

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 2017/ ME / 03/ 01/ 97/ 482



DOMAINE : ESCIENCE & TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICRO-ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Ben lomrani Mohamed

Belouadah Mohamed

Intitulé

Etude et caractérisation des couches minces à base
d'hexaméthylidisiloxane(HMDSO) sensibles à
l'humidité relative déposés par la technique
(PECVD)

Soutenu devant le jury composé de :

Nom et prénom Enseignant

Bouanaka Fawzi	Université M'sila	président
Mr. GUERMAT Noubeil	Université M'sila	Rapporteur
Zouache Tarek	Université M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Année universitaire : /.....

Remerciements

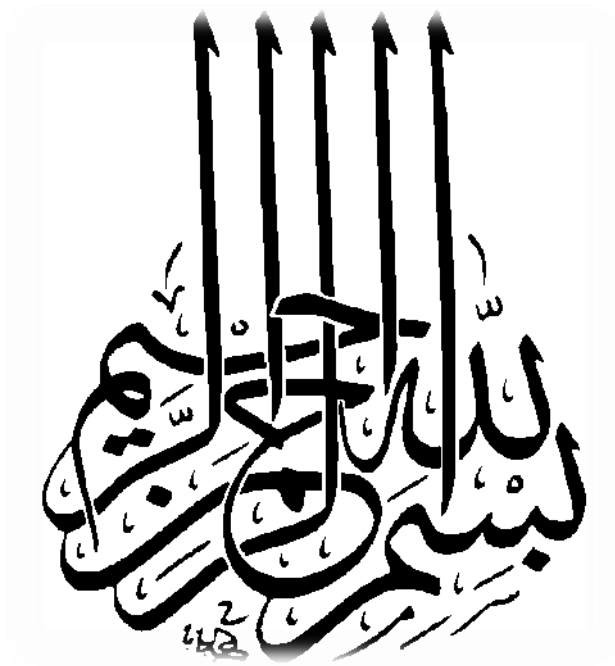
C'est avec un grand plaisir que nous tenons tout d'abord à exprimer toute notre reconnaissance à notre cher encadrant : Mr **GUERMAT. N**, pour l'attention qu'il a apportée tout au long de ce travail, et pour ses précieux conseils.

Nous voulons aussi, adresser nos remerciements à tous les membres de
département d'Electronique.

Nous sommes redevables à tous nos parents pour leurs efforts qui ont nous guidé
nos pas tout au long de nos études universitaires.

Que tous ceux qui ont nous soutenu de près ou de loin, trouvent dans ce travail
l'expression de notre reconnaissance infinie.

Nous tenons enfin, à exprimer l'honneur que nous font les membres du jury pour
avoir accepté de nous prêter leur attention et évaluer notre travail.



À ma mère Halima et mon père Saad,

À mes amis, Aziz, Omar, et Youcef,

À tous les membres de ma famille sans exception.

-Mohamed-

Je dédie ce travail en témoignage de mon profond respect, mon grand amour et toute ma gratitude à :

Ma mère Talya , est mon père Aissa,

Tous les membres de ma famille,

Et tous mes amis.

-Mohamed.-

TABLE DE MATIERE

Dédicace.....	I
Remerciements.....	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VI
Table de matière	VII
Introduction generale.....	1
References bibliographiques	

Chapitre I : Généralités sur les capteurs

I.1- INTRODUCTION	3
I.2- LES CAPTEURS	3
I.2.1- DEFINITION D'UN CAPTEUR	3
I.2.2- CONSTITUTION D'UN CAPTEUR.....	4
I.2.3- CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DES CAPTEURS	4
I.3- LES CAPTEURS UTILISES DANS LA SURVEILLANCE DE L'ENVIRONNEMENT	6
I.4- CAPTEUR D'HUMIDITE	6
I.4.1- INTRODUCTION.....	6
I.4.2- DEFINITION DE L'HUMIDITE RELATIVE RH (RELATIF HUMIDITY)	7
I.4.3- LES DIFFERENTS MATERIAUX UTILISES DANS LA DETECTION D'HUMIDITE.....	8
I.5- CAPTEURS RESISTIFS ET CAPACITIFS	9
I.6- DEPOT DE COUCHES MINCES PAR LA TECHNIQUE PECVD (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)	15
I.6.1- PRINCIPAUX TYPES DE DECHARGES AVEC PLASMAS FROIDS	16
I.6.2- LES PARAMETRES FONDAMENTAUX CARACTERISANT UN PLASMA	17
I.7- DEPOT D'UNE COUCHE MINCE A PARTIR DE VAPEUR D'HEXAMETHYLEDISILOXANE PURE.....	18
I.7.1- DEFINITION DE LA MOLECULE HMDSO	18
I.8- PRINCIPE DE L'ADSORPTION MOLECULAIRE	19
I.8.1- DEFINITION DE L'ADSORPTION MOLECULAIRE.....	19
I.8.2- DIFFERENTS PHENOMENES D'ADSORPTION	19

I.8.3- ISOTHERMES D'ADSORPTION	21
I.9- POLARISATION, PERMITTIVITE ET RELAXATION DIELECTRIQUE	23
I.10- CONCLUSION	26

References bibliographiques

Chapitre II : Dispositif expérimental

II.1- INTRODUCTION	27
II.2- ELABORATION DU CAPTEUR D'HUMIDITE.....	27
II.2.1- FABRICATION DE LA STRUCTURE INTERDIGITEE	27
II.2.2- DESCRIPTION DU REACTEUR DE DEPOT PAR PLASMA	28
II.2.3- PROCEDURE EXPERIMENTALE POUR LE DEPOT DE COUCHES MINCES	30
II.3- PROCEDURE EXPERIMENTALE POUR L'ANALYSE ELECTRIQUE	30
II.3.1 DESCRIPTION DE L'ENCEINTE DE MESURE	30
II.3.2- PROCEDURE EXPERIMENTALE DE L'ANALYSE DE LA REPOSE ELECTRIQUE	31
II.4- ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES	32
II.5- ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE (SE)	35
II.5.1 PRINCIPE	35
II.6-CONCLUSION	36

References bibliographiques

Chapitre III : Résultats discussion

III.1- INTRODUCTION.....	37
III.2- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ETUDIEE	37
III.3- LES PARAMETRES DU CAPTEUR	39
III.3.1- ETUDE DE LA SENSIBILITE ET DE LA LINEARITE DE LA REPOSE DU CAPTEUR	39
III.3.2- ETUDE DE L'HYSTERESIS	42
III.3.3- ETUDE DU TEMPS DE REPOSE	43
III.3.4- ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA REPOSE DU CAPTEUR.....	45
III.3.5- ETUDE DE L'EFFET DE L'EPaisseur DE LA COUCHE DEPOSEE SUR LA SENSIBILITE DU CAPTEUR	45
III.4- CONCLUSION.....	49

III.4- conclusion générale	50
---	-----------

References bibliographiques

Résumé

Liste des figures

	Page
Figure. I.1 : Schéma synoptique d'un capteur.	3
Figure. I.2 : Constitution d'un capteur	4
Figure. I.3 : Représentation du temps de montée d'un capteur chimique	5
Figure I-4 : Schéma d'un capteur d'humidité résistif	10
Figure I. 5 : La conduction ionique [15]	11
Figure I-6 : Schéma du mécanisme de Grotthuss [46]	11
Figure I-7 : Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrodes Superposées	13
Figure I-8 : Variables importantes caractérisant une décharge (d'après Kay, 1980) [27]	18
Figure I-9 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [37]	22
Figure I-10 : Représentation schématisée des différents types de polarisation	25
Figure II-1 : Procédé de gravure et développement d'interdigitée	28
Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma	29
Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures Electriques	31
Figure II-4 : Schéma simplifié d'un spectromètre infrarouge [39]	33
Figure II-5 : spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360	33
Figure II-6-a : Mode d'élongation	34
Figure II-6-b : Mode de déformation	35
Figure II.7 : Schéma d'un ellipsomètre	36
Figure III-1 : Structure du capteur de molécules	37
Figure III-2 : Réponse en courant à des variations de HR	39
Figure III-3 : Variation de la réponse en impédance du capteur élaboré à base d'HMDSO	40
Figure III-4 : Mécanisme de conduction ionique de Grotthuss.	41
Figure III-5 : Spectre d'absorption infrarouge d'un film élaboré à partir d'un plasma créé dans de HMDSO pur, avec une puissance de 8 Watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm.	41
Figure III-6 : Réponse en courant en mode adsorption et désorption du capteur	43

élaboré à base d'HMDSO.

Figure III-7 : Temps de réponse et de recouvrement de capteur élaboré à base d'HMDSO. 44

Figure III-8 : Effet de la température sur la réponse du capteur d'humidité. 45

Figure III.9 : Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse en courant du capteur. 46

Figure III-10 : Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO pures, pour différentes épaisseurs. 47

Figure III.11 : Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation Si-O-Si de films élaborés. 48

Liste des tableaux

	<i>Page</i>
Tableau III-1 : <i>Paramètre géométriques de la structure d'interdigitée</i>	38
Tableau III-2 : <i>Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur le spectre de films élaborés à partir de vapeurs d' HMDSO.</i>	42

Introduction générale

Les capteurs d'humidité sont largement utilisés dans différents domaines tel que l'aéronautique, l'automobile le médical, l'agriculture et les équipements domestiques. Beaucoup de travaux de recherche sont actuellement menés pour le développement de capteurs d'humidité de plus en plus performants et de rapport coût/sensibilité de plus en plus réduit [1]. On peut distinguer deux types de capteurs : capacitif et résistif. Divers matériaux sensibles à l'humidité telles que les céramiques et les polymères, sont actuellement utilisées dans la fabrication des capteurs d'humidité [2]. Par exemple, l'usage de matières polymères dans les sondes chimiques a été largement étudié. Un intérêt sans cesse croissant est porté à l'utilisation des couches minces dans la fabrication des capteurs d'humidité. Le travail présenté dans ce papier s'inscrit dans ce cadre. Il s'intéresse à l'utilisation d'une couche mince déposée par plasma créé dans des vapeurs de molécules d'hexaméthylidisiloxane pour la conception d'un capteur d'humidité. L'hexaméthylidisiloxane est un monomère de la famille des organosiliciés, dont certaines de ces caractéristiques sont: une bonne adhérence sur divers substrats et des propriétés physiques et chimiques remarquables. Les films déposés à partir de vapeurs de HMDSO par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ont été généralement utilisés comme films de protection et d'isolation dans le domaine de la microélectronique [3].

Le présent travail porte précisément sur l'étude de l'effet de l'épaisseur de la couche sensible sur le pouvoir d'absorption de molécules d'eau par des films déposés par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO.

Ce mémoire est structurée en trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre a consacré à des rappels sur les capteurs, en particulier les capteurs d'humidité et leurs utilisations dans l'industrie et la surveillance de l'environnement. Ainsi et le principe d'absorption de ces films [4-5], a été également présentée.

Dans le second chapitre, on commence par décrire le réacteur de dépôt plasma basse fréquence utilisé pour le dépôt des couches minces. Ensuite on présente le banc de caractérisation électrique destiné pour l'évaluation du pouvoir d'absorption de la vapeur d'eau des couches déposées. La technique FTIR pour l'analyse physico-chimique a été introduite à la fin du chapitre.

Dans le troisième chapitre, les résultats concernent la réponse en courant et en impédance des capteurs élaborés à partir des couches déposées à des variations du taux d'humidité RH, en mode d'absorption et de désorption, ont été présentés. L'effet de l'épaisseur des films élaborés sur la sensibilité des capteurs, a été étudié. De plus, dans ce chapitre à été consacré à la présentation des résultats relatifs aux analyses physico-chimiques des films déposés.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

I.1- Introduction

Pendant ces dernières années les capteurs sont devenus primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très variés allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus industriels. Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude des caractéristiques (sensibilité, réversibilité et temps de réponse) d'un capteur d'humidité élaboré à partir de couches sensibles organosiliciées déposées par polymérisation plasma.

Dans un premier temps, nous présentons dans ce chapitre quelques notions sur les capteurs de surveillance de l'environnement et leurs différents types. Un intérêt particulier sera porté à l'étude des capteurs d'humidité à base de films déposés à partir de vapeur d'héxaméthylsiloxane (HMDSO). Des généralités sur les plasmas froids, la technique PECVD utilisée pour l'élaboration des couches minces en partant de vapeur HMDSO et les différents principes d'adsorption des molécules de gaz seront également présentés.

I.2- Les capteurs

I.2.1- Définition d'un capteur

La grandeur physique (déplacement, température, pression...etc.) objet de la mesure est désigné comme le mesurande. L'ensemble des opérations expérimentales aidant à la connaissance de la valeur du mesurande constitue son mesurage. Lorsque le mesurage utilise des méthodes électriques du traitement de signal, il est nécessaire de produire à partir du mesurande une grandeur électrique aussi exacte que possible. Ceci signifie que la grandeur électrique et ses variations apportent toute l'information nécessaire du mesurande.

On désigne par le terme capteur un dispositif qui transforme une grandeur physique en une grandeur exploitable, souvent de nature électrique (charge, tension, courant ou impédance) [1].

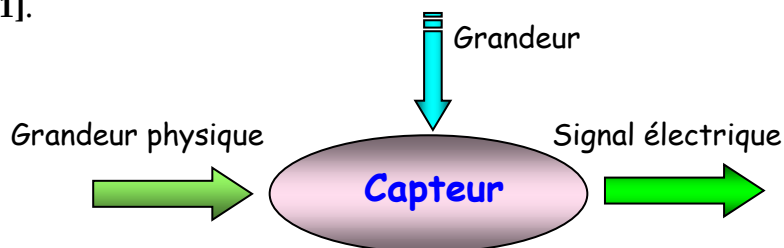


Figure I-1 : Schéma synoptique d'un capteur.

I.2.2- Constitution d'un capteur

Les principaux éléments d'un capteur sont :

- ❖ **Corps d'épreuve** : élément mécanique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer. Il transforme la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique mesurable.
- ❖
- ❖ **Transducteur** : il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.
- ❖ **Transmetteur** : élément d'amplification, de filtrage et de mise à niveau du signal de sortie pour sa transmission à distance. Il peut être incorporé ou non au capteur.

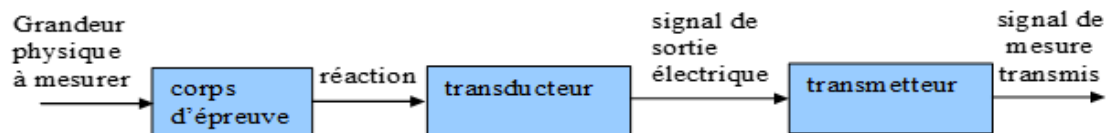


Figure I-2 : Constitution d'un capteur

I.2.3- Caractéristiques métrologiques des capteurs

Il existe un certain nombre de paramètres électriques communs à tous les capteurs. Ces paramètres caractérisent les performances d'un capteur lorsqu'il est utilisé dans un environnement donné. Pour que le fonctionnement de l'ensemble d'une boucle de mesure soit correct, il est essentiel de s'assurer de la compatibilité de chacun des ses instruments et en particulier le capteur. Ainsi, l'information délivrée, surtout si elle est utilisée dans une régulation automatique, doit être aussi proche et fiable de la valeur vraie du paramètre mesuré [2].

a) Précision, sensibilité et gamme de mesure

De nombreux facteurs conditionnent l'écart entre la valeur du paramètre mesuré et l'information délivrée. Le premier facteur est la précision du capteur. Celle-ci, exprimée en pourcentage, est le quotient de l'incertitude de la valeur obtenue par l'étendue de mesure pour des conditions de mesure données. La précision du capteur est en fonction du processus de mesure et aussi des corrections apportées pendant l'opération d'étalonnage. Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique, pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer.

Un autre facteur symbolisé par l'existence d'erreurs systématiques dues à un incorrect étalonnage du capteur. Ces erreurs accidentelles peuvent également être causées par des signaux parasites ou des absences de correction de température, de pression, etc... .

