 10 secondes*



*gravure du Constantan $[HNO_3] / [H_2O]$ (5/4) à 40°C
épaisseur 5000Å, temps de gravure 25 secondes*

Nous avons donc opté pour un mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. La figure III-2 représente les évolutions en fonction de la température et du rapport entre les concentrations $[\text{HNO}_3]$ et $[\text{H}_2\text{O}]$, du rapport entre la sous gravure et la gravure du constantan (s/e).

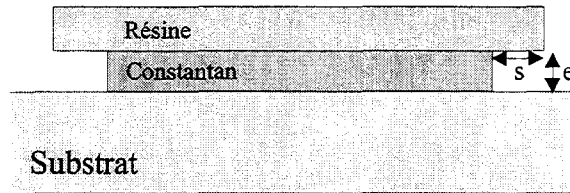


Figure III-1: Epaisseur de gravure (e) et de sous gravure (s)

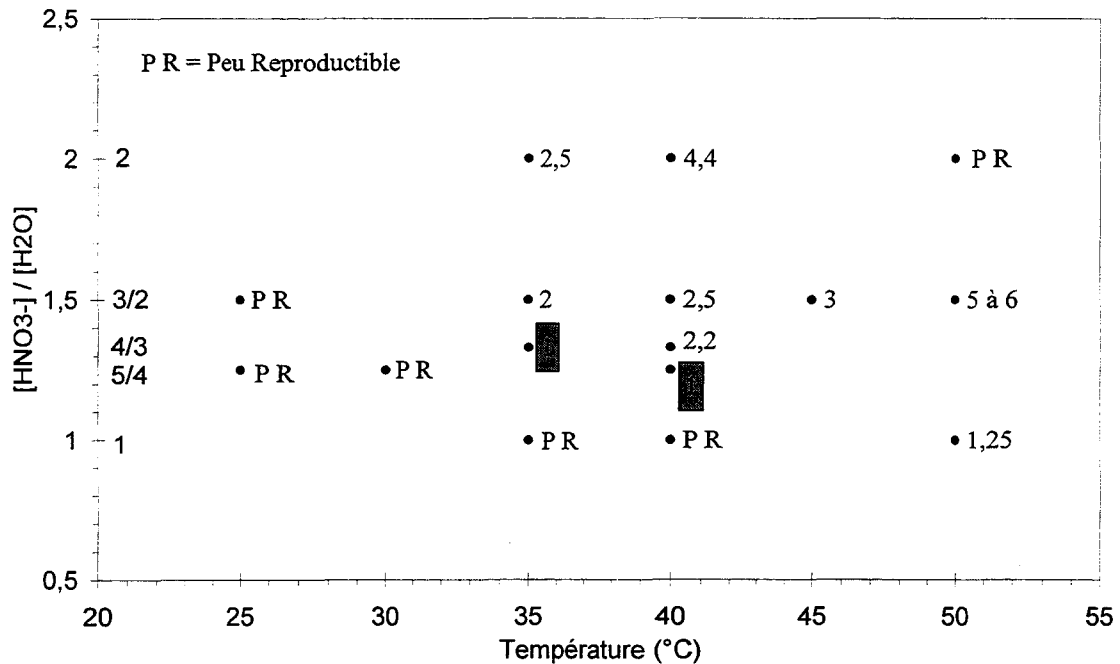


Figure III-2: Rapport entre les épaisseurs de sous gravure et de gravure du constantan (s/e), en fonction du rapport des concentrations ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) et de la température des solutions. (figure III-1)

Les photos ci contre montrent que la gravure chimique est une étape très critique qu'il est primordial de parfaitement contrôler. Sur la figure III-2, nous remarquons que deux conditions d'attaque permettent de réaliser la gravure avec un minimum de sous gravure, nous retenons la solution ayant un rapport de concentrations de 5/4 et une température de 40°C, car elle a une vitesse permettant un meilleur contrôle de la gravure (200 Å/s soit un temps de gravure d'environ 25 secondes alors que la deuxième solution d'attaque ne dure que 2 à 3 secondes).

Une fois la gravure effectuée, nous procédons à l'enlèvement de la résine, en la dissolvant dans l'acétone. Un rinçage à l'alcool, puis à l'eau DI est nécessaire.

1.2.2.2 Réalisation du Serpentin de bismuth

Certains métaux sont difficiles à graver et nécessitent d'utiliser la technique du « lift off ». Ce procédé simple consiste à réaliser un masque de résine avant de métalliser toute la surface. En dissolvant la résine dans l'acétone, le métal qui a été déposé sur la résine est enlevé de la surface de l'échantillon.

Cette technique requiert :

- L'emploi d'un film relativement épais avec un profil révélé adéquat de sorte que le film métallique déposé soit mince sur les bords de la marche pour permettre une dissolution rapide du masque de résine : Comme le montre la figure III-3 (a, b et c)
- L'utilisation d'un procédé de dépôt métallique anisotrope comme l'évaporation.

Afin de réduire l'épaisseur de résine (la résolution du masquage est inversement proportionnelle à l'épaisseur de résine), il est préférable d'utiliser la « méthode de la casquette ». Des méthodes pour obtenir le profil illustré sur la figure III-3.d, sont soit de durcir la surface de la résine en la plongeant dans un solvant aromatique tel que le chlorobenzène, soit d'utiliser un procédé de résines bicouches et l'aligneur à UV profonds (*Deep UV* à 220 nm) dont le laboratoire s'est équipé récemment.

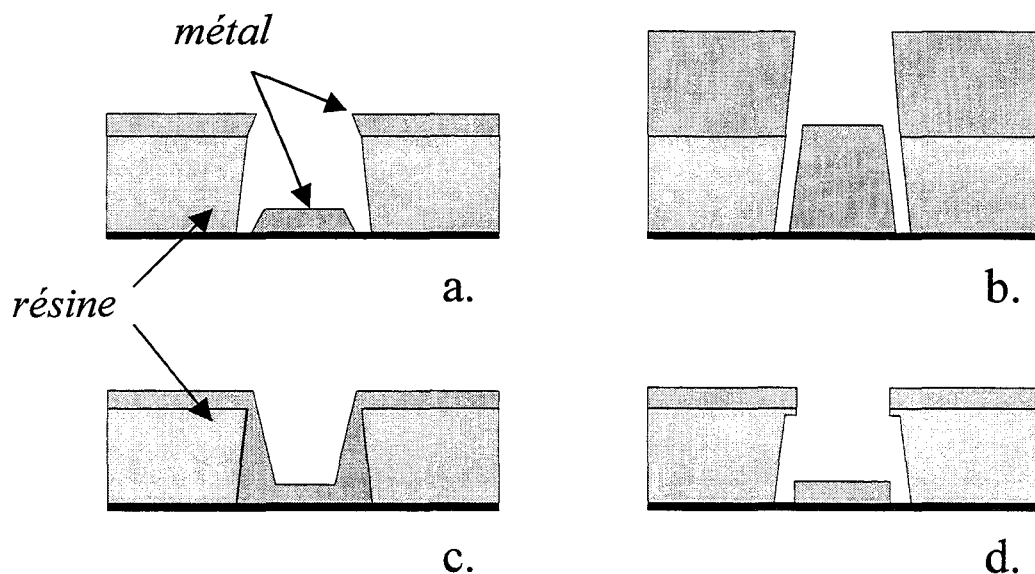
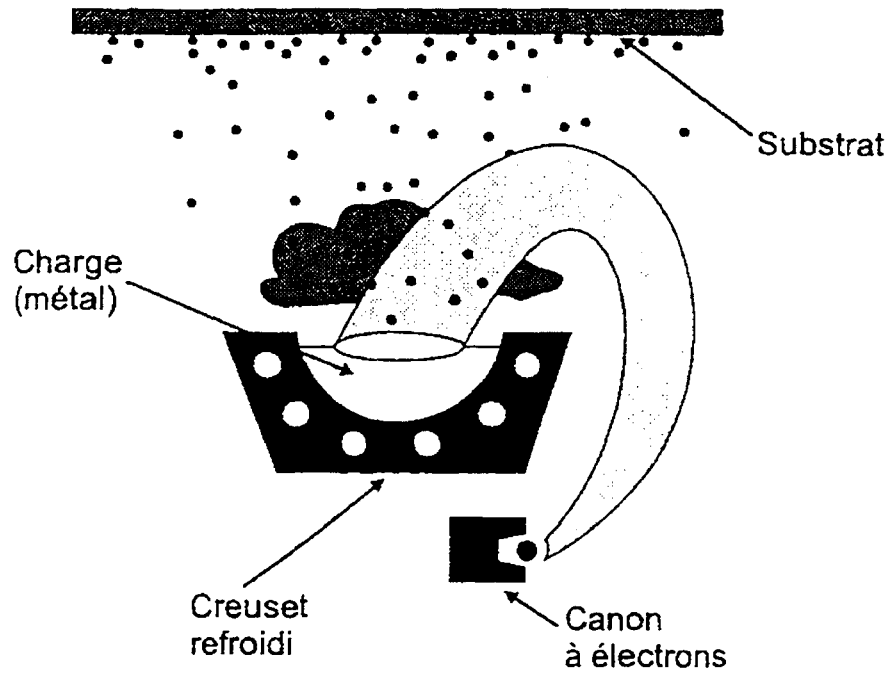


Figure III-3 : Technique de lift off : a) résine plus épaisse que le métal avec un profil de résine sous gravé et un dépôt métallique directif, b) résine moins épaisse que le métal avec un profil de résine sous gravé, c) résine plus épaisse que le métal avec un profil de résine sous gravé et un dépôt métallique isotrope, d) profil en casquette généralement utilisé.



Principe de l'évaporation par canon à électrons

Le procédé bicouches utilise des résines nécessitant des recuits allant jusqu'à 200 °C (PMGI, SF6, SF11...). Pour le bismuth qui est un semi-métal, nous lui avons préféré la casquette obtenue par durcissement naturel de la surface de la résine 1400-27 au chlorobenzène, technique ne nécessitant pas des recuits aussi élevés :

- Recuit de la résine au four, 20 min à 60°C
- Traitement de 18 min au chlorobenzène (durcissement en surface de la résine)
- Second recuit au four, 30 min à 80 °C
- Insolation et développement de la résine pour la réalisation du serpent

Pour la métallisation, nous utilisons le dépôt par évaporation par faisceau d'électrons, car il permet de répondre à l'exigence de la technologie *lift-off*, à savoir un dépôt anisotrope. Le système consiste à évaporer un métal contenu dans un creuset réfractaire refroidi (inerte chimiquement) de façon à exposer le substrat au flux de vapeurs métalliques. Un canon à électrons, dont le faisceau est dévié par un champ magnétique, est utilisé pour chauffer le métal et le porter à ébullition. Ce dispositif est placé dans un bâti sous ultravide, les conditions optimales de dépôt doivent se situer dans le domaine de l'écoulement moléculaire. En effet, le libre parcours moyen des molécules est très supérieur au diamètre du bâti et les molécules sont indépendantes les unes des autres. Les épaisseurs de dépôts sont contrôlées à l'aide d'un quartz.

Le bismuth est déposé à l'aide d'un bâti RIBER à des vitesses n'excédant pas 5Å/s (le courant d'émission du faisceau n'est que de quelques mA, pour des tensions de quelques dizaines de kV).

Dans tous les cas la technique du *lift-off* nécessite des dépôts d'épaisseur n'excédant pas la moitié de celle de la résine déposée (environ 1,5 µm avec la résine 1400-27), et ne permettent pas d'avoir des dépôts d'épaisseurs trop élevées.

Les dépôts de bismuth sont de 3000 Å ou 5000 Å selon que le second matériau thermoélectrique est l'antimoine ou l'or.

1.2.3 Dépôts des seconds matériaux thermoélectriques « or et antimoine »

Pour effectuer les dépôts d'or nous disposons au laboratoire de bâtis MECA 2000 permettant l'évaporation de ce matériau. Ces bâtis sont à canon à électrons et fonctionnent suivant le même principe que le bâti RIBER. Ces dépôts n'excèdent jamais 4000Å et sont réalisés avec le même procédé que dans le cas du bismuth.

Par contre pour l'antimoine, ne disposant plus de creuset libre dans les bâtis à canon à électrons, nous avons dû, d'une part réaliser les dépôts par évaporation par effet joule avec un bâti ALCATEL (salle blanche du P3) et d'autre part utiliser le procédé de casquette bicouche, seul procédé permettant de réussir des *lift-off* d'épaisseurs importantes (de l'ordre du micron).

En ce qui concerne le dépôt par effet joule, le principe de fonctionnement est le même que précédemment, si ce n'est que cette fois le matériau à déposer est amené à une température de fusion en chauffant le creuset. Celui ci sert à la fois de nacelle dans laquelle se trouve la matière à évaporer et de résistance par effet joule, chauffée lorsqu'elle est traversée par un courant. Dans notre cas, un étalonnage a permis de réaliser des dépôts avec une vitesse de 800 Å/min pour un courant efficace de 2mA, sous une atmosphère à 10^{-2} Torr en diminuant la température de fusion du matériau. Avec le procédé bicouches nous pouvons obtenir des épaisseurs totales de résines supérieures à 3µm, ce qui nous permet de déposer des épaisseurs plus importantes comme dans le cas de l'antimoine.

	Résine SF11	Résine 1400-17
<u>Dépôts des résines</u>	Tournette TP1100 (capot ouvert)	Tournette TP6000 (capot fermé)
vitesse (rpm)	1500 rpm	5000 rpm
accélération (rpm/s)	2000 rpm/s	5000 rpm/s
temps (s)	20 s	30 s
recuit	sur plaque 4min à 200 °C	sur plaque 2min à 120 °C
épaisseur (µm)	1.5 µm	0.8 µm
Insolations Et Révélation	- Insolation Deep UV 220 nm pdt 2'30'' - Révélation Nano 101 pdt 3' - Rinçage eau DI en statique	- Insolation UV 365 nm pdt 4s - Révélation Microposit (2/3) + eau DI (1/3) pdt 15'' - Rinçage abondant à l'eau DI
Lift off Enlèvement résine (après métallisation)	Enlèvement au remover 1165 chauffé à 85 °C	Enlèvement à l'acétone
Rinçage à l'alcool isopropylique puis séchage au flux d'azote		

Tableau III-3 : Paramètres technologiques pour la réalisation de casquette bicouches à partir des résines optiques PMGI (SF11) et SHIPPLEY (S1400-17.)

Toutes ces étapes technologiques nous permettent de réaliser diverses thermopiles (Cn/Au, Bi/Au, Bi/Sb). L'étude des sensibilités en fonction des différentes associations de thermoéléments a été effectuée avec les capteurs de plus petites dimensions (capteurs 3x3mm² pistes rétrécies). Ceci permet d'en produire un plus grand nombre afin de mener des études statistiques qui seront présentées ultérieurement et de fiabiliser les mesures.

1.3 Etude de l'influence des recuits sur la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des matériaux constituant la thermopile

1.3.1 Méthode de mesures de la résistivité électrique des matériaux thermoélectriques.

Le choix des différents métaux ou semi-métaux (bismuth, antimoine, constantan, or) pour la réalisation en couche mince des thermopiles s'effectue en fonction de leurs propriétés thermoélectriques. Ces matériaux sont déposés soit par évaporation, soit par pulvérisation. Après chaque dépôt il est nécessaire de procéder à des recuits permettant de les stabiliser et de réordonner leurs structures cristallines. Ces recuits entraînent une réduction non négligeable de la résistivité, facteur important pour l'optimisation des thermopiles. De plus les valeurs des résistivités des matériaux en couche mince peuvent être très différentes de celles des matériaux en volume. Il est donc primordial de pouvoir évaluer avec précision toutes ces résistivités avant et après les recuits.

La méthode TLM (Transmission Line Method), proposée par W.Schockley^[4],^[5] permet d'obtenir la résistance carrée d'un matériau métallique d'épaisseur e donnée et par suite d'évaluer avec une grande précision sa résistivité. Une structure TLM consiste en une succession de plots de contacts de très grande conductivité électrique (Or) séparés entre eux par des zones du matériau à caractériser, de conductivité beaucoup plus faible que celle des plots, de longueurs x_1, x_2, x_3, x_4 (figure III-4.a). Afin d'éviter les problèmes d'adhérence des plots sur le matériau à étudier une couche intermédiaire d'accrochage de très faible épaisseur est déposée (100 Å de titane).

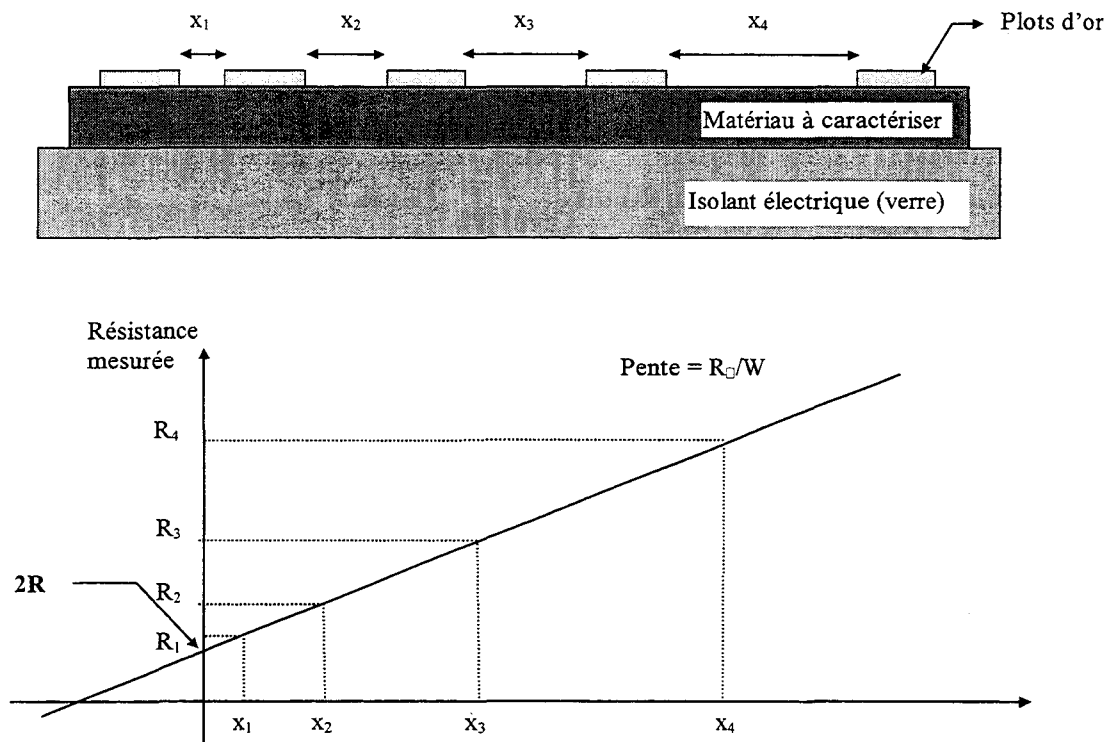


Figure III-4 : Structure TLM (a) et courbe de résistivités des matériaux thermoélectriques (b).

Les mesures successives des résistances $R = f(x)$ entre deux plots adjacents à l'aide d'un banc de mesures statiques à quatre pointes, conduit à la courbe ci dessus (figure III-4.b). La résistance de contact (en $\Omega \cdot \text{mm}$), qui caractérise la qualité de l'interface contact Au/Ti/métal, est donnée par l'ordonnée à l'origine, et la résistance carrée du matériau (en Ω/\square) est déterminée par la pente et la largeur W des plots. On peut donc évaluer la résistivité du matériau qui est directement donnée par

$$\rho = R_{\square} \cdot e_{\text{métal}}$$

Pour cette mesure de motif TLM, nous avons disposé cinq plots, espacés de 5, 10, 20, 50 μm . La mesure des résistances est effectuée en employant un banc à quatre pointes afin d'éliminer la résistance parasite des pointes. Nous utilisons en effet deux pointes pour faire passer le courant entre deux plots adjacents, et deux pointes pour relever la différence de potentiel entre les deux plots. Compte tenu de la résistance interne pratiquement infinie du voltmètre, le courant parcourant celui-ci est nul, ce qui permet d'annihiler complètement l'influence de la résistance série des pointes. Le rapport tension / courant conduit donc à la mesure exacte de la résistance entre deux plots. Les mesures effectuées nous permettent d'avoir des caractéristiques parfaitement linéaires avec un coefficient de régression linéaire r^2 quasi parfait, supérieur dans tous les cas à 0.9999.

De plus, pour fiabiliser les résultats, les mesures de résistivité avant et après recuit sont effectuées au moins quatre fois. La dispersion obtenue est de l'ordre de 3%.

Parmi les nombreuses techniques de recuits développées, un traitement thermique rapide, c'est à dire d'une durée n'excédant pas 2 à 3 minutes, a donné les meilleurs résultats en provoquant une réduction notable de la résistivité des métaux et surtout celle des semi-métaux. Les recuits doivent obligatoirement être effectués sous atmosphère neutre d'azote hydrogéné afin d'éviter toute oxydation des matériaux. Le four à recuit thermique rapide est un HEATPULSE 210. Il est assisté d'un micro-ordinateur qui permet de programmer le cycle de température complet et de visualiser le bon déroulement du recuit en temps réel, en évitant les « overshots » (dépassements de température). Le chauffage est réalisé par des lampes halogènes situées au dessus d'une plaque de Silicium qui chauffe sous l'excitation des radiations lumineuses. L'échantillon à recuire est directement déposé sur cette plaque de silicium sous laquelle est fixée un thermocouple permettant le contrôle de la régulation en température à l'aide d'un P.I.D.

La qualité des thermopiles est conditionnée par le recuit du premier matériau déposé. En effet, étant obligatoirement le plus résistif (relation I.13), il est celui dont la diminution de résistivité doit être la plus importante. De plus l'optimisation de la résistivité du second matériau nécessiterait parfois des recuits à des températures auxquelles le premier matériau ne pourrait pas résister. Les recuits sont donc limités dans certains cas. Par exemple pour les thermopiles Bi/Sb, l'antimoine nécessite des recuits à 300°C pour avoir la plus faible résistivité, température trop importante pour le bismuth.

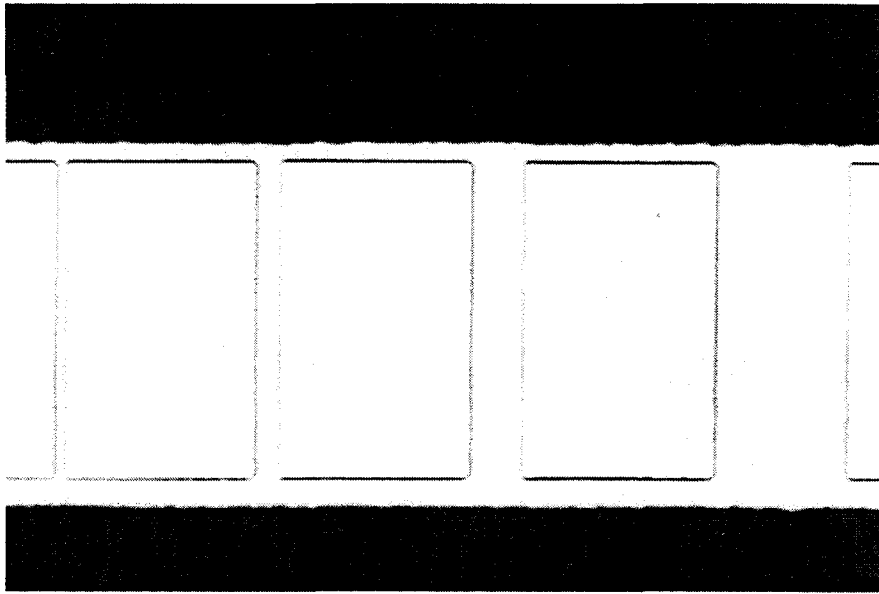


Figure III-5 : Echelle de résistance sur mesa de constantan

De manière plus concrète, les évolutions des résistivités du constantan et du bismuth sont étudiées dans la partie suivante.

1.3.2 Evolution de la résistivité des matériaux thermoélectriques en fonction des recuits

1.3.2.1 Résistivité du constantan

Le constantan est un alliage ($\text{Ni}_{45} / \text{Cu}_{55}$), déposé par pulvérisation avec le bâti PLASSYS, beaucoup plus stable que les semi-métaux tels le bismuth et l'antimoine. Cependant il était important d'étudier l'évolution de sa résistivité électrique en fonction des températures de recuits, afin d'assurer la reproductibilité des résultats. La figure III-6 représente l'évolution du rapport entre les résistivités après et avant recuit du constantan. Une résistivité minimale de $50 \mu\Omega.\text{cm}$ est obtenue pour un recuit à 420°C et une durée supérieure ou égale à 60 secondes. Par la suite, c'est ce temps minimal qui sera utilisé.

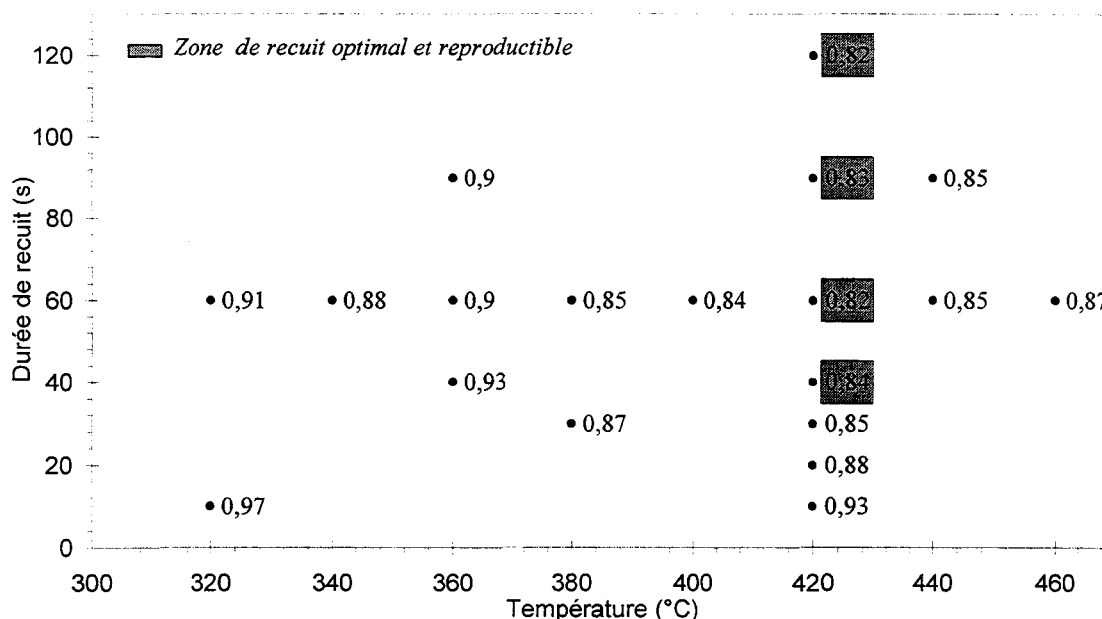


Figure III-6 : Influence de la durée du recuit sur le rapport entre les résistivités après et avant recuit du constantan ($R_{\text{après}}/R_{\text{avant}}$)

Il est important de signaler que les résistivités des métaux déposés avec le bâti de pulvérisation PLASSYS dépendent énormément des conditions de fonctionnement, notamment des débits de gaz dans l'enceinte, de la distance cible substrat, des vitesses de dépôts... Ainsi les résultats présentés, figure III-6, correspondent aux conditions de dépôts du constantan sur verre décrites dans le tableau III-1.

Cependant dans certains cas, lors du dépôt, il est nécessaire de limiter les contraintes internes des métaux. C'est le cas des dépôts par pulvérisation de certains métaux comme le nickel, le chrome ou le constantan sur des matériaux polymères ou diélectriques. Afin de limiter ces contraintes [1], il est possible de réduire la pression du gaz résiduel dans l'enceinte (dans notre cas l'argon). Ces modifications des conditions de dépôt influent énormément sur les propriétés électriques du matériau comme le montre le tableau suivant :

Débit d'argon dans l'enceinte	résistivité du constantan sans recuit en $\mu\Omega.cm$
50 sccm	100
82 sccm	70

Tableau III-4 : Résistivité du constantan en fonction des débits d'argon

Bien que la résistivité du matériau augmente avec la diminution du débit d'argon, nous verrons par la suite du travail que pour les réalisations des capteurs sur substrats polymères (dans le but d'augmenter la sensibilité), il n'est pas possible de faire autrement qu'avoir recours à des dépôts avec de faibles débits d'argon dans l'enceinte. En effet pour ces réalisations, il est nécessaire de diminuer les contraintes (en tension) dans le constantan et pour cela la diminution du débit d'argon est incontournable. Un compromis devra alors être fait.

1.3.2.2 Résistivité du bismuth

Dans le cas du bismuth déposé facilement par évaporation, les conditions de dépôts n'entraînent pas de contraintes excessives. Par contre le recuit est important et permet de réduire considérablement sa résistivité. Cependant il est à noter que dans le cas des semi-métaux la résistivité des couches minces diffère énormément de celle des matériaux volumiques [6]. La figure III-7 représente l'évolution du recuit du bismuth dont l'optimum est obtenu pour un recuit à 210 °C pendant 60s.

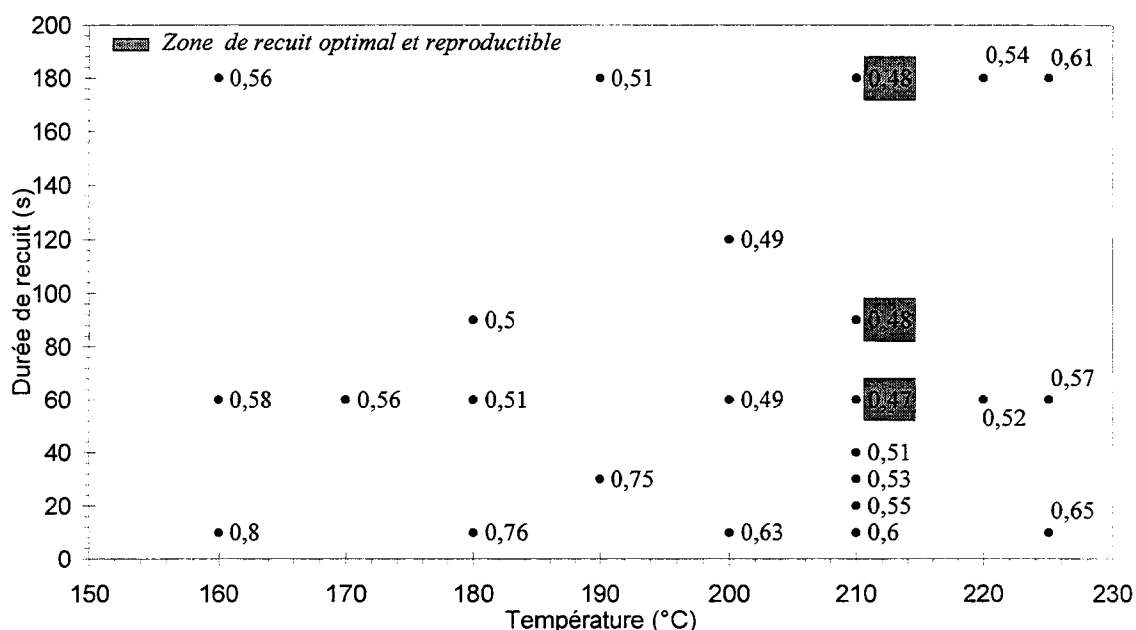


Figure III-7 : Influence de la durée du recuit sur le rapport entre les résistivités après et avant recuit du bismuth

1.3.2.3 Bilan des résistivités

Des études de recuits de tous les autres métaux ou semi métaux utilisés comme second matériau thermoélectriques pour la réalisation des thermopiles plaquées ont été faites. La température maximale de recuit est limitée par la nature du premier matériau thermoélectrique déposé.

Le tableau III-5 donne les résistivités optimisées, après recuits, de tous les matériaux utilisés pour la réalisation des thermopiles au laboratoire. Nous remarquons que dans le cas des semi-métaux, les résistivités après recuit de ces matériaux en couches minces sont très différentes de celles données dans les tables des matériaux volumiques, ce qui est confirmé par la littérature appropriée [6].

Matériau étudiés	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)		
	Mesurée	Théorique	
		Couche Mince	matériau volumique
Métaux			
Chromel (Ni-Cr)	68	70.6	-
Constantan (Cn)	50	52	-
Nickel (Ni)	7	6.9	-
Or (Au)	-	2.2	-
Tungstène (W)	8	5.4	-
Semi-métaux			
Antimoine (Sb)	110	100 ^[6]	40.1
Bismuth (Bi)	308	351 ^[6]	117

Tableau III-5 : Résistivités des matériaux thermoélectriques étudiés.

1.3.3 Evolution du pouvoir thermoélectrique du couple constantan / or en fonction des recuits

Comme nous venons de le voir, les conditions de recuit interviennent fortement sur la résistivité des matériaux thermoélectriques dont dépend la sensibilité des microcapteurs. Il est également important d'étudier l'évolution des pouvoirs thermoélectriques en fonction des recuits. Des mesures de pouvoir thermoélectrique ont été mises au point au laboratoire [7], elles ont nécessité une méthode de mesure longue et difficile à mettre en œuvre.

Dans le cadre de ce travail, pour déterminer la valeur du pouvoir thermoélectrique, nous avons réalisé une série de capteur dans des conditions particulières, en limitant et contrôlant toutes les élévations de températures durant tout le procédé de réalisation (recuit des résines au maximum à 80°C, dépôts du nitrure à 100°C...). La série de capteurs est ainsi fabriquée en n'excédant jamais 100°C. Toutes ces précautions nous ont permis de réaliser les capteurs sans véritable recuit des matériaux thermoélectriques.

La sensibilité des capteurs étant proportionnelle au pouvoir thermoélectrique des thermocouples, la mesure de celle ci conduit à sa détermination. Nous procédons donc à la caractérisation des capteurs avant qu'ils ne soient recuits, puis caractérisons ces mêmes capteurs après recuits. Le rapport des sensibilités est égal au rapport des pouvoirs thermoélectriques après et avant recuit. Bien entendu, ces valeurs sont relatives, mais la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique, pour des recuits optimisés a déjà été déterminée dans le cadre d'un autre travail [7].

En conséquence, la figure III-8 représente l'évolution du pouvoir thermoélectrique du couple constantan / or en fonction de la température, pour des recuits flash de 60 secondes. Nous pouvons constater que des recuits à des températures suffisamment élevées permettent d'optimiser et de stabiliser les pouvoirs thermoélectriques et donc la sensibilité des capteurs. Précisons que chaque donnée de cette courbe est une valeur moyennée de cinq mesures, avec une dispersion de l'ordre de 5%.

