
DATE : 8 JUILLET 2016

OBJET : PROPOSITION DE SUJET DE THESE

N / RÉF :

V / RÉF :

DE : D.PELENC DOPT/SLIR/LIB

À :

Immunité thermique des matériaux thermistors pour la bolométrie

Proposition thèse CIFRE CEA/ULIS – Décembre 2016

Directeur de thèse : **A DETERMINER**

Encadrant DOPT : Denis Pelenc, Dr, CEA/LETI/DOPT/SLIR/LIB

ULIS : Marc Guillaumont – M.Guillaumont@ulis-ir.com

CONFIDENTIALITE : Ce sujet est directement lié à une problématique industrielle. En conséquence, certains détails de l'étude sont confidentiels.

Contexte

Le domaine des imageurs thermiques, fondée sur une technologie « non refroidie » à base de microbolomètres, évolue dans un marché international très dynamique. De nouveaux produits émergent dans le domaine du grand public (capteurs domotiques, micro-imageurs, surveillance, aide à la conduite...). Ces marchés totalement nouveaux changent le visage de la concurrence, ouvrant des perspectives à de nouveaux acteurs.

Pour répondre à l'engouement du marché pour des images mieux résolues et de grand format, des développements doivent porter sur la diminution du pas pixel. Cette diminution, qui ne doit pas se répercuter sur les performances, augmente les exigences sur les matériaux sensibles. Des solutions Packaging innovantes (Wafer Level Packaging, Pixel Level Packaging...) sont également de plus en plus utilisées pour répondre aux exigences de coûts imposées par le marché. Cependant, ce type de technologies nécessitent des températures de mise en œuvre plus élevées que celles utilisées pour les solutions historiques, c'est-à-dire celles utilisant des boîtiers métalliques. A l'exigence de performance se rajoute donc des exigences concernant la stabilité thermique du matériau thermomètre.

Dans ce contexte, ULIS (<http://www.ulis-ir.com>), fabricant de rétines IR thermiques depuis sa création en 2002, et actuellement 2^{ème} acteur mondial du domaine, prépare les futures générations de composants en s'appuyant sur l'expertise dont le CEA-LETI dispose dans le domaine depuis 20 ans.

Au Département d'Optique et de Photonique du LETI, une équipe d'une trentaine de personnes travaille sur la performance des composants, particulièrement à petit pas pixel [1]. Un projet avec ULIS en cours d'achèvement a abouti à la diminution par deux de la surface du pixel. L'atteinte de cet objectif a requis le développement d'un nouveau matériau thermosensible. Ce nouveau matériau, appelé HROx, est un oxyde de métal de transition dont la microstructure permet l'obtention d'un très faible niveau de bruit en 1/f et un TCR (« Temperature Coefficient of Resistance ») élevé, caractéristiques nécessaires pour l'application.

Même si ce matériau permet d'atteindre la performance objectif, il présente une sensibilité vis-à-vis des variations de température qui limite la pleine exploitation de son potentiel. L'étude de l'évolution de matériaux désordonnés à base d'oxydes de métaux de transition suivant différentes sollicitations thermiques est une problématique récente mais néanmoins active, qui a fait l'objet de publications [2], [3], [4].

La thèse a pour but de traiter ce problème, par une analyse du comportement du matériau HROx sous sollicitation thermique, la proposition et le test de modifications de ce matériau ainsi que leur implémentation sur un imageur industriel d'ULIS.

La thèse bénéficiera de la dynamique existante au LETI autour du développement du HROx, qui fait l'objet de plusieurs projets en cours de réalisation en collaboration avec ULIS.

Cette thèse s'inscrit de ce fait pleinement dans la stratégie des équipes de R et D du LETI et d'ULIS.

Objectif

Description du détecteur bolométrique et situation du matériau thermistor

Un dispositif microbolomètre est constitué d'un système d'absorption, d'un thermomètre et d'un système de lecture du signal.

- L'absorption du rayonnement IR est réalisée par un ensemble d'éléments constituant une cavité optique résonante, ajustée à la longueur d'onde à absorber (typiquement 8-14 μm pour l'imagerie IR non refroidie). Cette cavité comprend un absorbeur, qui s'échauffe selon la puissance du rayonnement incident.
- Le matériau thermomètre, en contact thermique avec l'absorbeur, présente une résistivité fortement dépendante de la température (thermistor). Ce matériau est inséré entre deux couches diélectriques qui le protègent des agressions diverses et confèrent à l'ensemble une rigidité mécanique suffisante.
- La réplification matricielle de microbolomètres (pixels) et leur couplage avec un système de lecture conçu pour mesurer leur échauffement et en extraire l'information sur le rayonnement IR émis par la scène permettent de produire l'image thermique [5].
- Afin d'obtenir une réponse exploitable du détecteur bolométrique, il est nécessaire d'assurer une isolation thermique maximale entre la structure sensible du bolomètre, et notamment la membrane suspendue, et son environnement. Afin de garantir cette condition, les microstructures sont placées dans une ambiance à très basse pression typiquement proche de 10^{-3} mbar.

