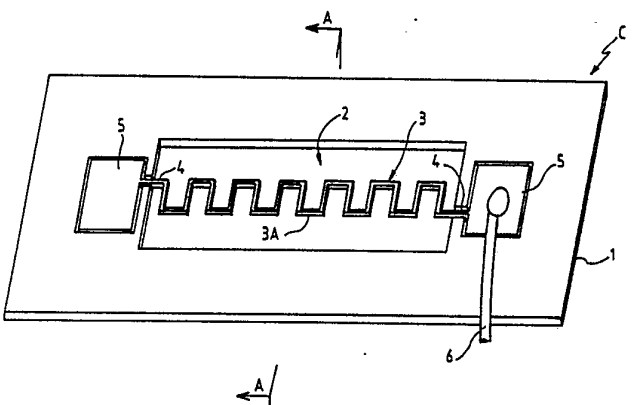


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ :</p> <p>G01N 27/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 91/02242</p> <p>(43) Date de publication internationale: 21 février 1991 (21.02.91)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00608</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 août 1990 (10.08.90)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 89/10837 11 août 1989 (11.08.89) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf SU US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris Cédex 15 (FR).</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CHARBONNAGES DE FRANCE [FR/FR]; Tour Albert 1er, 65, avenue de Colmar, F-92507 Rueil-Malmaison (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : ACCORSI, Antoinette [FR/FR]; 1047, rue Saint-Gervais, Pontpoint, F-60700 Pont-Sainte-Maxence (FR). CHARLOT, Daniel [FR/FR]; 44, clos Gennissieux, F-38330 Saint-Ismier (FR).</p>		<p>(74) Mandataire: SANTARELLI, Rinuy; 14, avenue de la Grande-Armée, F-75017 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen)*, DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), SU, US.</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: SELF-SUPPORTING THIN-FILM FILAMENT DETECTOR, PROCESS FOR ITS MANUFACTURE AND ITS APPLICATIONS TO GAS DETECTION AND GAS CHROMATOGRAPHY</p>		
<p>(54) Titre: CAPTEUR A FILAMENT EN COUCHE MINCE AUTOPORTE, SON PROCÉDE DE FABRICATION ET SES APPLICATIONS DANS LA DETECTION DE GAZ ET EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Detector of the filament type for determining a static or dynamic characteristic of an ambient medium, comprising a resistive component intended to be heated by the Joule effect in said medium, and an interface region suitable for reacting with this medium by a physico-chemical process with an effect, depending on the characteristic to be determined, on an electrical characteristic of this interface region, in which there is a supporting blade through which there is at least one aperture and at least one filament including this resistive component, consisting of one or more thin film(s) and comprising a central portion located in the aperture and end portions via which this central portion is connected to the supporting blade.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>Capteur du type à filament pour la détermination d'une caractéristique statique ou dynamique d'un milieu environnant, comportant un élément résistif destiné à être chauffé par effet JOULE dans ce milieu, et une zone d'interface adaptée à réagir avec ce milieu selon un processus physico-chimique influant, en fonction de la caractéristique à déterminer, sur une caractéristique électrique de cette zone d'interface, caractérisé en ce qu'il comporte une lame de support traversée par au moins un évidement et au moins un filament incluant cet élément résistif, constitué d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) et comportant une portion centrale située dans l'évidement et des portions d'extrémité par lesquelles cette portion centrale est reliée à la lame de support.</p>		

DESIGNATIONS DE "DE"

Jusqu'à nouvel avis, toute désignation de "DE" dans toute demande internationale dont la date de dépôt international est antérieure au 3 octobre 1990 a effet dans le territoire de la République fédérale d'Allemagne à l'exception du territoire de l'ancienne République démocratique allemande.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Monaco
AU	Australie	FI	Finlande	MG	Madagascar
BB	Barbade	FR	France	ML	Mali
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Fasso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	HU	Hongrie	NO	Norvège
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	LU	Luxembourg	TC	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

Capteur à filament en couche mince autoporté, son procédé de fabrication et ses applications dans la détection de gaz et en chromatographie gazeuse

La présente invention concerne un capteur du type à filament pour la détermination d'une caractéristique statique ou dynamique d'un milieu gazeux environnant, tel que l'air par exemple, un procédé pour sa fabrication, et des applications de ce capteur, principalement dans la détection de gaz oxydables mais aussi en chromatographie gazeuse (détection de gaz ionisables) ou encore dans la mesure de débits fluides.

Un tel capteur du type à filament peut se définir comme étant un capteur comportant un élément résistif au sein d'un filament destiné à échanger de la chaleur avec l'environnement, ainsi qu'une zone d'interface adaptée à réagir avec ce milieu selon un processus physico-chimique (au sens le plus large du terme : catalyse de combustion, adsorption, ionisation, simple échange thermique) influant, en fonction de la caractéristique du milieu à déterminer (concentration, débit ...), sur une caractéristique électrique de cette zone d'interface (température ou résistance, tension, intensité..). Cette zone d'interface peut aussi bien être la portion externe de l'élément résistif, qu'une couche catalytique chauffée par conduction, une électrode distincte.