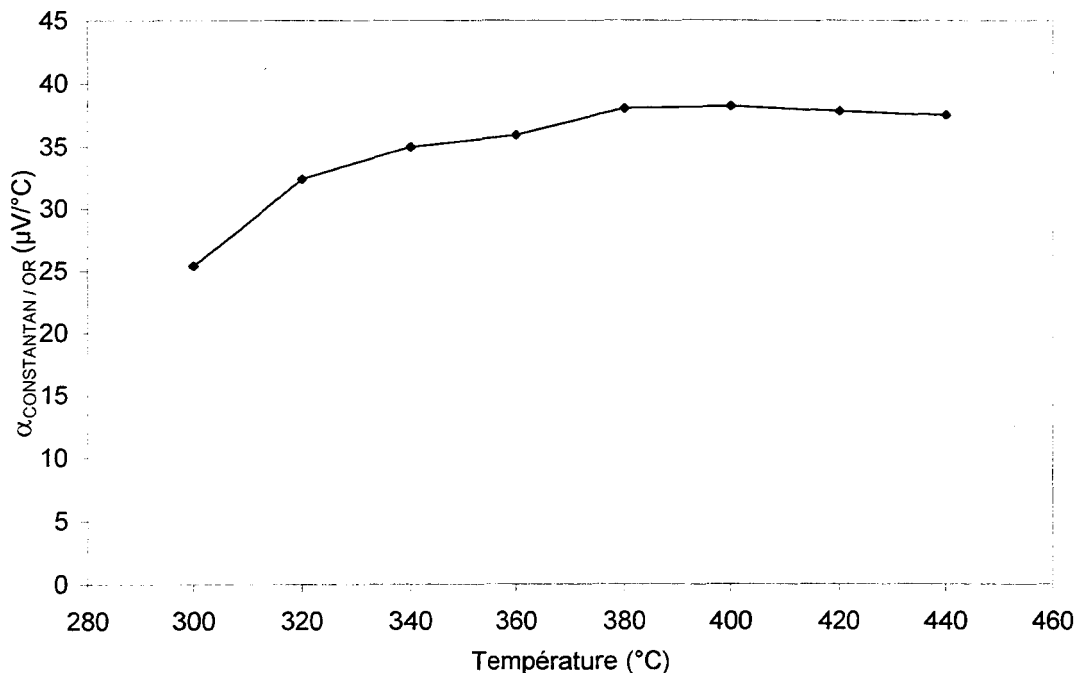
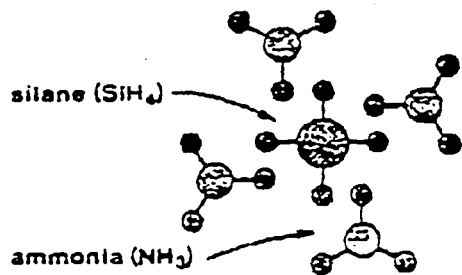
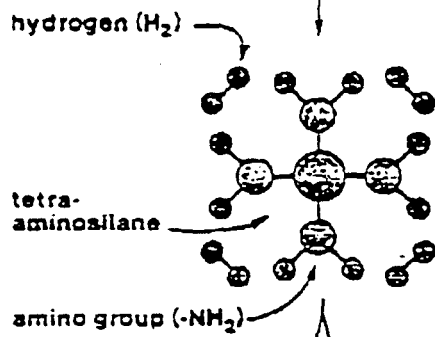


Figure III-8 : Evolution du pouvoir thermoélectrique constantan/or en fonction des températures de recuits pour une durée de 60 s

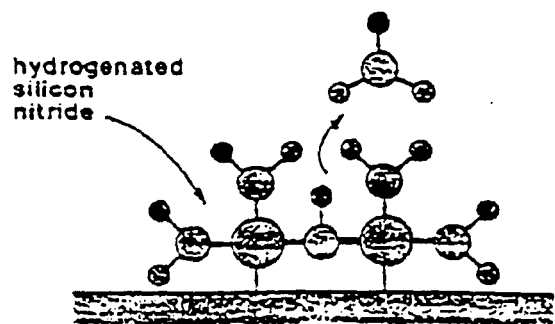
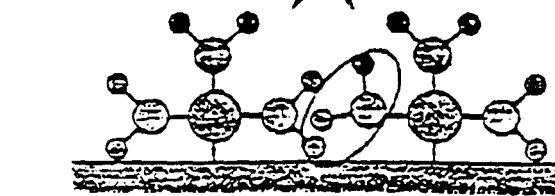
Afin de pouvoir réaliser le dépôt des réflecteurs, il est important avant tout de déposer un matériau polymère ou diélectrique permettant d'isoler électriquement la piste thermoélectrique des réflecteurs. Les matériaux que nous avons utilisés sont le nitrure de silicium et le polyimide qui possède de plus les meilleures propriétés absorbantes dans l'I.R.



Le Silane et l'ammoniac forment la molécule précurseur: le tétra-aminosilane



Cette molécule perd un groupe amino et se dépose en surface



Formation du Nitrure

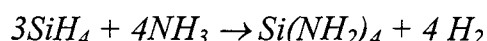
Principe de dépôt du nitrure de silicium

1.4 Dépôt et gravure des couches absorbantes

1.4.1 Dépôt de nitrure

Pour le nitrure de silicium (Si_3N_4), nous utilisons un bâti de dépôt en phase gazeuse assistée par plasma (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Fondamentalement, le dépôt s'effectue à partir de deux sources de gaz, respectivement le Silane (SiH_4) comme source de silicium et le gaz ammoniac (NH_3) comme source d'azote [8]. En pratique ces gaz élémentaires sont dilués dans un gaz porteur tel que l'azote ou l'hydrogène.

Le dépôt a lieu dans un système à tube ouvert sur une surface chaude, décrit figure III-9, où se produit la pyrolyse du Silane et du gaz ammoniac, qui dans un premier temps, réagissent pour former un gaz précurseur le Tétramino-Silane ($\text{Si}(\text{NH}_2)_4$) et de l'Hydrogène (H_2), selon la réaction chimique :



Les molécules formant ce gaz précurseur perdent ensuite chacune un groupe aminé (NH_2) facilitant l'adsorption des molécules en surface. Enfin un chauffage du substrat permet l'élimination des molécules avoisinantes d'hydrogène, pour former une couche réticulée par des liaisons Silicium-Azote. Ce processus s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac et la réaction s'écrit :

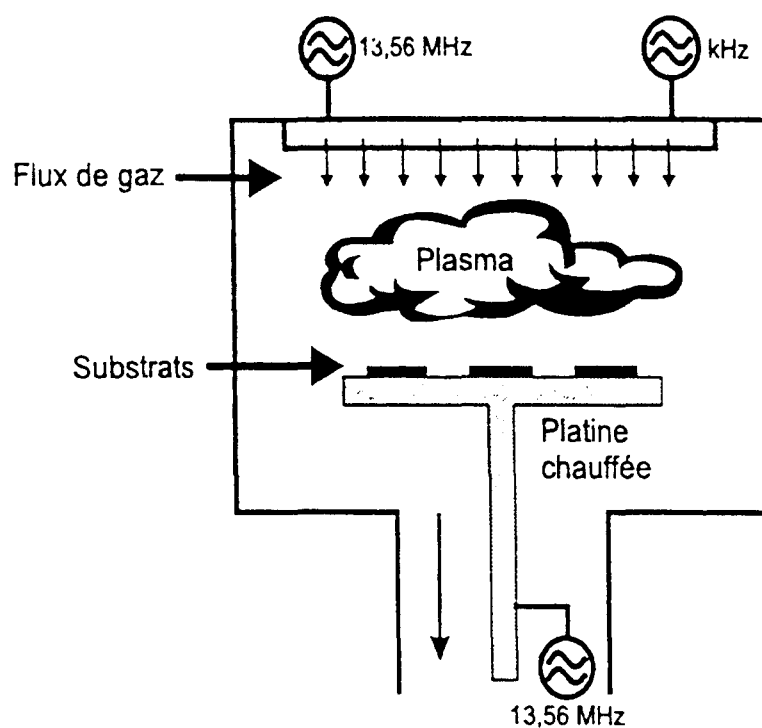
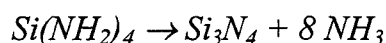


Figure III-9 : Synoptique d'un bâti de dépôt PECVD

Les conditions de dépôt de film Si_3N_4 ont fait l'objet dans la littérature d'un très grand nombre d'études, systématiques de l'influence de la composition des mélanges et des flux gazeux, de la pression dans le réacteur et de la température du substrat, et enfin de la puissance et de la fréquence de l'excitation radiofréquence^[9].

En pratique, nous utilisons une fréquence d'excitation de 13.56 MHz, et les dépôts se font à une température nominale de 300 °C. Dans ces conditions de température et de fréquence de plasma, les autres données de dépôt sont les suivantes :

- Le gaz ammoniac est introduit sans dilution avec un débit de 20 sccm
- Le Silane est fortement dilué dans le diazote dans une proportion de 3% avec un débit de 600 sccm
- La pression dans l'enceinte est fixée à 1 Torr
- La puissance radiofréquence est inférieure à la dizaine de watts.
- Dans ces conditions les vitesses de dépôts sont de l'ordre de 100 Å/min, vitesses relativement lentes car les constituants de base sont chimiquement stables

Cependant certaines études et réalisations ont nécessité des dépôts de nitrure à température plus basse (jusqu'à 100°C). Le rapport z/x du $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ainsi créé peut excéder l'unité quand le dépôt est effectué en dessous de 300°C. Afin de réduire ce rapport dans le bâti, une partie de l'ammoniac est remplacée par de l'azote (le gaz porteur). En effet, l'azote devient alors réactif vis à vis du silane par activation radiofréquence.

Une technique permettant de contrôler la qualité du nitrure obtenue est la mesure de son indice de réfraction par ellipsométrie.

1.4.2 Dépôt de polyimide

Contrairement au nitrure de silicium, le polyimide est un matériau dont le dépôt ne nécessite que très peu de moyens technologiques. Il se dépose facilement à la tournette de la même façon que les résines jusqu'à 25 microns par couche selon la nature du polyimide. Il est important de doser la quantité de polyimide liquide selon la taille du wafer afin d'éviter les effets d'accumulation de matière sur les bords par effet centrifuge. En effet, pour un placage du masque sur le substrat lors de l'opération d'alignement en lithographique optique, il est nécessaire que la surface de celui ci soit la plus plane possible. Selon l'épaisseur désirée, la quantité de polyimide à utiliser varie entre 0.04 et 0.08 ml/cm².

Le polyimide est déposé à la seringue au centre du wafer et est étalé à la tournette en procédant à une rotation préalable avec de faibles paramètres :

Vitesse de rotation = 500 rpm
Accélération = 500 rpm/s
Durée = 60 secondes

Différents essais de dépôts ont été effectués et le tableau III-6 donne quelques épaisseurs obtenues en fonction des paramètres utilisés avec une tournette KARL SUSS TP1100 à capot ouvert.

Paramètres de dépôts des polyimides	Vitesse (rpm)	Accélération (rpm/s)	Temps (s)	épaisseur (μm)
<i>Polyimide 3112</i>				
0.04 ml/cm ²	6000	6500	60	2
0.06 ml/cm ²	4000	4500	60	2.6
0.06 ml/cm ²	3000	3500	60	3
0.07 ml/cm ²	2700	3200	60	3.2
0.08 ml/cm ²	1500	2000	60	4.5
<i>polyimide 4208</i>				
0.06 ml/cm ²	4500	5000	60	3.6
0.06 ml/cm ²	3000	3500	60	4.4
0.08 ml/cm ²	1500	2000	60	9
<i>polyimide 4212</i>				
0.06 ml/cm ²	4500	5000	60	5.4
0.07 ml/cm ²	3000	3500	60	7.5
0.08 ml/cm ²	1500	2000	60	13.3
<i>polyimide 7505</i>				
0.08 ml/cm ²	1500	2000	60	22

Tableau III-6 : Quelques paramètres de dépôts des différents polyimides utilisés.

L'étape la plus importante et la plus critique dans le dépôt de polyimide est sa polymérisation. Celle ci intervient au cours des recuits, et dépend énormément des conditions dans lesquelles ils se déroulent. Des cycles complets de recuit à l'étuve sous atmosphère azotée (pour éviter les adsorptions d'oxygène) ont été mis au point. Au préalable, un pré recuit sur plaque chauffante à 100°C pendant 3 minutes est nécessaire, pour durcir superficiellement le polyimide et éviter les effets de coulées.

Les figures III-10 et III-11 présentent les cycles de recuits des différents polyimides étudiés et déposés à l'IEMN. Dans le cas de la famille des 42 (polyimides ayant les meilleures propriétés absorbantes, chapitre II), deux cycles de recuits ont été mis au point dont l'un avec des températures n'excédant pas les 200°C. Ce cycle de recuit est adapté à certaines des technologies développées comme par exemple dans le cas des réalisations utilisant des thermoéléments en bismuth ou des réalisations sur polymère.

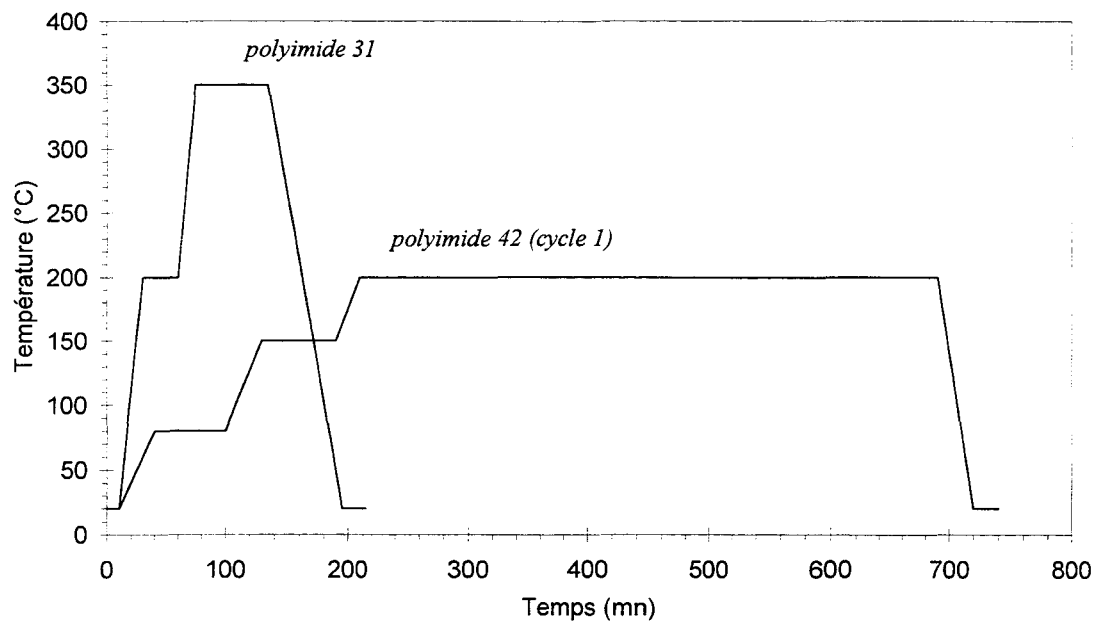


Figure III-10 : Cycle de recuit des polyimides des familles 31 et 42 (cycle 1)

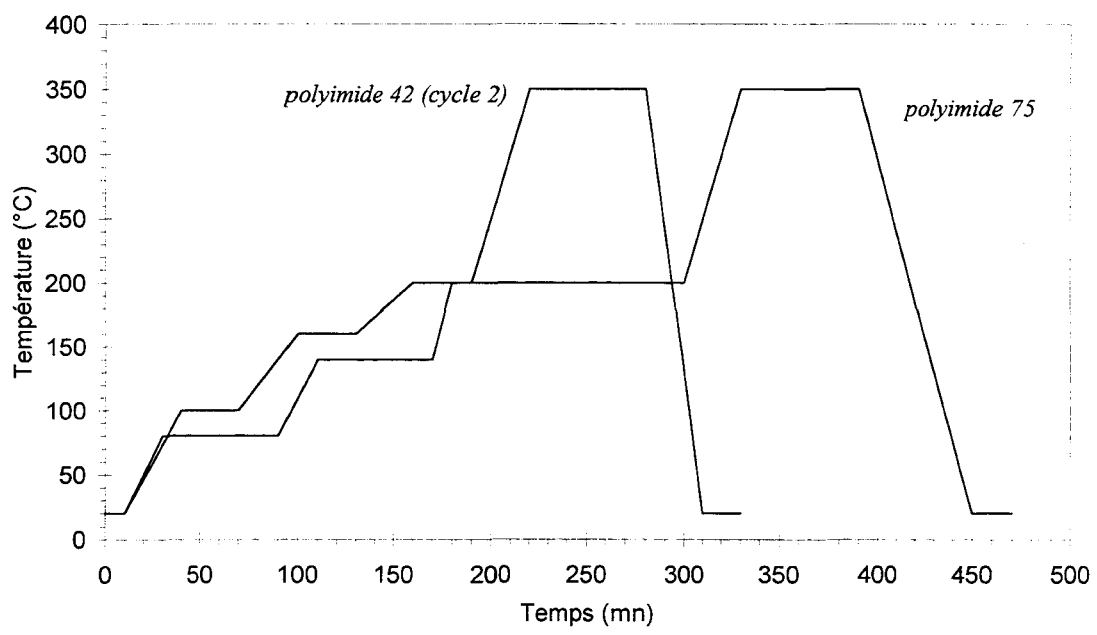


Figure III-11 : Cycle de recuit des polyimides des familles 75 et 42 (cycle 2)

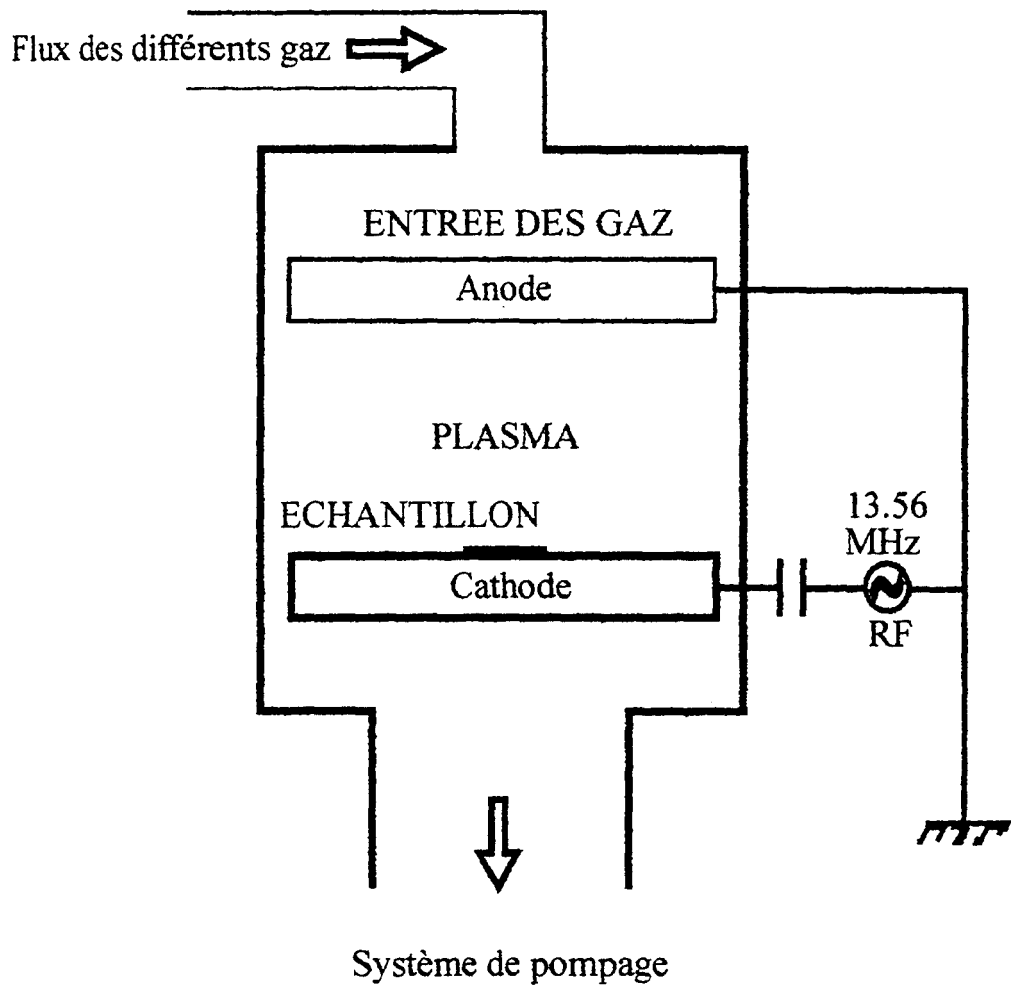


Schéma d'un bâti de gravure ionique

1.4.3 Gravure des absorbants pour le dégagement des plots

Pour accéder à la piste thermoélectrique, il est nécessaire de graver la couche d'absorbant sur toute son épaisseur aux niveaux des plots d'accès. Le procédé d'attaque chimique utilisé pour la gravure du nitrure de silicium, repose sur la réactivité chimique de la surface solide à attaquer avec les espèces gazeuses qui sont plus ou moins énergiquement activées par un bombardement ionique (GIR : *Gravure Ionique Reactive* ou RIE : *Reactive Ion Etching*), avec un bâti PLASMALAB 80+^{[10], [11]}. Ce bombardement ionique est obtenu par l'application d'une tension radio fréquence (RF) entre deux électrodes, comme cela est illustré sur la figure ci contre. Il est ainsi possible d'obtenir la gravure de motifs d'une très grande finesse (<0.5 μm), et ce, avec une grande anisotropie. Cette dernière est certes fonction de la puissance RF du plasma, du débit des gaz, mais également de la nature des gaz utilisés. Pour des puissances élevées la gravure est essentiellement physique, très peu sélective, et directionnelle ; par contre avec de faibles puissances la gravure est essentiellement chimique, très sélective, et isotrope. Ainsi un bon compromis nous permet de réaliser des gravures utilisant les deux procédés (physico-chimique).

Pour les gravures du nitrure et des polyimides nous disposons de deux gaz, l'hexafluorure de soufre (SF_6) et le tétrafluorure de carbone (CF_4). Ils réagissent tous deux avec le nitrure de silicium et le polyimide. Notre choix se porte sur le second, car la gravure est plus anisotrope, et convient mieux à notre technologie.

Pour dégager les plots, le masque physique est réalisé avec les résines Shippley-1400. Ces résines provoquent de nombreuses traces de polymères sur la plaquette : celles-ci sont gravées par le CF_4 lors de l'attaque. La solution la plus simple et plus efficace afin d'éliminer ces redépôts de polymères est de procéder à l'ajout d'oxygène au CF_4 . La figure III-12 résume les vitesses d'attaque obtenues en utilisant le mélange $\text{CF}_4 + 10\% \text{O}_2$ sur le nitrure de silicium, le polyimide, les résines S-1400.

L'épaisseur d de la couche à graver est limitée par la sélectivité ξ entre la couche d'isolant et la résine :

$$d = \xi.r$$

Les sélectivités respectives de la résine par rapport au nitrure de silicium et au polyimide, sont au mieux de 1.1 et 2.5 comme nous le montre la figure III-12. Un problème se pose donc : Le dégagement des plots est loin d'être évident, la résine utilisée comme masque physique pour l'ouverture étant attaquée assez vite lors de la gravure GIR. Les épaisseurs maximales de résines étant limitées, dans le cas du polyimide, il devient impossible de graver des épaisseurs de 10 μm .

C'est pourquoi dans ce cas, le masque physique est réalisé avec une couche métallique, soit 1000Å d'aluminium, qu'il est facile d'enlever par la suite par voie chimique avec de l'acide sulfurique dilué. Cet acide ne grave pas les métaux entrant dans la composition des plots.

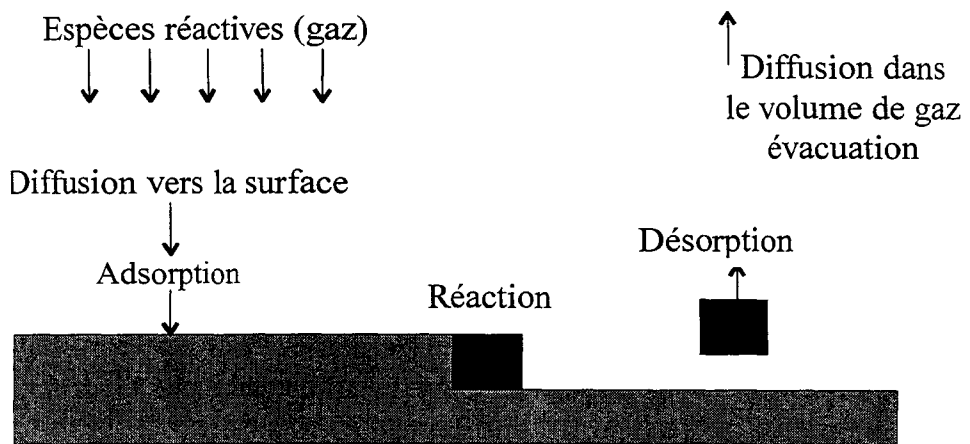
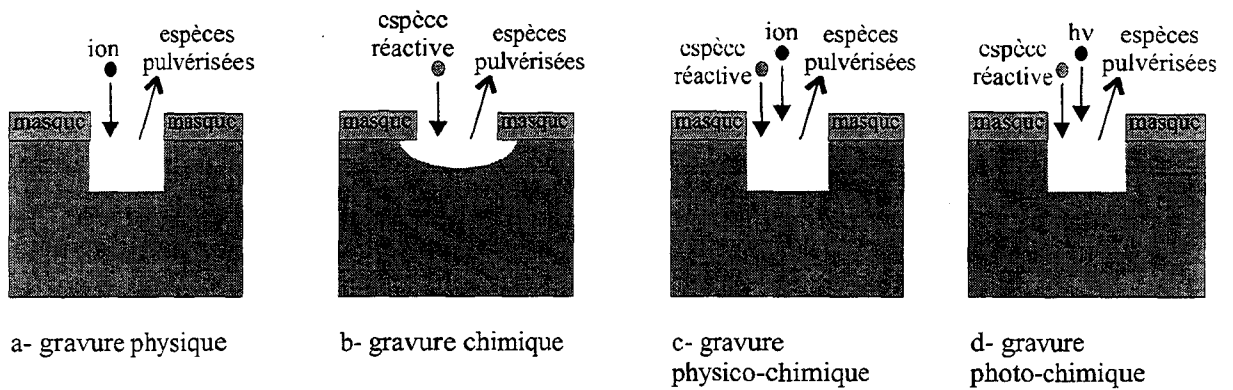
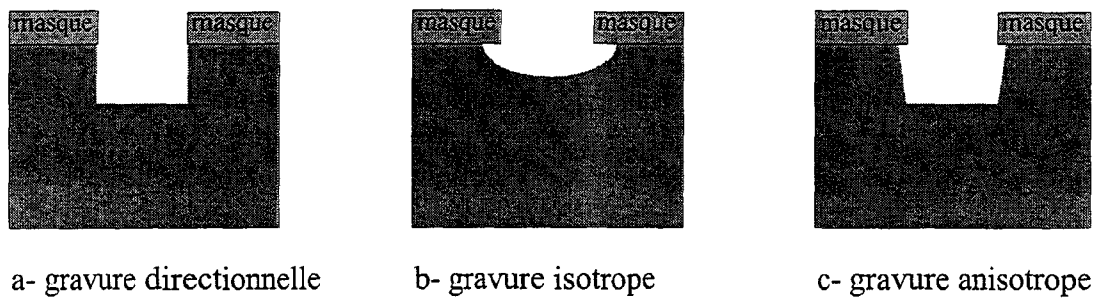


Schéma du processus de gravure sèche



Les différents procédés intervenant dans la gravure sèche



Les différents profils obtenus par gravure sèche

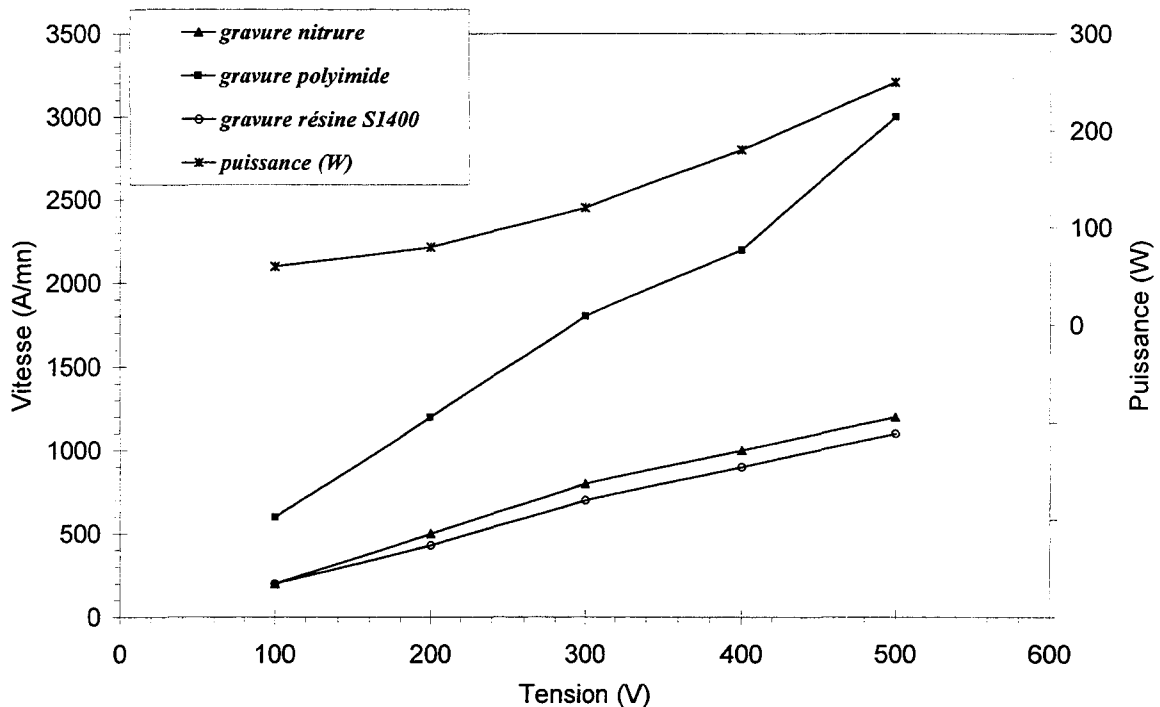


Figure III-12 : Vitesses d'attaque du Si_3N_4 , des polyimides, des résines S-1400 par attaque RIE CF_4 : 50 sccm / O_2 : 5 sccm, sous différentes tensions de polarisation avec une pression d'enceinte de 100 mTorr

Un autre problème intervient si l'on veut tenir compte de l'épaisseur à graver. En effet les vitesses de gravure ne sont pas linéaires en fonction du temps, et il apparaît un phénomène de saturation dans le cas où l'épaisseur à graver est trop importante. Ainsi, les conditions évoquées à la figure III-12 ne nous permettent pas de graver plus de 5 ou 6 μm de polyimide sans risques de nombreux redépôts, générant une pollution et une modification de la rugosité de surface.

Une solution pratique a été apportée d'une part en procédant à l'ajout d'un nouveau gaz, le trifluorométhane (CHF_3), qui permet d'accélérer les vitesses de réaction et d'éviter les phénomènes de rugosité, et d'autre part en augmentant la pression dans l'enceinte ^[12]. Le débit d'oxygène est augmenté pour diminuer les redépôts de polymère. La figure III-13 montre l'évolution de la gravure du polyimide en fonction du temps.

Il est à noter que dans tous les cas, la gravure est parfaitement contrôlée : le bâti de gravure est équipé d'un système de détection basé sur le principe d'interférométrie LASER permettant de contrôler, avec précision, la fin de l'attaque.

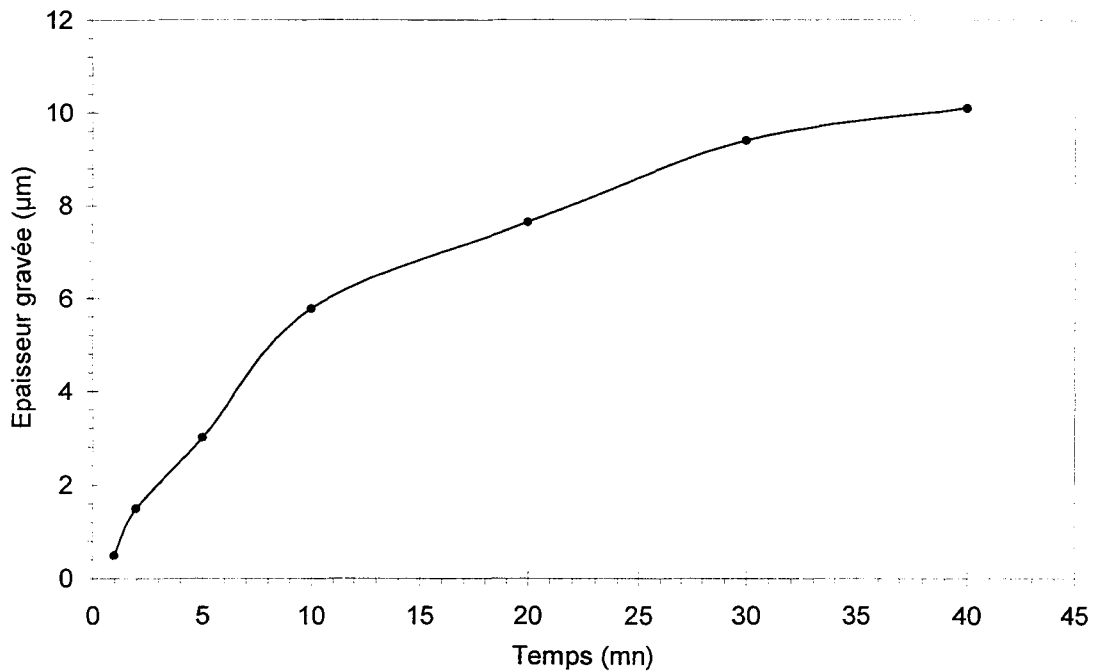


Figure III-13 : Épaisseur de polyimide gravée en fonction du temps, par attaque RIE

(CF₄ : 50 sccm / CHF₃ : 20 sccm / O₂ : 10sccm / 500 V / 200W / 300 mTorr)

1.4.4 Réalisation des réflecteurs

Le dépôt des réflecteurs s'effectue à l'aide de la technique de *lift off*, décrite dans la partie 1.2.2.2. Afin de s'assurer de l'adhérence des réflecteurs infrarouges (en or), un dépôt d'une couche intermédiaire d'accrochage de 100 Å de titane est nécessaire. L'épaisseur d'or à déposer doit être la plus faible possible pour être dans les conditions de bonne immunité à la convection, et suffisamment élevée pour ne pas être transparente aux rayonnements I.R. Ainsi un optimum a été trouvé avec une épaisseur d'or de 2000Å.

