

Dépôt et tests en température de couches minces pour la réalisation d'un capteur d'évènements thermiques destiné aux procédés de mise en forme des matériaux polymères.

Axel FERREC^{1,2}, Christophe PLOT¹, Nadine ALLANIC¹, Pierre-Yves JOUAN², Alain SARDA¹, Pierre MOUSSEAU¹.

¹Laboratoire GEPEA, UMR 6144, Equipe OPERP, Université – IUT de Nantes, 2 avenue du Pr. Jean Rouxel, 44470 Carquefou

²Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229 44322 Nantes cedex 3

Nomenclature

B	coefficient de température, K
R	résistance, Ω
T	température, K
ΔT	échauffement, K

Symboles grecs

β	coefficient de température, K^{-1}
---------	--------------------------------------

Indices et exposants

0	référence
-----	-----------

1. Introduction

Le développement des capteurs est en constante évolution. Leur miniaturisation permet de réduire leur impact sur la mesure et d'augmenter leurs performances. Pour y parvenir, une solution consiste à déposer les matériaux en couches minces, via les technologies plasma type PVD. Le domaine de la microélectronique a permis de contribuer au développement de ces capteurs miniaturisés, notamment par l'essor des MEMS. Ces couches minces constituent alors des éléments sensibles à la température basés sur le principe du thermocouple ou de thermo-résistance couramment nommés sondes RTD. Quels qu'ils soient, ces dispositifs sont classiquement élaborés par photolithographie de façon à obtenir une précision sur la géométrie, nécessaire au bon fonctionnement du capteur.

La plupart des thermo-résistances sont développées à partir du platine [1–4] et sont aussi commercialisées sous la forme de « sonde platine » (Pt100, Pt1000). D'autres matériaux comme le nickel [5–7], l'or [8] ou le cuivre [9] sont également utilisés en fonction des conditions de fonctionnement visées. Le platine est un matériau stable qui possède une large gamme de température d'utilisation (de -20 °C à plus de 1000 °C [4]) mais reste un matériau onéreux et moins sensible que le nickel par exemple. Selon les études, son coefficient de température (TCR) est compris entre 2.10^{-3} et 3.10^{-3} °C^{-1} [2,3]. Si le nickel possède une meilleure sensibilité (TCR jusqu'à $6,3.10^{-3}\text{ °C}^{-1}$ [6]), sa linéarité sur une plage de température moins importante ($< 250\text{ °C}$ [7]) le rend plus contraignant. Sa stabilité thermique peut imposer l'utilisation d'une protection isolante électriquement (polyimide, nitrure ou oxyde en couche mince) pour éviter son oxydation. Cependant, un traitement thermique sous air pendant plusieurs heures permet a priori de fixer les propriétés du matériau [5].

L'originalité de cette étude réside dans l'utilisation de matériaux à base de nickel, déposés par pulvérisation magnétron réactive. Cette voie d'élaboration permet un contrôle parfait des matériaux synthétisés et d'adapter en conséquence leur adhérence, leur densité et leur stabilité. A travers ce travail, et les différents essais en température et compression réalisés, nous souhaitons montrer que la pulvérisation magnétron est potentiellement une technique de choix permettant le développement de capteurs résistants aux conditions sévères de mise en œuvre imposées par les procédés de mise en forme des matériaux polymères. Dans ce type d'applications, de nombreux événements liés à l'état thermique de la matière, telle qu'une réaction chimique, une dégradation ou une variation de composition, viennent perturber le fonctionnement du système. Un suivi continu de la température au plus proche de la matière via le capteur thermique hautement sensible développé permet d'envisager une détection fine de ses « événements thermiques ». Une première réflexion sur l'adaptation de la géométrie du capteur aux dispositifs de mise en œuvre est présentée.