Certains de ces capteurs sont ainsi fondés sur une mesure de chaleur échangée (détection de gaz combustible, débitmètre ...) et on peut les qualifier de capteurs calorimétriques; on peut aussi recenser divers capteurs du type à filament ayant en commun de mesurer une concentration, en étant fondés sur des phénomènes divers (mesure de chaleur échangée dans le cas de la détection de gaz combustible ou oxydable par exemple, mesure de quantités d'ions recueillis par une électrode dans la chromatographie

gazeuse par exemple). Les capteurs du type à filament regroupent donc des capteurs très divers, tant en ce qui concerne le phénomène physico-chimique sur lequel ils sont fondés qu'en ce qui concerne la nature de la grandeur à mesurer.

C'est pourquoi, si la suite de l'exposé se réfère principalement à la détection d'un gaz oxydable dans un milieu gazeux tel que l'air, dans le domaine par exemple de l'explosimétrie, il s'agit d'une application préférée mais non limitative de l'invention.

De manière connue en soi, la détection d'un gaz oxydable dans l'air est assurée par un filament, généralement de platine, chauffé par effet JOULE, c'est à dire par passage d'un courant électrique. Le gaz oxydable contenu dans l'air environnant s'oxyde par catalyse au contact du filament, d'où un échauffement supplémentaire de ce dernier. La variation de température qui en résulte provoque une variation de la résistance du filament, dont la mesure directe ou indirecte permet d'avoir accès à la concentration dudit gaz oxydable dans l'air. Ces détecteurs à base de filament sont faits de manière assez artisanale, comportant une partie de fabrication manuelle. Ils souffrent donc d'un manque de reproductibilité et d'un prix de revient élevé. Leur faible résistance électrique, et leur faible rapport surface/volume, obligent à travailler à haute température (1000°C environ).

D'autres détecteurs de gaz oxydable sont constitués à partir de perles catalytiques; ils sont formés d'un détecteur métallique (par exemple en platine) enrobé d'alumine dopée à l'aide d'un catalyseur, ayant l'apparence d'une petite perle. Le vieillissement de ces détecteurs est moins rapide, car la température de combustion qui leur est associée est plus faible. Cependant, ces perles souffrent d'une dérive importante de la sensibilité, d'une stabilité moins grande et d'un temps de réponse plus long que les filaments.

Un troisième type de détecteur de gaz oxydable a été réalisé à partir d'oxydes métalliques semi-conducteurs dopés avec un catalyseur. Ces détecteurs sont formés d'un filament métallique de chauffage, chauffant un manchon isolant, en alumine par exemple, sur lequel est déposée une couche de matériau semi-conducteur, dont on mesure les variations de résistances. Ces détecteurs sont sensibles à tout gaz adsorbable à la surface du semi-conducteur. Mais ils ont un temps de réponse assez long et une consommation électrique importante; de plus l'influence de l'humidité n'y est pas compensée.

L'invention vise à pallier les inconvénients précités en améliorant la reproductibilité et en réduisant les pertes thermiques du filament par conduction tout en abaissant les coûts de fabrication.

De manière très générale, elle propose à cet effet un capteur de type à filament pour la détermination d'une caractéristique statique ou dynamique d'un milieu environnant, comportant un élément résistif destiné à être chauffé par effet JOULE dans ce milieu, et une zone d'interface adaptée à réagir avec ce milieu selon un processus physico-chimique influant, en fonction de la caractéristique à déterminer, sur une caractéristique électrique de cette zone d'interface, caractérisé en ce qu'il comporte une lame de support traversée par au moins un évidement et au moins un filament incluant cet élément résistif, constitué d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) et comportant une portion centrale située dans l'évidement et au moins deux portions d'extrémité par lesquelles cette portion centrale est reliée à la lame de support.

En d'autres termes l'invention propose un filament réalisé à l'aide des technologies de la micro-électronique, construit de telle façon qu'il "s'autosupporte", c'est à dire que ses seuls éléments de liaison avec le support sont des couches minces : le filament est ainsi

constitué d'une ou plusieurs couches minces "en l'air" ce qui réduit considérablement les pertes thermiques par conduction.

L'invention résulte de la constatation qu'il
5 était possible, grâce à cette technologie des couches minces, de réaliser un filament présentant une résistance mécanique et une tenue aux chocs thermiques suffisantes pour qu'il puisse s'autoporter.

Les demanderesse ont en effet constaté de
10 manière surprenante que, malgré la finesse du filament qui lui confère la résistance électrique voulue, celui-ci est à la fois suffisamment sensible pour permettre la réaction physico-chimique à l'origine de la mesure et suffisamment résistant pour ne pas s'user prématurément en contact avec
15 le milieu environnant.

Selon des dispositions préférées de
l'invention :

- le filament est formé d'une couche en
matériau métallique catalytique dont la surface extérieure
20 constitue ladite zone d'interface;

- le filament, au moins dans sa portion
centrale, est formé d'un empilement d'au moins trois
couches minces, dont une couche en matériau conducteur, se
prolongeant jusqu'aux extrémités du filament, une couche en
25 matériau catalyseur formant la zone d'interface et une
couche intermédiaire en matériau électriquement isolant,

- l'élément résistif du filament est une couche
d'un métal noble, notamment platine, or, palladium ou en
une combinaison de métaux nobles,

30 - le filament a une conformation sinueuse, par
exemple en créneau,

- la portion centrale du filament est reliée au
substrat par un nombre de portions d'extrémité supérieur à
deux,

35 - le substrat est choisi dans le groupe de
matériaux constitué par le verre, le silicium, l'alumine,

la silice, le quartz et les polymères,

- la zone d'interface est une couche mince déposée au moins sur l'une des faces du substrat à proximité de l'évidement.

