

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie électrique

CAPTEURS INTÉGRÉS POUR LA FIABILISATION DES  
TECHNOLOGIES D'ENCAPSULATION EN  
MICROÉLECTRONIQUE

Thèse de doctorat en cotutelle

Spécialité : génie électrique

Aurore Queleenec

Sherbrooke (Québec) Canada

Juillet 2018



# MEMBRES DU JURY

Dominique DROUIN<sup>1</sup>

Directeur

Hélène FRÉMONT<sup>2</sup>

Directrice

Yvan BONNASSIEUX<sup>3</sup>

Rapporteur

Maxime DARNON<sup>1</sup>

Président du Jury

Éric DUCHESNE<sup>4</sup>

Évaluateur

Jean-Pierre LANDESMAN<sup>5</sup>

Rapporteur

1. Institut Interdisciplinaire d'innovation Technologique (3IT), Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) – CNRS UMI 3463 – 3000 boul. de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 (QC), Canada.
2. Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système – UMR 5218 IMS – 351 cours de la Libération, 33400 Talence, France.
3. LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris Saclay, Palaiseau, France
4. IBM Canada Ltd, 23 boul. de l'Aéroport, Bromont, J2L 1A3, QC, Canada
5. Institut de Physique de Rennes, UMR CNRS 6251, 263 av. Général Leclerc, 35042, Rennes, France

# RÉSUMÉ

L'entreprise IBM a lancé en 2014 en partenariat avec l'Université de Sherbrooke, un projet de recherche pour introduire de l'intelligence, c'est-à-dire des capteurs, dans des modules micro-électroniques. Le projet vise, à partir des données des capteurs, l'optimisation des procédés d'assemblage, l'amélioration de la fiabilité ainsi que la surveillance *in situ* des systèmes informatiques de haute performance et de télécommunications.

Mon projet consiste à concevoir, caractériser, puis intégrer 109 micro-capteurs, de dimensions  $1 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$ , de température, humidité et contrainte sur une puce électronique de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . L'objectif est d'obtenir en temps réel la répartition de l'humidité, la température et la contrainte dans l'assemblage, en environnement sévère.

Les capteurs à base de nanotubes de carbone réalisés sont très sensibles à l'humidité et la température, avec par exemple une variation de 50% de la grandeur de sortie du capteur pour une variation de  $-40$  à  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . J'ai proposé une méthode novatrice à partir des propriétés de l'impédance du capteur permettant la séparation de la réponse à la température de celle à l'humidité.

**Mots clés** : Matrice de capteurs, découplage, température, humidité, contrainte, flip-chip, fiabilité.

## ABSTRACT

IBM is combining forces with the Université de Sherbrooke to introduce intelligence, which are sensors, in microelectronics module. The project is to make the assembly process of a chip more robust thanks to the sensor data. These microelectronics modules are used in high-performance computing servers or telecommunications.

The objectives are to design, characterize and embed 109 micro-sensors, having dimensions below  $1 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$ . These micro-sensors will be on chip and measure temperature, moisture and strain. Thus these micro-sensors will give the spatial distribution of temperature, moisture and strain into the microelectronics module in severe environments.

The carbon nanotube-based sensor realized are very sensitive to moisture and temperature, as example the output quantity value of the sensors is reduced by 50 per cent with a temperature excursions from -40 to 140 °C. I developed a novel method to separate the temperature response from the moisture one, using the impedance properties of the sensor.

**Keywords** : array of sensors, separation, temperature, moisture, strain, flip-chip, reliability.



# REMERCIEMENTS

*«Tout seul on va plus vite, ensemble, on va plus loin.»  
– Proverbe africain –*

J'adresse mes remerciements aux personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de mes travaux et de mon mémoire de thèse.

En premier lieu, je remercie mes directeurs de thèse, que ce soit le Professeur Dominique Drouin de l'Université de Sherbrooke ou Mme Hélène Frémont de l'Université de Bordeaux. Ils m'ont permis d'être autonome dans mon travail tout en me guidant; et ils m'ont aidée à la relecture et à la correction de mon mémoire et de mes publications scientifiques.

Je remercie l'ingénieur de liaison IBM, M. Éric Duchesne, pour sa collaboration en m'apportant ses connaissances précises sur les assemblages microélectroniques type FC-PBGA, pour les visites des chaînes d'assemblages du C2MI et d'IBM, ainsi que pour ses corrections de mes publications scientifiques.

Je souhaiterais remercier l'École Normale Supérieure de Paris-Saclay (ou Cachan) pour avoir accepté le financement de ma thèse via le contrat doctoral spécifique normalien; ainsi que la chaire IBM/CRSNG pour avoir financé le projet.

Je remercie mes premiers équipiers M. Simon Landry et M. Patrick Wilson pour avoir initié et transmis les informations sur le projet.

Je souhaite remercier mon ancienne stagiaire Mme Ariane Tomas, mon équipier actuel M. Yosri Ayadi, et l'équipe technique et professionnelle du LNN M. René Labrecque, M. Étienne Paradis, M. Étienne Grondin, M. Daniel Blackburn, Mme Marie-Josée Gour et Mme Caroline Roy, pour m'avoir aidée lors de la fabrication des échantillons en salle blanche du 3IT.

Je remercie particulièrement M. Jean-Yves Deletage pour son aide dans la mise en place des bancs de mesure utilisé au laboratoire IMS. Pour les mêmes raisons, je souhaiterais remercier M. Robert Martel d'IBM.

Je remercie les Professeurs Julien Sylvestre, Jacques Beauvais et David Danovitch de l'Université de Sherbrooke pour leur avis critique sur le projet.

Je remercie aussi mon ancien stagiaire M. Thibault Franzinetti qui a caractérisé une partie des échantillons présentés dans ce mémoire.

Je remercie Mme Isabelle Favre de l'IMS, ainsi que M. Alexandre Leblanc d'IBM, pour m'avoir expliqué comment «micro-souder» des fils sur des BGA.

Je remercie Mme Alexandrine Gracia et M. Faïçal Arabi de m'aider à améliorer mes présentations scientifiques.

Enfin je souhaiterais remercier les membres du jury de thèse les professeurs Yvan Bonnassieux, Maxime Darnon et Jean-Pierre Landesman pour avoir accepté de relire, de corriger et de faire un compte rendu critique sur mon mémoire de thèse.

# TABLE DES MATIÈRES

Résumé .....	II
Abstract.....	III
Remerciements .....	V
Table des matières .....	VI
Liste des figures.....	VIII
Liste des tableaux .....	XI
Liste des acronymes.....	XII
Liste des symboles.....	XIII
1 Introduction.....	1
2 État de l'art.....	4
2.1 Fiabilité des boîtiers électroniques.....	4
2.2 Techniques d'analyses de défaillances.....	6
2.2.1 Instruments de mesure .....	7
2.2.2 Analyse des défaillances .....	8
2.3 Capteurs intégrés spécifiques.....	10
2.3.1 Capteurs intégrés de température.....	10
2.3.2 Capteurs intégrés de contrainte.....	11
2.3.3 Capteurs intégrés d'humidité .....	11
2.4 Capteurs à base de nanotubes de carbone .....	12
2.4.1 Propriétés des nanotubes de carbone .....	12
2.4.2 Comportement thermo-électrique des nanotubes de carbone .....	12
2.4.3 Comportement piézo-électrique des nanotubes de carbone.....	12
2.4.4 Comportement hygro-électrique des nanotubes de carbone .....	13
2.4.5 Techniques de fabrication .....	14
2.5 Conclusion et positionnement des travaux.....	15
3 Conception des micro-capteurs et procédure de mesure.....	18
3.1 Conception .....	18
3.2 Procédés de fabrication .....	26
3.3 Procédure expérimentale .....	33
3.3.1 Hypothèses à valider .....	33
3.3.2 Instruments de mesure .....	35
3.3.3 Procédure de mesure.....	39
3.4 Conclusion.....	42
4 Effet thermo-hygro-piézo-électrique des capteurs.....	43
4.1 Modèle électrique du capteur .....	45
4.1.1 Modèle électrique équivalent.....	45
4.1.2 Grandeurs de base de la résistance.....	47
4.1.3 Grandeurs de base de la capacité .....	50



4.2	Modèle de comportement en humidité.....	53
4.2.1	Comportement de la résistance en humidité.....	53
4.2.2	Comportement de la capacité en humidité.....	56
4.2.3	Comportement fréquentiel de la sensibilité.....	58
4.2.4	Effet hygro-électrique : bilan.....	60
4.3	Modèle de comportement en température.....	61
4.3.1	Comportement de la résistance en température.....	61
4.3.2	Comportement de la capacité à la température.....	64
4.3.3	Comportement de l'impédance en température.....	66
4.3.4	Effet thermoélectrique : bilan.....	68
4.4	Modèle de comportement en contrainte.....	69
4.4.1	Comportement de la résistance en contrainte.....	69
4.4.2	Comportement de la capacité en contrainte.....	70
4.4.3	Comportement de l'impédance en contrainte.....	71
4.4.4	Effet piézoélectrique : bilan.....	71
4.5	Bilan du comportement thermo-hygro-piézoélectrique.....	72
4.6	Méthodes de séparation de sources.....	73
4.6.1	Hypothèse de séparation.....	73
4.6.2	Mesure couplée.....	74
4.6.3	Séparation par la fréquence et la géométrie.....	80
4.6.4	Précision et répétabilité.....	80
4.7	Conclusion sur les performances du capteur.....	81
5.	Module microélectronique intelligent, performances et perspectives.....	84
5.1.	Comparaison des procédés de fabrication.....	84
5.1.1.	Caractérisation électrique des capteurs avant assemblage.....	85
5.1.2.	Caractérisation électrique des capteurs après assemblage.....	85
5.2.	Comparaison des assemblages.....	92
5.2.1.	Caractérisation sans <i>underfill</i> .....	92
5.2.2.	Caractérisation avec <i>underfill</i> et sans/avec capot.....	94
5.3.	Conclusion et perspectives.....	97
6.	Conclusion.....	98
	Annexe A – Caractéristiques matériaux.....	CII
	Annexe B.....	CIII
	Bibliographie.....	CIV

# LISTE DES FIGURES

Figure 1.1   Composition d'un assemblage <i>flip-chip</i> issu de [3].....	2
Figure 2.1   Schéma issu de [3] illustrant les fissures apparaissant lors d'une contrainte thermomécanique excédant la contrainte à la rupture du C4.....	5
Figure 2.2   Exemple de délamination sous un <i>Ball Limiting Metallurgy</i> (BLM) après l'étape de <i>reflow</i> d'un assemblage type boîtier matricielle en plastique flip-chip (FC-PBGA) [9]. ....	5
Figure 2.3   Schématisation de l'effet «pop-corn» lié à l'apparition de fissures dans une structure perméable à l'eau lors d'une élévation rapide de la température [10].....	6
Figure 2.4   Délamination de l' <i>underfill</i> et de la puce dans un boîtier FC-PBGA après un test de pré-conditionnement JEDEC MRT L3, [9].....	6
Figure 2.5   Schéma électrique équivalent de la conduction du courant dans une couche de nanotubes issu de [32].....	13
Figure 2.6   Représentation de la variation relative de la résistance en fonction de la déformation de la couche de polymère/nanotubes de carbone, pour différentes valeurs de concentration massique de nanotubes par rapport au polymère [32].....	13
Figure 3.1   Position des capteurs sur le véhicule de test.....	19
Figure 3.2   Composition du capteur.....	19
Figure 3.3   Liste des géométries envisagées lors de la conception.....	21
Figure 3.4   Masques pour le premier jeu de prototypes conçu par Simon Landry en 2015. .	23
Figure 3.5   Vue globale du second jeu de masque des prototypes, que j'ai réalisé en 2016.	24
Figure 3.6   Masques pour les véhicules de test.....	25
Figure 3.7   Vue en coupe du capteur au microscope électronique à balayage.....	28
Figure 3.8   Fabrication du corps d'épreuve. ....	29
Figure 3.9   Étude de la résistance du capteur SW3 en fonction du matériau et de l'épaisseur de l'électrode. ....	30
Figure 3.10   Observation au microscope optique des lignes métalliques. ....	32
Figure 3.11   Fabrication du BLM. ....	32
Figure 3.12   Photographies des échantillons.....	33
Figure 3.13   Soudure des câbles de sortie des capteurs sur les véhicules de test.....	35
Figure 3.14   Analyseurs d'impédance.....	36
Figure 3.15   Module de lecture série.....	36
Figure 3.16   Enceinte environnementale.....	37
Figure 3.17   Banc de flexion 4 pointes. ....	38
Figure 3.18   Commande de la chambre pour les tests en humidité.....	41
Figure 3.19   Commande de l'enceinte en température. ....	41
Figure 3.20   Commande couplée température-humidité pour les tests sur les prototypes.....	41
Figure 4.1   Circuit électrique équivalent du capteur.....	43
Figure 4.2   Diagramme de Bode de l'impédance.....	46
Figure 4.3   Évolution de l'inverse de la résistance et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	48
Figure 4.4   Résistance en fonction de la géométrie (L/W, e) et de la fonctionnalisation des nanotubes (p / COOH)-MWCNT.....	48
Figure 4.5   Coefficient A en fonction de l'épaisseur normalisée (x) pour les COOH-MWCNT. ....	48

Figure 4.6   Représentation du produit gain bande en fonction de la valeur de résistance de référence des capteurs de la Figure 4.2(a).	50
Figure 4.7   Capacité et pertes diélectriques en fonction de la fréquence, du capteur P4/750nm/COOH.	50
Figure 4.8   Image au microscope optique d'une couche de nanotubes illustrant la présence d'agrégats de nanotubes de carbone.	51
Figure 4.9   Valeur de la capacité pour différentes longueur d'électrodes et de distance entre les électrodes.	52
Figure 4.10   Comportement résistif du module de l'impédance à l'humidité, aux basses fréquences.	55
Figure 4.11   Schématisation de la polarisation des particules d'eau sous un champ alternatif $E$ , de la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les groupements $-COOH$ , ainsi que l'infiltration de particules entre les MWCNT.	56
Figure 4.12   Comportement capacitif du module en humidité, aux moyennes fréquences.	57
Figure 4.13   Représentation de la sensibilité à l'humidité relative en fonction de la fréquence des 4 grandeurs de sorties considérées.	59
Figure 4.14   Représentation de la résistance moyenne entre $[0, fC]$ et de la capacité moyenne entre $[fC, f\epsilon'']$ de SN1/600nm/COOH en fonction de l'humidité.	61
Figure 4.15   Comportement résistif de $RVZ, T$ aux basses fréquences.	63
Figure 4.16   Comportement capacitif de $RVZ, T$ aux moyennes fréquences.	64
Figure 4.17   Étude de la capacité en température.	65
Figure 4.18   Comportement en fréquence du module de l'impédance à différentes températures.	67
Figure 4.19   Représentation de la variation relative du $ Z $ de 4 capteurs et de la déformation en fonction du temps en $f = 0.1f_c$ .	69
Figure 4.20   Représentation de la variation du module en contrainte pour 4 capteurs en $f \gg f_c$ .	70
Figure 4.21   Représentation du facteur de jauge du module de l'impédance en fonction de la fréquence des 4 grandeurs de sorties considérées.	71
Figure 4.22   Évolution des fréquences d'invariance en température et en humidité du module de l'impédance du capteur en fonction de la valeur de résistance du capteur à l'état de référence.	73
Figure 4.23   Réponse couplée	76
Figure 4.24   Réponse aux fréquences d'invariance.	77
Figure 4.25   Détermination des fréquence d'invariance réelles.	78
Figure 4.26   Incertitudes de mesure après séparation.	79
Figure 4.27   Test de répétabilité en humidité de la valeur du module de l'impédance du capteur SN1/600nm/COOH à la fréquence de 2 kHz.	81
Figure 5.1   Composition du capteur en fonction du procédé de fabrication. (a) Prototype. (b) Procédé 1 des VT. (c) Procédé 2 des VT.	84
Figure 5.2   Réponse en température des capteurs intégrés par le procédé 1 (VT1) et le procédé 2 (VT2).	87
Figure 5.3   Réponses à l'humidité des capteurs. (a) Réponse d'un prototype, d'un VT1 et d'un VT2. (b) Agrandi sur la réponse des capteurs prototype et VT2.	88
Figure 5.4   Représentation de la qualité du contact entre un métal et un nanotube de carbone issu de [53]. (c) Contact ohmique. (d) Contact capacitif.	88

Figure 5.5   Sensibilité relative en fréquence à la température et à l'humidité. (a) Sensibilité du VT1. (b) Sensibilité du VT2. ....	90
Figure 5.6   Capacité ( $\epsilon'CO$ ) et pertes diélectriques ( $\epsilon''CO$ ) en fonction de la fréquence pour un capteur VT2. ....	91
Figure 5.7   Disposition des capteurs sur le véhicule de test assemblé sans <i>underfill</i> ni capot, en vert ceux mesurés au cours des tests. ....	93
Figure 5.8   Réponses d'un capteur situé sur le pourtour, E01, et au centre, AE04, du véhicule de test sans <i>underfill</i> et sans capot. ....	93
Figure 5.9   Agrandi sur les réponses entre les plateaux à 20%RH et 30%RH. ....	93
Figure 5.11   Placement des capteurs sur les véhicules de test. (a) VT avec <i>underfill</i> et sans capot. (b) VT avec <i>underfill</i> et capot. ....	95
Figure 5.12   Réponses à la température des capteurs intégrés dans des VT avec <i>underfill</i> . ..	96
Figure 5.13   Réponse temporelle en humidité des capteurs intégrés dans des VT avec <i>underfill</i> . ....	96

# LISTE DES TABLEAUX

Table 2.1   Sensibilité relative des capteurs d'humidité à base de nanotubes de carbone multi-feuillets en fonction de leur état de surface [38, 39, 40, 41, 36, 42, 43, 44, 45].	14
Table 2.2   Avantages et inconvénients des techniques de dépôt des nanotubes de carbone.	15
Table 2.3   Sensibilité et mesurande des capteurs en fonction de la technologie.	16
Table 3.4   Géométrie du corps d'épreuve du capteur en fonction du numéro du capteur du jeu de prototype 1 ou de la lettre du réplica.	23
Table 3.5   Géométrie du corps d'épreuve du capteur en fonction du numéro du capteur du jeu de prototype 2, avec l'abréviation h signifiant haut et b signifiant bas.	24
Table 3.6   Tableau résumant les différents procédés de fabrication réalisés et le nom des échantillons (SSE) associé au procédé.	26
Table 3.7   Liste des hypothèses de conception à valider par les caractérisations des capteurs prototypes et intégrés.	34
Table 4.1   Ensemble des caractéristiques du capteur P1/450nm/COOH.	75
Table 5.1   Valeurs des résistances électriques des capteurs SW3 et P2 après la réalisation des électrodes pour les prototypes, les véhicules de test 1 et 2.	85
Table 5.2   Caractéristiques des réponses à l'humidité et à la température des capteurs intégrés dans les VT1 et VT2.	91
Table 5.3   Valeur des résistances de référence des capteurs intégrés sur le véhicule de test sans <i>underfill</i> ni capot.	92
Table 5.4   Valeur des résistances de référence des capteurs intégrés sur le véhicule de test avec <i>underfill</i> mais sans capot.	94
Table 5.5   Valeur des résistances de référence des capteurs intégrés sur le véhicule de test avec <i>underfill</i> et capot.	94

## LISTE DES ACRONYMES

BGA	Ball Grid Array
BLM	Ball Limiting Metallurgy
C4	Controlled Collapse Chip Connection
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
FC	Flip-Chip
FC-PBGA	Flip Chip Plastic Ball Grid Array
MWCNT	Multi-Walled Carbon NanoTubes
SWCNT	Single-Walled Carbon NanoTubes
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PI	Polyimide
RIE	Reactive Ion Etching

# LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Nom	Unité (SI)
$\underline{Z}$	Impédance	-
$ \underline{Z} $	Module de l'impédance	$\Omega$
$\theta$	Argument de l'impédance	$^{\circ}$
$R$	Résistance	$\Omega$
$R_{DC}$	Résistance en continu	$\Omega$
$\rho$	Résistivité	$\Omega\text{m}$
$C$	Capacité	F
$C_0$	Capacité à vide	F
$\varepsilon'$	Permittivité diélectrique	-
$\varepsilon''$	Pertes diélectriques	-
$RH$	Humidité relative	%RH
$T$	Température	$^{\circ}\text{C}$
$\epsilon$	Déformation mécanique	-
$X$	Grandeur d'entrée du capteur / Mesurande	-
$Y$	Grandeur de sortie du capteur	-
$X_{ref}, Y_{ref}$	Grandeur à la valeur de référence	-
$RV_{Y,X}(f, t)$	Variation relative	-
$s_{Y,X}(f)$	Sensibilité relative	$\%RH^{-1}$ ou $^{\circ}\text{C}^{-1}$
$f$	Fréquence	Hz
$f_C$	Fréquence de coupure	Hz
$f_{\varepsilon''}$	Fréquence des pertes diélectriques	Hz
$f_{RH}$	Fréquence d'invariance à l'humidité	Hz
$f_T$	Fréquence d'invariance à la température	Hz
$t$	Temps	s
$L, W, e$	Longueur, Largeur, Épaisseur	m





# 1 INTRODUCTION

La thèse contribue à développer les recherches dans le domaine de l'électronique connectée, de l'assemblage et de la fiabilité des modules microélectroniques. Plus particulièrement, l'objectif est d'intégrer des capteurs pour optimiser les procédés d'assemblage, et améliorer la fiabilité et la surveillance *in situ* des connexions par microbilles dans le report par puce retournée, dans un boîtier de type matrice à billes. Ce projet est issu d'une collaboration entre la société IBM Bromont au Canada, le laboratoire LN2 de l'Université de Sherbrooke, et le laboratoire IMS de l'Université de Bordeaux. Un contrat de cotutelle a permis sa réalisation entre les deux sites géographiques, la France et le Canada. Chacun des acteurs apporte sa spécialisation, l'entreprise IBM est spécialisée dans l'assemblage de module microélectronique, le laboratoire IMS dans la fiabilité des technologies d'encapsulation, et le laboratoire LN2 dans la conception et la fabrication de micro-nano-technologies.

La Figure 1.1 présente la vue en coupe d'un boîtier à puce retournée sur substrat organique type matrice à billes. La puce comportant le circuit intégré est assemblée à son substrat par l'intermédiaire de microbilles. La partie active de cette puce se situe côté substrat, d'où le nom puce retournée ou *flip-chip* en anglais. L'appellation originelle par IBM [1] [2] de ces microbilles est C4 pour *Controlled Collapse Chip Connection*, que l'on utilisera dans cette thèse. Les microbilles d'interconnexions sont encapsulées dans polymère structurant et isolant appelée *underfill*. L'assemblage possède une deuxième matrice à billes permettant de relier électriquement le module à la carte, d'où le nom boîtier de type matrice à billes ou *Ball Grid Array* (BGA) en anglais. Une capsule ou dissipateur thermique (*lid*) permet de protéger la puce de l'environnement extérieur, d'assurer la coplanarité du module et d'évacuer la chaleur générée par la puce.

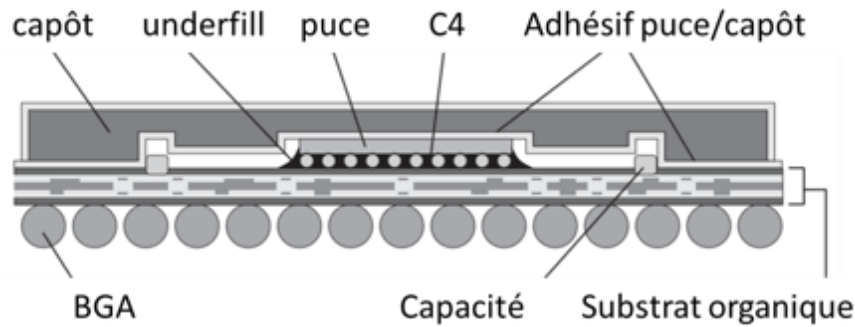


Figure 1.1 | Composition d'un assemblage *flip-chip* issu de [3].  
Circuit intégré = puce = *die*, substrat = substrat organique = *organic substrate*, billes d'interconnexion = *bump* = *C4*, capot = dissipateur thermique.

Les différents éléments du module microélectronique ne sont pas réalisés avec les mêmes matériaux. Par exemple, la puce est en silicium et les microbilles en alliage d'étain, d'argent et de cuivre. Le substrat quant à lui est formé de différents polymères et de cuivre. La différence des propriétés des matériaux (annexe A page CII) est à l'origine de contraintes dès l'assemblage. En effet, les matériaux se dilatent, ou se contractent, avec la variation de la température. Le coefficient d'expansion thermique (CTE) quantifie cette expansion. Par exemple, le CTE d'une puce en silicium est de 3 ppm/°C, et celui d'un substrat organique autour de 18 ppm/°C. Ainsi, au cours des excursions de température, le substrat s'allonge, ou se contracte, 6 fois plus que la puce. Cet effet se répercute directement sur les interconnexions qui doivent assurer le contact et donc soutenir ces contraintes thermomécaniques. En plus de ces contraintes mécaniques aux interfaces des matériaux durant les excursions thermiques, la diffusion de l'humidité dans les polymères durant l'assemblage et les tests de fiabilité des modules peuvent engendrer des mécanismes de défaillances, tels que l'effet «pop-corn» ou la corrosion. Ainsi, la connaissance du niveau des contraintes, de la température et du niveau d'humidité *in situ* et en temps réel permettrait aux ingénieurs d'IBM d'adapter les conditions environnementales, ou le procédé d'assemblage afin de le rendre plus robuste et d'améliorer la fiabilité de leurs modules microélectroniques.

Le principal objectif de ce projet est de réaliser un boîtier intelligent, en y intégrant une matrice de capteurs à la surface du circuit intégré. Ces capteurs indiqueront aux ingénieurs d'IBM, en temps réel, le niveau des contraintes dans le boîtier. Cette information pourra aider à rendre le procédé d'assemblage plus robuste, et apportera un moyen pour effectuer la maintenance préventive des assemblages aux utilisateurs. Cette thèse se concentre sur la

conception, la fabrication et la caractérisation de capteurs de température, d'humidité et de contrainte pouvant être intégrés sur des puces existantes.

Dans le chapitre suivant, on détaillera la pertinence de l'ajout de capteurs à base de nanotubes de carbone dans les assemblages électroniques, en présentant les moyens existants pour surveiller les contraintes d'un assemblage. Puis, dans le chapitre 3, on présentera le procédé de fabrication, les instruments de mesure, ainsi que, les protocoles de mesure des capteurs. Ainsi, dans le chapitre 4, les performances en température, en humidité et en contrainte des capteurs prototypes seront présentées, ainsi que le principe de mesure associé. On terminera ce chapitre par les méthodes de séparation des différentes sources dans la réponse des capteurs. Dans le chapitre 5, les performances atteintes par les capteurs intégrés seront détaillées. Pour terminer ce mémoire, on apportera une conclusion sur l'ensemble du travail réalisé, et des perspectives ouvertes par ce travail.

## 2 ÉTAT DE L'ART

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'état de l'art, certes non-exhaustif mais le plus pertinent, sur les moyens actuels pour mesurer la température, l'humidité et les contraintes dans l'assemblage, ainsi que les instruments permettant de corréler ces données aux défauts présents dans le module microélectronique.

### 2.1 Fiabilité des boîtiers électroniques

La fiabilité d'un composant correspond à sa durée de fonctionnement pour un profil de mission donné. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à la fiabilité des composants pour des applications dans des environnements sévères, c'est-à-dire pour une étendue de température allant de -40 à 140 °C et d'humidité de 0 à 90 %RH. Ces deux contraintes sont responsables du déclenchement de plusieurs mécanismes de défaillance de jeunesse et d'usure, comme les fatigues mécaniques engendrant des ruptures ou délaminages [4] [5], ou les réactions chimiques responsables de phénomènes d'interdiffusion, d'oxydation [6], de corrosion [7] et d'abrasion par exemple. Des tests de défaillances accélérés permettent de mettre en évidence les défauts de jeunesse et le temps avant dégradation d'un assemblage.

Le principe du vieillissement accéléré est de reproduire les mêmes mécanismes de défaillance, et les mêmes défaillances que celles subies lors du temps de vie d'utilisation d'un composant, mais en un temps plus court. Ainsi, il faut imposer des contraintes plus sévères et plus fréquentes qu'en réalité pour y arriver, mais sans créer de nouvelles défaillances. De ce fait, il faut déterminer les conditions de test nécessaires pour calquer avec la réalité et les éléments permettant d'accélérer le phénomène. Par exemple, pour faire apparaître les défaillances thermomécaniques équivalentes à une utilisation en environnement sévère, 700 cycles alternant des plateaux de -55 °C et de 125 °C [8], sont appliqués sur un lot de N composants. Relier le taux de défaillance en fonction du nombre de cycle, permet d'extraire la loi de comportement de l'assemblage, et donc le temps avant dégradation.

Des défauts liés aux contraintes thermomécaniques peuvent apparaître rapidement, voire même dès l'assemblage de la puce avec le substrat organique. En effet, pour assembler la puce au substrat organique, il faut porter les billes d'interconnexions, à base d'étain d'argent et de

cuivre, à une température d'au moins 225 °C pour que les métaux fusionnent. Lors du refroidissement de l'interconnexion jusqu'à la température ambiante, la différence de CTE entre la puce et le substrat organique engendre une contrainte importante au niveau des interconnexions. Comme le substrat se rétrécit 6 fois plus que la puce, l'ensemble de la structure se fléchit. Le fléchissement, ou gauchissement, de l'assemblage traduit la contrainte mécanique subie par l'interconnexion. Si la contrainte dépasse la contrainte à la rupture de l'interface, une fissure apparaît (Figure 2.1 et Figure 2.2).

De plus, l'eau peut être piégée dans les matériaux poreux, comme l'époxy. Dans le cas d'une élévation rapide de la température, le matériau n'a pas le temps de dégazer et l'eau peut se retrouver piégée au niveau des interfaces, comme entre l'*underfill* et la puce. Dans ce cas, la pression de la vapeur d'eau dans la cavité augmente brusquement. Si la pression est trop importante, cela provoque un délaminage à l'interface et une fissure dans le matériau, comme illustré dans la Figure 2.3 et la Figure 2.4. C'est l'effet «pop-corn». Ce phénomène peut être évité en chauffant plus lentement et à plus basse température sur une longue durée pour permettre aux matériaux de dégazer.

L'entreprise IBM cherche à réduire au maximum l'apparition de ces fissures. Pour ce faire, l'humidité, la température et la contrainte de la puce ou du substrat organique au cours de l'assemblage doivent être contrôlés, connus et reliés aux défauts analysés.



Figure 2.1 | Schéma issu de [3] illustrant les fissures apparaissant lors d'une contrainte thermomécanique excédant la contrainte à la rupture du C4.

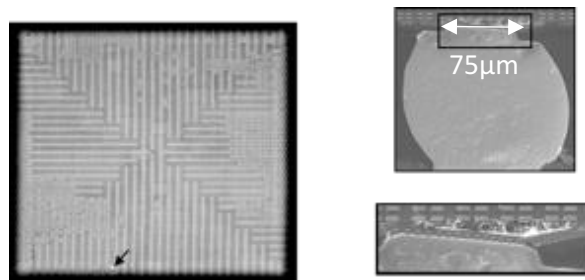


Figure 2.2 | Exemple de délamination sous un *Ball Limiting Metallurgy* (BLM) après l'étape de *reflow* d'un assemblage type boîtier matricielle en plastique flip-chip (FC-PBGA) [9].

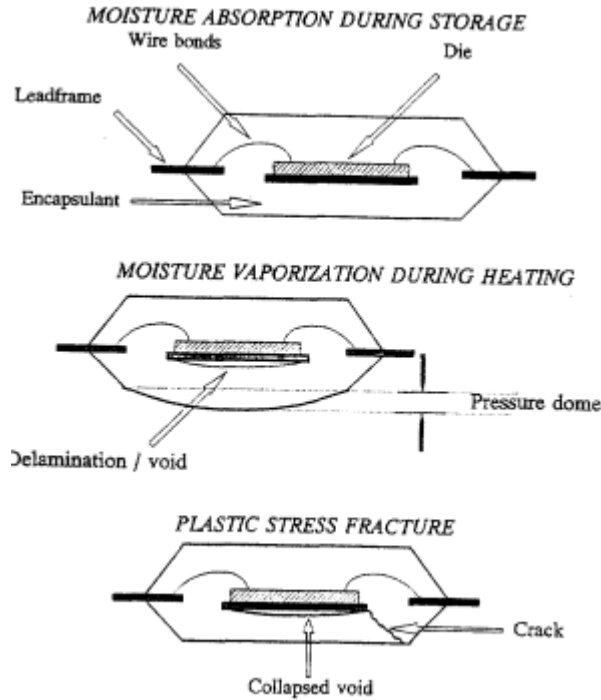


Figure 2.3 | Schématisation de l'effet «pop-corn» lié à l'apparition de fissures dans une structure perméable à l'eau lors d'une élévation rapide de la température [10].

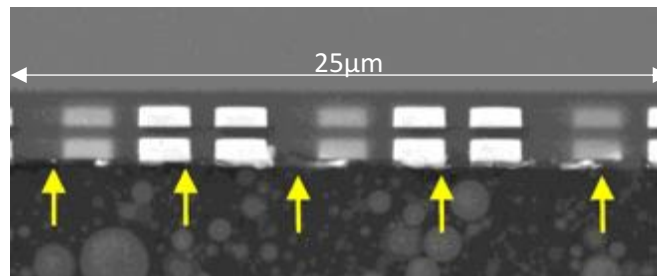


Figure 2.4 | Délamination de l'*underfill* et de la puce dans un boîtier FC-PBGA après 192h à 30°C/60%RH suivis de 3 recuits à 260 °C [9].

## 2.2 Techniques d'analyses de défaillances

Certains instruments permettent de mesurer la température, l'humidité et le gauchissement des assemblages, en même temps que d'observer la qualité des interconnexions. Dans cette partie, on commencera par présenter les moyens pour mesurer la température par une thermographie infra-rouge, le gauchissement par une tomographie laser, et l'humidité par une gravimétrie. Puis, on présentera les instruments pour observer les défauts, comme les rayons X, le microscope acoustique, et le microscope électronique.

## 2.2.1 Instruments de mesure

### Thermographie infrarouge

La thermographie infrarouge [11] est une technique de mesure sans contact de la température. Un corps chaud émet, réfléchit et transmet sur une bande de longueur d'onde. Le principe de mesure de cet instrument consiste à mesurer l'émissivité. L'émissivité dépend de la température et de la longueur d'onde. L'étendue de la longueur d'onde est entre 0,7 et 14  $\mu\text{m}$ . En fonction du matériau, l'intervalle de la longueur d'onde varie. Par exemple, les métaux ont une bonne émission pour des longueurs d'onde entre 0,8 et 1  $\mu\text{m}$ , alors que les plastiques émettront plus entre 8 et 14  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur a aussi un impact sur la mesure. En effet, les plastiques fins sont plus transmetteurs, c'est-à-dire émettent moins, que les plastiques épais. Cependant, il existe un intervalle de longueur d'onde où la transmission du plastique est nulle. Par exemple pour le polyamide, la transmission est nulle pour une longueur d'onde de 7,4  $\mu\text{m}$ .

Cet instrument permet de mesurer des températures de -30 à 300 °C avec une précision de +/-2 °C. Cette technique permet de mesurer la température avec une résolution spatiale de 35  $\mu\text{m}$ .

### Tomographie laser

La tomographie laser (TDM) [12] permet de réaliser des mesures de -50 à 300 °C et d'avoir une résolution de la déformation de 150 ppm. Le principe de mesure de cet appareil est d'envoyer un faisceau monochromatique, à partir d'un laser, sur la surface de l'assemblage, et de récupérer le faisceau réfléchi par la surface de l'assemblage. Plus la température diffère de la température sans contrainte de l'assemblage, c'est-à-dire à 221 °C pour un assemblage sans *underfill* et 150 °C pour un assemblage avec *underfill*, plus l'assemblage gauchit. Lorsque la surface de l'assemblage se fléchit, alors, le faisceau lumineux réfléchi se dévie proportionnellement au fléchissement.

### Gravimétrie

L'humidité absolue, soit la teneur en eau  $c$ , est mesurable par une analyse gravimétrique [13]. Cette technique consiste à peser l'assemblage et de quantifier sa prise de poids lors de l'augmentation de l'humidité, ou au contraire sa perte de poids dans le cas d'une déshydratation sous azote et à haute température. La durée d'un test peut varier de 500 h à 4000 h en fonction

du composant étudié. La mesure par gravimétrie a une résolution jusqu'à  $10^{-6}$  g et une précision de 1 %. À partir d'une balance précise et d'un simple four, une mesure gravimétrique non-isotherme peut être réalisée [14]. Le principe est d'augmenter la température et de peser l'assemblage toutes les 15 min. Ce test est plus rapide mais risque d'être moins fiable car il faut sortir l'assemblage du four, placer exactement l'assemblage au même endroit sur la balance et relancer le test. L'assemblage a le temps de refroidir et d'absorber l'humidité avec un différentiel entre la température et l'humidité ambiante et celle de l'assemblage. Par cette méthode, le test dure environ 250 h.

La limite majeure de cette technique est l'absence de données spatiales pour déterminer le coefficient de diffusion  $D$  de l'eau, de l'équation de Fick (2.1). La répartition ou les pièges à humidité ne sont pas extraits par ce principe de mesure.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

Avec

$$c = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{sec}} \quad (2.2)$$

## 2.2.2 Analyse des défaillances

### Rayons X

À partir d'un filament de tungstène ou LaB6 des électrons sont émis et accélérés par une différence de potentiel élevée en direction d'une cible. Cette cible émet des rayons X à cause du freinage des électrons par les atomes de la cible, ou parce que les électrons ont suffisamment d'énergie pour exciter des atomes cibles. Ces rayons X peuvent soit être déviés par la matière soit être absorbés. Dans ce dernier cas, l'absorption dépend du nombre atomique des atomes du matériau et de la longueur d'onde. Plus le nombre atomique est élevé ou plus l'énergie des électrons est faible, plus l'absorption par la matière sera importante. De plus l'intensité du rayonnement décroît avec l'épaisseur de la matière étudiée. Cette technique permet donc de définir des volumes en échelle de gris. Ainsi, la forme des C4 est observable. Ceci permet de vérifier, si le C4 a bien une forme de bille et non pas d'hyperboloïde simple ou double nappe. De même, la qualité de l'alignement de la puce par rapport au substrat peut être vérifiée par



cette méthode. Le contraste entre les différents volumes ou matériaux dépend de la différence entre les coefficients d'absorption. Par exemple, pour détecter des cavités ou des délaminages, il faut que l'absorption de l'air soit très différente de l'absorption du matériau où se situe la fissure ou cavité. Ainsi avec les rayons X, les fissures dans le métal du C4, sont observables uniquement si elles sont dans le plan d'observation. Les métaux sont très atténuateurs des rayons X, ce qui engendre un contraste insuffisant pour distinguer les autres matériaux de la puce.

La résolution de cet appareil est de 0,25  $\mu\text{m}$ , avec un filament LaB6 [15], pour une taille d'image de 23,6 mm par 15,5 mm.

### **Microscope acoustique**

À partir d'un transducteur piézo-électrique, une onde acoustique est émise avec une fréquence de 15 MHz à 300 MHz [16]. L'amplitude de l'onde réfléchi est importante lors d'une hétérogénéité, c'est-à-dire d'une discontinuité qui peut être liée à l'interface entre deux matériaux. La mesure de la distance entre chaque discontinuité est réalisée à partir du déphasage du signal. Plus la fréquence de l'onde est élevée plus la résolution sera importante mais l'épaisseur de pénétration sera plus réduite.

Une mesure permet de détecter les délaminages au niveau des interfaces, et les cavités d'air. L'appareil a une résolution en épaisseur jusqu'à 0,01  $\mu\text{m}$  des défauts d'air et 5  $\mu\text{m}$  spatiale. L'avantage de cet instrument par rapport aux rayons X est la séparation des différentes couches de l'assemblage, jusqu'à une épaisseur de couche minimale de 1  $\mu\text{m}$ . En revanche, chaque scan nécessite un traitement contrairement aux rayons X.

### **Microscope électronique et optique**

Les problèmes d'adhésion du C4 au BLM ou au plot de contact du laminé, ainsi que les micro-fissures dans les billes d'interconnexion sont difficilement visibles par les techniques précédentes. De ce fait, le microscope électronique à balayage permet d'avoir une meilleure résolution. Le désavantage de cette technique est la destruction de l'assemblage pour observer et analyser l'interconnexion.

Pour détecter un problème d'adhésion, une solution est d'injecter un colorant au niveau de l'interconnexion [3], de le laisser sécher, puis de séparer la puce du substrat organique pour

observer au microscope optique le colorant. Si le colorant est présent au niveau de l'interface avec le substrat organique alors il y a un problème d'adhésion.

En micro-sectionnant l'assemblage, les micro-fissures aux interfaces sont observables, et donc la localisation de la défaillance. Cette méthode requiert plus d'expertise car des dommages supplémentaires peuvent être ajoutés lors du micro-sectionnement. Cependant, la combinaison d'un microscope optique à balayage avec un faisceau d'ions focalisés rend possible la coupe en profondeur de l'échantillon et la visualisation de l'opération en simultané.

Les mesures de la température, de l'humidité et de la contrainte mécanique, corrélées avec les défaillances observées aux rayons X, au microscope acoustique ou au microscope électronique, permettent d'estimer les valeurs acceptables des contraintes.

La principale limite des mesures *ex-situ* des contraintes est de ne pas avoir de données en temps réel lors du procédé d'assemblage, des tests de qualification et du profil de mission du boîtier microélectronique. Ainsi, l'intégration de capteurs permettrait d'obtenir ces données, par mesure *in situ*.

## **2.3 Capteurs intégrés spécifiques**

L'avantage des mesures des grandeurs *in situ* est de pouvoir informer, contrôler et surveiller leur niveau pendant la fabrication, le stockage, le transport ou la vie utile de l'assemblage, et non plus uniquement au cours des tests de qualification. Cette section présente les performances et limitations des différents capteurs de température, d'humidité et de contrainte qui peuvent être embarqués dans les circuits étudiés dans ce travail.

### **2.3.1 Capteurs intégrés de température**

Depuis quelques années la température est mesurée dans les assemblages à partir de matrice de thermistors, de thermocouples ou de diodes [17]. La technologie des thermistors et thermocouples permet de les intégrer facilement sur la couche de passivation de la puce, c'est-à-dire lors de l'étape d'assemblage. La diode est fabriquée au niveau des transistors du circuit intégré, ce qui nécessite leur prise en compte dès la conception de la puce.

La sensibilité relative d'un thermocouple à base de cuivre et de constantan [18] est d'environ  $4 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ , et celle d'un thermistor de  $10 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  [19].

### 2.3.2 Capteurs intégrés de contrainte

À partir des modèles thermomécaniques des modules microélectroniques [20], la valeur de déformation maximale calculée est de 600 ppm pour une excursion de température de 221 à -40 °C.

Les jauges de contraintes sont soit métalliques [21], soit piézoélectriques [22, 23]. L'avantage d'une jauge métallique est qu'elle peut être fabriquée à n'importe quel niveau de l'assemblage, mais sa sensibilité est de 2. Donc pour une déformation maximale de 600 ppm, la variation relative de la grandeur de sortie de la jauge est de 0,12 %. Les jauges piézoélectriques à base de silicium dopé ont une sensibilité élevée, de l'ordre de 100, ce qui permet d'avoir une variation relative maximale de la grandeur de sortie de la jauge piézorésistive de 6 %. En revanche, intégrées dans la puce de silicium, elles sont loin de la zone d'intérêt et nécessitent d'être prise en compte dès la conception de la puce.