La sensibilité initiale d'un appareil de mesure est un autre facteur à prendre en compte. Celle-ci est la valeur minimale du paramètre à mesurer en dessous duquel l'appareil ne réagit pas, sachant que la sensibilité est la plus petite variation du paramètre mesuré décelable par la mesure. Elle n'est pas nécessairement constante dans toute la gamme de mesure. Dans ce cas, Il faut tenir compte de la gamme de mesure du capteur, qui correspond aux valeurs de seuils au delà desquels la précision et la sensibilité du capteur se dégradent [2].

b) Fiabilité

La fiabilité est définie comme la capacité d'un capteur fonctionnant correctement, c'est-à-dire, à fournir des données avec une précision annoncée. Elle dépend, d'une part, de la qualité de conception du matériel utilisé et d'autre part de son adaptation à l'environnement dans lequel il va se trouver.

c) Réversibilité

Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation.

d) Temps de réponse

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée (fig. I-3). La réponse suit généralement une loi plus ou moins exponentielle avec le temps.

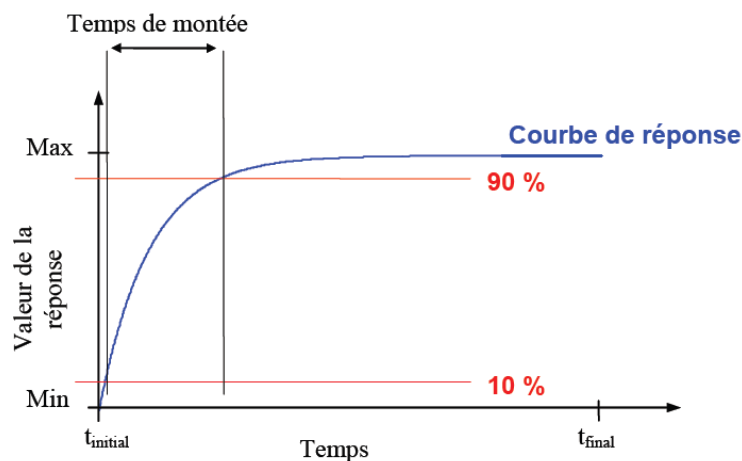


Figure I-3 : Représentation du temps de montée d'un capteur chimique.

I.3- Les capteurs utilisés dans la surveillance de l'environnement

Ils existent deux genres de capteurs : physique et l'autre chimique [3]. Les capteurs physiques représentent des éléments sensibles en détectant et convertissant les phénomènes physiques en signaux identifiables et mesurables. Selon J. Willey [4] les capteurs peuvent être classés dans deux grandes familles : capteurs auto-générés et capteurs de modulation. Prenons deux exemples pour illustrer ces deux familles de capteurs [5] :

- Un thermocouple ou une variation de température (ΔT) produit une différence de potentiel directement mesurable. Ce genre de capteur appartient à la famille des capteurs auto générés car le signal capté est la source même d'énergie qui fournit le signal électrique mesuré en sortie. L'avantage majeur des capteurs auto-générés est de ne pas dépendre d'un signal externe et d'être plus économes en énergie, ce qui peut s'avérer important dans les systèmes de surveillance.
- Une résistance de platine alimentée par un courant constant où un ΔT produit une variation de résistance décelable par une variation de tension à ses bornes. Il appartient donc à la famille des capteurs de modulation car le signal capté module un signal fourni par le système [5].

Les différents types de capteurs pouvant être utilisés pour la mesure et le contrôle des paramètres environnementaux sont :

- Capteur de pression.
- Capteur de lumière.
- Capteur d'humidité.
- Capteur de gaz à effet de serre.
- Capteur de température.

I.4- Capteur d'humidité

I.4.1- Introduction

Il est souvent nécessaire dans de nombreux domaines industriels de connaître et de réguler le taux d'humidité de l'air. En tant que premier élément d'une chaîne de régulation, le capteur d'humidité aurait donc de nombreuses applications [9, 6-8]. Par exemple, pour assurer le stockage et le transport de substances granuleuses ou farineuses, la régulation du taux d'humidité est indispensable. Tout excès provoquant la formation de condensation aurait pour conséquence l'apparition de moisissures ou encore la crise en masse des produits. Et à l'inverse, un taux d'humidité trop faible conduit à une situation explosive pour les matériaux

pulvérulents où la moindre étincelle entraîne une catastrophe. Dans l'industrie pharmaceutique les médicaments présentés sous forme de gélules sont fabriqués à partir de poudres séchées puis pressées. Les tolérances sur l'humidité de ces poudres sont souvent très étroites car celles-ci influent leur comportement pendant le pressage ainsi que la tenue des enrobages. Dans l'industrie gazière le transport du gaz naturel pose des problèmes importants liés à l'humidité. En effet, lors de la détente d'un gaz à l'entrée d'une usine par exemple, l'apparition d'hydrates due à des phénomènes de condensation, peut bloquer les détendeurs et donc interrompre la distribution de gaz. Enfin dans le domaine agricole, l'humidité de l'air est évidemment un paramètre primordial pour le développement des cultures et la prévision des risques d'apparition de maladies cryptogamiques. Lors des moissons, l'humidité de l'air est un paramètre indispensable à connaître pour garantir le bon fonctionnement des machines agricoles.

A travers de ces quelques exemples, on réalise donc l'intérêt de la connaissance du taux d'humidité relative du fait de la grande diversité des applications qui en découlent. Nous allons maintenant définir de manière précise ce qui est l'humidité en tant que phénomène physique et thermodynamique [10].

I.4.2- Définition de l'humidité relative RH (Relatif Humidity)

L'humidité exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. En général, quand on parle de mesure d'humidité, on fait allusion au taux d'humidité exprimé en (%) qui est en fait l'humidité relative. La détermination de cette mesure est complexe, car elle est étroitement liée à d'autres grandeurs physiques telles que la température et la pression [10].

Considérons un volume V d'air humide à la température T . La masse m d'air humide contenu dans ce volume est la somme de la masse m_a d'air sec et celle de la vapeur d'eau m_v .

$$m = m_a + m_v \dots\dots\dots (I-1)$$

La pression totale p ou pression barométrique, est la somme des pressions partielles p_a de l'air sec et celles de la vapeur d'eau p_v .

$$p = p_a + p_v \dots\dots\dots (I-2)$$

Le rapport de mélange r , c'est le rapport de la masse m_v de vapeur d'eau à la masse m_a d'air sec à laquelle cette vapeur d'eau est mélangée.

La grandeur de référence en humidité est :

$$r = \left(\frac{m_v}{m_a} \right) \dots\dots\dots (I-3)$$

$P_s(T)$ (pression de vapeur saturante) est la pression de vapeur dans un état d'équilibre avec l'eau liquide à la température T . C'est la valeur maximale qui peut atteindre la pression partielle p_v de la vapeur à la température T , au-delà il y a condensation.

L'humidité relative U (%), c'est le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante à la température T .

$$U = \left(\frac{p_v}{p_s(T)} \right) \cdot 100 \dots\dots\dots (I-4)$$

$$p_v = p_s(T_d) \dots\dots\dots (I-5)$$

Où T_d c'est la température de rosée, à laquelle il faut refroidir l'air humide pour atteindre la saturation. Le rapport de mélange r restant constant pendant le refroidissement [1].

Ces définitions concernent l'air humide. Pour d'autre gaz, les définitions précédentes restent valables en utilisant les masses molaires et les concentrations des différents éléments composant le mélange.

I.4.3- Les différents matériaux utilisés dans la détection d'humidité

Depuis 1938, les capteurs d'humidité ont été améliorés et devenus importants en offrant multiples avantages dans des différents domaines [11]. Les sondes d'humidité utilisées pour la mesure et le contrôle du contenu relatif de la vapeur d'eau dans un environnement gazeux sont importantes. Non seulement pour le confort domestique, mais aussi pour beaucoup de processus physiques, chimiques, industriels, médicaux et agricoles [6,11]. En effet, les travaux de recherches menés jusqu'à présent, s'intéressent au développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce type de capteur. Le principe de fonctionnement de ce genre de capteur est basé sur la variation de l'impédance électrique (résistance ou capacité) due à l'absorption des molécules d'eau par la couche sensible [6].

Selon le matériau utilisé comme matière de base pour la fabrication du capteur d'humidité, on peut distinguer trois types de capteurs :

- ***Les capteurs d'humidité à base d'un électrolyte***

Les solutions électrolytes sont des conducteurs ayant la propriété de conduire le courant électrique par transport simultané vers les électrodes. Leur application est dans les batteries de haut-énergie, des dispositifs d'affichage électrochromique et des cellules de carburant [11]. Rappelons que les acides, les bases et les sels, à l'état fondu ou en solution, ainsi que certains cristaux appartiennent à ce groupe.

- ***Les capteurs d'humidité à base de céramique***

La plupart des travaux de recherche concernant la détection d'humidité se sont concentrés sur l'utilisation de céramique comme matériau de base [12]. Le faible coût, la résistance élevée à l'attaque chimique et à la contrainte mécanique, la stabilité thermique, la réponse rapide et la résistance à la corrosion rendent les céramiques fortement prometteuses pour être utilisés comme sondes d'humidité [6]. Néanmoins, ce type de sonde présente l'inconvénient de la faible sensibilité et le manque de la réversibilité dus à la sorption chimique des molécules d'eau [12].

- ***Les capteurs d'humidité à base de polymère organique***

Ce type de capteur possède une sensibilité faible à la contamination pouvant être ainsi actionnée même en impure atmosphère [7]. Les sondes polymères sont classifiées en deux types : la sonde capacitive, qui utilise le polymère comme une couche mince hydrophile est maintenant largement répandue sur le marché. Cependant, elle exige des circuits électriques très compliqués puisque la variation de la capacité est très faible [7]. Bien que pour les autres types de capteurs qui sont les sondes polymères résistives, le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication, mais ce genre de capteur (résistif) possède quelques inconvénients tels que le manque de fiabilité et la mauvaise hystérésis due à la nature du polymère et son mécanisme de conduction ionique [7].

I.5- Capteurs résistifs et capacitifs

Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eaux sont classées dans deux catégories, c'est, le type résistif et capacitif. On peut concevoir un capteur avec deux électrodes recouvertes d'une couche de matériau sensible à l'humidité. Ce type de structure se comporte comme une résistance en parallèle avec une capacité. En règle générale ; la capacité augmente quand l'humidité croît tandis que la résistance diminue. En effet, le constant diélectrique de l'eau est très grand devant celle du diélectrique du capteur. Dès qu'un peu d'eau pénètre dans le matériau, le constant diélectrique

de la structure s'élève de manière significative. La résistance diminue car la présence de l'eau favorise la conduction des électrons dans le matériau.

On choisit un matériau sensible à l'humidité. Ce matériau peut être une céramique, un électrolyte ou un polymère. Cependant, pour un même matériau, la résistance et la capacité ne sont pas toujours toutes les deux fortement dépendantes de l'humidité.

Les capteurs d'humidité commercialement développés sont faits principalement à base de films du polymère ou de céramique poreuse [5]. La variation de la résistivité et/ou de la constante diélectrique avec l'humidité pour les capteurs à couches sensibles polymères et certains capteurs à base de céramiques (par ex. Al_2O_3 ou ZnO). Un matériau permettant d'avoir une bonne structure capacitive est souvent un mauvais conducteur, c'est à dire que sa résistance sera trop importante ($> 10^7 \Omega$).

a- Capteurs d'humidité résistifs

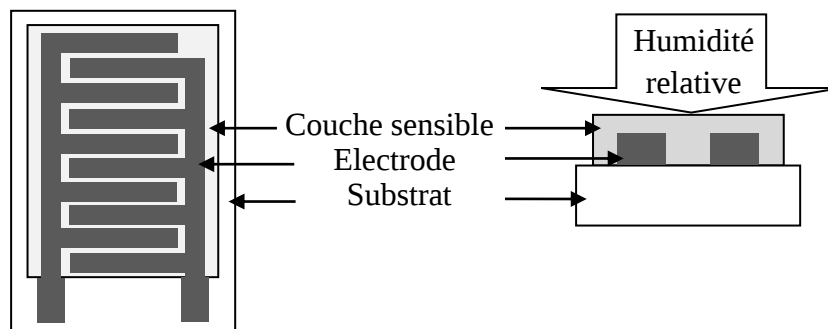


Figure I-4 : Schéma d'un capteur d'humidité résistif.

Parmi les différents types des capteurs d'humidité développés, les capteurs résistifs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leurs avantages tels que la haute sensibilité, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût [10]. De plus, ces capteurs d'humidité résistifs sont des appareils qui convertissent l'humidité de l'air par un changement de l'impédance. Cela peut être mesuré par un courant, un voltage ou une résistance. Ici, il y a trois groupes de matières comme couche sensible qui ont d'importance particulière : céramiques, polymères et électrolytes [5]. Les recherches sur les capteurs sont basées principalement pour former des films sensibles pour améliorer leur durabilité et la stabilité sous environnement humide [10]. Suivant la littérature la plus grande part des capteurs résistifs étant constitués d'une céramique comme couche sensible. Pour cela nous allons donc discuter les mécanismes de conduction et de l'influence de la porosité dans le cas particulier des céramiques. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitifs, c.-à-d. un appareil à base d'IDE planaire [5]. Les capteurs résistifs sont basés sur la variation de la partie réelle de l'impédance avec l'humidité relative (HR).

✚ Mécanisme de conduction

Les mécanismes de conduction ont été mis en évidence par Fagan pour des capteurs céramiques, et d'après Kulwicki [11], ils sont aussi valables pour les capteurs polymères, à condition que la couche sensible contienne des ions non liés.

Le courant électrique, quelle que soit son origine, dissocie les molécules d'eau en ions H^+ (cations) et OH^- (anions). Ces ions pénètrent à l'intérieur du volume de film par phénomène de diffusion pour une vitesse plus grande pour H^+ , à cause de leur concentration et de leur faible poids qui introduit une mobilité plus grande que d'autres ions mobiles [14].

McCafferty et al. [15] expliquent à travers ce schéma que lorsque la couche adsorbe une petite fraction d'eau (chimisorption et physisorption), cette couche va être immobile car elle ne présente pas des liens d'hydrogène formés entre les molécules d'eau dans cette couche.

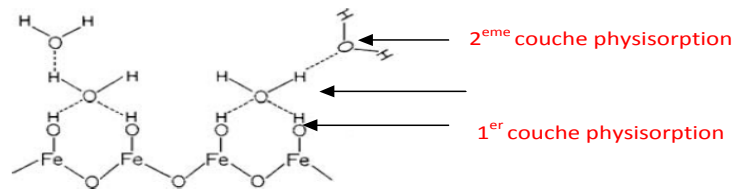


Figure I.5 : La conduction ionique [15].

Par conséquent, le proton ne peut pas conduire dans cette étape. La conduction dans ce cas va être ionique, induite par les anions extérieurs (fig. II.5). Ce mécanisme est tout à fait utile pour détecter le bas niveau d'humidité pour lequel il n'y a pas de conduction protonique. Lorsque RH augmente, le nombre de couches physisorbée augmente (fig. II.6). Le processus de saut de proton entre les molécules d'eau adjacentes est connu sous le nom de réaction en chaîne de Grotthus par lequel le proton passe par effet tunnel d'une molécule d'eau à une autre par l'intermédiaire d'une barrière de potentiel qui lie cet hydrogène à deux atomes d'oxygène O-H--O [3].

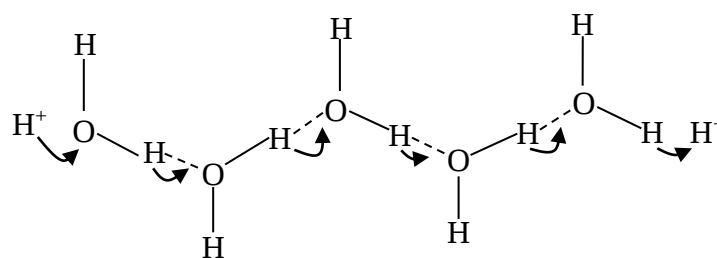


Figure I-6 : Schéma du mécanisme de Grotthuss [18].

🌈 Influence de la porosité sur un capteur d'humidité

La porosité est une propriété importante d'une couche sensible dans les applications des capteurs d'humidité, pour avoir une bonne sensibilité. Selon Antonio Esteban-Cubillo et al. [4], la réponse du capteur dépend de la distribution et la taille des pores. De plus, le phénomène d'absorptions est proportionnel aux différentes tailles des pores, Micro (< 2 nm), meso (2–50 nm) et macroporosité (> 50 nm) [5], par la quantité des molécules d'eaux dans ces pores. À basse humidité relative (%HR), la conduction est due au proton qui saute entre ions de l'hydroxyle sur la première couche qui absorbe chimiquement les molécules d'eaux, cependant, avec plus des molécules de l'eau sont adsorbées physiquement dans la couche sensible, l'eau commence à être condensée dans les pores capillaires. Avec la croissance d'humidité relative, la vitesse de la diffusion des molécules d'eaux est reliée à la taille des pores de la couche sensible. Ce phénomène est donné par l'équation de Kelvin [13] :

$$r_k = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln \frac{P_s}{P}} \dots\dots\dots (II-6)$$

Où r_k : Rayon du pore ;

γ : Tension ;

M : Poids des molécules d'eaux ;

ρ : Densité d'eau ;

R : Constant du gaz ;

T : Température absolue ;

P_s et P : Pressions de vapeur de l'eau de saturation et la valeur réelle, respectivement.