2. Dispositif expérimental

Les éléments résistifs sont déposés en couche mince sous la forme de serpentins grâce à l'utilisation de masques métalliques. Il s'agit donc d'une méthode moins coûteuse et moins

lourde à mettre en œuvre que celles utilisées dans l'industrie de la microélectronique telles que la photolithographie ou le lift-off. Les revêtements sont déposés par pulvérisation magnétron réactive (ou non dans le cas du nickel pur). Les matériaux de cette étude ont été synthétisés sur des substrats en verre (Figure 1), préalablement nettoyés à l'acétone et à l'éthanol sous ultra-sons pendant 10 minutes. Ils sont ensuite placés dans une enceinte de dépôt sous vide dans laquelle une pression résiduelle de 6.10^{-7} mbar est atteinte tandis que la pression de travail est de 7.10^{-3} mbar. Cette dernière est obtenue en introduisant un débit d'argon de 10 sccm et une vitesse de rotation constante de la pompe turbo moléculaire. La cible de pulvérisation est constituée de nickel pur à 99,99 % (Neyco[®]) et la puissance moyenne appliquée est de 100 W (générateur Hüttinger[®]).

Au cours de cette étude, deux matériaux ont été testés : le nickel et l'oxyde de nickel. Les différents régimes de pulvérisation sont identifiés grâce à l'évolution de la tension de cible comme l'ont déjà montré Karpinski et al. [10]. En fixant le courant moyen, la variation de l'émission d'électrons secondaires des différents matériaux formés au niveau de la cible, représentée par la tension de cathode, permet de déterminer des conditions d'élaboration reproductibles. Ainsi, pour le nickel, le taux d'oxygène introduit dans la décharge est nul tandis que pour le NiO le taux d'oxygène est fixé à 3,8 sccm (correspondant 28% du flux total). Dans ces conditions d'élaboration, les revêtements sont denses et ont une structure colonnaire typique des revêtements déposés par pulvérisation magnétron [10]. L'épaisseur des capteurs de nickel est d'environ 100 nm (correspondant à une résistance de 180 Ω) et de 1 μm pour le NiO (correspondant à une résistance de $50.10^6 \Omega$).

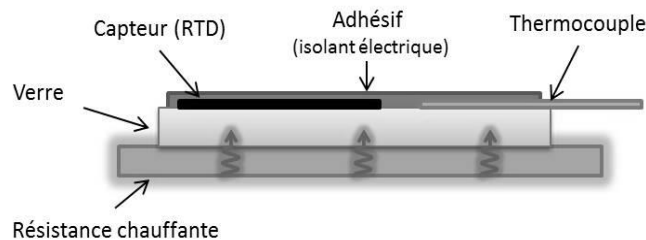


Figure 1 : Schéma représentant le positionnement des éléments de mesure (RTD, thermocouple).

Les capteurs sont connectés par des fils de cuivre de 0,25 mm, collés à la laque d'argent au niveau des électrodes. L'acquisition des signaux électriques est assurée toutes les secondes (ou 0,1 s pour l'analyse de la réactivité) par un enregistreur multicanal Hewlett Packard (34970 A). Un thermocouple est plaqué sur la lame de verre à proximité du capteur RTD à titre de comparaison (Figure 1). Une pâte conductrice thermiquement est ajoutée pour améliorer le contact en évitant toute lame d'air éventuelle. Les recuits de capteur ont été réalisés à l'intérieur d'un four tubulaire avec une montée en température de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 300°C , tandis que le refroidissement se fait naturellement.

3. Tests en température des matériaux

Les tests en température des capteurs sont réalisés au sein d'une étuve (Memmert) pouvant atteindre une température maximale de 200°C , à l'intérieur de laquelle les mouvements d'air sont limités grâce à un isolant thermique.

3.1. Tests de sensibilité

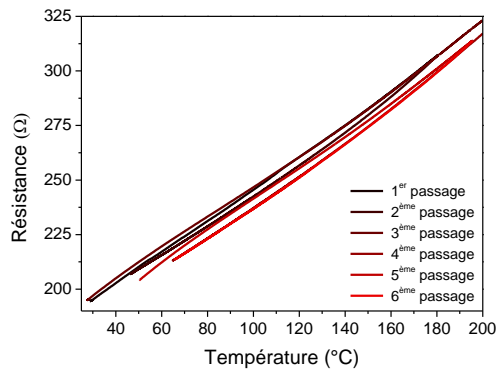
3.1.1. Cas du nickel

La résistance des métaux varie linéairement avec la température selon la loi suivante :

$$R = R_0 (1 + \beta \Delta T) = R_0 + \Delta R \quad (1)$$

où β est le coefficient de température intrinsèque au matériau, R_0 est la résistance du capteur à 0°C et ΔT est l'élévation de température.