### 2.3.3 Capteurs intégrés d'humidité

Les capteurs d'humidité les plus courants sont fabriqués à base d'oxyde d'aluminium poreux (AAO) [24] [25], de silicium poreux [26], ou encore de polyimide [27]. Contrairement à la mesure de l'humidité par gravimétrie, ces capteurs ne mesurent pas l'humidité absolue mais l'humidité relative. L'équation (2.3) exprime la relation entre l'humidité absolue ( $c(t)$ ) et l'humidité relative ( $RH(t)$ ), avec  $P$  la pression, et  $P_{eau}^{(sat)}$  la pression de vapeur d'eau saturée. Ces capteurs capacitifs ont un comportement hygroscopique, c'est-à-dire que la capacité évolue de façon non-linéaire avec l'humidité relative. Les différentes technologies ont une sensibilité relative de la capacité de l'ordre de  $10^{-3}/\%RH$ . Donc la variation relative de la grandeur de sortie est d'environ 10 % pour variation de plage de 0 à 100 %RH.

$$RH(t) = \frac{P}{P_{eau}^{(sat)}(T)} \frac{c(t)}{c(t) + 0,62} \quad (2.3)$$

Pour conclure, les données obtenues par les capteurs peuvent être corrélées avec les défauts survenus dans l'assemblage, mais ne permettent pas d'informer s'il y a un délaminage ou un défaut dans l'assemblage. De plus, 3 capteurs de technologies différentes sont nécessaires pour obtenir l'ensemble des grandeurs. Les nanotubes de carbone pourraient mesurer les trois grandeurs à partir d'un seul corps d'épreuve.

## **2.4 Capteurs à base de nanotubes de carbone**

Les capteurs à base de nanotubes de carbone utilisent le changement des propriétés électriques des nanotubes en fonction de l'excitation extérieure comme la température ou les espèces chimiques.

### **2.4.1 Propriétés des nanotubes de carbone**

La particularité des nanotubes de carbone ou du graphène est la forme en «nid d'abeille» de la structure cristalline des atomes de carbone. Le graphène est un matériau bidimensionnel, alors que les nanotubes de carbone constituent un matériau tridimensionnel qui correspond à l'enroulement de cette couche de carbone sur elle-même. Les nanotubes de carbone peuvent être composés d'un seul feuillet (SWCNT) ou de plusieurs feuillets (MWCNT), ce qui entraîne des diamètres des MWCNT allant de 2,5 à 30 nm, pour une longueur de 1 à 30  $\mu\text{m}$ .

Leur structure cristalline engendre des propriétés exceptionnelles en terme de conductivité électrique ( $\sigma = 10^4$  à  $10^7 \text{ Sm}^{-1}$ ), et thermique ( $\kappa = 600$  à  $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), tandis que ses dimensions permettent d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques, le module d'Young atteignant 0.97 TPa.

### **2.4.2 Comportement thermo-électrique des nanotubes de carbone**

Le tiers des couches d'un nanotube de carbone multi-feuillet (MWCNT) est métallique, les autres sont semi-conductrices [28]. Seules les couches supérieures du nanotube participent à la conduction du courant. Donc dans un réseau de nanotubes, il y a différents types de contact : métallique-métallique, semiconducteur-semiconducteur et métallique-semiconducteur. La jonction entre les zones métalliques et semi-conductrices provoque un contact Schottky [29]. Or le courant traversant une barrière Schottky est dépendant de la température. Plus la température est élevée plus le courant est important. Ainsi, avec l'élévation de la température, la résistance du réseau de MWCNT diminue. Donc les nanotubes de carbone peuvent être utilisés comme capteur résistif de température [30, 31]. Dans [31], la sensibilité relative du capteur est de  $-1,9 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$ .

### **2.4.3 Comportement piézo-électrique des nanotubes de carbone**

Dans un réseau de nanotubes de carbone, deux nanotubes à proximité peuvent former un contact électrique, soit de type métallique-métallique, semiconducteur-semiconducteur ou

semiconducteur-métallique dit Schottky. Dans le cas où la distance entre les nanotubes est trop importante pour former un contact électrique, le polymère ou l'air entre les nanotubes crée une barrière tunnel (Figure 2.5) [32, 30]. La résistance issue de cette barrière tunnel dépend de la distance, du matériau entre les nanotubes, et de la température. Donc lors d'excursion en traction et compression du réseau, la distance tunnel augmente ou diminue, donc la résistance varie. À partir de modélisations (Figure 2.6) d'un réseau de nanotubes de carbone [32], le facteur de jauge de la résistance à la déformation est estimé à 10, ce qui équivaut à une variation relative de la résistance de 0,6 % pour une déformation maximale de 600 ppm.

#### 2.4.4 Comportement hygro-électrique des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone se sont montrés prometteurs pour la détection de gaz [33, 34, 35, 36, 37], comme les molécules d'ammoniaque et d'eau. La grandeur électrique de sortie du capteur est alors la résistance. Un capteur résistif à l'humidité a une réponse linéaire à l'humidité relative, contrairement aux capteurs capacitifs présentés en 2.3.3.

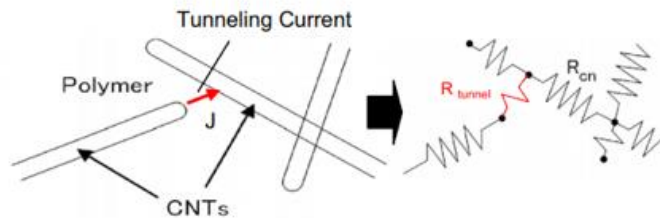


Figure 2.5 | Schéma électrique équivalent de la conduction du courant dans une couche de nanotubes issu de [32].

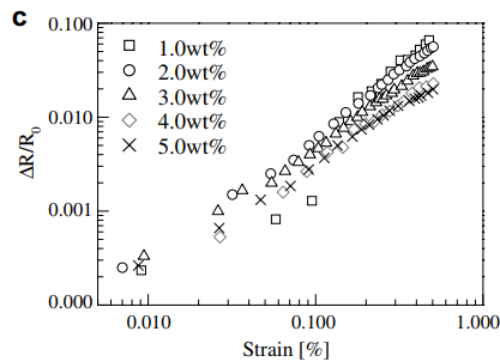


Figure 2.6 | Représentation de la variation relative de la résistance en fonction de la déformation de la couche de polymère/nanotubes de carbone, pour différentes valeurs de concentration massique de nanotubes par rapport au polymère [32].

Table 2.1 | Sensibilité relative des capteurs d'humidité à base de nanotubes de carbone multi-feuillets en fonction de leur état de surface [38, 39, 40, 41, 36, 42, 43, 44, 45].

Type MWCNT	Sensibilité relative ( $10^{-3}/\%RH$ )
MWCNT pur	0,7
MWCNT pur / PI	1,2
MWCNT avec des groupes carboxyles à la surface	8
MWCNT purs alignés	4

La sensibilité relative du capteur à base de nanotubes de carbone multi-feuillets dépend de leur fonctionnalisation de surface, de leur placement et s'ils sont enrobés dans du polyimide (PI), comme résumé dans la Table 2.1.

La sensibilité relative du capteur à base de nanotubes de carbone dans du polyimide est du même ordre de grandeur que la sensibilité des capteurs capacitifs à base d'oxyde d'aluminium, de polyimide ou d'oxyde de silicium. Le polyimide autour des nanotubes de carbone permet de les isoler électriquement et de les protéger de l'environnement. La modélisation la plus simple [42] du réseau de nanotubes de carbone dans du polyimide néglige les effets capacitifs entre les chemins de nanotubes de carbone. Le système est donc équivalent à un réseau de résistances en série des nanotubes de carbone d'un même chemin de conduction entre les électrodes, en parallèle avec la résistance d'autres chemins de conduction par les nanotubes de carbone et la résistance du polyimide. Les molécules d'eau s'absorbent [42] à la surface des nanotubes de carbone. Cette absorption engendrerait alors une élévation de la résistance électrique. D'après les résultats issus de [42], plus l'humidité relative ambiante est élevée plus la résistance du capteur est élevée.

### 2.4.5 Techniques de fabrication

Il existe différentes techniques de dépôt de nanotubes de carbone, rassemblées dans la Table 2.2. La croissance des nanotubes de carbone permet d'obtenir un alignement des nanotubes et donc d'améliorer leur sensibilité, en tant que capteur de traction ou compression puisque leurs propriétés intrinsèques sont directionnelles [41, 46]. Cependant, soit les nanotubes de carbone sont créés à partir de la sublimation d'une électrode de carbone, à 3000-4000 K, par arc électrique, soit par dépôt chimique en phase gazeuse (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*), entre 600 et 1200 °C. Quelle que soit la méthode haute ou moyenne température, la température reste trop élevée pour les puces microélectroniques.

Comme la croissance des nanotubes de carbone, les canaux microfluidiques permettent l'alignement des nanotubes. Cependant, les capteurs au centre de la puce requièrent un canal pour acheminer les nanotubes nécessaires à leur fabrication. Les nanotubes de carbone dispersés dans un fluide suivent les canaux microfluidiques par capillarité. La valeur des forces dépend de la largeur du canal. Ce principe limite les dimensions du capteur puisque la force de Laplace doit être supérieure à l'inertie du fluide pour déplacer les nanotubes de carbone.

La diélectrophorèse permet de placer et d'orienter selon les lignes de champ quelques nanotubes de carbone, dans une goutte déposée entre deux électrodes, celles-ci alimentées pour définir un champ électrique constant.

La pulvérisation permet de vaporiser des nanotubes sur la tranche chauffée (à 220 °C) afin que le solvant s'évapore en contact de la surface et, ainsi, d'y fixer les nanotubes de carbone. Cette méthode utilise des températures, des équipements, des produits, et des méthodes compatibles avec les équipements pour la fabrication de puces microélectroniques.

Table 2.2 | Avantages et inconvénients des techniques de dépôt des nanotubes de carbone.

Technique de dépôt	Avantages	Inconvénients
Croissance des MWCNT [41, 46]	Alignement possible des MWCNT et donc sensibilité plus élevée	Température supérieure à 600 °C
Canaux microfluidiques [47]	Alignement des MWCNT	Géométrie limitée du corps d'épreuve
Diélectrophorèse [44]	Orientation des MWCNT selon les lignes de champ entre les électrodes	Contact Schottky entre les MWCNT et le métal de l'électrode
Spray-Coater [48]	Simplicité du procédé	Pas d'alignement
Imprimante [49]	Simplicité du procédé	Pas d'alignement, problèmes de mouillabilité

La dernière technique de dépôt est compatible avec les procédés d'assemblage, rend possible le contact ohmique entre l'électrode et le réseau de nanotubes, et assure une liberté dans la conception du capteur. Par contre les nanotubes ne sont pas alignés par cette méthode. Donc la sensibilité du capteur en humidité risque d'être plus faible avec cette technique de dépôt.

## 2.5 Conclusion et positionnement des travaux

Les contraintes étudiées sont la température et l'humidité dans le cas d'environnement sévère, c'est-à-dire pour des températures allant de -40 à 140 °C, et des humidités relatives de 0 à 90 %RH. Ces excursions en température entraînent des contraintes thermomécaniques au niveau des interfaces de matériaux aux CTE distincts dans l'assemblage. En particulier, la zone

à risque lors des excursions en température est l'interconnexion entre la puce et le substrat organique. En effet, sur la gamme de température étudiée, la déformation maximale dans le plan de la puce, au niveau de l'interconnexion du coin de la puce, vaut au maximum 600 ppm à -40 °C.

La Table 2.3 résume les caractéristiques des capteurs possibles. À partir d'un corps d'épreuve à base de nanotubes de carbone, le capteur mesure la température, la contrainte et l'humidité relative. Si les grandeurs sont séparables par la géométrie du corps d'épreuve alors les capteurs à base de nanotubes de carbone représentent la meilleure solution.

Table 2.3 | Sensibilité et mesurande des capteurs en fonction de la technologie.

Technologie	Mesurande	Sensibilité relative
MWCNT	Température Humidité relative Déformation	-1,9 10 <sup>-4</sup> /°C 1 10 <sup>-3</sup> %RH 10
Thermocouple constantan	Température	4 10 <sup>-3</sup> /°C
Polyimide	Humidité relative	1 10 <sup>-3</sup> %RH
Jauge métallique	Déformation	2

Ainsi, pour créer des boîtiers intelligents qui informeraient l'utilisateur des risques de défaillances au cours du procédé d'assemblage ou au cours de la durée de vie utile du composant, il faut :

1. Fabriquer par *spray-coating*, caractériser dans des environnements sévères et séparer les sources des capteurs prototypes microscopiques de température, humidité et contrainte à base de nanotubes de carbone.
2. Fabriquer et caractériser les capteurs assurant la séparation des sources à la surface d'un véhicule de test qui remplace la puce.
3. Analyser et corrélérer les défauts repérés par les analyses de défaillances avec les données des capteurs.
4. Réaliser un modèle de comportement des paramètres critiques et des niveaux acceptables des contraintes.
5. Réaliser une interface homme-machine qui traiterait les données des capteurs, les comparerait avec le modèle de comportement et informerait l'utilisateur si un défaut



risque de survenir pour effectuer une maintenance préventive ou réduire le niveau des contraintes.

Le point 1 fait l'objet des chapitres 3 et 4, et le point 2 celui du chapitre 5. Les points 3, 4 et 5 n'ont pas été réalisés mais seront poursuivis par l'équipe ou les ingénieurs IBM.

# 3 CONCEPTION DES MICRO-CAPTEURS ET PROCÉDURE DE MESURE

Dans le chapitre précédent, les capteurs à base de nanotubes de carbone se sont révélés être le meilleur choix car ils sont sensibles à la fois à la température de -40 à 140 °C, à la contrainte de 0 à 600 ppm et à l'humidité de 0 à 90 %RH, en plus d'être simple à fabriquer . Par contre, comme le capteur réagit en même temps aux trois sources, il faut trouver un moyen de découpler les réponses par la géométrie ou par l'état de surface des nanotubes de carbone. Pour cette raison des capteurs prototypes sont fabriqués dans un premier temps.

Dans la partie 3.1 – conception, les différentes géométries pour les capteurs prototypes imaginées par le binôme Simon Landry et Patrick Wilson avant le début de ma thèse, ainsi que certaines géométries complémentaires que j'ai proposées, sont présentées. Toujours dans cette partie 3.1, la conception du véhicule de test avec les capteurs intégrés réalisée par Umar Shafique, en 2016, est expliquée. L'assemblage *flip-chip* étudié comprend une puce de 17 mm par 17mm et un substrat organique commercial de 40mm par 40mm. L'épaisseur disponible pour les capteurs est limitée à 1µm, et, la surface maximale d'un capteur est 150 µm par 150 µm. Enfin, la partie 3.2 – fabrication, détaille les procédés de fabrication des prototypes et des véhicules de test que j'ai réalisés au cours de ma thèse. Pour terminer, la procédure de caractérisation associée aux hypothèses de conception des capteurs est explicitée dans la partie 3.3.

## 3.1 Conception

Le véhicule de test est un wafer de silicium (*Si*) sur lequel on vient déposer la couche de passivation en nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) et de polyimide photosensible (PI), pour imiter les deux dernières couches d'une puce fonctionnelle avant le dépôt des billes d'interconnexion (C4) et assemblage. Le substrat choisi est un laminé existant possédant 109 paires de C4 indépendants et isolés des plans de masse et d'alimentation; ce qui permet d'intégrer 109 capteurs sur la surface du véhicule de test. Des lignes métalliques, visibles sur la Figure 3.1(a), permettent de relier les capteurs aux *Ball Limiting Metallurgy* (BLM) des C4 attribués. Sur la couche de polyimide, les capteurs sont placés de manière à cartographier la température,

l'humidité et la contrainte mécanique, voir Figure 3.1(b). Une fois la métallisation en aluminium (*Al*) réalisée l'ensemble est isolé par une couche de diélectrique. Puis, les BLMs et les C4 sont fabriqués. La dernière étape est d'assembler le véhicule de test au substrat organique, par le procédé d'IBM [3].

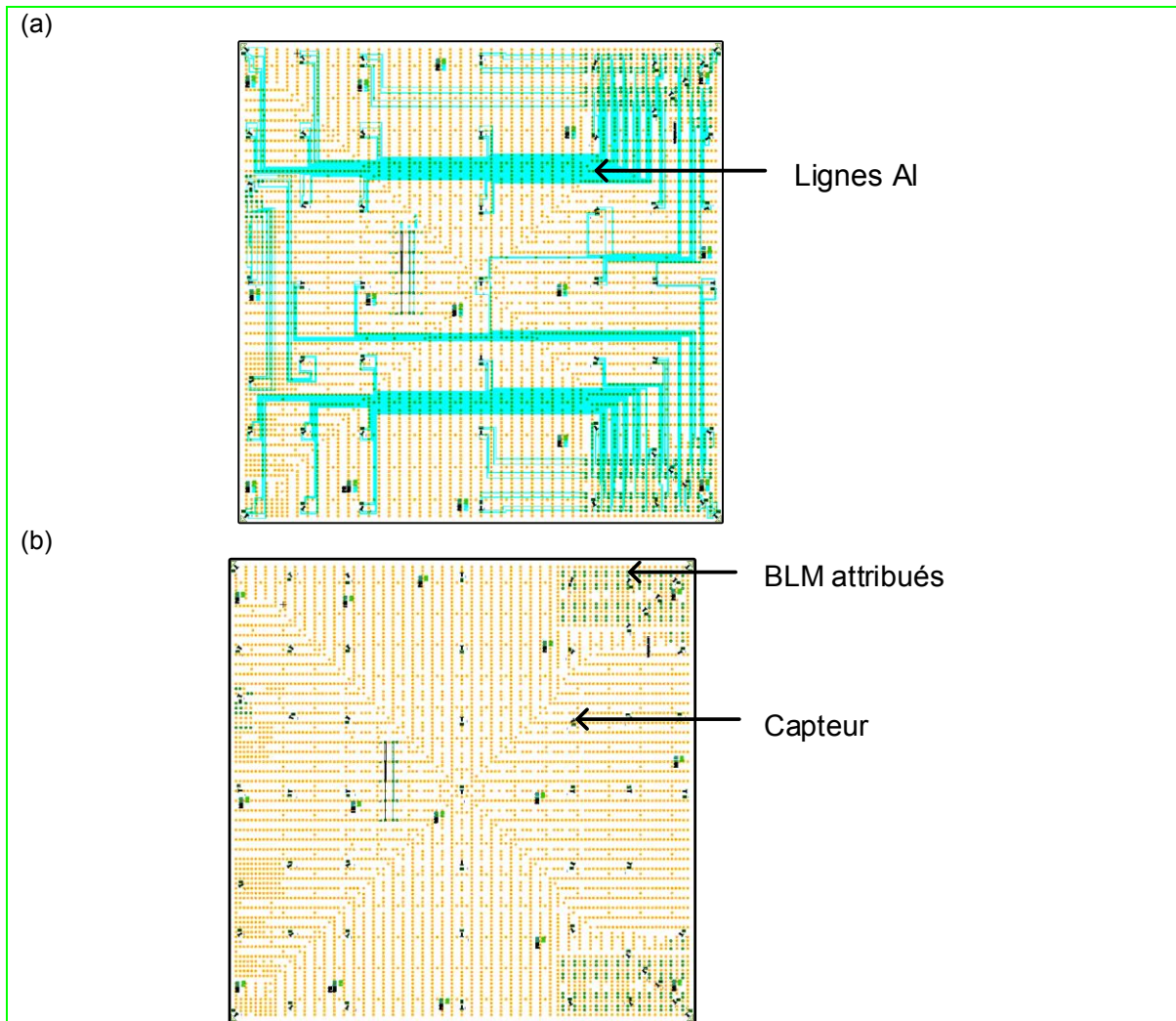


Figure 3.1 | Position des capteurs sur le véhicule de test.  
 (a) Masque du véhicule de test avec la couche de métallisation reliant les capteurs aux BLMs attribués. (b) Visualisation uniquement des capteurs, BLMs attribués en vert et des autres BLMs en jaune sur le véhicule de test.

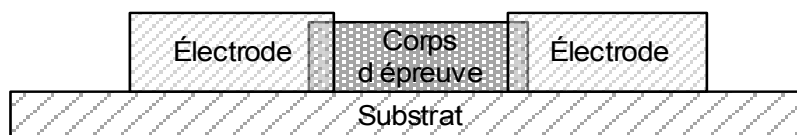


Figure 3.2 | Composition du capteur.

La conception du capteur est basée sur celui de Lee [48]. Le capteur se compose de deux éléments, d'un corps d'épreuve microscopique à base de nanotubes de carbone recouvert par une couche de polyimide, et de deux électrodes, voir Figure 3.2.

Avant de se lancer dans la fabrication complexe des véhicules de test, des capteurs prototypes à base de nanotubes de carbone ont été fabriqués pour valider le procédé de fabrication et étudier l'influence des différents matériaux, paramètres de fabrication, et géométries des capteurs sur leurs performances. À partir des analyses, un modèle de comportement en température, humidité et contrainte, des capteurs prototypes sera déterminé. En particulier on cherchera à valider les hypothèses de conception soit:

- lorsque la couche est soumise à une contrainte mécanique, comme l'étirement, la distance entre les nanotubes augmente, donc la résistance électrique du capteur augmente,
- l'augmentation de la température, quant à elle, augmente l'énergie cinétique des électrons et donc le flux de courant dans la couche de nanotubes,
- les particules d'eau peuvent plus ou moins se lier à la surface des nanotubes de carbone, dépendamment de leur fonctionnalisation, et donc les propriétés électriques de ceux-ci sont modifiées,
- la géométrie ou l'état de surface permettent de séparer les réponses.

Le corps d'épreuve est à base de nanotubes de carbone, un matériau conducteur, encapsulés dans du polyimide, une matrice diélectrique. La Figure 3.3 présente les différentes géométries utilisées pour le corps d'épreuve. Une forme de serpent permet de mesurer les contraintes mécaniques. En effet, on suppose que, comme les jauges de contraintes mécaniques macroscopiques, un serpent donne une meilleure sensibilité et des mesures plus directionnelles qu'un parallélépipède. Pour l'humidité ou la température le parallélépipède est plus adapté, mais risque d'être insensible aux contraintes.

Pour les véhicules de test, la matrice de capteurs se compose uniquement des géométries SW3, SL1 et P2. SW3 est utilisé pour mesurer la contrainte dans le plan du capteur, P2 la température et l'humidité, et SL1 la déformation sous les BLMs.

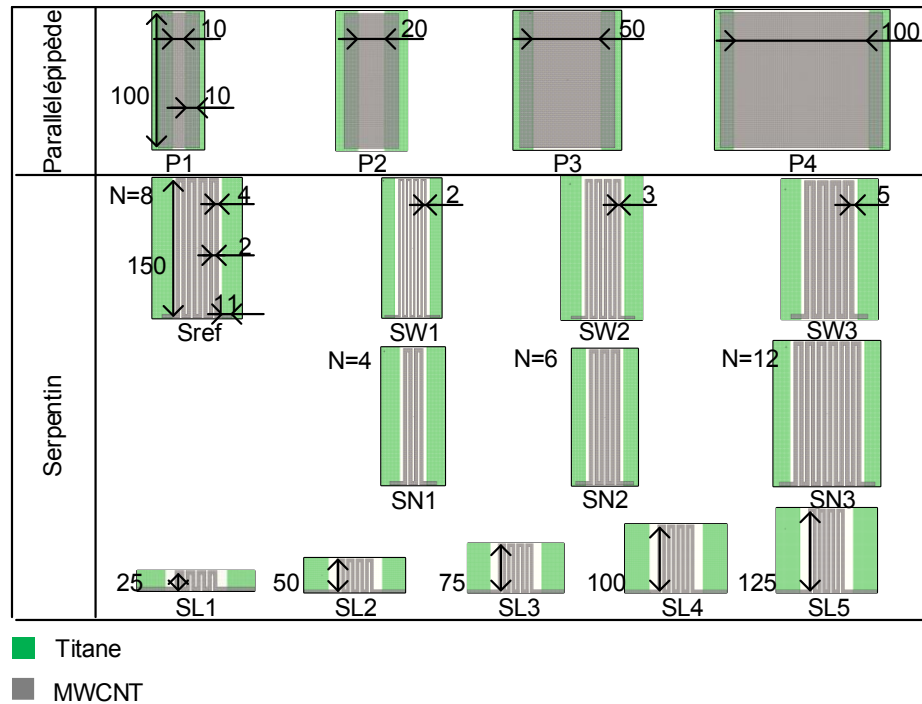


Figure 3.3 | Liste des géométries envisagées lors de la conception. Les valeurs sont en  $\mu\text{m}$ . Seules les valeurs modifiées par rapport à la géométrie de référence de chaque catégorie (Sref et P1) sont mentionnées. N fait référence au nombre de lignes.

Le polyimide qui recouvre les nanotubes joue plusieurs rôles. Il permet de protéger le capteur de l'environnement extérieur, de conserver les nanotubes de carbone à la surface de la puce, et d'être poreux à l'humidité pour que les nanotubes puissent percevoir la vapeur d'eau ambiante. De plus, lorsque la contrainte est relâchée après un test mécanique, les nanotubes de carbone peuvent ne pas reprendre le même enchevêtrement. La couche de polyimide permet d'assurer la flexibilité de la structure et éviter les risques de déformations permanentes.

Pour terminer, les électrodes sont en titane pour assurer un contact ohmique avec les nanotubes de carbone. Lors de l'étape de prototypage celles-ci sont de grandes tailles ( $1\text{ cm}^2$ ) et recouvertes d'une couche d'or de 150 nm afin d'éviter l'oxydation du titane et garantir un bon contact électrique.

Pour fabriquer les capteurs, les techniques usuelles (Annexe B) de microfabrication sont utilisées, c'est-à-dire les techniques de dépôt de résine photosensible, leur polymérisation par une photolithographie aux ultra-violet (UV) et l'élimination des zones non polymérisées par

voie humide, dit développement. Des masques permettent de définir quelle partie de la résine sera exposée aux UV.

**Les masques de micro-fabrication des prototypes** – Il y a deux jeux de masques pour réaliser les prototypes. Chaque jeu de masques comprend 3 niveaux pour réaliser les capteurs prototypes, un pour le corps d'épreuve, un pour l'encapsulation du corps d'épreuve et un pour les électrodes. La Figure 3.4(a) présente le premier jeu de prototypes sur lequel 16 capteurs sont conçus. La conception de ce premier jeu a été réalisée par Simon Landry [50] avant mon arrivée en thèse. Sur chaque échantillon de la Figure 3.4(b), il y a un capteur au centre et des répliques des capteurs P1 à SN3 (Figure 3.3) situés de part et d'autre du capteur central. La Figure 3.4(c) présente un agrandi du corps d'épreuve situé entre les électrodes centrales. La Table 3.4 résume quelles sont les géométries du corps d'épreuve central de chaque échantillon en fonction de leur numéro, ainsi que les géométries des capteurs répliques identifiés par leur lettre, du premier jeu de prototypes. Les répliques sont des copies du design des capteurs définis dans la Table 3.4 pour déterminer l'homogénéité du dépôt de nanotubes sur la tranche. De la même manière, la Figure 3.5 associée à la Table 3.5 résume les différents capteurs du second jeu de prototypes. Le second jeu de prototypes est destiné à améliorer les capteurs en contrainte, et en particulier pour détecter la contrainte sous un BLM.

**Les masques de micro-fabrication des véhicules de test** – Six masques sont nécessaires pour concevoir les véhicules de test, un pour la métallisation, un pour les corps d'épreuve, un pour l'encapsulation du corps d'épreuve, un pour les électrodes, un pour l'encapsulation des électrodes et de la métallisation, et, un pour les BLMs. La superposition des 6 masques est disponible à l'échelle de la tranche de silicium sur la Figure 3.6(a). La Figure 3.6(b) présente la superposition des 6 masques sur un quart de vue d'un véhicule de test.

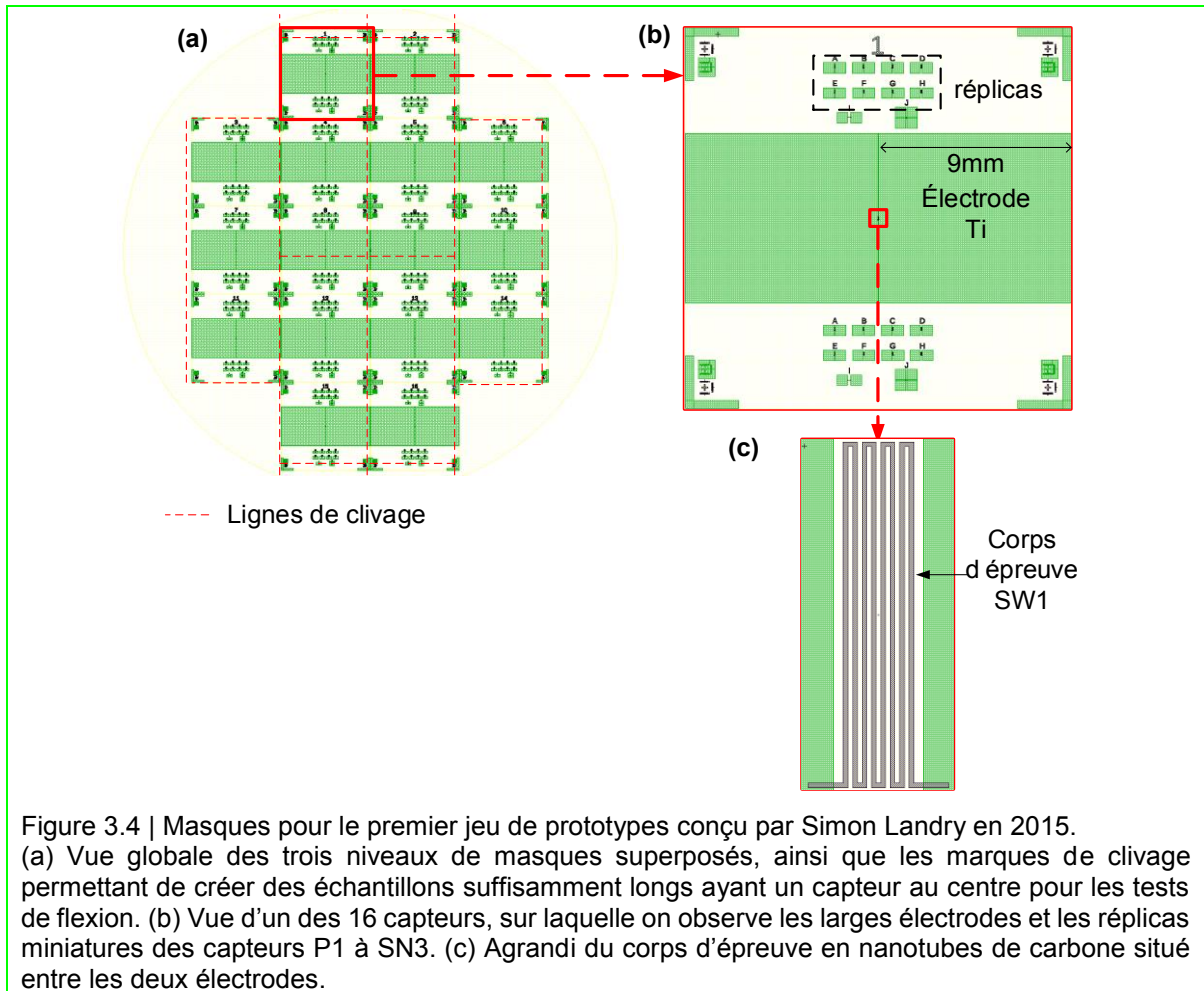


Table 3.4 | Géométrie du corps d'épreuve du capteur en fonction du numéro du capteur du jeu de prototype 1 ou de la lettre du réplique.

Géométrie	SW1	SW2	Sref	SW3	SN1	SN2	SN3	P1	P2	P3	P4
# Capteur	1, 9	2	3, 7, 10	4, 11	5	6	8, 12	13	14	15	16
# Réplique	A	B	C, G	D	E	F	H				

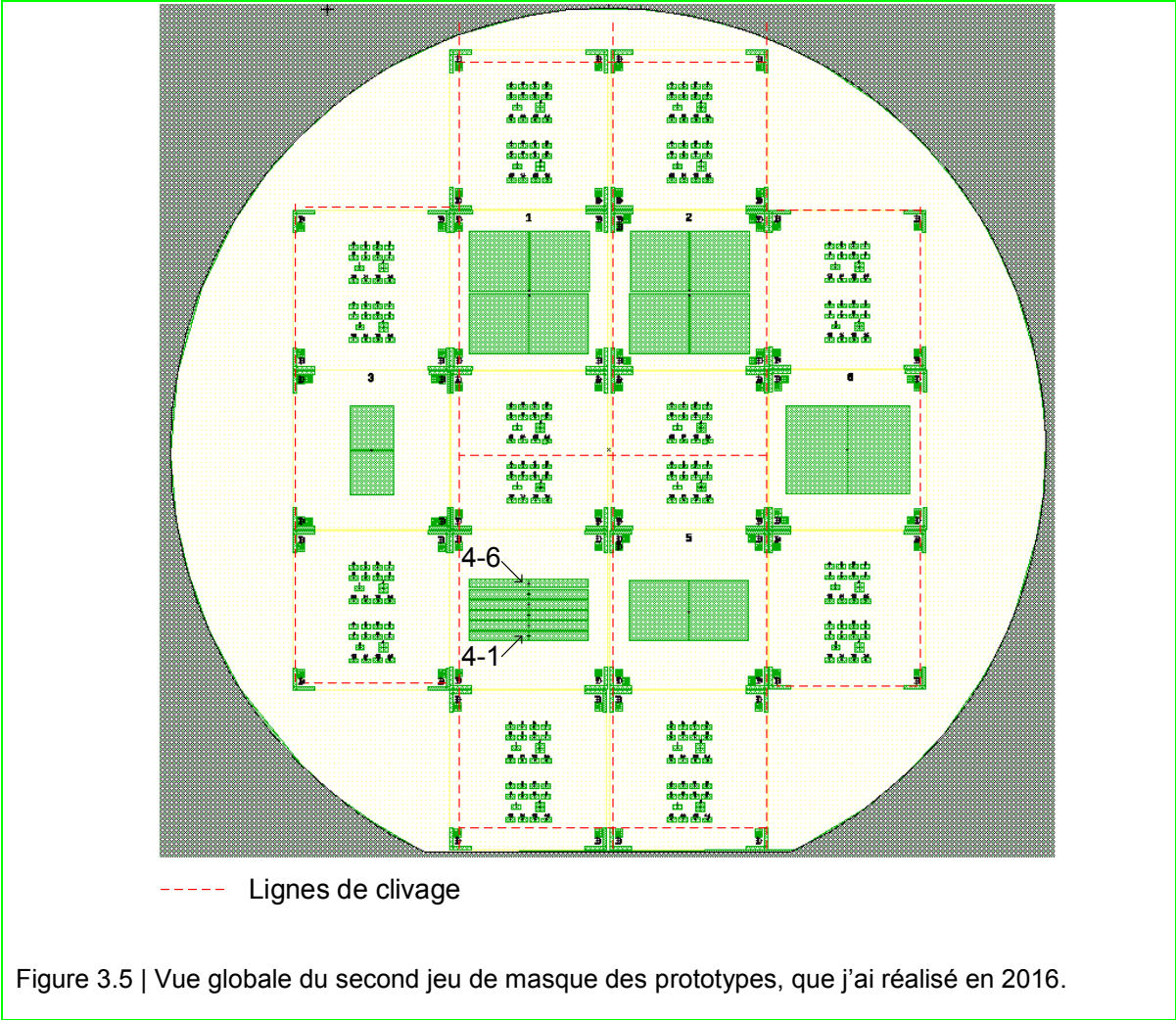
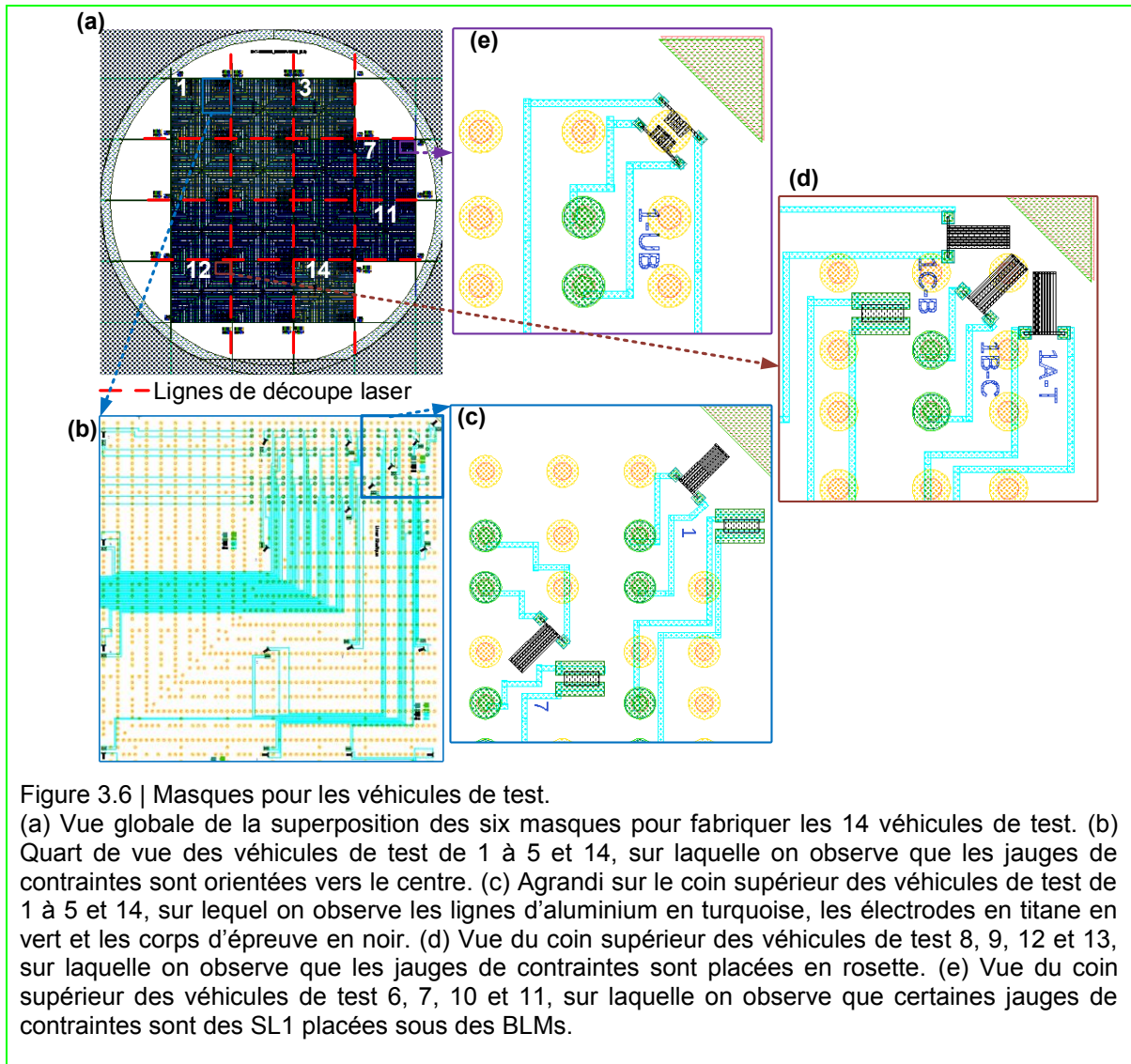


Table 3.5 | Géométrie du corps d'épreuve du capteur en fonction du numéro du capteur du jeu de prototype 2, avec l'abréviation h signifiant haut et b signifiant bas.

Géométrie # Capteur	SW3	P2	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	Sref
	1h, 2h, 2b	1b	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6





J'ai établi le cahier des charges de ce véhicule de test en collaboration avec l'équipe du projet. La conception des photomasques a été réalisée par Umar Shafique, post-doctorant. Parmi les 14 véhicules de test (VT) que l'on retrouve sur chaque tranche fabriqués, les VT de :

→ 1 à 5 et le 14<sup>ème</sup> ont les jauges de contraintes orientées vers le centre du VT (Figure 3.6(b)).

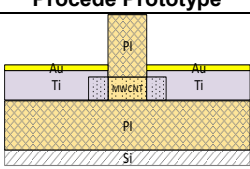
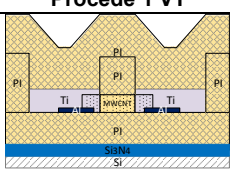
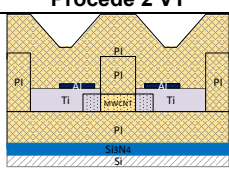
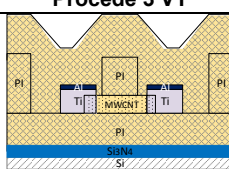
Les capteurs sont intégrés en duo, c'est-à-dire à chaque emplacement il y a un capteur avec la géométrie SW3 et un second capteur avec la géométrie P2 (Figure 3.6(c)). Cette configuration est appelée *radiale*. L'orientation des jauges permet de récupérer la déformation maximale. En effet, le gauchissement des assemblages électroniques est nul en son centre et maximal aux coins, telles que les courbes équi-déformations sont des cercles concentriques du centre de l'assemblage.

- 8, 9, 12 et 13 les jauges de contraintes sont placées en rosette au centre et sur les coins du VT seulement. La Figure 3.6(d) présente un exemple de jauges placées en rosette sur un coin du VT. Ailleurs, les jauges de contraintes sont placées comme dans la configuration *radiale*. Cette configuration est appelée en *rosette*.
- 6, 7, 10 et 11, certains capteurs SW3 et P2 sont remplacés par deux SL1 en miroir sous des BLMs (Figure 3.6(e)). Cette configuration est appelée *sous BLM*. Les C4 et les BLM doivent assurer la liaison entre la puce et le substrat organique lors du gauchissement de l'assemblage. Pour assurer l'intégrité structurelle du module, l'interconnexion se déforme. En fonction du gauchissement, l'une des jauges SL1 sous le BLM subira une compression verticale et dans le plan tandis que la jauge miroir SL1 subira une traction verticale et dans le plan.

### 3.2 Procédés de fabrication

La Table 3.6 présente une vue en coupe d'un capteur prototype, l'ordre de fabrication des différents éléments des capteurs prototypes, ainsi que les références (SSE) des tranches. J'ai mis en place trois procédés pour la fabrication des VT. La Table 3.6 présente une vue en coupe des VT pour les trois procédés, l'ordre de fabrication des éléments ainsi que les avantages et inconvénients de chaque procédé.

Table 3.6 | Tableau résumant les différents procédés de fabrication réalisés et le nom des échantillons (SSE) associé au procédé.