Le changement dans les propriétés électriques pour la couche sensible déposé sur des électrodes interdigitée en fonction d'humidité relative a été enquêté par plusieurs techniques, parmi eux l'impédancemétrie. D'après la littérature [14], Traversa a examiné les propriétés de la couche sensible à base de céramique en fonction d'humidité relative. La réponse des capteurs résistifs sont données par la variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de différents taux d'humidité relative et peut être approchée par [14] :

$$\log\left(\frac{R(HR)}{R_0}\right) = \frac{\log a - \log r_H^n}{1 + \frac{b}{r_H^n}} \dots\dots\dots (II-7)$$

Avec $R(HR)$ est la résistance à HR, a et b sont des constantes selon la composition et la porosité de la structure céramique.

De plus, selon Marina Cole et al. [15], la variation de la résistance en fonction d'humidité relative est donnée par l'équation suivante :

$$R = R_0 \left[k_H C(x,t) \exp\left(\frac{K_{sH}}{T}\right) \right] \dots\dots\dots (II-8)$$

Où : R_0 est la résistance du capteur mesurée en présence d'un gaz de référence, généralement air propre ;

$C(x,t)$: est la concentration de molécule d'eau ;

K_H : est un coefficient de la sensibilité ;

K_S : est un coefficient de la température ;

b- Capteurs d'humidité capacitifs

En raison de la forte permittivité de l'eau, l'humidité présente dans l'air ambiant est un interférent important pour les capteurs capacitifs. Pour cela, la majorité des capteurs d'humidité commerciaux miniaturisés sont des capteurs capacitifs. De plus, la plus part des capteurs d'humidité capacitifs ont été à base d'une couche sensible de polymère, a cause de la faible constante diélectrique relative à celle de l'eau (fig. II-7).

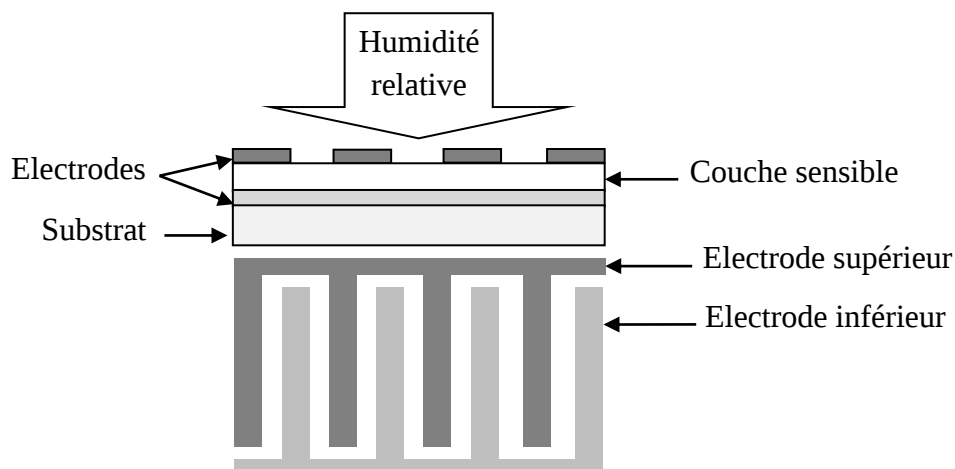


Figure I-7 : Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrodes superposées.

Les principaux avantages des capteurs de gaz capacitifs sont :

- ✓ leur faible coût de conception ;
- ✓ la simplicité de mise en œuvre de leurs interfaces électroniques ;
- ✓ leur miniaturisation.

Leur principal défaut est le manque de sélectivité, qui induit un manque de précision sur les mesures, en plus l'instabilité pour les hautes températures [1].

Mécanismes de détection de l'humidité

Pour illustrer le principe de la détection capacitive, nous allons présenter un exemple de capteur d'humidité capacitif à couche sensible. La sensibilité, le temps de la réponse et la linéarité du capteur capacitif sont en fonction des géométries des électrodes parallèles (grille, serpent, concentrique, damier et ronde). La valeur d'une capacité dépend de ses dimensions et de la permittivité de sa couche diélectrique. Lorsque l'analyte est adsorbée dans le film diélectrique, les propriétés physiques du film sont modifiées, et trois propriétés en particulier influencent la capacité du capteur [1] :

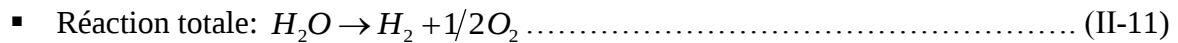
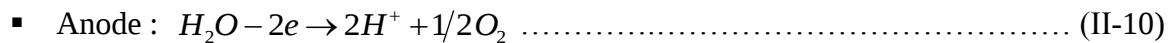
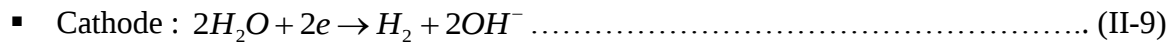
- ❖ la constante diélectrique de la matrice analyte-film sensible, qui est différente de celle du film sensible seul ;
- ❖ le volume du film ;
- ❖ la répartition des lignes de champ dans et autour du capteur.

La constante diélectrique de la matrice analyte-polymère dépend des constantes diélectriques et des fractions volumiques du polymère et de l'analyte. Celle-ci peut donc augmenter ou diminuer lors de la sorption, selon que la constante diélectrique de l'analyte est supérieure ou inférieure à celle de la couche sensible.

Le principe d'un capteur d'humidité capacitif est le suivant : on met entre deux électrodes un matériau sensible à l'humidité. Le capteur se comporte alors comme une résistance en parallèle avec une capacité. On choisit un matériau isolant, de sorte que la résistance soit très importante. La permittivité du diélectrique étant très faible (typiquement de l'ordre de 3) par rapport à celle de l'eau (80), la capacité de la structure varie avec la quantité d'eau absorbée (la capacité augmente avec l'adsorption de l'humidité et diminue avec la désorption).

Les capteurs capacitifs sont basés sur le changement diélectrique des films minces en fonction de la vapeur de l'eau. Les propriétés de ces capteurs sont déterminées par les propriétés des films minces et la géométrie de l'électrode. La variation de capacité induite par l'adsorption dépend uniquement de la variation de la constante diélectrique de la matrice analyte-polymère, variation qui peut être positive ou négative [1].

D'après la littérature [16], le principe de fonctionnement de ce genre de capteur est basé sur la variation de l'impédance électrique/ou capacité due à l'adsorption des molécules d'eau par la couche sensible. Le calcul de la capacité d'une structure interdigitée est généralement basé sur l'extrapolation de la capacité pour une paire unique d'électrodes. Cette variation électrique est proportionnelle à la vitesse de diffusion et la dissociation des molécules d'eaux dans le film suivant les équations suivante [16] :



Selon les travaux de Youngdeuk Kim et al [17], la variation de la capacité pour un diélectrique polyimide était directement proportionnelle à l'humidité relative peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C = \varepsilon(HR) \times \varepsilon_0 \times \left(\frac{A}{d} \right) \dots\dots\dots (II-12)$$

Où A : la région de la plaque ;

d : l'épaisseur du film ;

$\varepsilon(HR)$: la permittivité diélectrique du film qui est en fonction d'humidité relative (HR) ;

ε_0 : la constante diélectrique à 0% HR.

I.6- Dépôt de couches minces par la technique PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

La polymérisation plasma permet de déposer un film mince sans altérer le volume du substrat. Nombreuses techniques existent permettent d'élaborer des couches minces sur une grande variété de substrats. Certaines comme la technique CVD (Chemical Vapor Deposition), nécessitent des hautes températures de ce dernier. Pour ne pas confronter à ce problème, on a recours à un autre principe de dépôt, qui est la technique PECVD (Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma). Le principe de cette technique repose sur l'augmentation de la réactivité des gaz utilisés dans le procédé avant qu'ils n'atteignent le substrat. Cela peut être accompli en fournissant de l'énergie aux réactifs par excitation en phase gazeuse, c'est-à-dire en créant une décharge.

D'autre part, les couches minces élaborées regroupent plusieurs avantages [20] :

- ✓ Elaboration facile pour des épaisseurs allant de quelques angströms (Å) à quelques micromètres (µm).
- ✓ Grande cohérence et bonne adhérence sur une grande variété de substrats comme le verre, les polymères, les semi-conducteurs et les surfaces métalliques.
- ✓ Exempt de trous et fortement réticulés.
- ✓ Grande résistance aux agents chimiques et une bonne stabilité thermique.

I.6.1- Principaux types de décharges avec plasmas froids

Un plasma est un milieu, macroscopiquement neutre, composé d'électrons, d'ions, d'atomes (ou molécules), de radicaux et de photons, qui sont tous libres de se mouvoir. Un cas particulier de plasma est celui des plasmas froids. Ils sont caractérisés par un faible degré d'ionisation ($\alpha_i < 10^{-4}$), un équilibre thermodynamique partiel (pas d'équilibre thermique entre les particules d'espèces différentes) et une agitation thermique faible. De plus, les plasmas froids sont, en général, créés et entretenus par l'énergie électrique appliquée au gaz, soit en courant continu (CC), en radiofréquence (RF), en basse fréquence ou en micro-ondes (MW) [21].

Une classification a été faite en plusieurs catégories selon la fréquence excitatrice f . On a d'une part, la décharge continue et d'autre part les décharges alternatives. Le fonctionnement des décharges en mode alternatif dépend de la valeur de la fréquence f de l'excitation électrique par rapport à les deux fréquences plasmas qui sont : la fréquence plasma électronique f_{pe} et la fréquence plasma ionique f_{pi} .

➤ ***La décharge continue (décharge DC)***

Comme son nom l'indique, ce type de décharge est créé à l'aide d'un générateur de tension continu. Les espèces chargées suivent le champ électrique inter électrode selon leurs polarités. C'est un système adéquat pour traiter un substrat conducteur, mais délicat lorsque celui-ci est isolant.

➤ ***La décharge basse fréquence (BF)***

La décharge basse fréquence (BF), aussi appelée audiofréquence, correspond au cas où : $f < f_{pi} < f_{pe}$ ce qui délimite un domaine de fréquence variant de quelques centaines de Hz à quelques centaines de kHz. Dans ce cas, les ions suivent le signal et pourront en général traverser les gaines résistives.

➤ ***La décharge radiofréquence (RF)***

La décharge RF (haute fréquence HF), correspond au cas où $f_{pi} < f < f_{pe}$, ce qui définit un domaine de fréquences supérieures à 1 MHz. La fréquence la plus utilisée, notamment dans l'industrie, est 13,56 MHz. A de telles fréquences, les ions ne peuvent pas suivre le champ électrique appliqué contrairement aux électrons qui oscillent à la fréquence d'excitation.

➤ **La décharge micro-onde (MW)**

Ce type de décharge correspond à une fréquence d'excitation allant de quelques centaines de MHz à quelques GHz. Son comportement est équivalent à celui des décharges continues. Les ions sont soumis au champ moyen et ne répondent pratiquement pas aux variations instantanées du champ. Les décharges micro-ondes permettent, en général, d'obtenir des plasmas de densité plus élevée que dans les décharges BF ou RF ($n_e \cong 10^{11} \text{cm}^{-3}$). Il existe différents systèmes de production de plasmas micro-ondes. Parmi ceux-ci, le système à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER). Le plasma se produit en présence d'un champ magnétique statique B superposé au champ électrique de l'onde incidente.

I.6.2- Les paramètres fondamentaux caractérisant un plasma

On peut classer les différents paramètres qui caractérisent une décharge (fig. I-8) selon :

a) variables définies par la conception du réacteur

- ❖ La géométrie du réacteur,
- ❖ la dimension L inter électrode,
- ❖ la nature et les caractéristiques des matériaux,
- ❖ le type d'électrodes et le porte-substrat,
- ❖ la distribution des gaz et le pompage.

b) variables contrôlables et modifiables lors d'une expérience

- ❖ la pression p dans l'enceinte,
- ❖ le type du gaz précurseur,
- ❖ le débit des gaz précurseurs,
- ❖ la puissance de décharge P ,
- ❖ la température du substrat T_s ,
- ❖ la polarisation du substrat V_b ,
- ❖ la fréquence d'excitation f .

C) variables internes

La décharge dans l'enceinte présente certaines caractéristiques, telles que :

- ❖ la densité des diverses espèces n_j ($j = i, e, n$),

- ❖ la température des espèces T_j ($j = i, e, n$),
- ❖ la fonction de distribution en énergie des espèces.

Où les indices i , e et n représentent, respectivement les ions, les électrons et les particules neutres [21].

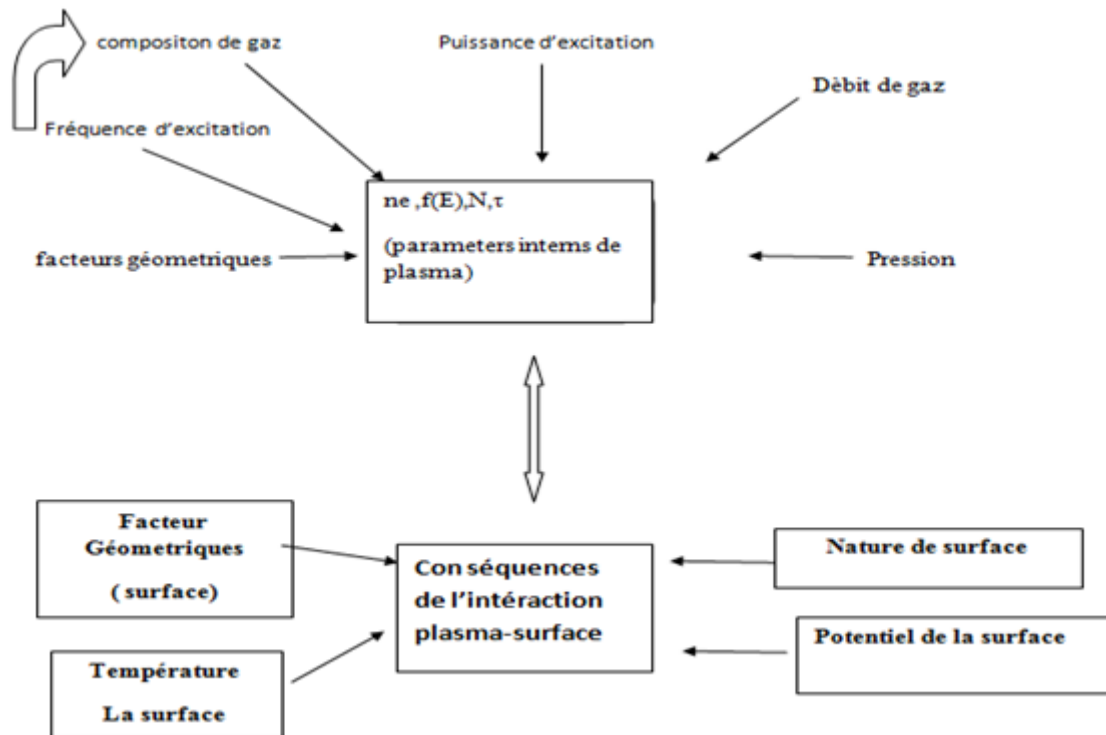


Figure I-8 : Variables importantes caractérisant une décharge (d'après Kay, 1980) [21]

I.7- Dépôt d'une couche mince à partir de vapeur d'hexamethyldisiloxane pure

I.7.1- Définition de la molécule HMDSO

Le produit de synthèse utilisé pour le dépôt des couches minces employé dans notre étude est un monomère de la famille des organosiliciés, il s'agit de l'hexamethyldisiloxane (HMDSO). Sa formule chimique semi-développée est représentée sur la figure suivante :

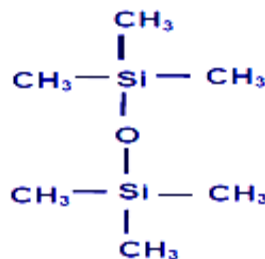


Figure I-9 : Formule chimique semi-développée dans la molécule de HMDSO.