La production de matrices de détecteurs microbolométriques pour l'imagerie IR fait appel aux technologies des MEMS, selon des procédés compatibles avec une intégration above-IC, i.e. réalisée directement sur un circuit de lecture sur substrat silicium.

Définition du sujet

Les sollicitations thermiques subies par le matériau thermistor sont de nature variable : étapes d'intégration ultérieures au dépôt, cycles thermiques longs lors des étuvages et de la mise en boîtier (back-end), ou transitoires très rapides de la température du pixel selon la dynamique thermique de la scène. Elles se traduisent sur le matériau par une évolution de sa résistivité et de ses caractéristiques, éventuellement accompagnée d'un changement structural (croissance cristalline).

Selon l'amplitude des variations de résistivité, leur conséquence va d'une dégradation des performances en Signal / Bruit du détecteur (jusqu'à sa perte totale d'opérabilité en cas de sortie de la dynamique de lecture du circuit).

Afin de pouvoir exposer le matériau thermistor à ces sollicitations multiples sans nécessiter une intégration complète du matériau en imageurs, le laboratoire disposera de plusieurs

bancs de test qui seront opérationnels fin 2016. Ils permettront de faire subir au HROx un cycle thermique représentatif de toutes les conditions réelles (durée d'échauffement et de refroidissement, niveau de température), dans une structure simplifiée (nombre réduit d'étapes technologiques au LETI), et de pouvoir caractériser électriquement et structurellement le matériau sollicité.

Le travail expérimental de thèse comprendra d'abord la validation des bancs de simulation de recuit, par l'évaluation de matériaux connus et en comparaison avec le comportement observé dans le détecteur fini, dans des conditions déjà rencontrées au SLIR/LIB et à ULIS.

Une fois le banc validé, le candidat disposera d'un outil pour **mener une caractérisation physique du matériau sollicité thermiquement**, en s'appuyant sur les moyens de caractérisations du CEA-Grenoble (Plate-Forme Nano Caractérisation), et ceux spécifiques du SLIR/LIB (Bruit basse fréquence, coefficient thermique de la résistivité).

En s'appuyant sur cette caractérisation, et la bibliographie, **le sujet s'orientera au cours de la deuxième année vers la proposition et l'évaluation de diverses solutions d'améliorations du matériau** : modifications du procédé de dépôt, changements de composition, traitement post dépôt. Ces modifications seront mises en œuvre sur la structure simplifiée et testées sur les bancs de simulation. D'éventuelles interactions entre le matériau HROx et les autres couches présentes dans l'empilement devront être caractérisées et constituer un axe de recherche spécifique.

Le candidat pourra s'appuyer sur les **premiers résultats positifs déjà obtenus dans le laboratoire** quant à l'addition d'un élément chimique au HROx. **La compréhension approfondie de ce premier résultat positif dans le cadre d'une thèse est indispensable pour le développement et l'exploitation de cette première amélioration.**

Le candidat bénéficiera de l'expérience sur des problématiques proches dans les matériaux à changement de phase acquise au LETI [6,7] et décrite dans la littérature [8]. La littérature présente très peu de détails concernant l'addition d'élément chimique en vue de rendre les oxydes de métaux de transition, à l'état désordonné, voire amorphe, moins sensibles aux sollicitations thermiques. On notera, cependant, deux principales méthodes : l'addition d'éléments stabilisateurs à l'état solide, approche utilisée lors de la synthèse des verres [9] (mais non applicable pour la croissance de films minces suivant des techniques utilisées en micro-électronique) et l'ajout d'un autre métal de transition en vue de former des alliages binaires ou ternaires d'oxydes de métaux de transition [10]. L'approche que nous avons initiée sur le matériau HROx fait intervenir des éléments d'addition distincts des deux méthodes précédentes.

La répercussion de ces modifications sur les performances bolométriques et le mode de transport électrique dans ce matériau sera également à évaluer, en sachant que ces modifications ne devront pas se faire au détriment des performances (niveau de bruit en 1/f et TCR).

Dans une dernière étape de la thèse, les modifications du HROx identifiées comme les plus prometteuses seront implémentées sur des matrices de microbolomètres d'ULIS en vue de caractérisations finales selon les critères industriels.

Cette thèse, qui déroulera le triptyque élaboration - caractérisation physique - caractérisation fonctionnelle déjà adopté lors de thèses précédentes [11-13] apportera une compréhension des mécanismes à l'œuvre lors de la sollicitation thermique du matériau et des moyens permettant d'en réduire les effets.