2 OPTIMISATION DE LA SENSIBILITE DES CAPTEURS

2.1 Banc de caractérisation des capteurs

Le capteur est placé face à une source de rayonnement constituée d'une plaque plane thermostatée à la température T_{cible} . Celle-ci se présente sous la forme d'une plaque de cuivre ($15 \times 15 \text{ cm}^2$) recouverte d'un film d'émissivité 0.97. La température est contrôlée à l'aide d'une résistance plane collée sur la face arrière et commandée par un régulateur P.I.D.

Pour ajuster précisément la température T_s du capteur, celui-ci est fixé sur un puits thermique à circulation d'eau. Pour respecter le diagramme de rayonnement du capteur et s'affranchir des rayonnements parasites extérieurs, le puits thermique est de forme cônica.

Afin d'obtenir une température homogène, il a été usiné dans un bloc d'aluminium massif rainuré pour constituer le circuit de refroidissement, figure III-14.

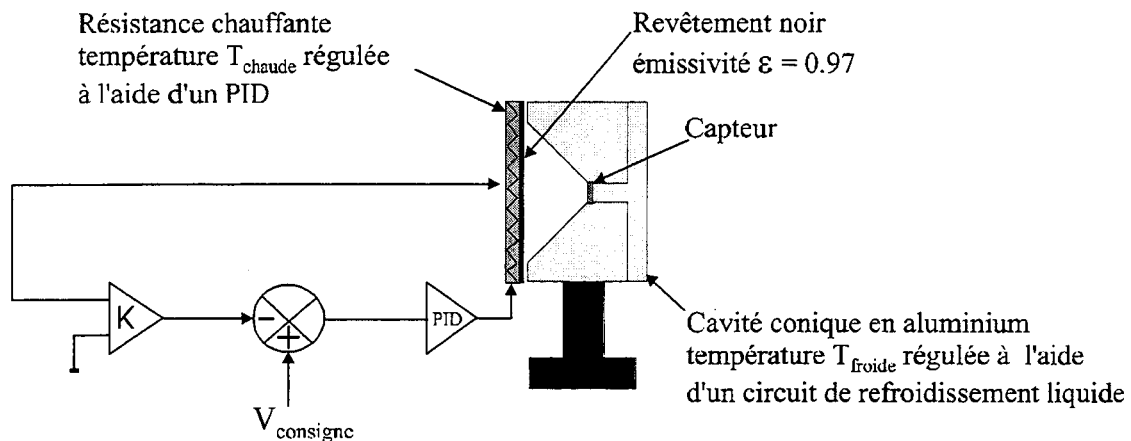


Figure III-14 : Description du banc de caractérisation des capteurs

L'environnement radiatif du microcapteur est représenté figure III-15 :

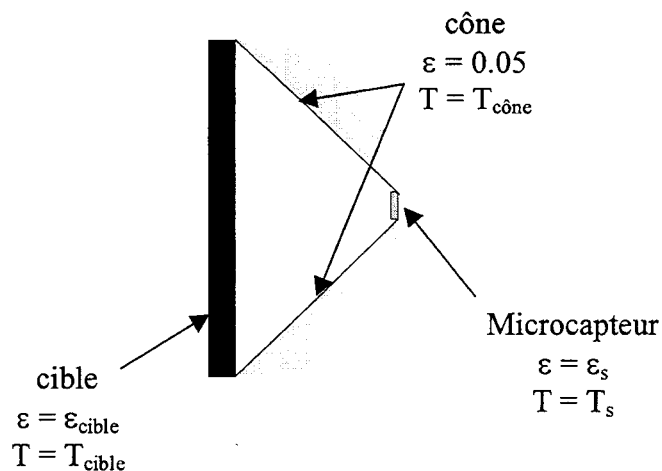


Figure III-15 : Environnement radiatif du microcapteur

On remarque trois parties qui se distinguent soit par leurs émissivités, soit par leurs températures. Cet ensemble prend en compte les interactions multiples entre le capteur, le cône et la cible.

Ce système a été modélisé dans un précédent travail ^[13]. Le flux net pénétrant le microcapteur a pour expression :

$$\Phi_{NR} = 0,5 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_0 \cdot (0,986 \cdot T_{cible}^4 - T_s^4 + 0,014 \cdot T_{cône}^4)$$

Cette relation qui prend en compte les divers facteurs de forme peut être simplifiée dans notre cas car $T_{cône} \approx T_s$ et :

$$\Phi_{NR} = 0,5 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_0 \cdot 0,986 \cdot (T_{cible}^4 - T_s^4)$$

L'éclairement énergétique prend la forme :

$$E = \sigma_0 \cdot (0,966 \cdot T_{cible}^4 + 0,0136 \cdot T_{cône}^4) \quad \text{en [W/m}^2\text{]}$$

On remarquera la faible contribution de l'effet de température du cône sur le capteur qui intervient par réflexion sur la cible.

C'est à partir de cette expression que sera déterminée la sensibilité à l'éclairement en mesurant T_{cible} , $T_{cône}$ et la tension délivrée par le capteur ($V_{Seebeck}$) et en appliquant la relation I.49 :

$$S_E = \left(\frac{\partial V_{Seebeck}}{\partial E} \right)_{T_s = cste}$$

2.2 Etat de l'art antérieur

Deux premières géométries de capteurs ont été réalisées en 1996 ^[14] en associant en série des thermocouples plaqués constantan / or. La première structure développée (capteur 3x3 mm² avec des largeurs de pistes de 20 µm et d'interpistes de 10 µm) permet d'obtenir une sensibilité de 0.7 µV/(W/m²).

Par suite, des études ont montré qu'il était possible d'améliorer la sensibilité de ces capteurs en modifiant leur géométrie. Afin d'accroître la surface de verre exposée au rayonnement (et donc la zone absorbante), la largeur de l'interpiste a été augmentée en réduisant la partie de la piste réalisée en or (figure I-16). Ce rétrécissement de la piste de 5µm au lieu de 20 µm d'or n'influe pas beaucoup sur la résistance du capteur, compte tenu de la faible résistivité électrique de l'or par rapport à celle du constantan.

Cette nouvelle configuration a permis d'obtenir, avec les mêmes matériaux, une sensibilité de 1.2 µV/(W/m²).

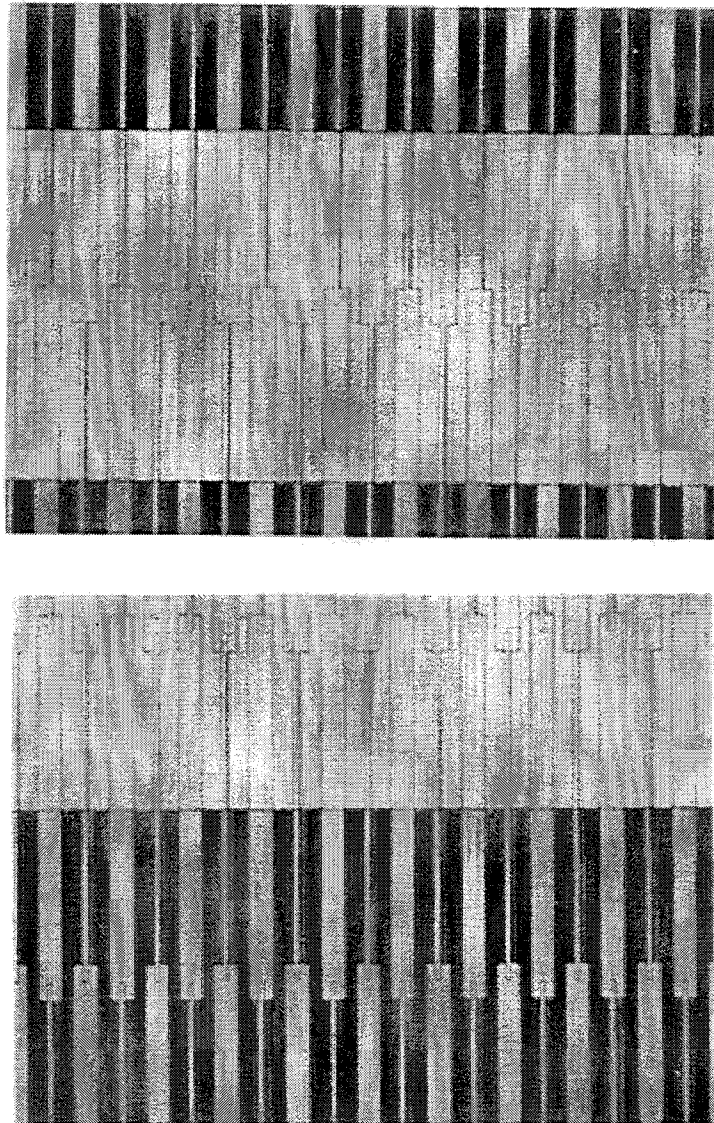


Figure III-16 a et b : Photographies de structures de pistes rétrécies pour les capteurs 3x3 mm²

2.3 Optimisation à partir des matériaux

2.3.1 Influence de l'épaisseur d'or sur la sensibilité

Des études théoriques menées au laboratoire dans le cadre d'un travail d'habilitation ^[15], ont montré que, dans le cas des réalisations utilisant l'or comme second matériau thermoélectrique, un optimum de sensibilité est atteint lorsque l'épaisseur d'or est de moitié égale à celle du premier matériau thermoélectrique. Une étude expérimentale nous a permis de valider cette théorie. La figure III-17 représente l'évolution moyenne normalisée de la sensibilité mesurée pour plusieurs séries de capteurs, réalisés avec 5000Å de constantan et différentes épaisseurs d'or. Il apparaît très clairement que la sensibilité passe bien par un maximum pour une épaisseur d'or égale à la moitié de celle du constantan et reste assez élevée pour des valeurs supérieures.

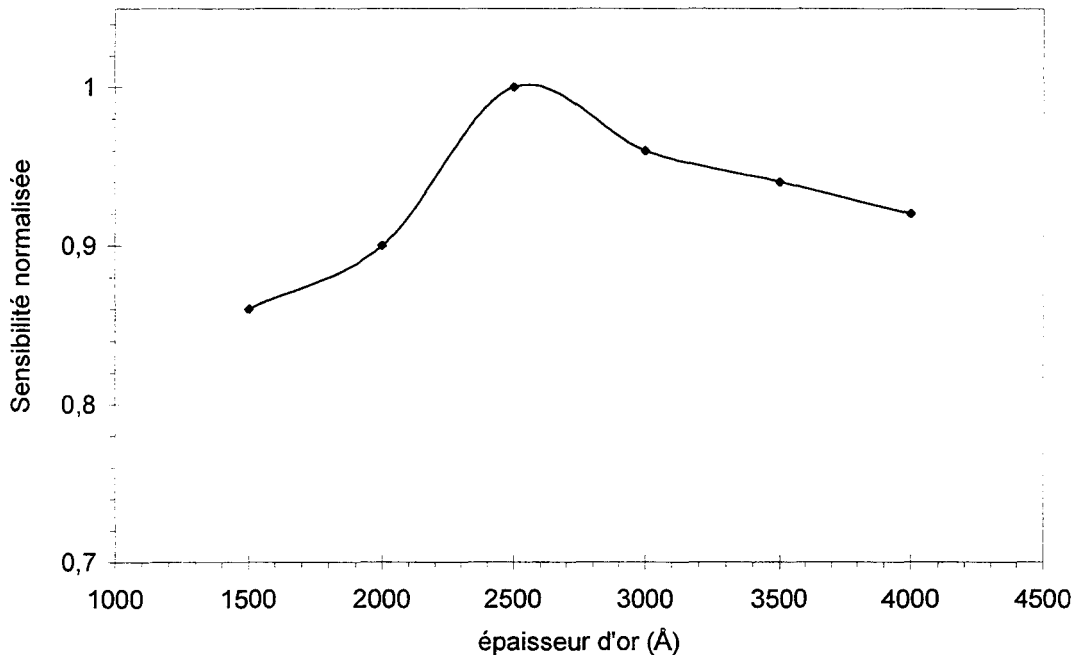


Figure III-17 : Courbe expérimentale de la sensibilité du capteur en fonction de l'épaisseur d'or pour une épaisseur de constantan de 5000Å.

2.3.2 Mise en œuvre de nouveaux matériaux thermoélectriques.

Le bismuth et l'antimoine sont intéressants pour leur pouvoir thermoélectrique et leur facteur de mérite (tableau I-1). Une première série de capteurs 3x3 mm² à piste rétrécie a été développée au laboratoire à partir de ces matériaux ^[7]. Cette nouvelle technologie a été difficile à mettre en œuvre avec de nombreux problèmes de recuits et de diffusion des matériaux. Une sensibilité maximale de 1.7μV/(W/m²) a été obtenue.

Cette valeur est due à la trop faible épaisseur de dépôt d'antimoine (2000Å). La mise au point d'une nouvelle technologie de casquette bicouche a permis de réaliser

des dépôts de plus grandes épaisseurs (8000Å). La sensibilité S_E a été portée à $2.85\mu V/(W/m^2)$.

Une autre association de matériaux (Bi / Or) a conduit à la réalisation d'une autre famille de microcapteurs, les problèmes de diffusions de l'or ayant été résolus en utilisant des barrières en Ti (100Å). la sensibilité correspondante est de $2.1\mu V/(W/m^2)$.

Ces résultats sont résumés dans le tableau III-7.

Matériau1/Matériau2	Epaisseur matériau1 (Å)	Epaisseur matériau2 (Å)	Pouvoir thermoélectrique équivalent ($\mu V/K$)	Sensibilité expérimentale ($\mu V/(W/m^2)$)
Constantan / Or	5000	2500	37.8	1.2
Bismuth / Or	5000	2500	73.9	2.1
Bismuth / Antimoine	5000	2000	57	1.7 ^[7]
Bismuth / Antimoine	3000	8000	93.3	2.85

Tableau III-7 : Comparaison des sensibilités expérimentales des microcapteurs $3 \times 3 \text{ mm}^2$ pour différents matériaux thermoélectriques (absorbant $1\mu\text{m}$ de nitrure).

Toutes ces réalisations permettent de constater qu'il est facile d'augmenter la sensibilité en utilisant de meilleurs matériaux thermoélectriques. Cependant il est important de signaler que l'utilisation de ces nouveaux matériaux entraîne des résistances internes très grandes ($R = 130 \text{ k}\Omega$ pour les réalisations bismuth / antimoine au lieu de $10 \text{ k}\Omega$ dans le cas du constantan / or). Par ailleurs, ces matériaux sont très polluants pour les bâtis de dépôts et surtout très toxiques, ce qui limite les perspectives d'industrialisation de ces capteurs.

2.3.3 Mise en œuvre de nouveaux matériaux absorbants

Les premières générations de capteurs réalisés et décrites précédemment utilisaient le nitrure comme absorbant. Ainsi pour les capteurs $3 \times 3 \text{ mm}^2$, à pistes rétrécies, avec 5000Å de constantan, 2500Å d'or, et $1\mu\text{m}$ de nitrure, la sensibilité était de $1.2\mu V/(W/m^2)$. Cependant les études faites en spectroscopie I.R. et résumées dans le chapitre II, nous ont montré que les matériaux ayant les meilleures propriétés d'absorption sont les polyimides. Dans le but de comparer ces absorbants une nouvelle série de capteurs identique à celle décrite précédemment mais utilisant du polyimide 4212 au lieu du nitrure a été réalisée. Cette nouvelle réalisation a permis d'obtenir une sensibilité de $1.35\mu V/(W/m^2)$ pour une épaisseur de $10 \mu\text{m}$ de polyimide et met bien en évidence la plus grande absorptivité du polyimide.

C'est pourquoi ce matériau sera associé à des géométries plus performantes afin d'améliorer encore la sensibilité des microradiomètres.

2.4 Optimisation à partir d'une nouvelle géométrie

2.4.1 Réalisation d'une nouvelle géométrie en technologie plaquée

Dans le but d'accroître le nombre de thermocouples, il a fallu augmenter la densité des pistes en diminuant les largeurs de pistes et d'interpistes en l'occurrence $8 \mu\text{m}$. La longueur des cellules a été fixée par modélisation à $250 \mu\text{m}$ et la surface du capteur à $5 \times 5 \text{ mm}^2$, les épaisseurs des matériaux étant inchangées.

Ainsi ces nouvelles dimensions ont permis de réaliser de nouvelles thermopiles alignant beaucoup plus de thermocouples (3112 contre 500 pour les capteurs $3 \times 3 \text{ mm}^2$). Cependant ces capteurs présentent des résistances électriques très élevées. L'utilisation du bismuth et de l'antimoine comme matériaux thermoélectriques semble rédhitoire car elle conduirait à une augmentation supplémentaire des résistances (de l'ordre du $\text{M}\Omega$). Par contre des thermopiles plaquées avec 5000 \AA de constantan et 2500 \AA d'or ont présenté avec une résistance électrique égale à $145 \text{ k}\Omega$. La figure III-18 nous donne les sensibilités correspondantes soient $5 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ et $6.25 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ pour une couche absorbante constituée respectivement de $1 \mu\text{m}$ de nitrure et $10 \mu\text{m}$ de polyimide.

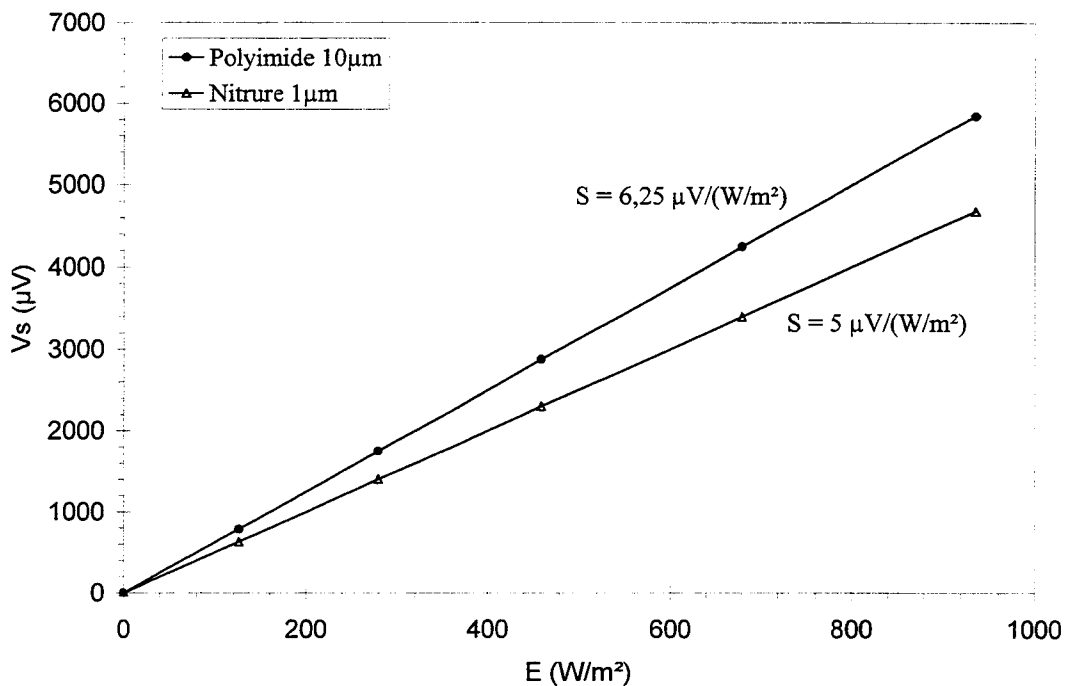


Figure III-18 : F.e.m. générée par les capteurs $5 \times 5 \text{ mm}^2$ réalisés sur verre en fonction de l'éclairement (absorbants $1 \mu\text{m}$ de nitrure et $10 \mu\text{m}$ de polyimide 4212)

2.4.2 Réalisation utilisant la configuration bout à bout

2.4.2.1 Procédé de réalisation

Jusqu'à présent toutes les réalisations utilisaient la technologie plaquée, d'un grand intérêt pour la productivité essentielle à l'industrialisation des capteurs. Elle permet de réaliser des séries avec un taux de réussite pouvant aller jusqu'à 95% et une dispersion des résultats inférieure à 5% ^[13]. Cependant il nous a semblé intéressant de réaliser une thermopile en associant « bout à bout » les thermoéléments car les conditions de plaquage des deux matériaux thermoélectriques nécessitaient l'utilisation d'épaisseurs qui n'étaient pas toujours adaptées avec notre technologie. En effet, les épaisseurs de plaquage devaient respecter $\sigma_2 e_2 \gg \sigma_1 e_1$, et dans tous les cas les performances du thermocouple obtenu étaient moins bonnes que l'association bout à bout (relations I.16 et I.18).

Pour l'association bout à bout, il a été primordial de s'assurer qu'au niveau de toutes les thermojonctions les contacts soient parfaitement réalisés. C'est pourquoi, il nous a semblé judicieux de relier les thermoéléments en utilisant un troisième métal formant un contact ohmique.

La thermopile précédemment décrite comportait 3112 thermocouples plaqués, la nouvelle technologie utilisant les plots de contacts nécessitent donc l'utilisation d'environ 12450 thermoéléments et plots de contacts associés en série, les conditions de réalisation de ces nouveaux capteurs sont très critiques et nécessitent beaucoup plus de précautions.

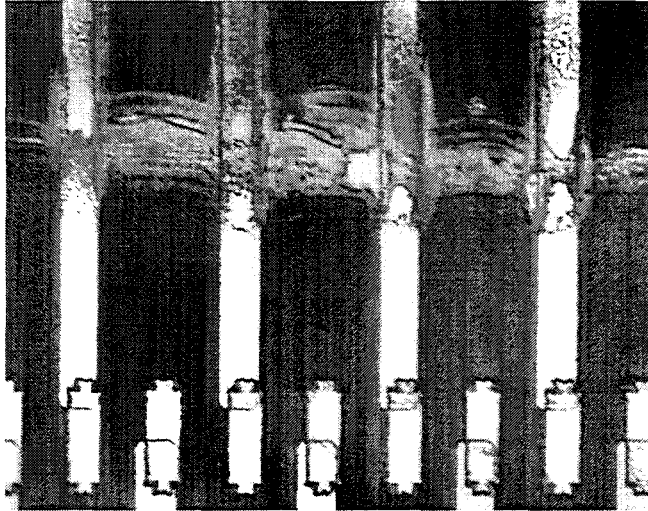
Le métal à utiliser pour assurer les contacts doit avoir les propriétés suivantes :

- Une très bonne conductivité électrique permettant de minimiser la résistance électrique totale
- Etre déposé par pulvérisation : l'isotropie de l'évaporation ne permet pas d'assurer les 12450 contacts électriques sans risque de cassure de ce métal au niveau des contacts, figure III-19
- La gravure de ce métal doit pouvoir se faire sans altérer les autres métaux thermoélectriques

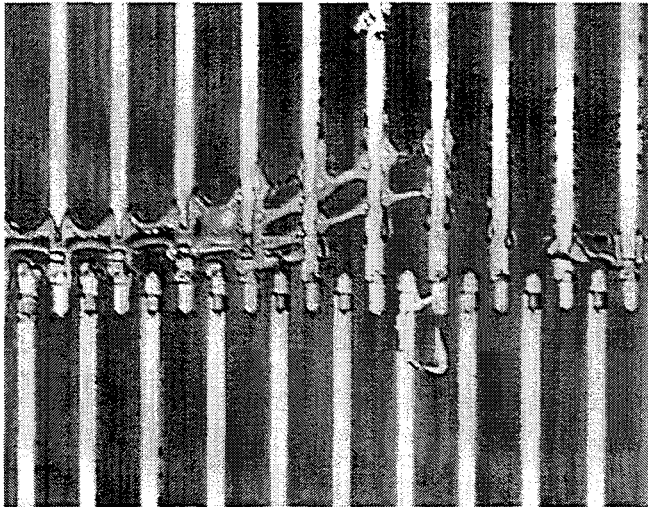
Le métal qui nous a semblé le mieux convenir est le tungstène, celui ci répond parfaitement aux attentes précédentes, et est facilement attaqué par gravure ionique réactive, sans dégradation du constantan et de l'or.

Pour la réalisation de la thermopile, nous procédons aux dépôts du constantan, puis de l'or et enfin du tungstène. L'ordre des dépôts est très important pour assurer le recouvrement de marche, figure III-19. Les dépôts de l'or et du constantan se font de la même façon que pour les réalisations précédentes. Le procédé de réalisation des plots de tungstène est totalement différent et est décrit dans la suite du travail.

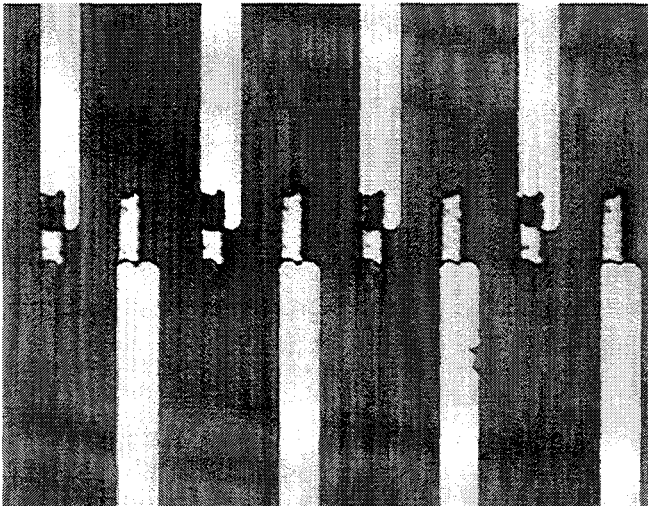
a)



b)



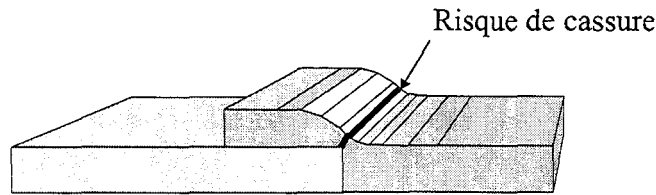
c)



Problèmes intervenant lors des premiers essais de recouvrement avec les plots de W gravés au plasma

a) et b) Sous gravure des plots de W et c) Sur gravure des plots de W

Dépôt du second matériau par évaporation



Dépôt du second matériau par pulvérisation

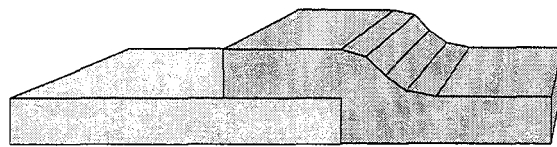


Figure III-19 : Principe de recouvrement par évaporation et par pulvérisation

2.4.2.2 Réalisation des plots de tungstène

2.4.2.2.1 Conditions de dépôts du tungstène

La méthode la plus courante pour déposer un composé de tungstène est la pulvérisation cathodique ^[16], l'argon servant comme gaz d'ionisation du plasma. Le bâti PLASSYS dont nous disposons à l'IEMN assure le dépôt de ce matériau réfractaire par magnétron. Un système de rotation du substrat permet en outre de d'associer deux métaux $Ti_{10}W_{90}$ simultanément par co-pulvérisation, l'un en mode RF, l'autre en mode DC. Une fine couche d'accrochage de TiW de quelques dizaines d'angströms garantit une bonne adhérence du W sur le substrat de verre. L'isotropie de la pulvérisation étant incompatible avec une technique de *lift-off*, les contacts ohmiques sont formés par gravure ionique réactive du tungstène à travers un masque de résine. La réalisation des plots de W nécessite :

- L'optimisation des dépôts de TiW et de W
- Un choix convenable des gaz réactifs à utiliser pour l'attaque
- Une étude de la sélectivité de gravure entre la résine et le W
- Une optimisation du procédé afin d'éviter les phénomènes de sous gravure ou de sur gravure des motifs de W, les problèmes rencontrés lors de cette opération sont illustrés sur la figure ci contre

Pour les dépôts de W, les paramètres à optimiser sont le mode de pulvérisation (générateur RF 13.56 MHz ou DC), la tension de polarisation et le débit d'argon.

Quelles que soient les conditions de puissance et de pression, Murray ^[16] a montré qu'une pulvérisation en mode RF donne une couche de ces métaux réfractaires de meilleure qualité qu'un dépôt en mode DC, avec notamment une

granulation fine, et un métal qui reste amorphe après recuit à des températures élevées. Ayant mesuré des résistivités de $35\mu\Omega.cm$ pour une couche de W déposé en pulvérisation DC, ce qui est effectivement légèrement supérieur à la pulvérisation RF, nous avons donc opté pour un dépôt en mode RF.

Les conditions de pulvérisation sont résumées dans le tableau ci dessous :

Métal réfractaire	TiW	W
Source	RF	RF
Pression ambiante	20 mT	20 mT
Débit d'argon	82 sccm	82 sccm
Tension de polarisation	200 V	400 V
Puissance	100 W	200 W
Vitesse de dépôts	100 Å / min	500 Å / min

Tableau III-8 : Conditions de dépôts des plots de W par pulvérisation

La durée du dépôt de TiW n'excède pas la minute, et celle du dépôt de W est d'environ 10 minutes ce qui donne une épaisseur totale d'environ 5000 Å.

2.4.2.2.2 Définition et gravure des plots de tungstène

Après un dépôt de W sur toute la surface du substrat, les motifs sont formés avec de la résine pouvant facilement être enlevée après gravure à l'aide d'acétone ou de « remover » chauffés. Cependant ce type de résine se dégrade assez vite lors d'une gravure GIR et par conséquent limite fatalement l'épaisseur d de la couche de W que l'on peut déposer. La sélectivité de la résine Shippley 1400 27 par rapport au W est de 2, nous permettant d'obtenir facilement des épaisseurs de 5000 Å.

Les gravures du TiW et du W se font avec les mêmes paramètres dans le bâti PLASMALAB 80 +. Comme nous l'avons vu précédemment ce type de gravure sèche peut être très anisotrope à l'inverse d'une gravure humide consistant à plonger le substrat à graver dans un bain acide ou basique. Les critères suivant doivent être respectés :

- Nécessité d'avoir un haut rendement (le capteur est réalisé par l'association d'environ 12000 plots en série) il est donc indispensable que la gravure de tous les plots soit réussie
- Uniformité de l'attaque sur tout le wafer, contrôlabilité des paramètres de gravure, tels que la puissance et le débit de gaz, et par conséquent reproductibilité d'un wafer à un autre
- Disponibilité d'un système d'interférométrie optique permettant d'observer et de contrôler avec précision la gravure et surtout de détecter la fin d'une attaque (l'attaque peut être instantanément arrêtée)

Comme nous l'avons déjà vu, les gaz pouvant être utilisés pour une attaque GIR sont le chlore, le fluor, l'oxygène, l'argon, l'hélium, etc... Les gaz fluorés disponibles à l'IEMN sont :

- L'hexafluorure de soufre (SF₆).
- Le tétrafluorométhane (CF₄).
- L'oxygène (O₂)

Ces gaz conviennent parfaitement pour l'attaque des composés dérivés du tungstène ^{[17], [18]}.

Le choix doit se porter sur le SF₆ ou le CF₄ avec possibilité d'ajouter de l'oxygène. L'utilisation de CF₄ entraîne une vitesse d'attaque assez faible, en revanche une gravure SF₆ peut être jusqu'à six fois plus rapide qu'une gravure CF₄. En contrepartie, une gravure SF₆ est beaucoup plus isotrope qu'une gravure CF₄, et peut entraîner de mauvaises géométries des profils des plots. Cette isotropie provient d'une forte concentration d'ions F⁺ dans le plasma (jusqu'à quatre fois plus importante que pour un plasma de CF₄ à pressions identiques), qui favorise une attaque de type chimique ^[18].

Pour toutes ces raisons nous avons préféré privilégier l'attaque utilisant le tétrafluorométhane. Les premiers essais ont révélé l'apparition de nombreuses traces de polymères sur la plaque. Ces polymères proviennent du masque de résine que le tétrafluorométhane grave lors de l'attaque. Une solution simple et efficace pour s'affranchir de ces redépôts de polymères est de procéder à l'ajout d'oxygène au CF₄. Malheureusement, l'oxygène réagit avec la platine en quartz de l'enceinte, et son utilisation entraîne des effets de bords indésirables sur le wafer, sous la forme de sur-gravures sur les extrémités de la plaquette. Il en résulte une mauvaise uniformité de l'attaque : La vitesse de gravure est plus élevée sur les bords d'un wafer que vers le centre, la figure III-20 montre l'évolution de la gravure.

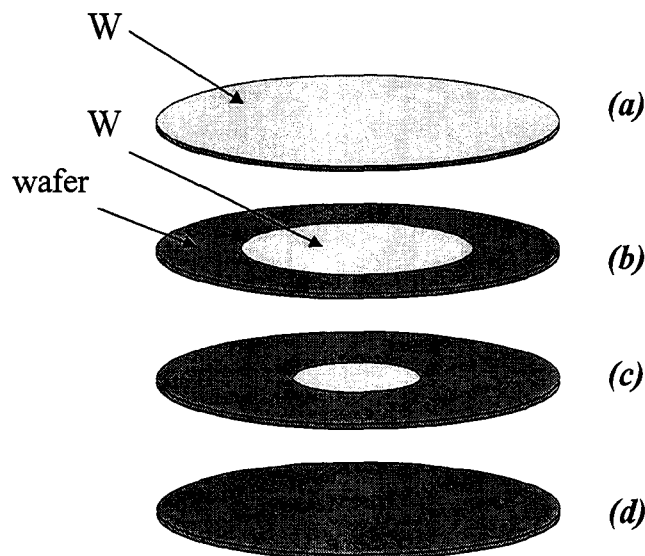


Figure III-20 : Evolution d'une gravure GIR sur une couche de W de 5000Å d'épaisseur déposée sur un wafer de Si (paramètre de gravure CF₄ + 10% d'O₂, 150W, 200 mTorr)

Pour une épaisseur de 5000Å de métal, nous remarquons qu'au bout de 5 min la couche de W est entièrement gravée sur les bords, mais qu'il est nécessaire de poursuivre la gravure durant 1 min pour qu'elle soit réalisée sur toute la surface.