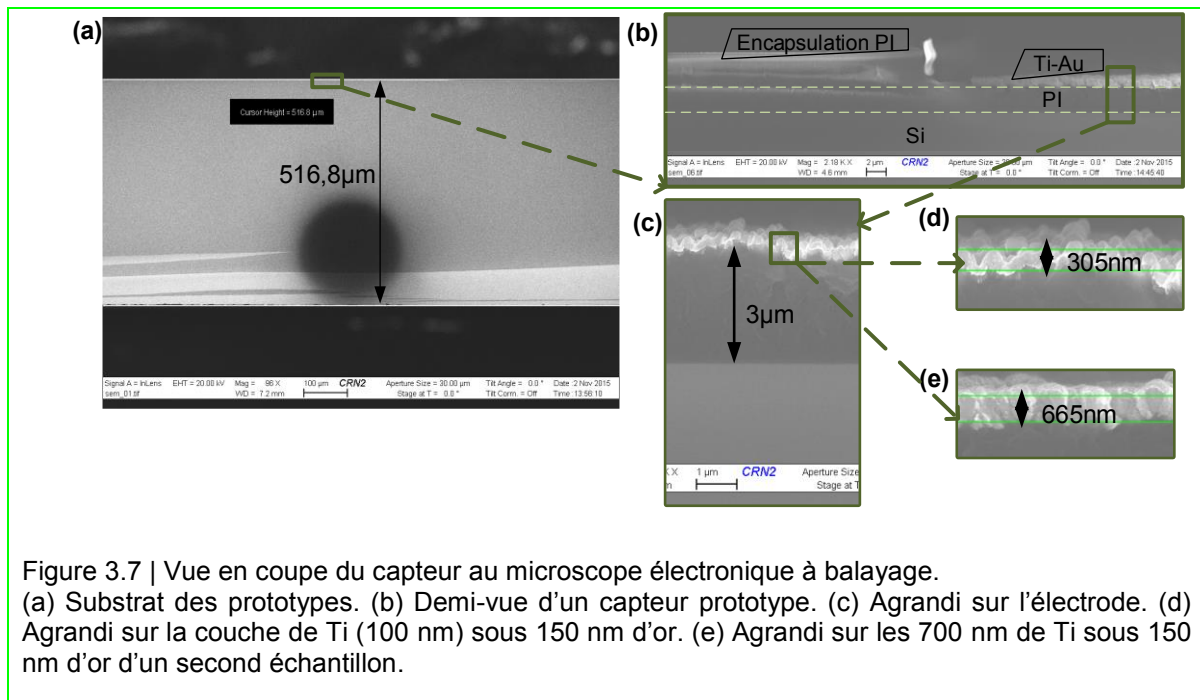
Procédé Prototype	Procédé 1 VT	Procédé 2 VT	Procédé 3 VT
			
a. Substrat PI b. Corps d'épreuve MWCNT / PI c. Électrode Ti (750 nm) & Au (150 nm) d. Clivage	a. Substrat $Si_3N_4$ & PI b. Métallisation Al (300 nm) c. Corps d'épreuve MWCNT (600 nm)/ PI (3 $\mu$ m) d. Électrodes Ti (750 nm) e. Encapsulation PI f. BLM g. Assemblage par IBM	a. Substrat $Si_3N_4$ & PI b. Corps d'épreuve MWCNT (600 nm)/ PI (3 $\mu$ m) c. Électrodes Ti (750 nm) d. Métallisation Al (300 nm) ou Ti(150 nm) & Al(300 nm) e. Encapsulation PI f. BLM par IBM g. Assemblage par IBM	a. Substrat $Si_3N_4$ & PI b. Corps d'épreuve MWCNT (600 nm)/ PI (3 $\mu$ m) c. Métallisation Ti (750 nm) & Al (300 nm) d. Encapsulation PI e. BLM par IBM f. Assemblage par IBM
<b>Avantages</b> Simplicité	<b>Avantages</b> PI non rugueux	<b>Avantages</b> Contact ohmique	<b>Avantages</b> Contact ohmique
<b>Inconvénients</b>	<b>Inconvénients</b> Contact Schottky	<b>Inconvénients</b> Risques de circuit-ouverts de l'Al	<b>Inconvénients</b> Risques de circuit-ouverts de l'Al
<b>SSE</b> : K921-L653-L752 à L760-L1057 -1140	<b>SSE</b> : L967 – L969	<b>SSE</b> : M1142-6	<b>SSE</b> : M1152

Les différentes étapes de fabrication qui regroupent la fabrication des corps d'épreuve, des électrodes, ainsi que des lignes métalliques, d'une encapsulation en PI et des BLM pour les VT uniquement, sont détaillées dans cette partie.

Le substrat des prototypes n'a pas besoin d'imiter la couche de passivation d'une puce. Le substrat utilisé pour les capteurs prototypes est une tranche de silicium de 520  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Une couche de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de polyimide HD4104 est déposée sur le silicium pour faciliter l'adhésion des nanotubes de carbone et isoler électriquement les nanotubes du silicium.

La Figure 3.7 présente des vues en coupe à différentes échelles d'un capteur prototype, observées au microscope électronique à balayage. Sur la Figure 3.7(a), à l'échelle la plus grande, l'épaisseur du substrat en silicium est mesurée. La Figure 3.7(b) est un agrandi sur le contact entre le corps d'épreuve encapsulé dans le polyimide et l'électrode en titane-or. Le contraste entre le corps d'épreuve en carbone et le polyimide n'est pas assez important pour observer les MWCNT. La Figure 3.7(c) zoome sur le substrat de silicium et polyimide, et l'électrode. Les numéros atomiques de ces matériaux sont suffisamment distincts pour avoir un contraste, afin de mesurer l'épaisseur du polyimide. Ainsi, l'épaisseur du corps d'épreuve ne peut pas être mesurée par cette méthode. La Figure 3.7(d) et la Figure 3.7(e) est un agrandi sur les couches de titane-or de l'électrode dans le cas où l'épaisseur de titane demandée est, respectivement, de 100 nm et 700 nm, sous une couche de 150 nm d'or. Cette vue permet de mesurer l'épaisseur obtenue.

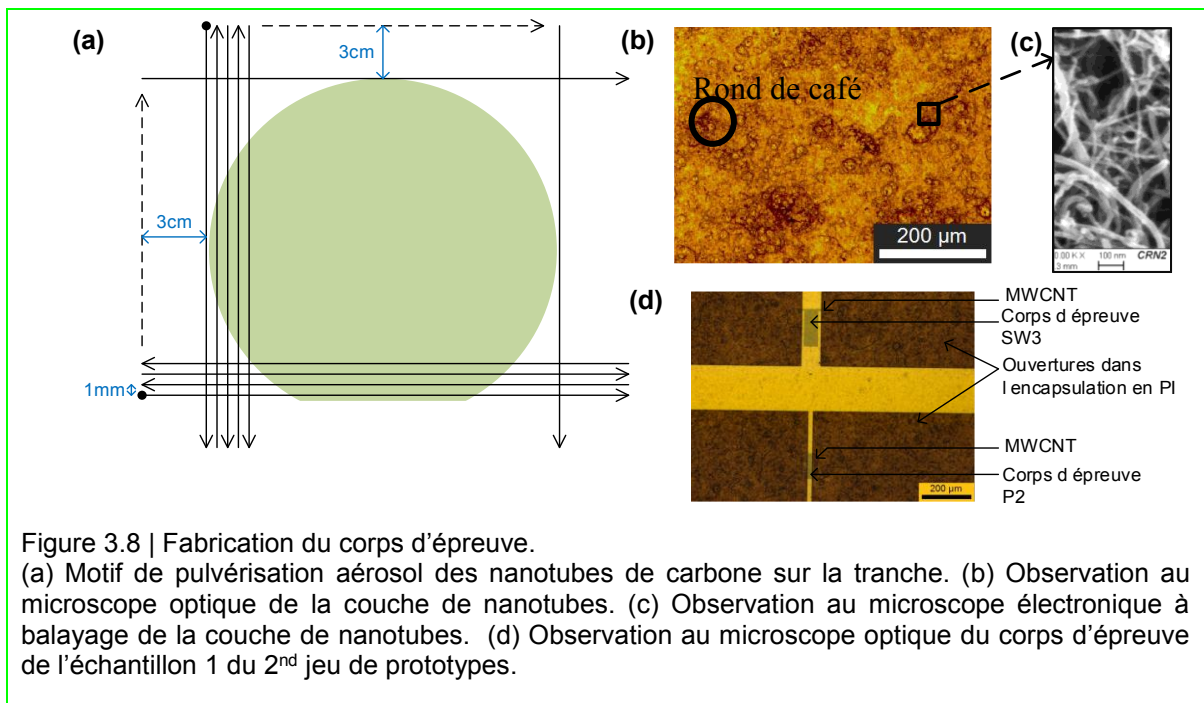
Le substrat du véhicule de test nécessite d'imiter une puce que ce soit au niveau de la surface ou de son épaisseur. Une tranche de silicium de 750  $\mu\text{m}$  est utilisée comme substrat, sur laquelle 200 nm de nitrure de silicium sont déposés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Une couche de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur du polyimide HD4104 est déposée sur le silicium pour faciliter l'adhésion des nanotubes de carbone et isoler électriquement les nanotubes du silicium.



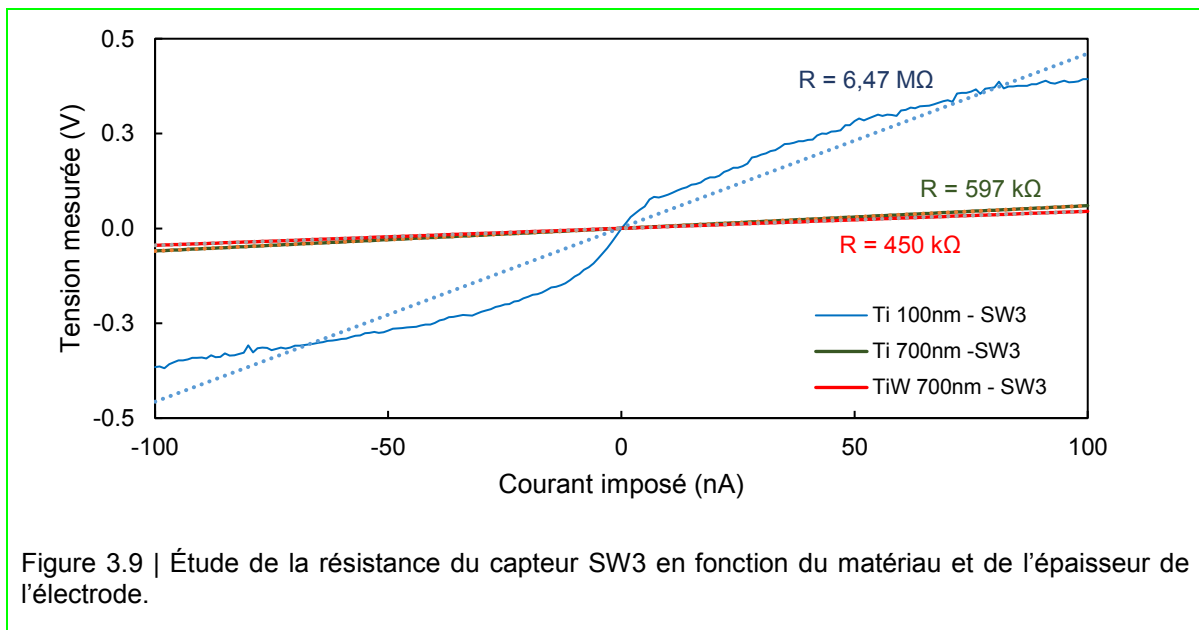
**Le corps d'épreuve** - Les nanotubes de carbone proviennent du commerce et sont des multi-parois soit purs (p-MWCNTs) soit fonctionnalisés avec des groupes carboxyles à leur surface (COOH-MWCNTs). Ces deux types de nanotubes permettent d'étudier l'effet de l'hydrophobicité des nanotubes sur leur réponse en température, en contraintes mécaniques et en humidité. Les nanotubes de carbone peuvent être dispersés dans un solvant par sonication puis pulvérisés sur une surface en polyimide. Par cette méthode, 5 mg de nanotubes sont dispersés dans 50 mL de 1-méthyl-2-pyrrolidone. Ce solvant est réputé pour faciliter la dispersion des nanotubes de carbone. La sonication dure 20 min au total, alternant des cycles de 5 s de compression à puissance électrique de 5 W avec des cycles de 5 s de basse pression. Le motif de vaporisation présenté Figure 3.8(a) optimise l'uniformité du dépôt de nanotubes. Pour limiter l'effet «rond de café» visible Figure 3.8(b), le substrat est posé sur une plaque chauffante à 220 °C pour évaporer le solvant présent dès le contact avec la surface. On a déterminé, par inspection visuelle du dépôt au microscope optique, que les nanotubes de carbone sont mieux dispersés sur une surface de polyimide (Figure 3.8(b) et (c)) que sur une surface de nitrure de silicium. Un dépôt du motif de vaporisation représente une épaisseur de 150 nm environ de nanotubes de carbone, lorsque le débit de la solution est de 0,25 mL/min et

la vitesse du bras de dépôt de 40 mm/s. Le motif a été répété plusieurs fois, 3 à 5 fois en fonction des échantillons. La forme géométrique du corps d'épreuve est obtenue en protégeant les nanotubes de carbone à conserver par une résine photosensible lors d'une gravure sèche. À partir d'une photolithographie aux ultra-violets (procédé expliqué en Annexe B), la résine prend la forme soit des serpentins soit des parallélépipèdes. La couche de résine est alors utilisée comme masque lors de la gravure sèche à l'oxygène (Annexe B). Les radicaux d'oxygènes formés dans le plasma réagissent avec le carbone des nanotubes non protégés pour former des produits de gravure volatils (CO, CO<sub>2</sub>) qui sont évacués par le pompage. Ainsi, la couche de nanotubes de carbone prend la forme souhaitée (Figure 3.3). La résine photosensible est ensuite éliminée par voie humide. Une inspection visuelle au microscope optique permet de vérifier la formation du corps d'épreuve (Figure 3.8(d)).

À partir d'une photolithographie aux ultra-violets, le polyimide est déposé et ouvert pour que le métal des électrodes soit en contact avec des nanotubes de carbone, et, sur les plots de contact entre la ligne métallique et le BLM pour les véhicules de test. Le recuit du polyimide dans un environnement sans oxygène, permet d'obtenir une surface plus résistante à l'environnement. Le cycle de chauffe est une rampe de 5,8 °C/min pour atteindre 200 °C, un plateau à 200 °C pendant 30 min, une rampe de 5,8 °C/min pour atteindre 375 °C, puis un plateau de 60 min à 375 °C, comme indiqué dans le mode d'emploi de la résine HD4104.



**Les électrodes** – Une couche de titane, ou une bicouche titane-or, est déposée par évaporation. Puis à partir d’une photolithographie aux ultra-violets, une résine photosensible est déposée et structurée. Pour terminer, les électrodes en titane sont obtenues en gravant la couche de métal par gravure humide. Dans le cas des capteurs prototypes, les électrodes peuvent être aussi fabriquées par un soulèvement (Annexe B). Différentes dimensions d’électrodes ont été réalisées : 9 mm par 8 mm, 7 mm par 7 mm, 7 mm par 1 mm pour les capteurs prototypes. Cependant pour optimiser l’espace sur le véhicule de test, les dimensions des électrodes sont 30  $\mu\text{m}$  par 30  $\mu\text{m}$  pour les capteurs serpentins intégrés, et 140  $\mu\text{m}$  par 40  $\mu\text{m}$  pour les capteurs parallélépipédiques intégrés (Figure 3.6(d)). La mesure électrique de la résistance du capteur, à partir d’une sonde à quatre pointes, permet de vérifier si le corps d’épreuve est conducteur et si le contact entre les nanotubes de carbone et l’électrode est ohmique, c’est-à-dire que la tension est linéaire en courant. La Figure 3.9 présente un cas où le contact est Schottky lorsque l’épaisseur de l’électrode est de 100 nm de Ti et 150 nm d’or, ainsi que deux cas où le contact est ohmique pour une épaisseur de 700 nm de Ti ou TiW et de 150 nm d’or. Sur la Figure 3.7(d) l’épaisseur de l’électrode donnant un contact Schottky est mesurée. De la même manière l’épaisseur de l’électrode donnant un contact ohmique est mesurée sur la Figure 3.7(e). Ces mesures prouvent que l’épaisseur du titane doit être supérieure à celle des nanotubes pour assurer un contact ohmique.



**Des lignes métalliques**, en aluminium ou une bicouche de titane et d'aluminium, sont fabriquées en utilisant les mêmes étapes que les électrodes, c'est-à-dire, dépôt du métal par évaporation, puis dépôt et structuration d'une résine photosensible, suivi d'une gravure chimique du métal non protégé, et élimination de la résine. Une inspection visuelle (Figure 3.10) ainsi qu'une prise de mesure électrique par une sonde à quatre pointes permet de vérifier si les lignes métalliques sont fonctionnelles. La Figure 3.10(a) et la Figure 3.10(b) sont des observations au microscope optique des lignes d'aluminium réalisées par le procédé 1 des VT (Table 3.6), c'est-à-dire avant de faire le corps d'épreuve. De la même manière, les Figure 3.10(c) et Figure 3.10(d) montrent les lignes en Al pour le procédé 2, et, les Figure 3.10(e) et Figure 3.10(f) les lignes bicouches en Ti-Al pour le procédé 2. Cette étape est réalisée uniquement pour les véhicules de test.

**Encapsulation en polyimide de la métallisation et des électrodes** - En fonction du procédé, les lignes métalliques ou les électrodes doivent être protégées électriquement ou chimiquement pour réaliser les étapes suivantes. Pour cela, une couche en polyimide est déposée par centrifugation puis cuite au four. La résine est structurée pour laisser accessible uniquement les plots de connexions entre les lignes métalliques et les BLM. Cette étape est réalisée uniquement pour les véhicules de test.

**BLM et microbilles C4** - Une bicouche de croissance des BLM, en cuivre et titane, est déposée par pulvérisation cathodique. Une résine épaisse est ensuite déposée et structurée par photolithographie, pour laisser des ouvertures uniquement aux endroits prévus pour les BLM (Figure 3.11(a)). Les deux couches de nickel et cuivre des BLM et les billes en étain-argent sont fabriquées par électro-déposition (Figure 3.11(b) et (d)). La résine et les couches de croissance sont éliminées par gravure chimique (Figure 3.11(c)). Par une sonde quatre pointes, la résistance entre les BLM d'entrée et de sortie des capteurs est mesurée pour vérifier si la valeur est conservée. Cette étape est réalisée uniquement pour les véhicules de test.

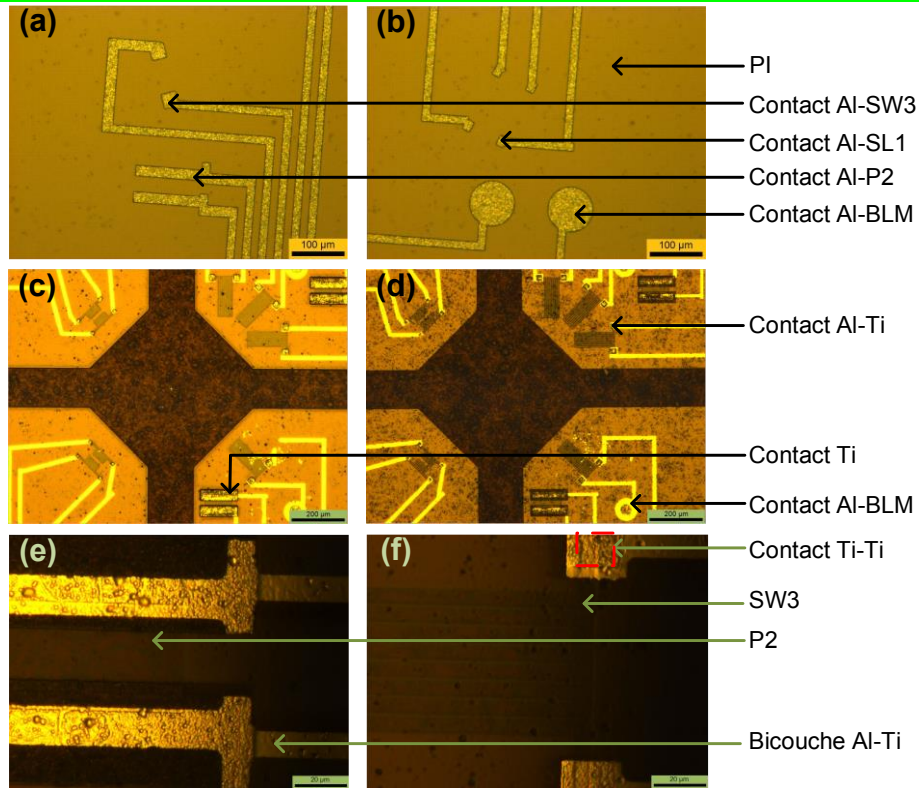


Figure 3.10 | Observation au microscope optique des lignes métalliques. (a,b) Observation des lignes en aluminium pour le procédé 1 (Table 3.6). (c,d) Observation des lignes en aluminium pour le procédé 2. (e,f) Agrandi sur le contact entre les lignes métalliques, une bicouche Ti-Al, et les électrodes pour le procédé 2.

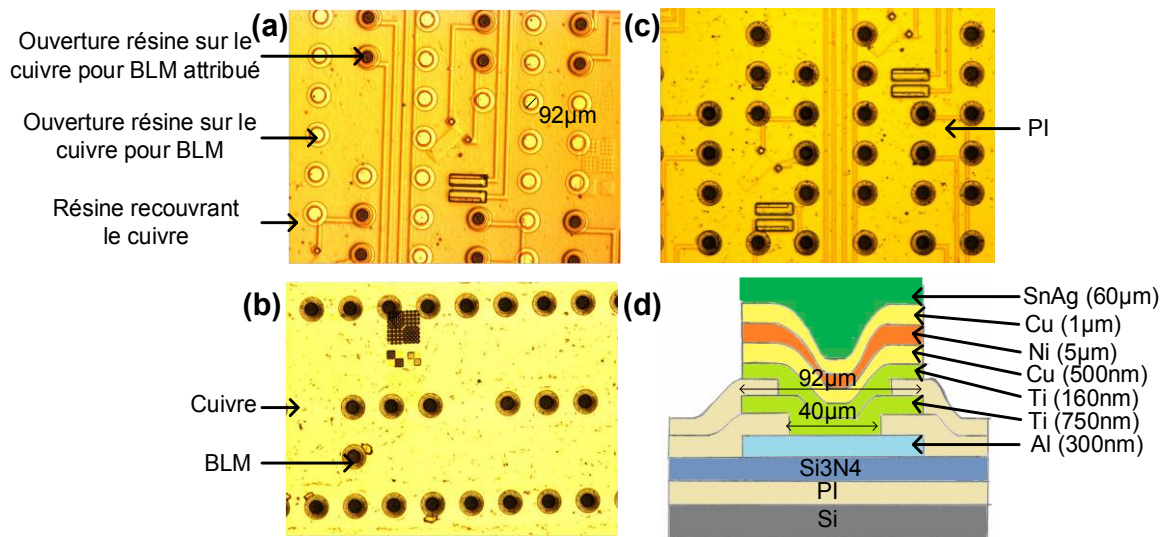
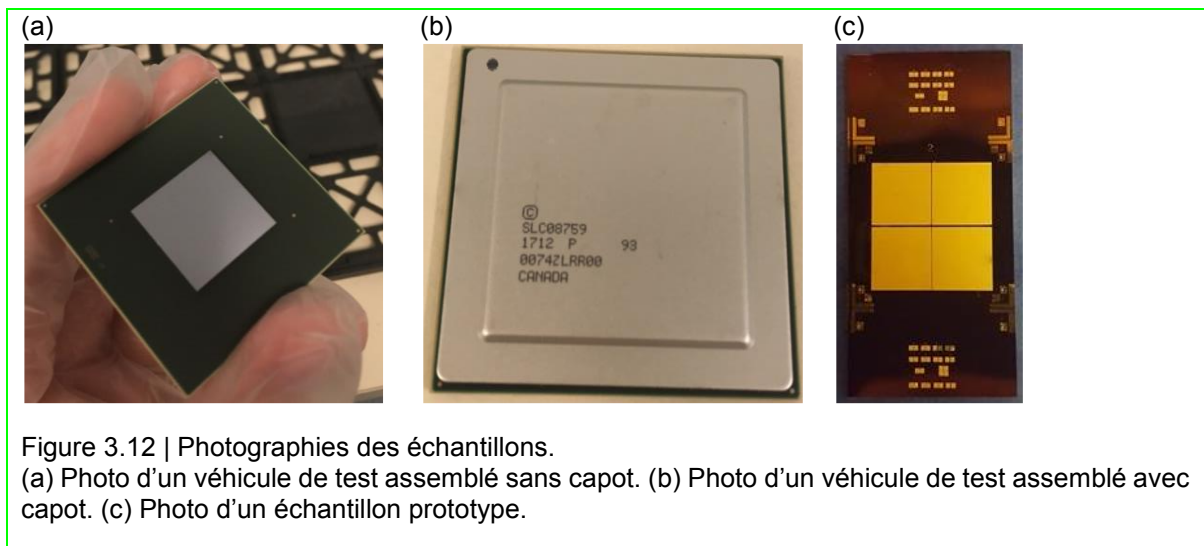


Figure 3.11 | Fabrication du BLM. (a) Observation au microscope optique de la résine pour l'électrodéposition, déposée sur la couche de croissance en cuivre, ouverte au niveau des BLMs. (b) Observation du BLM électrodéposé, après l'élimination de la résine. (c) Observation du véhicule de test après la gravure de la couche de croissance. (d) Vue en coupe des différentes couches : du BLM jusqu'à la tranche de silicium.



**Assemblage *flip-chip* par les ingénieurs d'IBM Bromont** – La tranche de silicium de 100 mm de diamètre est découpée à l'aide d'un procédé standard à lame pour récupérer les 14 véhicules de test de 17 mm par 17 mm. Chaque véhicule de test est retourné et positionné dans du flux, face aux plots de connexions miroirs du substrat organique de 40 mm par 40 mm. La puce est alors assemblée au substrat par la fusion des C4, dans une fournaise sous atmosphère d'azote. Un *underfill* est ensuite infiltré par capillarité entre les C4, puis polymérisé thermiquement, pour réduire les contraintes mécaniques supportées par les C4. Une partie des modules de test sont sortis de la chaîne d'assemblage pour comparer le comportement d'un assemblage avec et sans capot (Figure 3.12(a) et (b)). Un matériau d'interface thermique est ensuite appliqué sur la face arrière du véhicule de test de même qu'un adhésif sur le périmètre du substrat organique. Un capot est ajouté au-dessus du véhicule de test par thermocompression. Pour terminer, les BGA sont ajoutés sous le substrat organique.

**Clivage des wafers de prototypage** – La tranche de silicium de 100 mm de diamètre est clivée pour former des échantillons de 4,2 à 5 cm de long sur 2 cm de large, avec au centre un capteur prototype (Figure 3.12(c)).



### 3.3 Procédure expérimentale

#### 3.3.1 Hypothèses à valider

L'objectif des mesures électriques est de vérifier les hypothèses de conception H1 à H9 répertoriées dans la Table 3.7. Chaque hypothèse requiert un test de validation adapté indiqué

dans la Table 3.7. La procédure de mesure sera décrite au paragraphe 3.3.3 et les résultats feront l'objet des chapitres 4 et 5. La dernière colonne du tableau indique où trouver les résultats.

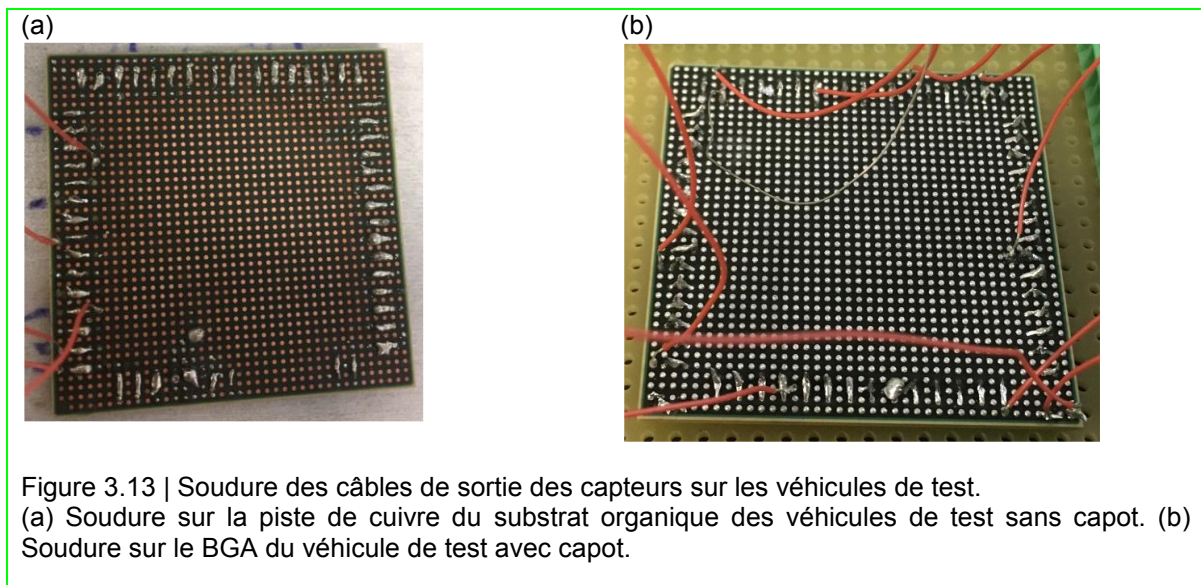
Table 3.7 | Liste des hypothèses de conception à valider par les caractérisations des capteurs prototypes et intégrés.

Numéro	Hypothèses de conception	Tests de validation	Résultats
H1	La dispersion et la quantité de nanotubes de carbone permet d'obtenir une couche conductrice entre les deux électrodes.	Avec une sonde 4 pointes, la résistance du corps d'épreuve est mesurée, au niveau des électrodes.	Chapitre 4 – partie 4.1.2 (p.47)
H2	Le titane de l'électrode permet d'obtenir un contact ohmique avec le corps d'épreuve s'il recouvre entièrement les nanotubes.	Avec une sonde 4 pointes, une mesure du courant en fonction du potentiel est tracée. On considère que le contact est ohmique si la courbe obtenue est linéaire.	Figure 3.9 (p.30)
H3	Les capteurs à base de nanotubes de carbone sont sensibles à l'humidité.	Avec une enceinte climatique, l'humidité relative, imposée sur le capteur prototype, subit des excursions. On considère que le capteur est sensible à l'humidité si l'impédance électrique de sortie du capteur suit l'excursion en humidité relative.	Chapitre 4 – partie 4.2 (p.53)
H4	Les capteurs à base de nanotubes de carbone sont sensibles à la température.	Avec une enceinte climatique, la température, imposée sur le capteur prototype, subit des excursions. On considère que le capteur est sensible à la température si l'impédance électrique de sortie du capteur suit l'excursion en température.	Chapitre 4 – partie 4.3 (p.61)
H5	Les capteurs à base de nanotubes de carbone sont sensibles aux contraintes mécaniques.	Avec un banc de flexion, la contrainte mécanique, imposée sur le capteur prototype, subit des excursions. On considère que le capteur est sensible à la contrainte si l'impédance électrique de sortie du capteur suit l'excursion en contrainte.	Chapitre 4 – partie 4.4 (p.69)
H6	Les géométries des capteurs ou le type de nanotubes permet de découpler les réponses en humidité, température et contrainte.	Avec un banc de flexion intégré dans une chambre climatique, l'humidité, la température et la contrainte, imposée sur le capteur prototype, subissent des excursions. On considère que la géométrie permet de découpler si les capteurs serpentins détectent uniquement la contrainte et/ou la température, et les parallélépipèdes uniquement l'humidité et la température.	Chapitre 4 – partie 4.6 (p.73)
H7	Les capteurs intégrés sont capables de cartographier l'infiltration de l'humidité dans l'assemblage.	Avec une enceinte climatique, l'humidité relative, imposée sur l'assemblage, subit des excursions. On analyse la réponse temporelle des capteurs. On considère que les capteurs sont capables de quantifier	Chapitre 5 – partie 5.2.1 (p.92)

		l'infiltration si on observe un décalage temporel dans les réponses.	
<b>H8</b>	Les capteurs intégrés sont capables d'indiquer la température dans l'assemblage.	Avec une enceinte climatique, la température, imposée sur l'assemblage, subit des excursions. On analyse la réponse temporelle des capteurs.	Chapitre 5 – partie 5.1.2 (p.85)
<b>H9</b>	Les capteurs intégrés sont capables d'indiquer la contrainte mécanique au cours des cycles en température, dans l'assemblage.	Avec une enceinte climatique, la température, imposée sur l'assemblage, subit des excursions. On analyse la réponse temporelle des capteurs.	--

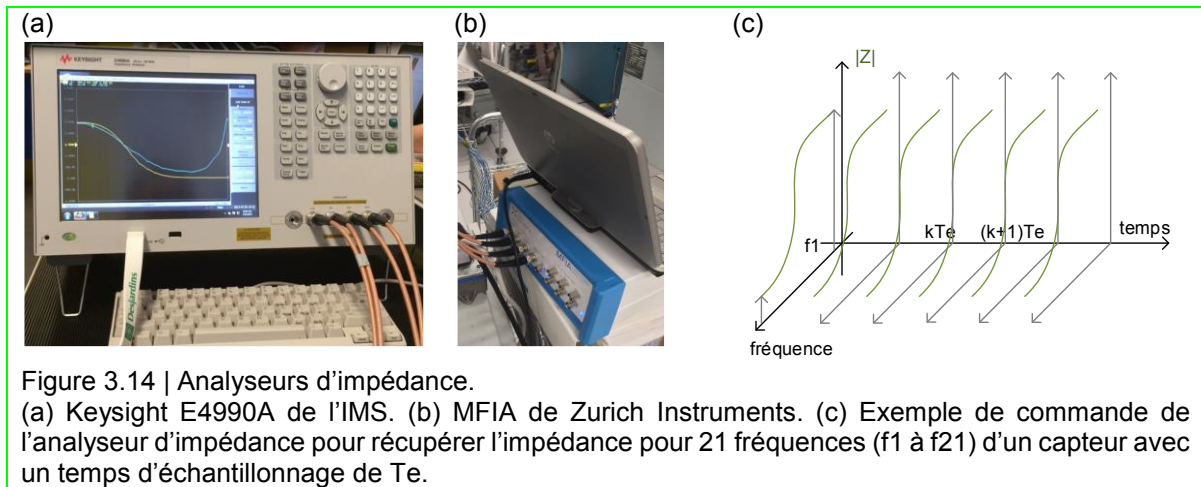
### 3.3.2 Instruments de mesure

**Câbles** – Des câbles sont collés par une pâte d'époxy-argent pour les capteurs prototypes et sont soudés sur la piste de cuivre des véhicules de test (Figure 3.13(a)) ou sur le BGA (Figure 3.13(b)).

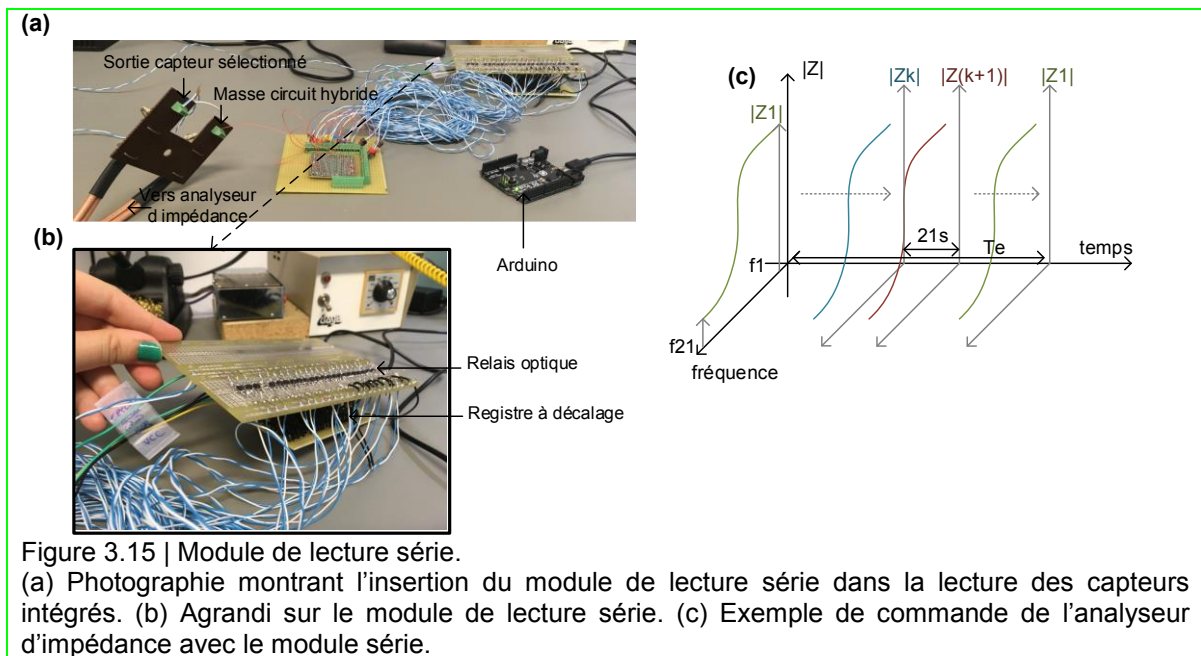


**Analyseur d'impédance** – On utilise un analyseur d'impédance, le Keysight© E4990A à l'IMS (Figure 3.14(a)) ou le MFIA de Zurich Instruments au C2MI/3IT (Figure 3.14(b)), pour traduire les réactions du corps d'épreuve en une impédance électrique ( $Z$ ). Pour cela, les câbles de sorties des capteurs sont reliés par des borniers à des câbles coaxiaux connectés à l'analyseur d'impédance. L'analyseur d'impédance permet de relever l'impédance des capteurs pour 21 fréquences ( $f$ ), linéairement réparties sur une échelle logarithmique entre 20 Hz et 1 MHz. La Figure 3.14(c) schématise la prise de  $Z$  pour 21 fréquences au cours d'un test. L'impédance est mesurée avec un temps d'échantillonnage noté  $T_e$ . Le temps d'échantillonnage doit être

supérieur à la durée que l'analyseur d'impédance met pour mesurer  $Z$  sur 21 fréquences. Cette durée est de 2 s pour le Keysight© E4990A et de 21 s pour le MFIA de Zurich Instruments.



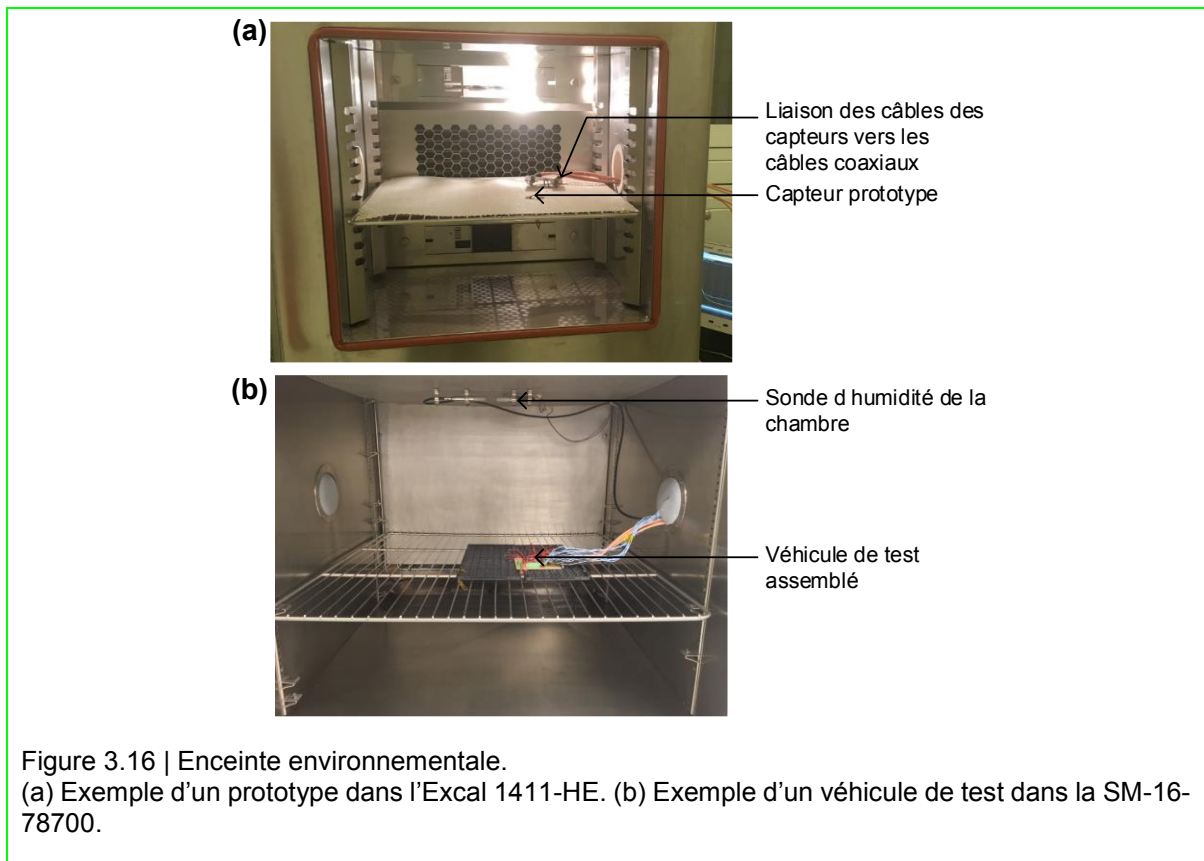
**Module de lecture série** – Un module de lecture composé de registre à décalages, de relais optiques et d'un Arduino (Figure 3.15(a) et (b)), permet de relier séquentiellement les capteurs intégrés sur un véhicule de test à l'analyseur d'impédance. Ce système permet de relever l'impédance, pour 21 fréquences, de plusieurs capteurs sur un VT. Le temps d'échantillonnage d'un capteur ( $T_e$ ) dépend donc du nombre ( $N_{capteurs}$ ) de capteurs lus au cours d'un test, tel que  $T_e = N_{capteurs} \times 21$  s.

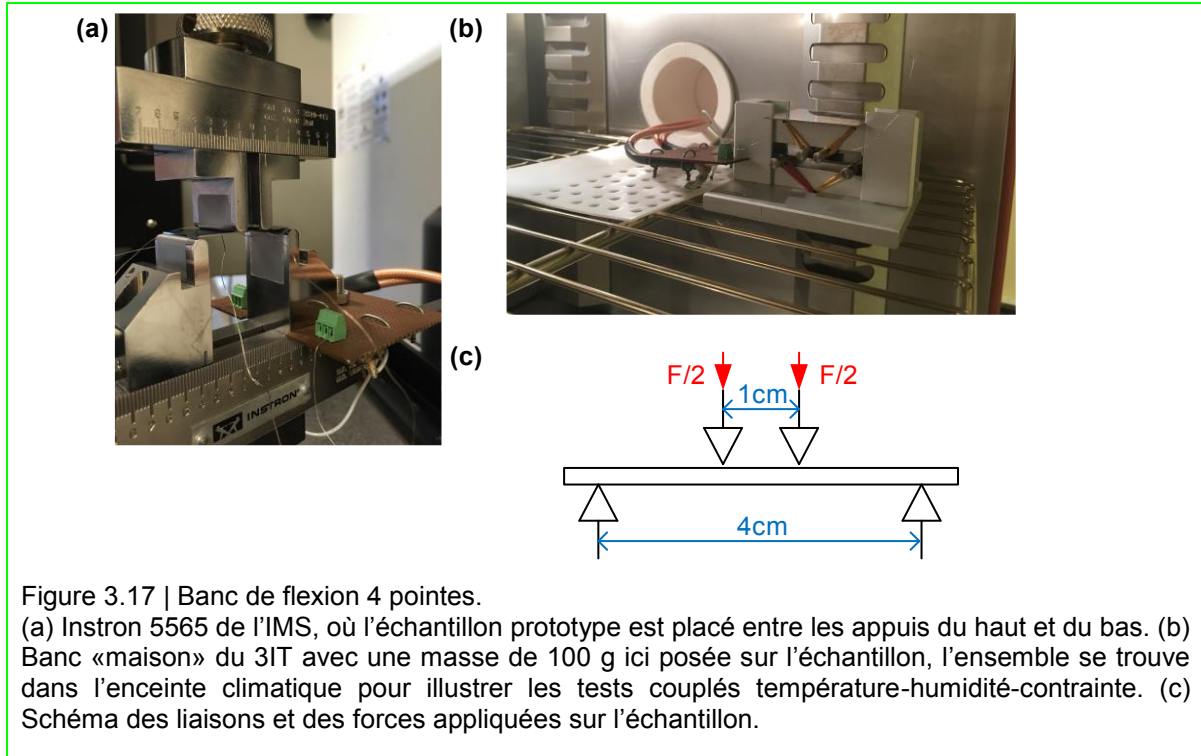


**Mesure en humidité et température** – À l'IMS, nous disposons d'une chambre environnementale, l'enceinte EXCAL 1411-HE de Climats (Figure 3.16(a)), et au C2MI de l'enceinte SM-16-78700 de Thermotron® (Figure 3.16(b)). Ces enceintes permettent de contrôler la température et l'humidité de la cuve. Les véhicules de test ou les capteurs prototypes sont placés au centre de la cuve.