Le HMDSO est un monomère liquide à pression atmosphérique, il est caractérisé par sa stabilité, son faible coût et sa facilité d'emploi. Les films élaborés à partir de ce monomère possèdent des propriétés intéressantes, une bonne transparence, une bonne adhérence sur divers substrats ainsi qu'une bonne propriété thermique [27].

Comme la plupart des organosiliciés, le HMDSO n'est ni toxique ni explosif, il se présente sous la forme gazeuse aux pressions de travail (0.1 à 1 mbar), ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur [28, 29]. Sa masse molaire est de 162.38 g/mol, sa densité égale à 0.764 g.cm⁻³ (à la température ambiante), sa pureté est supérieure à 99% et sa température à 1 atmosphère est de 99°C.

Le tableau suivant montre les énergies de liaisons de la molécule HMDSO [27] :

<i>Liaisons</i>	<i>Energie des liaisons (eV)</i>
H-C	3.5
Si-O	8.3
Si-CH₃	4.7

Tableau I-1 : Energies des liaisons constituant la molécule HMDSO.

I.8- Principe de l'adsorption moléculaire

I.8.1- Définition de l'adsorption moléculaire

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'un atome libre d'un gaz (adsorbât) avec une surface d'un solide (adsorbant) [23, 31] suite à une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases [32].

I.8.2- Différents phénomènes d'adsorption

Selon l'énergie d'adsorption, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés soit chimiquement ou physiquement.

a. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (entre atomes ou groupement d'atome du solide et les molécules de gaz). L'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 KJ) [31]. Le phénomène d'adsorption contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son

équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Néanmoins, il peut se prolonger sur des temps très longs [23] selon la dimension des pores.

L'adsorption physique est caractérisée par l'énergie potentielle $U(r)$ entre deux particules, identiques ou non, reliées aux forces intermoléculaires $F(r)$ par :

$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr \dots\dots\dots (I-13)$$

Ces forces mises en jeu se résument-en :

- forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en $1/r^6$.
- forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en $1/r^6$.
- forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécules possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en $1/r^6$.
- forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent un ensemble de molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre deux dipôles soit attractive [32].

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre les molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe).

Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones [32].

Ce potentiel, appelé aussi potentiel « 6-12 », qui combine les contributions attractives et répulsives d'un système adsorbât/adsorbant donné par [31] :

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \dots\dots\dots (I-14)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ($1/r^6$), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ($1/r^{12}$) devenant important aux faibles distances [32].

Les grandeurs ε , σ et r_0 étant des valeurs particulières, avec [32] :

ε : Minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs ε_0)

σ : Distance de contact des molécules définie par : $\sigma = \frac{r_0}{1.12}$

r_0 : Distance intermoléculaire correspondant à ε (ou ε_0).

b. Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption [32]. Dans le cas de l'adsorption chimique, les énergie d'interaction sont élevées peuvent être de plusieurs dizaines de kilocalories par mole (de 40 KJ à 400 KJ) par rapport à quelque kilocalories par mole pour la physisorption [23, 31]. Ces énergies s'accompagnent par la formation des liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des fortes liaisons avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât [31].

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons,
- liaison covalente.

I.8.3- Isothermes d'adsorption

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en

fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide [31]. L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur et de la nature du gaz et du solide [31].

$$N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \dots\dots\dots (I-15)$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \dots\dots\dots (I-16)$$

Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon les allures suivantes :

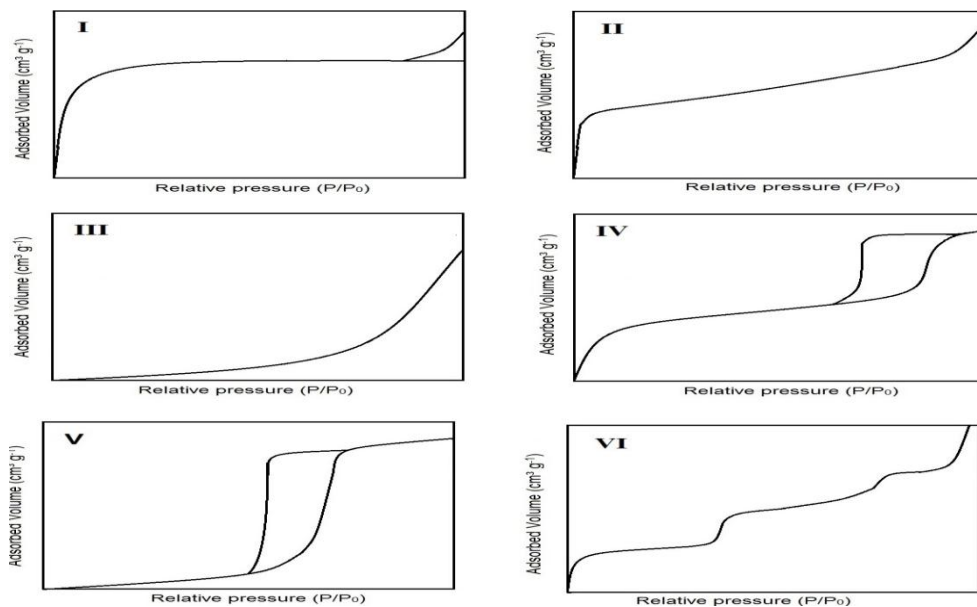


Figure I-9 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [31]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et les adsorbants [31].

- ◆ Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en mono couche correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes [31].

- ◆ Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- ◆ Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant et des interactions adsorbât-adsorbant relativement faibles. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène) [31].
- ◆ Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [31].
- ◆ Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [31].
- ◆ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène [31].

I.9- Polarisation, permittivité et relaxation diélectrique

La permittivité totale ϵ_t d'un diélectrique se manifeste par l'augmentation de la capacité d'un condensateur que l'on constate lorsque l'espace inter-électrode, initialement vide, est rempli d'un isolant condensé. Cette augmentation est liée à l'aptitude du matériau à se polariser dans un champ, à cause des déplacements en sens opposés des charges positives et négatives.

$$\epsilon_t = \frac{C}{C_o} \epsilon_o \dots\dots\dots (I-17)$$

Où : C est la capacité du condensateur rempli d'un matériau diélectrique, C_o est la capacité géométrique (capacité du condensateur vide) et ϵ_o est la permittivité du vide. Du point de vue macroscopique, la polarisation $\vec{P}$ d'un matériau isotrope et reliée au champ électrique extérieur appliqué $\vec{E}$ et au déplacement électrique $\vec{D}$. Dans le cas de faibles champs appliqués, les équations de $\vec{E}$ et $\vec{D}$ sont :

$$\vec{P} = \epsilon_o \chi \vec{E} \dots\dots\dots (I-18)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \vec{P} + \epsilon_0 \vec{E} \dots\dots\dots (I-19)$$

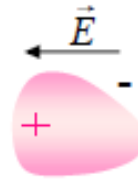
Où ϵ_r est la permittivité relative (constante diélectrique) du matériau et χ la susceptibilité diélectrique du matériau ($\epsilon_r = 1 + \chi$).

Ces équations montrent que le déplacement naît de la contribution du vide ou de la contribution géométrique ($\epsilon_0 \vec{E}$) et de la contribution de la polarisation du matériau $\vec{P}$. Cette polarisation peut provenir de quatre types de mécanismes de polarisation : électronique, ionique (atomique), dipolaire et inter-faciale (charge d'espace) [32].

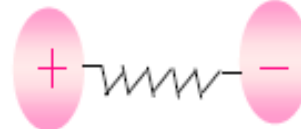
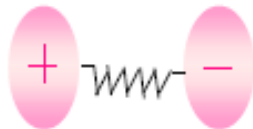
- ✓ **La polarisation électronique** : elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. Cet effet relativement peu intense et a un temps d'établissement très court (environ 10^{-15} s).
- ✓ **La polarisation ionique ou atomique** : elle est due à la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule. L'inertie des masses mises en jeu augmente le temps de manifestation d'un facteur de 10^3 à 10^4 par rapport à la polarisation électronique.
- ✓ **La polarisation dipolaire ou d'orientation dipolaire** : si les molécules soumises au champ électrique possèdent un moment dipolaire permanent, elles ont tendance à s'orienter suivant le sens de ce champ. Le temps d'établissement est beaucoup plus important que lors du phénomène de polarisation précédemment cité et varie entre 10^{-9} et 10^5 s en raison de la grande diversité des dipôles impliqués et de leurs environnements moléculaires.
- ✓ **La polarisation inter-faciale ou par charge d'espace** : elle est due à la présence dans le matériau de porteurs de charges (électronique ou ionique) en excès. Ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ. Cette polarisation provient de l'accumulation de ces charges aux interfaces entre deux phases qui ont des permittivités et des conductivités différentes. Ce mécanisme induit un moment dipolaire macroscopique dont le temps d'établissement est long ($>10^3$ s).

Sans champ électrique

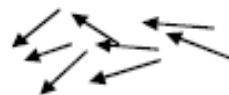
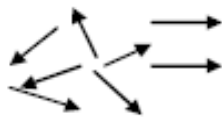
Avec champ électrique



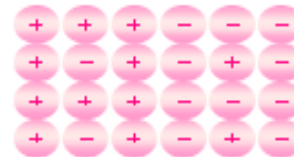
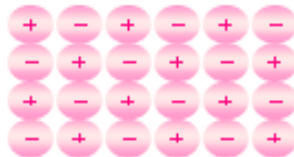
(a) Polarisation électronique.



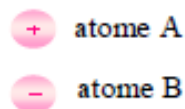
(b) polarisation ionique.



(c) polarisation d'orientation.



(d) polarisation de charge d'espace.

**Figure I-10 :** Représentation schématique des différents types de polarisation

Lorsqu'on soumet le matériau à un champ électrique dynamique, les différents types de polarisation apparaissent successivement. Pour les temps courts les entités les plus légères arrivent à suivre le champ. En fonction du temps, les entités les plus lourdes auront le temps de réagir à la présence du champ électrique.

I.10- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les capteurs, en particulier les capteurs d'humidité. Leur utilisation dans la surveillance de l'environnement ainsi que leurs différents types ont été également décrit. Des notions générales sur les méthodes de dépôt par plasma froid ainsi qu'une description du précurseur utilisé (HMDSO) et les propriétés physico-chimiques des films élaborés ont été présentées. En fin de ce chapitre, le phénomène d'adsorption de molécule de gaz par une surface solide a été brièvement introduit.

II.1- Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches sensibles à la présence de vapeur d'eau et la caractérisation de la réponse du capteur élaboré à partir de ces sensibles couches. En premier lieu, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour déposer des films par la polymérisation d'un plasma stable à partir de la vapeur HMDSO pure. En suite nous présentons le dispositif expérimental mis au point dans le cadre de cette étude, utilisé pour évaluer la réponse du capteur élaboré pour différentes variations du taux d'humidité relative (HR).

Les dispositifs expérimentaux utilisés sont constitués de :

- Un réacteur plasma basse fréquence afin d'élaborer des couches minces ;
- Une enceinte adaptée pour la mesure de la réponse du capteur sous une atmosphère contrôlée (pression, température et humidité relative) ;
- Les mesures de la réponse en courant et en impédance à des variations de HR% ont été réalisées à l'aide un multimètre de type Keithley 6512 et d'un pont RLC de type HP 4280A, respectivement ;
- La caractérisation physico-chimique a été faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Nicolet Avatar 360 fonctionnant dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} .

II.2- Elaboration du capteur d'humidité

Le capteur d'humidité proposé dans le cadre de cette étude comprend de couches sensibles déposées par la technique PECVD à partir d'un matériau organique sur des structures interdigitées (IDS). Les structures IDS ont été élaborées sur des substrats en verre.

II.2.1- Fabrication de la structure interdigitée

Les dispositifs interdigités sont fabriqués par la technique de photolithographie semblable à celle utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Les dispositifs IDS sont typiquement produits par une technique appelée ' lift-off ' (fig. II-1). En première étape, le recouvrement du substrat par une résine. En suite, l'exposition à une lumière (UV) à travers un masque. Les régions irradiées sont enlevées à l'aide d'une solution chimique. Après on procède à une métallisation complète du substrat. La résine restante est dissoute dans une solution chimique laissant le métal sur la surface du substrat.

Les structures interdigitées sont été fabriquées au laboratoire plasma et conversion de l'énergie, université Paul Sabatier de Toulouse.

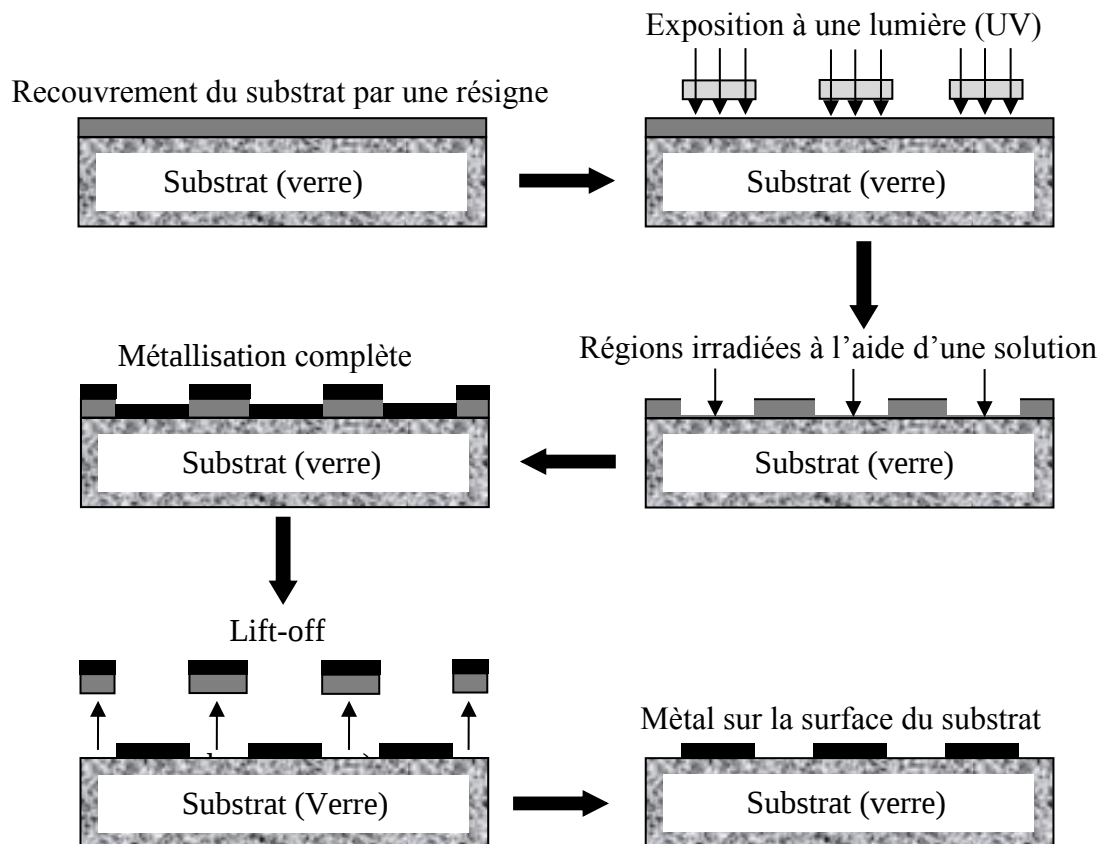


Figure II-1 : *Procédé de gravure et développement d'interdigitée.*

II.2.2- Description du réacteur de dépôt par plasma

La fig. II-2 montre l'ensemble du dispositif expérimental permettant d'élaborer un plasma stable et de contrôler les paramètres externes de la décharge qui sont la pression, la puissance et le temps de décharge. Le dispositif est constitué d'une enceinte en verre de forme cylindrique de 260 mm de hauteur et de 310 mm de diamètre. Le cylindre est déposé sur un plateau métallique en aluminium de 340 mm de diamètre et couvert par un autre plateau métallique de 320 mm de diamètre. Les deux plateaux sont percés de divers trous afin d'établir des connexions électriques et d'introduire des gaz dans l'enceinte de façon contrôlée. La pression dans l'enceinte, a été contrôlée et fixé à une valeur de 0.4 mbar par une Jauge Pirani et une pompe primaire à palettes séries 2010 CP, respectivement.