2.4.2.3 Résultats obtenus avec la technologie « bout à bout »

Le tableau III-9 résume les caractéristiques et les sensibilités obtenues avec les capteurs 5x5 mm² réalisés pour les deux types de configuration. La technologie « bout à bout » permet d'augmenter notablement la sensibilité des capteurs. Cependant, elle est très difficile à mettre en œuvre et présente un taux de réussite inférieur à 10 %.

Matériaux utilisés	Capteur 5x5 mm ² « Technologie plaquée »	Capteur 5x5 mm ² « Technologie bout à bout »
Thermoéléments	Constantan / Or 5000Å / 2500Å	Constantan / Or 5000Å / 2500Å
Plots de contacts	-	Tungstène 5000Å
Absorbant infrarouge (polyimide 4212)	Nitruure ~1 µm	Nitruure ~1 µm
Réflecteur infrarouge	Or 2000 Å	Or 2000 Å
Sensibilité des capteurs $S_{\text{expérimentale}}$ (µV/(W/m ²))	5	6

Tableau III-9 : Caractéristiques des capteurs 5x5mm² développés sur verre et comparaison entre les sensibilités obtenues pour les deux types de configuration

2.5 Analyse critique des nouvelles réalisations à partir de la sensibilité obtenue

Dans cette partie, nous nous proposons de comparer les valeurs théoriques et expérimentales de la sensibilité des différents capteurs réalisés. Ces résultats étant validés, nous serons alors en mesure d'étudier les performances relatives de l'ensemble de ces microcapteurs et de dégager de nouvelles pistes à explorer. Le calcul de la valeur théorique de la sensibilité à l'éclairement S_E repose sur la relation I.5 établie à l'aide du modèle mathématique développé au chapitre I :

$$S_E = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot (a_1 - a_2)$$

Pour pouvoir déterminer ce coefficient, il était nécessaire de connaître les valeurs des absorptivités des zones absorbantes (a_1) et réfléchissantes (a_2). Cette étude a fait l'objet du chapitre II et les résultats obtenus ont été présentés dans le tableau II-2. Il suffit alors d'appliquer les relations permettant de calculer la valeur moyenne de l'absorptivité en prenant en compte la structure superficielle du capteur (tableau I-3).

Les valeurs finales de ($a_1 - a_2$) sont données dans les tableaux III-10, III-11 et III-12 dans le cas où les absorbants sont constitués de nitrure ou de polyimide 4212 avec des épaisseurs respectives de 1 et 10 μm et les réflecteurs obtenus par dépôt d'or d'absorptivité 0.04 dans l'I.R.

Remarquons que les largeurs de pistes et d'interpistes données dans ces tableaux et utilisées dans le calcul correspondent aux largeurs mesurées en pratique qui diffèrent des valeurs prévues, du fait des sous gravures chimiques, du surdéveloppement des résines, de la résolution des résines optiques utilisées...

Le tableau III-10 fait ressortir l'intérêt d'une structure de thermopile en pistes rétrécies qui permettait d'exposer une plus grande surface de verre au rayonnement. En effet, pour ces premières réalisations, l'absorbant utilisé était le nitrure qui est un matériau peu adapté à cette fonction.

Ce premier problème a été résolu dans le cadre de ce travail par la mise au point d'une méthode de dépôt de polyimide. Le 3^{ème} capteur illustre bien cette amélioration au niveau de l'absorptivité moyenne (0.745) et de la sensibilité correspondante ($1.35 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$).

	Capteur 3x3 mm ² Pistes droites		Capteur 3x3 mm ² Pistes rétrécies		Capteur 3x3 mm ² Pistes rétrécies	
Absorbant	Nitrure 1 μm		Nitrure 1 μm		Polyimide 4212 10 μm	
Epaisseur de Constantan	5000 Å		5000 Å		5000 Å	
Epaisseur d'Or	2500 Å		2500 Å		2500 Å	
Pouvoir équivalent $\alpha_{12}^{\text{plaqué}}$ (μV/°C)	37.8		37.8		37.8	
Piste large ℓ_1 (ou ℓ)	18 μm		18 μm		18 μm	
Piste rétrécie ℓ_2	-		4 μm		4 μm	
Interpiste i_1 (ou i)	12 μm		12 μm		12 μm	
Longueur de cellule L	300 μm		300 μm		300 μm	
$\lambda_{\text{thm}} \cdot e_m$ (W/K)	$5.3 \cdot 10^{-5}$		$3 \cdot 10^{-5}$		$1.26 \cdot 10^{-5}$	
λ_{ths} verre (W/(m.K))	1		1		1	
E_s	e_{seff}	400 μm	80 μm	400 μm	80 μm	400 μm
R_c (mK/W)	1.71		1.9		2.1	
γ (m ⁻¹)	4287		4865		5251	
Nombre de Thermocouples	500		500		500	
Différentiel D'absorption $a_1 - a_2$	0.46		0.625		0.745	
$S_{\text{théorique}}$ (μV/(W/m ²))	0.63		1.08		1.38	
S_{pratique} (μV/(W/m ²))	0.65		1.2		1.35	

Tableau III-10 : Comparaison entre les deux géométries (à pistes droites et rétrécies) pour des capteurs 3x3 mm² utilisant la configuration de thermocouples plaqués en constantan / or et entre les absorbants nitrure et polyimide 4212

Le tableau III-11 rend compte de l'influence de la nature des matériaux sur la sensibilité par l'intermédiaire de leur pouvoir thermoélectrique et leurs conductivités thermique et électrique. Comme prévu, l'emploi de semi métaux apporte une nette amélioration ($2\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ pour Bi/Au, $2.75\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ pour Bi/Sb par rapport à $1.1\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ pour le capteur de référence Cn/Au).

	Capteur 3x3 mm ² Pistes rétrécies Matériau1 Cn / Matériau2 Or		Capteur 3x3 mm ² Pistes rétrécies Matériau1 Bi / Matériau2 Or		Capteur 3x3 mm ² Pistes rétrécies Matériau1 Bi / Matériau2 Sb		
Absorbant Nitrure	1 µm		1 µm		1 µm		
Epaisseur Matériau1	5000 Å		5000 Å		3000 Å		
Epaisseur Matériau2	2500 Å		2500 Å		8000 Å		
Pouvoir équivalent $\alpha_{12}^{\text{plaqué}}$ (µV/°C)	37.8		73.9		93.4		
Piste large ℓ_1 (ou ℓ)	18 µm		19 µm		19 µm		
Piste rétrécie ℓ_2	4 µm		4 µm		4µm		
Interpiste i_1 (ou i)	12 µm		11 µm		11 µm		
Longueur de cellule L	300 µm		300 µm		300 µm		
$\lambda_{\text{thm}} \cdot e_m$ (W/K)	3 10 ⁻⁵		2.74 10 ⁻⁵		2.16 10 ⁻⁵		
λ_{ths} verre (W/mK)	1		1		1		
e_s	e_{seff}	400 µm	80 µm	400 µm	80 µm	400 µm	80 µm
R_c (mK/W)	1.9		1.92		1.97		
γ (m ⁻¹)	4865		4880		4935		
Nombre de Thermocouples	500		500		500		
Différentiel d'absorption $a_1 - a_2$	0.625		0.61		0.61		
$S_{\text{théorique}}$ (µV/(W/m ²))	1.08		2		2.75		
S_{pratique} (µV/(W/m ²))	1.1 à 1.2		1.9 à 2.1		2.7 à 2.9		

Tableau III-11 : Comparaison des sensibilités obtenues avec les capteurs 3x3mm² (à pistes rétrécies) utilisant la configuration de thermocouples plaqués en fonction des différents matériaux thermoélectriques utilisés (absorbant nitrure)

Une autre piste à explorer concerne l'augmentation du nombre de thermocouples. Pour cela, des microcapteurs de dimensions 5x5 mm² et comportant 3112 thermocouples ont été réalisés. Les performances obtenues sont présentées dans le tableau III-12. Par rapport au nitrure, le polyimide utilisé comme absorbant procure un gain en sensibilité de 25 % en technologie plaquée.

En raison de la difficulté de fabrication des thermopiles de type « bout à bout », seule une configuration utilisant le nitrure comme absorbant a été menée à terme avec une sensibilité de 6µV/(W/m²). En reportant le gain de 25 % obtenu précédemment, on peut supposer que le même capteur recouvert de polyimide délivrerait 7.5µV/(W/m²).

	Capteur 5x5 mm ² « Plaqué » Matériau1 Cn / Matériau2 Or		Capteur 5x5 mm ² « Plaqué » Matériau1 Cn / Matériau2 Or		Capteur 5x5 mm ² « Bout à bout » Matériau1 Cn / Matériau2 Or	
Absorbant	Nitrure 1 µm		Polyimide 4212 10 µm		Nitrure 1 µm	
Epaisseur Matériau1	5000 Å		5000 Å		5000 Å	
Epaisseur Matériau2	2500 Å		2500 Å		2500 Å	
Pouvoir équivalent $\alpha_{12}^{\text{plaqué}}$ (µV/°C)	37.8		37.8		41	
Piste large ℓ	6.5 µm		6.5 µm		6.5 µm	
Interpiste i	9.5 µm		9.5 µm		9.5 µm	
Longueur de cellule L	250 µm		250 µm		250 µm	
$\lambda_{\text{thm}} \cdot e_m$ (W/K)	3.1.10 ⁻⁵		2.3.10 ⁻⁵		2.56.10 ⁻⁵	
λ_{ths} verre (W/(m.K))	1		1		1	
e_s	400 µm	70 µm	400 µm	70 µm	400 µm	70 µm
e_{seff}						
R_c (mK/W)	1.99		2.07		2.05	
γ (m ⁻¹)	4974		5183		5114	
Nombre de Thermocouples	3112		3112		3112	
Différentiel d'absorption $a_1 - a_2$	0.62		0.73		0.62	
$S_{\text{théorique}}$ (µV/(W/m ²))	4.86		6.13		5.6	
S_{pratique} (µV/(W/m ²))	5		6.25		6	

Tableau III-12 : Comparaison entre les sensibilités obtenues des capteurs 5x5 mm² utilisant les technologies « plaquée » et « bout à bout ».

Partie II : Réalisation de microcapteurs sur kapton

Toutes les études précédentes ont permis d'augmenter notablement la sensibilité des capteurs. Celles ci ont essentiellement porté sur les absorbants et les matériaux thermoélectriques. Une démarche essentielle pour augmenter encore la sensibilité de ces capteurs consiste à étudier de nouveaux matériaux susceptibles de constituer des substrats plus performants.

Pour ces nouvelles réalisations, nous avons choisi de transposer sur ces nouveaux substrats la technologie la plus performante et la plus reproductible obtenue sur verre, c'est à dire celle des capteurs 5x5mm² à structure plaquée avec thermopile constantan / or et absorbant polyimide.

Notre choix s'est porté sur des matériaux polymères et, par la suite, de nombreux problèmes de collage, de rugosité, d'adhérence et de contraintes mécaniques se sont alors posés. Pour développer cette technologie, il a fallu mettre au point des procédés de collage et de planarisation spécifique à ces nouveaux substrats. Des études d'adhérence et de contraintes mécaniques ont également été menées.

Ce sont tous ces nouveaux procédés technologiques que nous nous proposons de décrire dans la partie qui suit.

1 CHOIX DU NOUVEAU SUBSTRAT

1.1 Description des différents matériaux étudiés

La sensibilité des capteurs réalisés au laboratoire dépend directement de la résistance thermique du substrat, il est donc primordial que celle-ci soit la plus élevée possible, équation I.5. C'est pour cette raison que les matériaux vers lesquels nous nous sommes essentiellement orientés sont des matériaux polymères car ils présentent de très faibles conductivités thermiques. Les polyimides étudiés ont été choisis en fonction de leur compatibilité avec la technologie des capteurs réalisés à l'IEMN. Ils doivent être en mesure de résister, au cours des nombreuses étapes, aux différents traitements qui peuvent être très agressifs. La sélection de ces matériaux s'est donc faite en fonction de :

- Leur résistance aux cétones, aux acides, aux alcools...
- Leur résistance aux insulations UV
- Leur température maximale d'utilisation
- Leur état de surface

Les propriétés thermiques de ces différents substrats sont présentées dans le tableau III-13.

Matériau	Conductivité thermique (W/(m.K))	Température maximale (°C)
Polyétheréthercétone Semi cristallin PEEK	0.25	250
Polyimide PI	0.15 à 0.4	250
Polyéthersulfone PES	0.13 à 0.18	200
Polycarbonate PC	0.19 à 0.22	120
Kapton	0.1 à 0.35	300

Tableau III-13 : Conductivité thermique et température maximale d'utilisation des différents polymères étudiés

Les cycles de recuit sont responsables de nombreuses déformations liées aux contraintes mécaniques. Il s'est avéré que seuls le polyimide PI et le kapton résistaient à des températures allant jusqu'à 250°C, figure III-21. Le polyimide PI a le grand avantage d'avoir un état de surface parfaitement plat, cependant il ne résiste pas du tout à l'acétone et a la fâcheuse tendance à se dissoudre, c'est pourquoi notre choix s'est orienté vers le kapton. Des traitements avec les différents produits chimiques utilisés (acides, alcools, cétones...) ont montré qu'il avait une

excellente résistance et qu'il était parfaitement compatible avec la technologie employée.

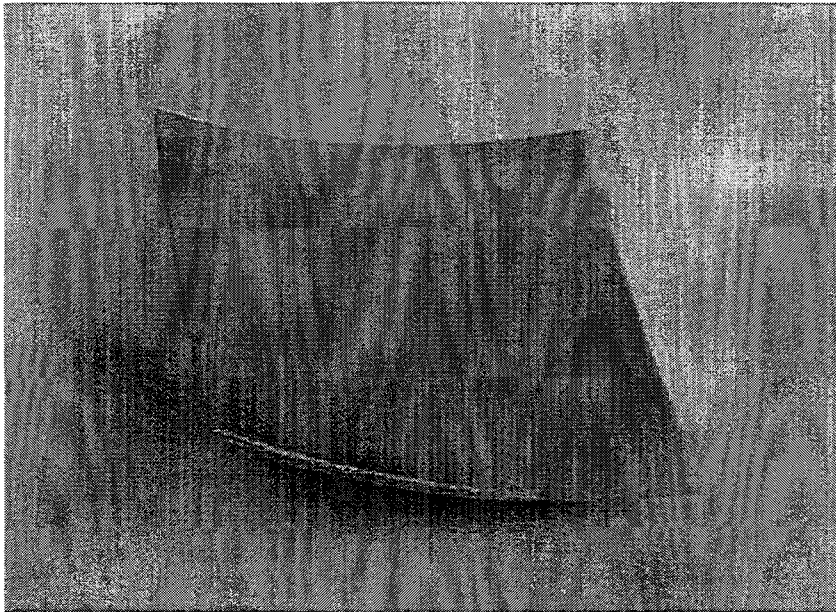


Figure III-21 : Déformation du PEEK après un recuit à 250°C à l'étuve

1.2 Description du matériau utilisé : Problème de rugosité

Le type de kapton utilisé est un film d'épaisseur 125 µm dont un inconvénient majeur est qu'il est trop souple pour pouvoir réaliser directement les étapes technologiques sans autre support. Pour remédier à ce problème, nous avons procédé à un collage de ces films kapton sur des plaques de cuivre suffisamment rigides et disponibles en grande quantité. Une colle cyanolite permet d'obtenir des collages pouvant résister à des températures jusqu'à 250 °C.

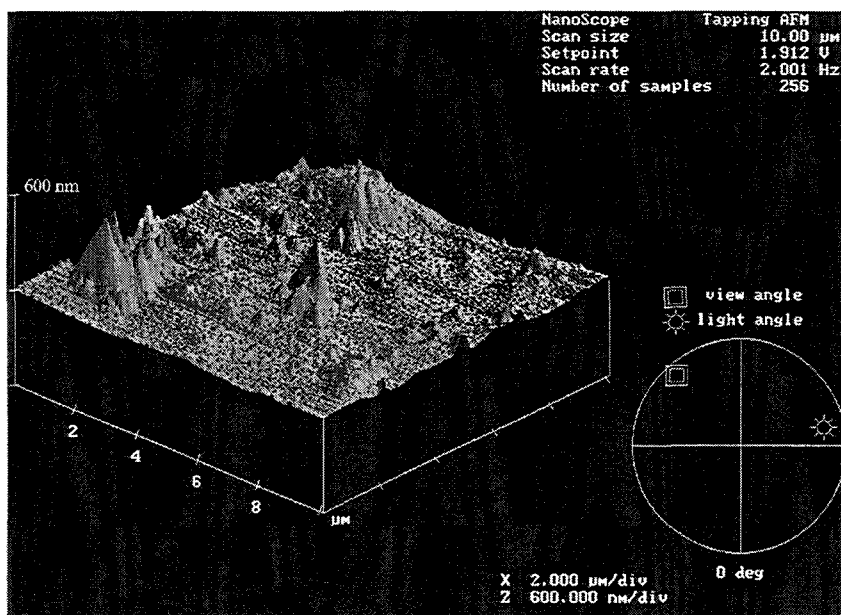


Figure III-22 : Analyse de surface du kapton à l'AFM

Une analyse à l'AFM (Microscope à force atomique) de l'état de surface du kapton montre que celui-ci est trop rugueux pour être directement utilisé, figure III-22. Cependant il existe de nombreuses techniques associées à des matériaux spécifiques permettant de réaliser une planarisation. Une de ces méthodes est le « spin coating » (dépôt à la tournette) et le matériau le plus adéquat pour planariser le kapton est le polyimide 4212. Les résultats obtenus dans le chapitre II montrent qu'il peut être déposé en épaisseur suffisamment élevée, qu'il possède une conductivité thermique très faible quasi identique à celle du kapton et qu'il est compatible avec la technologie. En effet, un cycle de recuit n'excédant pas les 250 °C permet de le polymériser (figure III-11). Pour la planarisation du kapton, une épaisseur de polyimide de 10 à 15 µm donne un état de surface suffisamment plan pour continuer les étapes technologiques, comme le montre la figure III-23.

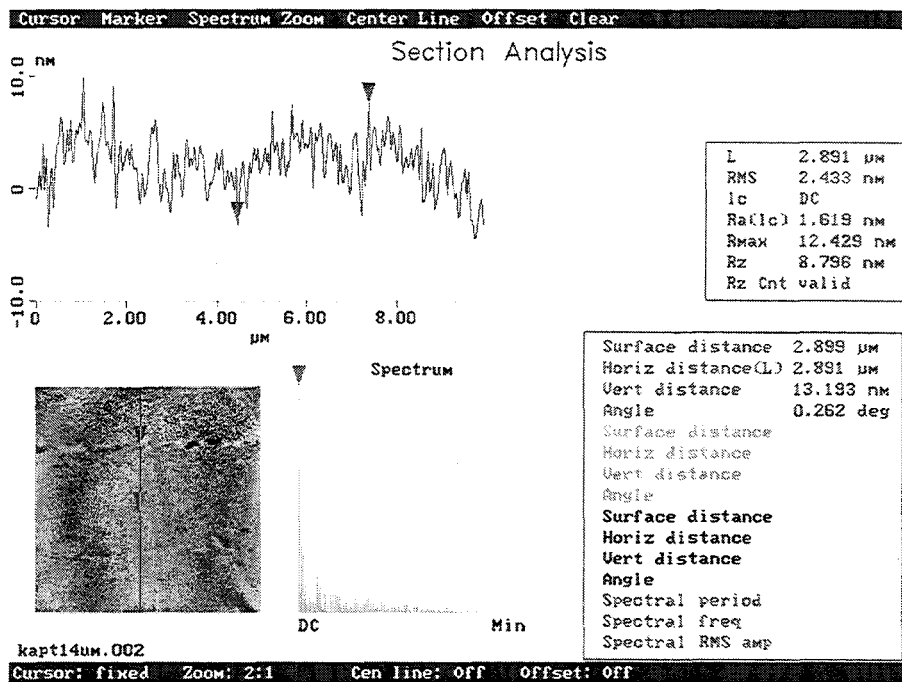


Figure III-23 : Analyse de surface à l'AFM du kapton planarisé avec du polyimide 4212 (épaisseur ~ 12 µm) où la granulation est inférieure à 14 nm

2 PRINCIPE DE MESURE DES CONTRAINTES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1 Réalisation thermopile Cn/Au sur kapton : Problèmes de contraintes

Les premiers dépôts de Cn sur kapton planarisé avec une couche de polyimide ont provoqué l'apparition de contraintes mécaniques au sein du film et dans le polymère qui se sont manifestées par des décollements et des craquelures au niveau des couches, figure III-24. Comme nous l'avons vu précédemment la pulvérisation permet de déposer des couches minces ayant des densités plus importantes que dans le cas de l'évaporation. Cette grande densité, qui s'approche souvent de la valeur de la densité du matériau massif, résulte des énergies plus élevées des particules qui se

déposent sur le substrat pour former la couche. Ces couches sont plus dures, plus stables, et souvent d'un relief plus adouci.

Cependant un aspect négatif de cette plus grande densité est l'augmentation des contraintes mécaniques. Celles ci possèdent de nombreuses origines qui peuvent de surcroît interagir entre elles (dilatations thermiques, conditions de dépôt, nature du substrat, porosité...), et il est donc difficile de remonter à la cause exacte.

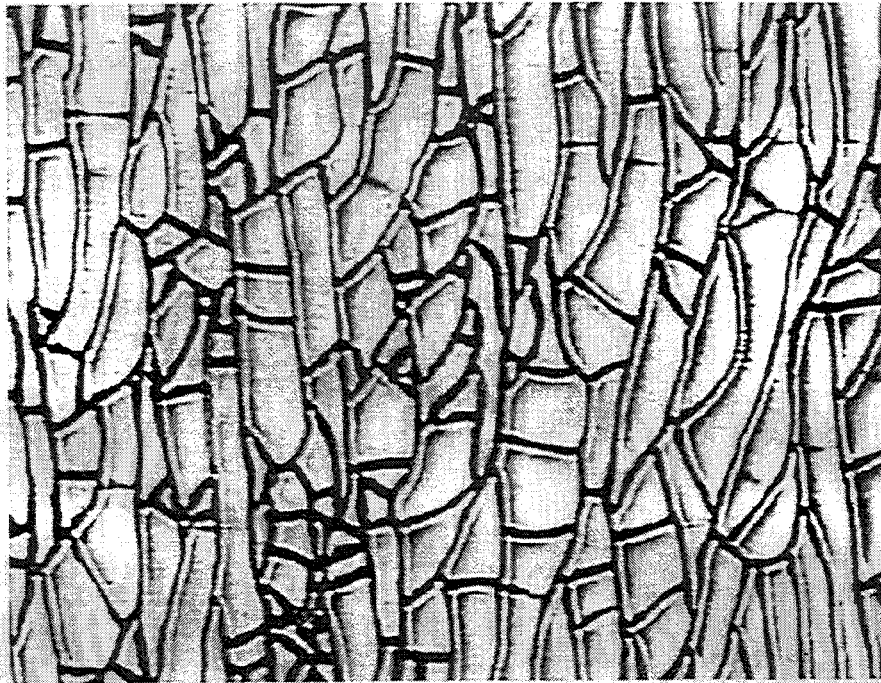


Figure III-24 : Craquelures de la couche de Cn déposée sur un substrat de kapton planarisé par une couche de polyimide (environ 100x100 μm)

La contrainte totale dans une couche mince possède plusieurs composantes que l'on cherche à identifier. Celle ci peut être due à :

- La contrainte thermique σ_{ther} qui est liée à la différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche déposée. Cependant un long refroidissement du substrat pendant et après le dépôt permet de limiter cette composante.
- La contrainte intrinsèque σ_{intr} définie comme la contrainte du matériau pendant sa fabrication.
- La contrainte extrinsèque σ_{extr} représentant l'ensemble des variations de contraintes apparaissant ultérieurement dans le temps, elle n'est pas la cause des craquelures et peut donc être négligée dans le cadre de ce travail.

Ainsi donc deux problèmes se posent : Le décollement des films provoqué par la mauvaise adhérence du constantan sur le polyimide et les fissurations dues principalement à la contrainte intrinsèque. La suite du travail consistera à étudier ces problèmes afin d'apporter des solutions.

2.2 Méthodes de mesures des contraintes intrinsèques

2.2.1 Principe de mesure

L'effet de la contrainte mécanique d'une couche mince se manifeste par une flexion macroscopique du substrat. Pour évaluer cette déformation ^{[19], [20]}, il existe différentes méthodes basées :

- soit sur la mesure d'une déformation de la maille cristalline ^[1]
 - par spectroscopie micro Raman
 - par diffraction électronique d'un faisceau convergent (CBED)
- soit par mesure du rayon de courbure macroscopique du substrat

Les deux premières techniques nécessitent des équipements complexes qui ne sont pas disponibles au laboratoire. Par contre, nous disposons à l'I.E.M.N. d'un profilomètre P10 TENCOR ^{[20], [21]} permettant d'évaluer le rayon de courbure d'un substrat sur lequel est déposé un film mince. Pour la mesure des contraintes dans la couche, nous utilisons des substrats de silicium vierges. Le balayage de la plaque de Si se fait sur un diamètre complet du wafer de 2 pouces (50mm). Une mesure préliminaire permet de prendre en compte la courbure ($1/R_s$). Puis après dépôt de la couche mince, une nouvelle mesure donne la courbure de l'ensemble ($1/R_{total}$). Le rayon de courbure moyen de ce matériau est donné à une température ambiante par :

$$1/R_{matériau} = 1/R_{total} - 1/R_s$$

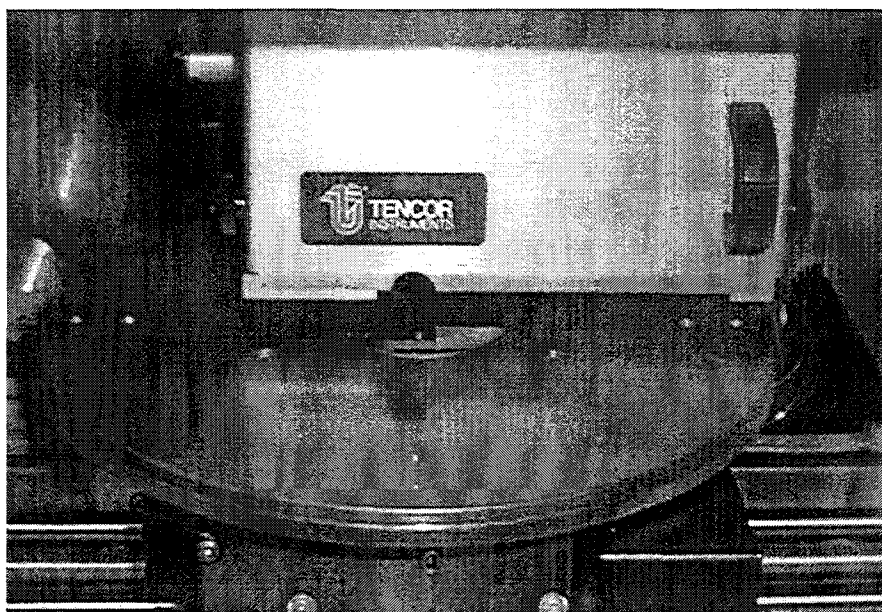
Pour valider cette relation, des substrats de courbures différentes ont été utilisés pour des dépôts de couches minces réalisées dans les mêmes conditions. L'erreur obtenue sur le rayon de courbure du matériau à caractériser est inférieur à 10 %. Cependant toutes les mesures de rayon de courbure, sur un même substrat avant et après dépôt de la couche mince doivent être faites exactement au même endroit sur le wafer.

2.2.2 Formule de STONEY

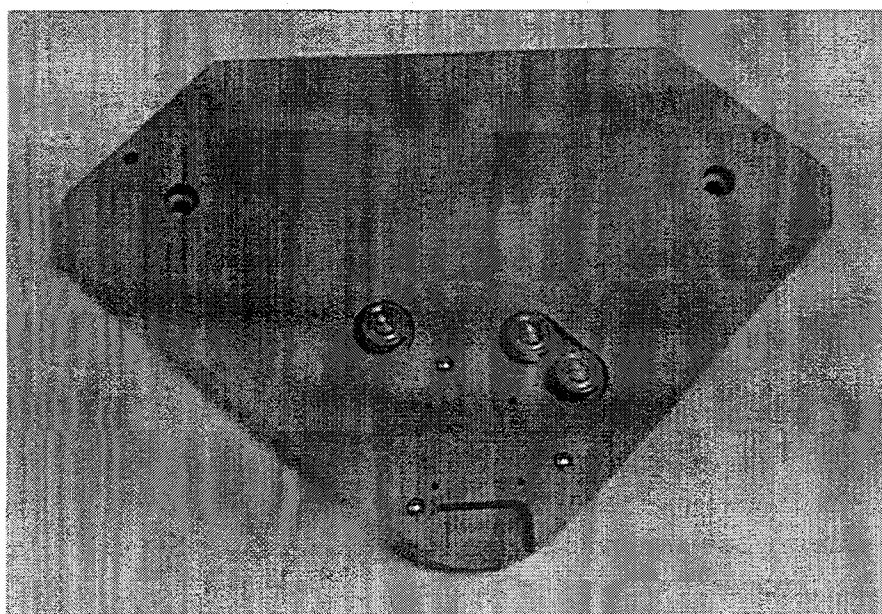
STONEY ^[21] a mis au point, en 1909, un formalisme reliant la contrainte résiduelle σ à la courbure résiduelle. Par la suite, HOFFMAN ^[22] introduisit la notion de module élastique biaxial et a ainsi étendu la formule de STONEY au cas d'une couche mince déposée sur une plaque.

Dans le cas des couches minces l'épaisseur du film est très inférieure à celle du substrat ($t_f / t_s \approx 10^{-3}$), ce qui permet de simplifier la formule de STONEY donnée par l'équation A2.12, annexe 2.

On peut alors écrire la relation liant directement la contrainte du film σ_f au rayon de courbure R :



Alpha Step (P10 TENCOR)



*Support pour la mesure de contrainte
(la plaque est posée sur les trois points)*

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{E}{1-\nu} \right)_s \frac{t_s^2}{R} \cdot \frac{1}{t_f} \quad \text{en [Pa]} \quad (\text{III.3})$$

où E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de poisson du Si, t_s l'épaisseur du substrat et t_f l'épaisseur du film.

Par suite, la formule de STONEY peut être étendue au cas des multicouches, et dans le cas du bicouche, il est possible d'écrire avec l'équation A2.14 (annexe2) :

$$\sigma_T e_T = \sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2 \quad (\text{III.4})$$

2.2.3 Convention de signe

La déformation est en relation directe avec la courbure R. Lorsque la plaque est en flexion concave du côté portant du film, celui ci est considéré comme étant en tension et inversement lorsque la flexion est convexe le film est en compression. Par convention de signe, la contrainte est considérée comme positive pour une couche en tension et négative pour un film en compression, figure III-25.

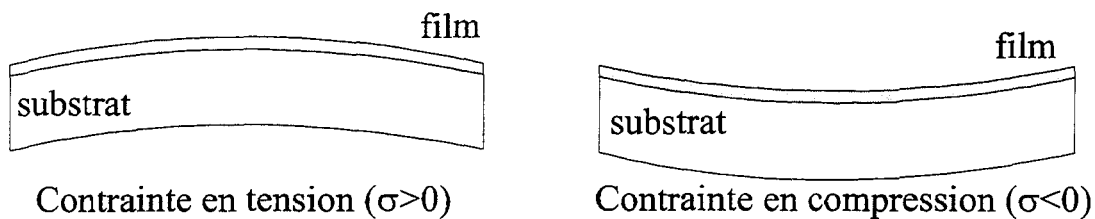


Figure III-25 : Convention de signe de la contrainte mécanique

2.2.4 Validité des hypothèses

La formule de STONEY peut être appliquée aux couches minces, cependant certaines conditions doivent être respectées^[25] :

- Le substrat doit être plat, c'est pourquoi une pré-mesure sur le substrat de Si est réalisée afin de vérifier cette hypothèse.
- Les films déposés doivent être beaucoup plus fins que le substrat : Dans notre cas l'épaisseur des films est de l'ordre du micron soit plusieurs centaines de fois plus faible que celle du substrat.
- Une surface de plaque mécaniquement libre : Lors de la mesure de la courbure, la plaque est posée sur trois points et ne subit aucune action mécanique (photo du support ci contre).

- La plaque est supposée conserver une température homogène pendant la mesure.
- Les dépôts réalisés ont une épaisseur isotrope uniforme : Tous les échantillons caractérisés sont homogènes avec des fluctuations d'épaisseur de l'ordre de 4 % ne remettant pas en cause cette hypothèse.
- Une contrainte plane isotrope et biaxiale dans le plan du film : Pour vérifier cette hypothèse des mesures de contraintes ont été faites sur un même wafer suivant diverses orientations. Les résultats sont quasiment égaux avec des écarts inférieurs à 5%.
- Les dimensions transversales de la couche sont beaucoup plus importantes que son épaisseur. Les mesures sont effectuées sur un diamètre complet de 50 mm afin de valider les approximations de calcul.

2.3 Etude du problème d'adhérence

2.3.1 Mesure de rayon de courbure

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1, la contrainte totale est constituée de trois composantes. La contrainte thermique peut être considérée comme nulle pour une mesure à température constante. Pour s'affranchir de la composante extrinsèque, représentant l'ensemble des variations de contraintes apparaissant ultérieurement dans le temps, la mesure de la contrainte est effectuée juste après les dépôts. Ainsi les résultats obtenus sont essentiellement représentatifs de la contrainte intrinsèque, définie comme la contrainte du matériau apparaissant pendant sa fabrication. Les contraintes sont obtenues avec la mesure du rayon de courbure, figure III-26, à l'aide du profilomètre P-10 Tencor et de la formule de STONEY, équation III.3.