→ L'EXCAL 1411-HE permet de contrôler l'humidité de 30 à 90 %RH pour une gamme de température de 30 à 98 °C. La température de la cuve seule peut être imposée entre -36 et 140 °C.

→ Le SM-16-78700 peut être contrôlée en humidité de 30 à 90 %RH pour une gamme de température de 30 à 98 °C. La température de la cuve seule peut être imposée entre 0 et 120 °C.





**Mesure en contrainte mécaniques** – Le banc de flexion 4 points Instron 5565 à l'IMS (Figure 3.17(a)) permet d'appliquer une force précise. La force ( $F$ ) varie de 0 à 10 N. Une version «maison» disponible au 3IT (Figure 3.17(b)) permet d'appliquer une force entre 0 et 10 N à partir de masses, de 100 g à 1 Kg, qui sont déposées sur les appuis supérieurs. Le capteur prototype, uniquement, est placé au centre entre les quatre appuis. À partir de calculs des résistances des matériaux sur une poutre, le moment fléchissant  $M_f$ , la déformation  $\epsilon$  et la contrainte  $\sigma$  subis par le capteur sont définis équation (3.1), avec  $d$  la distance entre les appuis du bas et ceux du haut,  $e_T$  l'épaisseur totale d'un capteur prototype et  $E$  le module d'Young du silicium.

$$\begin{cases} M_f = \frac{F}{4}d \\ \sigma = \frac{3Fd}{2We_T^2} \\ \epsilon = \frac{3Fd}{2EWe_T^2} \end{cases} \quad (3.1)$$

### 3.3.3 Procédure de mesure

H«N» se rapporte à la Table 3.7.

**Test de validation de H3** – L'objectif de ce test est de déterminer la réponse des capteurs en humidité uniquement. Au cours des tests en humidité, la température est fixée à 30 °C, sa valeur de référence ( $T_{ref}$ ). L'humidité relative de la chambre est initialisée à 30 %RH, sa valeur de référence ( $RH_{ref}$ ). Il faut environ 1 h à la chambre pour se stabiliser à 30 %RH. Puis l'humidité relative est augmentée par palier de 10 %RH toutes les 20 min, jusqu'à atteindre le plateau de 90 %RH (Figure 3.18). L'impédance des capteurs prototypes est mesurée toutes les 2 min avec l'analyseur d'impédance.

**Test de validation de H4** – L'objectif de ce test est de déterminer la réponse des capteurs en température uniquement. Au cours des tests en température, l'humidité est fixée à sa valeur de référence  $RH_{ref}$ , sur la gamme de température autorisée. La température est initialisée à -40 °C pendant 1 h. Puis la température est incrémentée de 20 °C toutes les 20 min, jusqu'à 140 °C (Figure 3.19). L'impédance des capteurs prototypes est mesurée toutes les 2 min avec l'analyseur d'impédance.

**Test de validation de H5** – L'objectif de ce test est de déterminer la réponse des capteurs en contrainte uniquement. La force appliquée suit une rampe entre 0 et 10 N en 330 s, puis un plateau à 10 N de 100 s, et enfin une rampe de 10 N à 0 N en 330 s, avec l'Instron. La force peut être aussi appliquée par palier de 1 N de 1 à 10 N avec le jeu de masses (100 g à 1 kg) et le banc de flexion «maison». L'impédance des capteurs prototypes est mesurée toutes les 3 s avec l'analyseur d'impédance.

**Test de validation de H6** – L'objectif de ce test est de déterminer s'il est possible de découpler les réponses en température/humidité/contrainte des capteurs. La température est incrémentée de 30 à 75 °C par pas de 15 °C. À chaque pas de température l'humidité augmente par paliers de 15 %RH toutes les 20 min, de 30 à 75 %RH (ou diminue de 75 à 30 %RH en fonction du dernier plateau d'humidité du pas de température précédent), voir Figure 3.20. Le banc de flexion 4 pointes «maison» et son jeu de masses permet de contraindre mécaniquement le capteur pendant le cycle en température et humidité (Figure 3.17(b)). La force appliquée au centre du capteur est incrémentée de 0 à 10 N après un cycle complet de température-humidité. L'impédance des capteurs prototypes est mesurée toutes les 2 min avec l'analyseur d'impédance.

**Test de validation de H7** – L’objectif de ce test est d’observer l’infiltration de l’humidité dans l’assemblage. Au cours des tests en humidité, la température est fixée à 30 °C. L’humidité relative de la chambre est initialisée à  $RH_{ref}$ , pendant 2 h. L’humidité relative est incrémentée de 15 %RH toutes les 2 h, de 30 à 90 %RH puis de 90 à 30 %RH (Figure 3.18). Un séchage préalable à 125 °C pendant 24 h de l’assemblage peut être requis. L’impédance d’un même capteur intégré est mesurée toutes les  $N_{capteurs} \times 21$  s avec l’analyseur d’impédance. S’il n’y a qu’un seul capteur étudié, le temps d’échantillonnage est de 2 min.

**Test de validation de H8** – L’objectif de ce test est d’observer la température à différents endroits de l’assemblage en fonction de la température extérieure. Au cours des tests en température, l’humidité est fixée à 30 %RH. La température est incrémentée de 0 à 120 °C par paliers de 15 °C toutes les 2 h (Figure 3.19). Une mesure plus juste serait de réaliser le test sous environnement sec, c’est-à-dire sous azote. L’impédance d’un même capteur intégré est mesurée toutes les  $N_{capteurs} \times 21$  s avec l’analyseur d’impédance. S’il n’y a qu’un seul capteur étudié, le temps d’échantillonnage est de 2 min.

**Fiabilité des véhicules de test** – L’objectif de ce test est de déterminer l’absorption et désorption de l’eau dans l’assemblage au cours de tests de fiabilité en humidité. Des tests type temperature/humidity (TH) ont été réalisés sur les véhicules de test. L’humidité et la température suivent un cycle de 85 %RH/85 °C pendant 8 h alternés avec 30 %RH/30 °C pendant 8 h. Ces cycles ont été répétés 3 fois. L’impédance d’un même capteur intégré est mesurée toutes les  $N_{capteurs} \times 21$  s avec l’analyseur d’impédance. S’il n’y a qu’un seul capteur étudié, le temps d’échantillonnage est de 2 min.

**Test de validation de H6** – L’objectif de ce test est de déterminer si le comportement à l’humidité de l’assemblage à 30 °C est similaire à d’autres valeurs de température. L’humidité relative varie de 30 à 85 %RH puis de 85 à 30 %RH par paliers de 15 %RH toutes les 3 h, pour chaque plateau de température. Les plateaux de température sont 30, 45, 70 et 95 °C. Ces températures assurent que la concentration en eau maximale dans l’air à un plateau de température est inférieure à la concentration en eau minimale demandée au plateau de température suivant. Cette procédure permet d’éviter l’humidité rémanente en augmentant la température, et donc de sécher entre les différents plateaux de température. L’impédance d’un même capteur intégré est mesurée toutes les  $N_{capteurs} \times 21$  s avec l’analyseur d’impédance. S’il n’y a qu’un seul capteur étudié, le temps d’échantillonnage est de 2 min.



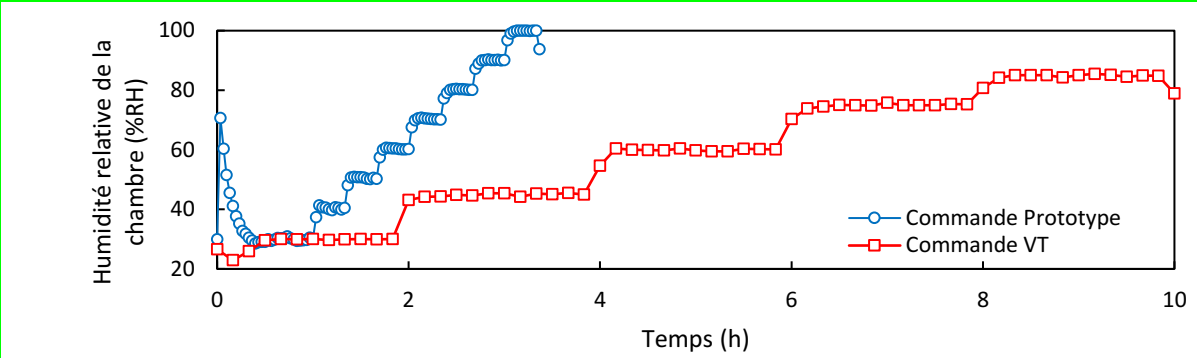


Figure 3.18 | Commande de la chambre pour les tests en humidité.

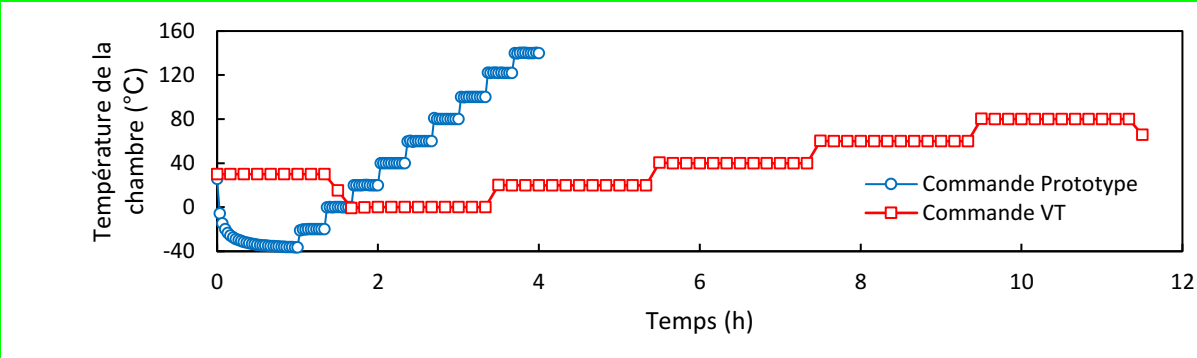


Figure 3.19 | Commande de l'enceinte en température.

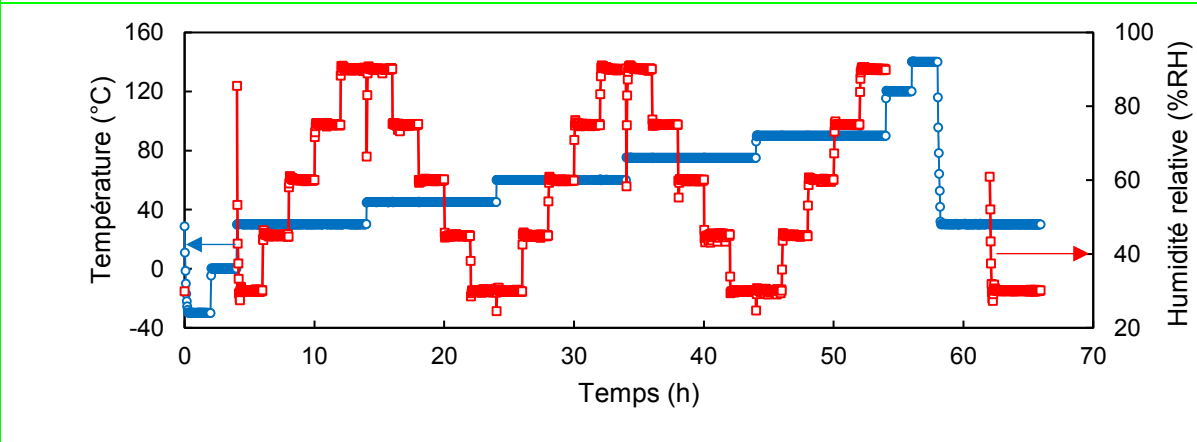


Figure 3.20 | Commande couplée température-humidité pour les tests sur les prototypes.

### 3.4 Conclusion

Le capteur se compose de trois éléments, un corps d'épreuve en nanotubes de carbone, qui est encapsulé dans du polyimide, et des électrodes en titane pour assurer le contact ohmique avec les nanotubes.

Des prototypes sont fabriqués dans un premier temps comme preuve de concept. Au cours de leur conception et de leur fabrication plusieurs motifs du corps d'épreuve en nanotubes de carbone, principalement des parallélépipèdes et des serpentins de longueur, largeur et épaisseur différentes, sont réalisés. Le corps d'épreuve a été réalisé par un dépôt par pulvérisation (*spray coating*) des nanotubes de carbone et la gravure sèche à l'oxygène pour structurer les nanotubes. Les techniques de fabrication ont été validées et peuvent être utilisées pour le véhicule de test. Au cours de la fabrication, il s'est révélé que des électrodes épaisses de 700 nm en Ti ou TiW réalisent un contact ohmique avec les nanotubes de carbone, contrairement au titane fin de 150 nm.

Au cours de la caractérisation électrique des prototypes, l'adaptation du procédé de fabrication pour les véhicules de test est réalisée en intégrant deux types de capteur un parallélépipède et un serpentin. Les motifs des capteurs sélectionnés, SW3 et P2, sont répétés sur le véhicule de test, afin de créer une matrice de capteurs. Une fois fabriqué, le véhicule de test est assemblé à un substrat organique, par le procédé industriel d'IBM.

À partir de trois instruments : une chambre environnementale, un banc de flexion et un analyseur d'impédance, les procédures de mesure permettront de vérifier que les capteurs :

- répondent à l'humidité, la température et la contrainte. Le chapitre 4 est dédié à la caractérisation de capteurs prototypes et le chapitre 5 des capteurs intégrés dans les véhicules de test.
- sont capables de cartographier les différentes sources en fonction du temps dans l'assemblage électronique. Ces résultats sont disponibles dans le Chapitre 5.

Les résultats d'analyse du chapitre 4 sur les grandeurs d'influence comme les dimensions ou l'état de surface des nanotubes permettront de modifier la conception du véhicule de test pour intégrer les capteurs les plus performants, pour la suite.

## 4 EFFET THERMO-HYGRO-PIÉZO-ÉLECTRIQUE DES CAPTEURS

Ce chapitre étudie le comportement électrique des capteurs prototypes à l'humidité, la température et la contrainte mécanique. Dans la partie 4.1.1, on démontrera, à partir des mesures du module ( $|\underline{Z}(f)|$ ) et de l'argument ( $\theta(f)$ ) de l'impédance du capteur, que son modèle électrique équivalent est un circuit RC parallèle, schématisé à la Figure 4.1. Un circuit RC est caractérisé par une fréquence de coupure  $f_c$  qui sépare le comportement résistif en basse fréquence, du comportement capacitif aux moyennes fréquences, du capteur. Les valeurs de la résistance et de la capacité peuvent être calculées à partir du module et de l'argument de l'impédance du capteur, voir équation (4.1).

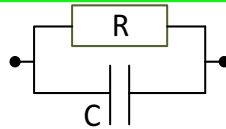


Figure 4.1 | Circuit électrique équivalent du capteur.

$$\begin{cases} \underline{Z} = \frac{R}{1 + j2\pi RCf} \\ R = \frac{|\underline{Z}|}{\cos(\theta)} \\ C = -\frac{\sin(\theta)}{2\pi f |\underline{Z}|} \end{cases} \quad (4.1)$$

Dans la partie 4.1.2, la mise en place de l'expression complète, équation (4.2), de la résistance en fonction des grandeurs de base sera détaillée. Les grandeurs de base sont la résistivité ( $\rho$ ), la longueur ( $L$ ), la largeur ( $W$ ), l'épaisseur ( $e$ ), les pertes diélectriques ( $\varepsilon''$ ) et le critère de percolation ( $e_p$ ).

$$\begin{cases} \frac{1}{R} = \frac{1}{R_{DC}} + 2\pi f \varepsilon'' C_0 \\ R_{DC} = \rho \frac{L}{(e - e_p)W} \end{cases} \quad (4.2)$$

Dans la partie 4.1.3, la capacité est exprimée en fonction de sa valeur à vide ( $C_0$ ), et de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ). La capacité à vide, définie à l'équation (4.3), correspond à la capacité liée aux électrodes sans diélectrique et à la capacité créée entre les nanotubes de carbone. Cette dernière dépend de la surface de contact entre les nanotubes ( $W_{CNT}$ ), de la distance inter-nanotubes ( $e_{CNT}$ ), et de la longueur de l'interface ( $L_{CNT}$ ). Pour terminer cette partie, le lien entre la permittivité diélectrique et les pertes diélectriques sera explicité.

$$\begin{cases} C = 2\pi f \epsilon' C_0 \\ C_0 = g \left( \frac{WL}{e}, \frac{W_{CNT}L_{CNT}}{e_{CNT}} \right) \end{cases} \quad (4.3)$$

Dans les parties 4.2, 4.3, et 4.4, on cherchera à déterminer la formule (4.4), qui exprime l'évolution des grandeurs de sorties du capteur  $Y = \{ |Z|, \theta, R, C \}$  en fonction des entrées  $X = \{ RH, T, \epsilon \}$ , avec  $RH$  l'humidité relative,  $T$  la température et  $\epsilon$  la déformation mécanique. Le terme  $s_{Y,X}(f)$  correspond à la sensibilité à la grandeur d'entrée  $X$ , de la grandeur  $Y$  de sortie du capteur, et  $Y_{ref}$  ou  $X_{ref}$  la grandeur à sa valeur de référence.

$$Y = Y_{ref} \left( 1 + \sum_X s_{Y,X}(f) (X - X_{ref}) \right) \quad (4.4)$$

Dans ce but, les contraintes sont étudiées séparément. Pour étudier la réponse temporelle de la grandeur de sortie du capteur, la variation relative  $RV_Y$  de  $Y$  par rapport à sa grandeur de référence  $Y_{ref}$  est calculée et analysée pour les différentes fréquences, voir équation (4.5). Dans le cas où les autres grandeurs d'entrées sont fixées à leur valeur de référence, on peut relier  $RV_Y$  à la sensibilité du capteur  $s_{Y,X}(f)$ .

$$RV_Y(t, f) = \frac{\Delta Y(t, f)}{Y_{ref}(f)} = \frac{Y(t, f) - Y_{ref}(f)}{Y_{ref}(f)} = s_{Y,X}(f) (X(t, f) - X_{ref}(f)) \quad (4.5)$$

L'influence des grandeurs de base sur le module de l'impédance dépend de la fréquence. On définit deux intervalles de fréquences de part et d'autre de la fréquence de coupure :

→ l'intervalle  $[0, f_C]$ , dit des basses fréquences, où  $|Z(f)| \approx R \approx R_{DC} \propto \rho$ .

→ l'intervalle  $[f_C, f_{\epsilon''}]$ , dit des moyennes fréquences, où  $|Z(f)| \approx 1/(2\pi f C) \propto 1/(\epsilon' C_0)$ .

La fréquence  $f_{\epsilon''}$  représente la fréquence à partir de laquelle le second terme dans  $1/R$  de l'équation (4.2) est non négligeable. Ainsi les pertes diélectriques seront négligées dans ces intervalles de fréquence.

Ces mesures et analyses permettront d'obtenir le principe de mesure du capteur pour chaque mesurande. Pour terminer, la partie 4.6 expliquera comment réaliser la séparation des grandeurs d'entrées en fonction de la fréquence et de la géométrie.

## 4.1 Modèle électrique du capteur

### 4.1.1 Modèle électrique équivalent

Le modèle électrique équivalent du capteur a été déterminé par le diagramme de Bode en fréquence du module du capteur ( $|Z(f)|$ ) donné sur la Figure 4.2(a) et de l'argument ( $\theta(f)$ ) représenté sur la Figure 4.2(b). L'évolution fréquentielle de l'impédance de plusieurs capteurs est tracée sur ces figures. Ces capteurs sont représentatifs de l'étendue des valeurs de  $R_{DC}$ , obtenues par différentes géométries, épaisseurs et états de surface des nanotubes.

On remarque, sur la Figure 4.2(a), que le module des capteurs est constant jusqu'à une fréquence de coupure ( $f_c$ ). Le module décroît pour des fréquences supérieures à la fréquence de coupure, avec une pente de -20 dB/décade. En effet, pour le capteur Sref/600nm/COOH à 1kHz son module vaut  $3,93 \times 10^5 \Omega$ , et à 100 kHz son module vaut  $4,08 \times 10^3 \Omega$ . Donc sur deux décades, le module perd,  $20\log(4,08 \times 10^3) - 20\log(3,93 \times 10^5)$ , soit -39,67 dB. La pente nulle avant la fréquence de coupure est caractéristique d'un comportement résistif, et la pente négative de -20 dB/décade d'un comportement capacitif.

De même, on observe que la phase décroît avec la fréquence sur la Figure 4.2(b). À la fréquence de coupure, la phase de l'impédance vaut environ  $-45^\circ$ . Puis sa valeur tend vers  $-90^\circ$  pour des fréquences plus élevées. Ce comportement est caractéristique d'un circuit RC parallèle, avec R la résistance et C la capacité.

Ce modèle RC parallèle est valable tant que les pertes diélectriques  $2\pi f \varepsilon''$  dans la résistance (équation (4.2)) sont négligeables. En effet, la phase des capteurs tend à retourner vers  $0^\circ$  aux hautes fréquences ( $f \gg f_{\varepsilon''}$ ), ici  $f_{\varepsilon''}$  est de l'ordre du MHz. Ce changement de tendance est visible pour les capteurs P1/450nm/COOH et P4/750nm/COOH. Ce phénomène sera étudié dans la partie 4.1.2 plus en détail.

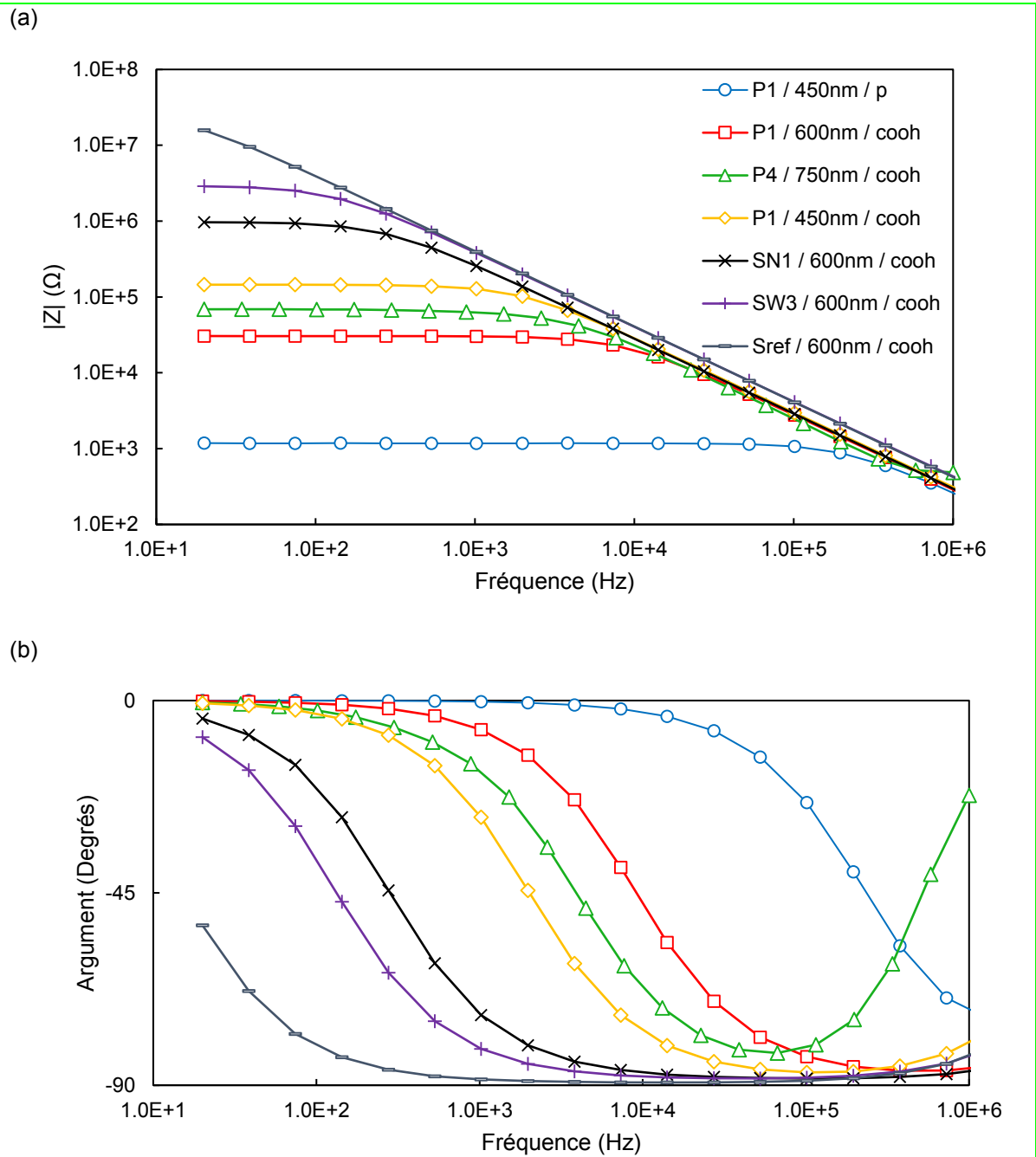


Figure 4.2 | Diagramme de Bode de l'impédance.  
 (a) Diagramme de Bode du module de l'impédance pour différents capteurs définis par la géométrie / l'épaisseur / les MWCNT. (b) Diagramme de Bode de la phase de l'impédance, pour les mêmes capteurs qu'en (a).

## 4.1.2 Grandeurs de base de la résistance

### Les pertes diélectriques $\epsilon''$

Dans un premier temps, à partir du capteur P4/750nm/COOH, on cherche à démontrer l'influence des pertes diélectriques sur la résistance aux hautes fréquences.

La Figure 4.3 présente le comportement de la conductance ( $1/R$ ) et des pertes diélectriques ( $2\pi f \epsilon'' C_0$ ) du capteur en fonction de la fréquence. La variation de la conductance, à partir de  $f_{\epsilon''} = 100$  kHz, correspond à celle des pertes diélectriques. On retrouve donc le comportement de l'équation (4.2). De plus, on remarque sur la Figure 4.2(b) qu'à partir de  $f_{\epsilon''}$ , l'argument augmente en fréquence. Donc les pertes diélectriques sont bien responsables du changement de comportement du capteur aux hautes fréquences. Par la suite, on négligera les effets des pertes diélectriques sur la résistance, car les fréquences utiles se situent en deçà de celle où leur effet devient sensible.

### La résistance en continu $R_{DC}$

Dans le cas d'un composite conducteur, la conduction du courant s'effectue de manière non continue, ici de nanotube en nanotube [29]. En continu, la résistance du capteur est égale à la résistance  $R_{DC}$ , qui représente le nombre de chemins de nanotubes connectés entre les deux électrodes. Lorsqu'il n'y a pas de chemin de conduction, on dit qu'il n'y a pas de percolation du courant dans la couche de nanotubes de carbone. La percolation du courant dépend donc de la quantité de nanotubes dans la couche. La technique de dépôt des nanotubes par vaporisation implique que la quantité des nanotubes est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Il existe donc une épaisseur seuil, minimale, pour atteindre la percolation, qu'on notera  $e_p$ . Dans cette partie, on cherche à retrouver l'influence classique de la longueur, la largeur, la résistivité et de l'épaisseur sur la valeur de la résistance, en y ajoutant le critère de percolation du courant. Dans ce but, la résistance des capteurs en fonction du rapport entre la longueur du corps d'épreuve et sa largeur est tracée Figure 4.4, pour plusieurs valeurs de l'épaisseur et pour différents types de nanotubes : purs (p) ou avec des groupes carboxyles (COOH).

Tout d'abord, la résistance des capteurs augmente linéairement avec le rapport  $L/W$ . On retrouve l'impact usuel du rapport  $L/W$  sur la valeur de la résistance, exprimé par l'équation (4.6), où  $A(\rho, e)$  est une fonction de l'épaisseur et de la résistivité ( $\rho$ ).

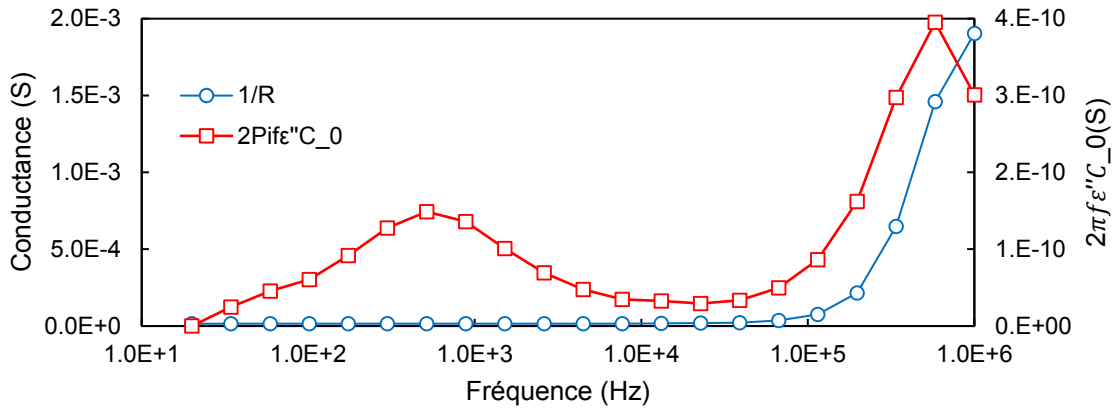


Figure 4.3 | Évolution de l'inverse de la résistance et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

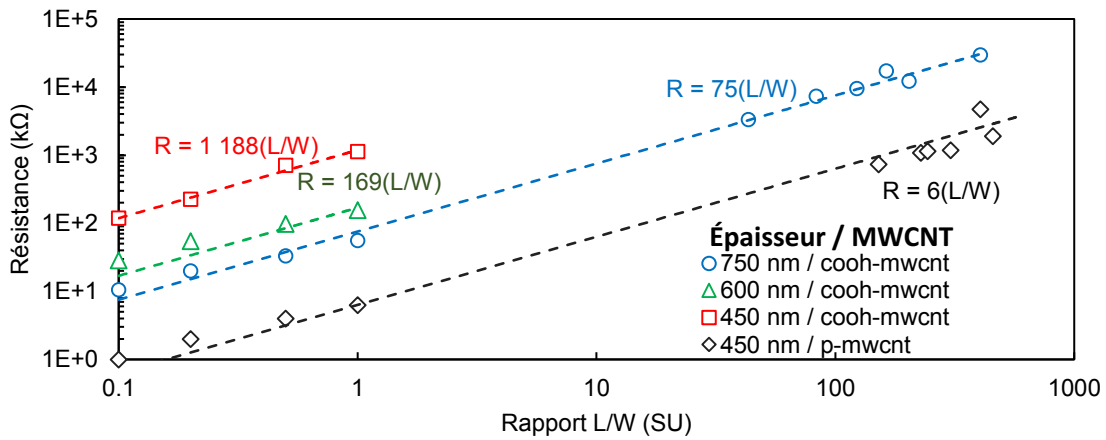


Figure 4.4 | Résistance en fonction de la géométrie (L/W, e) et de la fonctionnalisation des nanotubes (p / COOH)-MWCNT.

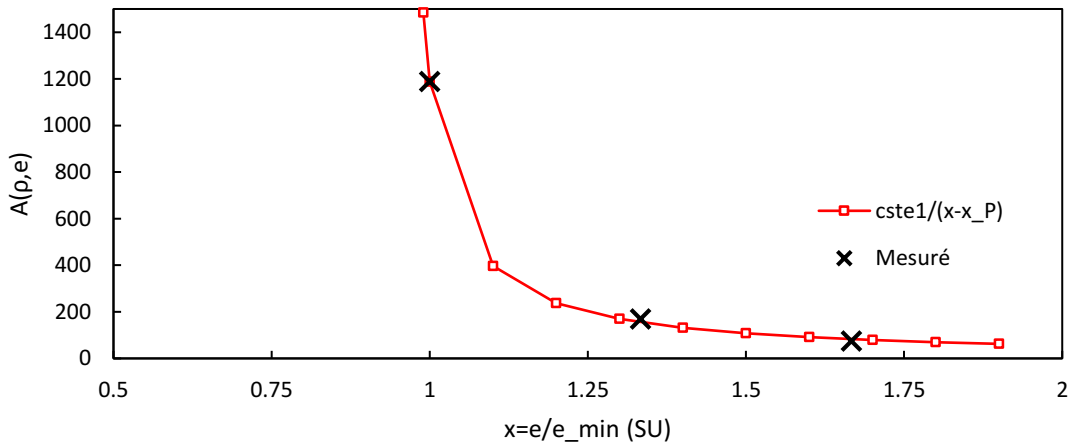


Figure 4.5 | Coefficient A en fonction de l'épaisseur normalisée (x) pour les COOH-MWCNT.



$$R = A(\rho, e) \frac{L}{W} \quad (4.6)$$

À partir des équations des courbes de tendance de la résistance en fonction du rapport  $L/W$ , rapportées ci-dessous, on détermine que la couche de nanotubes de carbone pure est 198 fois moins résistive que celle de nanotubes de carbone avec les groupes carboxyles à leur surface (voir équation (4.7))

$$\begin{cases} \text{Pour } 450\text{nm et COOH, } R = 1188 \left(\frac{L}{W}\right) \\ \text{Pour } 450\text{nm et p, } R = 6 \left(\frac{L}{W}\right) \end{cases} \quad (4.7)$$

La seule différence étant la présence de groupes carboxyles à la surface des nanotubes, on en déduit que les groupements COOH sur les nanotubes de carbone éloignent les nanotubes entre eux par effet stérique. Le contact entre les nanotubes est donc détérioré avec les COOH, ce qui engendre une résistivité plus élevée.

Ensuite comme attendu, l'augmentation de l'épaisseur diminue la valeur de la résistance (voir Figure 4.4). On cherche à introduire l'épaisseur de percolation  $e_p$  dans l'expression de la résistance [51], voir équation (4.2) p.43 de l'introduction de ce chapitre. La Figure 4.5 représente l'évolution du coefficient  $A(\rho, e)$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur normalisée, pour les COOH-MWCNT. L'épaisseur normalisée ( $x$ ) est ici définie comme le rapport entre l'épaisseur et l'épaisseur minimale ( $e_{min} \sim 450$  nm). À partir de ces valeurs, la fonction  $A(\rho, e)$  est approchée par la fonction définie en (4.8). L'épaisseur de percolation est obtenue lorsque  $x - x_p$  est nul. Par calcul, on trouve que l'épaisseur de percolation vaut environ 423 nm. L'épaisseur de percolation des nanotubes de carbone purs n'a pas été déterminée, car on n'a pas fabriqué différentes épaisseurs de capteur à base de nanotubes de carbone purs. À partir de la valeur de la constante  $cste1$  et de la valeur de l'épaisseur minimale, on en déduit que la résistivité des nanotubes de carbone COOH est de  $25,2 \times 10^{-6} \Omega m$ , et des nanotubes purs de  $127 \times 10^{-9} \Omega m$ . La couche de nanotubes purs a une résistivité équivalente à celle de l'étain ou du nickel.

$$A(\rho, e) = \frac{cste1}{(x - x_p)} \quad (4.8)$$

avec

$$\begin{cases} \text{cste1} = \rho/e_{\min} = 59 \Omega, \\ x = e/e_{\min}, \\ \text{et } x_p = e_p/e_{\min} = 0,95. \end{cases}$$

### 4.1.3 Grandeurs de base de la capacité

Sur la Figure 4.2 (p.46), les capteurs de différentes géométries n'ont pas la même valeur de résistance en basse fréquence. On remarque cependant que le produit gain-bande  $Rf_c$  des différents capteurs est sensiblement constant. D'après l'expression de la fréquence de coupure, le produit gain bande  $Rf_c$  est égal à  $1/2\pi C$ . Sur la Figure 4.6, l'inverse du produit gain-bande est tracé en fonction de la résistance de référence des capteurs de la Figure 4.2. On observe que le produit varie peu. On en déduit que la capacité  $C$  est du même ordre de grandeur pour l'ensemble des échantillons prototypes.

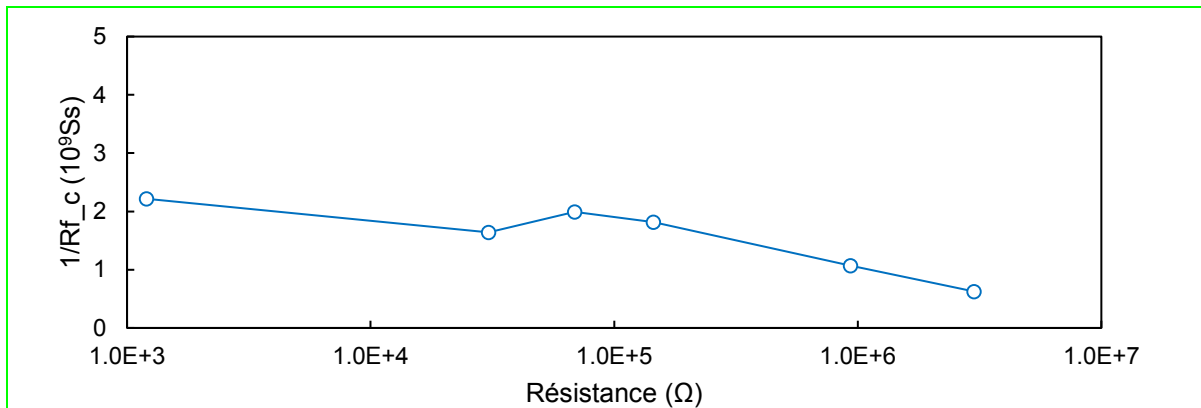


Figure 4.6 | Représentation du produit gain bande en fonction de la valeur de résistance de référence des capteurs de la Figure 4.2(a).

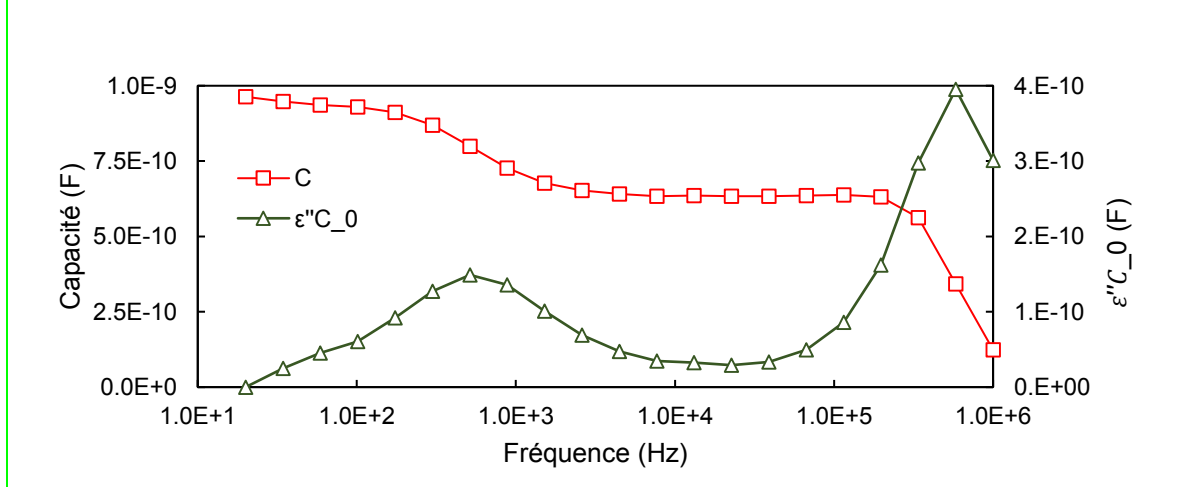


Figure 4.7 | Capacité et pertes diélectriques en fonction de la fréquence, du capteur P4/750nm/COOH.

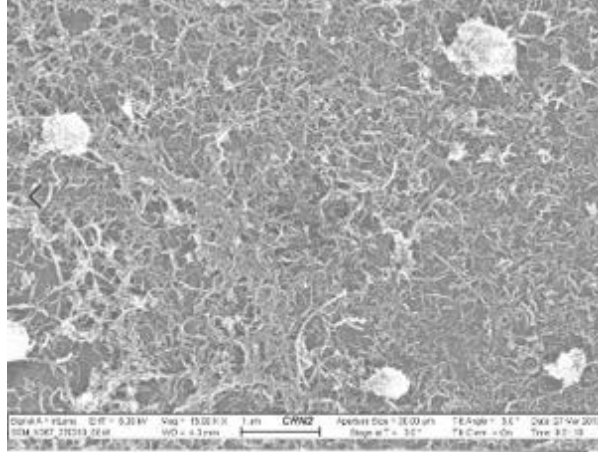


Figure 4.8 | Image au microscope optique d'une couche de nanotubes illustrant la présence d'agrégats de nanotubes de carbone.

### La permittivité diélectrique $\epsilon'$

On cherche à démontrer que la capacité du capteur dépend de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$ . La permittivité diélectrique correspond à la capacité d'un matériau à s'orienter selon le champ électrique. Il existe différentes catégories de polarisation :

- La polarisation d'interface, qui correspond aux électrons qui sont bloqués aux jonctions entre deux nanotubes qui ne sont pas en contact, c'est-à-dire l'électron n'arrive pas à dépasser la barrière tunnel.
- La polarisation de molécules, qui correspond à l'orientation de molécules polaires comme l'eau et l'ammoniaque selon le champ électrique.
- La polarisation d'ions, qui correspond aux déplacements des particules chargées selon le sens du champ.
- La polarisation d'électrons.