Théoriquement, le nickel possède un coefficient de température relativement élevé pour un métal, d'environ $7.10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$. Le capteur testé ici a une résistance initiale de $R_0 = 175 \Omega$ à température ambiante. Sa variation de résistance en fonction de la température obtenue à partir du thermocouple est présentée sur la Figure 2. Le coefficient β associé à ce capteur est de $\beta = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ce qui représente donc une nette amélioration par rapport au capteur d'or développé de la même manière qui n'est pour sa part que de $3.10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.



n° passage	$R_{i0} (\Omega)$	$\beta \cdot 10^{-3} (^\circ\text{C}^{-1})$
1 ^{er}	174,45	3,93
2 ^{ème}	173,46	4,18
3 ^{ème}	174,70	4,17
4 ^{ème}	166,25	4,29
5 ^{ème}	167,27	4,41
6 ^{ème}	164,88	4,42

Figure 2 : Etalonnage de la résistance de nickel en fonction de la température.

Différents tests ont été réalisés, seules les montées en température successives sont représentées. La résistance évolue bien de façon linéaire malgré quelques écarts, notamment aux environs de 140°C . Cependant, le coefficient de température de ces capteurs reste le même et permet de remonter à une température connaissant la résistance initiale. Une diminution progressive de la résistance est à noter au fil des cycles et provient certainement d'une amélioration de la qualité des films dont la densité et la cristallinité doit augmenter. Un recuit de ces capteurs jusqu'à 400°C n'a pas permis de stabiliser davantage ces capteurs. Tandis qu'une température supérieure rend ces matériaux complètement isolants ou conduit à leur détérioration.

3.1.2. Cas de l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p qui présente, a priori un coefficient de température négatif et dont la résistivité varie de façon exponentielle. Ils sont donc des outils précis et très sensibles pour la mesure de température. En effet, la résistivité des matériaux semi-conducteurs est régie par la loi de Steinhart et Hart [11] :

$$R(T) = R(T_0) \cdot \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2)$$

où T est la température et T_0 la température de référence (généralement 298 K). R et R_0 sont les résistances correspondantes tandis que B est intrinsèque au matériau. En théorie, les thermistances usuelles (massives) ont un coefficient B compris entre 2 000 et 9 000 K.

La Figure 3 montre que même si quelques imperfections sont à noter en deçà de 60°C, la variation de résistivité du matériau déposé en fonction de la température est conforme à ce que nous pouvions attendre. Le coefficient B vaut dans notre cas 900 K, inférieur au capteur massif mais néanmoins suffisant pour les applications visées. Cette technique d'élaboration de couches minces s'avère donc également pertinente pour la réalisation de thermistances. Cependant, nous observons une augmentation constante de la résistivité en fonction du nombre de cycles en température, ce qui ne permet pas d'avoir des signaux reproductibles. La conduction électrique au sein de l'oxyde de nickel est assurée par les vacances de nickel. Nous pouvons en déduire que dans ce cas, une diminution progressive de l'oxygène au sein des couches sous l'effet de la température engendre l'augmentation de la résistivité.

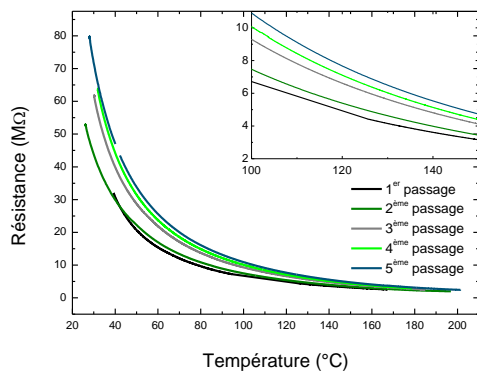


Figure 3 : Etalonnage de la résistance du capteur d'oxyde de nickel non recuit

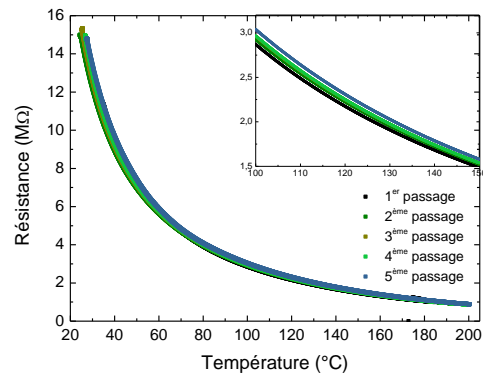


Figure 4 : Etalonnage de la résistance du capteur d'oxyde de nickel recuit à 300°C