La décharge électrique est réalisée entre deux électrodes circulaires parallèles à l'aide d'un générateur plasma BF (de fréquence 19 kHz). La distance inter électrode a été maintenue fixe

et égale à 25 mm durant toute l'étude. Les échantillons ont été placés sur la cathode connectée au générateur basse fréquence. Cette cathode a été isolée du plateau inférieur à l'aide de téflon de diamètre inférieur. Une électrode supérieure en cuivre (anode), de 78 mm de diamètre est fixée sur le plateau supérieur. Le signal délivré par le générateur plasma BF est un signal sinusoïdal de fréquence d'oscillation 19 kHz et d'une amplitude maximale de 18 Volts.

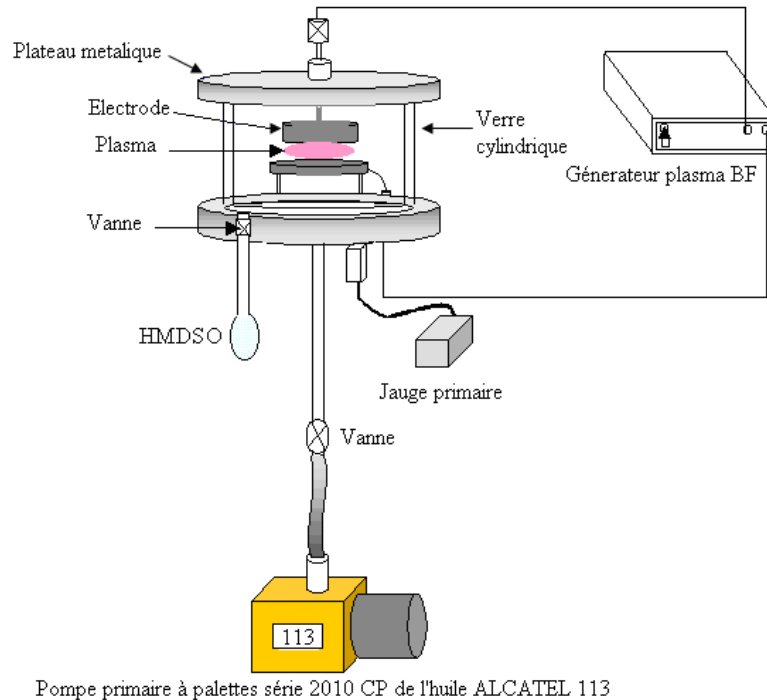


Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma.

a. Calibrage des paramètres de décharge

La structure des films élaborés par plasma est compliquée et dépend de nombreux facteurs. Parmi ceux-ci, on compte la géométrie du réacteur, la puissance transmise au plasma, la fréquence de l'excitation électrique, la température du substrat, la pression dans l'enceinte ainsi que la nature et le débit du monomère. Dans notre étude, on s'intéresse à l'effet de la puissance de puissance de décharge afin d'évaluer leur directe influence sur la sensibilité des couches élaborées. Au début de notre étude, nous sommes donc obligés de connaître les valeurs de chaque paramètre de dépôt (temps de décharge (5min) et la pression de décharge (0.4 mbar)) qui permettant d'avoir un plasma stable sans étincelle.

b. Système de pompage

La qualité de nos films élaborés sur des différents substrats est importante. Alors il est indispensable d'avoir un bon vide avant toute opération portant sur la surface des échantillons

ou plus généralement sur des matériaux sensibles à la quantité d'impuretés. Le niveau du vide a, en effet, de nombreuses répercussions sur la qualité des films. Deux pompes à palettes série 2010 CP de l'huile ALCATEL 113 et ALCATEL 110 ont été utilisées pour l'élaboration de dépôt et la mesure de la réponse du capteur sous une atmosphère contrôlée, respectivement (fig. II-2 et II-3). Pour concevoir un système de pompage adapté, il faut tenir compte des gammes de pressions voulues et de l'importance du flux gazeux.

II.2.3- Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Avant chaque dépôt, le nettoyage du réacteur est nécessaire. On place les interdigite, des substrats en silicium et des plaquettes de verre nettoyées sur le porte échantillon (électrode inférieure). En suite, on réalise un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} mbar puis on injecte le gaz par le bas (HMDSO). Le gaz monomère est introduit à l'aide d'une vanne micrométrique manuelle fixée au plateau métallique inférieure, dont la pression varie entre $2 \cdot 10^{-1}$ et 1 mbar. On fixe la puissance de décharge à l'aide d'un potentiomètre afin d'avoir une décharge luminescente homogène sans étincelle entre les deux électrodes. L'opération de décharge commence par l'application d'un champ électrique alternatif aux bornes des électrodes. La tension d'entretien du plasma est de l'ordre de 300 V crête à crête.

La puissance de décharge est considérée comme le produit des valeurs efficaces de la tension aux bornes des électrodes et le courant traversant la décharge. Le courant est mesuré à l'aide d'un multimètre connecté aux bornes d'une résistance de faible valeur (100 Ω) et la tension est mesurée directement à l'aide d'un multimètre connecté aux bornes des électrodes.

Les couches sensibles ont été élaborées sur trois types de substrats.

- des substrats en silicium intrinsèque pour les mesures physico-chimiques (FTIR) ;
- des plaquettes en verre pour les mesures d'épaisseur ;
- interdigite pour l'évaluation de la réponse en courant et en impédance en fonction du taux d'humidité relative.

II.3- Procédure expérimentale pour l'analyse électrique

II.3-1 Description de l'enceinte de mesure

La fig. II-3 schématise le dispositif de caractérisation électrique mis au point dans le cadre de cette étude, servant à évaluer la réponse du capteur d'humidité fabriqué à base de film en HMDSO. Le dispositif est constitué de :

- ✓ Une enceinte en verre de forme cylindrique de diamètre 160 mm et de 158 mm de hauteur dans le quel on a effectué nos mesures sous une atmosphère contrôlée.
- ✓ Deux plateaux métalliques cylindriques en aluminium de même diamètre (200 mm). A travers un trou situé sur le plateau supérieur est adaptée une sonde de mesure de l'humidité relative (RH). La sonde est reliée à un appareil de mesure de RH et de température de type Testo 610. La vapeur d'eau est introduite via un autre trou situé sur le plateau inférieur après évaporation de l'eau distillée contenue dans une bouteille chauffée à une température de 50°C. La vapeur d'eau est introduite dans l'enceinte de mesure par l'intermédiaire d'une vanne micrométrique afin de bien contrôler le taux d'humidité relative. Toute la canalisation traversée par la vapeur d'eau a été également chauffée à 40°C afin d'éviter toute possibilité de condensation de la vapeur d'eau.
- ✓ Les mesures de la réponse du capteur en impédance et en courant à des variations de RH ont été réalisées à l'aide d'un pont RLC modèle HP4280A et un multimètre de type Keithley 6512, respectivement. Toutes les mesures ont été effectuées en mode d'absorption et de désorption afin d'évaluer la réversibilité (hystérésis) du capteur élaboré à base de film en HMDSO.
- ✓ Une pompe primaire « série CP 2010 à l'huile ALCATEL 110 » utilisée pour le contrôle de l'humidité relative en mode d'absorption et de désorption.

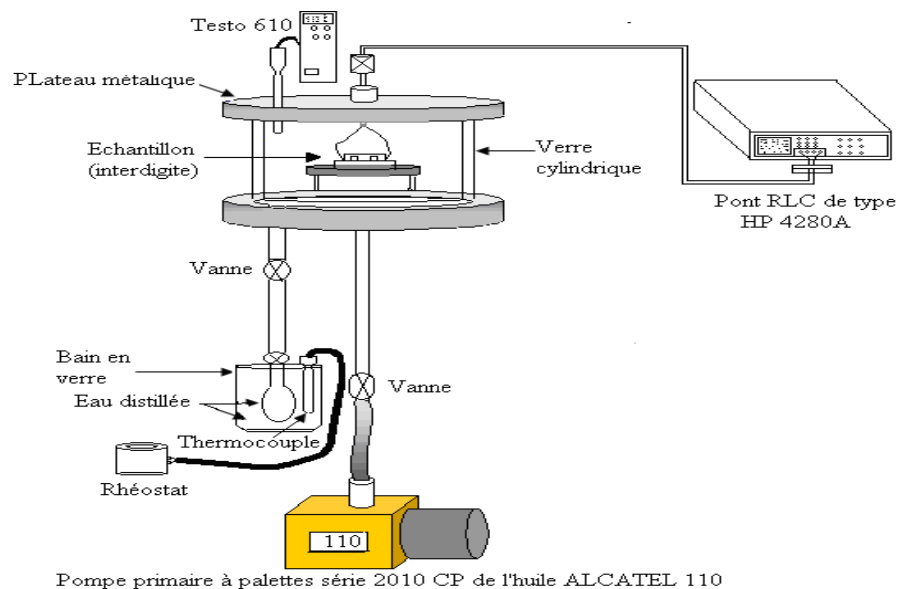


Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électriques.

II.3.2- Procédure expérimentale de l'analyse de la réponse électrique

Avant l'opération de mesure, on procède d'abord au nettoyage des deux plateaux et le

cylindre de verre avec de l'acétone et les joints avec du méthanol. Après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte de mesure, on réalise un vide jusqu'à atteindre une valeur de RH égale à 0%. Puis on enclenche le chauffage entre 32 et 40°C de l'enceinte et la canalisation à l'aide d'un ruban chauffant alimenté par un rhéostat en évitant toute condensation. Ainsi que la bouteille, contenant de l'eau distillée, est chauffée entre 40 et 54°C avec un autre rhéostat.

Avant l'opération de mesure, on introduit la vapeur d'eau dans l'enceinte jusqu'à atteindre un pourcentage de 95%, puis on réalise de nouveau le vide dans l'enceinte. Les mesures de l'impédance ont été réalisées avec une tension et une fréquence d'excitation fixées à 3 Volts et 1 kHz, respectivement. Les variations de l'impédance ont été mesurées en fonction du taux d'humidité relative allant de 10 à 95 %. Pour atteindre un taux d'humidité voulu, on augmente graduellement le pourcentage avec un pas de 5 % grâce à une vanne micrométrique.

Concernant les mesures du courant électrique, nous avons utilisé un circuit série comprenant un multimètre pour la mesure du courant et une alimentation extérieure pour la polarisation de l'échantillon. Les variations du courant ont été enregistrées avec des taux de RH allant de 10 à 95 % et une tension d'alimentation fixe à 5 Volts. Avant le relevé de chaque mesure, on laisse le système se stabilise pendant 1 minute afin d'atteindre le régime permanent.

II.4- Analyse physico-chimiques

Pour évaluer l'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité des couches déposées à la présence de vapeur d'eau, nous avons procédé à une analyse physico-chimique des films déposés afin d'établir des corrélations possibles entre la composition chimique de ces couches déposées et leurs réponse en impédance et en courant à des variations de RH. L'analyse physico-chimique a été réalisée à l'aide de la technique d'analyse FTIR (Fourier Transform Infrarouge).

a) Principe

Le principe d'un spectrophotomètre classique peut être décrit par le montage optique suivant : un corps solide incandescent émet un spectre continu de radiations infrarouges séparées par un système dispersif (prisme ou réseau) et détectées par un récepteur thermique. Le signal est, après amplification, enregistré en fonction de la fréquence du rayonnement incident. L'échantillon à analyser peut être placé avant ou après le système dispersif, selon le type de spectrophotomètre. Le schéma correspondant à ce montage est donné en fig. II-4.

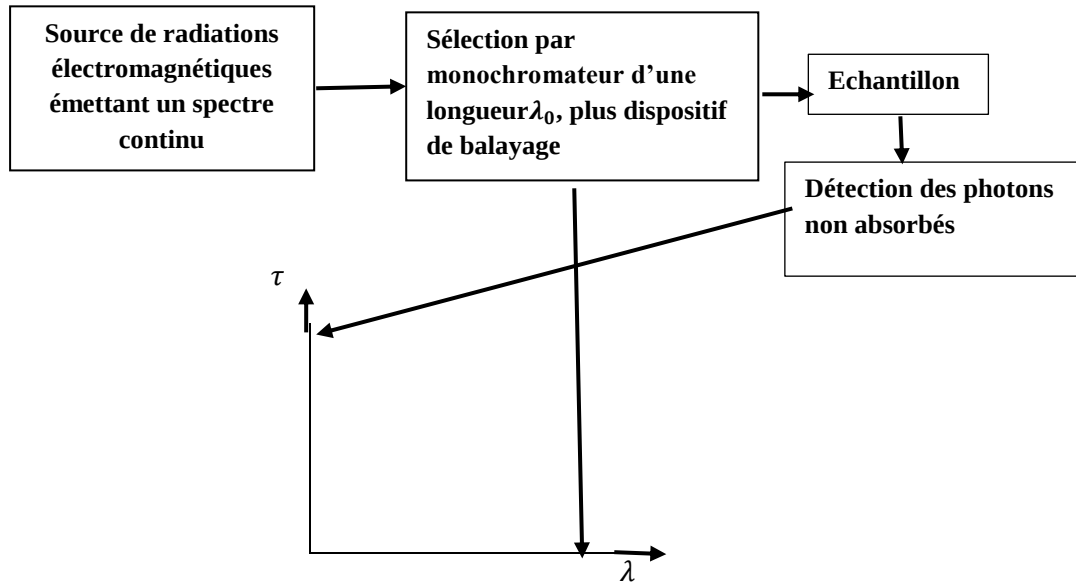


Figure II-4 : Schéma simplifié d'un spectromètre infrarouge [1]

Le rapport T de la puissance radiante P mesurée en présence de l'échantillon à la puissance radiante P_0 mesurée sans substance à analyser, est le facteur de transmission (transmittance) de l'échantillon.

Les analyses physico-chimiques des films élaborés par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO pures, ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR du type Nicolet Avatar 360 travaillant dans une gamme de nombre d'ondes s'étendant de 4000 à 400 cm^{-1} , caractérisé par un simple faisceau à transformée de Fourier et une résolution de 4 cm^{-1} .



Figure II-5 : spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360.

Le spectromètre infrarouge composé de [1] :

- une source infrarouge ;
- un emplacement échantillon ;
- un monochromateur avec réseaux et filtres passe-bande ;
- un détecteur ;
- une unité électronique ;
- un enregistreur.

L'enregistrement du spectre a été effectué dans la région spectrale située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont placés entre la source et le monochromateur de façon que l'émission propre de l'échantillon soit éliminée. Avec un tel instrument, l'obtention du spectre de transmission d'un échantillon nécessite trois étapes :

- ✓ l'enregistrement du spectre de référence du silicium intrinsèque connue sous le nom de « background » ;
- ✓ l'enregistrement du spectre du silicium intrinsèque avec dépôt ;
- ✓ le calcul, point par point, du rapport de ces deux courbes précédentes.

b) Les différents modes de vibrations

Les atomes formant les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, subies une torsion axiale ou encore vibrées latéralement. Tous ces déplacements satisfont l'approximation qui consiste à considérer la molécule comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Ces oscillateurs peuvent être mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre. La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet d'étudier et de caractériser ce type de vibrations.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde excitatrice appartient au domaine infrarouge (λ entre 2.5 et 15 μm) [2].

i. Mode de l'élongation

Le mode de vibration de valence correspond à un déplacement des atomes suivant l'axe de la liaison. Les élongations sont de type symétriques et antisymétriques



Figure II-6-a : Mode d'élongation.

ii. Mode de déformation

Il existe quatre types de modes de déformation :

- deux déformation dans le plan : - Cisaillement
- Rotation
- deux déformation hors du plan : - Torsion
- Balancement

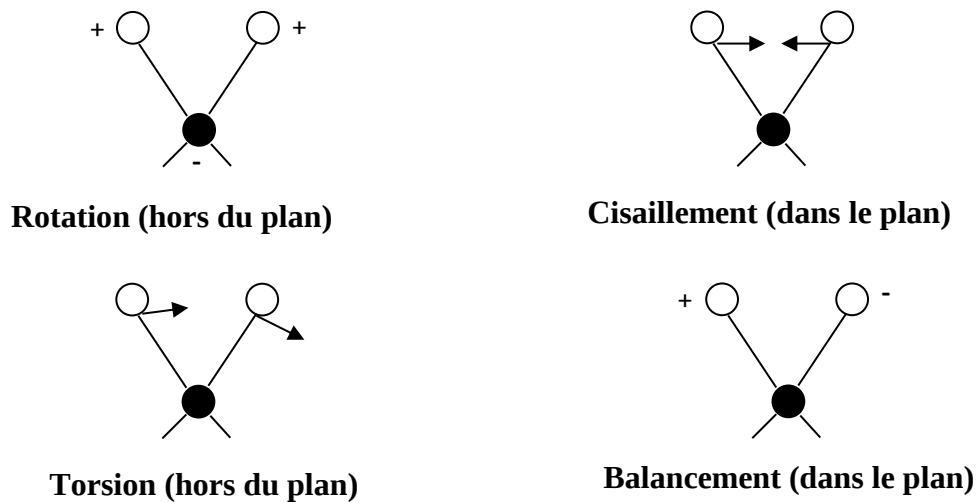


Figure II-6-b : Mode de déformation.