5 L'invention propose également un procédé de préparation de filament faisant appel à des techniques de microélectronique, adapté à la fabrication du capteur précité et caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

10 - dépôt sur la surface des faces respectivement avant et arrière d'un substrat en forme de lame, d'une part, d'un masque avant en couche(s) mince(s) comportant un fenêtre avant dont la forme correspond à la forme du filament à fabriquer et comporte une portion centrale
15 prolongée par des portions d'extrémité, et d'autre part, d'un masque arrière en couche(s) mince(s) comportant une fenêtre arrière située en regard de la portion centrale de la fenêtre à l'exclusion desdites extrémités, mais plus grande que cette portion centrale,

20 - creusement d'une tranchée dans le substrat par attaque de la face avant de celui-ci à travers le masque avant,

- dépôt au fond de cette tranchée d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) destinée(s) à constituer le
25 filament et dont l'une au moins est en matériau électriquement conducteur, et

- élimination du substrat sur toute son épaisseur par attaque à travers le masque arrière.

Selon des dispositions préférées :

30 - avant attaque du substrat pour son élimination sur toute son épaisseur à travers le masque arrière, on procède au dépôt d'une couche de protection sur la face avant et dans la tranchée et, après cette attaque du substrat, à l'élimination de cette couche de protection,

35 - la couche de protection de la face avant est une résine polymère,

- le masque avant comporte une couche intermédiaire recouverte d'une couche de résine, le dépôt de la (ou des) couche(s) mince(s) du filament étant obtenu, après élimination de la couche de résine, par dépôt d'une ou
5 plusieurs couche(s) minces(s) dans la tranchée et autour de celle-ci puis élimination de la (ou des) couche(s) minces(s) déposée(s) en dehors de la tranchée par attaque de la couche intermédiaire.

Les principaux avantages qui découlent de
10 l'invention sont, par rapport à tous les éléments détecteurs cités précédemment, une consommation électrique très faible, et un temps de réponse également très faible.

De réalisation automatisable et collective, le capteur peut être fabriqué d'une façon reproductible et en
15 grande quantité à coût faible.

Sa résistance, ajustable en fonction de sa forme géométrique, permet une température de fonctionnement plus basse que les capteurs traditionnels à filament, ce qui entraîne une bonne résolution de la mesure, et un
20 vieillissement moins rapide. Par suite de sa réalisation originale et grâce à la masse très faible qui en résulte, il est peu sensible aux chocs.

Du fait de son inertie thermique très faible, il peut permettre également d'effectuer des mesures à des
25 températures différentes et à des intervalles de temps très courts.

L'invention porte également sur l'application d'un tel capteur, principalement à la détection de gaz oxydable, tel que le méthane, ou CO, mais encore à la
30 chromatographie gazeuse (détection de gaz ionisables) ou à la mesure de débits gazeux par calorimétrie.

Des objets, caractéristiques de l'invention ressortent de la description des dessins sur lesquels :

- la figure 1 est une vue en perspective d'un
35 capteur selon l'invention,

- la figure 2 est une vue partielle en coupe

longitudinale d'un autre capteur dans le sens de l'épaisseur,

- la figure 3 est une variante de la figure 1,
et

5 - les figures 4 à 9 sont des vues en coupe du capteur de la figure 1 à divers stades de sa fabrication à partir d'un substrat selon le procédé de l'invention.

Le capteur C de la figure 1 comporte une lame isolante de support 1, en verre ou en un autre matériau isolant (voire semi-conducteur), traversée par un évidement 2. En variante cette lame de support peut être en un matériau, isolant ou non, recouvert d'une couche isolante.

En travers de l'évidement est disposé un filament 3 formé d'une couche mince en un matériau électriquement conducteur et dont la surface extérieure ou peau constitue une zone d'interface avec le milieu environnant.

Ce filament 3 comporte une portion centrale 3A et des extrémités 4 électriquement conductrices, par lesquelles cette portion centrale 3A est reliée à la lame de support. Ces extrémités se terminent par des plots conducteurs 5 auxquels peuvent être connectés, par exemple par soudure, des fils électriques 6 reliant le capteur au reste du circuit électrique le comportant.

25 Ce filament 3 a de préférence une conformation sinueuse parallèlement à la lame de support, ici en créneau ce qui, pour une section donnée, et un écartement donné entre les plots 5, lui confère une surface extérieure accrue et évite les risques de rupture par dilatation.

30 D'autres conformations géométriques sont bien sûr possibles. Il est à préciser à ce propos que le filament en couche mince peut être non plus globalement rectiligne mais coudé parallèlement à la lame de support. Par ailleurs, le filament peut avoir la forme d'une fine lame parallèle à la lame de support, de dimensions bien sûr inférieures à
35 celles de l'évidement.