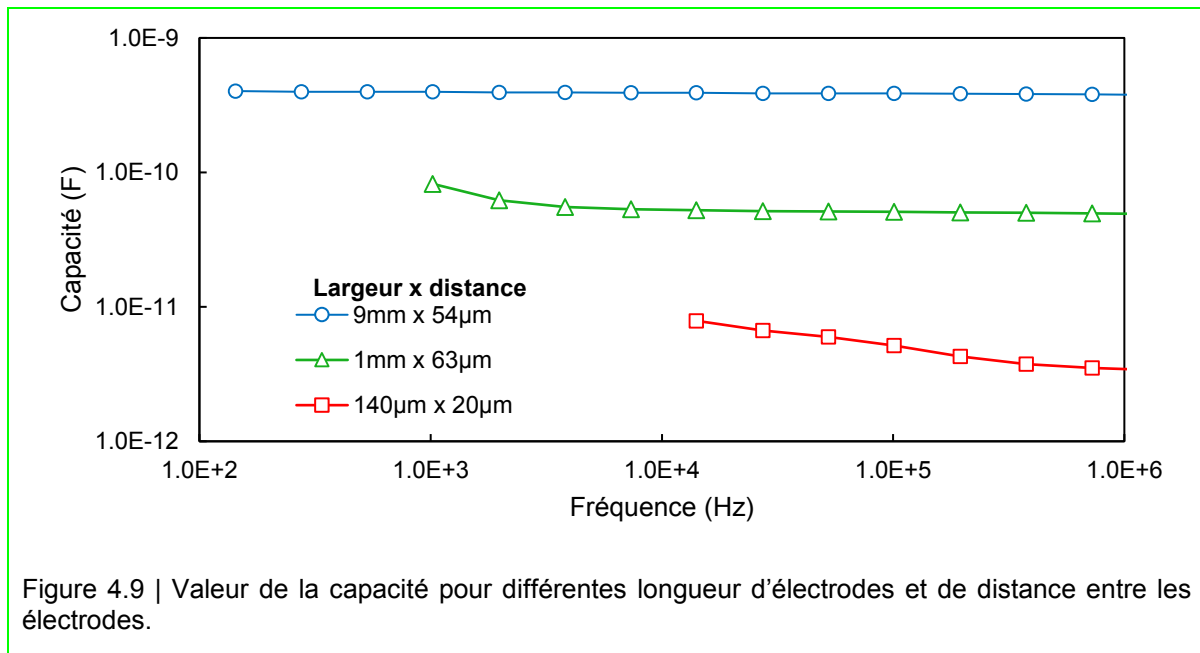
En fonction de la fréquence du champ électrique alternatif, les particules auront, ou non, le temps de s'orienter selon le champ électrique. Par exemple, dépendamment de la longueur des îlots de nanotubes, à partir des fréquences de l'ordre du kHz du champ électrique, les électrons n'auront plus le temps de charger l'interface d'un îlot de nanotubes de carbone isolé. Autour du GHz, les molécules polaires ne suivront plus le champ électrique. À partir du THz, les particules ioniques ne suivront plus le champ et au PHz, les électrons ne suivront plus.

Plus, il y a de matière polaires interagissant avec le champ, plus la permittivité diélectrique du capteur sera importante. Donc avec l'élévation de la fréquence, la permittivité diélectrique

diminuera à cause de l'arrêt successif de la polarisation des différentes matières polaires. La Figure 4.7 présente l'évolution de  $C = \varepsilon' C_0$  et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. La capacité  $C$  diminue deux fois avec la fréquence, à 200 Hz et à 200 kHz, et  $\varepsilon'' C_0$  est nulle sauf à ces fréquences. En effet, les valeurs de  $\varepsilon'' C_0$  sont réparties selon deux gaussiennes centrées sur chacun des points d'inflexion de  $\varepsilon' C_0$ . Les pertes diélectriques  $\varepsilon''$  correspondent donc à la dérivée de la permittivité diélectrique  $\varepsilon'$ . L'existence de deux sauts de capacité indique qu'il y a deux dimensions d'îlot de nanotubes dans le corps d'épreuve. La première diminution signifie probablement que les interfaces des îlots de grandes tailles ne se polarisent plus. La seconde diminution signifie probablement que les îlots de petites tailles ne se polarisent plus selon le champ électrique. On remarque que les pertes sont plus importantes à 200 kHz qu'à 200 Hz. Il y a donc en majorité des îlots de petites tailles. La dispersion dans la taille des îlots peut provenir de la présence d'agrégats de nanotubes dans les capteurs. La Figure 4.8 présente quelques agrégats de COOH-MWCNT dans la couche de nanotubes.

### Capacité à vide $C_0$

La capacité dépend de sa valeur à vide ( $C_0$ ), c'est-à-dire la capacité entre les électrodes sans diélectrique. On cherche à vérifier ce comportement, en modifiant la taille des électrodes. La Figure 4.9 montre l'évolution de la capacité pour différentes valeurs de longueur d'électrodes et de distance entre les électrodes. On observe que la capacité varie en fonction de la taille de l'électrode. Nous n'avons pas assez de données pour en déduire une loi de comportement.



## 4.2 Modèle de comportement en humidité

Dans cette partie et les parties 4.3 et 4.4, quatre capteurs, représentatifs de l'influence de la géométrie et de l'état de surface des nanotubes dans la réponse des capteurs, seront plus particulièrement étudiés :

- P1/450nm/COOH est un capteur dont le corps d'épreuve est un parallélépipède type P1, l'épaisseur est de 450 nm et les nanotubes utilisés sont des fonctionnalisés COOH.
- P1/600nm/COOH est un capteur avec la même géométrie de corps d'épreuve et avec le même état de surface des nanotubes que P1/450nm/COOH. Ce capteur, de 600 nm d'épaisseur, permet de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur dans la réponse du capteur.
- P1/450nm/p est un capteur avec la même géométrie et la même épaisseur que P1/450nm/COOH. En revanche, les nanotubes de ce capteur sont purs. Ce capteur permet donc d'évaluer l'influence de l'état de surface des nanotubes.
- SN1/600nm/COOH est un capteur avec la même épaisseur et les mêmes nanotubes que P1/600nm/COOH. Ce capteur a, par contre, un corps d'épreuve en forme de serpent. Il permet donc d'étudier l'influence de la géométrie sur la réponse du capteur.

### 4.2.1 Comportement de la résistance en humidité

Le comportement électrique du capteur est un circuit RC parallèle. De ce fait, en fonction de la fréquence le comportement du capteur est soit résistif, soit capacitif. Avant la fréquence de coupure,  $f_c = 1/2\pi RC$ , le capteur est résistif, et après  $f_c$ , le capteur est capacitif. On en déduit qu'aux basses fréquences, c'est-à-dire l'intervalle  $[0, f_c]$ , le module de l'impédance est égal à la résistance du capteur. Donc à partir des mesures du module de l'impédance avant la fréquence de coupure, on peut étudier le comportement de la résistance en humidité et son impact sur le module.

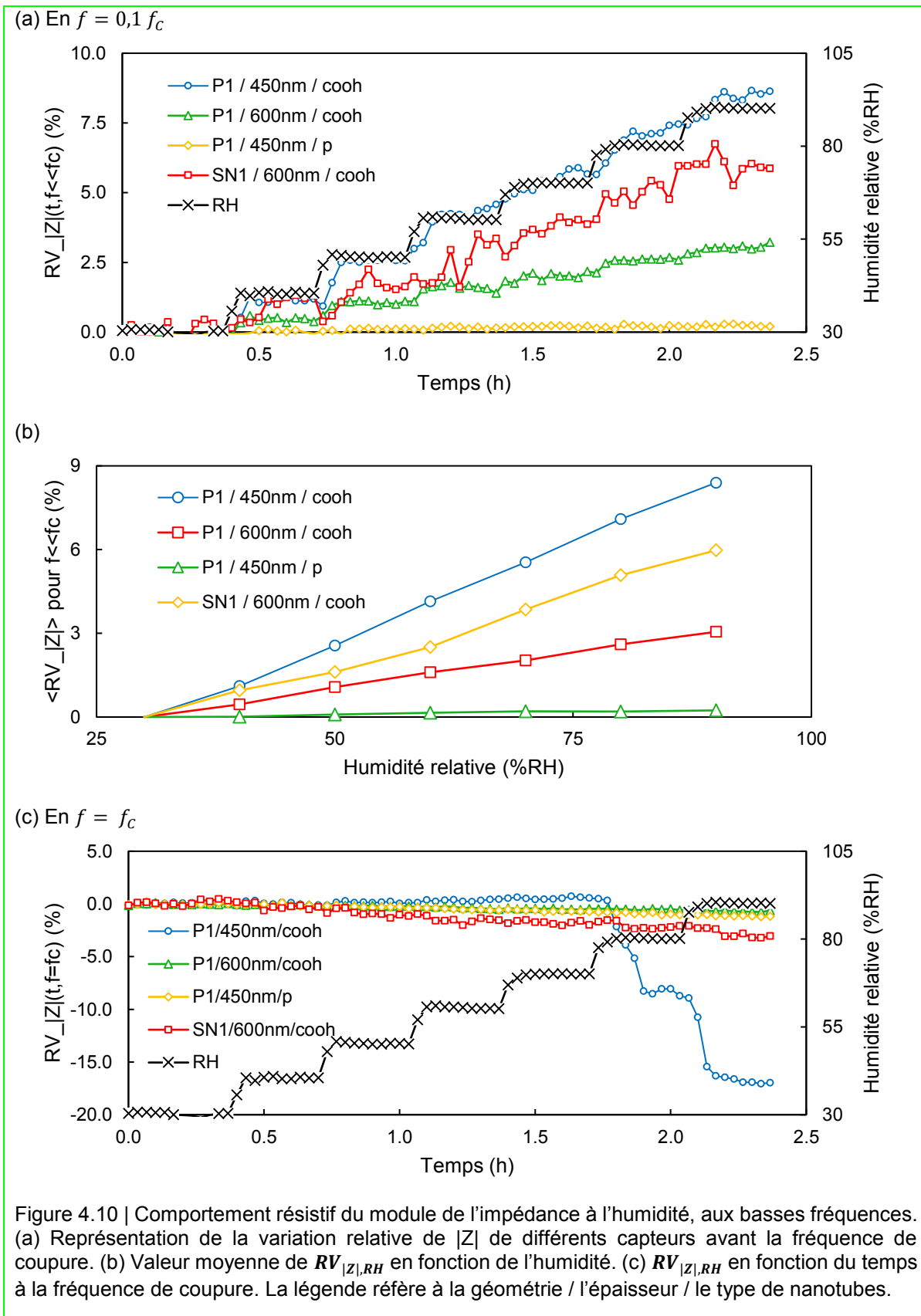
La Figure 4.10(a) présente l'évolution temporelle de la variation relative du module  $RV_{|Z|,RH}$  (défini en introduction de ce chapitre par l'équation (4.5) p.44) lors de l'excursion en humidité, pour  $f = 0,1f_c$ . La variation relative  $RV_{|Z|,RH}$  des capteurs à base de nanotubes fonctionnalisés (COOH) augmente avec l'humidité, alors que celle des nanotubes purs (p) n'évolue pas. La réponse du serpent est ici un peu plus bruitée qu'un parallélépipède, à cette fréquence. Il est

difficile de remarquer les plateaux d'humidité, pour ce cas. Les capteurs parallélépipédiques avec les nanotubes fonctionnalisés, quant à eux, suivent la commande en humidité.

En calculant la moyenne de  $RV_{|Z|,RH}$  sur chaque plateau d'humidité, on reporte sur la Figure 4.10(b) la valeur moyenne de  $RV_{|Z|,RH}$  en fonction de l'humidité relative. La variation relative maximale de l'impédance est de 9 % pour  $RH \in [30,90]\%RH$ . Bien que l'échantillon P1/450nm/COOH ait la meilleure sensibilité, la forme parallélépipédique ou serpentine du corps d'épreuve n'a pas d'impact majeur sur la sensibilité, mais sur le bruit de mesure. En revanche, l'hydrophobicité joue un rôle important sur la réponse du capteur, à cette fréquence, puisque les capteurs à base de nanotubes hydrophobes (p) ne répondent pas à l'humidité.

Toujours à partir de la Figure 4.10(b), le module de l'impédance aux basses fréquences augmentant avec le taux d'humidité relative, on peut en déduire alors que la conduction du courant des nanotubes hydrophiles (COOH) diminue avec l'augmentation d'humidité. Ceci s'explique par le fait que les molécules d'eau peuvent se lier chimiquement ou physiquement [36] aux groupements COOH mais pas au carbone pur.

À la fréquence de coupure, d'après la formule (4.1), le module de l'impédance du capteur est égal à la résistance divisée par  $\sqrt{2}$ . Donc à cette fréquence le comportement du capteur devrait être similaire à celui aux basses fréquences. Sur la Figure 4.10(c), la commande  $RH$  ainsi que  $RV_{|Z|,RH}$  des quatre capteurs, sont tracées pour  $f = f_C$ . Dans le cas de P1/450nm/COOH,  $RV_{|Z|,RH}$  de ce capteur augmente jusqu'à 1 % en 60 %RH puis diminue jusqu'à -17 % à 90 %RH. Pour les 3 autres capteurs, on observe que  $RV_{|Z|,RH}$  en  $f = f_C$  est très inférieur à  $RV_{|Z|,RH}$  en  $f = 0,1f_C$ . Ces capteurs ne répondent donc pas à l'humidité à cette fréquence de coupure contrairement à ce qui a été observé aux basses fréquences. On observe donc un changement de comportement des capteurs vis-à-vis de l'humidité à la fréquence de coupure.



## 4.2.2 Comportement de la capacité en humidité

Sur l'intervalle  $[f_C, f_{\epsilon''}]$ , le module de l'impédance est égale à l'inverse de  $2\pi C f$ . On rappelle que la capacité quantifie le nombre de matériel polaire dans le capteur, car sa valeur est proportionnelle à  $\epsilon'$ , voir la partie 4.1.3 p.50 pour plus de détails. Or les molécules d'eau sont polaires. De ce fait, la capacité du capteur devrait augmenter avec l'augmentation de l'humidité relative [35]. La Figure 4.11 schématise l'orientation des molécules d'eau sous un champ électrique alternatif  $\vec{E}$ .

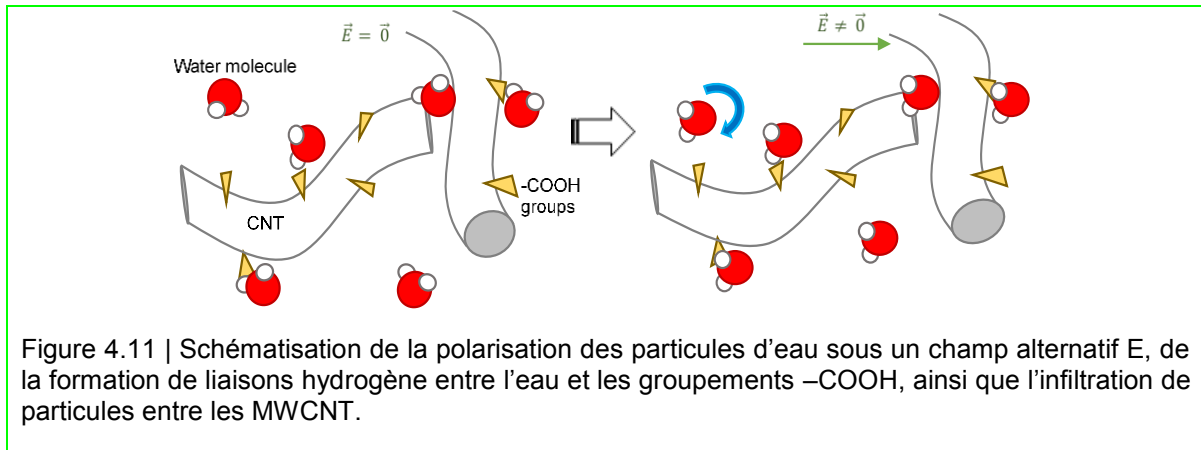
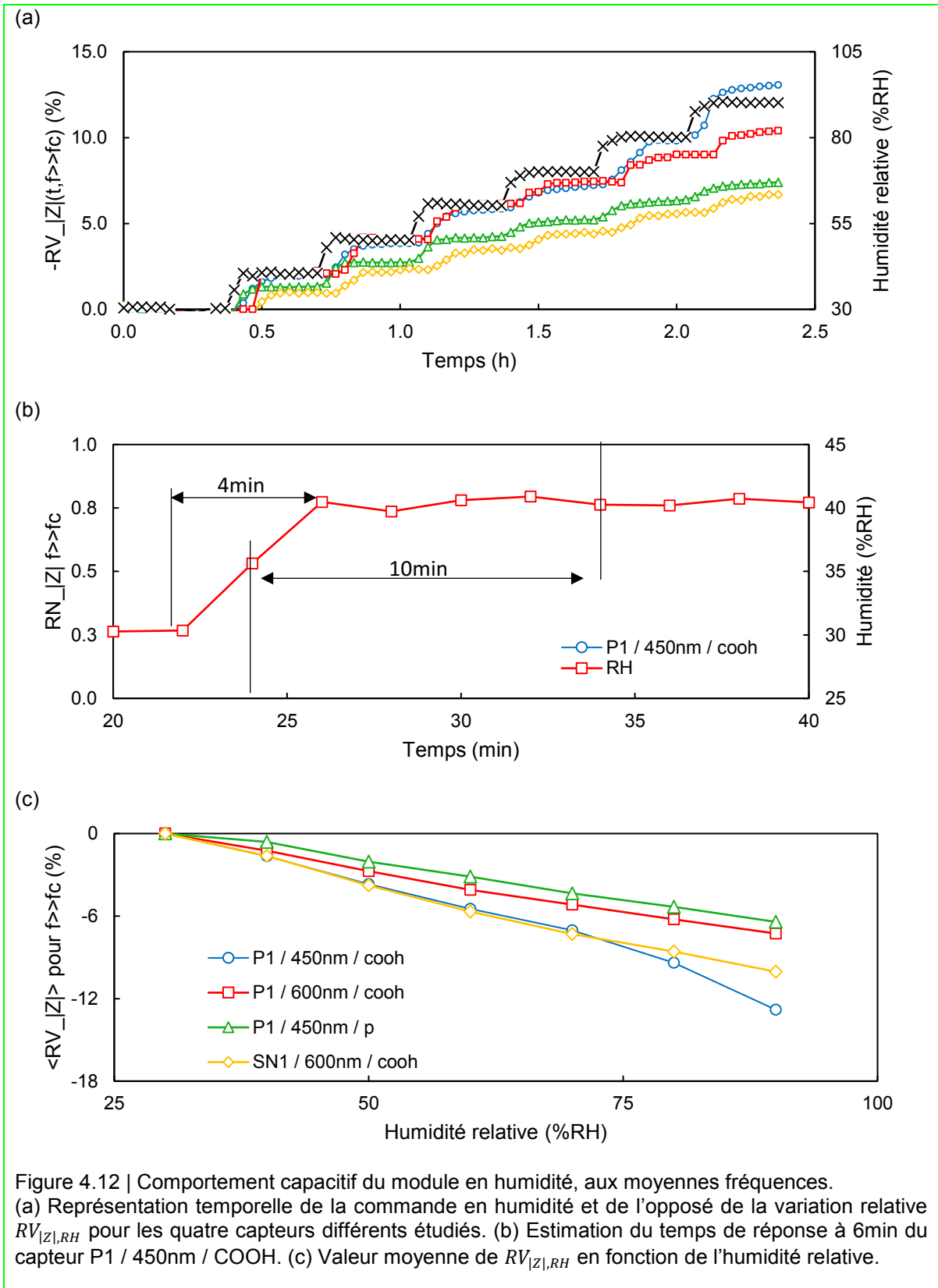


Figure 4.11 | Schématisation de la polarisation des particules d'eau sous un champ alternatif  $E$ , de la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les groupements  $-COOH$ , ainsi que l'infiltration de particules entre les MWCNT.

Sur la Figure 4.12(a), la commande en humidité et la variation du module  $RV_{|Z|,RH}$  de l'impédance en  $f = 10f_C$ , des 4 capteurs étudiés, sont tracées en fonction du temps. L'ensemble des capteurs répondent nettement, c'est-à-dire sans bruit, à l'humidité à cette fréquence.  $RV_{|Z|,RH}$  diminue avec l'augmentation de l'humidité, ce qui implique que la capacité augmente avec l'augmentation de l'humidité, conformément à l'attendu. L'absence de bruit permet de mesurer un temps de réponse de 6 min pour une élévation d'humidité de 15 %RH, du capteur P1 / 450nm / COOH sur la Figure 4.12(b).





Sur la Figure 4.12(c), la valeur moyenne de  $RV_{|Z|,RH}$  par plateau d'humidité est tracée en fonction de l'humidité relative. Ce graphique montre que la variation relative maximale de l'impédance est de 10 % pour  $RH \in [30,90]\%RH$ . On remarque également sur ce graphique que les réponses des capteurs sont linéaires et que leurs pentes sont du même ordre de grandeur. Si les sensibilités des différents capteurs sont similaires, alors l'évolution de la permittivité diélectrique des différents capteurs est similaire. Ces observations permettent de conclure que la quantité d'eau piégée par les différents capteurs est environ la même.

On remarque en outre que la variation du module change de signe en fréquence. En effet, dans la partie 4.2.1, la résistance augmente avec l'humidité ce qui engendre l'augmentation du module de l'impédance aux basses fréquences. Dans cette partie, on a montré que la capacité augmente avec l'humidité ce qui provoque la diminution du module de l'impédance aux moyennes fréquences. Ce changement de signe indique qu'il existe une fréquence, qu'on appellera fréquence d'invariance à l'humidité et qu'on notera  $f_{RH}$ , pour laquelle la variation du module à l'humidité est nulle. Or dans la partie 4.2.1, à la fréquence de coupure, on a remarqué que le module ne répondait pas à l'humidité. On en déduit que la valeur de la fréquence d'invariance à l'humidité est proche de la fréquence de coupure.

### 4.2.3 Comportement fréquentiel de la sensibilité

Cette étude fréquentielle permettra de déterminer la fréquence d'invariance à l'humidité, c'est-à-dire celle pour laquelle la sensibilité relative  $s_{Y,RH}(f)$  est nulle. La sensibilité  $s_{Y,RH}(f)$  est tracée pour chacune des grandeurs de sortie considérées ( $Y = \{|Z|, \theta\}$ ), pour les quatre capteurs étudiés depuis 4.2.1. On observe, sur la Figure 4.13(a), que la sensibilité de  $|Z|$  à l'humidité est d'abord positive, et vaut en moyenne  $1,5 \cdot 10^{-3}/\%RH$  pour les COOH en basses fréquences, puis passe à 0 à la fréquence d'invariance du capteur et devient négative, et vaut en moyenne  $-2 \cdot 10^{-3}/\%RH$  pour des fréquences supérieures. Ce comportement est cohérent avec les observations réalisées en 4.2.2. On détermine ainsi que la fréquence d'invariance du capteur P1/450nm/COOH est de l'ordre du kHz, par exemple.

Graphiquement sur la Figure 4.13(b), si on trace des isodegrés (30-60-90 %RH) du module de l'impédance de SN1/600nm/COOH en fonction de la fréquence, on trouve  $f_{RH}$  lorsque les courbes se croisent. En effet une sensibilité nulle indique que le module est le même quel que soit l'humidité.

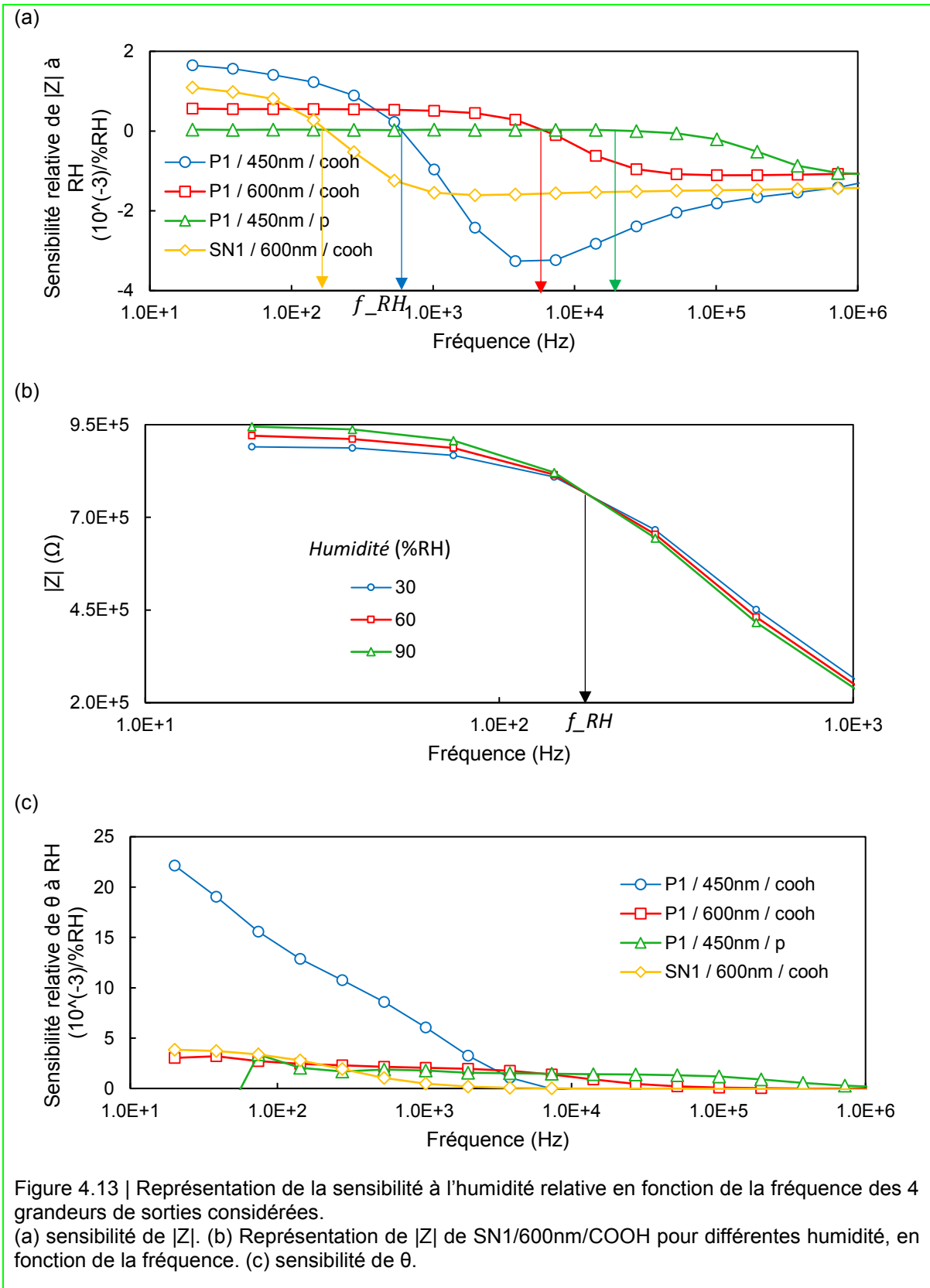


Figure 4.13 | Représentation de la sensibilité à l'humidité relative en fonction de la fréquence des 4 grandeurs de sorties considérées. (a) sensibilité de  $|Z|$ . (b) Représentation de  $|Z|$  de SN1/600nm/COOH pour différentes humidité, en fonction de la fréquence. (c) sensibilité de  $\theta$ .

La formule littérale pour calculer la fréquence d'invariance est définie en (4.9). Cette formule est obtenue en résolvant l'égalité  $|\underline{Z}(RH, f_{RH})| = |\underline{Z}(RH_{ref}, f_{RH})|$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } s_{R,RH} s_{C,RH} > 0 \\ f_{RH} = \frac{1}{2\pi R(RH)C(RH_{ref})} \sqrt{\frac{1 - \left(\frac{R(RH)}{R(RH_{ref})}\right)^2}{1 - \left(\frac{C(RH)}{C(RH_{ref})}\right)^2}} \end{array} \right. \quad (4.9)$$

En utilisant les diagrammes asymptotiques d'un circuit RC parallèle, on détermine que  $f_{RH}$  dépend de la géométrie et en particulier de la résistance du capteur aux conditions de référence :

$$f_{RH} = \frac{1}{2\pi R(RH_{ref})C(RH)}$$

La Figure 4.13 (c) montre que la sensibilité de la phase diminue avec la fréquence mais reste positive. À partir de l'équation (4.1), on en déduit que  $\tan(\theta) = -2\pi fRC$ . Comme R et C ont le même signe de variation alors la sensibilité de l'argument ne change pas de signe non plus.

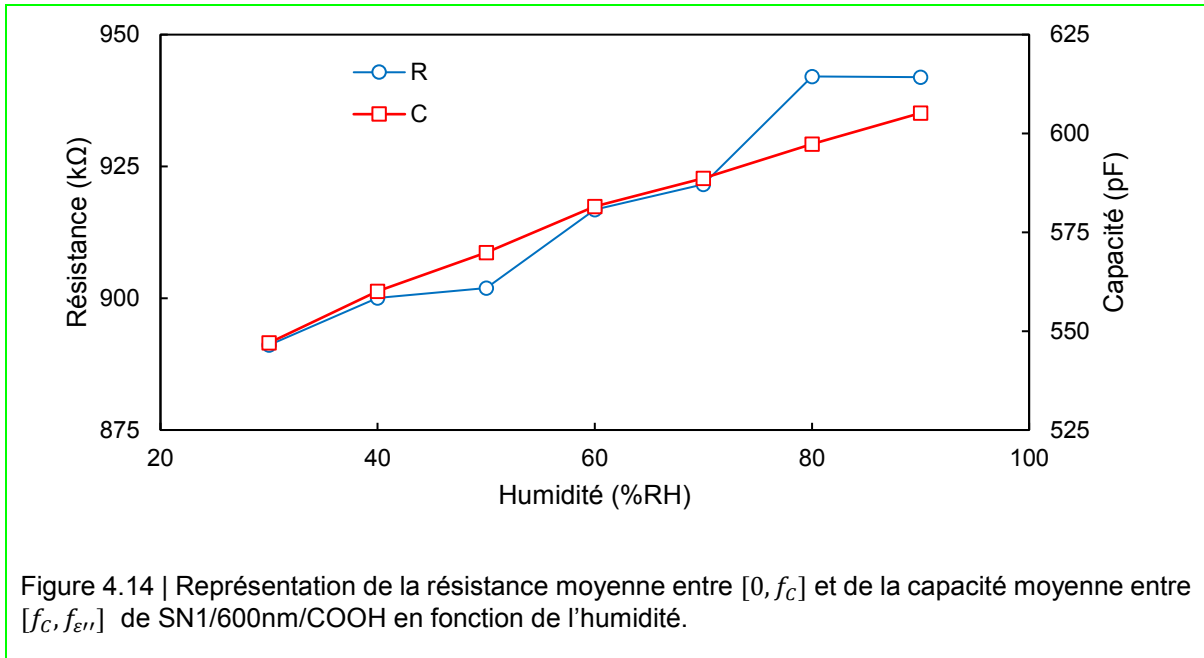
Le changement de comportement du module de l'impédance de résistif à capacitif en fonction de la fréquence et le fait que  $R_{DC}$  et C évoluent dans le même sens avec l'humidité, font que la sensibilité du module change de signe avec la fréquence. Et donc qu'il existe une fréquence d'invariance à l'humidité,  $f_{RH}$ , pour le module de l'impédance.

#### 4.2.4 Effet hygro-électrique : bilan

Les molécules d'eau peuvent se lier aux groupements (COOH) à la surface des nanotubes par des liaisons hydrogènes (voir Figure 4.11) ou être absorbés par les nanotubes. Donc la conduction ionique par les groupements (COOH) est inhibée et il y a moins d'électrons participant à la conduction du courant. Donc la résistance des capteurs à base de COOH-MWCNT augmente avec l'humidité (Figure 4.14), tandis que la résistance des capteurs à base de p-MWCNT n'est pas influencée par l'humidité. La capacité quant à elle est proportionnelle au nombre de particules polarisables. Or les molécules d'eau sont polaires (voir Figure 4.11). Donc plus l'humidité augmente plus la capacité augmente (Figure 4.14).

Comme  $|\underline{Z}| = R$  en  $f \ll f_c$  alors l'impédance augmente sur cette gamme de fréquence avec l'humidité. Et puisque  $|\underline{Z}| = 1/2\pi fC$  en  $f \gg f_c$  alors l'impédance diminue sur cette gamme de fréquence. Ce changement de signe en fonction de la fréquence provoque une sensibilité

$s_{|Z|,RH}(f)$  nulle à la fréquence  $f_{RH}$  dite d'invariance à l'humidité. La valeur de cette fréquence dépend de la géométrie. De plus la valeur absolue de la sensibilité à l'humidité vaut en moyenne  $1,5 \times 10^{-3}/\%RH$ . Les capteurs fabriqués permettent d'obtenir une sensibilité similaire à celle des capteurs capacitifs en polyimide [27] en terme de sensibilité. Mais la réponse des capteurs à base de nanotubes présente l'avantage d'être linéaire.



### 4.3 Modèle de comportement en température

Dans cette partie on s'intéresse à la réponse en température des 4 capteurs représentatifs. L'approche est similaire à celle de la section précédente.

#### 4.3.1 Comportement de la résistance en température

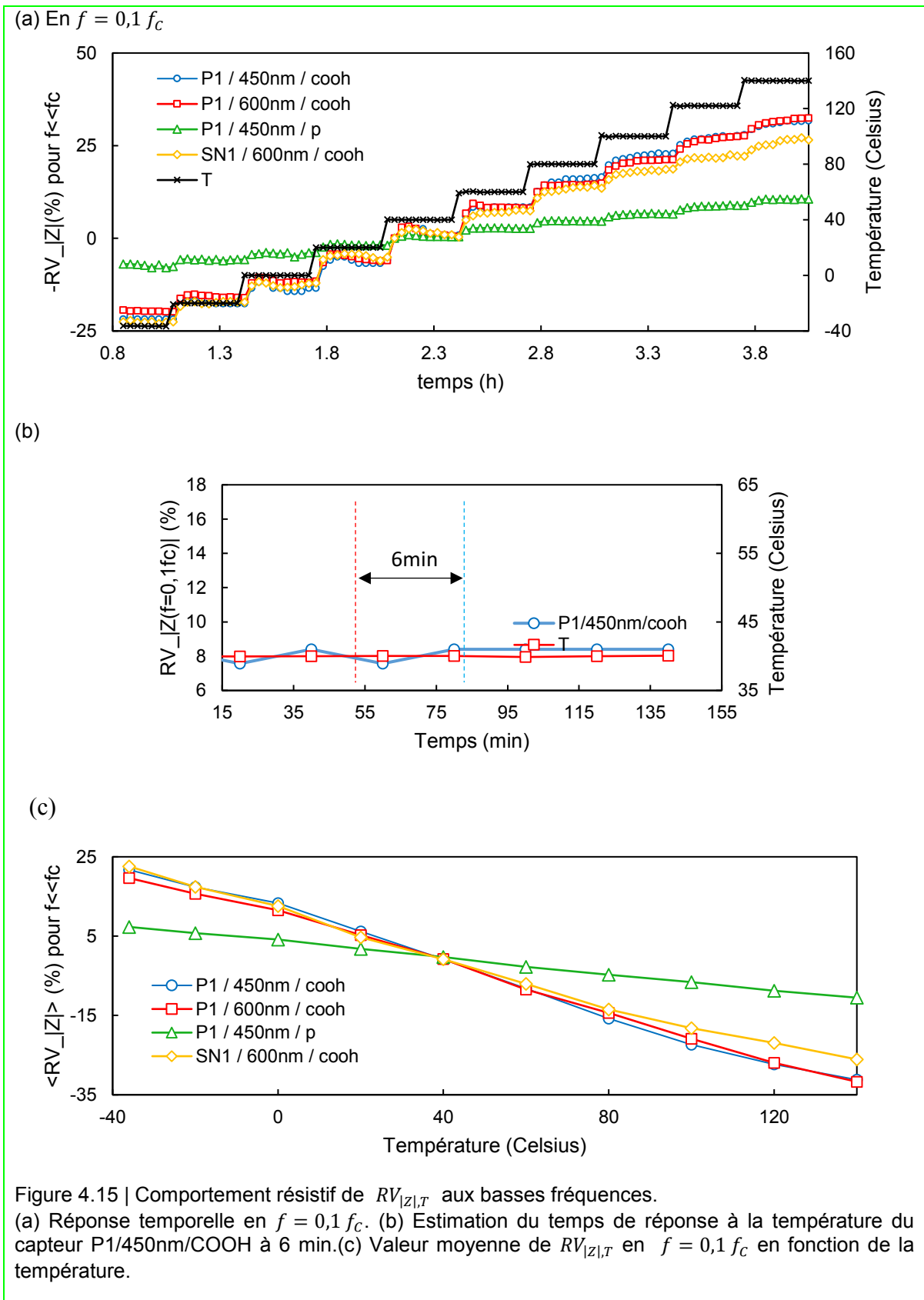
Aux basses fréquences, le module de l'impédance est égal à la résistance. Sur la Figure 4.15(a) la commande en température, ainsi que les réponses temporelles de  $RV_{|Z|,T}$  des capteurs sont tracées en  $f = 0,1f_c$ .  $RV_{|Z|,T}$  diminue avec l'augmentation de la température. L'ensemble des capteurs suit la commande en température. De plus, la réponse en température n'est pas bruitée. Ces conditions permettent de déterminer le temps de réponse de chacun des capteurs en température aux basses fréquences. La Figure 4.15(b) représente un agrandi sur la réponse

du capteur P1/450nm/COOH au passage de 40 à 60 °C. On mesure un temps de réponse d'environ 6min. Pour  $f = 10f_c$ , la résistance des capteurs ne répond pas à la température.

Sur la Figure 4.15(c), les valeurs moyennes de  $RV_{|z|,T}$ , pour  $f = 0,1f_c$ , sont reportées en fonction de la température. Les réponses des capteurs sont linéaires aux basses fréquences. La réponse des nanotubes de carbone type p ont une amplitude de variation de 15 % sur la gamme de température, tandis que les COOH-MWCNT ont une amplitude de 50 %. Donc la sensibilité à la température des p-MWCNT est plus faible.

Dans le cas des nanotubes purs la résistance de référence est de 1 k $\Omega$ , contre 200 k $\Omega$  pour la résistance la plus faible des COOH-MWCNT. Donc la fonctionnalisation va augmenter la distance entre les CNT. Du coup, la distance entre deux CNT est plus grande ce qui explique la différence de résistance DC. Le courant thermo-ionique est très dépendant en température. Donc en augmentant T la résistance devrait diminuer significativement. Le modèle est cohérent avec la variation de la résistance mesurée.

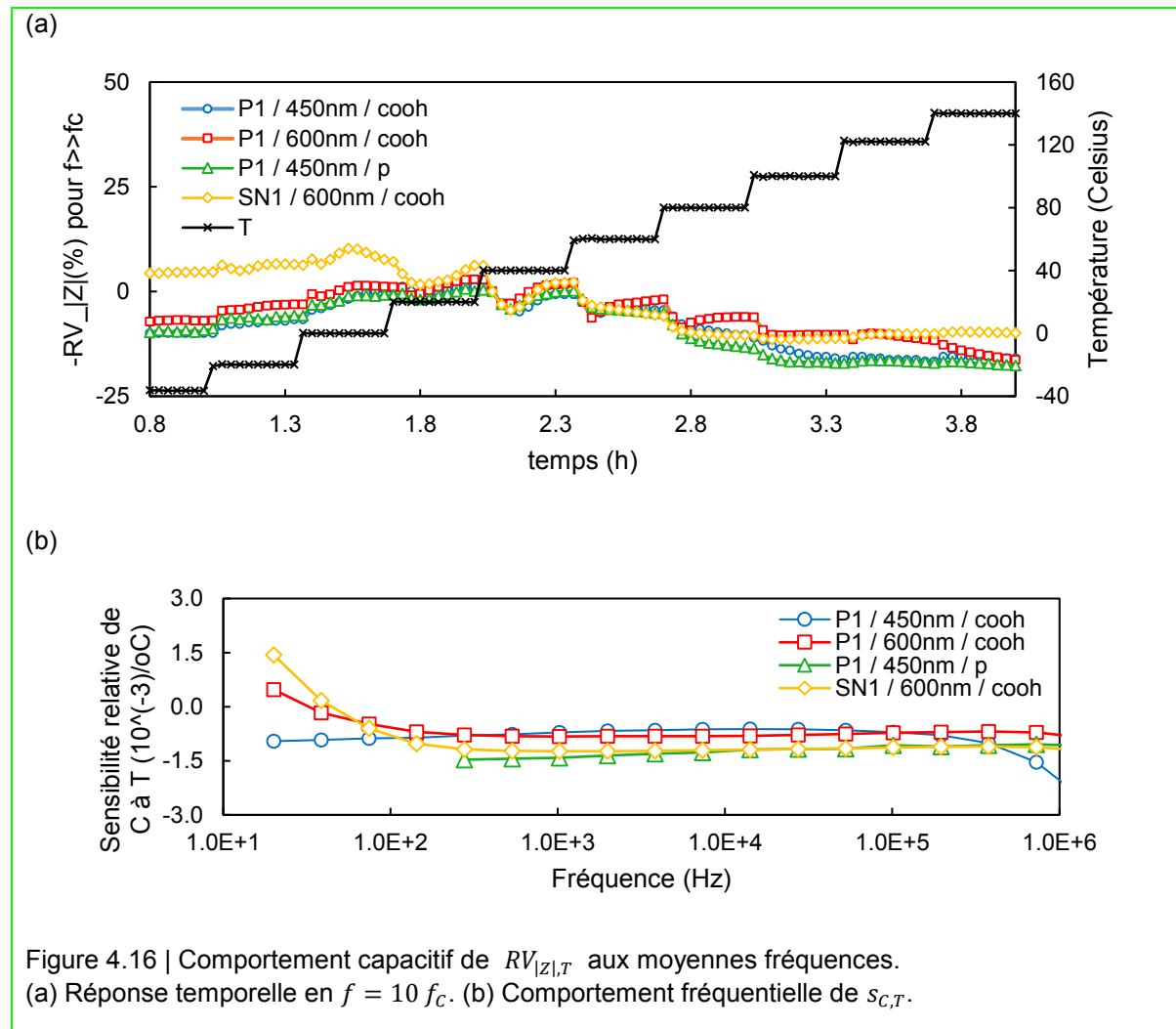
À partir des pentes de la Figure 4.15(c), la sensibilité de la résistance vaut environ  $-2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  pour les COOH-MWCNT. La sensibilité est du même ordre de grandeur qu'un thermocouple à base de constantan et de cuivre [18].



### 4.3.2 Comportement de la capacité à la température

Aux moyennes fréquences, le module est équivalent à l'inverse de la capacité. Sur la Figure 4.16(a), la commande en température, ainsi que les variations  $RV_{|Z|,T}$  en  $f = 10f_c$  des capteurs sont tracées en fonction du temps. Les capteurs ne semblent peu répondre à la température à cette fréquence.  $RV_{|Z|,T}$  diminue de 5 % de -40 à 0 °C, et augmente de 15 % de 0 à 80 °C. Cette variation est similaire à celle de  $RV_{|Z|,RH}$  du capteur P1/450nm/COOH, observée en 4.2.1 à sa fréquence d'invariance à l'humidité.

Sur la Figure 4.16(b), on analyse directement la sensibilité de la capacité des capteurs à la température en fonction de la fréquence. On remarque que la sensibilité est toujours négative et qu'elle vaut en moyenne  $-1,5 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ , et que cette valeur ne dépend ni de la géométrie ni de l'état de surface des nanotubes de carbone.