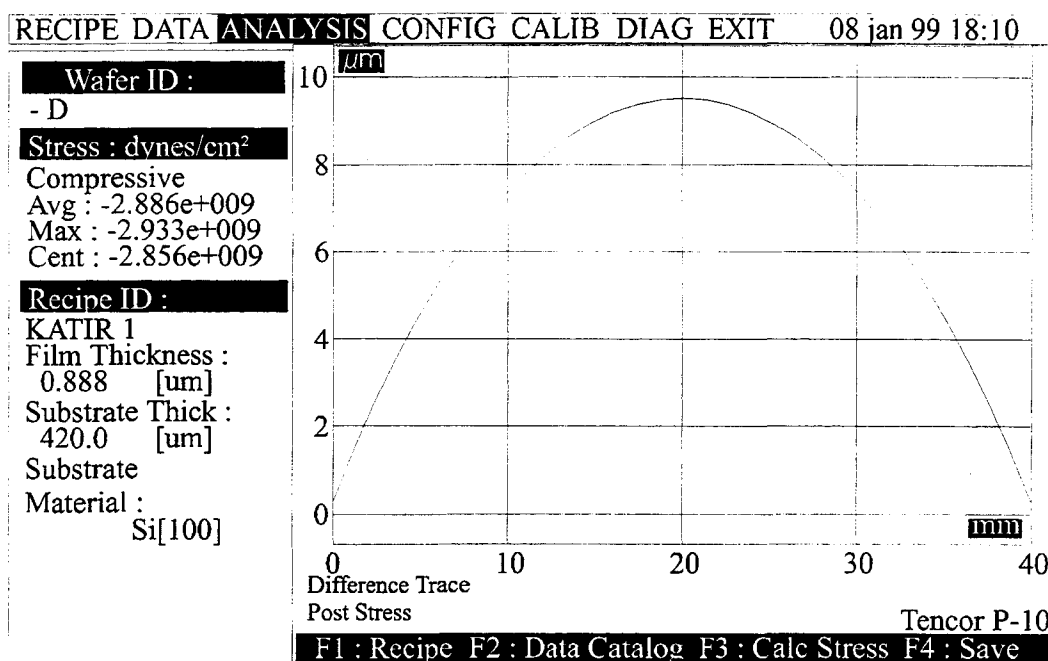


Figure III-26 : Exemple de mesure de rayon de courbure avec le P-10 Tencor (0.888 μm de silice en compression)

Le logiciel de traitement du Tencor permet d'obtenir directement la valeur des contraintes. Ainsi la figure III-26 représente la fenêtre affichée après la mesure. Sur celle ci apparaissent toutes les données nécessaires à la mesure et les résultats obtenus. L'écart entre les valeurs maximale, moyenne et au centre du wafer des contraintes mesurées est relativement faible (inférieur à 3%) et permet de considérer que la contrainte est quasiment homogène sur tout le wafer.

(Remarque : $10^9 \text{ dynes.cm}^2 = 100 \text{ Mpa}$)

2.3.2 Choix de l'utilisation du sandwich « Nitrure-Oxyde »

Les nombreux essais de dépôts de Cn sur les différents matériaux ont montré que ce dernier adhère parfaitement sur les couches oxydes-nitrides. Cependant ces dernières ne doivent pas avoir une contrainte en tension trop forte pour éviter les fissurations du film de Cn.

C'est pourquoi il est préférable d'utiliser des couches intermédiaires, entre le polyimide et le constantan, possédant une faible contrainte. Des études réalisées au LAAS, ont montré le grand intérêt d'utiliser des sandwiches « nitrure-oxyde-nitrure » pour l'obtention de couches compensées [26], [27].

Dans le cadre de ce travail, afin de remédier au problème de décollement des films de Cn, nous avons opté pour l'utilisation de multicouches oxydes-nitrides, à contraintes compensées, sur lesquelles les films de constantan adhèrent parfaitement.

Les mesures de rayon de courbure, dans le cas de la silice et du nitrure, ont permis d'obtenir les évolutions des contraintes en fonction de l'épaisseur de la couche pour des dépôts PECVD réalisés à 200°C. Ces résultats sont représentés sur les figures III-27 et III-28. Il apparaît clairement que les contraintes sont en tension dans le cas du nitrure et en compression pour la silice.

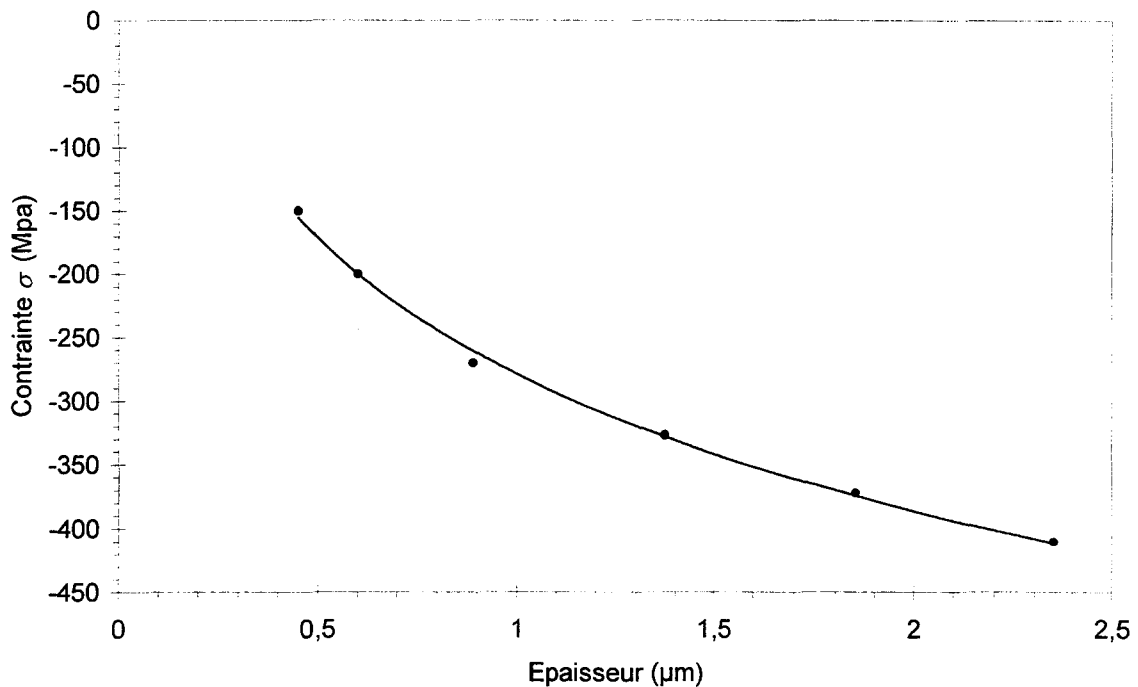


Figure III-27 : Evolution de la contrainte d'une couche de silice en fonction de son épaisseur (contrainte en compression $\sigma < 0$)

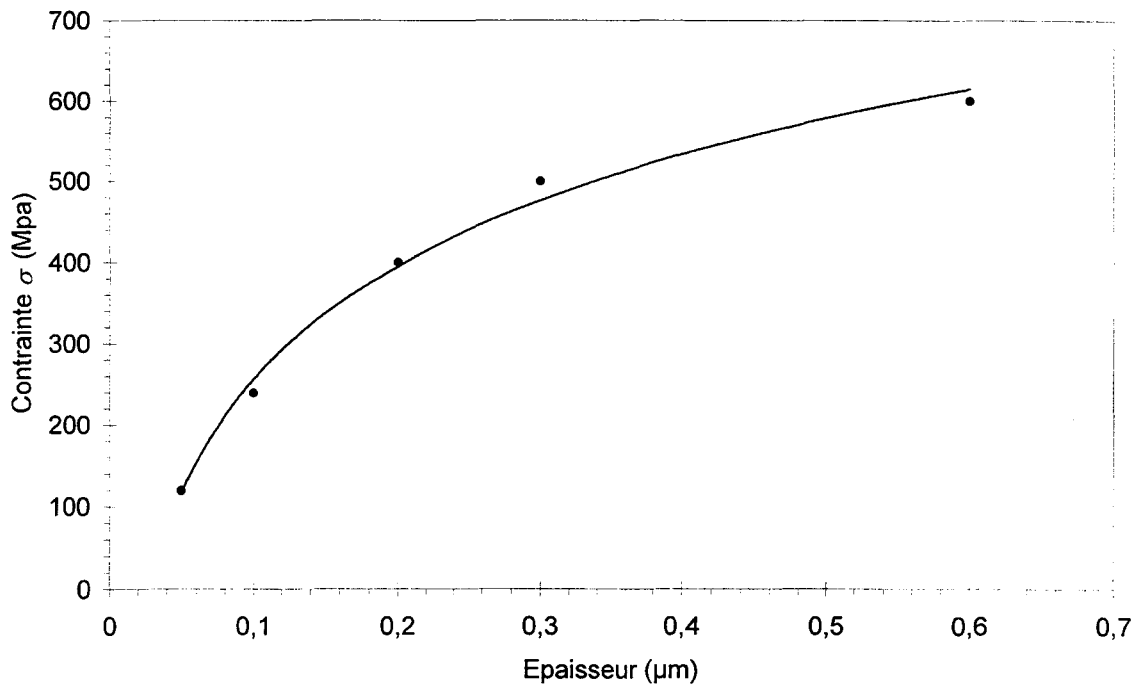


Figure III-28 : Evolution de la contrainte d'une couche de nitrure en fonction de son épaisseur (contrainte en tension $\sigma > 0$)

Remarquons que le polyimide est un matériau très peu contraint sur lequel il n'a pas été possible de réaliser les mesures de rayon de courbure le P-10 Tencor. Cependant des mesures de contraintes de ce polyimide ont été réalisées par P. MOUNAIX [28] par nanoindentation et gonflement de membrane (Bulging). Celles ci ont montrés que pour des épaisseurs de 5μm de polyimide, la contrainte est relativement faible avec une valeur en tension de l'ordre de 25 Mpa.

2.3.3 Réalisation du sandwich nitrure/silice/nitrure

Pour la technologie développée sur kapton, nous optons pour l'utilisation d'une couche intermédiaire « oxyde-nitrure », permettant de résoudre les problèmes d'adhérence des films de Cn. L'exploitation des figures III-27, III-28 et l'équation III.4, conduisent à l'obtention d'un sandwich « 1000Å Nitrure + 6000Å Silice + 1500Å Nitrure » avec une contrainte de la couche intermédiaire quasiment nulle, comme le montre le tableau III-14.

	Nitrure $e_1 = 2500 \text{ \AA}$	Silice $e_2 = 6000 \text{ \AA}$	Sandwich σ_T
Contrainte (Mpa)	$\sigma_1 = 475$	$\sigma_2 = -200$	~ 0

Tableau III-14 : Epaisseurs de nitrure et de silice permettant l'obtention d'une couche intermédiaire compensée

2.4 Mesure de contrainte dans le constantan

Des études analogues à celles réalisées précédemment ont permis d'obtenir les contraintes intrinsèques du constantan, qui sont représentées sur la figure III-29.

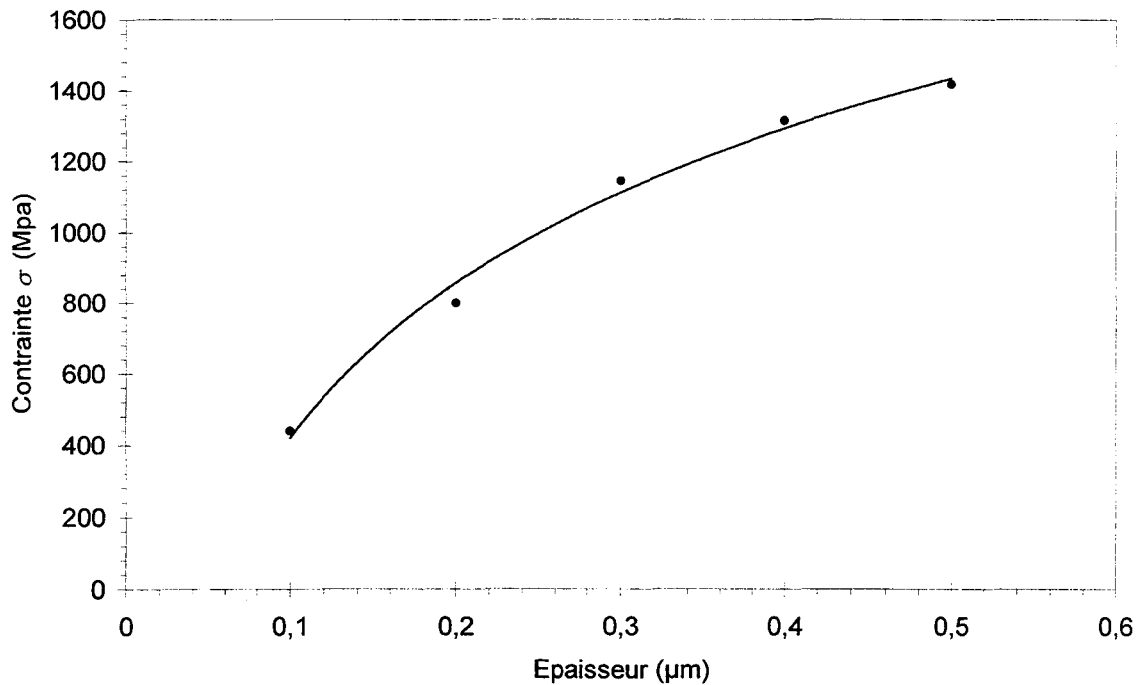


Figure III-29 : Evolution de la contrainte d'une couche de constantan en fonction de son épaisseur (contrainte en tension $\sigma > 0$) pour des dépôts réalisés à 350 V / 170 W / 82 sccm d'Argon

L'analyse de la figure III-29 montre clairement que le niveau de contrainte du constantan est très élevé en tension, et c'est cette contrainte (intrinsèque) trop élevée qui est la cause des fissurations de la couche de Cn déposée. Dans la suite de cette partie nous allons étudier le processus de dépôt du constantan afin de comprendre ce mécanisme et essayer de limiter la contrainte intrinsèque qui dépend directement des conditions de dépôt.

3 ETUDE QUALITATIVE DE LA CONTRAINTE INTRINSEQUE DU CONSTANTAN

3.1 Influence des conditions de dépôt sur la contrainte intrinsèque

La contrainte intrinsèque d'une couche de Cn déposée par pulvérisation est celle qui intervient pendant sa fabrication. Ce procédé de dépôt permet d'obtenir des films minces beaucoup plus denses mais aussi beaucoup plus contraints. La résistance mécanique de la couche comprend d'une part une force de cohérence interne qui s'oppose à la fissuration et d'autre part une force d'adhérence qui s'oppose au décollement de la couche ^[1], figure III-30. Les fissures se produisent localement lorsque la contrainte mécanique du film dépasse l'énergie de cohésion des constituants internes de ce dernier. Cette déchirure engendre une relaxation qui permet au matériau de retrouver une configuration énergétiquement stable.

Pour éviter les fissurations des films de Cn, il est possible de minimiser la contrainte intrinsèque en optimisant les conditions de dépôt.

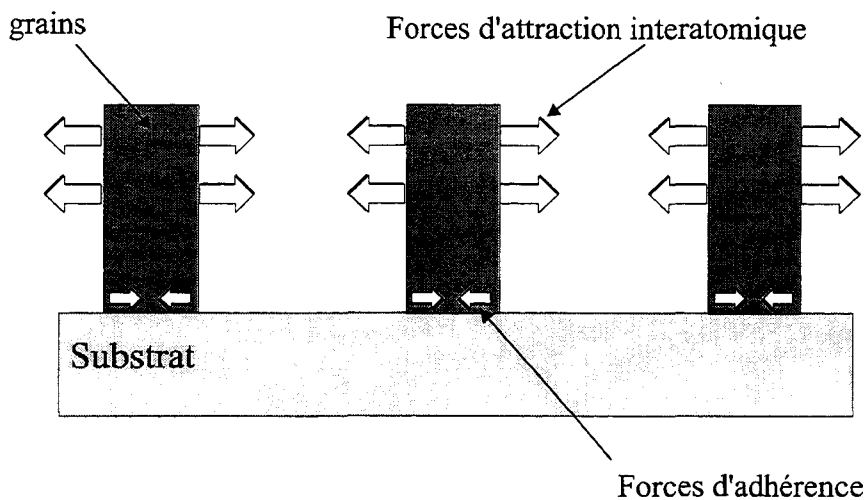


Figure III-30 : Modèle de relaxation des grains

Le diagramme de zone complet de THORNTON ^{[1], [29]} (figure III-31), montre que la température de dépôt par pulvérisation (T) joue un rôle prédominant dans la croissance de la couche et donc sur son état de contrainte. Pour comparer les différents matériaux déposés par pulvérisation, la température de fusion (T_m) caractérisant le matériau considéré a été introduite, ce qui a permis de distinguer quatre zones caractérisant la structure de la couche en fonction du rapport T/T_m .

- La Zone 1 est constituée par une structure de type colonnaire (poreuse) avec des cristaux dont le diamètre va en diminuant dans l'épaisseur de la couche.
- La zone T est une zone de transition semblable à la structure de type I avec de plus petits cristaux de transition.
- La zone 2 est formée de grains colonnaires séparés par des joints intercrystallins denses.

- La zone 3 provient de la diffusion massive de la couche. Dans ce cas, la structure colonnaire a totalement disparue et la réorganisation volumique limite les contraintes intrinsèques.

Il est clair que les conditions de dépôts doivent être choisies afin d'obtenir des couches correspondant à la structure de la zone 3.

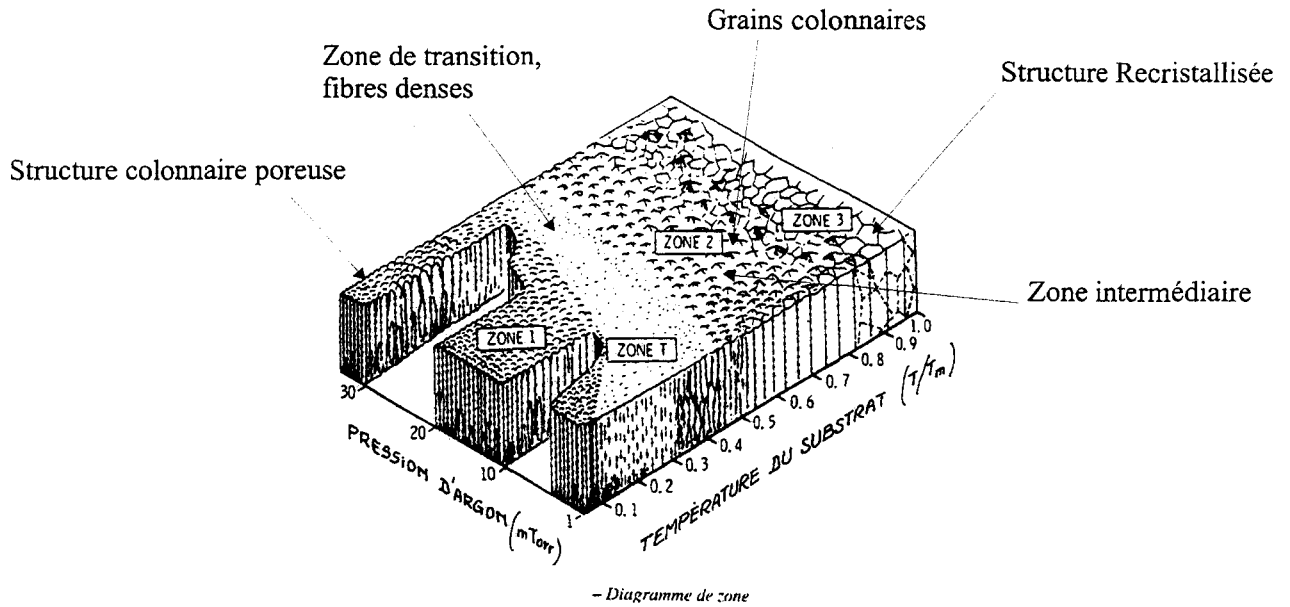


Figure III-31 : Diagramme de zone complet de THORNTON

Dans notre cas de figure, la face arrière du substrat est maintenue à une température constante et il n'est donc pas possible de modifier la température T du dépôt. Cependant l'énergie des atomes incidents lors du dépôt dépend aussi de la pression dans la chambre et de la puissance appliquée entre la cathode et l'anode.

Ainsi donc, les paramètres qui influencent la structure de la couche, influencent également son état de contrainte. Ces paramètres sont :

- La température de dépôt (qui ne peut être modifiée dans notre cas).
- La pression dans la chambre de dépôt qui dépend directement du débit d'argon injecté dans la chambre. La quantité d'argon dans le plasma va fixer le nombre et l'énergie des atomes arrachés à la cible. A basse pression, le libre parcours moyen des atomes est important et ils viennent frapper la cible avec une plus forte énergie à puissance égale. Ce bombardement a pour effet de supprimer le développement des structures colonnaires (les contraintes intrinsèques en tension du constantan vont diminuer).
- La puissance de pulvérisation : Une augmentation de la puissance va permettre d'augmenter le nombre d'atomes arrachés de la cible et l'énergie de ceux qui arrivent sur le substrat. Cette augmentation d'énergie va avoir pour effet de rendre le bombardement des atomes incidents plus efficace et là encore les structures colonnaires vont être érodées.

3.2 Evolution des contraintes intrinsèques du constantan en fonction de la puissance et du débit d'argon

Les considérations précédentes ont permis de scinder l'étude des contraintes dans une couche de constantan. La puissance et le débit d'argon ont été modulés au cours de différents dépôts et la contrainte intrinsèque a été déduite du rayon de courbure résultant mesuré au profilomètre. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III-32 et III-33.

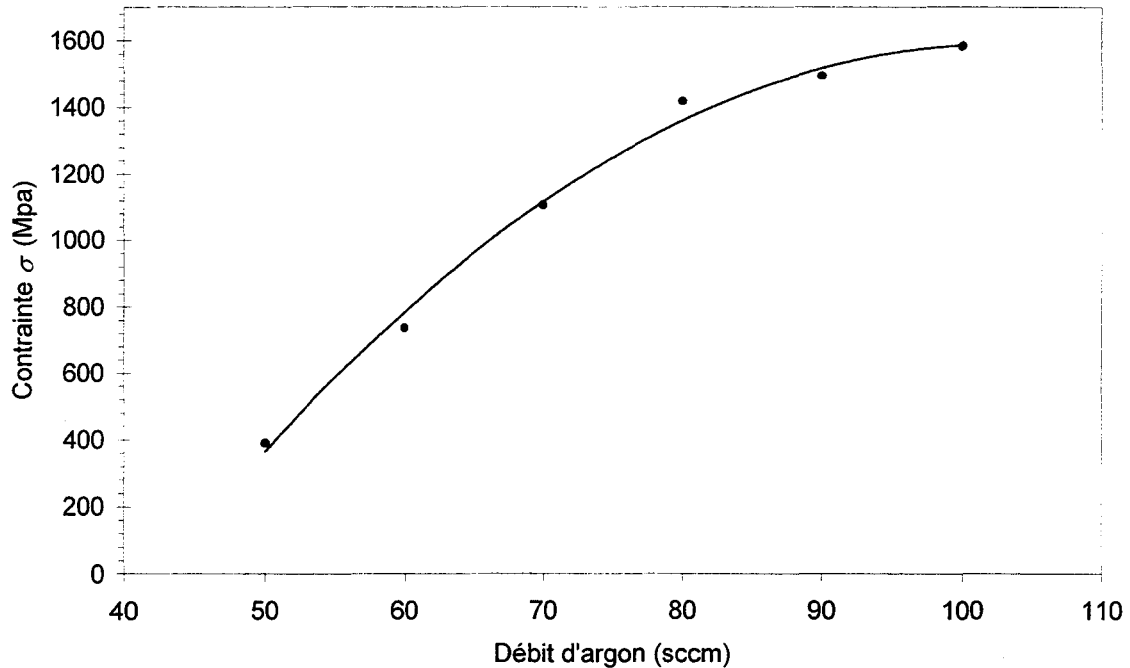


Figure III-32 : Evolution expérimentale de la contrainte intrinsèque d'une couche de 5000Å de constantan (en tension) déposée à 350 V / 170W en fonction du débit d'argon

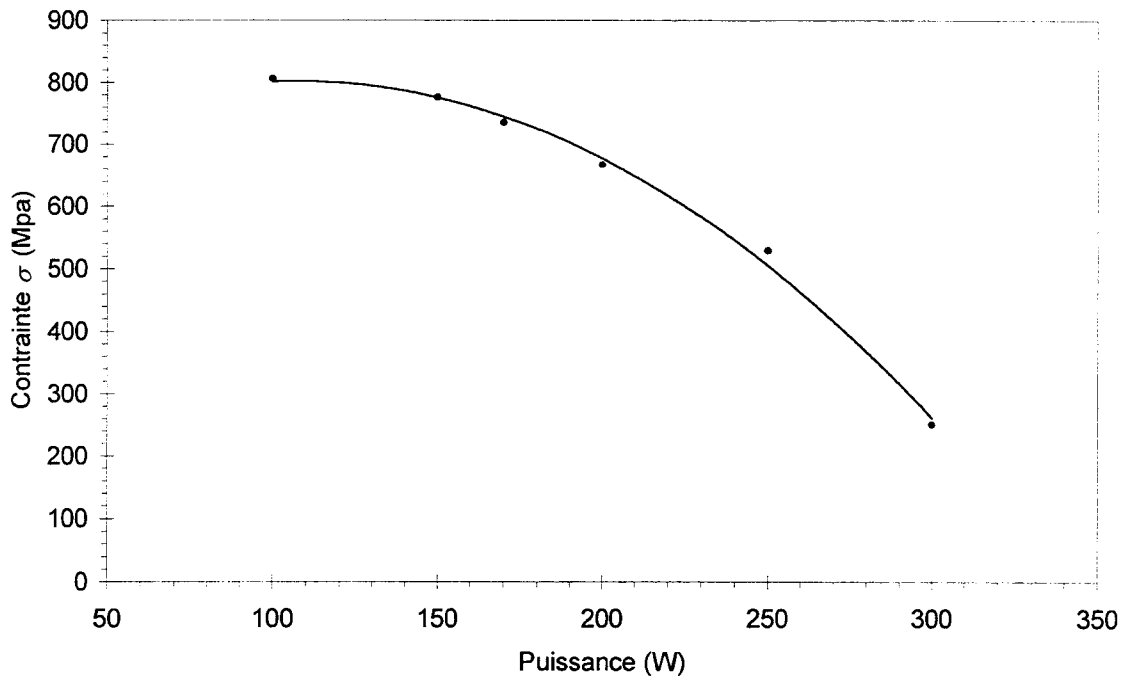


Figure III-33 : Evolution expérimentale de la contrainte intrinsèque d'une couche de 5000Å de Constantan (en tension) déposée avec un débit d'argon de 60 sccm en fonction de la puissance

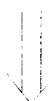
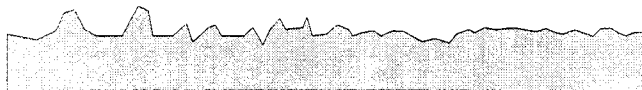
Ces deux courbes montrent la très nette diminution de la contrainte intrinsèque des films de constantan avec l'augmentation de la puissance et la diminution de la densité d'argon. Le choix des conditions de dépôts avec de faible débit et de forte puissance permet d'obtenir des couches correspondant à la structure de la zone 3, figure III-31.

4 REALISATION DES CAPTEURS SUR KAPTON

4.1 Conditions de dépôt du constantan sur kapton

Toutes les études précédentes ont permis de réaliser les dépôts de constantan, sur la couche « kapton planarisé + couche intermédiaire oxyde-nitride » avec une bonne adhérence et sans fissuration des couches déposées. Les conditions de dépôts du constantan permettant de réaliser les capteurs thermoélectriques sur kapton sont données dans le tableau III-15, un minimum d'argon étant nécessaire pour amorcer le plasma dans le bâti de pulvérisation. Toutes les autres étapes technologiques nécessaires pour la réalisation des capteurs sont les mêmes que celles décrites dans la partie « réalisation sur verre » et sont parfaitement compatibles avec la technologie sur kapton. Elles ne posent aucun problème de réalisation.

Kapton : Etat de surface rugueux



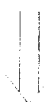
PLANARISATION

Kapton planarisé (avec 10 μm de polyimide)



DEPÔTS COUCHES D'ADHERENCE
(tricouches de contrainte totale compensée)

Nitruure / Silice / Nitruure (0.1 μm /0.6 μm /0.15 μm)



DEPÔT COUCHE DE CONSTANTAN
(condition de dépôt optimisée)

Film de constantan à contrainte minimisée



Récapitulatif des différentes couches déposées permettant la réalisation sur kapton

Métal	CONSTANTAN
Source	RF
Débit d'argon	60 sccm
Tension de polarisation	650 V
Puissance	300 W
Vitesse de dépôt	600 Å/s

Tableau III-15 : Paramètres de dépôt du Constantan sur le kapton par pulvérisation cathodique magnétron.

Toutefois il faut remarquer, que dans le cas des réalisations sur kapton, le Cn ne peut être recuit à 420 °C. Cependant, au lieu d'un recuit flash de quelques minutes à très haute température, nous procédons à un recuit sous azote à l'étuve à une température de 300 °C pendant au moins 10 heures.

4.2 Description de la structure réalisée et valeur de sensibilité obtenue

Le tableau III-16 résume les caractéristiques et les sensibilités obtenues avec les capteurs 5x5 mm² réalisés sur verre et sur kapton. Il apparaît clairement la contribution du substrat qui multiplie la sensibilité par un facteur supérieur à 2.

Matériaux utilisés	Capteur 5x5 mm ² « Technologie plaquée » sur verre	Capteur 5x5 mm ² « Technologie plaquée » sur kapton
Couche de planarisation	-	Polyimide 4212 ~ 10 µm
Couche de passivation	-	Nitruure / Silice / Nitruure 1000Å / 6000Å / 1500Å
Thermoéléments	Constantan / Or 5000Å / 2500Å	Constantan / Or 5000Å / 2500Å
Absorbant infrarouge (polyimide 4212)	Polyimide 4212 ~10 µm	Polyimide 4212 ~10 µm
Réflecteur infrarouge	Or 2000 Å	Or 2000 Å
Sensibilité des capteurs S_{expérimentale} (µV/(W/m²))	6.25	12 à 14

Tableau III-16 : Paramètres caractéristiques des capteurs 5x5 mm² (technologie plaquée) réalisés sur verre et sur kapton et comparaison des sensibilités obtenues

Conclusion

Pour situer les performances des microcapteurs de rayonnement au laboratoire par rapport aux capteurs déjà industrialisés, nous avons dressé le tableau III-17.

Capteurs	Longueur de Cellule (μm)	R _{électrique} [$\text{k}\Omega$]	Tension de bruit U_n [$\text{nV}/(\text{Hz})^{1/2}$]	Sensibilité à l'éclairement S_E [$\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$]	Délectivité à l'éclairement D_E $\left(\frac{\text{m}^2\sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}\right)$	Constante de temps à 63 % τ (ms)
IEMN 3x3 mm ² (Piste droite) Constantan/Or sur verre	300	7	10.73	0.6	55.9	18
IEMN 3x3 mm ² (Piste rétrécie) Constantan/Or sur verre	300	11	13.45	1.2	89.22	18
IEMN 3x3 mm ² (Piste rétrécie) Bismuth/Or sur verre	300	50	28.68	2	69.73	18
IEMN 3x3 mm ² (Piste rétrécie) Bismuth/ Antimoine sur verre	300	120	44.42	2.8	63	18
IEMN 5x5 mm ² Constantan/Or sur verre	250	130	46.24	5	108.13	6.4
IEMN 5x5 mm ² Constantan/Or sur kapton	250	130	46.24	14	302.8	9
HEIMANN TPS 424		45	27.2	3.11	114.31	25-60*
DTS		75	35.12	9.8	279	8.5

(*) Donnée constructeur

Tableau III-17 : Caractéristiques des capteurs réalisés à l'IEMN et de capteurs industriels Heimann et DTS

La dernière génération de capteur IEMN (5x5 mm², Cn/Au sur kapton) présente les meilleures performances tant pour la sensibilité que pour la détectivité. Pour ce qui est du temps de réponse, les résultats sont du même ordre de grandeur que pour le meilleur des capteurs industriels.

De plus, ces résultats montrent que le temps de réponse diminue avec l'utilisation d'un substrat de conductivité thermique plus élevée et augmente avec la longueur des cellules et l'épaisseur du substrat. Cependant la minimisation du temps de réponse se fera au détriment de la sensibilité S_E .

En définitive, les caractéristiques d'un capteur devront être déterminées en fonction de l'application envisagée dans laquelle on donnera la priorité à la sensibilité S_E ou à la rapidité.

Pour optimiser encore les capteurs et augmenter la détectivité à l'éclairement, il est nécessaire de diminuer la résistance électrique de la thermopile. De nouveaux types de capteurs sont développés dans cette voie, dans le cadre d'un contrat CIFRE, avec notamment de nouvelles configurations utilisant des rapports cycliques de cellules thermoélectriques différents de 50%, de nouveaux matériaux thermoélectriques...