Organisation des travaux de recherche

Moyens mis en œuvre et répartition des actions de recherche

Pour mener à bien ces travaux de recherche, le doctorant aura à sa disposition des moyens de technologie avancée, organisés autour de plusieurs sites du CEA-Grenoble :

- Les développements technologiques se feront dans les salles blanches de la Plateforme Silicium du LETI-MINATEC, sur wafers 200mm. Ces salles regroupent des équipements de haute technologie dédiés aux développements des microsystèmes, parmi lesquels de nombreuses techniques de dépôt (CVD, Pulvérisation,..). Les interlocuteurs sont les membres d'un service spécialisé dans les dépôts en couches minces. Le doctorant aura accès directement aux équipements pour pouvoir mener à bien ses développements. L'ensemble des moyens photo lithographique, dépôt, gravure sèche et humide, métrologie seront à disposition pour la réalisation technologique de véhicules de test destinés à l'étude d'intégration du matériau.
- La caractérisation des dépôts se fera grâce aux équipements des services de caractérisation in-line et off-line de la plateforme. Le CEA-Grenoble dispose d'un réseau de caractérisation très complet et indispensable dans ce contexte (micro-Raman, DRX, RBS, AFM). L'expertise des personnes travaillant sur ces plateformes sera bien évidemment mise à contribution (DTSi/SCMC en particulier).
- L'équipe filière micro-bolomètre du DOPT/SLIR sera impliquée directement dans la réalisation de véhicules technologiques de test et dans la caractérisation des paramètres spécifiques aux matériaux bolomètres : TCR, résistivité, Kf (paramètre de bruit). Une aide particulière sera apportée pour la réalisation des masques, du suivi opérationnel en salle blanche et du test paramétrique automatisé sous pointes et en enceinte thermostatée sous vide par le DOPT.

Des réunions de synthèse seront organisées entre le LETI/DOPT et ULIS à intervalles réguliers.

Déroulement de la thèse

	Année 1	Année 2	Année 3
Bibliographie			
Validation du banc de simulation			
Caractérisation physique du matériau actuel et des améliorations avérées			
Propositions de modifications :			
Mise en œuvre sur structure simplifiée			
Validation sur banc de simulation			
Implémentation sur circuit industriel			
Rédaction			

Bibliographie

- [1] S. Becker et al., « Latest pixel size reduction of uncooled IR-FPA at CEA, LETI », SPIE Electro-Optical and Infrared Systems: Technology and Applications IX, 85410C, 2012.
- [2] Y.-Y. Su, X.-W. Cheng, J.-B. Li, Y.-K. Dou, F. Rehman, D.-Z. Su, and H.-B. Jin, "Evolution of microstructure in vanadium oxide bolometer film during annealing process," Appl. Surf. Sci., vol. 357, Part A, pp. 887–891, Dec. 2015.
- [3] R. Mustafa Öksüzoğlu, P. Bilgiç, M. Yıldırım, and O. Deniz, "Influence of post-annealing on electrical, structural and optical properties of vanadium oxide thin films," Opt. Laser Technol., vol. 48, pp. 102–109, Jun. 2013.

- [4] R.-H. Chen, Y.-L. Jiang, and B.-Z. Li, "Influence of Post-Annealing on Resistivity of VOx Thin Film," IEEE Electron Device Lett., vol. 35, no. 7, pp. 780–782, Jul. 2014.
- [5] J.L. Tissot « Imagerie IR Thermique à bases de détecteurs non refroidis », Techniques de l'Ingénieur, 2010.
- [6] « Carbon-doped GeTe: A promising material for Phase-Change Memories », Solid-State Electronics 65–66 (2011) 197–204.
- [7] A. Bastard, « Analyse Physique de matériaux pour applications aux Mémoires à Changement de Phase (PCRAM) », thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble, 2012.
- [8] Kim Y. et al. « Change in electrical resistance and thermal stability of nitrogen incorporated Ge₂Sb₂Te₅ films », Applied Physics Letters 90, 021908 (2007).
- [9] P. E. di Prátula, S. Terny, E. C. Cardillo, and M. A. Frechero, "The influence of transition metal oxides type M⁺/M⁺⁺ on the vanadium–tellurite glasses electrical behavior," Solid State Sci., vol. 49, pp. 83–89, Nov. 2015."
- [10] A. Ozcelik, O. Cabarcos, D. L. Allara, and M. W. Horn, "Vanadium Oxide Thin Films Alloyed with Ti, Zr, Nb, and Mo for Uncooled Infrared Imaging Applications," J. Electron. Mater., vol. 42, no. 5, pp. 901–905, May 2013.
- [11] F. Bourgeois, « Développement de matériaux thermistors à base d'oxydes de Fer pour applications bolométriques », thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble, 2011.
- [12] L. Puech, « Elaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications microbolométriques », thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, 2009.
- [13] M. Guillaumont, « Variantes d'oxydes de métaux de transition : relations entre structure, transport et performances bolométriques », thèse de Doctorat de l'Université Grenoble Alpes, 2016.