II.5- Ellipsométrie spectroscopique (SE)

L'épaisseur de la couche déposée ont été estimés par la méthode spectroscopique de l'ellipsométrie.

II.5.1 Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Les deux paramètres obtenus lors d'une mesure par ellipsométrie sont les deux angles ellipso métriques ψ et Δ . Selon le mode d'acquisition de ψ et Δ , cinétique ou spectroscopique, des informations différentes mais complémentaires sont obtenues.

1. Mode cinétique: il est utilisé lorsque l'échantillon est en cours d'élaboration. L'enregistrement consiste en la dépendance temporelle des angles ellipso métriques ψ et Δ pour une longueur d'onde fixe. La mesure cinétique permet d'estimer la vitesse de dépôt.

2. Mode spectroscopique: il est employé lorsque l'échantillon est en équilibre, c'est à dire avant ou après une étape de dépôt. Il repose sur la mesure de la dépendance spectrale des angles ellipso métrique ψ et Δ . L'ellipsométrie spectroscopique permet d'évaluer l'épaisseur, l'indice optique, le coefficient d'extinction et la composition de la couche.

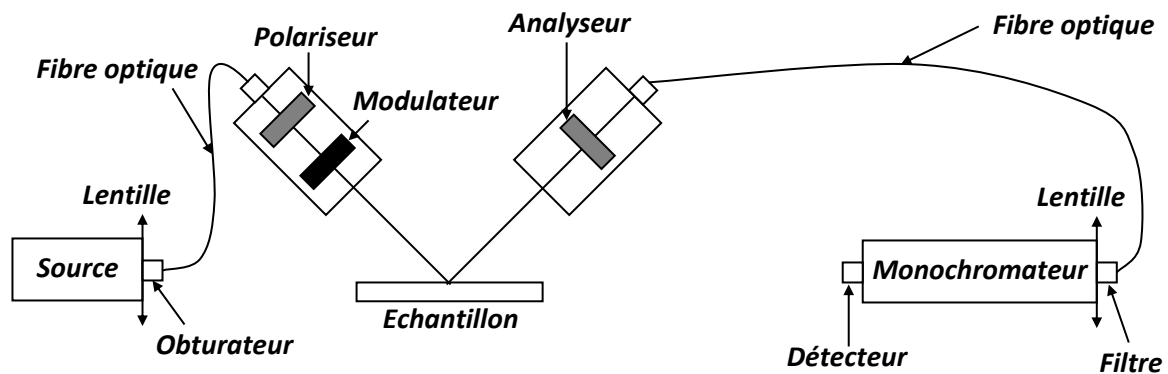


Figure II.7. Schéma d'un ellipsomètre

Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, un outil optique très sensible, rapide, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres) qui permet d'accéder aux propriétés physiques d'un échantillon à partir des grandeurs de mesure optique [3].

II.6- Conclusion

La procédure de dépôt de couches sensibles à la présence de vapeurs d'eau, utilisant la technique PECVD, a été décrite en détails. La procédure d'analyse électrique permettant d'évaluer la réponse du capteur élaboré à base de film en HMDSO à des variations de RH, a été également introduite. Enfin, la technique FTIR pour l'analyse physico-chimique, ainsi La technique ellipsométrique pour la mesure de l'épaisseur des couches élaborées a été introduite à la fin du chapitre.

III.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous essayerons de présenter les résultats expérimentaux obtenus à une température de 27°C et une humidité relative variant entre 10% d'humidité relative (HR) et 95% HR sur des capteurs élaborés à partir de HMDSO pur dans un réacteur plasma basse fréquence (19 KHz).

Nous sommes intéressés dans ce mémoire à étudier en détail l'influence de l'épaisseur de la couche sensible élaboré à base des films HMDSO sur les caractéristiques essentiels d'un capteur tels que : la sensibilité, la linéarité, la réversibilité et le temps de réponse.

III.2- Description de la structure étudiée

Nous avons choisi d'utiliser une capacité à électrodes interdigitée coplanaires. Cette capacité comprend deux électrodes en Aluminium recouvertes d'une couche sensible à l'humidité élaborée à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) pur. La structure permettant de détecter la présence des molécules de vapeur d'eau est schématisée sur la fig. III-1. Avant le dépôt des couches sensibles, les deux extrémités des doigts sont reliées à des fils en cuivre au moyen d'une colle conductrice pour polariser le capteur après le dépôt.

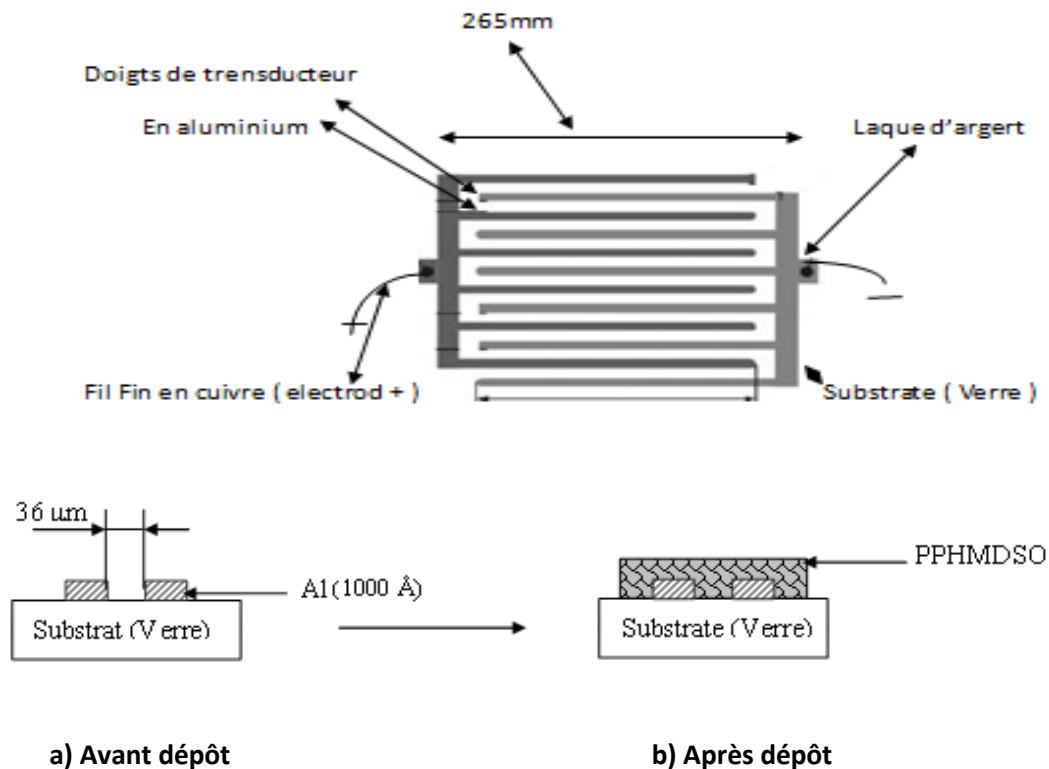


Figure III-1 : Structure du capteur de molécules

Les différents paramètres géométriques à prendre en compte lors du dimensionnement de la structure sont :

- La surface du capteur ;
- L'espacement des électrodes ;
- La longueur des électrodes ;
- Le nombre des électrodes ;
- L'épaisseur des électrodes ;
- L'épaisseur de la couche sensible.

<i>Description</i>	<i>Dimension</i>
Espacement des électrodes	36 μm
Longueur des électrodes	2.65 cm
Nombre des électrodes	80
Surface du capteur	5.46 cm^2
Epaisseur des électrodes	100 nm

Tableau III-1 : Paramètre géométriques de la structure d'interdigitée.

Les paramètres géométriques de notre structure interdigitée sont fixés comme indiqué dans le tableau III-1. En tenant compte de ces paramètres, une attention particulière a été portée à la composition et la nature de la couche sensible. Les couches sensibles à la présence de molécules d'eau ont été déposées sur les substrats interdigités par la technique PECVD dans un réacteur plasma basse fréquence (19 KHz) à partir d'un monomère (l'HMDSO). La pression totale a été maintenue constante égale à 0.4 mbar.

Après l'élaboration de la couche sensible par la polymérisation plasma à partir du monomère HMDSO, la structure obtenue correspond à un capteur d'humidité du type résistive. Dans le cas de ce type de capteur, généralement la détection électrique est basée sur les changements de l'impédance due à l'absorption des molécules de gaz. La sensibilité a été évaluée par la mesure de l'intensité du courant traversant la structure et l'impédance électrique correspondante.

III.3- Les paramètres du capteur

III.3.1- Etude de la sensibilité et de la linéarité de la réponse du capteur

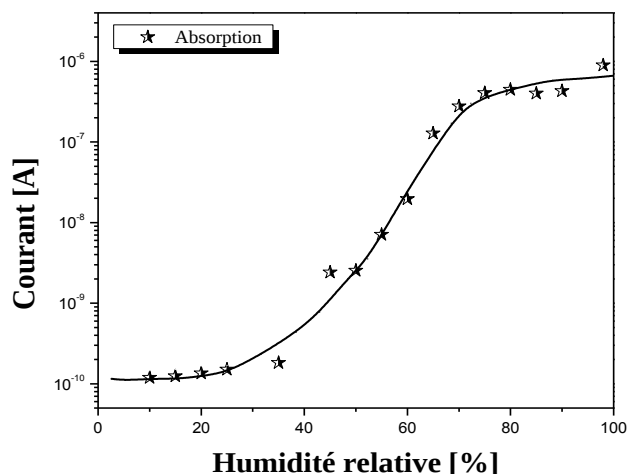


Figure III-2 : Réponse en courant à des variations de HR [6].

La fig. III-2 représente l'évolution de la réponse en courant du capteur d'humidité élaboré à base d'une couche mince de 215 nm d'épaisseur, déposée par plasma basse fréquence à partir de vapeur de HMDSO pur, une pression totale de 0.4 mbar et une puissance de décharge de 8 Watts en fonction du taux d'humidité relative (HR). La mesure a été effectuée à une température de 27°C, sous une tension de 3 V et une fréquence de 1 KHz et une humidité relative (HR) variant de 10 à 95 %. On remarque que pour les faibles taux de HR ($\leq 20\%$), la réponse en courant ne montre aucun changement visible. Ce comportement peut être expliqué par la faible proportion des protons qui peuvent être transférés vers des molécules d'eau adjacentes afin d'initier une conduction ionique. Cependant, pour des taux d'humidité élevés (de 20 jusqu'à 95% HR), une croissance abrupte du courant a été détectée et le courant du capteur augmente avec l'augmentation de l'humidité relative à cause du mécanisme d'absorption des molécules d'eau augmentant aussi le courant. L'intensité du courant change de 10^{-10} A à 10^{-6} A dans le domaine exploré de HR. On remarque aussi, une bonne sensibilité avec une linéarité acceptable entre 30% jusqu'à 70% de l'humidité relative. Ces résultats indiquent que le capteur d'humidité basé sur les films organosiliciés montre une bonne sensibilité à la présence des molécules d'eau en comparaison avec celle des capteurs basés sur le poly (p-diéthynylbenzene) et le poly (monosubstitué) acétylène [1].

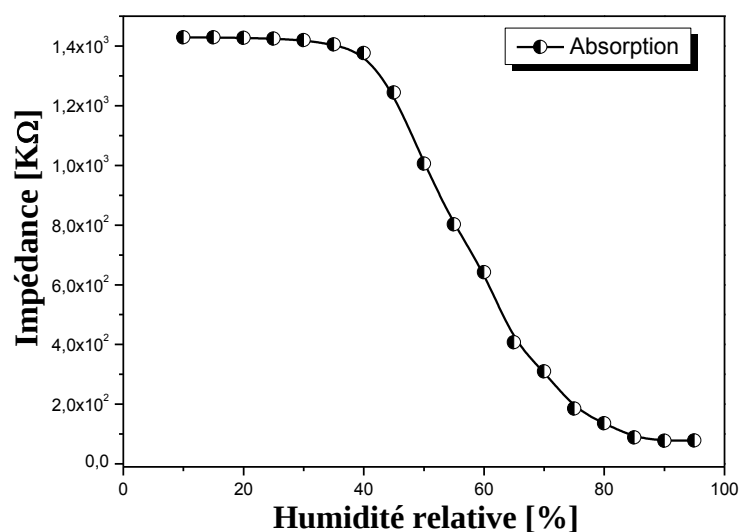


Figure III-3 : *Variation de la réponse en impédance du capteur élaboré à base d'HMDSO[6]*

Sur la fig. III-3 est reportée les variations de la réponse en impédance en fonction de l'humidité relative (HR). Entre 10 et 20% de HR, les mesures montrent que la couche déposée était peu sensible à la présence des molécules d'eau. Le capteur élaboré à base de pure vapeur HMDSO ne montre aucun changement visible de l'impédance électrique, dont la valeur de cette dernière été aux environs de $10^6 \Omega$. Le comportement d'insensibilité observé pour les faibles taux d'humidité HR, peut être dû à la présence des groupements polaires à caractère hydrophile qui empêchent la pénétration des molécules d'eau dans le volume du film à travers les pores présents à la surface, donc le coefficient de diffusion prend des petites valeurs pour les faibles concentrations des molécules d'eau [2]. Cependant lorsque le taux d'humidité augmente au delà de 40%, la valeur de l'impédance électrique décroît significativement jusqu'à atteindre une valeur minimale de $10^4 \Omega$. Ce comportement a été également observé sur des capteurs basés sur des films minces de silica aerogel [3]. L'interprétation de la réponse en impédance du capteur est basée sur le processus de diffusion des molécules d'eau à travers la présence possible des ports dans le film déposé. L'application d'un champ électrique provoque la dissociation de la molécule d'eau. Par conséquent, la diminution de l'impédance du capteur avec l'augmentation du taux d'humidité relative est due à la dissociation de la molécule d'eau en ions mobiles H^+ et OH^- . Ces ions pénètrent à l'intérieur du volume du film déposé par phénomène de diffusion avec une vitesse plus grande pour les H^+ à cause de leurs concentrations et leurs faibles poids qui introduit une mobilité plus grande que d'autres ions mobiles [2]. Donc la forte présence des ions H^+ peut contribuer à la décroissance de la

résistance du film au taux d'humidité relative élevé. Lorsque les chaînes des films deviennent suffisamment hydratées (mouillées), on obtient une saturation dans les valeurs de l'impédance [3]. Le transfert de proton entre molécules d'eau adjacentes dans la couche contenant de l'eau est connu sous le nom de mécanisme de Grothuss (voir la fig. III-4) [4].

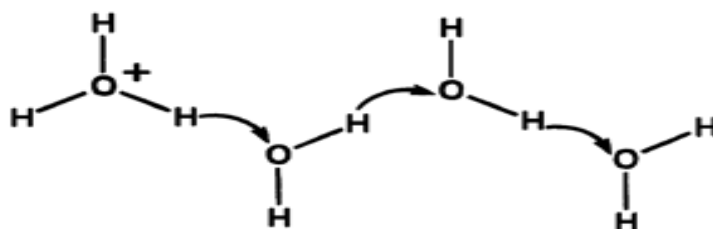


Figure III-4 : Mécanisme de conduction ionique de Grotthuss

Pour interpréter la réponse du capteur élaboré à base d'HMDSO, nous avons fait recourt à la caractérisation physico-chimique de la couche déposée en utilisant la spectroscopie FTIR. Sur la fig. III-5 nous avons représenté les spectres FTIR du film déposé à partir de pure vapeur d'HMDSO.