La couche mince 3 peut être constituée par toute substance donnant lieu aux phénomènes physico-chimiques sur lesquels sont fondées les mesures; ainsi cette couche mince est ici réalisée en un matériau choisi
5 comme ayant des propriétés électriques qui sont modifiées par l'environnement à caractériser.

Il peut en particulier s'agir pour la mesure de gaz oxydable d'un matériau catalytique : platine, nickel, osmium, or, irridium, combinaisons métalliques, oxydables
10 métalliques, semi-conducteurs, sulfures ...

Ce matériau peut être également choisi en fonction de ses propriétés absorbantes ou adsorbantes dès lors qu'il en résulte une modification de ses caractéristi-
ques électriques.

La figure 2 (où les éléments similaires à ceux de la figure 1 ont les mêmes signes de référence affectés de l'indice "prime") représente un autre capteur C' dont le filament 3' est constitué, non plus d'une seule couche mince, mais d'un empilement de couches minces en matériau
15 conducteur, isolant ou catalyseur. La succession de ces couches est telle que :

- chaque couche en matériau catalyseur est située au-dessus ou en-dessous de l'empilement,
- chaque couche électriquement conductrice est
25 reliée électriquement aux plots 5, et
- une couche isolante est prévue entre ces couches en matériau conducteur ou catalyseur.

Plus précisément, cette figure 2 représente trois couches successives 7, 8 et 9 respectivement en
30 matériau conducteur, isolant et catalyseur. En variante non représentée l'empilement des couches est de type 9-8-7-8-9.

La figure 3 (où les éléments similaires à ceux de la figure 1 ont les mêmes signes de référence affectés de l'indice "seconde") représente une autre variante C" de
35 la figure 1 dans laquelle des portions d'extrémité additionnelles 10 sont disposées transversalement à la

portion centrale du filament 3". Ces portions additionnelles se terminent par des plots 10A. Ils peuvent, dans le cas d'un filament en une couche comme dans la figure 1, servir à des mesures électriques intermédiaires ou
5 permettre des montages différents rendant possible de réduire le nombre de capteurs différents à fabriquer et stocker pour un nombre donné d'applications. Dans le cas d'un filament multicouche comme dans la figure 2, ces
10 portions 10 peuvent constituer des liaisons électriques à la couche de catalyseur par ailleurs isolée par rapport à la couche conductrice.

On appréciera que dans chacun des exemples précités, l'ensemble du filament est entièrement situé dans l'encombrement (l'épaisseur) du substrat.

15 Les figures 4 à 9 représentent, dans un plan de coupe repéré A-A sur la figure 1, diverses étapes du procédé de fabrication du capteur 1, dans l'exemple considéré d'un substrat en verre :

20 Une première phase consiste à préparer le substrat 1 par :

- nettoyage du substrat 1 à l'acide nitrique ou sulfochromique par exemple puis rinçage à l'eau désionisée,
- séchage hors poussière.

25 En une deuxième phase, on prépare des masques sur chacune des faces avant 1A et arrière 1B du substrat, avec les étapes suivantes (voir la figure 4) :

- une couche mince de chrome 11 de 1000 à 2000 Å est déposée sur la face arrière; sur
30 l'autre face (face avant), une couche de chrome 12 de quelques Å à 1000 Å puis une couche d'or 13 de 1000 Å environ sont déposées. Les étapes peuvent être différées l'une par rapport à l'autre mais sont de préférence simultanées.
- une couche de résine photosensible 14, 15 est
35 déposée sur chaque face du substrat,

- 5 - on positionne des masques d'insolation 14A et 15A en vis-à-vis de part et d'autre du substrat et des couches précitées, on procède à l'insolation des couches 14 et 15 au travers des masques 14A et 15A, et on développe les zones ainsi insolées : on obtient ainsi des masques de résine 16 et 17. Les deux dernières étapes sont tout à fait classiques en soi.
- 10 - on grave les couches métalliques au travers des masques 16 et 17,
- . gravure de la couche de chrome 11 sur la face arrière,
 - . gravure de la couche d'or 13 sur la face avant,
 - 15 . gravure de la couche de chrome 12 en face avant.
- nouveau rinçage à l'eau désionisée; on obtient ainsi la structure de la figure 5.

20 On appréciera que le masque arrière ainsi obtenu (couches 11 et 14) comporte une fenêtre 16A située en regard de la portion centrale (entre les extrémités 4 et 5 de la figure 1) de la fenêtre 17A du masque avant (couches 12, 13 et 15) à l'exclusion desdites extrémités, mais cette fenêtre 16A est plus grande (ici plus large de 25 chaque côté) que cette portion centrale.

Dans une troisième phase, on procède au creusement de tranchées 18 et 19 par attaque chimique du verre avec de l'acide fluorhydrique à travers les masques constitués des couches superposées de chrome 12, d'or 13 et 30 de résine 15, gravées sur la face avant 1A de la lame 1. Cette attaque chimique est isotrope (dans le sens de l'épaisseur et latéralement); il en résulte une surgravure dégageant les couches 12 et 13 au-dessus des bords inclinés 20 de la tranchée formant ainsi un surplomb 21. Alors qu'il 35 est d'usage dans les procédés de gravure de ce type d'en modifier les conditions pour éviter la surgravure, ici on

recherche et utilise précisément cette surgravure. En effet, le surplomb 21 qui en résulte permet une meilleure élimination des couches 12 et 13 en fin de fabrication.