Afin d'améliorer la stabilité des revêtements nous avons soumis ces capteurs à base d'oxyde de nickel à un traitement thermique. Ainsi, un recuit de 300°C d'une durée d'une heure, a été réalisé sur le capteur dont la caractéristique en température est présentée sur la Figure 4. Même si le signal dérive et que le coefficient B reste inchangé, nous constatons une nette amélioration de la stabilité du matériau. Nous pourrions augmenter davantage cette température de recuit pour stabiliser encore les capteurs mais il a déjà été démontré qu'elle conduisait à une modification profonde du matériau, le rendant parfaitement isolant [12].

3.2. Tests de réactivité

Ces tests ont été réalisés à partir de capteurs déposés sur des substrats de verre très fins (0,15 mm) de façon à obtenir un système avec une inertie la plus faible possible. Pour appliquer de très faibles variations de température locales, des résistances chauffantes à base de nitrure de titane (de 500 Ω) ont également été déposées par pulvérisation magnétron sur la face opposée des substrats de verre (Figure 1).

Les résultats de ce test de réactivité sont présentés sur la Figure 5. Deux types d'impulsions sont appliqués sur la résistance chauffante : des impulsions de "faible" et "forte" puissances correspondant respectivement à 0,2 et 0,5 W. Globalement, quel que soit le type de capteur, une réponse est observable mais de plus ou moins grande intensité. Nous remarquons en premier lieu que le thermocouple semble être en limite de sensibilité pour les impulsions faibles et ne peut détecter de plus faibles variations. En revanche pour les capteurs en couches

minces, leur sensibilité est telle qu'elle nous permet de discerner très distinctement chaque impulsion de façon très précise. Si la variation de résistance sous l'effet d'une impulsion est importante, le retour à une valeur de résistance similaire prend un certain temps. Le peu de matière constituant le capteur ne permet pas d'impacter sur de telles échelles. Il dépend essentiellement du matériau support sur lequel est déposé l'élément sensible (ici le verre). L'inertie du système de chauffage impacte aussi certainement cette valeur. Sur la *Figure 6*, nous constatons qu'une impulsion de faible intensité conduit à un très faible échauffement (de l'ordre de 0,05 °C). Malgré cela, les résistances de nickel et de NiO ont un temps de réponse très court et une variation suffisamment importante pour être facilement détectable. En effet, la variation de résistance du nickel est d'environ 50 mΩ tandis que l'oxyde de nickel voit sa résistance décroître de près de 12 kΩ.

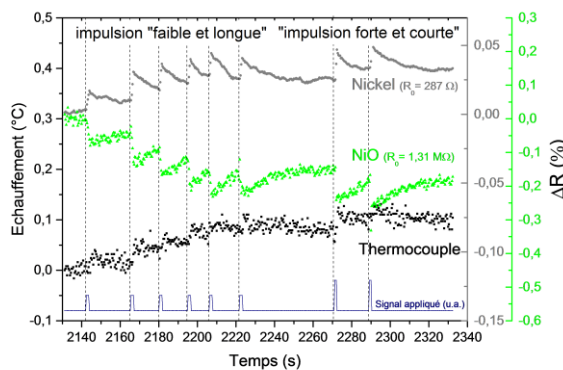


Figure 5 : Evolution de l'échauffement induit et des résistances pour les impulsions appliquées.

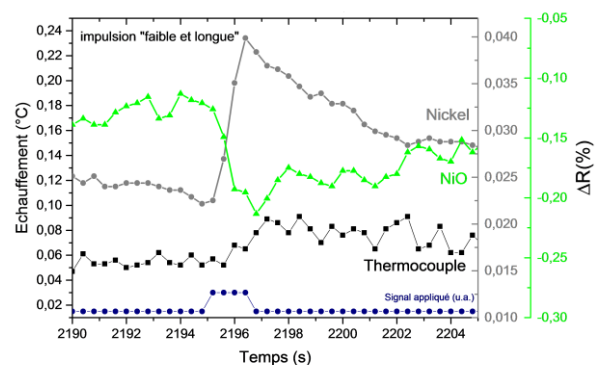


Figure 6 : Evolution de l'échauffement induit et des résistances pour une faible impulsion de 1s.