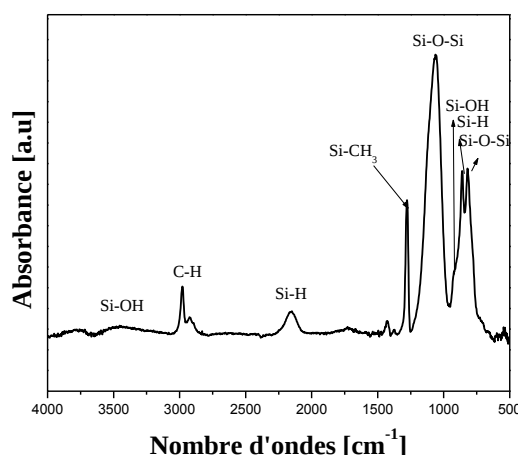


Figure III-5 : Spectre d'absorption infrarouge d'un film élaboré à partir d'un plasma créé dans de HMDSO pur, avec une puissance de 8 Watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm[6].

Nous remarquons sur le spectre d'absorption infrarouge du film élaboré à partir de HMDSO pur ; la présence du pic d'absorption le plus intense autour de 1026 cm^{-1} . Ce pic est un mode d'élongation asymétrique correspondant à la liaison Si-O-Si. Un autre pic, de plus faibles intensités associées à l'élongation symétrique de la même liaison Si-O-Si apparaît aux

environs de 796 cm^{-1} . Cependant cette fréquence peut correspondre au mode de rotation de CH_3 et/ou d'élongation de la liaison Si-C dans le groupement $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$. Par ailleurs des pics d'absorption, de différentes intensités, associés à différentes vibrations des liaisons $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ($x=2-3$) apparaissent vers 838 cm^{-1} , 1259 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} . De même, nous observons un pic de faible intensité situé vers 2149 cm^{-1} , ce dernier correspond à l'élongation de la liaison Si-H. Une large bande d'absorption apparaît entre 3200 et 3700 cm^{-1} , elle est attribuée à la vibration des OH présents dans les groupements Si-OH ou dans de l'eau absorbée.

Signalons que les liaisons Si-H et Si-OH identifiées dans le film élaboré, n'existent pas dans la composition chimique de base du monomère utilisé.

Les différents pics d'absorption qui peuvent apparaissent dans le spectre FTIR de films élaborés à partir de vapeurs de HMDSO pures, sont reportés dans le tableau III-2.

<i>HMDSO nombre d'ondes [cm^{-1}]</i>	<i>Mode de vibration</i>
794	Si-O-(CH ₃) _{1,2}
827	Si-(CH ₃) ₃
1027	Si-O-Si
1258	Si-CH ₃
1409	C-H
2141	Si-H
2959	C-H
3674	Si-OH

Tableau III-2 : Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur le spectre de films élaborés à partir de vapeurs d' HMDSO.

III.3.2- Etude de l'hystérésis

La fig. III-6 présente l'évolution de la réponse en courant du capteur d'humidité en une absorption et de désorption mode en fonction de HR. On remarque que le détecteur possède une faible hystérésis égale à 4%, cela montre que la réversibilité

(absorption/désorption) peut être rapidement atteinte avec ce type de capteur. Cette valeur d'hystérésis peut être considérée comme acceptable en comparant avec celle des capteurs d'humidité commerciaux, qui varie de 1.2 à 5% [5]. Ce phénomène d'hystérésis est dû à l'existence de deux processus d'absorption, qui sont la chimisorption et la physisorption. Pendant la phase d'absorption, la conduction ionique est due à la contribution des deux processus, où une très petite fraction de molécules d'eau est chimisorbée à la surface du film par mécanisme de dissociation et l'autre proportion de molécules d'eau est physisorbée à travers les pores présents à la surface du film par phénomène de diffusion [5]. Par contre, pendant la phase de désorption, la physisorption de molécules d'eau est seulement responsable de la conduction ionique [5].

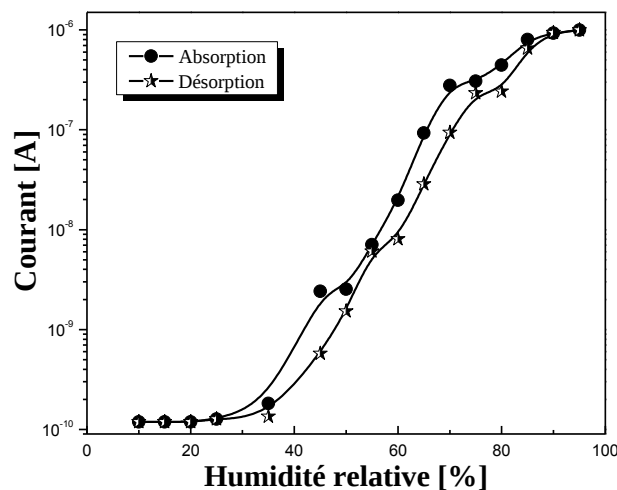


Figure III-6 : Réponse en courant en mode adsorption et désorption du capteur élaboré à base d'HMDSO.

III.3.3- Etude du temps de réponse

Les performances d'un capteur d'humidité sont souvent basées, au niveau de la recherche académique, sur les seuls critères de sensibilité, sélectivité et stabilité. Cependant, le temps de réponse à une augmentation de la concentration d'humidité relative et le temps de réponse à une diminution symétrique de la concentration de celle-ci, encore appelé temps de recouvrement ou temps de retour à la ligne de base, sont des paramètres qui peuvent s'avérer tous critiques dans l'évaluation globale des caractéristiques d'un capteur d'humidité, notamment pour les application commerciales. Le temps de réponse est nécessaire pour atteindre 90% de la valeur finale dans le changement de l'impédance lorsque le capteur est

transféré brusquement d'un environnement sec (environ 35%) à un environnement hautement humide (95% HR) et le temps de recouvrement est temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption sont montres dans la fig. III-7.

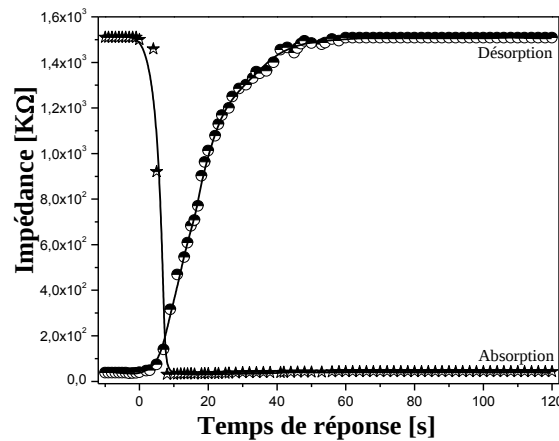


Figure III-7 : Temps de réponse et de recouvrement de capteur élaboré à base d'HMDSO[6].

On constate sur la fig. III-7 que le temps de réponse est plus court que le temps de recouvrement pour la couche sensible à base d'HMDSO. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre 8 et 34 s, respectivement. On remarque également la présence d'une asymétrie de la réponse dans le cycle d'humidification et de dessiccation. L'interprétation traditionnelle de cette asymétrie est basée sur une cinétique plus lente pour la désorption des molécules d'eau que pour leur adsorption [7]. De plus, selon Wei Fen Jiang et al [8] cette asymétrie dans les temps de réponse et de recouvrement est due principalement à la condensation capillaire et la chimisorption des molécules d'eau. D'après la littérature, il est connu qu'il faut une plus haute énergie pour la chimisorption comparée à la physisorption. Donc, les changements dans la concentration d'eau à l'intérieur du capteur se reflètent immédiatement dans la réponse électrique du capteur. De plus, l'absorption est un processus de diffusion, alors que la désorption a besoin d'énergie externe pour sortir ces molécules d'eau absorbés dans le film. Ces résultats peuvent suggérer que l'absorption ou la désorption de vapeurs d'eau sont contrôlées par le taux de diffusion qui à son tour est dépendant de la distribution et des dimensions des pores [9].

De ces résultats nous pouvons conclure que les couches sensibles à base de films organosiliciés déposés par la technique PECVD contiennent des pores, qui facilitent la pénétration des molécules d'eau à l'intérieur du volume.

III.3.4- Etude de l'effet de la température sur la réponse du capteur

La fig. III-8 montre la réponse en impédance du capteur d'humidité à base d'HMDSO relevée pour différentes températures entre 15°C et 35°C à une fréquence de 1 KHz, une amplitude du signal d'excitation de 3 V et une épaisseur de 215 nm.

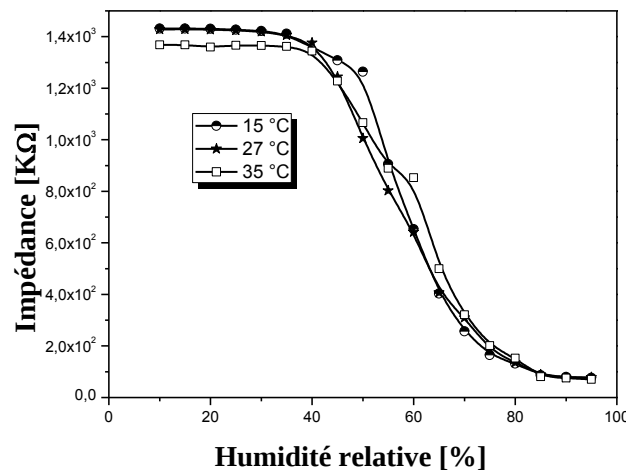


Figure III-8 : *Effet de la température sur la réponse du capteur d'humidité.*

On remarque que lorsque la température augmente le domaine d'insensibilité du capteur (cas des faibles taux de HR) diminue. Selon Yang Li et al [10], l'augmentation de la température conduit à un mouvement thermique des ions porteurs qui devient élevé. Cependant, lorsque la température augmente, on observe également que la sensibilité décroît. L'augmentation de la température diminue la condensation des molécules d'eau dans les pores des films élaborés quelque soit leur distribution et leurs rayons. Cette diminution de condensation capillaire provoque une diminution de la conduction ionique, donc, une augmentation de l'impédance du capteur.

III.3.5- Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur la sensibilité du capteur

Sur la fig. III-9 sont reportées les variations de la réponse en courant des films élaborés à partir de 100% HMDSO en fonction d'humidité relative pour différentes valeurs de l'épaisseur en gardant les autres paramètres constants (une puissance de décharge de 8 Watts et une pression totale de 0.4 mbar).

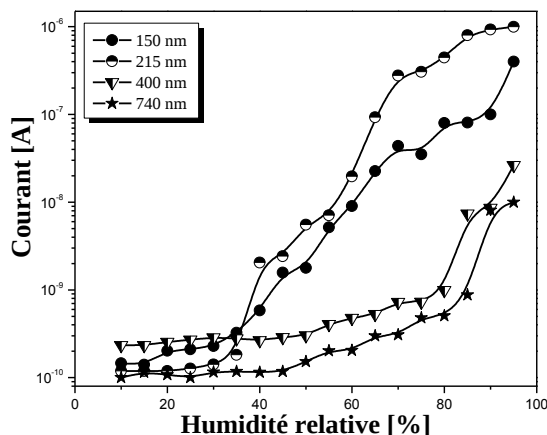


Figure III.9 : Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse en courant du capteur.

Les résultats montrent que les réponses en courant des capteurs élaborés avec différentes épaisseurs de la couche sensible suivent pratiquement la même allure. On remarque également, que le courant augmente avec l'augmentation du taux de l'humidité relative pour les différentes structures. Cette augmentation est due à l'amélioration de la conductivité du film avec l'élévation du taux d'humidité relative HR. Signalons que l'amélioration de la conductivité est attribuée à la conduction ionique induit par l'humidité [11]. Cependant, les résultats montrent également que lorsque l'épaisseur augmente, le courant décroît. Par exemple, pour un même taux d'humidité, l'intensité du courant diminue de 10^{-6} A pour un capteur élaboré avec une couche d'épaisseur 215 nm à 10^{-9} A pour une autre couche d'épaisseur 740 nm. La diminution de la sensibilité du capteur est due fort probablement à la diminution de la perméabilité du film avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Ce résultat est en bon accord avec ceux reportés par plusieurs auteurs dans la littérature [12].

De ces résultats, on peut conclure que la sensibilité du capteur diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible. Cette observation permet de déduire que l'augmentation de l'épaisseur provoque une densification du film par conséquent une diminution du nombre ou de section des pores dans les films déposés.

Pour interpréter l'évolution de la réponse du capteur avec l'épaisseur de la couche sensible, nous avons fait recourt à la caractérisation physico-chimique des couches déposées en utilisant la spectroscopie FTIR. La fig. III-10 montre les spectres d'analyse par absorption

infrarouge enregistrés sur des couches élaborées par plasma à partir d'HMDSO avec différentes épaisseurs (variant de 150 à 740 nm). La puissance de décharge injectée, la pression totale ainsi que la température sont maintenues constantes et égales à 8 Watts, 0.4 mbar et 27°C, respectivement.

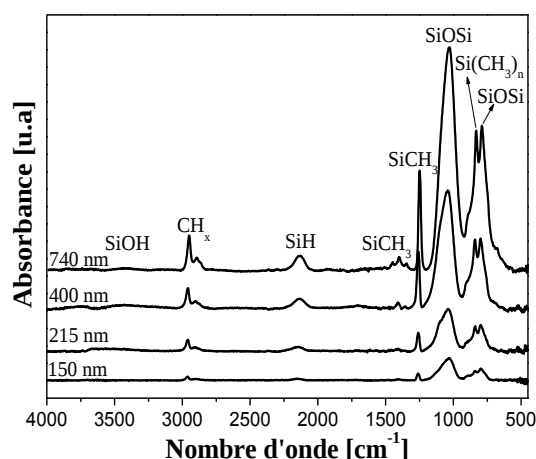
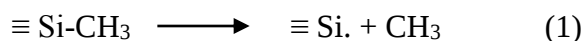
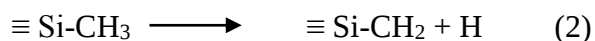


Figure III-10 : Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO pures, pour différentes épaisseurs [6].

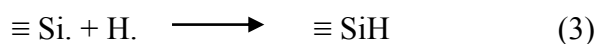
Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne, d'une part, une variation de l'intensité de la bande d'absorption attribuée aux groupements Si-OH (3560 cm^{-1}) et d'autre part, une augmentation de l'intensité des pics situés à 2141 cm^{-1} (Si-H) et 2966 cm^{-1} (CH_3). Ce comportement peut être dû à un processus d'activation des réactions chimiques au niveau de la surface avec l'augmentation du temps de décharge. Ce processus peut favoriser la formation des éléments SiH et CH_3 ou la diminution des groupements SiOH à travers les réactions chimiques suivantes [13-16] :



Et/ou

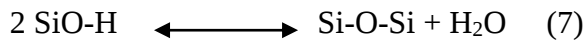


Les réactions (1) et (2) donnent :





Et/ou



Pour déterminer les différentes entités qui sont responsables de la variation de la sensibilité, nous avons étudié l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation Si-O-Si de films élaborés. Les valeurs obtenues sont illustrées dans la fig. III-11.

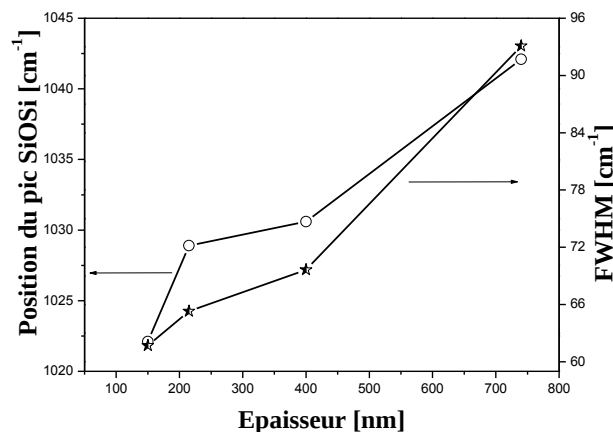


Figure III.11 : Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation Si-O-Si de films élaborés [6].

On remarque que la position du pic Si-O-Si tend vers les hautes fréquences à mesure que l'épaisseur du film augmente. En effet, on peut assister à un décalage de ce pic de 1022 à 1042 quand l'épaisseur augmente de 150 à 740 nm, soit un déplacement de 20 cm⁻¹. Ce déplacement s'accompagne par un élargissement de l'angle Si-O-Si qui passe de 132° à 137°. Devine [17] a démontré clairement que ce décalage ne peut être induit, dans les premières monocouches, que par un effet de l'onde infrarouge, mais principalement par un changement de la nature du film. Cependant, les travaux de Martinet [18] ont montré que ce déplacement peut être induit par un phénomène de multireflexion à l'interface, ce qui peut expliquer le changement structural chimique des films élaborés, de nature hydrophile, à une nature hydrophobe par la diminution des groupes hydroxyles avec la croissance des épaisseurs.