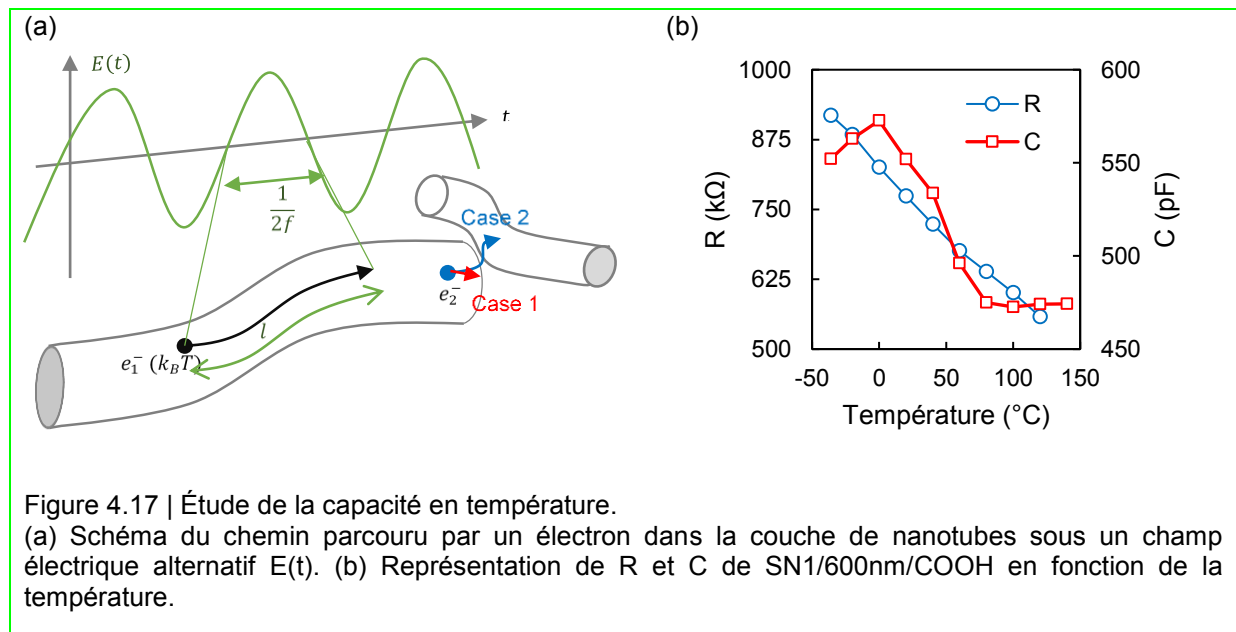




La conduction n'est pas continue dans le capteur mais s'effectue de nanotube en nanotube. La Figure 4.17(a) schématise le trajet parcouru par un électron, sous un champ alternatif. L'électron se déplace sur le nanotube avec une énergie cinétique de  $k_B T$ . Une fois qu'il a atteint l'extrémité du nanotube, il y a deux possibilités : soit son énergie cinétique n'est pas suffisante pour traverser le puit entre deux nanotubes (cas 1) soit elle l'est (cas 2). L'énergie cinétique dépend de la température, pour des températures plus élevées, un cas 1 peut se transformer en cas 2.

Avec l'augmentation de l'énergie cinétique par la température, plus d'électrons peuvent atteindre l'extrémité. Tant que l'énergie des électrons est dans le cas 1, l'électron bloqué va polariser le nanotube. On a donc une augmentation de la capacité. Ainsi, à basse température, la température aide à la polarisation, par le phénomène de Curie-Langevin [52]. Une fois que l'énergie cinétique de l'électron est suffisante pour passer du cas 1 au cas 2, la capacité diminue. Si la température est trop importante l'agitation thermique dépasse la polarisation et la capacité atteint son minimum (Figure 4.18(b)), aussi décrit par Curie-Langevin [52].

Pour la plage de température étudiée, en moyenne la résistance et la capacité diminuent avec la température.



### 4.3.3 Comportement de l'impédance en température

En  $f \ll f_c$ , la résistance diminue donc le module de l'impédance diminue aussi avec l'élévation de la température sur cette gamme de fréquence. En  $f \gg f_c$ , la capacité diminue avec l'augmentation de température. Et comme le module de l'impédance est inversement proportionnel à la capacité, celui-ci augmente sur cette gamme de fréquence. Ainsi la sensibilité du module de l'impédance à la température change de signe avec la fréquence, voir Figure 4.18(a). Donc, il existe une fréquence d'invariance à la température  $f_T$  du module de l'impédance. Sur la Figure 4.16 p.64, la fréquence d'invariance approche la valeur de  $10f_c$  puisqu'à cette fréquence les capteurs ne répondaient pas à la température. En traçant les isothermes de  $|\underline{Z}|$  d'un capteur en fréquence (Figure 4.18(b)), on peut trouver la fréquence d'invariance à la température. C'est celle qui correspond au croisement des isothermes. On a une sensibilité à la température nulle lorsque quel que soit T,  $|\underline{Z}(T)| = |\underline{Z}(T_{ref})|$ , on a alors :

$$\frac{R}{\sqrt{1 + (2\pi f_T RC)^2}} = \frac{R_{ref}}{\sqrt{1 + (2\pi f_T R_{ref} C_{ref})^2}} \quad (4.10)$$

Comme une fréquence est positive, la solution à cette équation est explicitée par l'équation (4.11). Cette équation est applicable uniquement si les sensibilités relatives de R et de C à la température ont le même signe. En (4.11), à partir des diagrammes asymptotiques du RC parallèle on en déduit une approximation.

$$f_T = \frac{1}{2\pi f R(T) C(T_{ref})} \sqrt{\frac{1 - \left(\frac{R(T)}{R(T_{ref})}\right)^2}{1 - \left(\frac{C(T)}{C(T_{ref})}\right)^2}} \sim \frac{1}{2\pi f R(T) C(T_{ref})} \quad (4.11)$$

À partir de cette approximation, on montre que la fréquence d'invariance de la température d'un capteur dépend de la géométrie.

Grâce aux approximations on retrouve que  $f_{RH} \leq f_c \ll f_T$ . En effet, avec l'élévation de la température la résistance décroît donc la fréquence d'invariance à T est supérieure à la fréquence de coupure à l'état de référence. Tandis que d'après la partie 4.2.4, la capacité augmente avec l'augmentation de l'humidité donc la fréquence d'invariance à RH est plus petite que la fréquence de coupure du capteur à l'état de référence.

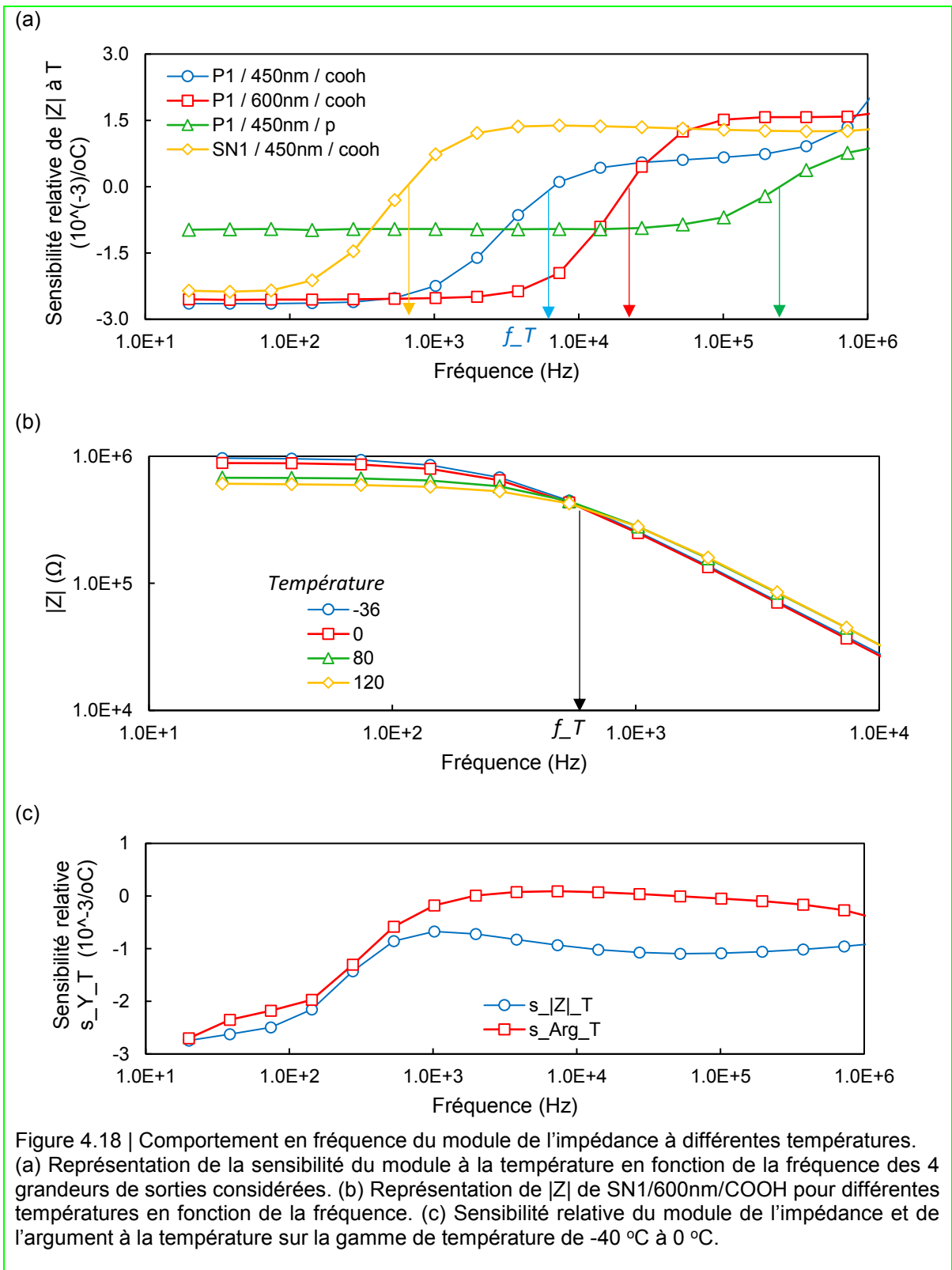


Figure 4.18 | Comportement en fréquence du module de l'impédance à différentes températures. (a) Représentation de la sensibilité du module à la température en fonction de la fréquence des 4 grandeurs de sorties considérées. (b) Représentation de  $|Z|$  de SN1/600nm/COOH pour différentes températures en fonction de la fréquence. (c) Sensibilité relative du module de l'impédance et de l'argument à la température sur la gamme de température de -40 °C à 0 °C.

En revanche, si on se limite à étudier l'intervalle de température où la capacité et la résistance n'ont pas le même signe de variation, de -40 à 0 °C, la sensibilité du module ne sera jamais nulle (Figure 4.18(c)). Dans ce cas, il existe une fréquence où l'argument ne répond pas à la température (Figure 4.18(c)). En effet, si quel que soit T,  $\theta(T) = \theta(T_{ref})$ , alors la sensibilité de l'argument à la température est nulle. Or  $\theta = -\text{atan}(2\pi fRC)$ , et comme la fonction atan est bijective sur la plage d'argument étudiée, on en déduit que pour avoir l'égalité il faut que  $RC = R_{ref}C_{ref}$ . La résistance et la capacité s'expriment en fonction de la sensibilité et de leur valeur de référence, tel que  $Y = Y_{ref}(1 + s_{Y,T}(f))$ . On remplace cette expression dans l'égalité précédente, et on obtient alors que la sensibilité de l'argument est nul en température lorsque  $s_{R,T}(f) \sim -s_{C,T}(f)$ .

#### 4.3.4 Effet thermoélectrique : bilan

L'augmentation de la température engendre la diminution de la résistance de la couche de nanotubes de carbone. En effet la résistance de cette couche dépend majoritairement de la résistance thermo-ionique. La capacité quant à elle augmente puis diminue avec la température. L'augmentation est liée au fait que la température va aider dans un premier temps les particules à se polariser. Quant à la diminution, elle correspond à l'inhibition de la polarisation soit par agitation thermique aux hautes températures soit par la perte d'électrons de polarisation qui traversent les barrières Schottky ou tunnel à cette température.

La résistance et la capacité diminuent en moyenne avec l'élévation de température, sur la plage de température étudiée. Donc, il existe une fréquence d'invariance à la température du module de l'impédance. Cette fréquence est 10 fois plus élevée que la fréquence de coupure, soit environ 10 fois la fréquence d'invariance à l'humidité. Aux basses fréquences, la sensibilité du module à la température vaut  $-2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ , et aux moyennes fréquences  $+1,5 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ , pour les nanotubes COOH.

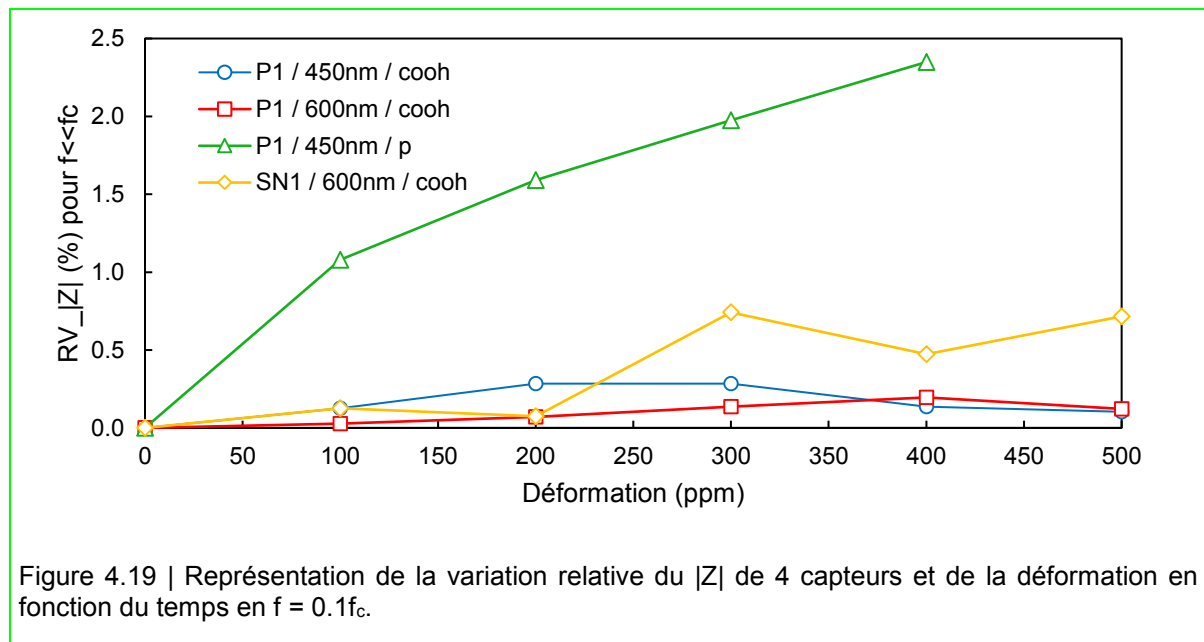
## 4.4 Modèle de comportement en contrainte

Dans cette partie on s'intéresse à la réponse en contrainte des 4 capteurs représentatifs. L'approche est similaire à celle de la section précédente. Les tests en contrainte présentés sont effectués avec la machine de traction Instron (Chapitre 3).

### 4.4.1 Comportement de la résistance en contrainte

La Figure 4.19 montre la réponse des capteurs en fonction de la déformation, en  $f = 0,1f_c$ . La variation relative du module maximale, pour les nanotubes purs, est de 2%. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par modélisation (Figure 2.6 p.13). La variation du module pour les nanotubes avec des groupes COOH est trop bruitée et trop faible pour considérer qu'ils répondent à la déformation en basse fréquence. En outre, la réponse de p-MWCNT n'est pas linéaire.

La résistance de contact entre les nanotubes dépend de la distance entre les nanotubes. Plus la distance est importante plus le contact est dégradé. De ce fait, lorsque le corps d'épreuve est soumis en traction, sa résistance augmente. Au contraire, la résistance des nanotubes de carbone fonctionnalisés COOH, est dominée par les contacts Schottky à cause de l'écartement intrinsèque des nanotubes entre eux par des groupes COOH. De ce fait la résistance des COOH-MWCNT n'est pas sensible à la déformation.

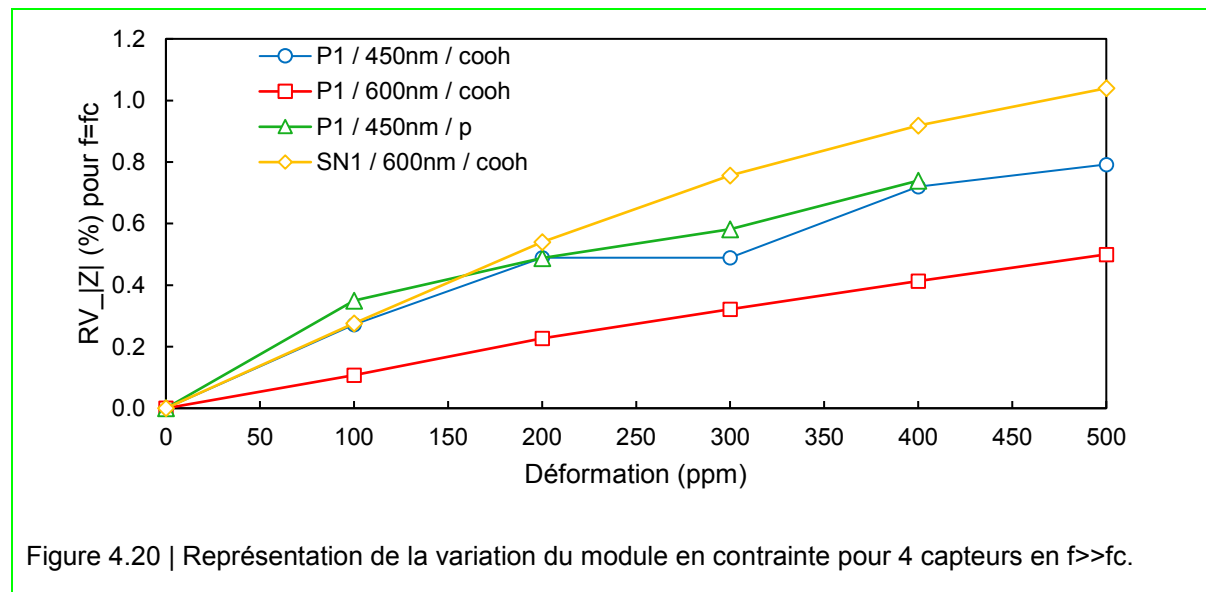


#### 4.4.2 Comportement de la capacité en contrainte

La Figure 4.20 montre que les réponses du module de l'impédance aux moyennes fréquences, pour les différents capteurs, ne sont pas bruitées, mais l'amplitude de  $RV_{|Z|,\epsilon}$  reste très faible (<1 %). Le capteur SN1/600nm/COOH est le plus sensible à la déformation, et à l'inverse le P1/600nm/COOH le moins sensible. Les réponses de P1/450nm/COOH et de P1/450nm/p ont des sensibilités égales.

Pour compléter le modèle présenté au chapitre 2 page 13 et les résultats de la partie 4.1.2, la présence de groupements COOH à la surface des nanotubes de carbone écarte les nanotubes entre eux par effet stérique. Cet écartement provoque l'apparition d'une capacité entre les nanotubes de carbone. Cette capacité ( $C_{CNT}$ ) dépend de la surface ( $L_{CNT}W_{CNT}$ ) de vis-à-vis entre les deux nanotubes, de la distance ( $e_{CNT}$ ) et des propriétés diélectriques du polyimide présent entre les deux. Donc en augmentant la déformation mécanique du corps d'épreuve, l'écartement entre les nanotubes engendre une diminution de la capacité entre deux nanotubes diminuant la capacité globale diminue.

Bien que la distance minimale entre les nanotubes purs soit limitée à quelques angströms par le principe de Pauli ou le rayon de Van der Waals, il existe toujours une capacité entre les nanotubes de carbone. Avec l'élongation du capteur, la distance  $e_{CNT}$  augmente ce qui provoque l'augmentation de la distance entre les nanotubes de carbone, et, la diminution de la capacité  $C_{CNT}$ .



### 4.4.3 Comportement de l'impédance en contrainte

Le facteur de jauge du module de l'impédance en fonction de la fréquence est tracé sur la Figure 4.21. Premier point, comme on mesure des petites déformations, le facteur de jauge est important, entre 20 et 60, et ceci bien que l'amplitude de  $RV_{|Z|,\epsilon}$  soit très faible. Le capteur à base de nanotubes de carbone purs est le plus sensible. La dégradation de la résistance de contact est donc plus sensible à la déformation que la capacité entre les nanotubes. On observe aussi sur cette figure que la sensibilité  $s_{|Z|,\epsilon}(f)$  ne change pas de signe. En effet, pour les COOH-MWCNT,  $s_{|Z|,\epsilon}(f \ll f_c)$  est nulle puis la sensibilité augmente jusqu'à 20 pour le capteur SN1/600nm/COOH. Pour le p-MWCNT  $s_{|Z|,\epsilon}(f \ll f_c)$  vaut 60 puis diminue jusqu'à 10 à 1 MHz. Contrairement aux parties 4.2.3 et 0,  $s_{|Z|,\epsilon}(f)$  ne change pas de signe car les sensibilités de la résistance et de la capacité à la contrainte mécanique sont de signes opposés.

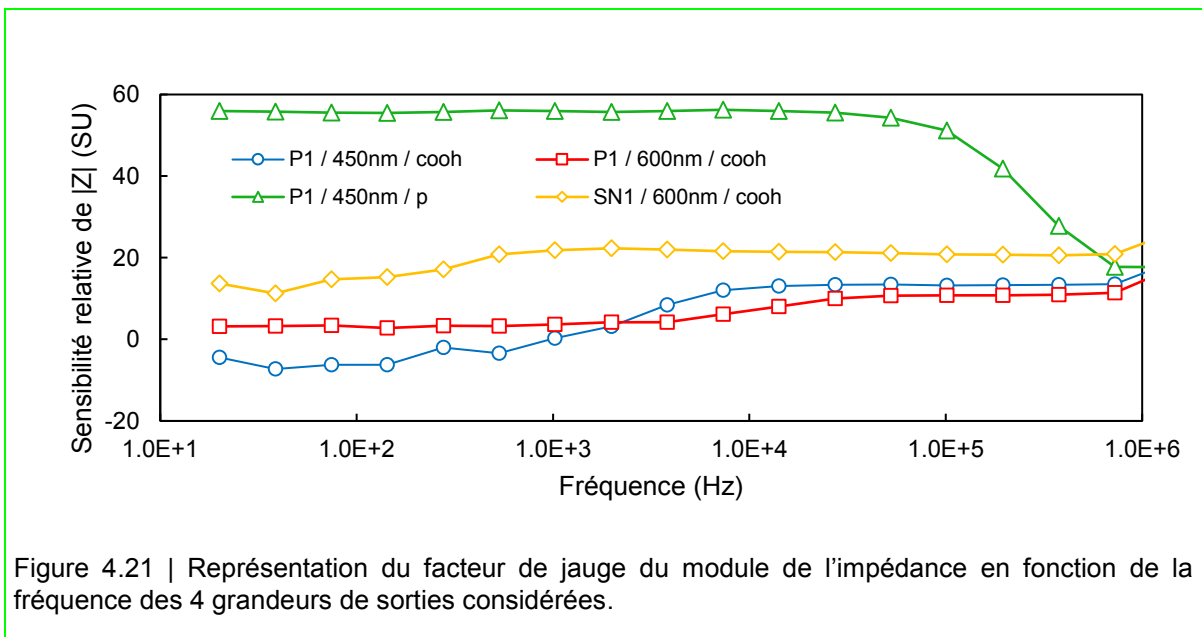


Figure 4.21 | Représentation du facteur de jauge du module de l'impédance en fonction de la fréquence des 4 grandeurs de sorties considérées.

### 4.4.4 Effet piézoélectrique : bilan

Les capteurs répondent aux faibles déformations, uniquement pour  $f \ll f_c$  pour les capteurs p-MWCNT et pour  $f \gg f_c$  pour les capteurs COOH-MWCNT. Le facteur de jauge vaut 15 à 60 pour des déformations de 0 à 500 ppm, ce qui est 10 fois plus élevé qu'une jauge métallique mais plus faible qu'une jauge de contrainte à base de silicium dopé.

Cependant, les capteurs répondent tous à l'humidité, à la température et à la contrainte. Les serpentins sont plus sensibles à la contrainte mécanique que les parallélépipèdes, mais les parallélépipèdes répondent aussi à la déformation. Bien que la géométrie a l'impact attendu, elle ne permet donc pas à elle seule de découpler. Un post-traitement des mesures avec la méthode de séparation aveugle des sources pourrait être utilisé. Cependant cette technique permet de retrouver des sources qui induisent la même amplitude de variation. Donc la contrainte risque d'être invisible par rapport à la température ou l'humidité. Même si on arrive à fabriquer une jauge piézorésistive de facteur de jauge valant 100, la variation de  $R_{V|Z,\epsilon}$  reste trop faible. Un capteur avec un facteur de jauge de l'ordre de 500 permettrait d'assurer la séparation entre les différentes sources ce qui est irréaliste pour capteur à base de nanotubes. L'une des solutions est de créer un détecteur plutôt qu'un capteur. En effet, à partir de la partie 4.1.2, on a déterminé qu'il faut une certaine densité de nanotubes pour obtenir la percolation du courant. Si on se place à la limite de percolation, un faible écartement des nanotubes entre eux peut provoquer la rupture du contact et de la percolation. L'écartement nécessaire pour briser la conduction dépend de la densité de nanotubes initiale.

## 4.5 Bilan du comportement thermo-hygro-piézoélectrique

Dans les sections 4.2, 4.3 et 4.4, on a montré que les capteurs à base de nanotubes de carbone sont sensibles à l'humidité, la température et la contrainte mécanique, telle que leur réponse est linéaire à la contrainte. À certaines fréquence d'excitation du capteur, le module de l'impédance du capteur s'est révélé être invariant à la température, en  $f_T$ , et à l'humidité en  $f_{RH}$ , tel que  $f_T \gg f_{RH}$ .

La géométrie et l'état de surface des MWCNT ne permettent pas de découpler les réponses. Dans la partie suivante, on montrera concrètement comment on peut séparer les réponses en température de celle en humidité.



## 4.6 Méthodes de séparation de sources

À partir des résultats des parties 4.2, 4.3 et 4.4, le découplage des 3 sources par la géométrie n'est pas possible. Il faut donc trouver une alternative à l'hypothèse 6 de la Table 3.7 p.34. Les résultats des parties 4.2 et 4.3 indiquent que les capteurs à base de COOH-MWCNT possèdent les meilleures performances en terme de sensibilité. Les résultats de la partie 4.4 supposent que la contrainte ne peut pas être séparée de l'humidité et de la température et que les p-MWCNT ont une meilleure réponse à la contrainte. L'objectif de cette partie est donc de séparer les réponses de température et d'humidité pour les capteurs à base de COOH-MWCNT.

### 4.6.1 Hypothèse de séparation

Un phénomène intéressant peut nous aider à découpler les mesures, dans les résultats des parties 4.2 et 4.3, c'est l'existence de fréquences d'invariance à la température et à l'humidité du module. Ces fréquences sont différentes puisque le comportement de RC est opposé en humidité et en température. On avait déterminé aux parties 4.2.4 et 4.3.4 que  $f_{RH} \leq f_C(X_{ref}) \ll f_T$ , plus précisément que  $f_T \geq 10 f_{RH}$  et que les fréquences dépendent de la géométrie, c'est-à-dire de la résistance de référence. Sur la Figure 4.22, les fréquences d'invariance du module, des différents capteurs étudiés, sont reportées en fonction de la valeur de  $R_{ref}$  de chaque capteur.

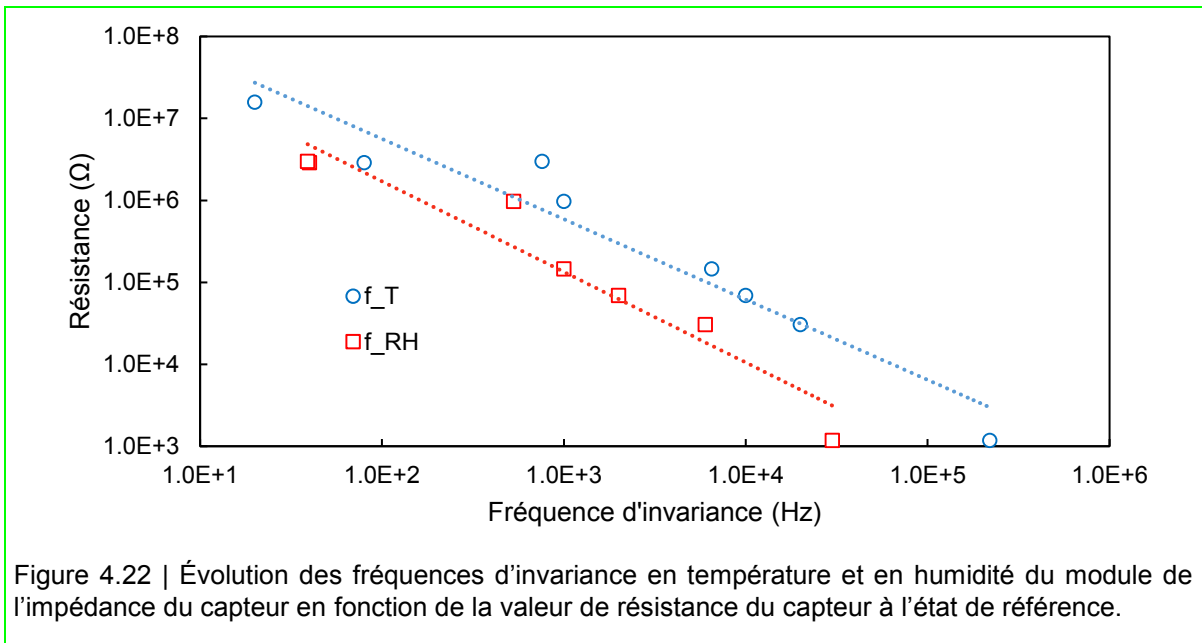


Figure 4.22 | Évolution des fréquences d'invariance en température et en humidité du module de l'impédance du capteur en fonction de la valeur de résistance du capteur à l'état de référence.

Sur cette figure, on remarque que pour les capteurs ayant une valeur de résistance  $R_{ref}$  inférieure à 100 k $\Omega$ , la différence de valeur entre les deux fréquences d'invariance est franche ( $f_T \geq 15 f_{RH}$ ). On émet une nouvelle hypothèse pour remplacer H6 dans la Table 3.7 p.34 par :

Numéro	Hypothèse	Test de validation
H6	Si $R_{ref} > 100k\Omega$ , à la fréquence d'invariance à l'humidité du capteur on suppose qu'on aura uniquement la réponse à la température, et vice versa.	Avec l'enceinte climatique et l'analyseur d'impédance, on mesure l'impact du couple ( $RH, T$ ) sur le module du capteur.

#### 4.6.2 Mesure couplée

On étudie le capteur P1/450nm/COOH qui a des fréquences d'invariance distinctes et possède les caractéristiques recueillies dans la Table 4.1. La Figure 4.23(a) présente la commande couplée en température et humidité de la chambre environnementale et la Figure 4.23(b) la réponse de P1/450nm/COOH du module de l'impédance à la fréquence 20 Hz. On observe sur la Figure 4.23(b) que la réponse du capteur superpose sa réponse à la température et celle en humidité. La Figure 4.24 présente les réponses du capteur P1/450nm/COOH du module de l'impédance à la fréquence d'invariance à l'humidité,  $f_{RH}=1$  kHz, en (a), et à la température,  $f_T = 14$  kHz, en (b). Sur la Figure 4.24(a), la réponse du capteur suit la commande en température jusqu'au plateau à 75 °C. Pour chaque plateau de température, l'humidité bruite la réponse, apportant une incertitude de +/- 1 % de la valeur de  $RV_{|Z|,X}$ , voir la Figure 4.26(a). Donc à la fréquence d'invariance à l'humidité, le module de l'impédance du capteur reflète la température, avec une incertitude de +/- 3 °C de la valeur de température mesurée.

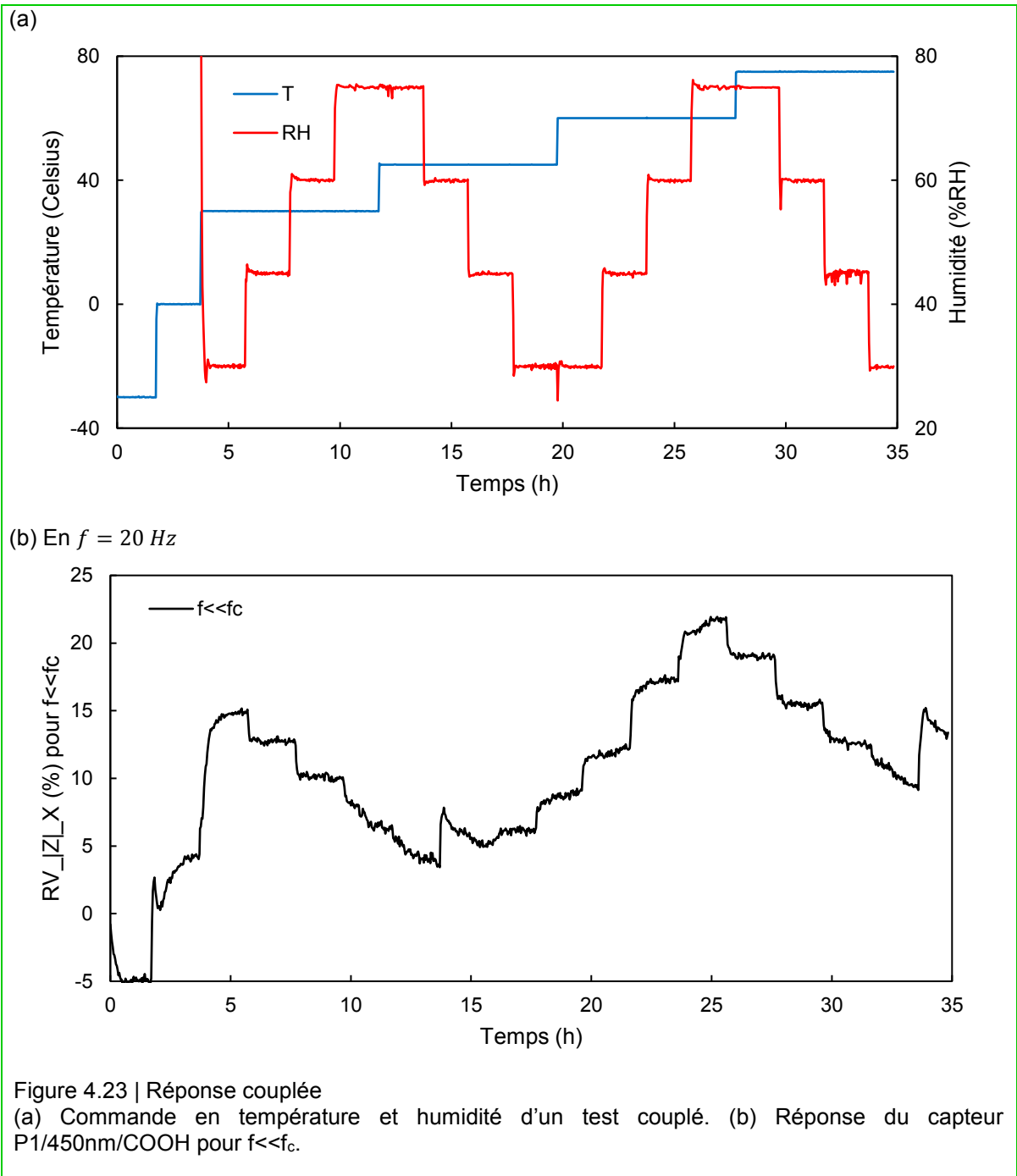
Sur la Figure 4.24(b), la réponse du capteur suit la commande en humidité, hormis le fait que le changement de température à humidité élevée (75%RH) est visible, à t=12 h et 28 h. De plus, le module de l'impédance, aux plateaux d'humidité à 30 %RH, ne revient pas à sa valeur initiale. En effet, il y a 5 % de différence sur la valeur de la variation relative du module de l'impédance, ce qui correspond à une dérive de 25 %RH en augmentant de 15 °C la température. Donc à la fréquence d'invariance à la température estimée dans les parties précédentes, la température a toujours un impact sur la réponse en humidité, en particulier aux fortes valeurs en humidité. La dérive en température, à 30 %RH, est de +2 %RH/°C, voir la Figure 4.26(b).

On cherche à retrouver les fréquences d'invariance à partir de ce test. Pour cela, on trace l'effet de l'humidité sur la sensibilité du capteur à la température. En fait, on étudie la réponse du capteur comme s'il ne répondait qu'à la température. Dans ce contexte la formule définie en (4.4), page 44, n'est plus valide et est remplacée par :  $RV_{|Z|,T} = s_{|Z|,T}(RH, f)(T - T_{ref})$ . La Figure 4.25(a) représente  $s_{|Z|,T}(RH, f)$  en fonction de la fréquence pour quatre valeurs d'humidité relative (30, 45, 60 et 75 %RH). On remarque que les quatre courbes de sensibilité se croisent à 1kHz. L'intersection indique que l'humidité à cette fréquence n'a pas d'impact sur la sensibilité, et donc, sur la réponse en température. On retrouve une fréquence d'invariance qui a une valeur identique à celle estimée par les tests en 4.2.3, et reportée dans la Table 4.1.

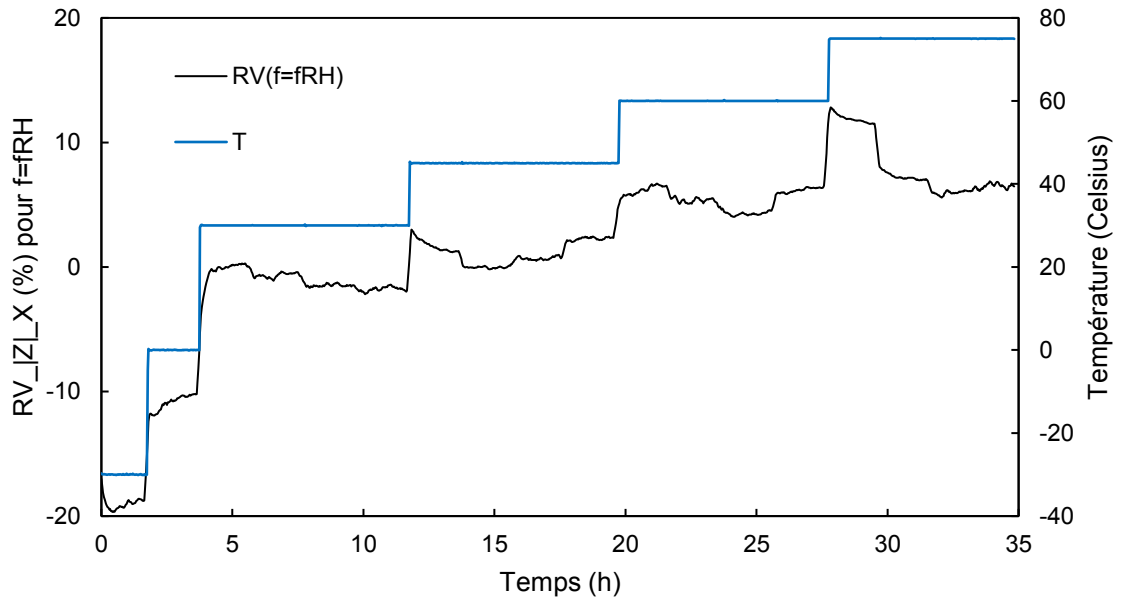
De la même manière, on trace la sensibilité à l'humidité du capteur à différentes températures (30, 45, 60 et 75 °C), sur la Figure 4.25(b). On remarque qu'à la fréquence d'invariance estimée à 14kHz par les tests de la partie 4.3.3, les courbes ne se croisent pas. Par contre les sensibilités à l'humidité se croisent à 200 kHz. Il existe donc une fréquence d'invariance à la température mais la valeur est plus élevée, qu'on identifiera comme la fréquence d'invariance réelle. La Figure 4.25(c) représente les réponses du capteur à  $f_T = 14$  kHz et à  $f_{T,réel} = 200$  kHz. On remarque que la réponse à 200 kHz a une dérive en température de +0,1 %RH/°C (voir Figure 4.26(b)), moins importante que celle à 14 kHz. Par contre, les changements de température à 75 %RH sont toujours visibles. On remarque sur la Figure 4.26(b), que l'incertitude de mesure est plus importante à 10 kHz qu'à 200 kHz. Donc à 200 kHz, la réponse du capteur renvoie l'humidité relative de façon plus précise qu'à 14 kHz.

Table 4.1 | Ensemble des caractéristiques du capteur P1/450nm/COOH.

		P1 / 450nm / COOH
$R_{ref}$ (kΩ)		100
$f_c$ (kHz)		1,4
Réponse en température		Linéaire
Réponse en humidité		Linéaire
Amplitude max de $RV_{ Z ,T}$ (%)		55
Amplitude max de $RV_{ Z ,RH}$ (%)		12,5
$f \ll f_T (/f_{RH})$	$s_{ Z ,T}$ ( $10^{-3}/^{\circ}C$ )	-3
	$s_{ Z ,RH}$ ( $10^{-3}/RH$ )	2
$f \gg f_T (/f_{RH})$	$s_{ Z ,T}$ ( $10^{-3}/^{\circ}C$ )	1
	$s_{ Z ,RH}$ ( $10^{-3}/RH$ )	-2
$f_T$ (kHz)		14
$f_{RH}$ (kHz)		1



(a) En  $f = f_{RH} = 1$  kHz



(b) En  $f = f_T = 14$  kHz

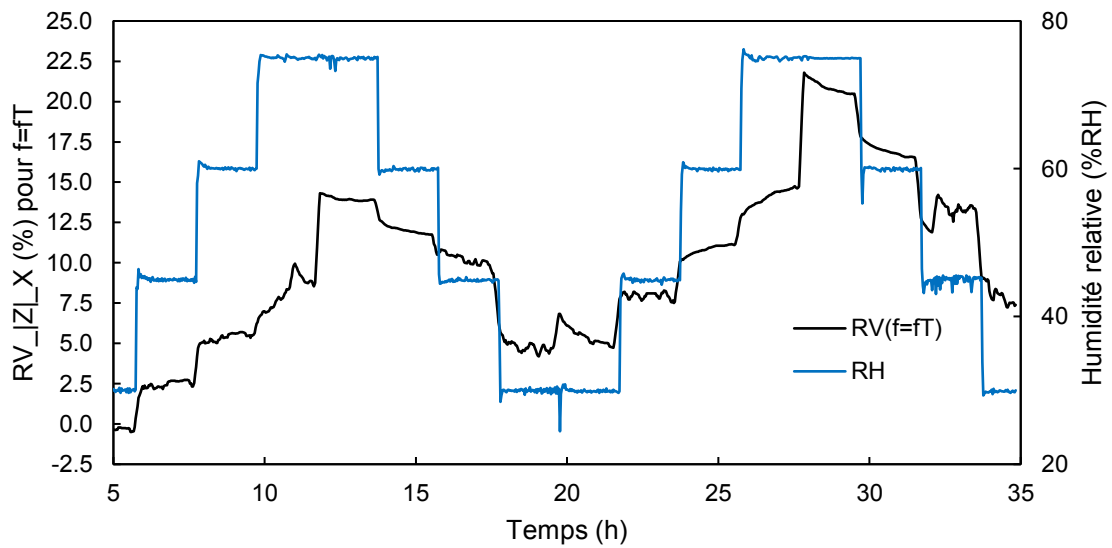


Figure 4.24 | Réponse aux fréquences d'invariance.

(a) À 1 kHz la fréquence d'invariance à l'humidité. (b) À 14 kHz la fréquence d'invariance à la température.