La détection de faibles événements thermiques est donc le point fort de ce type de matériau. Pour s'assurer que la variation de résistance correspond exactement à une température donnée et de façon reproductible, une étape suivante sera d'effectuer des étalonnages.

4. Conception d'un capteur d'évènements thermiques

Nous avons pu constater que ces matériaux sont intéressants tant du point de vue de leur sensibilité, que de leur réactivité. Cependant, toutes les précédentes mesures ont été effectuées à partir de résistances déposées sur un substrat de verre. In-fine, ces revêtements doivent être intégrés à l'intérieur de procédés de mise en forme de polymères. Nous avons donc testé ces mêmes matériaux sur un substrat type métal/céramique représenté sur la *Figure 7*. Cette fois, les câbles servant à l'acquisition sont directement connectés sur les parties métalliques de l'ensemble brasé. Si cette façon de faire est validée, nous pourrions alors envisager une géométrie de capteur conservant l'étanchéité du moule.

Les mesures réalisées ont montré une bonne stabilité dans le temps du capteur à base d'oxyde de nickel qui possède une sensibilité relativement constante malgré une légère augmentation de la résistance globale. Le deuxième aspect important concerne la résistance de la connexion capteur/électrode, pourtant constituée de différents matériaux (métal et céramique). Aucune détérioration n'est constatée après pourtant de nombreux cycles en température. Ce type de substrat, de connexion métal/céramique permet de préserver l'intégrité du capteur dont la résistance fluctue très peu au fil des cycles en température.



Figure 7 : Représentation du substrat métal/céramique sur lequel est déposé un élément résistif

Ces capteurs sont destinés à être introduits au sein de procédés sous haute pression, nous avons souhaité évaluer leur comportement dans de telles conditions. Pour cela, un dispositif pouvant appliquer des forces de 10 kN a été utilisé en compression (Zwick®). Les résistances ont été déposées sur des substrats en inox préalablement recouvert de SiO₂ (déposé par PECVD) pour isoler électriquement le capteur testé. La Figure 8 représente le comportement d'un capteur déposé sur un substrat d'inox vis-à-vis de la force appliquée. Dans ce cas, elle varie de 50 à 9 000 N correspondant respectivement à une pression de 4 à 680 bars sur une surface de 1,3 cm². Sur le second graphique, sont placés les écarts de résistance extraits du premier graphique en fonction de la force appliquée (Figure 9).

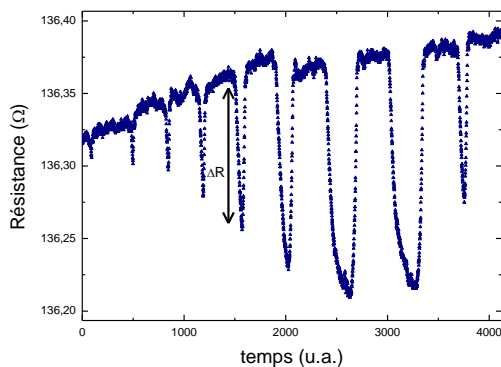


Figure 8 : Variations de résistance induite par la pression appliquée.

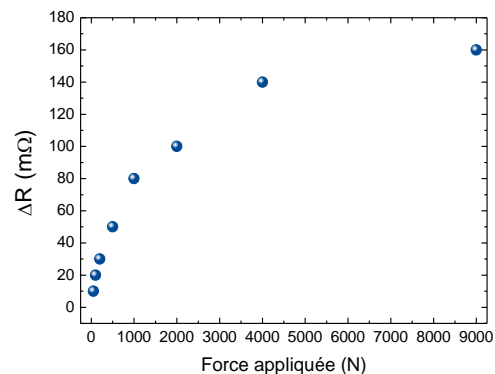


Figure 9 : Valeurs de ΔR extraites de la figure 12 en fonction de la force appliquée.

Comme attendu, la résistance globale fluctue avec la pression appliquée. Cet effet provient nécessairement d'une augmentation de la largeur des résistances déposées puisque la longueur ne peut qu'augmenter tandis que l'épaisseur ne peut que diminuer. Ceci peut également s'expliquer par une diminution locale de la température puisque le plot qui applique la force n'est pas à la même température. C'est donc cet aspect qui prédomine puisqu'en augmentant la force appliquée, la différence de résistance tend vers une asymptote. Comme le contact entre les différents éléments s'améliore, une température plus faible s'établit et provoque une diminution de la résistance du capteur. Si cette décroissance était uniquement liée au facteur de jauge du matériau, nous obtiendrions une droite.