Les masques de résine 14 et 15 sont éliminés par exemple dans l'acétone puis dans l'acide nitrique. On effectue ensuite un rinçage à l'eau désionisée et un séchage hors poussière : on obtient la structure de la figure 6.

Dans une quatrième étape, on élabore le filament 3 au fond de la tranchée 18 par dépôt d'une fine couche de chrome 23 (100 Å environ) sur la face avant 1A du substrat y compris au fond de la tranchée 18 puis, par dépôt sur toute cette couche mince 23 d'une couche de platine 24 (voir figure 7). On obtient ainsi dans la tranchée des couches minces 23A et 24A dissociées des portions 23B et 24B d'or et de platine déposées sur le reste de la face avant. L'épaisseur globale des couches 23 et 24 doit donc être inférieure (au moins légèrement) à la profondeur de la tranchée 18. Dans le cas du capteur C' de la figure 2, la condition équivalente consiste à dire que l'épaisseur globale des couches déposées est inférieure à la profondeur de la tranchée. Il est essentiel que les couches dans la tranchée 18 ne viennent pas au contact des surplombs 21.

On procède ensuite à l'élimination des portions latérales 24A et 23A des couches de platine et de chrome en excès par attaque chimique de la couche d'or 13 (immersion du substrat pendant au moins 3 heures dans un réactif de gravure de l'or ce qui élimine mécaniquement la couche superflue de platine, et décollement des dernières traces de platine en excès dans un bac à ultra-sons). Cette opération est grandement facilitée par le surplomb 21 obtenu par surgravure.

Après rinçage à l'eau désionisée et séchage, une nouvelle couche 25 en résine photosensible de 3µm environ est déposée sur la face arrière puis est soumise à

une insolation à travers le même masque qu'à la figure 4 : après développement, on obtient un masque arrière en coïncidence avec le masque en chrome 11 resté sur cette face; en pratique, on procède ensuite au recuit du masque à 5 140°C (pendant 30 mn).

Dans une dernière phase, on creuse le substrat sur toute son épaisseur par attaque au travers du masque arrière selon les étapes suivantes :

- dépôt d'une couche de protection 26 sur la 10 face avant 1A revêtue de la couche de chrome 12. Cette couche de protection remplit la cuvette 18 en y adhérant recouvre le filament au fond de cette dernière. Cette couche de protection peut être constituée de tout matériau résistant à l'acide fluorhydrique et pouvant facilement 15 être mis en solution à l'aide d'un solvant du commerce. On utilise de manière préférentielle une résine polymère du type APIEZON-W de ZIVY,

- attaque chimique sous ultra-sons du verre 1 portant le filament à travers le masque 25 déposé sur la 20 face arrière 1B et constitué de la couche de chrome 11 et de la couche de résine photosensible 25 gravées.

Après élimination du verre et de la couche de protection 26 à l'aide d'un solvant du commerce approprié; par exemple du perchloréthylène, le filament 3 reste d'une 25 manière inattendue "autoporté" dans la lame de verre (voir figure 9). Cette dernière est dégagée d'une part de toute présence de résine ou de polymère à l'aide d'un réactif chimique adapté (acide nitrique fumant en général) et, d'autre part, des couches de chrome 11 et 12 subsistant sur 30 chaque face de la lame de verre à l'aide du réactif de gravure chimique du chrome.

L'inclinaison des flancs de l'évidement 2 de la figure 9 provient du caractère isotrope de l'attaque fluorhydrique. Dans le cas d'un substrat et d'un acide 35 d'attaque conduisant à une attaque anisotrope, on obtiendrait des flancs verticaux comme cela est représenté

aux figures 7 et 8.

A titre d'exemple les réactifs de gravure chimique utilisés sont :

- 5 . chrome : 1) Cr-ETCH de SOPRELEC (EVRY)
2) 50g/l de $KMnO_4$ + 50g/l de KOH +
eau désionisée (11),
- . or : 25g/l de I_2 = 60g/l de KI + 1 litre
d'eau désionisée,
- 10 . verre : HF dilué de 40% à 20% (suivant la
vitesse de gravure désirée).

Des exemples d'épaisseurs pour des lames de verre de 150 μm d'épaisseur sont :

- . chrome N° 11 : 500 Å à 1000 Å
- . chrome N°^S 12 et 23 : 50 Å à 500 Å
- 15 . or N° 13 : 1500 Å à 2500 Å
- . platine : 0,5 μm à 9 μm
- . apiézon W : minimum 100 μm
- . résine photosensible 1350-H de SHIPPLEY :
1 à 3 μm
- 20 . longueur de l'évidement : 2 mm.

L'intérêt des couches de chrome réside d'une part, dans l'amélioration du dépôt d'or qui ne pourrait pas se faire directement sur le verre, d'autre part, dans la bonne tenue du masque constitué pas les couches de résine photosensible et les couches de chrome lors des attaques fluorhydriques du verre.