- [1] **A. Richart, A. M. Durand,**
« *La pratique du vide et des dépôts de couches minces* »,
Editions IN FINE

- [2] **Tables des potentiels d'oxydoréduction**

- [3] **Standard test methods for microetching metals and alloys ASTM**

- [4] **W. Schockley,**
« *Air Force Atomic Laboratory, Wright-Patterson Air Force, Ohio, September 1964* »
Report No. AI. TOR. 64.207

- [5] **R. E. Williams,**
« *Gallium Arsenide Processing Techniques* »,
édité par Artech House (Dedham, 1984), pp. 248-253

- [6] **Henry Baltes, David Moser and Friedemann Völklein,**
« *Thermoelectric Microsensors and Microsystems* »,
Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich, Switzerland

- [7] **Samy Sakly,**
« *Etude et réalisation de microcapteurs radiatifs infrarouges en technologie couches minces a structure distribuée périodique* »,
Thèse de Doctorat, Juin 1998

- [8] **D. L. Smith,**
« *Plasma deposition of SiN_xH_y : Process chemistry and film properties* »,
Material Research Society Fall Meeting, Symposium on Characterization of PECVD Processes, paper invited I-2.2, Boston, MA, November 27, 1989

- [9] **W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen and W. M. van der Wijgert,**
« *Influence of Deposition Temperature, Gaz Pressure, Gaz Phase Composition and RD Frequency on Composition and Mechanical Stress of Plasma Silicon Nitride Layers* »,
Journal of the Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology, April 1985, pp 894-898

- [10] **M. Ceran,**
« *Mise en œuvre des techniques de dépôt et gravure assistés par plasmas. Application aux composants microondes* »,
Mémoire CNAM, Lille, 15 Décembre 1988

- [11] **Herbert H.Sawin,**
« *A review of Plasma Processing Fundamentals* »,
Solid State Technology, April 1985, pp 211-216
- [12] « *Anisotropic Reactive Ion Etching* »,
J. Electrochem. Soc., Vol. 142, N°6, June 1995, pp.2020-2028
- [13] **Harinirina Randrianarisao,**
« *Etude et réalisation d'un banc de mesures pour capteurs de rayonnement infrarouge. Application à la caractérisation de microradiomètres* »,
Thèse de Doctorat, Décembre 1998
- [14] **Lionel Camberlein,**
« *Capteurs de température à réseau planaire distribué de thermopiles en couches minces* »,
Thèse de Doctorat, Juin 1997
- [15] **Etienne Gaviot,**
« *Conception et optimisation des radiomètres thermiques à absorption différentielle distribuée* »,
Thèse d'Habilitation, Juin 1998
- [16] **R. Murray,**
« *Comparison of the structure and electrical properties of thin tungstenes films deposited by radio frequency sputtering and ion beam sputtering* »,
J.Appl.Phys., vol. 58(9), 1985, pp. 3583-3589
- [17] **C. C. Tang and D. W. Hess,**
« *Tungstene etching in CF₄ and SF₆ discharges* »,
J. Electrochem. Soc., vol. 131(1), 1984, pp. 115-119
- [18] **R. J. Schul, M. E. Sherwin, A. G. Baca and D. J. Rieger,**
« *Etching of sub-0,5 μm W/WSi_x bilayer gates* »,
Electron. Lett., vol. 32(1), 1996, pp. 70-71
- [19] **P. Singer,**
« *Film Stress and How to Measure It* »,
Semiconductor International, p. 54 October 1992
- [20] **K. Kwok,**
« *Stress Measurement* »,
Tencor Instruments, Profiler Applications Note 1
- [21] **G. Stoney,**
« *The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis* »,
Proc. R. London Ser. A(82), P.172, 1909

- [22] **P. Townsend, D. Barnett, and T. Brunner,**
« *Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate* »,
J. Appl. Phys., vol. 62, p.4438, 1987
- [23] **K. Röhl,**
« *Analysis of stress and strain distribution in thin films and substrates* »,
J. Appl. Phys., vol. 47, p.3224, 1976
- [24] « *Stress Measurement of multiples films* »,
Tencor Instruments, Stress Applications Note 8
- [25] « *Notice technique : ALPHA STEP[®] Surface profiler* »,
Tencor Instruments, Software version 1.7
- [26] **S. Astie, E. Scheid, L. Lescouzeres,**
« *Silicon oxynitride membrane for chemical sensor application* »,
MRS 98, San Francisco
- [27] **C. Rossi, P. Temple-Boyer, D. Esteve,**
« *Realization and performances of thin SiO₂/SiN_x membrane for microheater applications* »,
LAAS Report n°97008, January 1997
- [28] **C. Poilane, P. Deobelle, P. Mounaix, X. Melique, D. Lippens,**
« *Determination of mechanical properties of thin polyimide films deposited on a GaAs substrate by bulging and nanoindentation tests* »,
Materials Science and Engineering, 1998
- [29] **J. Thornton,**
« *The microstructure of sputter-deposited coatings* »,
J. Vac. Sci. Technol. A(6), p3059, 1986

CHAPITRE IV. Principe de réalisation et caractérisation d'une première génération de microcapteurs UV

Introduction, état de l'art

Couvrant le spectre électromagnétique sur les longueurs d'onde allant de 190 à 400 nm, le rayonnement ultraviolet est réparti en différentes bandes :

- Les UV de courtes longueurs d'onde (UVC) s'étalant de 190 à 280 nm. Ceux-ci sont très dangereux pour l'homme et nécessitent beaucoup de précautions.
- Les UV de moyennes longueurs d'onde (UVB) de 280 à 315 nm, sont transmis par le quartz mais arrêtés par le verre. Ils sont la cause des coups de soleil sur l'homme et peuvent détruire les cellules physiologiques de l'épiderme (érythème).
- Les UV de grandes longueurs d'onde (UVA) de 315 à 400 nm. Ils représentent la plus grande partie du rayonnement solaire atteignant la terre et sont transmis par le verre. Ils sont responsables avec la lumière visible de la pigmentation naturelle de la peau, sans provoquer d'érythème.

Les ultraviolets peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, notamment en photothérapie, en cosmétologie, en chimie, en biologie, etc.^{[1], [2], [3]}. En photothérapie ils peuvent servir à traiter des maladies cutanées. En cosmétologie ils sont utilisés à des fins d'esthétisme (le bronzage). De nombreuses applications peuvent encore être citées : Stérilisations, passivations des virus et des bactéries, germicides, culture de champignons, analyses chimiques, polymérisations de résine, contrôle de qualité, surveillance de brûleurs à gaz...

Pendant les UVA et UVB sont capables de favoriser le vieillissement cutané et provoquer à doses suffisantes des cancers de la peau. Les UVC, encore plus nocifs, peuvent occasionner de graves brûlures de la peau et des yeux. C'est pourquoi il est nécessaire de pouvoir évaluer et contrôler les densités de puissances émises dans l'UV.

Il existe divers types de radiomètres permettant de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique, ceux-ci sont basés sur différents modes de détection tels que la photomultiplication d'électrons utilisant des photodétecteurs à tube sous vide, la génération de paires e⁻-trous à l'aide de photodiode, la pyroélectricité^[4].

Des études menées au laboratoire par D. BERNARD^[5], sous la direction de M^{me} M. CONSTANT, ont permis la réalisation d'une part de dosimètres UV et d'autre part de photoconducteurs planaires en GaAs dopé N. Ces deux structures nouvelles et originales ont été optimisées et ont donné des résultats remarquables

pour la mesure d'énergie et de puissance UV tant d'un point de vue sensibilité que sélectivité.

Dans le cadre de ce travail, toujours au laboratoire une autre voie a été prospectée : « La détection UV thermique »^[6]. Dans la partie qui suit, est décrit le procédé de détection dans l'UV à l'aide de thermopile. Celui ci est le même que dans le cas de la détection IR, avec notamment un nouveau revêtement sensible dans l'ultraviolet.

1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MICROCAPTEUR THERMIQUE UV

Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre I, relation I-4, les microcapteurs de rayonnement mis au point dans l'équipe sont sensibles à la différence de puissance thermique absorbée par les revêtements de type 1 et 2 et transmise au substrat :

$$V = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot (P_1 - P_2) \quad (IV.1)$$

avec V la tension délivrée par la thermopile, α le pouvoir thermoélectrique, R_{th} la résistance thermique entre deux jonctions.

Cette relation a été exploitée dans un chapitre précédent en considérant que les échanges par rayonnement avaient lieu uniquement dans l'IR.

Dans le cas où l'échantillon est éclairé par une source UV, il convient de considérer celle-ci comme une source venant apporter un éclairage énergétique supplémentaire (E_{UV}) au bilan énergétique déjà établi pour l'IR soit :

$$P = a_{IR} \cdot E_{IR} + a_{UV} \cdot E_{UV} - \epsilon_{IR} \sigma_0 T_S^4 - h \cdot (T_S - T_a) \quad [W/m^2] \quad (IV.2)$$

Les apports énergétiques extérieurs ont été séparés en fonction de leur origine spectrale et de l'absorptivité correspondant à chaque domaine (a_{IR} , a_{UV}).

En revanche, compte tenu de sa température proche de 300 K, l'échantillon émet de l'énergie dans l'IR bas et il ne faut prendre en compte que l'émissivité ϵ_{IR} définie pour l'IR.

D'une façon générale, les matériaux absorbants peuvent être considérés comme « gris » en IR ($a_{IR} = \epsilon_{IR}$) et le terme conducto-convectif [$h \cdot (T_S - T_a)$] est identique pour chacune des couches absorbantes déposées.

Dans ce cas, en introduisant la relation IV.2 dans l'équation IV.1, on obtient :

$$V = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot [(a_1 - a_2)_{UV} \cdot E_{UV} + (\epsilon_1 - \epsilon_2)_{IR} \cdot (E_{IR} - \sigma_0 T_S^4)] \quad (IV.3)$$

Lors de son utilisation, un tel capteur reçoit de l'énergie par rayonnement provenant du milieu environnant à température T_a soit

$$E_{IR} = \sigma_0 T_a^4$$

Et l'expression précédente devient :

$$V = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot [(a_1 - a_2)_{UV} \cdot E_{UV} + (\epsilon_1 - \epsilon_2)_{IR} \cdot \sigma_0 \cdot (T_a^4 - T_S^4)] \quad (IV.4)$$

U.V.

I.R.

La sensibilité à l'éclairement énergétique dans l'UV s'exprime :

$$S_{E_{(UV)}} = \left(\frac{\partial V}{\partial E_{UV}} \right) = N \cdot \alpha \cdot R_{th} \cdot (a_1(\lambda) - a_2(\lambda))_{UV}$$

Le second terme de la relation IV.4 est une grandeur d'influence qu'il convient de minimiser. Pour le capteur UV réalisé les émissivités des revêtements absorbants (ε_1 et ε_2) sont très proches en IR ce qui annule quasiment l'effet de la température du capteur.

2 DETERMINATION TECHNOLOGIQUE DES MATERIAUX UTILISES DANS LA DETECTION UV

2.1 Choix des matériaux et techniques de dépôt

2.1.1 Choix des matériaux

La sélection de la plage de fréquence d'utilisation des capteurs réalisés repose sur le choix des matériaux constituant le revêtement supérieur qui assure l'absorption, figure I-3. Le mode de fonctionnement des capteurs présenté au chapitre I étant différentiel, pour la détection dans l'UV, l'idée a été d'associer un réflecteur à très large bande (rejetant l'UV, le visible et l'infrarouge) à un réflecteur à bande moins large (ne rejetant que le visible et l'infrarouge).

Une recherche bibliographique [7] a permis de sélectionner quelques métaux dont les pouvoirs réflecteurs sont représentés sur la figure IV-1. L'aluminium présente de très bonnes propriétés réfléchrices sur toute la plage de longueurs d'onde et semble parfaitement convenir pour la réalisation des réflecteurs à très large bande. Pour la réalisation de l'absorbant UV (ou réflecteur à bande moins large), le cuivre est le métal le plus intéressant car ses propriétés absorbantes dans l'infrarouge sont les plus proches de celles de l'aluminium.

Par conséquent, l'association cuivre-aluminium pour la couche d'absorption différentielle est opérationnelle dans la bande de rayonnement UV et inopérante dans l'IR.

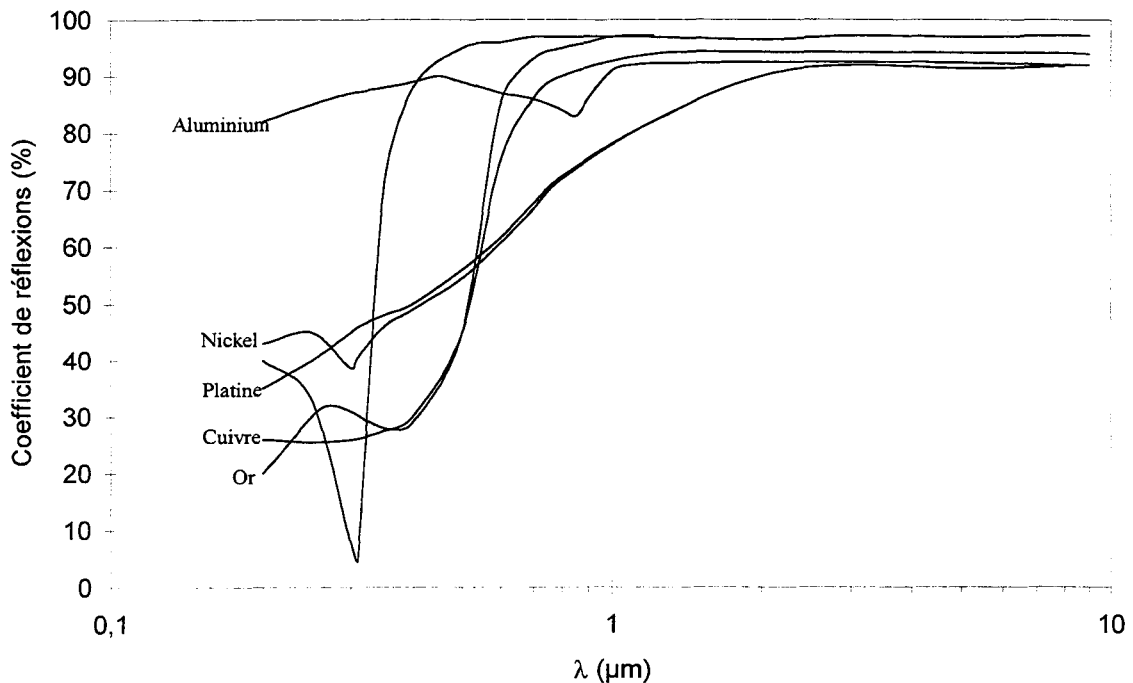


Figure IV-1 : Pouvoir réflecteur spectral de quelques métaux

Nous avons vérifié à l'aide d'un spectromètre UV, de bande passante 200-800 nm, que pour des épaisseurs supérieures à 1000 Å, la transmittivité de ces deux métaux était nulle. L'énergie qui n'est pas réfléchiée par le métal est donc nécessairement absorbée et transformée en chaleur. Pour les deux métaux des épaisseurs de 2000 Å sont déposées afin de minimiser l'influence de la convection et de la conduction gazeuse, la surface du capteur étant plane.

2.1.2 Procédé de dépôt de l'aluminium et du cuivre

Le dépôt d'aluminium par évaporation est simple à réaliser et ne nécessite pas de précautions particulières. Il permet d'obtenir un métal d'une granulométrie très fine assurant de bonnes propriétés optiques.

En ce qui concerne le cuivre, le problème est un peu plus délicat. Afin d'obtenir la brillance du matériau il a fallu avoir recours à des dépôts par voie électrochimique utilisant une solution électrolytique « CUPRALITE COPPER 60 ». Un bain cyanuré produit des surfaces brillantes, ductiles et de structure très fine. C'est le traitement de la solution avec un brillanteur qui permet d'assurer les propriétés optiques recherchées. La figure IV-2 présente le schéma de principe de l'appareillage de dépôt électrochimique. Les différents paramètres doivent être parfaitement maîtrisés car il est nécessaire d'avoir d'une part un cuivre de granulométrie très fine et d'autre part une bonne reproductibilité.

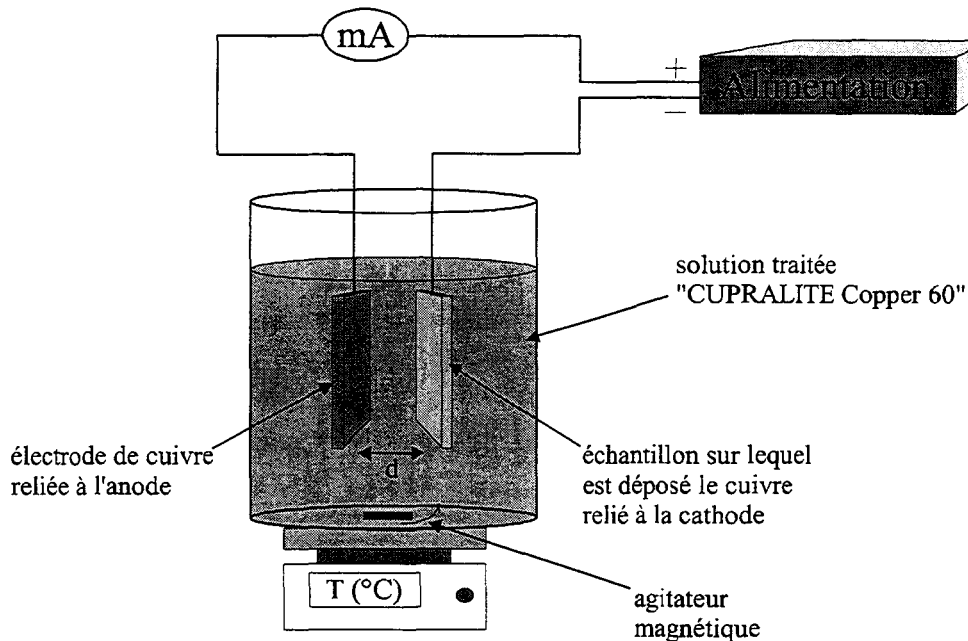


Figure IV-2 : Procédé de dépôt électrolytique du cuivre

Le dépôt de cuivre électrochimique s'effectue dans la cuve électrolytique, par transport d'ions Cu^{2+} vers la cathode où ils se transforment en atomes neutres par recombinaison avec les électrons du circuit extérieur. La plaquette à recouvrir est fixée sur cette électrode. Une fine couche d'accrochage de 200 Å de constantan est nécessaire pour réaliser la croissance électrolytique.

Le courant de dépôt correspond au nombre d'électrons échangés entre le métal et la solution qui permettent la croissance de cuivre. La cinétique du procédé est directement proportionnelle à la densité de courant. Une trop forte densité de courant peut entraîner un surplus d'électrons et d'autres éléments présents dans la solution vont agir, par exemple les ions H^+ ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Cette réaction se manifeste par un dégagement d'hydrogène qui est néfaste pour la qualité du cuivre. En effet, l'hydrogène est piégé, le cuivre devient spongieux et présente de nombreuses fissures. La densité de courant doit être réglée en dessous d'une valeur limite et des campagnes d'essais ont permis d'optimiser ces paramètres.

Les conditions du dépôt de cuivre sont données dans le tableau IV-1 :

Paramètre	Condition de dépôt
Densité de courant	10 mA/cm ²
Température de la solution	45 °C
Agitation	150 tr/min
Cinétique	200 Å/min

Tableau IV-1 : Paramètres de dépôt électrolytique du cuivre

Après le dépôt, le cuivre électrolytique est amorphe et peu dense. Pour le densifier et le stabiliser, nous procédons à un recuit à 200°C sous azote.

2.2 Analyse de surface des métaux utilisés

2.2.1 Etude de l'oxydation naturelle de l'aluminium

Afin que le microradiomètre UV fonctionne dans la bande de longueurs d'onde prévue, il est nécessaire que les matériaux absorbants conservent leurs propriétés spectrales. Le principal problème posé par le cuivre et l'aluminium est leur altération au contact de l'air. Tous deux s'oxydent naturellement et les oxydes natifs apparaissant en surface modifient beaucoup leurs propriétés absorbantes et réfléchissantes. Il est donc nécessaire que ces matériaux soient traités et protégés. Il faut alors évaluer l'évolution de l'oxydation afin d'être en mesure de procéder à son enlèvement [8], [9].

Pour étudier l'oxydation, il est possible d'effectuer des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X [10] (XPS). La méthode consiste à analyser la distribution en énergie cinétique des électrons émis par un matériau irradié grâce à un rayonnement électromagnétique X. La source de photons X est une anode en aluminium qui produit un bombardement électronique à haute énergie (raie Al K_{α} d'énergie 1486,6 eV). Les rayons X sont monochromatisés par un cristal de quartz afin d'améliorer la résolution en énergie XPS.

Cette technique permet d'obtenir deux types d'information :

- Une analyse qualitative de la surface de l'échantillon : L'énergie de liaison des niveaux de cœur d'un atome est modifiée selon son environnement chimique, il est donc possible de procéder à l'identification des atomes d'une part et de l'autre accéder à l'état chimique du composé.
- Une analyse quantitative en profondeur : Puisque l'intensité des pics XPS est reliée au profil de la concentration à la profondeur sondée, il est possible de déterminer les profils de concentration des différentes espèces dans l'échantillon.

L'obtention de profils XPS s'avère très utile pour déterminer l'état de surface d'un échantillon après une attaque chimique ou une dégradation de celui-ci.

Dans le cas de l'aluminium, les analyses XPS ont permis d'étudier l'épaisseur d'oxyde à la surface de l'échantillon. Le tableau IV-2 donne les différentes épaisseurs d'alumine en fonction des divers traitements. L'épaisseur maximale est de quelques dizaines d'angströms pour une couche fortement oxydée. Il est par ailleurs facile de désoxyder l'aluminium soit par voie chimique en utilisant un mélange d'acide sulfurique dilué $H_2SO_4:10 / H_2O:1$, soit par bombardement ionique à l'aide d'un plasma argon. Cette deuxième solution est celle que nous retiendrons car étant une réaction essentiellement physique et non sélective, elle est plus efficace et permet d'enlever tous les oxydes. Elle sera donc employée pour la désoxydation des deux matériaux : l'aluminium et le cuivre. Ce traitement des métaux permet de leur assurer un bon état de surface. Cependant, il doit être associé à une opération de protection pour éviter les réoxydations.

Echantillon	Epaisseur d'oxyde (Å)
Aluminium conservé sous vide	~ 0
Aluminium fortement oxydé	~ 30 à 40
Aluminium désoxydé par voie chimique	~ 10
Aluminium désoxydé par bombardement ionique	~ 0

Tableau IV-2 : Evaluation de l'épaisseur d'alumine par analyse XPS

2.2.2 Mise au point du matériau de protection

La seule façon de protéger durablement le cuivre et l'aluminium contre les réactions chimiques avec l'environnement est de déposer sur toute la surface une couche la plus transparente possible dans la bande considérée. Elle doit aussi pouvoir être de très fine épaisseur (de l'ordre de quelques centaines d'angströms), afin d'être quasi-inexistante et ne pas perturber le capteur notamment sur le plan de la conduction thermique latérale. Les premiers matériaux étudiés, susceptibles de

répondre à ces critères, ont été le nitrure et la silice. Des études en spectroscopie UV, réalisées au L.A.S.I.R., à l'aide d'un VARIAN CARY1 (fonctionnant sur le même principe que le FTIR décrit dans le chapitre II) ont permis d'obtenir les spectres en transmission de ces matériaux pour différentes épaisseurs et pour les longueurs d'onde de 250 nm à 800 nm. Les couches à caractériser sont déposées sur des lames de quartz parfaitement transparentes dans cette bande. Les transmittivités mesurées correspondent donc essentiellement à celles du nitrure et de la silice (figures IV-3 et IV-4).

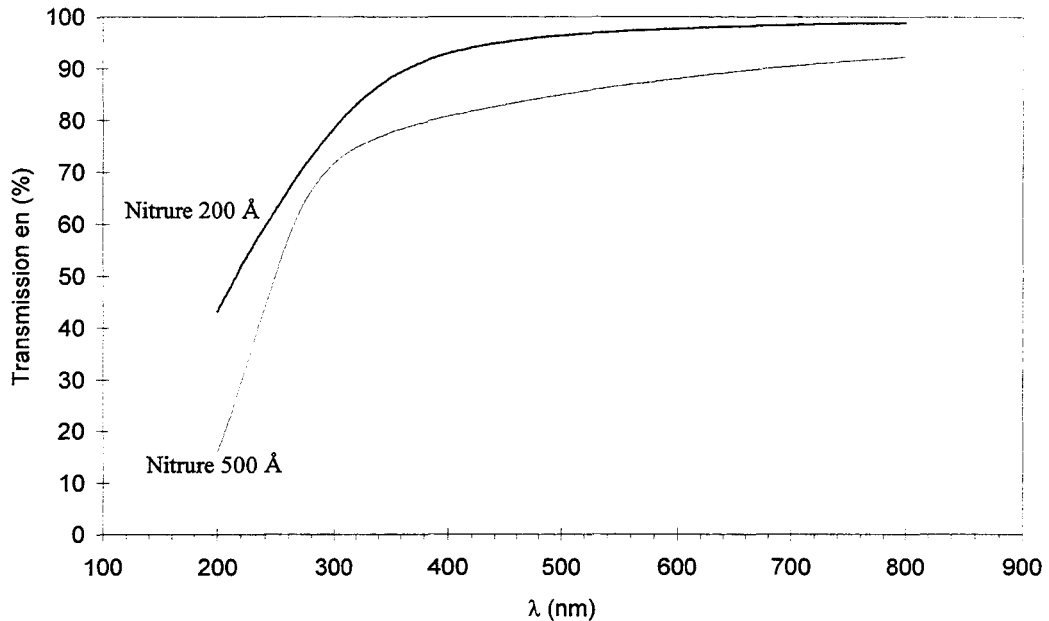


Figure IV-3 : Spectre en transmission du nitrure

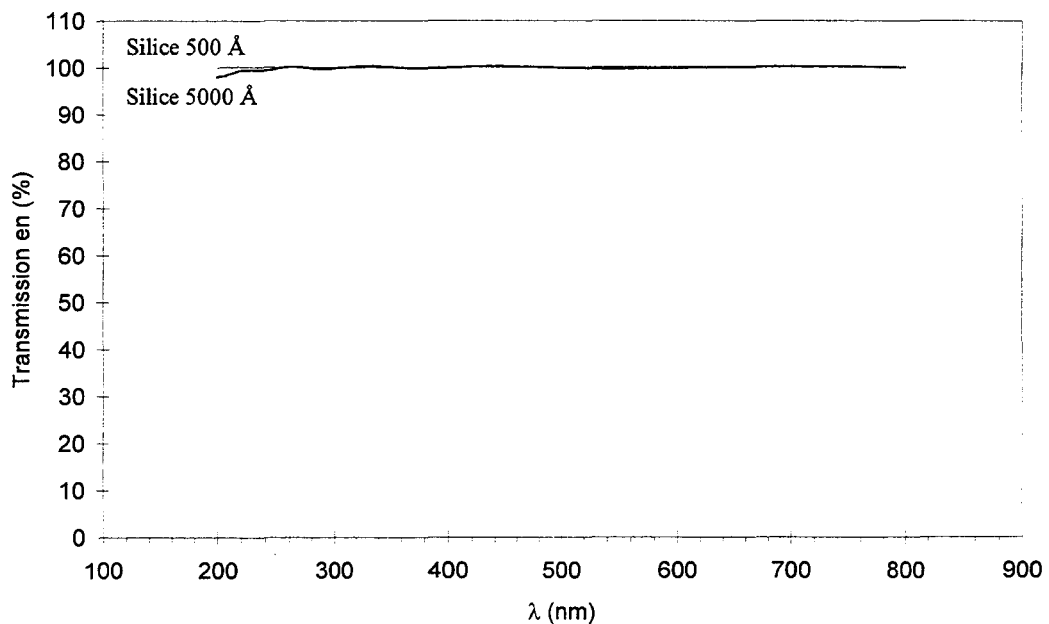


Figure IV-4 : Spectre en transmission de la silice

La silice est parfaitement transparente, sur la bande 200-800 nm, comme le montre la figure IV-4 et ce, quelle que soit l'épaisseur. Elle semble le mieux convenir comme couche de protection. Cependant son utilisation comme celle du nitrure pose deux problèmes :

Le premier concerne les pics d'absorption que ces matériaux présentent dans l'infrarouge situés à 9.1 μm pour la silice et 11.8 μm pour le nitrure. Ce problème pourrait éventuellement être négligé si l'épaisseur déposée de ces matériaux est très faible.

Par contre le second problème est plutôt gênant et il a été difficile d'y remédier. Les dépôts de la silice et du nitrure se font par PECVD à une température relativement élevée. Ces opérations de dépôts demandent beaucoup de temps et la présence d'oxygène dans le bâti entraîne une oxydation des métaux qu'il est impossible de contrôler.

Il a donc fallu s'intéresser à un autre matériau pour réaliser la couche de protection. Les recherches bibliographiques ont permis de trouver un diélectrique très utilisé pour la réalisation de miroir UV en aluminium ^{[11], [12]} : le fluorure de magnésium MgF_2 ^{[13], [14], [15]}.

Pour s'assurer de la nécessaire transparence de ce matériau, des études spectrales ont été effectuées de 0.2 à 0.8 μm avec un spectromètre UV (figure IV-5) et de 1 à 27 μm à l'aide d'un spectromètre IR (figure IV-6). Les couches ont été déposées sur des lamelles de quartz pour les mesures UV et sur du GaAs pour les mesures IR.

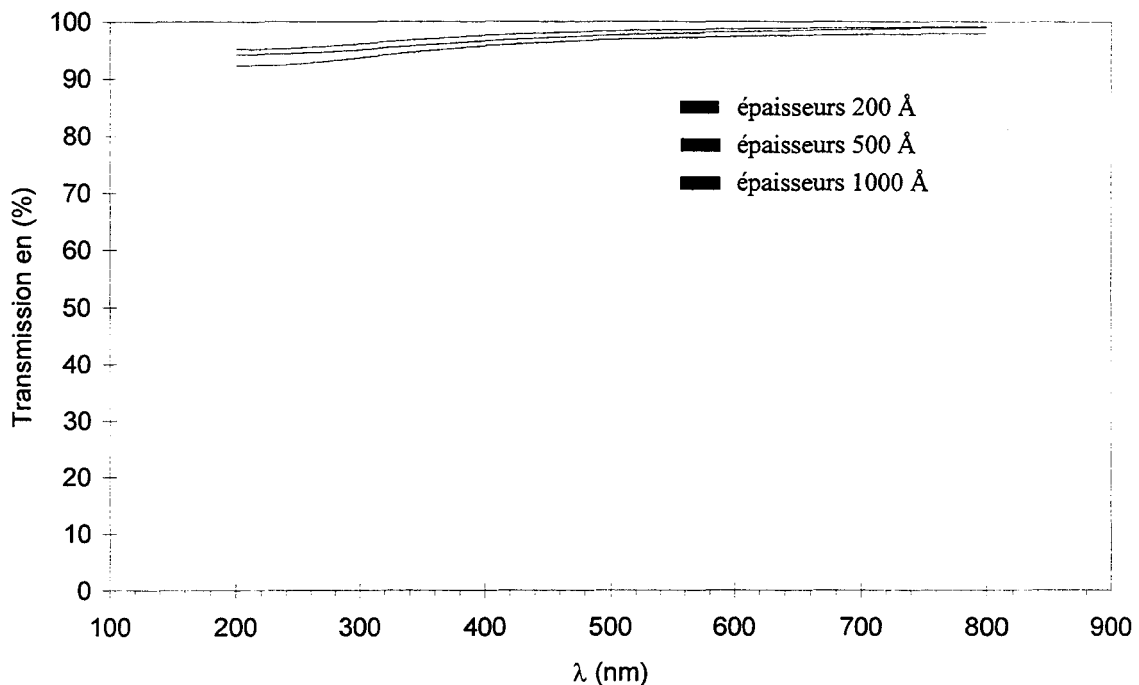


Figure IV-5 : Spectre en transmission du MgF_2 (200Å, 500Å et 1000Å) dans l'UV et le visible (200 à 800 nm)

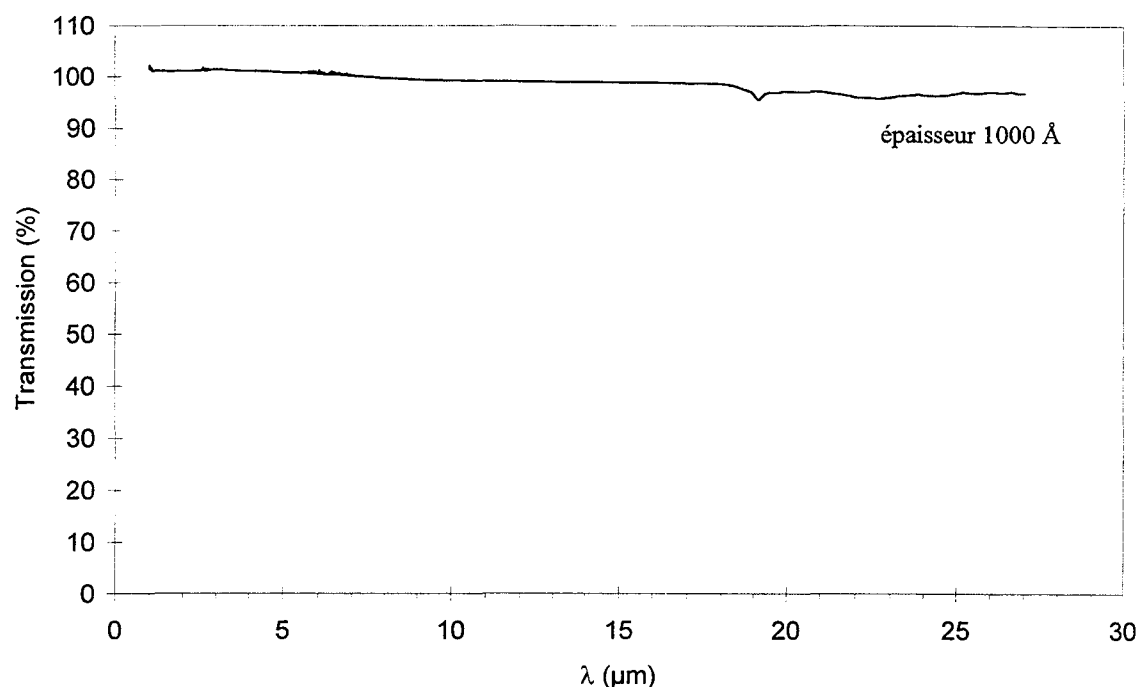


Figure IV-6 : Spectre en transmission du MgF_2 (épaisseur 1000 Å) dans l'IR (1 à 27 μm)

Ces résultats montrent que le coefficient de transmission élevé du MgF_2 en fait le matériau idéal pour protéger les métaux utilisés. Par ailleurs, sur le plan technologique, un autre avantage est qu'il est facile à déposer par pulvérisation cathodique assistée par magnétron. Cette technique de dépôt est d'ailleurs tout à fait adaptée puisqu'il est possible, d'une part, d'effectuer dans le bâti au préalable un etching à l'argon permettant d'enlever tous les oxydes de surface et d'autre part, de réaliser aussitôt le dépôt du matériau protecteur MgF_2 sans remise à l'air de l'échantillon. Il est alors facile d'obtenir des métaux désoxydés et parfaitement protégés. Les paramètres de dépôts du MgF_2 sont donnés dans le tableau IV-3.

Puissance	100 W
Tension	640 V
Débit d'argon	60 sccm
Vitesse de dépôt	50 Å/mn

Tableau IV-3 : Paramètres de dépôt du MgF_2

Une épaisseur de 200 Å nous a semblé suffisante pour la couche de protection. Les deux métaux (aluminium et cuivre) étant passivés de cette façon, il est désormais nécessaire de vérifier leurs absorptivités respectives dans le domaine de l'ultraviolet. Comme il est difficile de trouver un corps étalon dans cette bande spectrale, un procédé original d'étalonnage a du être mis au point.