Voilà un aspect à prendre en compte dans la conception du capteur d'évènement. Pour la résoudre, plusieurs possibilités sont à retenir. La première consisterait à monter ce type de résistance en pont en soumettant les autres résistances à la même température sans la pression. L'autre solution serait de protéger la résistance de la pression ou encore de déconvoluer le signal obtenu de celui d'un capteur de pression insensible à la température. Quoi qu'il en soit,

les capteurs sont résistants à la pression appliquée et demeurent intègres tout en reprenant leur résistance initiale.

5. Conclusion

A travers cette étude, nous avons prouvé que ces matériaux, obtenus à partir d'une seule et même cible de nickel, permettent de concevoir des éléments résistifs hautement sensibles de très faible dimension (pourvu que nous parvenions à stabiliser les résistances de NiO). Ces matériaux prometteurs pour ce type d'application peuvent être introduits de diverses manières à l'intérieur de procédés de mise en forme de polymères pour tirer les plus faibles informations provenant de l'état de la matière.

Ensuite, nous avons mis en évidence un type de dispositif qui permettrait d'introduire ces capteurs au plus près de la matière sans créer d'aspérité conduisant à une infiltration. Conçu à base de céramique brasée, la perturbation de la mesure ne permet pas d'avoir une estimation quantitative de la température. Néanmoins, en utilisant un capteur sensible, il est envisageable de détecter une très faible modification de cette dernière.

Références

- [1] D.J. Lichtenwalner, A.E. Hydrick, A.I. Kingon, Flexible thin film temperature and strain sensor array utilizing a novel sensing concept, *Sens. Actuators Phys.*, 135 (2007) 593–597.
- [2] S. Xiao, L. Che, X. Li, Y. Wang, A cost-effective flexible MEMS technique for temperature sensing, *Microelectron. J.*, 38 (2007) 360–364.
- [3] J.S. Agustsson, U.B. Arnalds, A.S. Ingason, K.B. Gylfason, K. Johnsen, S. Olafsson, et al., Electrical resistivity and morphology of ultra thin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO₂, *J. Phys. Conf. Ser.*, 100 (2008) 082006.
- [4] E. Çiftyürek, K. Sabolsky, E.M. Sabolsky, Platinum thin film electrodes for high-temperature chemical sensor applications, *Sens. Actuators B Chem.*, 181 (2013) 702–714.
- [5] S. Stoychev, M. Aroyo, V. Pandourova, Preparing and applying thin film nickel temperature sensors, *Vacuum*, 36 (1986) 683–685.
- [6] W. Yan, H. Li, J. Liu, J. Guo, EPMA and XRD study on nickel metal thin film for temperature sensor, *Sens. Actuators Phys.*, 136 (2007) 212–215.
- [7] R. Phatthanakun, P. Deekla, W. Pummara, C. Sriphung, C. Pantong, N. Chomnawang, Design and fabrication of thin-film aluminum microheater and nickel temperature sensor, *7th IEEE Int. Conf. NanoMicro Eng. Mol. Syst. NEMS*, (2012) 112–115.
- [8] C.-Y. Lee, G.-W. Wu, W.-J. Hsieh, Fabrication of micro sensors on a flexible substrate, *Sens. Actuators Phys.*, 147 (2008) 173–176.
- [9] B. Azerou, B. Garnier, J. Lahmar, Thin film heat flux sensors for accurate transient and unidirectional heat transfer analysis, *J. Phys. Conf. Ser.*, 395 (2012) 012084.
- [10] A. Karpinski, A. Ferrec, M. Richard-Plouet, L. Cattin, M.A. Djouadi, L. Brohan, et al., Deposition of nickel oxide by direct current reactive sputtering: Effect of oxygen partial pressure, *Thin Solid Films.*, 520 (2012) 3609–3613.
- [11] J.S. Steinhart, S.R. Hart, Calibration curves for thermistors, *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.*, 15 (1968) 497–503.
- [12] D.-T. Nguyen, J. Pierre-Yves, C.-G. Linda, Utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque, *Thèse de doctorat, UFR Sciences et Techniques* (2013).