Une variante du procédé consiste à réaliser selon les figures 5bis et 6bis une opération d'épaississement de la couche d'or. Cette variante permet ainsi de déposer une épaisseur de platine plus importante.

Les deuxième et troisième phases du procédé sont modifiées ainsi :

A l'issue des gravures métalliques au travers des masques 16 et 17 on procède à :

- 35 - un décapage des couches de résines 14 et 15 à l'acétone et à l'acide nitrique

- puis à un nouveau rinçage à l'eau désionisée.

On appréciera que le masque arrière ainsi obtenu (couche 11) comporte une fenêtre 16A située en regard de la portion centrale (entre les extrémités 4 de la figure 1) de la fenêtre 17A du masque avant (couches 12, 13) à l'exclusion desdites extrémités, mais cette fenêtre 16A est plus grande (ici plus large de chaque côté) que cette portion centrale.

On procède ensuite à une opération d'épaississement de la couche d'or 13 (figure 5bis) par dépôt électrolytique d'or (couche 13bis) suivie d'un rinçage à l'eau désionisée.

L'épaisseur d'or électrolytique est déterminée par la profondeur des tranchées que l'on va graver dans l'étape suivante soit environ $1\mu\text{m}$ pour une profondeur de tranchée de 10 à 15 μm . On dépose sur la face arrière une couche uniforme de résine photosensible de protection 11bis.

Dans la troisième phase, on procède au creusement de la tranchée 18 par attaque chimique du verre avec de l'acide fluorhydrique à travers le masque constitué des couches superposées de chrome 12, d'or 13 et 13bis, gravées sur la face avant 1A de la lame 1. Cette attaque chimique est isotrope (dans le sens de l'épaisseur et latéralement); il en résulte une surgravure dégageant les couches 12, 13 et 13bis au-dessus des bords inclinés de la tranchée formant ainsi un surplomb 21. Alors qu'il est d'usage dans les procédés de gravure de ce type d'en modifier les conditions pour éviter la surgravure, ici on recherche et utilise précisément cette surgravure. En effet, le surplomb 21 qui en résulte permet une meilleure élimination des couches 12 et 13 en fin de fabrication.

Le masque de résine 11bis est éliminé par exemple dans l'acétone puis dans l'acide nitrique. On effectue ensuite un rinçage à l'eau désionisée et un séchage hors poussière : on obtient la structure de la

figure 6.

Les phases ultérieures du procédé restent identiques.

En dehors du verre, il est possible d'utiliser
5 d'autres substrats : le silicium, l'alumine, la silice et en particulier le quartz qui offre une bonne tenue à la température et une résistance sélective aux attaques chimiques.

De même, il est également possible d'employer
10 des substrats métallisés double face, par exemple or sur chrome, ceci permettant de supprimer les étapes initiales de dépôts métalliques.

Ainsi, des essais ont été réalisés sur du quartz d'épaisseur comprise entre 125 μm et 175 μm ,
15 métallisé double face or sur chrome en utilisant les mêmes réactifs de gravure chimique.

Un tel capteur se prête à diverses applications.

Ainsi tout d'abord il peut servir à la
20 détection de gaz oxydable par intégration d'un circuit connu décrit.

Il peut aussi servir à des mesures par chromatographie : le filament 3 sert à échauffer et ioniser localement le milieu gazeux et une ou plusieurs électrodes
25 de réception d'ions (zone d'interface) sont constituées par une ou plusieurs couches minces conductrices déposées sur le substrat auprès de l'évidement 2 : il peut s'agir des couches de chrome 11 et 12 que l'on laisse subsister à cet effet.

Il va de soi que la présente invention n'a été
30 proposée qu'à titre d'exemple non limitatif et que de nombreuses variantes peuvent être proposées par l'homme de l'art sans sortir du cadre de l'invention. Ainsi plusieurs filaments peuvent être formés dans un même évidement et
35 plusieurs évidements peuvent être formés à la fois dans un même substrat (fabrication collective).

REVENDICATIONS

1. capteur du type à filament pour la détermination d'une caractéristique statique ou dynamique d'un milieu environnant, comportant un élément résistif destiné à être chauffé par effet JOULE dans ce milieu, et une zone d'interface adaptée à réagir avec ce milieu selon un processus physico-chimique influant, en fonction de la caractéristique à déterminer, sur une caractéristique électrique de cette zone d'interface, caractérisé en ce qu'il comporte une lame de support (1, 1', 1'') traversée par au moins un évidement (2, 2', 2'') et au moins un filament (3, 3', 3'') incluant cet élément résistif, constitué d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) (3, 7, 8, 9, 24A) et comportant une portion centrale située dans l'évidement et au moins deux portions d'extrémité (4, 4', 4'', 10) par lesquelles cette portion centrale est reliée à la lame de support.

2. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le filament (3, 3'') est formé d'une couche en matériau métallique catalytique dont la surface extérieure constitue ladite zone d'interface.

3. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le filament, au moins dans sa portion centrale, est formé d'un empilement d'au moins trois couches minces (7, 8, 9) dont une couche (7) en matériau conducteur, se prolongeant jusqu'aux extrémités du filament, une couche (9) en matériau catalyseur formant la zone d'interface et une couche intermédiaire (8) en matériau électriquement isolant.

4. Capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'élément résistif est une couche d'un métal noble, notamment platine, or, palladium ou en une combinaison de métaux nobles.

5. Capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le filament a une

conformation sinueuse.

6. Capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la portion centrale du filament est reliée au substrat par un nombre de
5 portions d'extrémités (4", 10) supérieur à deux.

7. Capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le substrat est choisi dans le groupe de matériaux constitué par le verre, le silicium, l'alumine, la silice, le quartz et les
10 polymères.

8. Application du capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 à la détection de gaz oxydable.

9. Application du capteur selon la revendication 8, caractérisée en ce que le gaz oxydable est du méthane ou du monoxyde de carbone.
15

10. Application du capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 à la mesure de débits de fluides.

20 11. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la zone d'interface est une couche mince déposée au moins sur l'une des faces du substrat à proximité de l'évidement.

25 12. Application du capteur selon la revendication 11, à la détection et à la mesure de gaz ionisable par chromatographie par ionisation.

13. Procédé de fabrication d'un capteur du type à filament, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

30 - Dépôt sur la surface des faces respectivement avant (1A) et arrière (1B) d'un substrat en forme de lame (1), d'une part, d'un masque avant en couche(s) mince(s) (12, 13, 15) comportant une fenêtre avant (17A) dont la forme correspond à la forme du filament (3) à fabriquer et
35 comporte une portion centrale prolongée par des portions d'extrémité, et d'autre part, d'un masque arrière en

couche(s) mince(s) (11, 14) comportant une fenêtre arrière (16A) située en regard de la portion centrale de la fenêtre à l'exclusion desdites extrémités, mais plus grande que cette portion centrale,

5 - creusement d'une tranchée (18) dans le substrat pas attaque de la face avant de celui-ci à travers le masque avant,

- dépôt au fond de cette tranchée d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) (24A) destinée(s) à constituer
10 le filament et dont l'une au moins est en matériau électriquement conducteur, et

- élimination du substrat sur toute son épaisseur par attaque à travers un masque (11, 25) de même forme que le masque arrière.

15 14. Procédé de fabrication d'un capteur du type à filament, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- Dépôt sur la surface des faces respectivement avant (1A) et arrière (1B) d'un substrat en forme de lame
20 (1), d'une part, d'un masque avant en couche(s) mince(s) (12, 13) et d'un dépôt électrolytique (13bis) comportant une fenêtre avant (17A) dont la forme correspond à la forme du filament (3) à fabriquer et comporte une portion centrale prolongée par des portions d'extrémité, et d'autre
25 par, d'un masque arrière en couche(s) mince(s) (11, 11bis) comportant une fenêtre arrière (16A) située en regard de la portion centrale de la fenêtre à l'exclusion desdites extrémités, mais plus grande que cette portion centrale,

- creusement d'une tranchée (18) dans le
30 substrat pas attaque de la face avant de celui-ci à travers le masque avant,

- dépôt au fond de cette tranchée d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) (24A) destinée(s) à constituer
le filament et dont l'une au moins est en matériau
35 électriquement conducteur, et

- élimination du substrat sur toute son

épaisseur par attaque à travers un masque (11, 25) de même forme que le masque arrière.

15 15. Procédé de fabrication d'un capteur du type à filament caractérisé en ce que l'on utilise un substrat métallisé comportant une fenêtre avant (17A) dont la forme correspond à celle du filament (3) à fabriquer et comporte une portion centrale prolongée par des portions d'extrémités et d'autre part, une fenêtre arrière (16A) située en regard de la portion centrale de la fenêtre à l'exclusion desdites extrémités mais plus grande que cette
10 portion centrale.

- on creuse une tranchée (18) dans le substrat par attaque de la face avant de celui-ci à travers le masque avant,

15 - on dépose au fond de cette tranchée une ou plusieurs couche(s) mince(s) (24A) destinée(s) à constituer le filament et dont l'une au moins est en matériau électriquement conducteur, et

- on élimine le substrat sur toute son épaisseur par attaque à travers un masque (11, 25) de même forme que le masque arrière.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendication 13 à 15 caractérisé en ce qu'il comporte, avant attaque du substrat pour son élimination sur toute son épaisseur à travers le masque arrière, le dépôt d'une
25 couche de protection (26) sur la face avant et dans la tranchée et, après cette attaque du substrat, élimination de cette couche de protection.

30 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la couche de protection de la face avant est une résine polymère.

35 18. Procédé selon l'une quelconque des revendication 13 à 17, caractérisé en ce que le masque avant comporte une couche intermédiaire (13) recouverte d'une couche de résine (15), le dépôt de la (ou des) couche(s) mince(s) du filament étant obtenu, après

élimination de la couche de résine (15), par dépôt d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) (24) dans la tranchée (24A) et autour de celle-ci (24B) puis élimination de la ou (ou des) couche(s) mince(s) (24B) déposée(s) en dehors de la
5 tranchée par attaque de la couche intermédiaire.