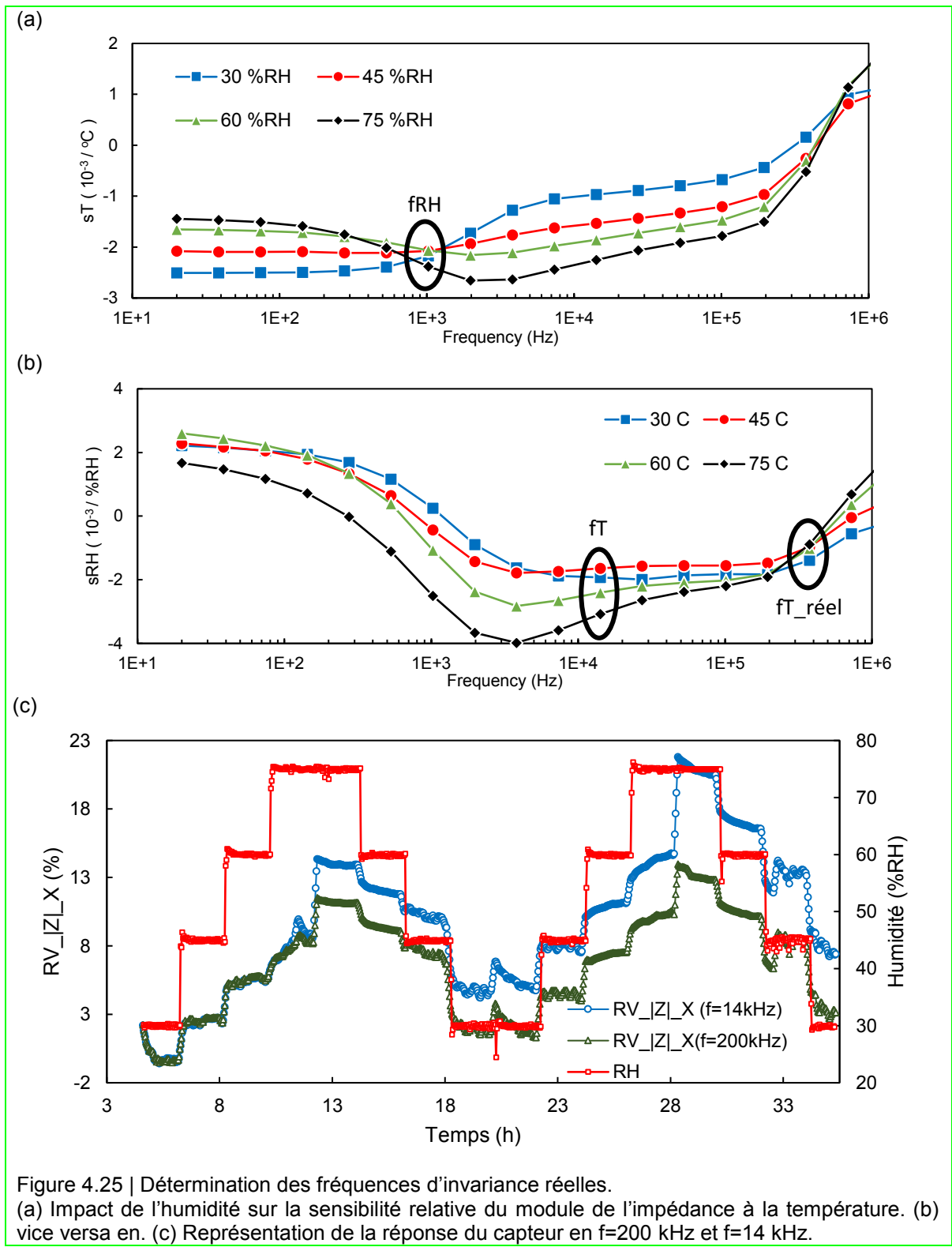
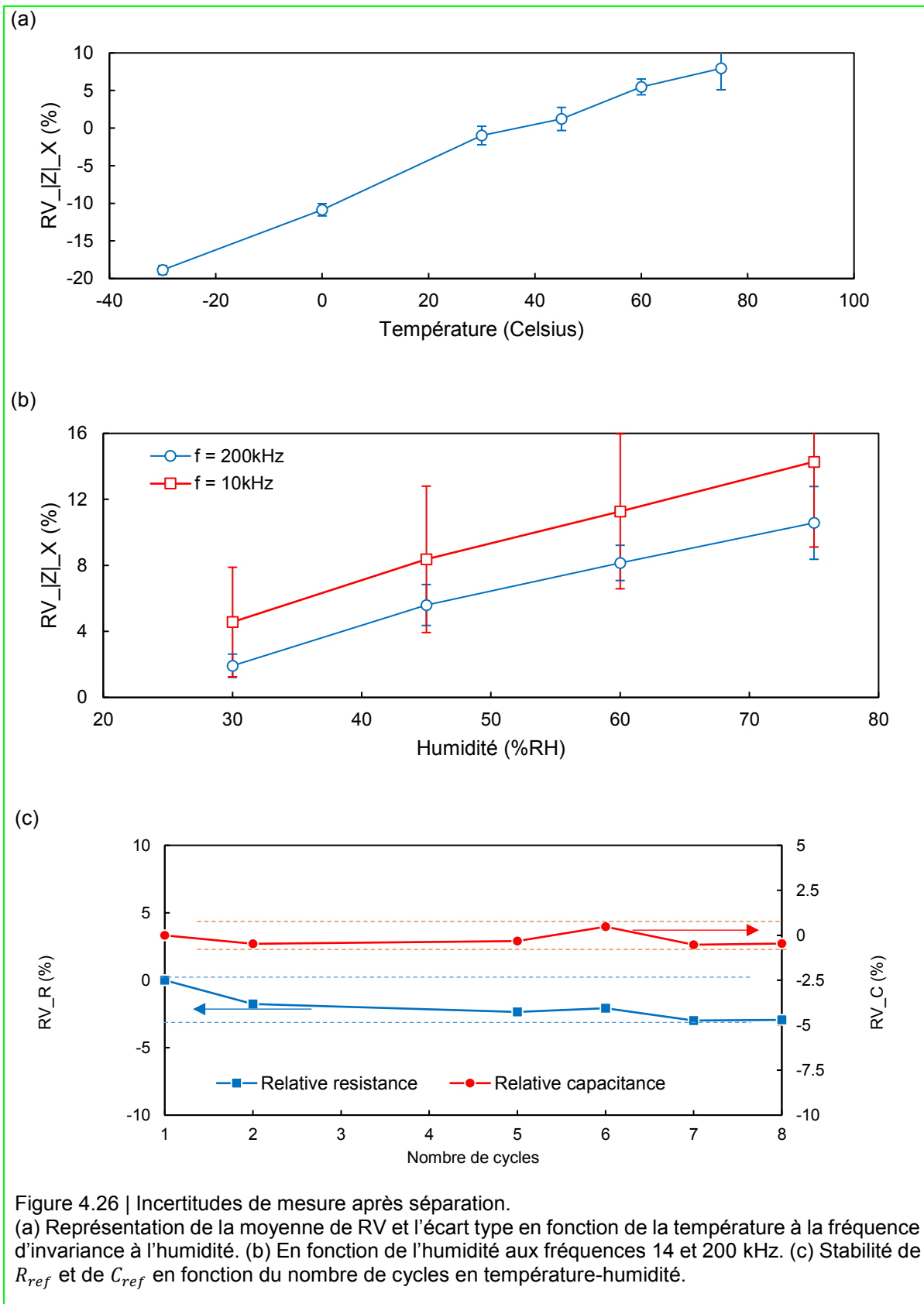


Figure 4.25 | Détermination des fréquences d'invariance réelles.  
 (a) Impact de l'humidité sur la sensibilité relative du module de l'impédance à la température. (b) vice versa en. (c) Représentation de la réponse du capteur en  $f=200$  kHz et  $f=14$  kHz.



### 4.6.3 Séparation par la fréquence et la géométrie

Une autre méthode de découplage possible à partir des fréquences d'invariance à la température et à l'humidité serait d'utiliser deux géométries différentes, qu'on nommera G1 et G2 pour le moment, telle que la fréquence d'invariance à la température de G1 soit égale à la fréquence d'invariance à l'humidité de G2. À partir de la Figure 4.22, on remarque que les capteurs ayant une valeur  $R_{ref}$  de 100 k $\Omega$  et de 1 M $\Omega$  peuvent être utilisés respectivement comme G2 et G1. La géométrie G2 correspond au capteur P1/450nm/COOH et G1 à SN1/600nm/COOH. La fréquence d'excitation à utiliser est 1 kHz.

### 4.6.4 Précision et répétabilité

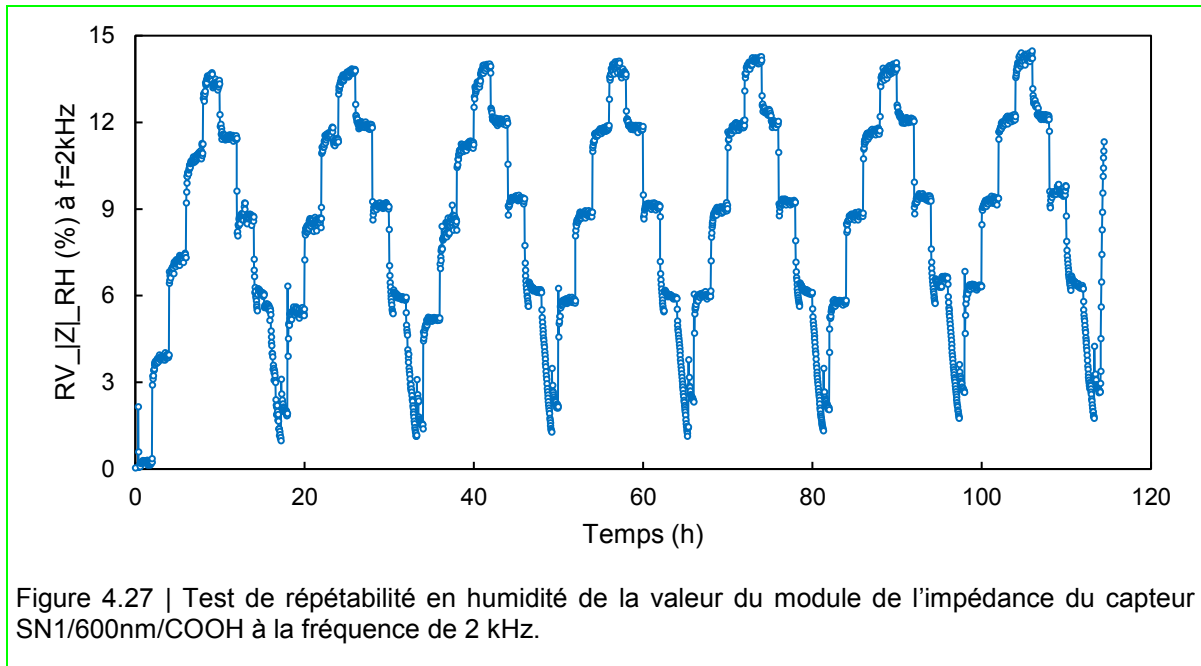
La méthode de séparation par la fréquence d'invariance à l'humidité et à la température permet d'isoler la réponse :

- En température bien que l'humidité apporte du bruit de mesure, et donc une précision minimale de 3 °C,
- En humidité bien que la température engendre une dérive de la valeur du module de +1 %RH/°C.

Pour conclure sur les performances des capteurs, on mesure les valeurs de  $R_{ref}$  et  $C_{ref}$  après plusieurs cycles de température-humidité, sur la Figure 4.26(c). On remarque que l'incertitude sur la valeur de capacité est de +/-1 % la valeur de  $C_{ref}$ , ce qui engendre une précision minimale de +/-3 °C ou +/-5 %RH. On observe que l'incertitude sur  $R_{ref}$  augmente avec le nombre de cycles, tel qu'au bout de 8 cycles, l'erreur atteint -5 %. Donc après 8 cycles, cette dérive dans le temps implique que cette erreur pourrait indiquer une variation de température de +15 °C ou de 25 %RH. Plusieurs explications de la dérive de la résistance sont possibles. La première est l'échauffement thermique en alimentant en permanence le capteur, la seconde est la présence d'humidité rémanente, après les cycles en humidité.

La Figure 4.27 présente l'évolution de  $RV_{|Z|,RH}$  au cours des cycles en humidité à la fréquence de 2 kHz. On observe que les valeurs du module de l'impédance sont répétables en humidité. Donc la dérive de la résistance n'est pas liée à la présence d'humidité rémanente, mais à l'échauffement thermique.





## 4.7 Conclusion sur les performances du capteur

Le modèle équivalent du capteur est un circuit RC parallèle, où R et C dépendent des paramètres géométriques et du type de nanotubes.

Les excursions de température engendrent la variation de la résistance de contact type Schottky entre les nanotubes, ainsi que la variation de la capacité à cause de l'énergie thermique aidant ou inhibant la polarisation des particules. La résistance et la capacité, sur un intervalle de température, ont le même signe de variation, et donc la sensibilité du module de l'impédance change de signe en fréquence. Donc, il existe une fréquence pour laquelle la sensibilité est nulle; cette fréquence a été appelée la fréquence d'invariance à la température. Pour une excursion maximale de la température, sur l'intervalle étudié, la réponse du capteur est linéaire et la sensibilité  $s_{|Z|,T}$  vaut  $-2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  avant  $f_T$  et  $1,5 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  après  $f_T$ . L'amplitude maximale du module est de 50 % lorsque la température parcourt l'ensemble de la plage de température étudiée.

Les excursions en contraintes mécaniques engendrent la variation de la résistance de contact des nanotubes purs et la capacité entre les MWCNT pour les nanotubes COOH. Pour une excursion maximale de la contrainte, la réponse du capteur type COOH est linéaire et le facteur

de jauge vaut 20. Ce facteur de jauge correspond à une amplitude maximale du module de 1 % lorsque la déformation varie de 0 à 600 ppm.

Les excursions en humidité relative engendrent la variation de la conduction ionique pour les nanotubes COOH, ainsi que la variation de la permittivité diélectrique du capteur. La résistance et la capacité augmentent avec l'augmentation d'humidité. Donc il existe une fréquence d'invariance à l'humidité. Pour une excursion maximale de l'humidité, la réponse du capteur est linéaire et la sensibilité vaut  $1,5 \times 10^{-3}/\%RH$  avant  $f_{RH}$  et  $-2 \times 10^{-3}/\%RH$  après  $f_{RH}$ . Cette sensibilité correspond à une amplitude maximale du module de 15 %, lorsque l'humidité varie de 0 à 90 %RH.

La géométrie n'a pas un impact important sur la réponse du capteur. Au contraire, l'état de surface des nanotubes de carbone change le comportement thermo-hygro-piézoélectrique du capteur. La géométrie ne permet pas à elle seule de séparer les sources de température et d'humidité dans la réponse du capteur. Par contre, l'existence de fréquences d'invariance à la température et à l'humidité permet de séparer les deux grandeurs d'entrée dans la réponse du capteur. La séparation est possible si ces fréquences ont des valeurs bien distinctes, c'est-à-dire  $f_T > 10f_{RH}$ . Par exemple, à la fréquence d'invariance à l'humidité, la réponse en température est séparable de celle à l'humidité dans la réponse du capteur. Le découplage n'est pas parfait et introduit une incertitude de  $\pm 1$  % sur la valeur du module de l'impédance et donc une résolution de 3 °C sur la valeur de la température. À cette fréquence, la réponse en température du capteur est linéaire et la sensibilité vaut  $-2 \times 10^{-3}/^{\circ}C$  pour les COOH. L'incertitude de découplage est du même ordre de grandeur que la variation maximale du module liée à la contrainte. Donc la réponse en contrainte n'est pas discernable de celle en température lorsque la température varie.

La fréquence d'invariance à la température estimée dans la partie 4.3.3 est différente de la fréquence d'invariance à la température lors du couplage température-humidité. À la fréquence d'invariance réelle, l'humidité est séparable de la température sauf pour l'humidité maximale, 75 %RH, où la variation de température est visible. L'imperfection du découplage engendre une dérive en température de  $+1 \%/RH/^{\circ}C$ .

Les valeurs de fréquences d'invariance dépendent des paramètres géométriques. Donc pour un capteur de géométrie G1, il existe un capteur de géométrie G2, telle que la fréquence d'invariance à la température de l'un correspond à la fréquence d'invariance à l'humidité de

l'autre. Donc l'utilisation de deux capteurs peut aider à séparer les sources. Par exemple le capteur P1/450nm/COOH a sa fréquence d'invariance à l'humidité à peu près égale à la fréquence d'invariance à la température du capteur SN1/600nm/COOH. De façon identique, le P2/450nm/COOH a sa fréquence d'invariance à l'humidité égale à celle de SW3/600nm/COOH.

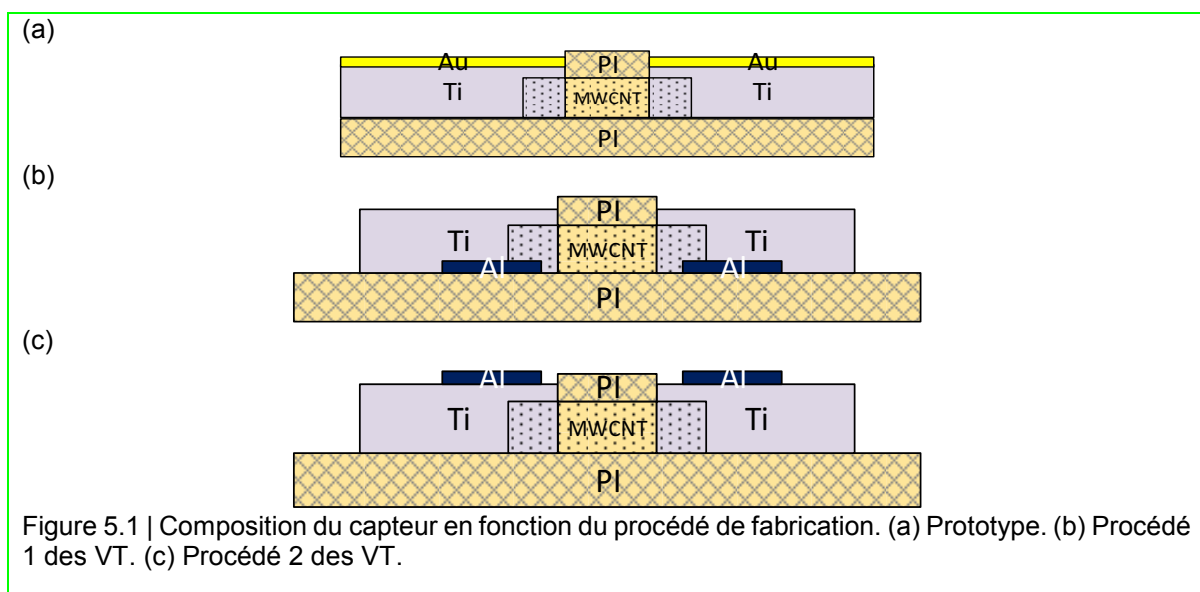
La conception du véhicule de test a été réalisée avant l'analyse complète de l'ensemble des données. Les capteurs P2 et SW3 ont des performances similaires aux capteurs P1/450nm/COOH et SN1/600nm/COOH présentés dans ce chapitre. Au final, les sensibilités des différentes géométries de capteurs sont équivalentes.

## 5. MODULE MICROÉLECTRONIQUE INTELLIGENT, PERFORMANCES ET PERSPECTIVES

Ce chapitre commencera par l'analyse de 2 procédés de fabrication différents, utilisés pour intégrer les capteurs à base de nanotubes de carbone dans des modules de test. Puis, à partir des mesures des capteurs intégrés, l'infiltration de l'humidité dans de différents assemblages : sans *underfill* ni capot, avec *underfill*, et avec *underfill* et capot. Ce chapitre conclura sur les performances obtenues et les perspectives de ce projet.

### 5.1. Comparaison des procédés de fabrication

Dans cette partie, l'impact des procédés de fabrication des véhicules de test (VT) sur les valeurs de la résistance en continu  $R_{DC}$  est étudié. Deux procédés de fabrication (VT1 et VT2) sont comparés, en prenant les valeurs de résistances obtenues lors du prototypage comme référence. L'architecture des capteurs obtenus en fonction des différents procédés, est donnée dans la Figure 5.1. Pour les prototypes (Figure 5.1 (a)) et les VT2 (Figure 5.1 (c)), le titane est le seul métal en contact avec les nanotubes de carbone. Sur la Figure 5.1 (b), une partie des nanotubes de carbone des VT du procédé 1, sont déposés sur les plots de contacts en aluminium, puis le titane recouvre les nanotubes et l'aluminium.



### 5.1.1. Caractérisation électrique des capteurs avant assemblage

La Table 5.1 rassemble les valeurs moyennes de la résistance électrique de référence de 10 capteurs SW3 et P2 des véhicules de test VT1 et VT2, ainsi que celles obtenues lors du prototypage. Le corps d'épreuve en nanotubes de carbone a une structure de serpent SW3 ou de parallélépipède P2 (voir Figure 3.3 page 21). L'épaisseur de la couche de nanotube est estimée à 750 nm, pour les trois procédés. De même, l'épaisseur du titane dans les trois cas est de 750 nm. La résistance électrique des capteurs est mesurée, par une sonde à 4 pointes, après le dépôt des plots de contact en titane.

Table 5.1 | Valeurs des résistances électriques des capteurs SW3 et P2 après la réalisation des électrodes pour les prototypes, les véhicules de test 1 et 2.

	<b>Prototype</b>	<b>VT1</b>	<b>VT2</b>
<b>SW3</b>	472 k $\Omega$	1,5 M $\Omega$	568 k $\Omega$
<b>P2</b>	20 k $\Omega$	1,5 M $\Omega$	37 k $\Omega$

Dans le cas où seul le titane est en contact avec les nanotubes de carbone, c'est-à-dire pour les prototypes et les VT2, les valeurs de résistance de SW3 et P2 des VT2 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les capteurs prototypes.

Par contre, la présence d'une couche d'aluminium au-dessous de la couche de nanotubes de carbone engendre une valeur de résistance identique pour les SW3 et les P2 du VT1. L'ordre de grandeur de la résistance du SW3 passe de 400 k $\Omega$  en prototypage à 1M $\Omega$  au VT1. De même l'ordre de grandeur du P2 passe de 10 k $\Omega$  en prototypage au M $\Omega$  au VT1. Ainsi, l'absence de distinction entre les valeurs de résistance d'un SW3 et d'un P2 dans le cas des VT1, contrairement aux prototypes, permet de déduire que la résistance mesurée ne correspond pas à celle du corps d'épreuve en nanotube de carbone, mais à celle d'une résistance parasite.

### 5.1.2. Caractérisation électrique des capteurs après assemblage

D'après la partie précédente, les deux procédés de fabrication ne réalisent pas le même type de capteur. En effet, le premier procédé provoque un mauvais contact, entre le métal de l'électrode et les nanotubes, prédominante par rapport à la résistance des nanotubes. De ce fait, le comportement à la température et à l'humidité du contact risque d'être prédominant, par rapport au comportement des nanotubes de carbone.

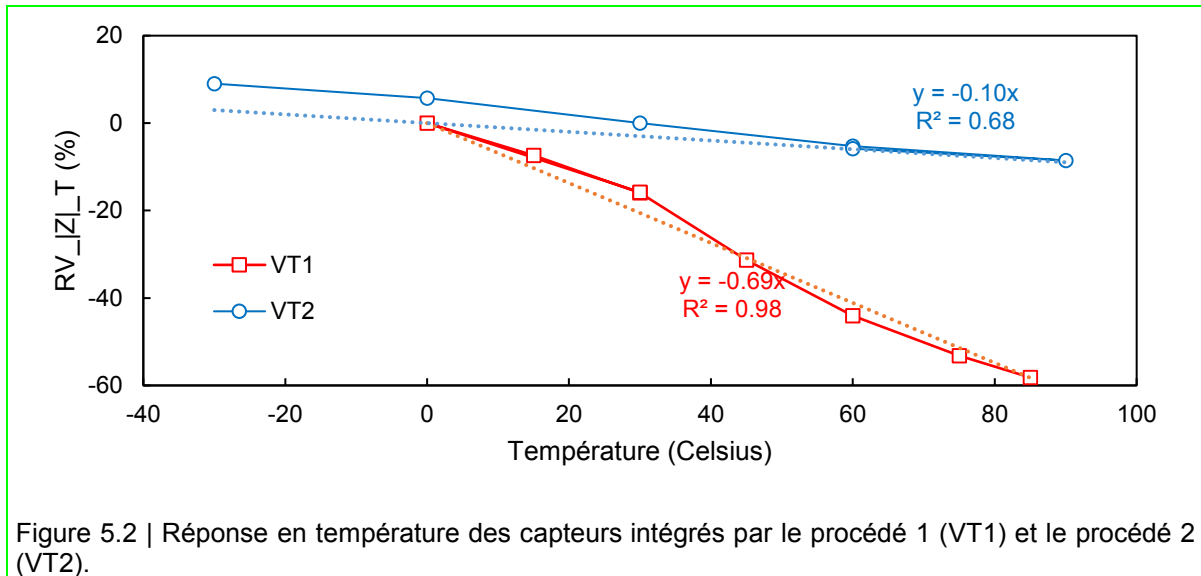
En revanche, le second procédé de fabrication engendre des valeurs de résistances du même ordre de grandeur que celles des prototypes. De ce fait, le second procédé semble conserver les caractéristiques des capteurs.

Dans cette partie, on cherche à vérifier que le second procédé permet de conserver le comportement en température, en humidité et en fréquence des capteurs à base de nanotubes de carbone. Puis, on montrera que le capteur fabriqué avec le procédé 1 ne correspond pas au comportement des capteurs de nanotubes présentés dans le chapitre 4. Pour cela, on étudie la réponse à la température et à l'humidité des capteurs intégrés dans des VT1, et des capteurs intégrés en VT2. Pour comparer ces réponses à celles attendues d'après les prototypes on étudiera des véhicules de test sans *underfill* et sans capot. Dans les graphiques, la réponse d'un seul capteur par procédé sera présentée; celle-ci est représentative du comportement de l'ensemble des capteurs intégrés dans VT1 et VT2.

### Réponse en température

La Figure 5.2 représente la variation relative  $R_{V|Z|,T}$  du module de l'impédance à 20 Hz. Cette fréquence se situe dans l'intervalle des basses fréquences pour l'ensemble des capteurs, c'est-à-dire que le modèle électrique équivalent à cette fréquence se simplifie à une résistance. On rappelle que la résistance du capteur devrait diminuer avec l'élévation de la température, que la réponse devrait être linéaire, et que la sensibilité moyenne devrait être de  $-2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  (Table 4.1, page 75).

Ici la valeur de référence du module est définie à 0 °C. Tout d'abord les réponses à la température des capteurs sont linéaires. Le module de l'impédance des capteurs diminue avec l'augmentation de la température. À partir des pentes des courbes de tendances, on en déduit la sensibilité relative des différents capteurs :  $-6,9 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  pour les capteurs intégrés par VT1 et  $-1,6 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  pour les capteurs intégrés VT2. Les capteurs du VT1 sont plus sensibles à la température que les VT2. Toutefois, le comportement en température des VT1 et VT2 est cohérent avec celui des prototypes décrit dans le chapitre 4.



### Réponse en humidité

Sur la Figure 5.3(a), les réponses à l'humidité du module de l'impédance à 20 Hz, des capteurs intégrés VT1 et VT2, sont présentées. On rappelle qu'aux basses fréquences, le module de l'impédance devrait augmenter linéairement avec l'humidité (partie 4.2.1, page 53), telle que la sensibilité du capteur soit  $2 \times 10^{-3} / \%RH$ .

On remarque sur ce graphique que le module de l'impédance du capteur VT1, diminue avec l'augmentation de l'humidité relative, et que cette diminution est non-linéaire. Ce comportement ne correspond pas à celui des capteurs à base de nanotubes de carbone (partie 4.2.1, page 53), mais se rapproche du comportement d'un capteur d'humidité à base d'oxyde d'aluminium [25]. En effet, d'après l'article [53] certains métaux, comme l'aluminium ou le gallium, qui ne mouillent pas au nanotube de carbone et qui ont un travail d'extraction faible de 4,1 eV, forment facilement une couche d'oxyde entre le métal et le nanotube de carbone (voir Figure 5.4). Cette couche d'oxyde serait responsable du comportement en humidité du capteur intégré par le procédé 1.

La Figure 5.3(a) montre que la variation du module de l'impédance du VT2 est plus faible que celle du VT1. La Figure 5.3(b) est un agrandi de la réponse du VT2. Contrairement au VT1, le module de l'impédance du VT2 augmente linéairement avec l'humidité, avec une sensibilité de  $1 \times 10^{-3} / \%RH$ . Donc, le comportement du VT2 correspond à celui des capteurs prototypes à base de nanotubes.

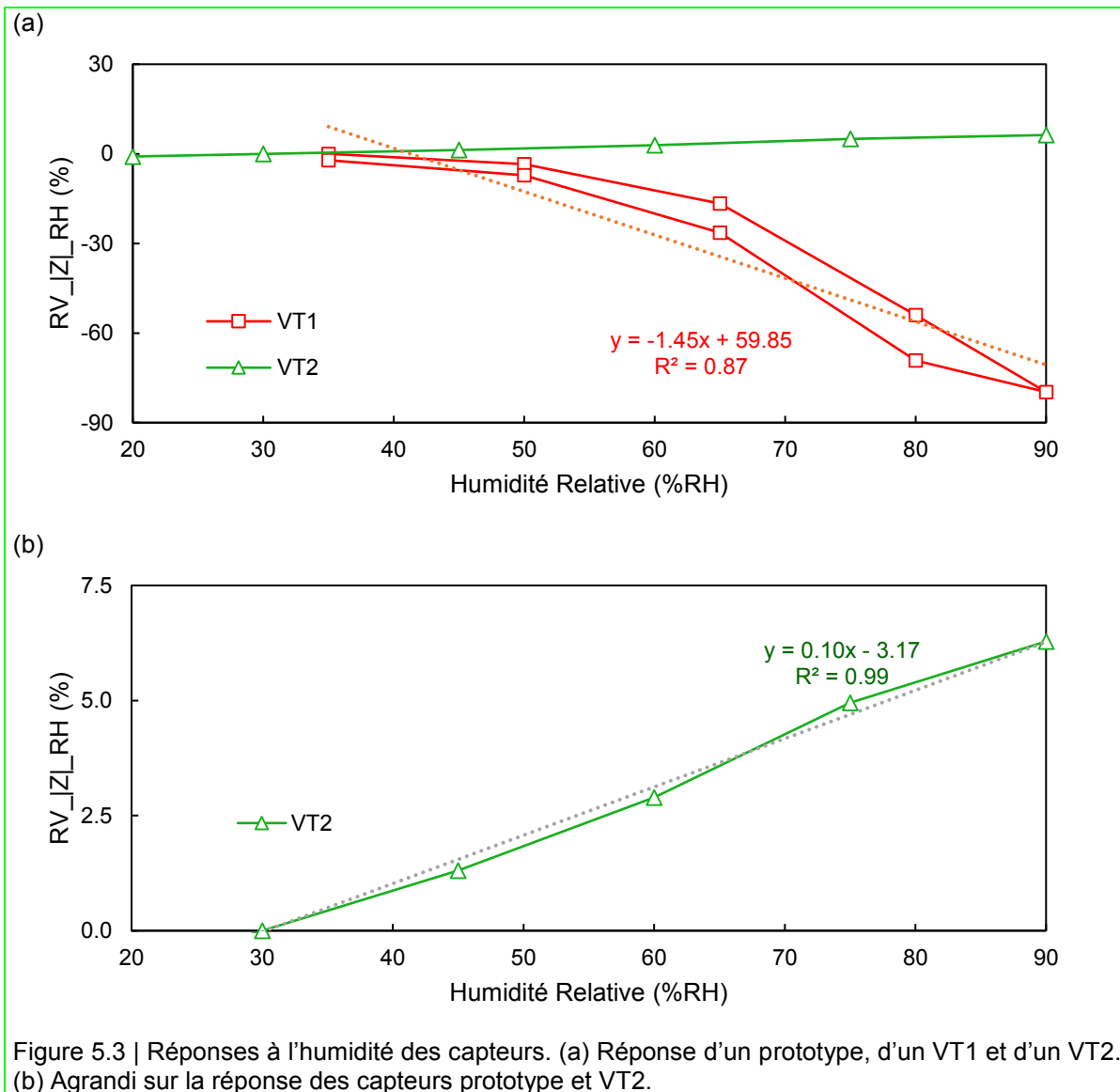


Figure 5.3 | Réponses à l'humidité des capteurs. (a) Réponse d'un prototype, d'un VT1 et d'un VT2. (b) Agrandi sur la réponse des capteurs prototype et VT2.

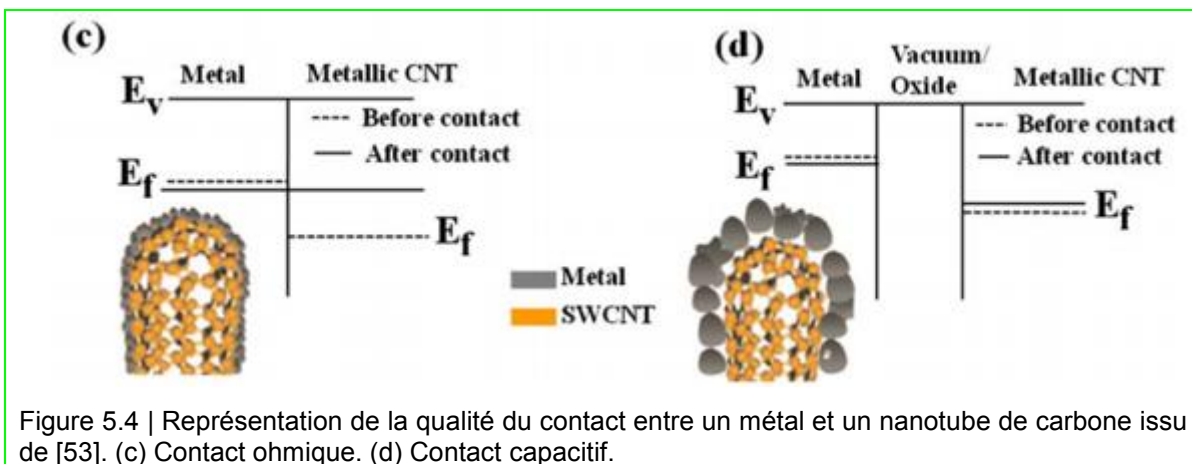


Figure 5.4 | Représentation de la qualité du contact entre un métal et un nanotube de carbone issu de [53]. (c) Contact ohmique. (d) Contact capacitif.



## Réponse en fréquence

Le principal avantage à intégrer des capteurs à base de nanotubes de carbone est qu'ils répondent à la température et à l'humidité, et que grâce à la fréquence, les réponses des capteurs peuvent être séparées (voir 4.6.2 page 74). En effet, il existe une fréquence d'invariance à l'humidité ( $f_{RH}$ ), et une autre, à la température ( $f_T$ ), tel que  $f_{RH} \ll f_T$ .  $f_{RH}$  est la fréquence pour laquelle la sensibilité  $s_{|Z|,RH}(f)$  est nulle. De façon similaire,  $f_T$  s'obtient lorsque  $s_{|Z|,T}(f)$  est nulle.

La Figure 5.5(a) représente la sensibilité relative à la température et à l'humidité d'un capteur intégré par le procédé 1. On observe que la sensibilité du capteur, que ce soit à l'humidité ou à la température, est négative et n'est jamais nulle. Le capteur obtenu par le procédé 1 ne permet pas de séparer la réponse en température de celle en humidité.

La Figure 5.5(b) représente la sensibilité relative à l'humidité et à la température d'un capteur intégré par le procédé 2. La sensibilité relative à l'humidité est nulle autour de 10 kHz. De même la sensibilité à la température tend vers 0 autour de 10 kHz. Cependant, la sensibilité à la température diminue brutalement à partir de 20 kHz. Ce comportement ressemble à celui du capteur lorsque les pertes diélectriques sont majoritaires dans la résistance (voir Figure 4.7, page 50). La Figure 5.6 représente la permittivité ( $\epsilon' C_0$ ) et les pertes ( $\epsilon'' C_0$ ) diélectriques en fonction de la fréquence. On remarque que la capacité chute brutalement à partir de 20 kHz, alors que les pertes diélectriques augmentent à partir de 20 kHz jusqu'à atteindre un maximum à 100 kHz. Donc l'intervalle des moyennes fréquences se termine à  $f_{\epsilon''} = 20$  kHz. Dans ce cas précis, l'étendue des moyennes fréquences est réduite par rapport aux capteurs prototypes.

De plus, comme la fréquence d'invariance à l'humidité vaut 10 kHz, alors la fréquence d'invariance à la température est autour de 100 kHz, d'après 4.3.3, page 66. Puisque la fréquence d'invariance à la température dépasse la fréquence limite des moyennes fréquences, alors il n'y a pas de fréquence d'invariance à la température pour les capteurs intégrés par le procédé 2. Pour retrouver la fréquence d'invariance à la température, la fréquence  $f_{\epsilon''}$  doit être plus élevée que  $f_T$ . Au cours du chapitre 4, page 50, cette fréquence a été définie comme reflétant la fréquence à partir de laquelle les îlots de nanotubes ne se polarisent plus. De plus, le lien entre la taille du matériel polaire et de sa fréquence de cessation de polarisation avait été mentionné. En particulier, plus l'îlot est volumineux plus la fréquence de cessation de

polarisation est basse. Donc, par corrélation, en diminuant la taille des îlots de nanotubes, en prenant des nanotubes plus petits par exemple, la fréquence  $f_{\varepsilon''}$  devrait être plus élevée que  $f_T$ .

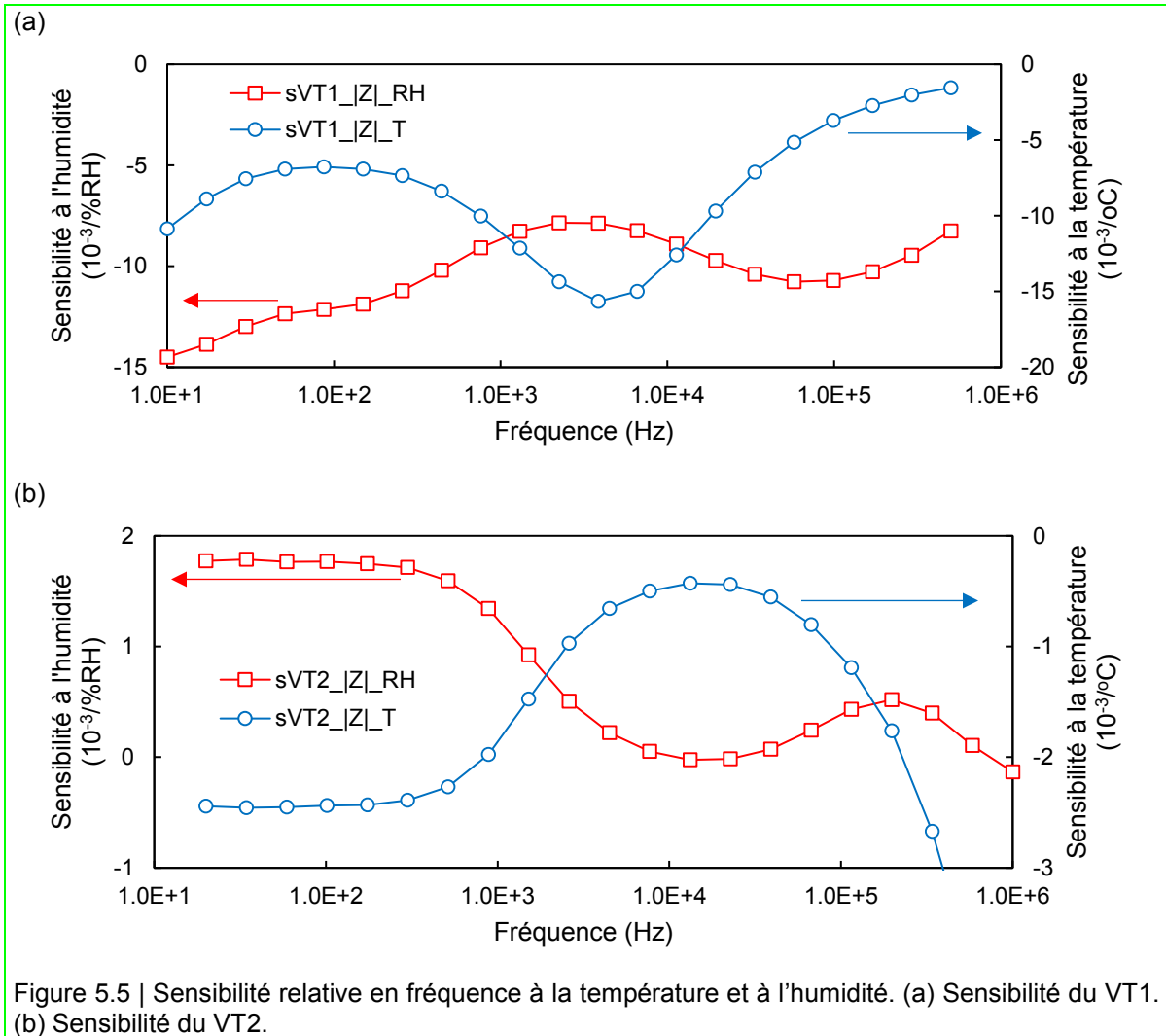


Figure 5.5 | Sensibilité relative en fréquence à la température et à l'humidité. (a) Sensibilité du VT1. (b) Sensibilité du VT2.

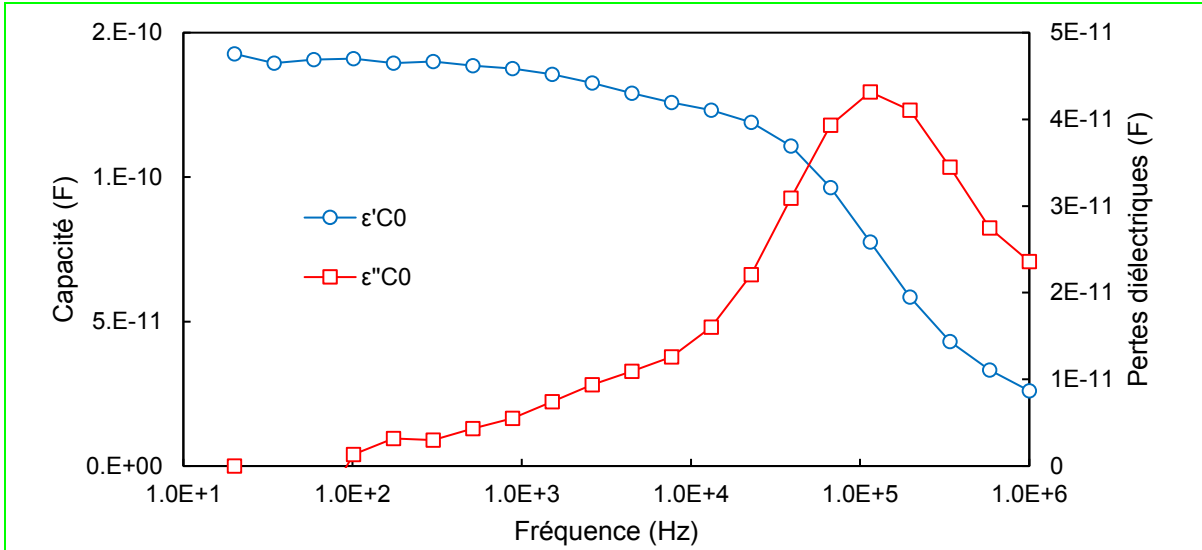


Figure 5.6 | Capacité ( $\epsilon' C_0$ ) et pertes diélectriques ( $\epsilon'' C_0$ ) en fonction de la fréquence pour un capteur VT2.