3 MISE AU POINT DES BANCS DE MESURE DE L'ABSORPTIVITE DES METAUX ET DE CARACTERISATION DES CAPTEURS DANS L'UV

3.1 Méthode de mesure des absorptivité des matériaux

3.1.1 Présentation de la mesure différentielle par fluxmétrie

Le principe de mesure utilisé est très proche de celui qui a été appliqué pour déterminer le coefficient de réflexion des métaux dans l'IR (chapitre II, partie II). Cette méthode est encore basée sur la mesure directe du flux de chaleur (P) traversant un échantillon recouvert du matériau à caractériser et éclairé à l'aide d'une source UV :

$$V = s. P = s. (a(\lambda).E(\lambda) - \varepsilon.\sigma_0.T_s^4 - h.(T_s - T_a)) \quad (IV.5)$$

avec $a(\lambda)$: l'absorptivité monochromatique du matériau

ε : l'émissivité du matériau

$h.(T_s - T_a)$: le flux thermique échangé par conduction/convection avec le milieu ambiant.

V représentant le tension délivrée par le fluxmètre thermique mesurant le flux de chaleur (P) et s sa sensibilité exprimée en $\mu V/(W/m^2)$.

Compte tenu de la faible densité d'énergie délivrée par la source UV et fournissant l'éclairement énergétique $E(\lambda)$, nous avons constaté que les fluctuations de tension causées par les mouvements de convection de l'air rendaient la mesure imprécise.

Pour remédier à ce problème, nous avons réalisé un dispositif fluxmétrique différentiel qui annule en temps réel l'effet de la convection et l'émittance du matériau dans le domaine IR.

Deux capteurs de flux thermiques appariés de dimensions $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ont été collés sur un support en cuivre constituant le puits thermique. Les connexions électriques ont été réalisées de façon à obtenir une tension de sortie proportionnelle à la différence des flux mesurés (figure IV-7).

En notant la s sensibilité moyenne des deux fluxmètres ($s_1 \approx s_2 = s$), la f.e.m. générée s'exprime, à partir de la relation IV.5 :

$$V_1 - V_2 = s. [a_1.E_1 - a_2.E_2 - \sigma_0.(\varepsilon_1.T_{S1}^4 - \varepsilon_2.T_{S2}^4) - [h_1.(T_{S1} - T_a) - h_2.(T_{S2} - T_a)]] \quad (IV.6)$$

Les échantillons très proches l'un de l'autre étant collés sur un même puits thermique, on peut considérer que les coefficients d'échanges h_1 et h_2 sont égaux ainsi que leurs températures de surface T_{S1} et T_{S2} (les substrats sont fortement conducteurs thermiques et la puissance incidente UV est faible).

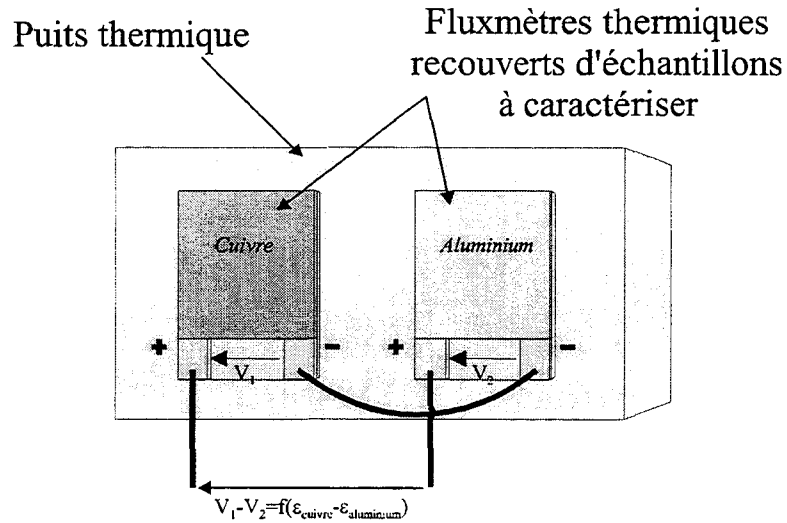


Figure IV-7 : Fluxmètres associés en différentiel

L'expression précédente se simplifie et devient :

$$V_1 - V_2 = s.[a_1.E_1 - a_2.E_2 - \sigma_0.T_S^4.(\epsilon_1 - \epsilon_2)] \quad (IV.7)$$

De plus, si l'éclairement issu de la source UV est sensiblement homogène et couvre toute la surface du montage différentiel, les deux échantillons sont soumis au même environnement dans le domaine IR, et on obtient :

$$E_1 = E_2 = E_{UV} + E_{IR}$$

Qui comme précédemment et par mesure de simplicité constituent les deux sources d'éclairement énergétique illuminant le système, l'équation IV.7 devient :

$$V_1 - V_2 = s.[(a_1 - a_2)_{UV}.E_{UV} + (\epsilon_1 - \epsilon_2)_{IR}.(E_{IR} - \sigma_0.T_S^4)] \quad (IV.8)$$

Dans le cas des matériaux retenus (Cu-Al) suivant le graphe donné figure IV-1, l'émissivité des deux matériaux est sensiblement égale et le second terme de la relation IV.8 est négligeable, ce qui donne :

$$V_1 - V_2 = s.E(\lambda).[(a_1(\lambda) - a_2(\lambda))] \quad (IV.8)$$

Connaissant $E(\lambda)$ et s , cette relation permet de déterminer l'évolution de la différence d'absorptivité $a_1(\lambda) - a_2(\lambda)$ par la mesure de la tension $(V_1 - V_2)$ pour différentes longueurs d'onde :

$$a_1(\lambda) - a_2(\lambda) = \frac{V_1 - V_2}{s} \cdot \frac{1}{E_\lambda} \quad (IV.9)$$

Deux fluxmètres thermiques sensiblement identiques ont été choisis puis étalonnés à l'aide d'un banc de mesure disponible au laboratoire. Les courbes de réponse données figure IV.8 montrent que ceux-ci sont bien appairés puisqu'ils présentent une sensibilité moyenne de $0.5425 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2) \pm 0.0015 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$.

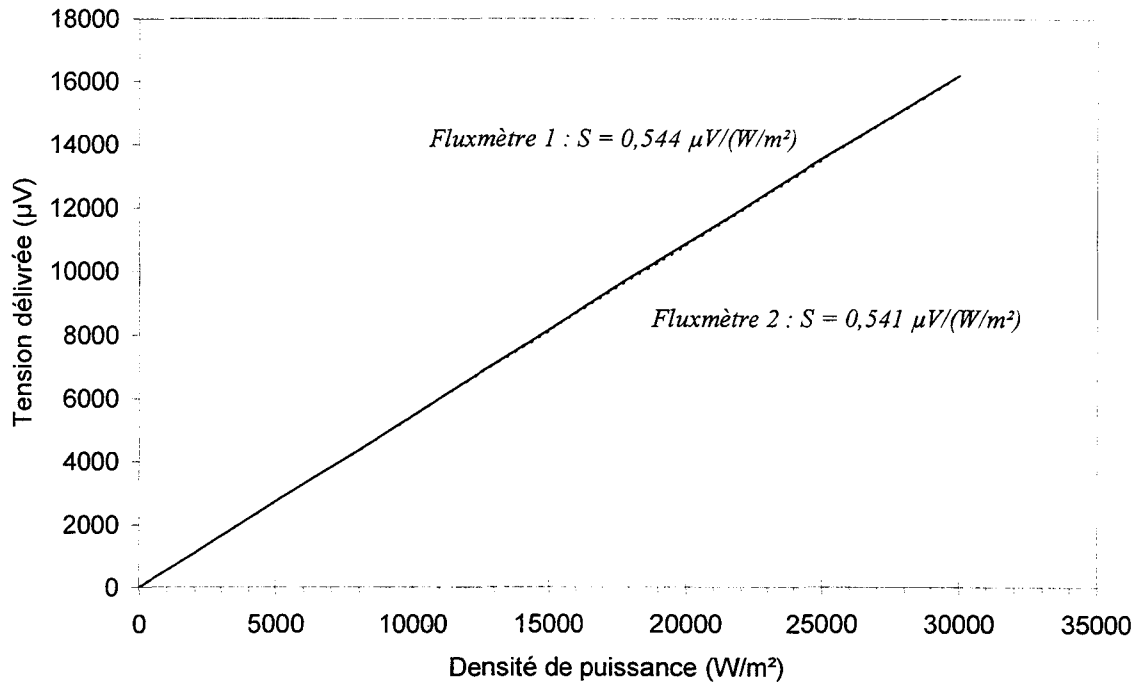


Figure IV-8 : Tension délivrée par les fluxmètres en fonction de la densité de puissance les traversant

3.2 Description du banc de caractérisation des capteurs UV

3.2.1 Choix de la source de rayonnement

Pour mesurer la sensibilité des microcapteurs à un éclairage énergétique UV, il faut disposer d'une source émettant dans la gamme de longueur considérée. Générer un rayonnement dans l'UV avec un corps noir implique de l'élever en température à 10000 K, ce qui est impossible. Il a donc fallu trouver un autre type de source. Ainsi, une lampe à décharge fonctionne à partir d'un arc électrique entre deux électrodes. La décharge se produit dans l'enceinte d'un « brûleur » rempli d'un mélange de gaz. Le phénomène de l'arc électrique est maîtrisé à l'aide d'un ballast (ou self) parfois redresseur de courant. L'enveloppe de décharge de la lampe est ellipsoïdale ou sphérique, sans défaut, et elle est fabriquée en quartz pur pour des raisons de contraintes thermiques. Le xénon remplissant la lampe est en surpression à froid. Celui ci relativement isolant à froid devient conducteur à l'amorçage. Une tension de 20000 à 40000 V est nécessaire pour cet amorçage. Après allumage, l'arc électrique très clair produit 90% de la lumière émise, le reste provenant des électrodes devenues incandescentes. Cette source émet un rayonnement continu de 200 nm à 1.6 µm.

3.2.2 Description du banc de mesure

Un monochromateur disposé entre la source décrite précédemment et le fluxmètre permet d'extraire de ce rayonnement continu un faisceau ne transportant que des radiations comprises dans un intervalle spectral étroit centré sur une longueur d'onde moyenne variable. C'est donc un ensemble optique de dispersion-focalisation qui permet de former une image dans le plan de sortie situé en aval, figure IV-9. Les fonctions de dispersion et de focalisation sont assurées par un miroir M_1 qui envoie la lumière, émise et focalisée par un condenseur sur la fente, sur un réseau concave holographique G (1484 traits/mm) de distance focale égale à 300 mm présentant une dispersion de 2nm/mm. Cette lumière dispersée par le réseau est ensuite envoyée sur un second miroir M_2 plan vers la fente de sortie qui isole une bande étroite de longueur d'onde. Les fentes d'entrée et de sortie ont une hauteur de 20 mm et une largeur réglable de 0 à 10 mm. Le domaine spectral exploitable par le monochromateur est compris de 200 à 800 nm. La longueur est connue avec une précision de 0.1 nm.

Les capteurs à caractériser sont disposés à la sortie du monochromateur. La tension qu'ils délivrent est proportionnelle à la densité d'énergie monochromatique reçue, elle permet d'évaluer la sensibilité spectrale des capteurs $S(\lambda)$ dans l'UV. Afin d'obtenir un maximum de puissance et une tache lumineuse suffisamment grande pour éclairer tout le système dans le cas de l'association en différentiel des fluxmètres (la surface totale à éclairer est supérieure à 2cm^2), nous choisissons de travailler avec les ouvertures de fente maximales, soit 10 mm. La résolution est alors de 20 nm (2 nm/mm d'ouverture de fente).

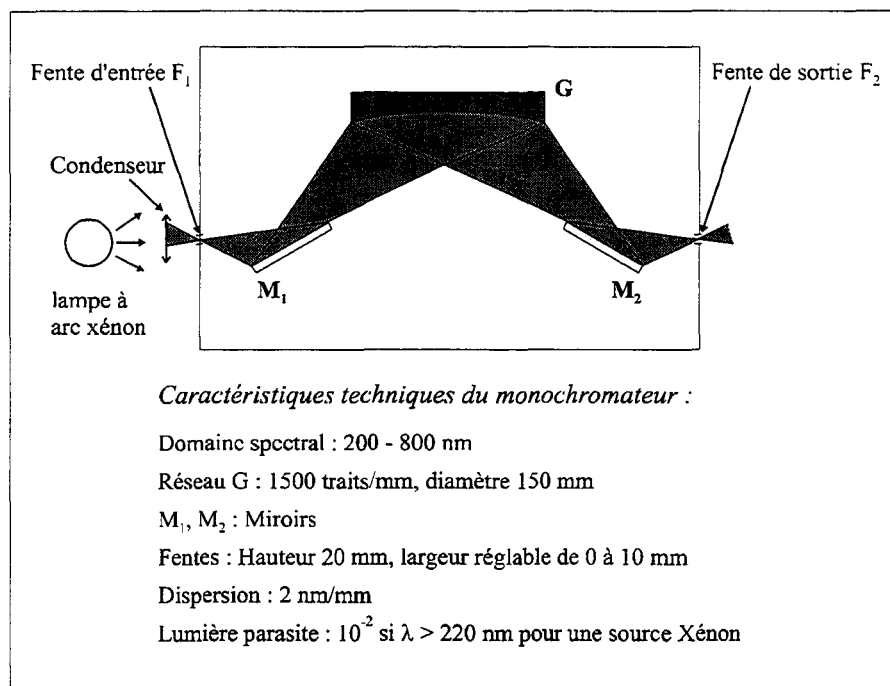


Figure IV-9 : Représentation schématique du monochromateur

3.2.3 Etalonnage de la source pour le réglage du banc

Pour éclairer les capteurs avec un rayonnement de longueur d'onde et de puissance connues avec précision il a été nécessaire d'effectuer une calibration du flux lumineux en sortie du monochromateur en utilisant un calorimètre MELLES GRIOT dont la sensibilité est indépendante de la longueur d'onde. La méthode d'étalonnage mise au point par D. BERNARD ^[5] a permis d'obtenir la densité de puissance à la sortie du monochromateur, pour des ouvertures de fentes de 10 mm, en fonction de la longueur d'onde, figure IV-10.

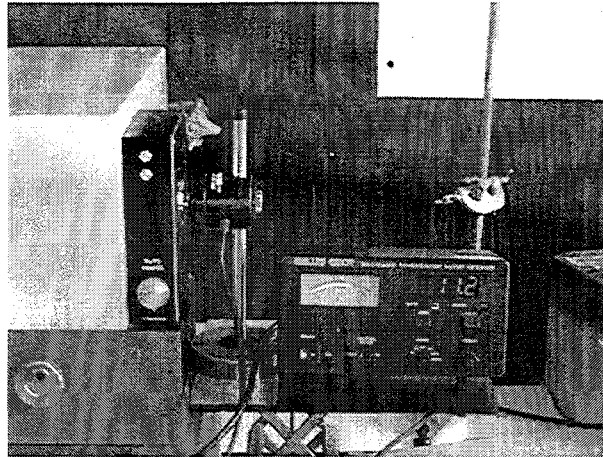


Figure IV-10 : Photographie du système d'étalonnage de la source à l'aide du calorimètre

La densité de puissance mesurée, en fonction de la longueur d'onde, est donnée sur la figure IV-11.

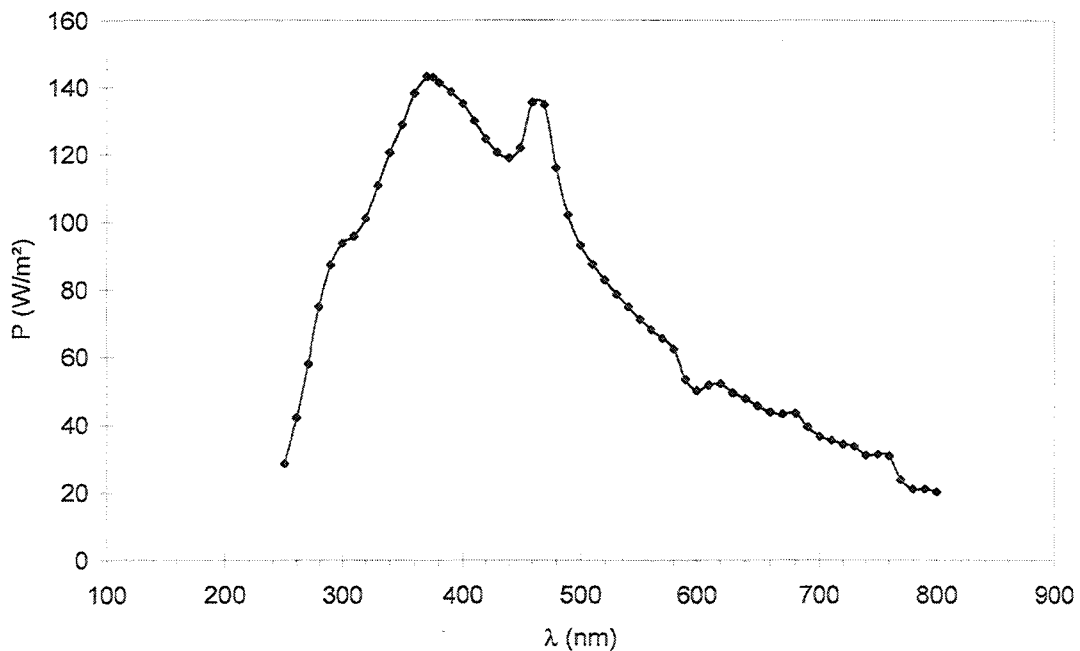


Figure IV-11 : Densité de puissance UV mesurée en fonction de la longueur d'onde

3.3 Caractérisation spectrale des matériaux : mesure du différentiel d'absorptivité des métaux

Les échantillons à caractériser sont disposés directement à la sortie du monochromateur. Le différentiel réalisé avec les fluxmètres permet d'obtenir un système stable et efficace contre les grandeurs parasites que sont la convection et la conduction gazeuse, l'influence de celles-ci n'entraînant que de légères fluctuations de l'ordre de $\pm 0.1 \mu\text{V}$.

Un ensemble de mesures effectuées avec ce différentiel a permis en moyennant les résultats sur plusieurs échantillons de cuivre et d'aluminium caractérisés, d'obtenir la différence d'absorptivité entre le cuivre et l'aluminium. L'évolution de ce différentiel en fonction de la longueur d'onde, dans la bande 250-800 nm est donnée sur la figure IV-12.

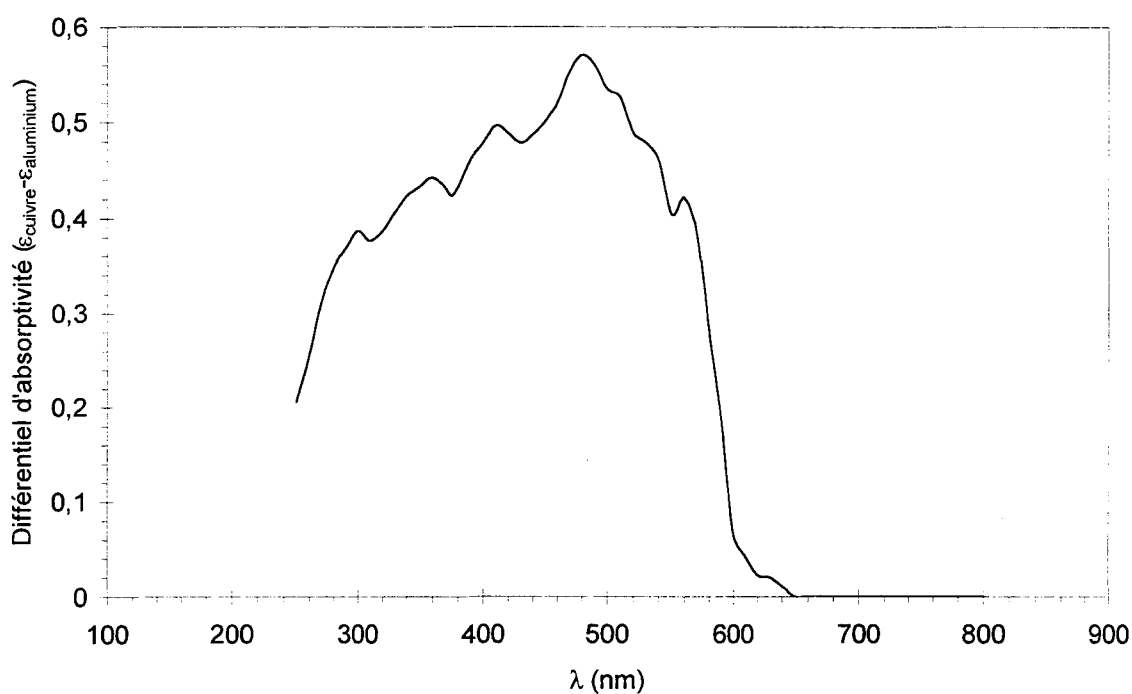


Figure IV-12 : Différentiel d'absorptivité Cuivre/Aluminium en fonction de la longueur d'onde

4 RESULTATS DE CARACTERISATION SPECTRALE DES MATERIAUX ET DES MICROCAPTEURS

Les capteurs UV à différentiel d'absorption cuivre-aluminium sont basés sur la technologie kapton 5*5 mm² qui présentaient la meilleure sensibilité dans l'infrarouge. Cependant il a fallu adapter la technologie, celle ci n'étant pas totalement compatible avec les dépôts des réflecteurs UV. Le nitrure a été utilisé comme couche d'isolation électrique : d'une part parce qu'il a été plus facile de dégager les plots de contacts et d'autre part parce qu'il résiste mieux au bain électrolytique lors du dépôt de cuivre. Les caractéristiques des capteurs UV réalisés sont données dans le tableau IV-4 et leur sensibilité spectrale, tracée figure IV-13.

<i>Thermopile</i>	
Constantan	5000 Å
Or	2500 Å
<i>Substrat</i>	
Kapton	120 µm
<i>Isolant</i>	
Nitrure	1µm
<i>Réflecteur</i>	
Aluminium	2000 Å
Cuivre	2000 Å

Tableau IV-4 : Caractéristiques des capteurs UV

Les points de mesure correspondants ont été obtenus en disposant le microcapteur sur un puits thermique et en l'exposant au flux lumineux issu du monochromateur UV. La tension délivrée par le capteur est mesurée pour différentes bandes de rayonnement UV. Chaque point de mesure correspond à la moyenne obtenue à partir de la caractérisation de plusieurs capteurs et découle du rapport entre les tensions détectées pour différentes longueurs d'onde et la densité de puissance spectrale donnée sur la figure IV-11. Cette sensibilité moyenne est proportionnelle au différentiel d'absorptivité présenté figure IV-12 avec un écart maximal inférieur à 10 %. Ces résultats bien concordants permettent de valider la méthode de caractérisation.

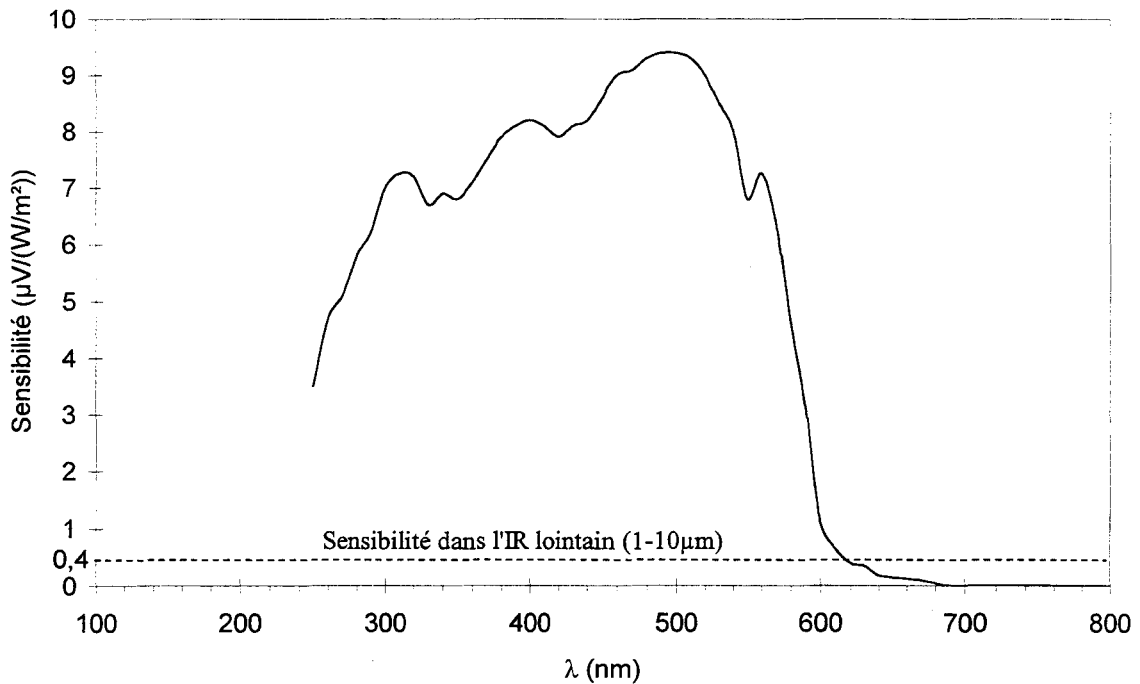


Figure IV-13 : Sensibilité des capteurs à différentiel cuivre aluminium dans l'UV

Afin de vérifier la bonne sélectivité des capteurs UV, une caractérisation a été effectuée dans l'IR à l'aide du banc à plaques parallèles ce qui correspond à une bande de longueurs d'onde de 4 à 10 μm . Compte tenu de la gamme de température de fonctionnement des microcapteurs, cette plage de longueurs d'onde est bien représentative de leur environnement radiatif.

La sensibilité moyenne mesurée dans l'IR a pour valeur $0.4 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ et a été reportée sur le graphe précédent. Cette faible valeur comparée à la sensibilité maximale en UV ($9.5 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$) justifie bien l'hypothèse d'émissivité identique pour les revêtements dans le domaine IR (équation IV.8).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la réalisation de microcapteurs thermiques de rayonnement UV à l'aide des microtechnologies était possible. Afin de comparer leurs performances à celles de capteurs industrialisés, nous avons relevé les caractéristiques spectrales de deux de ces capteurs à l'aide du banc de mesure UV (figure IV-14).

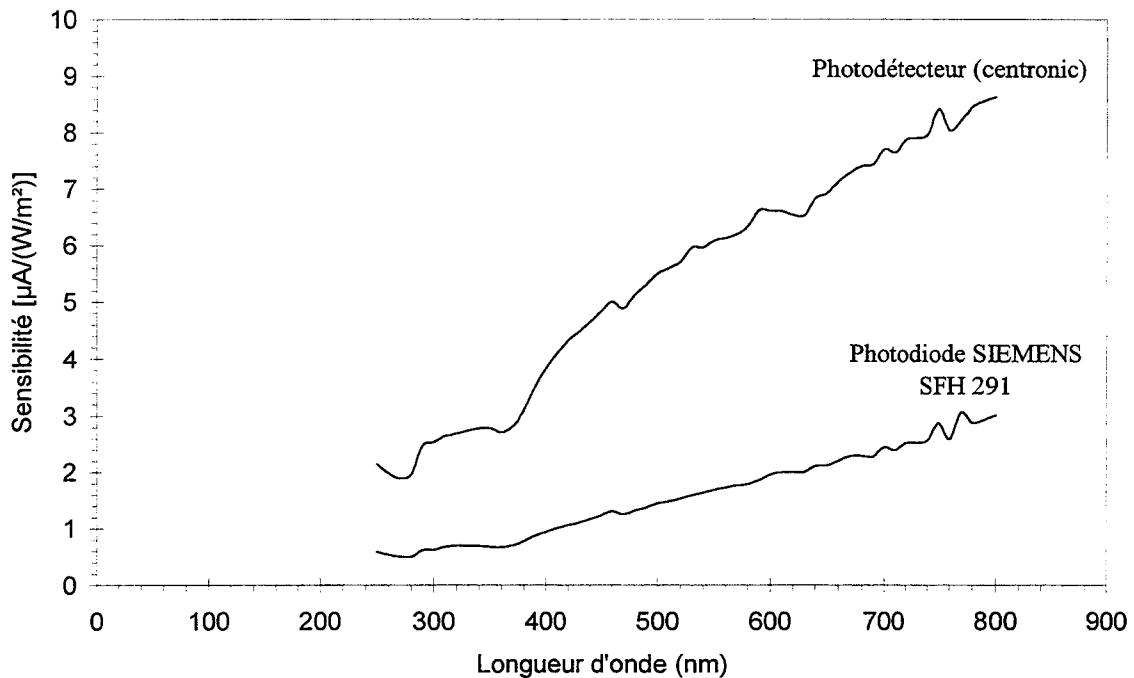


Figure IV-14 : Sensibilité spectrale des photodétecteurs UV (radiospare)

Il s'agit de détecteurs quantiques puisque la sensibilité augmente linéairement avec la longueur d'onde et déborde largement dans le visible et l'IR proche. En revanche, les microcapteurs réalisés au laboratoire sont beaucoup plus sélectifs et peuvent être utilisés sans filtre.

Il est bien connu que dans le domaine de l'IR, les détecteurs thermiques sont beaucoup moins sensibles que les détecteurs quantiques. Pour pouvoir les comparer il est nécessaire d'évaluer la détectivité de ces deux types de capteurs. Pour cela nous avons considéré que la densité de rayonnement UV exprimée en W/m^2 constituait le mesurande. La détectivité à l'éclairement énergétique pour un capteur thermique s'exprime :

$$D_E = \frac{S_E}{U_n} \quad \left[\frac{m^2 \sqrt{Hz}}{W} \right],$$

comme nous l'avons montré au chapitre I (relation I.52).

Pour un capteur quantique dont la sensibilité S_{Ei} est exprimée en $A/(W/m^2)$, la détectivité s'écrit :

$$D_E = \frac{S_{Ei}}{i_n} \quad \text{en} \quad \frac{m^2\sqrt{Hz}}{W}$$

I_n représentant la valeur efficace du courant de bruit donnée par le constructeur (RS composant).

Les valeurs obtenues ($200 \frac{m^2\sqrt{Hz}}{W}$) pour les microcapteurs thermiques et ($1.5 \cdot 10^8 \frac{m^2\sqrt{Hz}}{W}$) pour les détecteurs quantiques « Centronic » semblent indiquer que les capteurs thermiques de rayonnement UV présentent des qualités moindres.

Cependant, il faut souligner d'autres performances supérieures aux capteurs quantiques qui sont :

- Le fait d'être actifs ce qui les dispense d'alimentation,
- Une meilleure sélectivité,
- Une dynamique de mesure beaucoup plus importante,
- Une température maximale de fonctionnement de l'ordre de 300°C.

De plus, la partie active est uniquement constituée de métaux nobles (Cn-Or) ce qui leur confère très probablement une très longue durée de vie. Cette propriété a déjà été vérifiée pour les capteurs IR et la même étude sera faite pour les microradiomètres UV.

- [1] **J. Verilhac,**
« *Le rayonnement UV dans le traitement de surface* »,
Les cahiers de l'ingénierie, n°54, Décembre 1994

- [2] **P. Hervé,**
« *Thermographie dans l'UV* »,
La revue des laboratoires d'essais, n°41, p 22-23, Décembre 1994

- [3] **R. D. Mead, C. I. Miyake,**
« *Lithography offers market for UV solid-state lasers* »,
Laser Focus World, Vol. 34, n°1, January 1998

- [4] **S. M. Sze,**
« *Physics of semiconductor devices* »,
2nd Edition,

- [5] **D. LORIDANT-BERNARD,**
« *Etude et optimisation de microcapteurs réalisés en GaAs pour la mesure du rayonnement UV* »,
Thèse de Doctorat, Décembre 1997

- [6] **L. Dobrzanski, J. Piotrowski,**
« *Micro-machined silicon bolometers as detectors of soft X, UV, V and infrared radiation* »,
Eurosensors X, 8-11 sept. 1996, Leuven, Belgium

- [7] **J. Surugue,**
« *Techniques générales du laboratoire de physique* »,
Editions du centre national de la recherche scientifique, 1966

- [8] **J.I. Larruquert, J. A. Méndez, and J. A. Aznarez,**
« *Far-UV reflectance of UHV prepared Al films and its degradation after exposure to O₂* »,
Applied optics, Vol. 33, n°16, 1 june 1994

- [9] **J. S. Edmends, C. N. Maldé, and S. J. B. Corrigan,**
« *Measurements of the far Ultraviolet Reflectivity of evaporated aluminium films under exposure to O₂, H₂O, CO, CO₂* »,
Vaccum 40, 471-475, 1990

- [10] **A. Richardt et A. M. Durand,**
« *Technique du vide : Les couches minces, les couches dures* »,
Editions IN FINE

- [11] **J. Kim, M. Zukic and D. G. Torr,**
« *Composition and morphology of MgF₂/Al multilayer thin film reflective coating* »,
J. Vac. Sci. Technol. A13(3), May/June 1995
- [12] **M. R. Adriaens and B. Feuerbacher,**
« *Improved LiF and MgF₂ overcoated aluminium mirrors for vacuum ultraviolet astronomy* »,
Applied Optics 10, 958-959, 1971
- [13] **Eldevin Sirbegovic, Mirza Cevro and Ismeta Tucak,**
« *Effect of the uv irradiation on the optical properties of MgF₂ and TiO₂* »,
Vaccum, Volume 43, numbers 5-7, pages 723 to 725, 1992
- [14] **Annemarie Lehmann,**
« *Information about the microcrystalline structure from the IR reflection spectra of thin UV optical films : NdF₃ and MgF₂* »,
Thin Solid Films, 230 (1993) 55-58
- [15] **M. Zukic, Douglas G. Torr, James F. Spann, and Marsha R. Torr,**
« *Vaccum ultraviolet thin films : Optical constants of MgF₂... thin films* »,
Applied Optics, Vol. 29, N°28, 1 October 1990

Conclusion générale

CONCLUSION

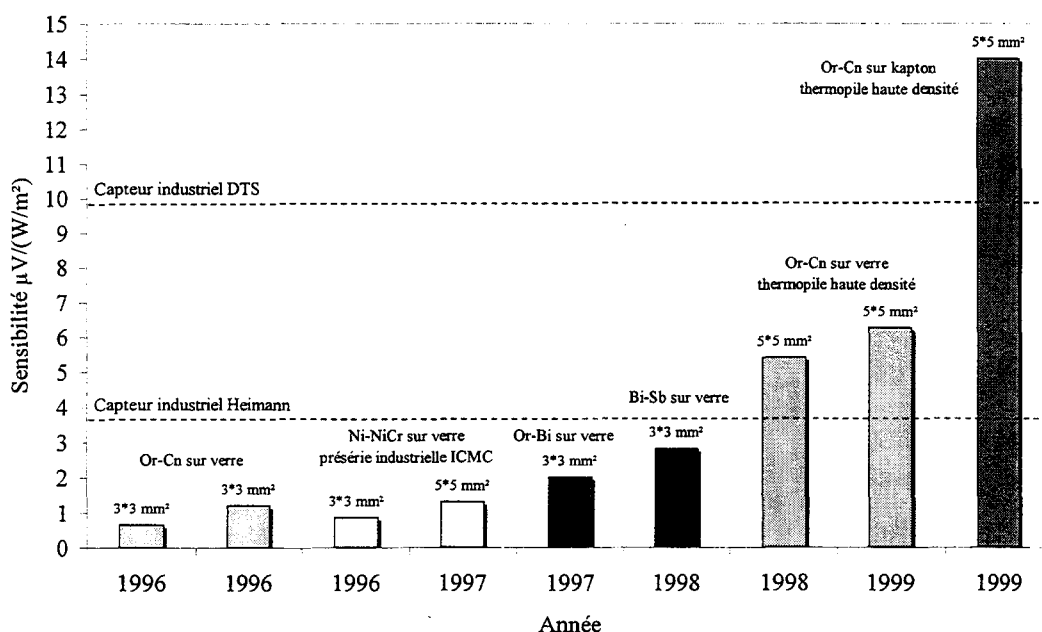
Ces travaux ont permis de faire progresser simultanément deux thèmes de recherche de l'équipe qui sont les microradiomètres infrarouges et ultraviolets. Nous avons comme objectif de réaliser ces microcapteurs tout en essayant d'adopter une approche systématique lors de la mise au point des procédés de fabrication ce qui nous a amené à consacrer un temps considérable au travail en centrale de technologie.