Par ailleurs, nous remarquons que la largeur à mi-hauteur du pic SiOSi augmente en fonction de l'épaisseur de la même manière que celle de sa position. Cet élargissement correspond à une modification de la densité du film et un réarrangement du réseau [19].

III.4- Conclusion

De ces résultats, on peut conclure que la sensibilité du capteur diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible. L'augmentation de l'épaisseur provoque une diminution du nombre de pores dans les films déposés.

Les courbes de sensibilités pour le cycle d'adsorption et de désorption étaient similaires présentant une faible hystérésis et une bonne propriété réversible de détection.

Le temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre 8 et 34 s pour le capteur à base d'HMDSO, respectivement.

La caractérisation physico-chimique des couches déposées par spectroscopie FTIR a révélé une diminution de l'intensité du pic Si-OH et l'augmentation de l'intensité du pic Si-H avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible menant vers une densification de la structure des couches sensibles.

Conclusion générale

Des films organosiliciés à partir d'HMDSO ont été déposés sur des substrats interdigités pour le développement d'un capteur d'humidité. Les dispositifs interdigités ont été fabriqués par la technique de photolithographie semblable à celle utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Les couches sensibles à la présence de vapeur d'eau ont été déposées sur les substrats interdigités dans un réacteur plasma basse fréquence. L'évaluation de la réponse du capteur à des variations de l'humidité relative a été enregistrée dans une enceinte de mesure. De ces résultats, on peut conclure que :

L'évolution de la réponse en courant et en impédance des capteurs élaborés à partir des couches déposées en fonction des variations de RH allant de 10 à 95%, en mode d'absorption et de désorption, montre que les couches élaborées par polymérisation plasma sont sensibles à la présence de molécules d'eau avec une hystérésis égale à 4%. Cela montre la viabilité d'utiliser ce type de matériau comme couche absorbante et la réversibilité absorption/désorption est facile à atteindre.

L'effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la sensibilité des capteurs montre que l'augmentation de l'épaisseur engendre une densification du film déposé et par conséquent une diminution du pouvoir d'absorption d'humidité des couches déposées.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'analyse physico-chimique des films déposés dont l'effet toujours à l'épaisseur des films élaborés sur la composition chimique des couches sensibles, a été étudié. Cette étude montre que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés et une croissance des liaisons SiCH_3 et SiH qui empêchent la formation des liaisons SiOH conduisant à un film hydrophobe et donc une diminution du pouvoir d'absorption d'humidité.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une analyse topographique de la surface des films déposés par la technique AFM (Atomic Force Microscopy) et d'estimer leurs densités.

Références bibliographiques:

- [1] Pi-Guey Su., Shuay-Chwen Huang, “Humidity sensing and electrical properties of A Composite material of SiO₂ and poly-[3-(methacrylamino) propyl] trimethyl Ammonium Chloride’’, Sensors and Actuators B 105 (2005) 170–175.
- [2] Milind V. Kulkarni, Annamraju Kasi Visi Viswanath, R. C. Aiyer, P. K. Khanna, “Synthesis, Characterization, and Morphology of p-Toluene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline: A Material for Humidity Sensing Application’’, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, Vol. 43, 2161–2169 (2005).
- [3] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, K. Rakesh, “Low dielectric constant Films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane’’, ThinSolid Films, 462-463 (2004) 219-222.
- [4] Hitoshi Muguruma, Isao Karube, “Plasma-polymerized films for biosensors’’, trends In Analytical chemistry, vol. 18, no. 1, 1999.
- [5] Wenmin Qu, Andrea Haeusler, Joerg-Uwe Meyer and Wojtek Wlodarski, “Thick-film Gas and Humidity Sensing Array Based on Semiconducting Metal Oxides’’, 0-7803-4513-4/99/\$10.00. 1999 IEEE

Références bibliographiques du chapitre II :

- [1] Jean-Luc Gardette, “Caractérisation des polymères par spectrométrie optique”, AM 3 271 – 1.
- [2] Noureddine Zouzou, “Etude de la mobilité moléculaire du pen destine à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure”, Thèse présentée en vue de l’obtention du titre de Docteur de l’université PAUL SABATIER, Spécialité Génie électrique, le 16 Décembre 2002.
- [3] Argemiro Soares Da Silva Sobinho, “Dépôt de composés inorganiques du Si par plasma CVD sur substrats polymériques : caractérisation structurale et fonctionnelle”, Thèse présentée en vue de l’obtention du diplôme de philosophiae doctor (Ph.D.) (Génie physique) Septembre 1999.

Références bibliographiques du chapitre III :

- [1] I.Fratoddi, P.Altamura, A.Bearzotti, A.Furlani, M.V.Russo, “*Electrical and morphological Characterization of poly (monosubstituted) acetylene based membranes: application as Humidity and organic vapors sensors*”, Thin Solid Films 458 (2004) 292–298.
- [2] Youngdeuk Kim, Bongbu Jung, Hunkee Lee, Hyejin Kim, Kunhong Lee, Hyunchul Park, “*Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide*”, Sensors and Actuators B 141 (2009) 441–446.
- [3] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, “*Properties of thgin films deposited from HMDSO/O₂ Induced remote plasma: effect of oxygen fraction*”, Vacuum 82 (2008) 742.
- [4] Madhavi V. Fuke, P.V. Adhyapak, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, R.C. Aiyer, “*Electrical and Humidity characterization of m-NA doped Au/PVA nanocomposites*”, Talanta 78 (2009) 590–595.
- [5] Mikko Björkqvist, Jarno Salonen, Jaani Paski, Ensio Laine, “*Characterization of thermally Carbonized porous silicon humidity sensor*”, Sensors and Actuators A 112 (2004) 244–247.
- [6] Mr. GUERMAT Noubel , “*Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d’eau par polymérisation plasma* ”Thèse de Doctora,Universeté de costantine , (2011).
- [7] C.P.L. Rubinger, C.R. Martins, M.-A. De Paoli, R.M. Rubinger, “*Sulfonated polystyrene Polymer humidity sensor: Synthesis and characterization*”, Sensors and Actuators B 123 (2007) 42–49.
- [8] Wei Fen Jiang, Min Jia, Yu Sheng Wang, Long Yu Li, Xin Jian Li, “*Accelerated resistive Humidity sensing properties of silicon nanoporous pillar array*”, Thin Solid Films 517 (2009)2994–2996.
- [9] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa, “*Structure and humidity sensitive Electrical properties of the Sn⁴⁺ and/or Mo⁶⁺ substituted Mg ferrite*”, Sensors and Actuators B 115 (2006) 589–595.
- [10] Yang Li, Mujie Yang, “*Humidity sensitive properties of substituted polyacetylenes*”, Synthetic Metals 129 (2002) 285–290.
- [11] Kuyyadi P. Biju, Mahaveer K. Jain, “*Sol–gel derived TiO₂:ZrO₂ multilayer thin films for Humidity sensing application*”, Sensors and Actuators B 128 (2008) 407–413.
- [12] K. Ito, T. Oka, Y. Kobayashi, R. Suzuki, T. Ohdaira, “*Variable-energy positron Annihilation study of subnanopores in SiOCH-based PECVD films*”, Radiation Physics and Chemistry 76 (2007) 213.

- [13] M.F.A.M. van Hest, A. Klaver, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, “*Argon-oxygen Plasma treatment of deposited organosilicon thin films*”, *Thin Solid Films* 449 (2004) 4051.
- [14] C. Martinet, R.A.B.Devine, “*Comparison of experimental and calculated TO and LO Oxygen vibrational modes in thin SiO₂ films*”, *J. of Non. Cryst. Sol.* 187, 96 (1995).
- [15] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, “*Properties of thin films deposited from HMDSO/O₂ Induced remote plasma: effect of oxygen fraction*”, *Vacuum* 82 (2008) 742.
- [16] F. Kraus, S. Cruz, J. Müller, “*Plasma polymerized silicon organic thin films from HMDSN For capacitive humidity sensors*”, *Sens. Actuators B Chem.* 88 (2003) 300-311.
- [17] M. Delfino, W. Tsai, G. Reynolds, M.E. Day, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3426.
- [18] Camille Petit-Etienne, “*Dépôt d’oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à base Pression et à pression atmosphérique sur de l’acier : application aux propriétés Anticorrosion*”, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2007).
- [19] S. Sahli, Y. Segui, S. Ramdani and Z. Takkouk, “*R.f. plasma deposited from Hexaméthylidisiloxane-oxygen mixtures*”, *Thin Solid films* 250 (1994) 206–212.

Références bibliographiques du chapitre I :

- [1] Boutheina Cherif, “*Des puces à protéines/peptides pour des applications en recherche fondamentale et clinique*”, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier-Grenoble I, (2006).
- [2] F-F. Chou, H-W. Chang, T-L. Li and J-S. Shih, “*Piezoelectric Crystal/Surface Acoustic Wave Biosensors based on Fullerene C60 and Enzymes/Antibodies/Proteins*”, J. Iran. Chem. Soc., Vol. 5, No. 1, March 2008, pp. 1-15.
- [3] Grégory Barbillon, “*Etude théorique et expérimentale de nanocapteurs d’espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*”, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Troyes, (2007).
- [4] Iryana Humenyuk, “*Développement des microcapteurs chimiques ChemFETs pour l’analyse de l’eau*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2005).
- [5] Sylvain Rouillard, “*Développement de méthodes impédancemétriques et biochimiques pour la détection rapide d’une faible contamination bactérienne en milieu liquide complexe*”, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Grignon, (2004).
- [6] Thomas Mazingue, “*Conception et élaboration d’un capteur optique à ondes guidées pour la détection d’espèces chimiques*”, Thèse de Doctorat, Université de Paul Cézanne Aix- Marseille III, (2005).
- [7] Benoit Torbiero, “*Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2006).
- [8] Céline Laville, “*Étude et réalisation d’un capteur d’humidité pour un microsystème médical : structures capacitives à diélectriques polymères*”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2001).

- [9] Nouredine Zouzou, “*Etude de la mobilité moléculaire du pen destine à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure*”, Thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier, (2002).
- [10] Z.M. Rittersma, “*Recent achievements in miniaturised humidity sensors-a review of transduction techniques*”, Sensors and Actuators A 96 (2002) 196-210.
- [11] T.L. Yeo, T. Sun, K.T.V. Grattan, “*Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement*”, Sensors and Actuators A 144 (2008) 280–295.
- [12] Xin Lv, Yang Lif, Lijie Hong, Dan Luo, Mujie Yang, “*A highly water-resistive humidity sensor based on silicon-containing polyelectrolytes prepared by one-pot method*”, Sensors and Actuators B 124 (2007) 347–351.
- [13] M. Moghavvemi, K.E. Ng, C.Y. Soo, S.Y. Tan, “*A reliable and economically feasible remote sensing system for temperature and relative humidity measurement*”, Sensors and Actuators A 117 (2005) 181–185.
- [14] Enrico Traversa, “*Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments*”, Sensors and Actuators B 23 (1995) 135-156.
- [15] Frédéric Parret, “*Méthode d’analyse sélective et quantitative d’un mélange gazeux à partir d’un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2006).
- [16] Rino Morent, Nathalie De Geyter, Sandra Van Vlierberghe, Peter Dubruel, Christophe Leys, Etienne Schacht, “*Organic–inorganic behaviour of HMDSO films plasma- polymerized at atmospheric pressure*”, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1366– 1372.
- [17] D. Theirich, Ch. Soll, F. Leu, J. Engemann, “*Intermediate gas phase precursors during plasma CVD of HMDSO*”, Vacuum 71 (2003) 349–359.
- [18] Madhavi V. Fuke, P.V. Adhyapak, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, R.C. Aiyer, “*Electrical and humidity characterization of m-NA doped Au/PVA nanocomposites*”, Talanta 78 (2009) 590–595.

- [19] Wenmin Qu, Andrea Haeusler, Joerg-Uwe and Wojtek Wlodarski, “*Thick-film Gas and Humidity sensing Array Based on Semiconducting Metal Oxides*”, 0-7803-4513-4/99/\$10.00. 1999 IEEE.
- [20] Houcine Barhoumi, “*Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale*”, Thèse de Doctorat, Université de Monastir, (2006).
- [21] Antonio Esteban-Cubillo, Jean-Marc Tulliani, Carlos Pecharroman, José S. Moya, “*Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor*”, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1983–1989.
- [22] Ludurczak Willy, “*Capteur d’humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package*”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2008).
- [23] P.M. Faia, C.S. Furtado, A.J. Ferreira, “*AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors*”, Sensors and Actuators B 107 (2005) 353– 359.
- [24] Jia-Rui Huang, Min-Qiang Li, Zhong-Ying huang, Jin-Huai Liu, “*A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes*”, Sensors and Actuators A 133 (2007) 467–471.
- [25] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, “*Humidity sensors based on polymer thin films*”, Sensors and Actuators B 35-36 (1996) 85-90.
- [26] Jae Ho Joo, Young Chan Bae, “*Ionic conductivities of solid polymer electrolyte/salt systems: Group-contribution method*”, Journal of power sources 157 (2006) 448-456.
- [27] M. Matsuguchi, S. Umeda, Y. Sadaoka, Y. Sakai, “*Characterization of polymers for a capacitive-type humidity sensor based on water sorption behavior*”, Sensors and Actuators B 49 (1998) 179–185.
- [28] N. Kavasoglu, A.S. Kavasoglu, M. Bayhan, “*Comparative study of $ZnCr_2O_4$ – K_2CrO_4 ceramic humidity sensor using computer controlled humidity measurement set-up*”, Sensors and Actuators A 126 (2006) 355–361.
- [29] Pi-Guey Su, Chao-Shen Wang, “*Novel flexible resistive-type humidity sensor*”, Sensors and Actuators B 123 (2007) 1071–1076.

- [30] A. Castaldo, L. Quercia, G. Di Francia, A. Cassinese, and P. D'Angelo, “*ac electrical investigation of polysilsesquioxanic films used as humidity sensors*”, Journal of Applied Physics 103, 054511 (2008).
- [31] Aihua Sun, Zhixiang Li, Tiefeng Wei, Yong Li, Ping Cui, “*Highly sensitive humidity sensor at low humidity based on the quaternized polypyrrole composite film*”, Sensors and Actuators B 142 (2009) 197–203.
- [32] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, E. Payen, “*Deposition of HMDSO-based coatings on PET substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*”, Progress in Organic Coatings 64 (2009) 304–310.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'épaisseur des couches sensibles à base d'HMDSO pur déposé par la technique PECVD dans un réacteur basse fréquence (19 KHz) sur les caractéristiques essentielles du capteur telles : la sensibilité, la réversibilité et le temps de réponse. Les résultats obtenus montrent que le courant croît avec l'augmentation d'humidité relative, d'une part. D'autre part, les valeurs de l'impédance du capteur diminuent avec la croissance du taux d'humidité relative. De plus, l'augmentation des épaisseurs de la couche sensible engendre une densification et par conséquent une diminution du pouvoir d'absorption. Autrement dit, la caractérisation physico-chimique des films élaborés par spectroscopie FTIR montre que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés et une croissance des liaisons SiCH_3 et SiH qui empêchent la formation des liaisons SiOH conduisant à un film hydrophobe et donc une diminution du pouvoir d'absorption d'humidité.

Mots clés : Couches sensibles, plasma, HMDSO, capteur d'humidité.

Abstract:

In this paper, we are interested in studying the effect of the thickness of the sensitive layers based on pure HMDSO deposited by the PECVD technique in a base-frequency reactor (19 KHz) on the essential characteristics of the sensor: Sensitivity, reversibility and response time. The results obtained show that the current increases with the increase in relative humidity, on the one hand. On the other hand, the impedance values of the sensor decrease with the relative humidity increase. Moreover, the increase in the thicknesses of the sensitive layer causes densification and consequently a decrease in the absorption power. In other words, the physico-chemical characterization of the films produced by FTIR spectroscopy shows that the increase in the thickness induces densification of the elaborated films and a growth of the SiCH_3 and SiH bonds which prevent the formation of the SiOH bonds leading to a hydrophobic film and thus reducing the moisture absorption capacity.

Keywords : Sensitive layers, plasma, HMDSO, humidity sensor.