Pour conclure, le principe de mesure des capteurs fabriqués par le procédé 1, repose sur la qualité du contact entre l'aluminium et les nanotubes et la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium sensible à l'humidité. Ce capteur est très sensible, 15 fois plus que les MWCNT, aux taux d'humidité élevés, supérieur à 60 %RH. Cependant, sa réponse en humidité est non-linéaire, et ses réponses en température et humidité ne sont pas dissociables.

Les capteurs fabriqués par le procédé 2 ont des réponses en température et humidité linéaires. De plus, leur comportement en fréquence permet de séparer les réponses, puisqu'il existe une fréquence d'invariance à l'humidité. La Table 5.2 rassemble les caractéristiques des capteurs intégrés par les procédés 1 et 2.

Table 5.2 | Caractéristiques des réponses à l'humidité et à la température des capteurs intégrés dans les VT1 et VT2.

Caractéristiques	VT1	VT2	Prototypes
Température	Linéaire $s_{ Z ,T}(f) = -6 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$	Linéaire $s_{ Z ,T}(f) = -1,5 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$	Linéaire $s_{ Z ,T}(f) = -2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ $f_T$ existe
Humidité	Non-linéaire $s_{ Z ,RH}(f) = -14,5 \times 10^{-3}/\%RH$	Linéaire $s_{ Z ,RH}(f) = 1 \times 10^{-3}/\%RH$ $f_{RH} = 10 \text{ kHz}$	Linéaire $s_{ Z ,RH}(f) = 2 \times 10^{-3}/\%RH$ $f_{RH} = 10 \text{ kHz}$

## 5.2. Comparaison des assemblages

Une fois les capteurs intégrés sur le véhicule de test, celui-ci est assemblé à un substrat commercial. Trois types d'assemblage sont réalisés : sans *underfill* et capot, avec *underfill* mais sans capot, et complet. Ces assemblages permettent d'étudier l'infiltration de l'humidité, en particulier l'évolution du coefficient de diffusion dans l'assemblage en fonction de sa structure.

### 5.2.1. Caractérisation sans *underfill*

Dans la partie 5.1.2 de ce chapitre, on a montré que sans *underfill* la réponse à l'humidité des capteurs à base de nanotubes de carbone est linéaire et peut être découplée de la réponse en température. De ce fait, pour étudier l'infiltration de l'eau dans l'assemblage sans *underfill*, on étudie les capteurs intégrés par le procédé 2. Les capteurs sont nommés par une lettre et un nombre, comme un échiquier. La Table 5.3 rassemble les valeurs de résistance de référence des capteurs, et la Figure 5.7 montre le placement des capteurs sur le véhicule de test.

À partir des données des capteurs on cherche à vérifier qu'on est capable d'observer l'infiltration de l'eau dans le module et de déterminer les paramètres associés.

L'ensemble des capteurs répondent à humidité, indépendamment de leur position sur le véhicule de test (Figure 5.8). Donc, les particules d'eau s'infiltrent dans l'ensemble de l'assemblage. Cependant on remarquera que les capteurs n'ont pas le même temps de réponse à l'humidité lorsqu'on observe la réponse dynamique du capteur à un échelon d'humidité Figure 5.9. Une des perspectives des travaux de thèse sera de vérifier si le temps de réponse dépend de la position des capteurs sur le véhicule de test. Dans ce cas de figure, les capteurs permettraient donc d'observer un gradient d'humidité dans l'assemblage.

Table 5.3 | Valeur des résistances de référence des capteurs intégrés sur le véhicule de test sans *underfill* ni capot.

<b>SW3</b>	<b>W01</b>	<b>AA01</b>	<b>AE01</b>	<b>G04</b>	<b>W04</b>	<b>AR06</b>			
$R_{DC}$ (k $\Omega$ )	607	450	1000	650	750	880			
<b>P2</b>	<b>E01</b>	<b>G01</b>	<b>N01</b>	<b>R01</b>	<b>J04</b>	<b>L04</b>	<b>U04</b>	<b>AA04</b>	<b>AE04</b>
$R_{DC}$ (k $\Omega$ )	18	13	27	29	27	52	23	17	22

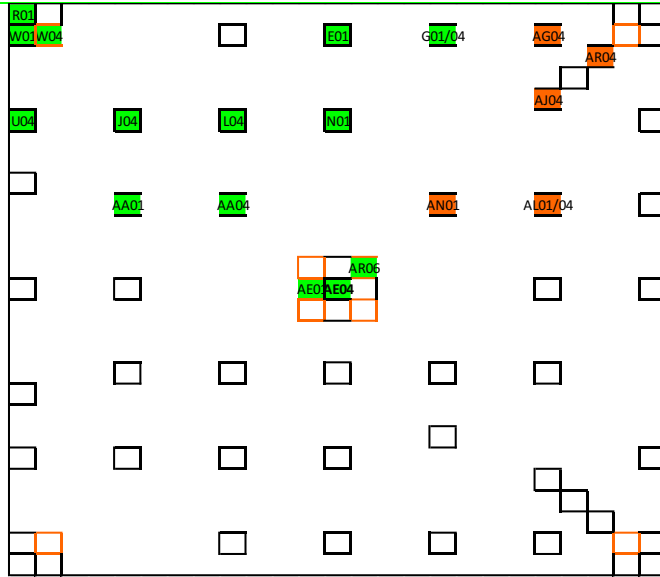


Figure 5.7 | Disposition des capteurs sur le véhicule de test assemblé sans *underfill* ni capot, en vert ceux mesurés au cours des tests.

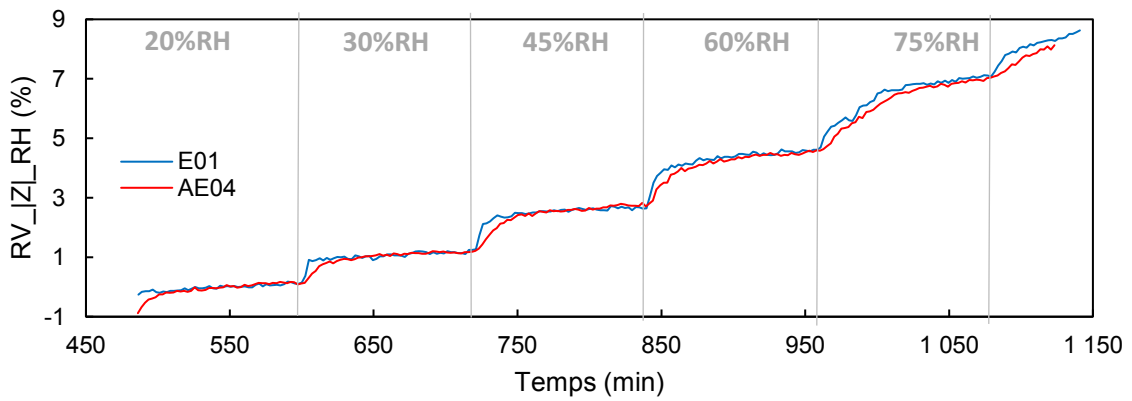


Figure 5.8 | Réponses d'un capteur situé sur le pourtour, E01, et au centre, AE04, du véhicule de test sans *underfill* et sans capot.

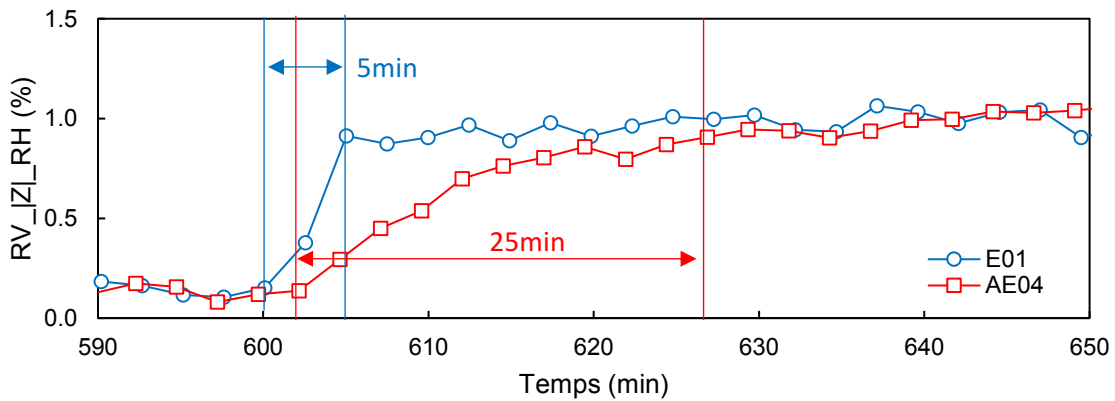


Figure 5.9 | Agrandi sur les réponses entre les plateaux à 20%RH et 30%RH.

### 5.2.2. Caractérisation avec *underfill* et sans/avec capot

Dans cette partie, on étudie la réponse des capteurs fabriqués par le second procédé. Les valeurs de référence des capteurs sont listées dans la Table 5.4 pour le VT sans capot, et dans la Table 5.5 pour le VT avec capot. La disposition des capteurs mesurés est présentée sur la Figure 5.10(a) pour le VT sans capot, et Figure 5.10(b) pour le VT avec capot.

Table 5.4 | Valeur des résistances de référence des capteurs intégrés sur le véhicule de test avec *underfill* mais sans capot.

SW3	AR26	AN36	AG38	AC36	E38	E33
$R_{DC}$ (k $\Omega$ )	133	1100	189	170	230	150
P2	AL36					
$R_{DC}$ (k $\Omega$ )	96					

Table 5.5 | Valeur des résistances de référence des capteurs intégrés sur le véhicule de test avec *underfill* et capot.

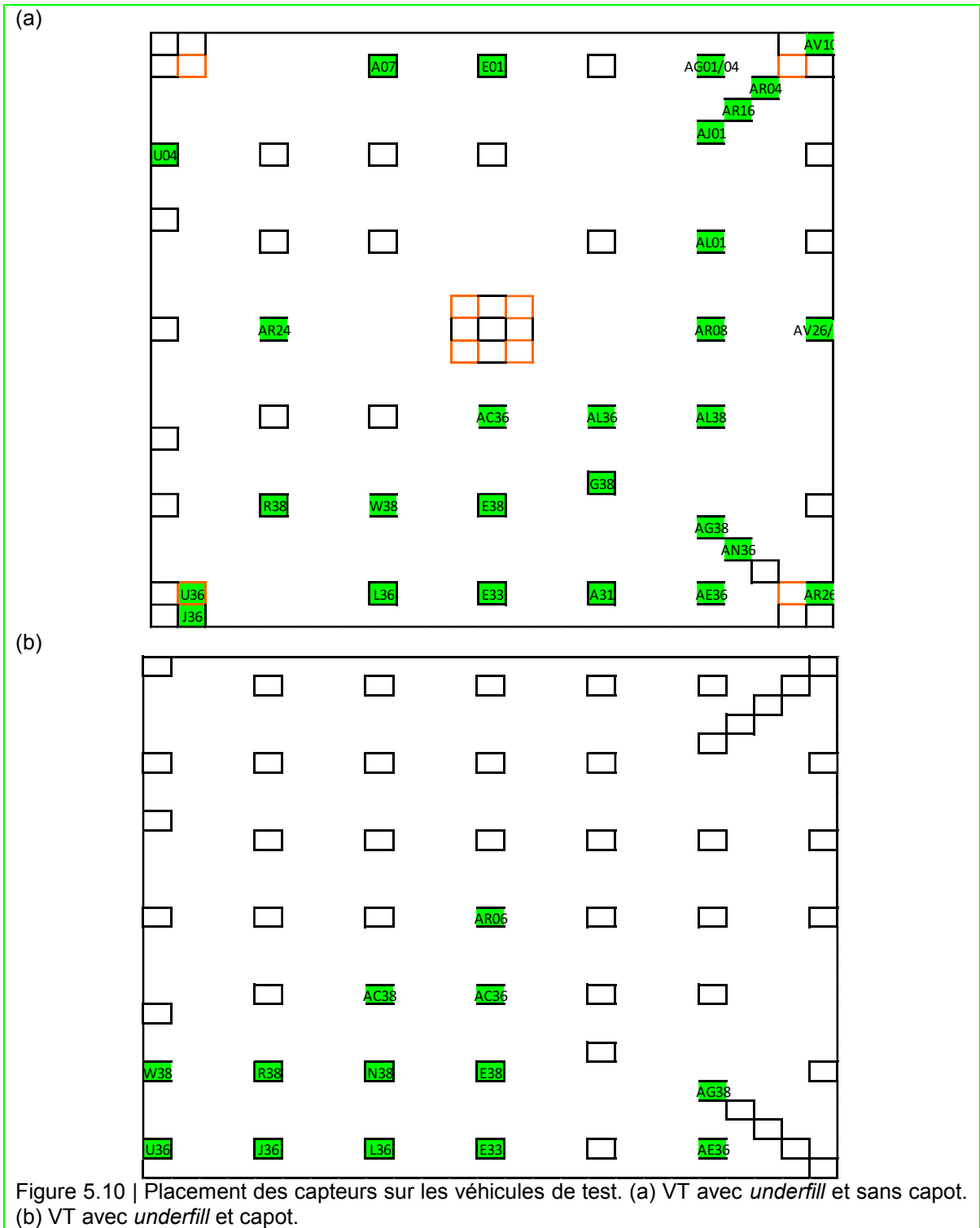
SW3	U36	R38	AC36	AC38
$R_{DC}$ (k $\Omega$ )	607	450	1000	650

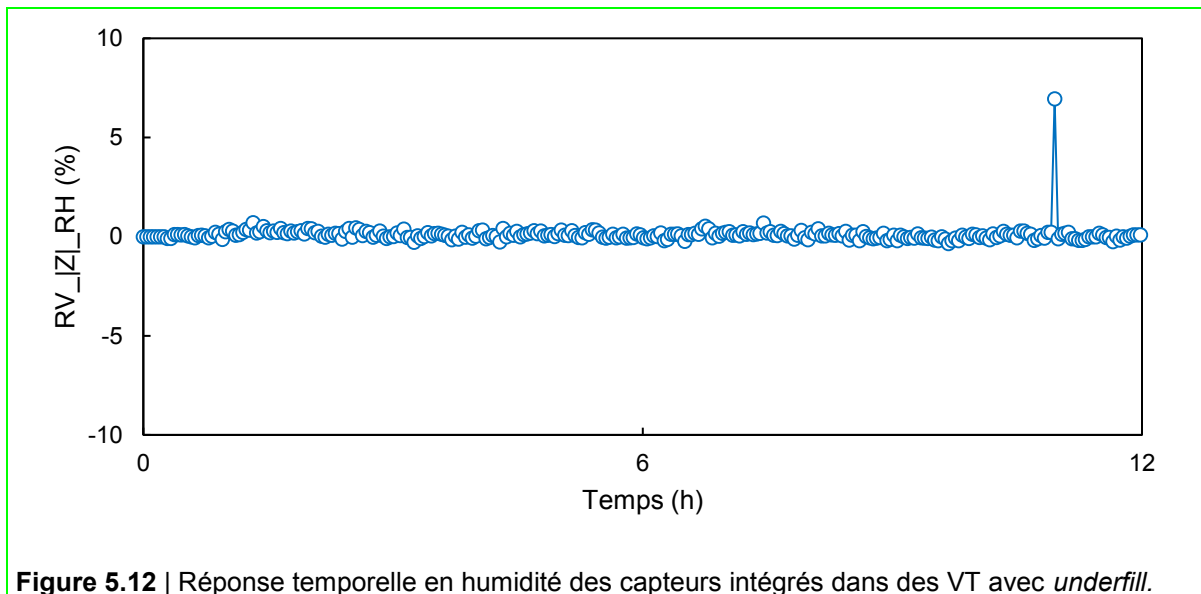
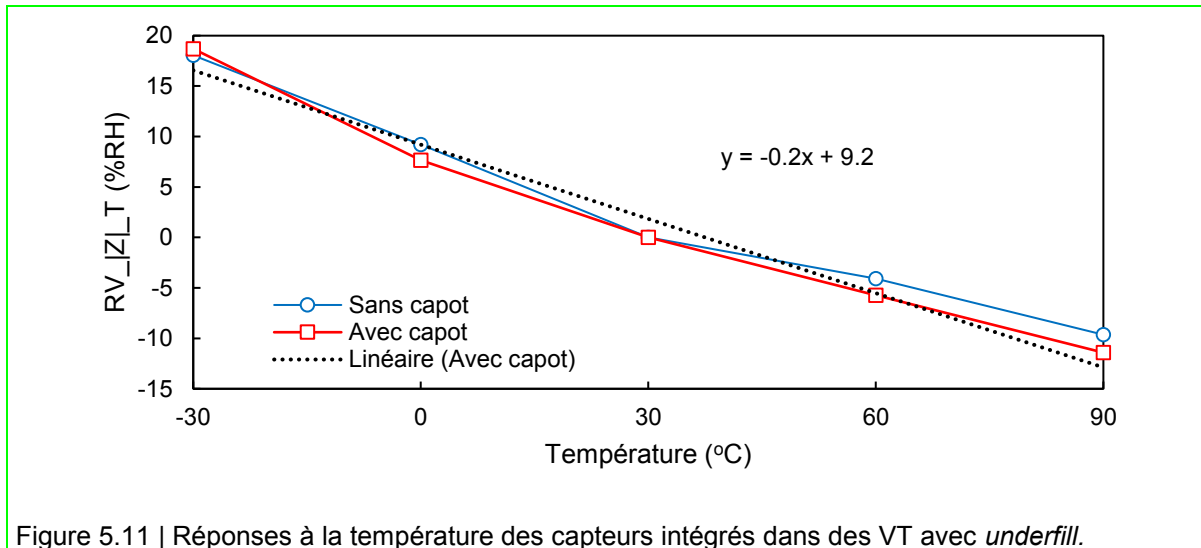
#### Réponse en température

Dans un premier temps, on étudie leur réponse en température. Les réponses d'un capteur appartenant au VT sans capot, et un avec capot, sont tracées sur la Figure 5.11. Les réponses sont linéaires et la sensibilité vaut  $-2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ . Ces réponses sont cohérentes avec celles des prototypes ou des capteurs dans le VT sans *underfill*.

#### Réponse en humidité

La Figure 5.12 présente la réponse temporelle à l'humidité d'un capteur intégré dans un véhicule de test avec *underfill* et sans capot. La réponse du capteur indique que l'humidité ne s'infiltré pas dans l'assemblage, au cours de ce test. Les autres capteurs du véhicule de test, ainsi que les capteurs dans un assemblage complet, ne répondent pas non plus à l'humidité. L'*underfill* se comporte comme une barrière à la pénétration de l'humidité au niveau de l'interconnexion, au moins à court terme. Des tests de plus longues durées, environ 250 h par plateaux d'après la littérature, permettraient probablement d'observer l'infiltration de l'eau.





### Réponse en contrainte

La seule façon de solliciter en contrainte l'assemblage est en changeant la température. En effet, le différentiel entre la température ambiante et la température sans contrainte de l'assemblage, c'est-à-dire, la température de recuit de l'*underfill*, provoque la formation d'une contrainte thermomécanique. Or la réponse en contrainte n'est a priori pas visible lorsque la température varie.



### 5.3. Conclusion et perspectives

Pour conclure, on a montré que les capteurs intégrés répondent à la température et à l'humidité. Si le seul métal en contact avec les nanotubes de carbone est du titane, alors, le capteur conserve les propriétés thermo-hydroélectriques explicitées dans le chapitre 4.

Indépendamment du type d'assemblage, les capteurs répondent toujours à la température.

L'humidité s'infiltré suffisamment rapidement dans un véhicule de test sans *underfill* pour que les plateaux d'humidité de deux heures soient visibles. De plus, on a montré que les capteurs peuvent cartographier l'évolution de l'humidité au cours du temps.

De la même manière, la réponse à l'humidité des capteurs dans les assemblages avec *underfill* montre que l'humidité requiert plus de 15 h pour pénétrer au sein du module. De ce fait, les tests réalisés ne permettent pas d'observer l'infiltration de l'eau dans le module. En revanche, ils indiquent que le temps de réaliser les étapes suivantes du procédé d'assemblage, l'*underfill* fournit une barrière de protection contre l'humidité avant de les stocker sous un environnement sans oxygène.

Les résultats des modules sans *underfill* prouvent qu'avec les tests appropriés les capteurs fourniront les données suffisantes pour obtenir la répartition de l'humidité dans l'assemblage avec *underfill*.

## 6. CONCLUSION

Afin de rendre plus robuste le procédé d'assemblage d'IBM, la thèse s'est intéressée à l'intégration d'une matrice de capteurs dans les encapsulations microélectroniques, pour mesurer au cours du procédé d'assemblage la quantité d'eau infiltrée.

En réalisant l'état de l'art (Chapitre 2), parmi les différentes technologies possibles, notre choix s'est porté sur les nanotubes de carbone multi-feuillets. En effet, les nanotubes de carbone sont sensibles à la fois à la température, à la contrainte, et à l'humidité. De plus, ils ont l'avantage de pouvoir être intégrés au plus proche des interconnexions ou sur un substrat organique, contrairement aux technologies à base de silicium.

Le capteur réalisé se compose de 3 éléments : un corps d'épreuve en nanotubes de carbone multi-feuillets, une paire d'électrodes en titane et une encapsulation en polyimide. En vaporisant les nanotubes à la surface, puis en les structurant via une étape de photolithographie suivie d'une étape de gravure sèche, le procédé de fabrication (Chapitre 3) des capteurs est compatible avec celui des assemblages.

Une partie essentielle de la thèse est centrée sur la calibration et le principe de mesure des capteurs à base de nanotubes de carbone (Chapitre 4). Dans un premier temps, on a justifié que les capteurs se comportaient comme un circuit RC parallèle, et que la valeur de la résistance dépendait des paramètres géométriques et de l'état de surface des nanotubes de carbone. Les mesures ont prouvé que le corps d'épreuve était sensible à la température, à l'humidité et à la contrainte. Plus particulièrement, l'élévation de la température entraîne la diminution de la résistance et de la capacité du capteur. Le module de l'impédance suit une fonction affine de température, avec une sensibilité de  $2 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ , c'est-à-dire du même ordre de grandeur qu'un thermocouple à base de cuivre et de constantan. En outre, nous avons montré qu'il existe une fréquence  $f_T$  pour laquelle le module de l'impédance du capteur est invariant à la température car la capacité et la résistance varient du même signe. De façon similaire, l'élévation de l'humidité engendre l'augmentation de la résistance et de la capacité du capteur. Le module de l'impédance est une fonction affine du taux d'humidité, avec une sensibilité de  $2 \times 10^{-3}/\%RH$ , c'est-à-dire équivalente à celle d'un capteur capacitif à base de polyimide. Comme pour la température, la résistance et la capacité ont le même signe de variation avec l'humidité. Alors, il existe une fréquence  $f_{RH}$  pour laquelle le module de l'impédance est invariant à l'humidité. Ces fréquences d'invariance à l'humidité et à la température ont été exprimées en fonction de

la résistance et de la capacité du capteur. L'existence de ces fréquences d'invariance nous a permis de développer une méthode originale de séparation des mesurandes. Cette méthode de séparation des sources a été l'objet d'un brevet.

Cette séparation des sources peut être appliquée à d'autres types de capteurs, et à d'autres mesurandes. En effet, la seule condition pour qu'il existe des fréquences d'invariance est que la variation du mesurande engendre le même signe de variation pour la résistance et pour la capacité. Par exemple, la résistance [54] et la capacité [35] de capteurs à base de nanotubes de carbone augmentent avec la concentration d'ammoniac. De ce fait, la fréquence d'invariance à l'ammoniac devrait exister. De la même manière qu'avec l'humidité, la réponse à l'ammoniac pourrait être séparée de celle à la température.

La dernière propriété des capteurs réalisés que nous avons mise en évidence est leur sensibilité aux faibles déformations, c'est-à-dire au maximum 600 ppm. La réponse des capteurs est linéaire avec la déformation. Le facteur de jauge du capteur est de 20, ce qui est 10 fois plus sensible qu'une jauge métallique. Cependant, ce facteur de jauge correspond à une variation maximale de 1% du module de l'impédance quand la contrainte varie de 0 à 600 ppm. Cette amplitude de variation à la déformation est 50 fois plus faible que celle à la température. Ainsi, lorsque la température ou l'humidité changent, la contrainte n'est pas observable dans la réponse du capteur. En revanche, à température et humidité fixes, la contrainte est mesurable. À partir des fréquences d'invariance à l'humidité et la température, on pourrait créer un trio de capteurs, tel que chaque capteur est spécifique à l'humidité, la température et la contrainte. En effet, la réponse en contrainte est potentiellement séparable en soustrayant la réponse en humidité et en température obtenues par les deux autres capteurs.

Une matrice de ces capteurs a été fabriquée à la surface d'un véhicule de test. Les véhicules de tests ont été assemblés à un substrat organique commercial, par le procédé d'IBM. Pour les véhicules de test sans *underfill*, la répartition du taux d'humidité dans l'assemblage au cours du temps a été relevée à partir de la matrice de capteurs. L'ensemble des véhicules de test présente une réponse identique aux excursions de température.

Dans ce projet, les capteurs sont mesurés à partir d'un analyseur d'impédance et d'un module de lecture série. De plus, sur chaque BGA relié à un capteur, un câble est soudé. Cette méthode de mesure n'offre pas une solution portable et industrialisable pour IBM. Ainsi, une autre thèse s'intéresse à apporter un module de lecture intégré. Pour alléger la tâche du câblage, des

ingénieurs IBM ont mis au point une natte de câbles faite sur mesure, et facilement soudable lors du recuit des BGA.

Les parties conception, fabrication et analyse des capteurs intégrés sont reprises par deux post-doctorants. Leur objectif est d'obtenir un procédé de fabrication des capteurs suffisamment robuste, répétable et fiable pour intégrer cette technologie dans le catalogue IBM. De plus, ces post-doctorants auront la mission de réussir à mesurer la contrainte au cours de sollicitations thermomécaniques.

On peut classer l'impact du projet, dans le domaine de la fiabilité des encapsulations, en 3 grandes catégories :

- pour les pairs, c'est-à-dire ceux aux applications sensibles ou dans des environnements sévères où la fiabilité de l'électronique est déterminante pour le succès de la mission [14]. Par exemple, la communauté de l'aérospatial a montré de l'intérêt pour notre projet car les appareils électroniques peuvent être stockés des années avant leur utilisation dans un satellite par exemple. Or les variations de température ou l'humidité piégée lors du stockage endommagent le produit et réduit sa durée de vie. Nos capteurs permettraient d'avoir un suivi sur l'état des boîtiers.
- pour les industriels aux applications grand-public, c'est-à-dire les géants des IoT comme Samsung qui a montré de l'intérêt pour nos capteurs lors de la conférence ECTC 2017. En effet, la fiabilité des produits pour l'image de marque de ces grands groupes est une priorité.
- pour le grand public, c'est-à-dire pour les utilisateurs qui soumettent involontairement leurs dispositifs électroniques à des fortes contraintes. Par exemple, les capteurs informeraient l'utilisateur sur l'impact dommageable pour le téléphone de son utilisation répétée dans un environnement humide et chaud.

Enfin, l'une des répercussions envisageable dans le domaine de l'électronique connectée est l'utilisation de la méthode de séparation des sources en utilisant les fréquences d'invariance. Ces fréquences peuvent exister pour d'autres mesurandes, et permettront de réduire le nombre de capteurs à intégrer.



# ANNEXE A – CARACTÉRISTIQUES MATÉRIAUX

Références : Données constructeurs pour Kyocera & HD Microelectronics, sinon [55, 56]

	K	CTE	CME	E	Rm	u	Tf	Ts	Tg	$\sigma$	$\epsilon_r$
AlN	60	4,8		302	197	0,23	2397				8,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	7,2		350	69	0,21	2004				7,8
Silicon	149	1,4-3,23		131	170	0,27	1426				11
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10	2,8		166	60	0,23	2388				9,5
Al	80	25		69	110	0,24	450			25	
CNT	200			270							
Ti	16,3	9,5		114	240	0,34	1700			1,8	
HD4104	0,12	35	22	3,3	200	0,34	600	375	330		3,36
TiW		5		117		0,25					
Ni	67			207		0,31	1440			13	
Cu	401	16,7		117	220	0,33	1084			59,6	
SnPb 63-37	50	21,6		40	34,7	0,37	183	183			
SAC 305	60	21,6		50	41,4	0,36	221	217			
Hysol FP4526		33		7,5							
Epoxy	0,35	55		3	26						
ABF-GX 13	0,35	26-119		6,5-1,6	128-28						
E679FGB	0,81	16		25		0,2					

## Unités grandeurs thermiques :

Conductivité thermique	$\kappa$	[W/mK]	Température de solidification	Ts	[°C]
Température de fusion	Tf	[°C]	Température de transition vitreuse	Tg	[°C]

## Unités grandeurs mécaniques :

Coefficient de dilatation thermique	CTE	[ppm/K]	Limite à la rupture	Rm	[MPa]
Coefficient de dilatation hygroscopique	CME	[ppm/%RH]	Coefficient de poisson	u	
Module d'Young	E	[GPa]			

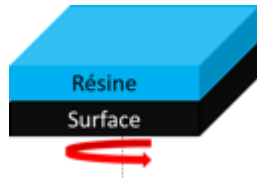
## Unités grandeurs électriques :

Conductivité électrique	$\sigma$	[S/m]
Permittivité diélectrique relative	$\epsilon_r$	

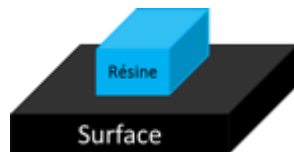
# ANNEXE B

## Procédé de photolithographie aux UV :

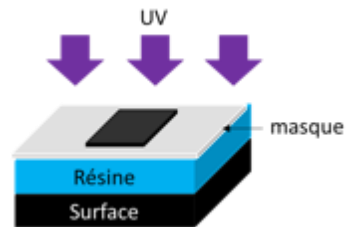
(1) Dépôt par centrifugation de la résine



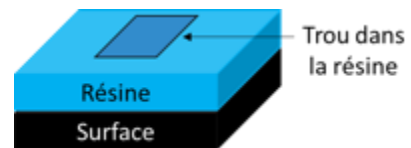
(3) Développement d'une résine positive



(2) Exposition aux UVs de la résine



(4) Développement d'une résine négative



## Procédé de soulèvement :

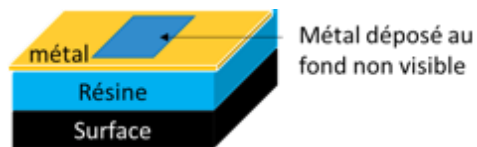
(1) Photolithographie UV



(3) Retrait de la résine par voie chimique

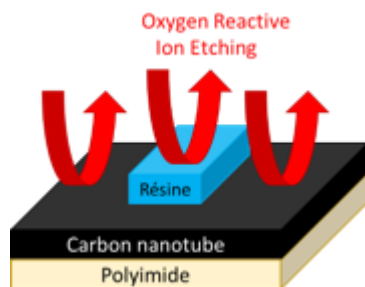


(2) Dépôt de métal

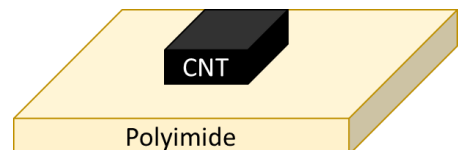


## Gravure RIE :

(1) Gravure par plasma à oxygène



(2) Élimination de la résine par voie humide



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] IBM, "Method of rendering noble metal conductive composition non-wettable by solder". US Patent US3401126A , 18 06 1965.
- [2] IBM, "Method of joining a component to a substrate". US Patent US3429040A, 18 06 1965.
- [3] Texas Instruments, "Flip Chip Ball Grid Array Package," May 2005. [Online]. Available: <http://www.ti.com/lit/ug/spru811a/spru811a.pdf>. [Accessed 11 may 2018].
- [4] X. J. Fan and T. B. Lim, "Mechanism Analysis for Moisture-Induced Failure in IC Packages," in *11th Symposium on Mechanics of Surface Mount Assemblies*, Nashville, Tennessee, 1999.
- [5] X. Fan, G. Q. Zhang, W. D. van Driel and L. J. Ernst, "Interfacial Delamination Mechanisms During Soldering Reflow With Moisture Preconditioning," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 31, no. 2, pp. 252-259, June 2008.
- [6] G. Harsanyi, "Electrochemical processes resulting in migrated short failures in microcircuits," *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, vol. 18, no. 3, pp. 602-610, Sep 1995.
- [7] A. L. Robinson, N. A. Missert, A. J. Ross III, K. B. Pfeifer, A. N. Rumpf, J. M. Rivera, N. R. Sorensen, S. J. Lucero and S. W. Howell, "Passive Corrosion Sensor Development," 2009. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1142105>. [Accessed 11 05 2018].
- [8] S.-K. Kang, D.-Y. Shih and W. E. Bernier, *Flip-Chip Interconnections: Past, Present, and Future*, New York: Springer Science+ Business Media, 2013, pp. 85-154.
- [9] IBM, *Référence interne*.
- [10] A. A. Gallo and R. Munamarty, "Popcorning: a failure mechanism in plastic-encapsulated microcircuits," *IEEE Transactions on Reliability*, vol. 44, no. 3, pp. 362-367, 1995.
- [11] Optris Infrared Thermometers, «Thermomètres et pyromètres infrarouges,» 2018. [En ligne]. Available: <https://www.optris.fr/thermometres-infrarouges>. [Accès le 11 05 2018].
- [12] Akrometrix, "Thermal warpage and strain metrology," 2017. [Online]. Available: <http://microtronic.de/pdf/akrometrix.pdf>. [Accessed 11 05 2018].



- [13] Y. He, "In-situ characterization of moisture absorption-desorption and hygroscopic swelling behavior of an underfill material," in *2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Lake Buena Vista, FL, 2011.
- [14] A. Teverovsky, "Moisture Characteristics of Molding Compounds in PEMs," NEPP Report NASA, Goddard, 2002.
- [15] Laboratoire NAVIER - UMR 8205, «Microtomographie,» Laboratoire NAVIER, 2013. [En ligne]. Available: <https://navier.enpc.fr/Microtomographie>. [Accès le 11 05 2018].
- [16] Sonix, "Package Inspection products," Sonix, 2018. [Online]. Available: <https://www.sonix.com/package-inspection/products/echo-vs>. [Accessed 11 05 2018].
- [17] W. S. Lee, I. Y. Han, J. Yu, S. J. Kim and K. Y. Byun, "Thermal characterization of thermally conductive underfill for a flip-chip package using novel temperature sensing technique," *Thermochimica Acta*, vol. 455, no. 1-2, pp. 148-155, April 2007.
- [18] Aviatechno, «La température - Les thermocouples,» 29 04 2018. [En ligne]. Available: <http://aviatechno.net/thermo/thermo04.php>. [Accès le 11 05 2018].
- [19] Texas Instruments, "Thermistor Selection Guide for Texas Instruments Advanced Fuel Gauges," September 2011. [Online]. Available: <http://www.ti.com/lit/an/slua621/slua621.pdf>. [Accessed 10 may 2018].
- [20] E. H. Wong and T. B. Lim, "A more comprehensive solution for tri-material layers subjected to thermal stress," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 31, no. 1, pp. 54-64, 2008.
- [21] T. Kieffer, R. Watson and S. Harris, "Foil strain gage for automated handling and packaging". US Patent US7150199, 19 Dec 2006.
- [22] M. K. Rahim and et al., "Measurement of thermally induced die stresses in flip chip on laminate assemblies," *The Ninth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena In Electronic Systems (IEEE Cat. No.04CH37543)*, vol. 2, pp. 219-230, 2004.
- [23] Y. Y. Chang, H. Chung, B. J. Lwo and K. F. Tseng, "In Situ Stress and Reliability Monitoring on Plastic Packaging Through Piezoresistive Stress Sensor," *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 3, no. 8, pp. 1358-1363, Aug. 2013.
- [24] O. Rabon, P. Herz, Y. Lin, A. Akinwande, S. Cronin and M. Dresselhaus, "Formation of Thick Porous Anodic Alumina Films and Nanowire Arrays on Silicon Wafers and Glass," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, pp. 631-638, 2003.

- [25] Z.-s. Feng, X.-J. Chen, J.-j. Chen and J. Hu, "A novel humidity sensor based on alumina nanowire films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 22, pp. 225-305, 2012.
- [26] Z. M. Rittersma, A. Splinter, A. Bödecker and W. Benecke, "A novel surface-micromachined capacitive porous silicon humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 68, no. 1-3, pp. 210-217, August 2000.
- [27] M. Dokmeci and K. Najafi, "A high-sensitivity polyimide capacitive relative humidity sensor for monitoring anodically bonded hermetic micropackages," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 10, no. 2, pp. 197-204, 2001.
- [28] V. N. Popov, "Carbon nanotubes : properties and application," *Materials Science and Engineering : R: Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61-102, 2004.
- [29] M. Stadermann, S. J. Papadakis, M. R. Falvo, J. Novak, E. Snow, Q. Fu, J. Liu, Y. Fridman, J. J. Boland, R. Superfine and S. Washburn, "Nanoscale study of conduction through carbon nanotube networks," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 201402, 2004.
- [30] H. C. Neitzert, L. Vertuccio and A. Sorrentino, "Epoxy/MWCNT Composite as Temperature Sensor and Electrical Heating Element," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 10, no. 4, pp. 688-693, July 2011.
- [31] C. Gau, C. L. Chan, S. H. Shiau, C. W. Liu and S. H. Ting, "Nano Temperature Sensor Using Selective Lateral Growth of Carbon Nanotube Between Electrodes," *5th IEEE Conference on Nanotechnology, 2005.*, vol. 2, pp. 857-860, 2005.
- [32] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda and H. Fukunaga, "Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor," *Acta Materialia*, vol. 56, no. 13, pp. 2929-2936, 2008.
- [33] T. Atef, H. Baccar, C. Struzzi, C. Bittencourt, A. Abdelghani and E. Llobet, "MHDA-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes for detecting non-aromatic VOCs," *Scientific Reports*, vol. 6, p. 35130, 10 2016.
- [34] E. S. Snow and F. K. Perkins, "Capacitance and Conductance of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Chemical Vapors," *Nano Letters*, vol. 5 (12), pp. 2414-2417, 2005.
- [35] Y. Chen, F. Meng, M. Li and J. Liu, "Novel capacitive sensor: Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 140, no. 2, pp. 396-401, 2009.
- [36] Q. Y. Tang and Y. C. Chan, "Fast-response polyimide/multiwall carbon nanotube composite films for monitoring humidity in microelectronic packages," in *2010 12th Electronics Packaging Technology Conference*, Singapore, 2010.

- [37] J. T. W. Yeow and J. P. M. She, "Carbon nanotube-enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 5441, 2006.
- [38] W.-P. Chen, Z.-G. Zhao, X.-W. Liu, Z.-X. Zhang and C.-G. Suo, "A Capacitive Humidity Sensor Based on Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNTs)," *Sensors*, vol. 9, no. 9, p. 7431–7444, 2009.
- [39] J. Engel, J. Chen, N. Chen, S. Pandya and C. Liu, "Multi-walled carbon nanotube filled conductive elastomers: Materials and application to micro transducers," in *19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, Istanbul, Turkey, 2006.
- [40] S.-J. Kim, "The variation of response on humidity in cnt thin film by silane binders," *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, vol. 23, no. 10, pp. 782-787, 2010.
- [41] L. Fang, S. X. Wang, Y. S. Tian, C. L. Cao, C. G. Hu and C. Y. Pan, "Humidity sensor based on multi-walled carbon nanotube thin films," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, p. 5, 2011.
- [42] K.-P. Yoo, L.-T. Lim, N.-K. Min, M. J. Lee, C. J. Lee and C.-W. Park, "Novel resistive-type humidity sensor based on multiwall carbon nanotube/polyimide composite films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, no. 1, pp. 120-125, 2010.
- [43] P.-G. Su and X.-R. Kuo, "Low-humidity sensing properties of carboxylic acid functionalized carbon nanomaterials measured by a quartz crystal microbalance," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 205, pp. 126-132, 2014.
- [44] L. Liu, X. Ye, K. Wu, R. Han, Z. Zhou and T. Cui, "Humidity Sensitivity of Multi-Walled Carbon Nanotube Networks Deposited by Dielectrophoresis," *Sensors*, vol. 9 (3), pp. 1714-1721, 2009.
- [45] I. Kang, M. J. Schulz, J. H. Kim, V. Shaniv and D. Shi, "A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring," *Smart Materials and Structures*, vol. 15, no. 3, p. 737, 2006.
- [46] V. T. Dau, T. Yamada, D. V. Dao, B. T. Tung, K. Hata and S. Sugiyama, "Integrated CNTs thin film for MEMS mechanical sensors," *Microelectronics Journal*, vol. 41, no. 12, pp. 860-864, 2010.
- [47] N. R. Raravikar and N. M. Patel, "Carbon nanotube-based stress sensor". US Patent US7553681, 30 June 2009.
- [48] D. Lee, H. P. Hong, C. J. Lee, C. W. Park and N. K. Min, "Microfabrication and characterization of spray-coated single-wall carbon nanotube film strain gauges," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 45, 2011.

- [49] J.-W. Song, J. Kim, Y.-H. Yoon, B.-S. Choi, J.-H. Kim and C.-S. Han, "Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, p. 095702, 2008.
- [50] S. Landry, «Fabrication et intégration dans un module assemblé d'une jauge de déformation et d'humidité à base de nanotubes de carbone,» Mars 2016. [En ligne]. Available: <https://core.ac.uk/download/pdf/79874723.pdf>. [Accès le 11 Mai 2018].
- [51] L. Hu, D. S. Hecht and G. Grüner, "Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. 2513-2517, 2004.
- [52] P. Langevin, Magnétisme et théorie des électrons, 1905, pp. 125-127.
- [53] C. S. Lim, H. J. Jang, D. J. Bae, G. H. Han, S. Lee, I.-S. Yeo and Y. H. Lee, "Contact resistance between metal and carbon nanotube interconnects : Effect of work function and wettability.," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 26, p. 264103, 2009.
- [54] M. J. Lee, K. P. Yoo, N. K. Min, C. W. Park and K. H. Kwon, "Effects of various surface modifications on gas sensing characteristics of MWCNT/polyaniline composite films," *2009 IEEE Sensors*, vol. Christchurch, pp. 1109-1112, 2009.
- [55] H. Okamoto, Phase Diagrams for Binary Alloys, Materials Park, Ohio: ASM International, 2010.
- [56] D. R. Smith, T. A. Siewert, L. Stephen and J. C. Madeni, "Database for Solder Properties With Emphasis on New Lead-Free Solders," 01 January 2002. [Online]. Available: <https://www.nist.gov/publications/database-solder-properties-emphasis-new-lead-free-solders>. [Accessed 20 07 2018].
- [57] H. W. Chen, R. J. Wu, Y. L. Sun and P. G. Su, "Humidity sensor element, device and method for manufacturing thereof". US Patent US7270002, 18 September 2007.
- [58] C. L. Cao, C. G. Hu, L. Fang, S. X. Wang, Y. S. Tian and C. Y. Pan, "Humidity Sensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotube Thin Films," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, p. 5 pages, 2011.
- [59] Y. Chen, F. Meng, M. Li and J. Liu, "Novel capacitive sensor : Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 140, pp. 396-401, 2009.