Bien entendu, toute l'étendue de cette activité qui a comporté de nombreux essais infructueux n'est pas relatée dans ce document.

En ce qui concerne les capteurs IR, les trois parties fonctionnelles constituant ces capteurs ont été notablement améliorées :

- L'absorbant IR qui est à présent constitué de polyimide déposé par centrifugation
- La thermopile dont la définition actuelle (largeur $8\ \mu\text{m}$ / interligne $8\ \mu\text{m}$) correspond à une longueur développée de 1.5 mètres qui comprend 3112 thermocouples.
- Le substrat, puisque nous maîtrisons à présent la technologie de fabrication des microradiomètres sur support polymère souple.

Ainsi, pour illustrer ces propos, un chronogramme donnant l'évolution de la sensibilité des capteurs de rayonnement infrarouge depuis les premiers prototypes jusqu'aux dernières réalisations est représenté ci-dessous. On pourra remarquer que la dernière génération de capteurs industriels (DTS-1998) pourtant fabriquée à partir de tellures de bismuth est largement dépassée.



Evolution de la sensibilité des capteurs depuis 1996

La conception et la réalisation de microradiomètres UV a constitué également une tâche importante, plus particulièrement pour déterminer et caractériser spectralement les matériaux constituant la couche radiative ainsi que pour expérimenter les techniques de dépôts appropriées.

Les résultats obtenus pour cette première génération de capteurs UV sont encourageants mais, s'ils sont déjà utilisables pour la mesure de rayonnement UV de moyenne intensité, il reste encore un effort à faire pour augmenter leur sensibilité et élargir ainsi leur champ d'applications. En prolongeant la courbe obtenue pour les capteurs IR, nous avons bon espoir d'atteindre ce but, notamment en augmentant encore la densité d'intégration de la microthermopile et en utilisant un couple plus performant tel que le NiCr/Cn.

Une nouvelle génération de microradiomètres IR est en cours de mise au point au laboratoire en utilisant la technologie Silicium. Compte tenu de la forte conductivité thermique de ce matériau, une structure tridimensionnelle originale a du être conçue et nous envisageons, pour poursuivre ces travaux, de développer sur cette base des capteurs de rayonnement UV.

ANNEXES**ANNEXE 1****Propagation d'ondes aux interfaces****1 CALCULS DES COEFFICIENTS DE TRANSMISSION ET DE REFLEXION AUX INTERFACES DE DISCONTINUITÉ**

Comme toutes les ondes électromagnétiques, l'onde lumineuse est caractérisée par les vecteurs champs électriques et magnétiques. Lorsque plusieurs ondes lumineuses se superposent en un point, le champ électromagnétique résultant est la somme vectorielle des champs relatifs à chaque onde. Les effets de la lumière sur les récepteurs lumineux sont provoqués essentiellement par les champs électriques, c'est pourquoi nous travaillerons plus particulièrement avec ceux ci.

Lors du passage d'une onde à l'interface entre deux milieux distincts d'indices de réfraction complexes ($\tilde{n} = n - j.k$) différents, les équations de continuité et les conditions de passage, d'exprimer les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude à l'interface séparant ces deux milieux.

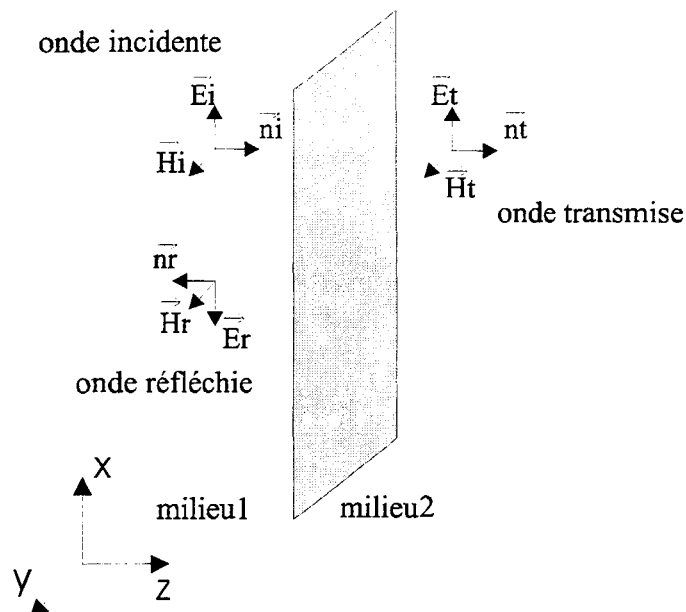


Figure A1-1 : Propagation d'onde aux interfaces

A la surface de discontinuité séparant les deux milieux (figure A1-1), on a les conditions de passage suivantes :

- continuité du champ électrique : $E_i - E_r = E_t$
- continuité du champ magnétique : $H_i + H_r = H_t$

Soit les équations, en fonction du seul champ électrique :

$$E_i - E_r = E_t \quad (\text{A1.1})$$

$$n_1 \cdot E_i + n_1 \cdot E_r = n_2 \cdot E_t \quad (\text{A1.2})$$

Ce système d'équations permet facilement d'isoler deux des trois inconnues, et de calculer les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface des deux milieux (notés t_{ij} et r_{ij} pour le passage milieu $i \rightarrow$ milieu j).

Soit, les coefficients de transmission en amplitude :

$$\tilde{t}_{12} = \frac{\tilde{E}_{t_{1 \rightarrow 2}}}{\tilde{E}_{i_{1 \rightarrow 2}}} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad \text{et} \quad \tilde{t}_{21} = \frac{\tilde{E}_{t_{2 \rightarrow 1}}}{\tilde{E}_{i_{2 \rightarrow 1}}} = \frac{2\tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}$$

Et, les coefficients de réflexion en amplitude :

$$\tilde{r}_{12} = \frac{\tilde{E}_{r_{1 \rightarrow 2}}}{\tilde{E}_{i_{1 \rightarrow 2}}} = \frac{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad \text{et} \quad \tilde{r}_{21} = \frac{\tilde{E}_{r_{2 \rightarrow 1}}}{\tilde{E}_{i_{2 \rightarrow 1}}} = -\tilde{r}_{12} \quad (\text{A1.3})$$

Par suite, la conservation de l'énergie au niveau de l'interface permet d'obtenir une relation simple entre les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude. En effet, les modules des coefficients de réflexion en amplitude étant les mêmes dans le cas du passage de l'onde du milieu 1 vers le milieu 2 que du passage du milieu 2 vers le milieu 1, il est possible d'écrire $|r_{12}| = |r_{21}| = r$, et $\tau^2 = t_{12} \cdot t_{21}$, il advient :

$$r^2 + \tau^2 = 1 \quad (\text{A1.4})$$

ANNEXE 2

Démonstration de la formule de Stoney

2 MODELE DE LA « POUTRE TRIDIMENSIONNELLE »

STONEY ^[1] a mis au point, en 1909, un formalisme reliant la contrainte résiduelle σ à la courbure résiduelle. Puis HOFFMAN ^[2] introduisit la notion de module élastique biaxial et a ainsi étendu la formule de STONEY au cas d'une couche mince déposée sur une plaque.

Deux couches déposées l'une sur l'autre sont soumises à des forces d'adhérence qui entraînent des interactions se traduisant par des gradients de contraintes tangentiels et normales à l'interface. Pour des couches dont les dimensions transversales sont très supérieures à l'épaisseur, il est possible de négliger les effets de bords. L'équilibre statique du système dans la région centrale se traduit, sur une section plane perpendiculaire, par l'apparition de forces de cohésion équilibrées.

La figure A2-1 explicite le cas simplifié d'un substrat de largeur w . Dans une section droite de ce modèle nous définissons, en G_f et G_s , les forces résultantes F_f et F_s et les moments résultants M_f et M_s .

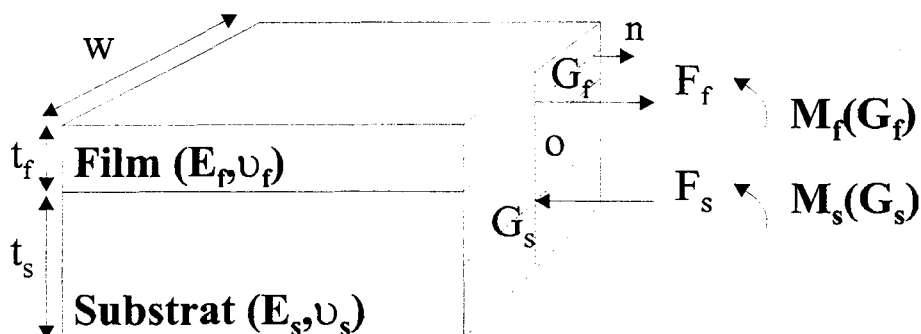


Figure A2-1 : Représentation bicouche parallépipède

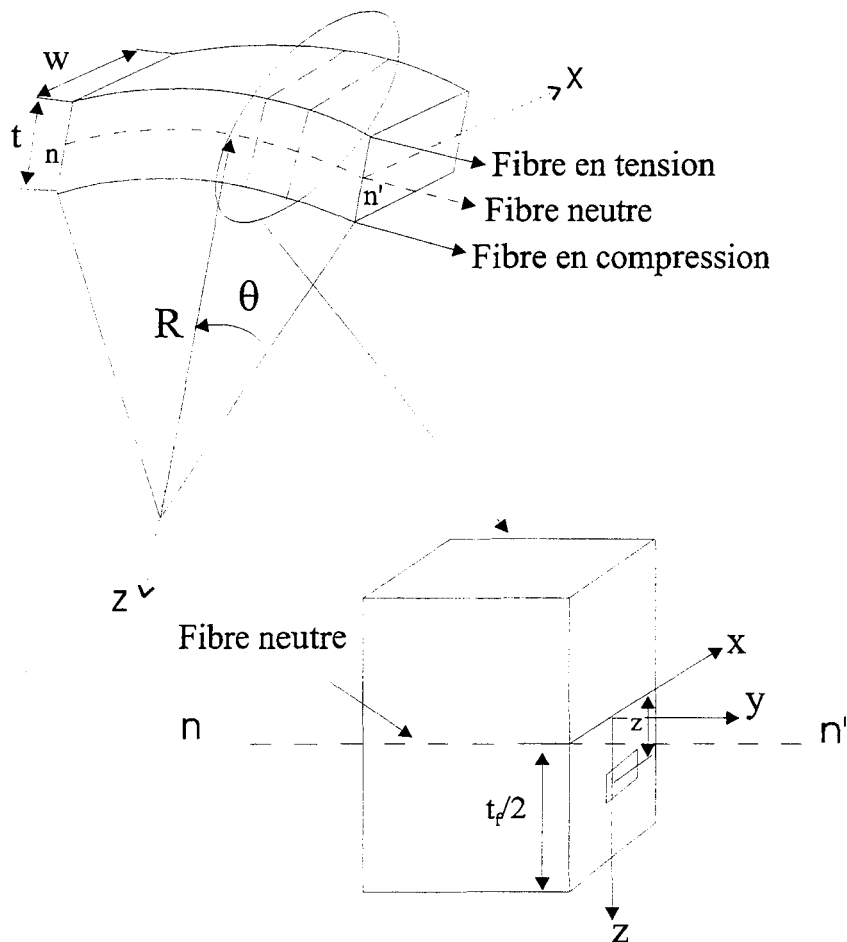
Les forces F_f et F_s agissent uniformément et respectivement sur les sections droites du film et du substrat (d'épaisseurs respectives t_f et t_s). La courbure du bicouche est due aux moments. En l'absence de force extérieure la condition d'équilibre se traduit par :

- La résultante totale des forces est nulle : $F_f + F_s = 0$
- La nullité du moment résultant en O : $M_f + M_s + F_s \cdot (t_s/2) - F_f \cdot (t_f/2) = 0$

Soit en combinant ces deux équations, on obtient :

$$2(M_f + M_s) = F_f \cdot (t_s + t_f) \quad (\text{A2.1})$$

Dans le cas de la poutre symétrique homogène soumise à une flexion pure sous l'effet d'un moment M , figure A2-2.a, la déformation provient uniquement de la contraction ou de l'extension des fibres longitudinales (en tension sur la face convexe et en compression sur la face concave). La surface neutre (dans laquelle les fibres ne subissent pas de déformation) est donnée par la ligne nn' . L'allongement d'une fibre quelconque est proportionnel à la distance de cette fibre à la surface neutre du système. La déformation uniaxiale est fonction de la position z par rapport à la fibre neutre qui se trouve à $t/2$ dans le cas de deux matériaux massifs, figure A2-2.b.



**Figure A2-2 : (a) Flexion pure d'une poutre symétrique
(b) Section de la poutre**

La déformation ε d'un élément situé à une distance z de l'axe neutre est donnée par :

$$\varepsilon(z) = \left(\frac{(R \pm z)\theta - R\theta}{R\theta} \right) = \pm \frac{z}{R} \quad (\text{A2.2})$$

où R est le rayon de courbure de la fibre neutre, θ l'angle de courbure.

Dans le cas d'un système élastique, la loi de HOOKE permet de relier la déformation à la contrainte avec le module d'élasticité (module d'Young E).

$$\sigma(z) = E \cdot \varepsilon(z) \quad (\text{A2.3})$$

Le moment de flexion M appliqué au centre de symétrie s'exprime par :

$$M = 2 \int_0^{t/2} w \cdot \sigma(z) \cdot z \cdot dz = 2 \int_0^{t/2} E \cdot \frac{z}{R} \cdot w \cdot z \cdot dz = E \cdot \frac{t^3 w}{12R}$$

avec w largeur du système et z l'épaisseur à une distance quelconque entre 0 et $t/2$.

Les formules précédentes sont applicables autant pour le film que le substrat, dont les moments de flexion respectifs s'écrivent :

$$M_f = E_f \cdot \frac{t_f^3 w}{12R} \quad (\text{A2.4})$$

$$M_s = E_s \cdot \frac{t_s^3 w}{12R} \quad (\text{A2.5})$$

Les équations A2.1, A2.4 et A2.5 permettent d'obtenir l'expression de la force appliquée au film :

$$F_f = \frac{1}{t_f + t_s} \cdot \frac{w}{6R} (E_f \cdot t_f^3 + E_s \cdot t_s^3) \quad (\text{A2.6})$$

La contrainte dans le film est donnée par le rapport entre cette force exercée sur la section droite et la surface de cette section, soit :

$$\sigma_f = \frac{F_f}{w \cdot t_f} \quad (\text{A2.7})$$

Ces deux dernières équations donnent l'expression de la contrainte dans le film en fonction du rayon de courbure (R) :

$$\sigma_f = \frac{t_s^3}{t_f t_s \left(1 + \frac{t_f}{t_s}\right)} \cdot \frac{1}{6R} \cdot \left(E_f \cdot \frac{t_f^3}{t_s^3} + E_s \right) \quad (\text{A2.8})$$

3 MODELE DE LA « PLAQUE »

Dans le cas, où l'on passe d'un modèle de déformation uniaxial (modèle de la poutre) à un modèle biaxial (système film mince – substrat), la déformation devient sphérique et le coefficient de poisson ν intervient dans la relation contrainte déformation. Celui-ci exprime le rapport entre la déformation longitudinale et la déformation transversale, figure A2-3.

Pour une déformation biaxiale, on a :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E} - \nu \cdot \frac{\sigma_{yy}}{E} \quad (\text{A2.9})$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\sigma_{yy}}{E} - \nu \cdot \frac{\sigma_{xx}}{E} \quad (\text{A2.10})$$

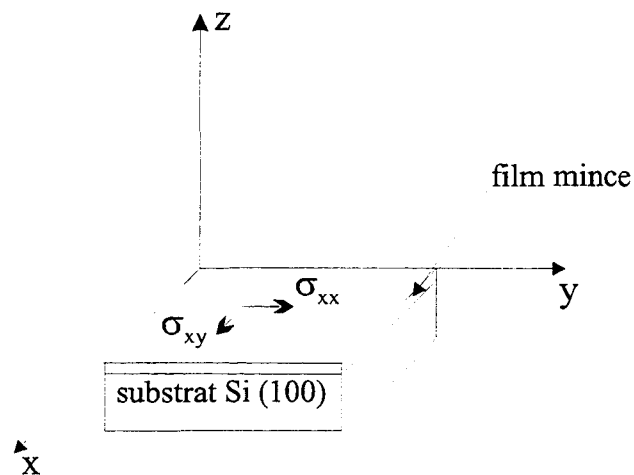


Figure A2-3 : Contrainte biaxiale d'une couche mince

La contrainte est considérée comme isotrope dans le plan, entraînant une annulation des composantes de déformation de cisaillement ε_{xz} et ε_{yz} suivant l'hypothèse de KIRCHOFF ^[3]. Ainsi les contraintes σ_{xz} et σ_{yz} disparaissent. De même, la composante normale σ_{zz} s'annule puisqu'il n'existe pas de force orthogonale au substrat. De plus les dimensions dans le plan (x,y) sont beaucoup

plus grandes que l'épaisseur du film mince et permettent de considérer une distribution homogène et isotrope des contraintes dans ce plan, soit :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma \quad \text{et} \quad \sigma_{xy} = 0$$

avec :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \varepsilon \quad (\text{A2.11})$$

Le module biaxial permet avec l'équation A2.8 d'obtenir :

$$\sigma_f = \frac{t_s^3}{t_f t_s \left(1 + \frac{t_f}{t_s}\right)} \cdot \frac{1}{6R} \cdot \left[\left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) \cdot \frac{t_f^3}{t_s^3} + \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \right) \right] \quad (\text{A2.12})$$

Dans le cas des couches minces l'épaisseur du film est très inférieure à celle du substrat ($t_f / t_s \approx 10^{-3}$), ce qui permet de simplifier la formule de STONEY :

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{E}{1-\nu} \right)_s \frac{t_s^2}{R} \cdot \frac{1}{t_f} \quad \text{en [MPa]} \quad (\text{A2.13})$$

4 CONTRAINTES DANS UN MULTICOUCHE

Dans le cas d'un multicouche, la contrainte totale est la somme des contraintes individuelles de chacune des couches pondérées par leurs épaisseurs respectives. La formule de STONEY permet d'écrire pour un multicouche de n niveau ^[4] :

$$\sigma e = \sum_{i=1}^{i=n} \sigma_i e_i \quad (\text{A2.14})$$

Soit pour un bicouche :

$$\sigma_T e_T = \sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2$$

Cette équation suppose que les interactions des films entre eux sont négligeables. Cette approximation est valable pour des films minces sur un substrat épais. La contrainte résultante ne dépend que du rapport des épaisseurs et non de leurs valeurs absolues.

Références bibliographiques annexes

- [1] **G. Stoney,**
« *The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis* »,
Proc. R. London Ser. A(82), P.172, 1909
- [2] **P. Townsend, D. Barnett, and T. Brunner,**
« *Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate* »,
J. Appl. Phys., vol. 62, p.4438, 1987
- [3] **K. Röhl,**
« *Analysis of stress and strain distribution in thin films and substrates* »,
J.Appl. Phys., vol. 47, p.3224, 1976
- [4] « *Stress Measurement of multiples films* »,
Tencor Instruments, Stress Applications Note 8



Liste des figures

Chapitre I

- Figure I-1 : Section élémentaire de capteur
- Figure I-2 : Echanges énergétiques entre un corps et son environnement
- Figure I-3 : Revêtement à différentiel d'absorption
- Figure I-4 : Principe de l'absorption spectrale différentielle entre λ_1 et λ_2
- Figure I-5 : Transfert thermique par conduction dans le substrat
- Figure I-6 : Association série de métaux thermoélectriques
- Figure I-7 : Association plaquée de thermocouple
- Figure I-8 : Répartition des courants dans le placage bimétallique
- Figure I-9 : Association de sections élémentaires de capteur
- Figure I-10 : Structure fonctionnelle du capteur de rayonnement
- Figure I-11 : Vue en coupe perpendiculaire à l'axe des pistes thermoélectriques et interpistes
- Figure I-12 a et b : Structure des zones absorbantes
- Figure I-13 : Vue de dessus du capteur (cas des pistes droites)
- Figure I-14 : Configuration des différentes pistes thermoélectriques et couche équivalente
- Figure I-15 : Bilan thermique sur un tronçon dx de la surface absorbante
- Figure I-16 : Représentation de la structure alternée (absorbantes et réfléchissantes)

Chapitre II

- Figure II-1 : Bilan de l'énergie en incidence sur un matériau semi-transparent
- Figure II-2 : Couche à caractériser sur substrat de GaAs
- Figure II-3 : Couche dégagée du substrat par gravure de la membrane
- Figure II-4 : Réflexions multiples dans une lame à faces parallèles
- Figure II-5 : Coefficient de transmission en fonction du nombre d'onde dans le cas d'un milieu non absorbant
- Figure II-6 : Photo de membranes de nitrure (épaisseur de $1\mu\text{m}$) réalisée sur un wafer d'AsGa
- Figure II-7 : Photographie du support de caractérisation FTIR insérant une membrane de polyimide réalisée sur substrat d'AsGa
- Figure II-8.a : Spectre en transmission sur la plage $10000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ du nitrure de silicium et de la silice (épaisseur $1\mu\text{m}$)
- Figure II-8.b : Spectre en transmission sur la plage $2000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ du nitrure de silicium et de la silice (épaisseur $1\mu\text{m}$)
- Figure II-9 : Spectre en transmission du polyimide 3112 (épaisseur $1.22\mu\text{m}$)
- Figure II-10 : Spectre en transmission du polyimide 4208 (épaisseur $3.27\mu\text{m}$)
- Figure II-11 : Spectre en transmission du polyimide 4212 (épaisseur $5.17\mu\text{m}$)
- Figure II-12 : Spectre en transmission du polyimide 7505 (épaisseur $9.9\mu\text{m}$)
- Figure II-13 : Spectres en transmission du polyimide 3112 pour différentes épaisseurs (1, 2, et $3\mu\text{m}$)

- Figure II-14 : Spectres en transmission du polyimide 4212 pour différentes épaisseurs (9, 11, et 13 μm)
- Figure II-15 : Spectres en transmission des polyimides 3112, 4208 et 4212 épaisseurs respectives 1.22 μm , 3.28 μm et 5.17 μm
- Figure II-16 : Spectres en transmission des polyimides 4208 et 7505 épaisseurs respectives 5 μm et 10 μm
- Figure II-17 : Evolution des coefficients d'atténuation $\kappa(\lambda)$ dans le cas des polyimides 3112, 4208 et 4212
- Figure II-18 : Evolution du coefficient d'atténuation $\kappa(\lambda)$ dans le cas du polyimide 7505
- Figure II-19 : Evolution des coefficients d'atténuation $\kappa(\lambda)$ dans le cas du nitrure et de la silice
- Figure II-20 : Absorptivité spectrale des polyimides 3112, 4208 et 4212 pour les épaisseurs respectives de 0.5 μm , 1 μm et 5 μm
- Figure II-21 : Absorptivité moyenne des polyimides 3112, 4208 et 4212 en fonction de l'épaisseur
- Figure II-22 : Spectres en transmission du polyimide 3112, pur et chargé avec de la poudre de carbone (épaisseur de 4 μm)
- Figure II-23 : Réflectivité de quelques métaux dans l'I.R.
- Figure II-24 : Valeurs calculées et mesurées selon Aschkinass des émissivités totales normales de métaux polis à 373 K
- Figure II-25 : Emissivité totale directionnelle (normale) de quelques métaux en fonction de leur conductivité thermique
- Figure II-26 : Principe de la mesure fluxmétrique
- Figure II-27 : Structure du fluxmètre à déflexion de flux
- Figure II-28 : Emittance monochromatique du corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures
- Figure II-29 : Spectres en transmission des filtres 1 et 2
- Figure II-30 : Spectre en transmission des filtres 3 et 4
- Figure II-31 : Spectre en transmission des filtres 5 et 6
- Figure II-32 : Principe de la mesure d'émissivité
- Figure II-33 : Energie totale émise par le corps noir à 1273 K et fractions d'énergie transmises à travers les filtres 1 et 4
- Figure II-34 : Energie totale émise par le corps noir à 1273 K et fractions d'énergie transmises à travers les filtres 2 et 3
- Figure II-35 : Absorptivité moyenne mesurée pour les différents métaux

Chapitre III

- Figure III-1: Epaisseur de gravure et de sous gravure
- Figure III-2: Rapport entre les épaisseurs de sous gravure et de gravure du constantan (s/e), en fonction du rapport des concentrations ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) et de la température des solutions.

- Figure III-3 : Technique de lift off
- Figure III-4 : Structure TLM (a) et courbe de résistivités des matériaux thermoélectriques (b).
- Figure III-5 : Echelle de résistance sur mesa de constantan
- Figure III-6 : Influence de la durée du recuit sur le rapport entre les résistivités après et avant recuit du constantan ($R_{\text{après}}/R_{\text{avant}}$)
- Figure III-7 : Influence de la durée du recuit sur le rapport entre les résistivités après et avant recuit du bismuth
- Figure III-8 : Evolution du pouvoir thermoélectrique constantan/or en fonction des températures de recuits pour une durée de 60 s
- Figure III-9 : Synoptique d'un bâti de dépôt PECVD
- Figure III-10 : Cycle de recuit des polyimides des familles 31 et 42 (cycle 1)
- Figure III-11 : Cycle de recuit des polyimides des familles 75 et 42 (cycle 2)
- Figure III-12 : Vitesses d'attaque du Si_3N_4 , des polyimides, des résines S-1400 par attaque RIE CF_4 : 50 sccm / O_2 : 5 sccm, sous différentes tensions de polarisation avec une pression d'enceinte de 100 mTorr
- Figure III-13 : Epaisseur de polyimide gravée en fonction du temps, par attaque RIE (CF_4 : 50 sccm / CHF_3 : 20 sccm / O_2 : 10sccm / 500 V / 200W / 300 mTorr)
- Figure III-14 : Description du banc de caractérisation des capteurs
- Figure III-15 : Environnement radiatif du microcapteur
- Figure III-16 a et b : Photographies de structures de pistes rétrécies pour les capteurs $3 \times 3 \text{ mm}^2$
- Figure III-17 : Courbe expérimentale de la sensibilité du capteur en fonction de l'épaisseur d'or pour une épaisseur de constantan de 5000 \AA .
- Figure III-18 : F.e.m. générée par les capteurs $5 \times 5 \text{ mm}^2$ réalisés sur verre en fonction de l'éclairement (absorbants $1 \mu\text{m}$ de nitrure et $10 \mu\text{m}$ de polyimide 4212)
- Figure III-19 : Principe de recouvrement par évaporation et par pulvérisation
- Figure III-20 : Evolution d'une gravure GIR sur une couche de W de 5000 \AA d'épaisseur déposée sur un wafer de Si (paramètre de gravure $\text{CF}_4 + 10\% \text{ d'O}_2$, 150W, 200 mTorr)
- Figure III-21 : Déformation du PEEK après un recuit à 250°C à l'étuve
- Figure III-22 : Analyse de surface du kapton à l'AFM
- Figure III-23 : Analyse de surface à l'AFM du kapton planarisé avec du polyimide 4212 (épaisseur $\sim 12 \mu\text{m}$) où la granulation est inférieure à 14 nm
- Figure III-24 : Craquelures de la couche de Cn déposée sur un substrat de kapton planarisé par une couche de polyimide
- Figure III-25 : Convention de signe de la contrainte mécanique
- Figure III-26 : Exemple de mesure de rayon de courbure avec le P-10 Tencor ($0.888 \mu\text{m}$ de silice en compression)
- Figure III-27 : Evolution de la contrainte d'une couche de silice en fonction de son épaisseur (contrainte en compression $\sigma < 0$)
- Figure III-28 : Evolution de la contrainte d'une couche de nitrure en fonction de son épaisseur (contrainte en tension $\sigma > 0$)
- Figure III-29 : Evolution de la contrainte d'une couche de constantan en fonction de

son épaisseur (contrainte en tension $\sigma > 0$) pour des dépôts réalisés à 350 V / 170 W / 82 sccm d'Argon

Figure III-30 : Modèle de relaxation des grains

Figure III-31 : Diagramme de zone complet de THORNTON

Figure III-32 : Evolution expérimentale de la contrainte intrinsèque d'une couche de 5000Å de constantan (en tension) déposée à 350 V / 170W en fonction du débit d'argon

Figure III-33 : Evolution expérimentale de la contrainte intrinsèque d'une couche de 5000Å de Constantan (en tension) déposée avec un débit d'argon de 60 sccm en fonction de la puissance

Chapitre IV

Figure IV-1 : Pouvoir réflecteur spectral de quelques métaux

Figure IV-2 : Procédé de dépôt électrolytique du cuivre

Figure IV-3 : Spectre en transmission du nitrure

Figure IV-4 : Spectre en transmission de la silice

Figure IV-5 : Spectre en transmission du MgF_2 (200Å, 500Å et 1000Å) dans l'UV et le visible (200 à 800 nm)

Figure IV-6 : Spectre en transmission du MgF_2 (épaisseur 1000Å) dans l'IR (1 à 27 μm)

Figure IV-7 : Fluxmètres associés en différentiel

Figure IV-8 : Tension délivrée par les fluxmètres en fonction de la densité de puissance

les traversant

Figure IV-9 : Représentation schématique du monochromateur

Figure IV-10 : Photographie du système d'étalonnage de la source à l'aide du calorimètre

Figure IV-11 : Densité de puissance UV mesurée en fonction de la longueur d'onde

Figure IV-12 : Différentiel d'absorptivité Cuivre/Aluminium en fonction de la longueur d'onde

Figure IV-13 : Sensibilité des capteurs à différentiel cuivre aluminium dans l'UV

Figure IV-14 : Sensibilité spectrale des photodétecteurs UV (radiospare)

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Propriétés de quelques métaux, semi-métaux, et semi-conducteurs

Tableau I-2 : Exemples comparatifs de quelques facteurs de mérite selon l'association des thermoéléments

Tableau I-3 : Calcul des absorptivités pour les différentes structures

Tableau I-4 : Expressions des conductivités thermiques des différentes couches thermoélectriques homogénéisées

Chapitre II

Tableau II-1 : Valeur mesurée des coefficients de réflexion en amplitude

Tableau II-2 : Conductivité thermique et absorptivité moyenne des matériaux Semi Transparents étudiés (épaisseur de 1 μm)

Tableau II-3 : Tension moyenne détectée par le fluxmètre avec les différents échantillons (température de corps noir à 1273 K)

Chapitre III

Tableau III-1 : Paramètres de dépôt du constantan sur le verre par pulvérisation cathodique magnétron.

Tableau III-2 : Paramètres de dépôt de la résine Shippley S1400-27

Tableau III-3 : Paramètres technologiques pour la réalisation de casquette bicouches à partir des résines optiques PMGI (SF11) et SHIPPLEY (S1400-17.)

Tableau III-4 : Résistivité du constantan en fonction des débits d'argon

Tableau III-5 : Résistivités des matériaux thermoélectriques étudiés.

Tableau III-6 : Quelques paramètres de dépôts des différents polyimides utilisés.

Tableau III-7 : Comparaison des sensibilités expérimentales des microcapteurs 3x3mm² pour différents matériaux thermoélectriques (absorbant 1 μm de nitrure).

Tableau III-8 : Conditions de dépôts des plots de W par pulvérisation

Tableau III-9 : Caractéristiques des capteurs 5x5mm² développés sur verre et comparaison entre les sensibilités obtenues pour les deux types de configuration

Tableau III-10 : Comparaison entre les deux géométries (à pistes droites et rétrécies) pour des capteurs 3x3 mm² utilisant la configuration de thermocouples plaqués en constantan / or et entre les absorbants nitrure et polyimide 4212

Tableau III-11 : Comparaison des sensibilités obtenues avec les capteurs 3x3mm² (à pistes rétrécies) utilisant la configuration de thermocouples plaqués en fonction des différents matériaux thermoélectriques utilisés (absorbant nitrure)

-
- Tableau III-12 : Comparaison entre les sensibilités obtenues des capteurs 5x5 mm² utilisant les technologies « plaquée » et « bout à bout ».
- Tableau III-13 : Conductivité thermique et température maximale d'utilisation des différents polymères étudiés
- Tableau III-14 : Epaisseurs de nitrure et de silice permettant l'obtention d'une couche intermédiaire compensée
- Tableau III-15 : Paramètres de dépôt du Constantan sur le kapton par pulvérisation cathodique magnétron.
- Tableau III-16 : Paramètres caractéristiques des capteurs 5x5 mm² (technologie plaquée) réalisés sur verre et sur kapton et comparaison des sensibilités obtenues

Chapitre IV

- Tableau IV-1 : Paramètres de dépôt électrolytique du cuivre
- Tableau IV-2 : Evaluation de l'épaisseur d'alumine par analyse XPS
- Tableau IV-3 : Paramètres de dépôt du MgF₂
- Tableau IV-4 : Caractéristiques des capteurs UV