19. Procédé selon la revendications 18, caractérisé en ce que, le substrat étant en verre, le masque avant comporte une couche d'or (13) recouvrant une couche de chrome (12) déposée sur la face avant (1A), et on
10 dépose au moins une couche de platine au fond de la tranchée avant (18).

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé en ce qu'on dépose dans la tranchée avant au moins une couche en matériau
15 métallique catalytique.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce qu'on dépose au moins trois couches minces (7, 8, 9) au fond de la tranchée, dont une couche en matériau conducteur, une
20 couche en matériau isolant et une couche en matériau catalyseur.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 21, caractérisé en ce que le substrat est choisi dans le groupe de matériaux constitué par le
25 verre, le silicium, l'alumine, la silice, le quartz et les polymères.

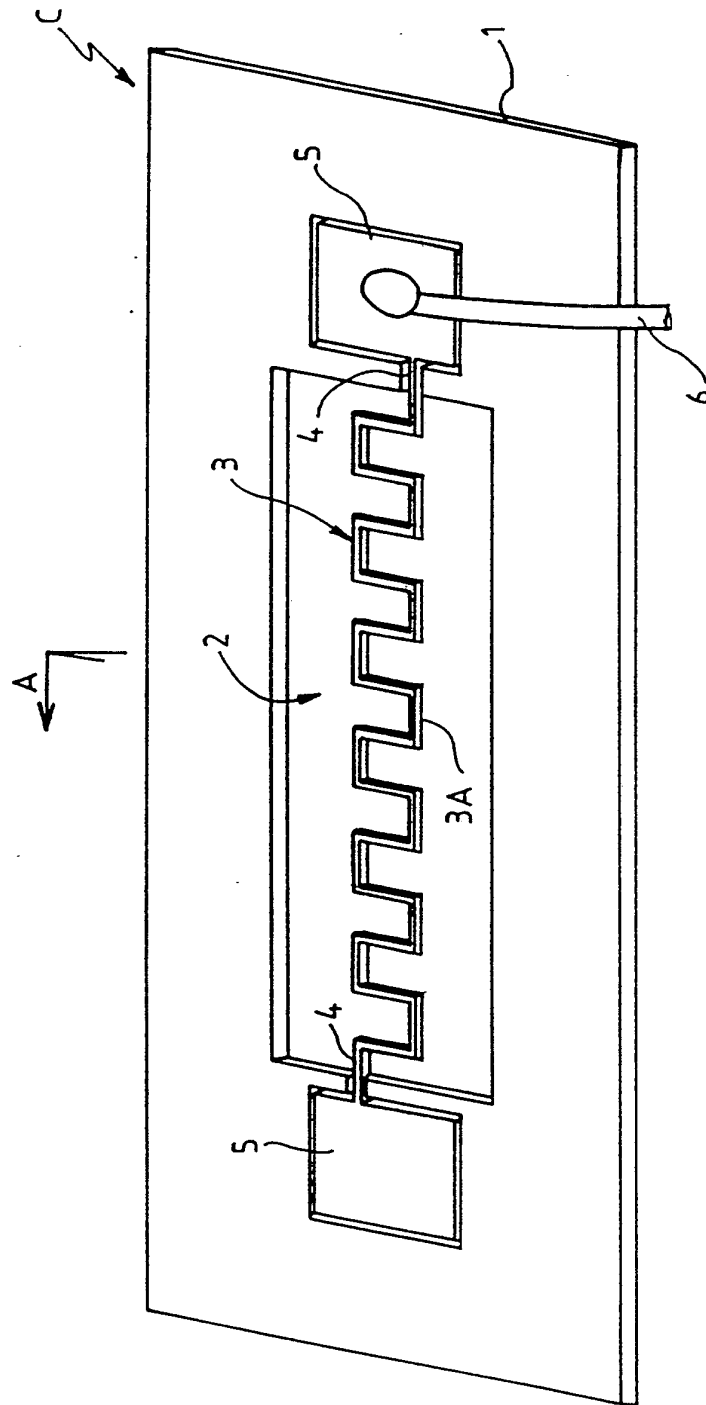


Fig. 1

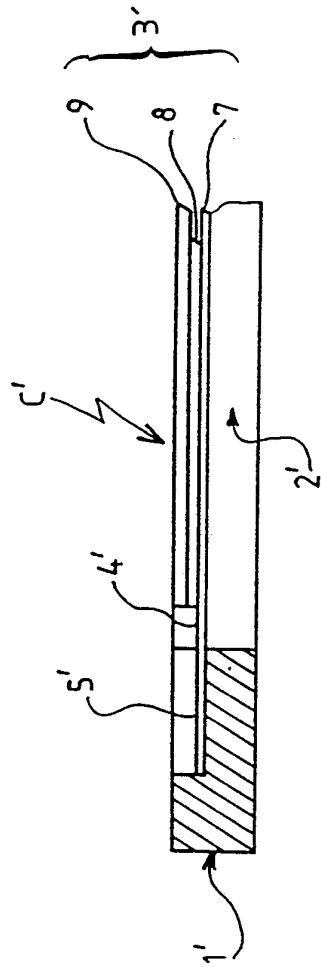


Fig. 2

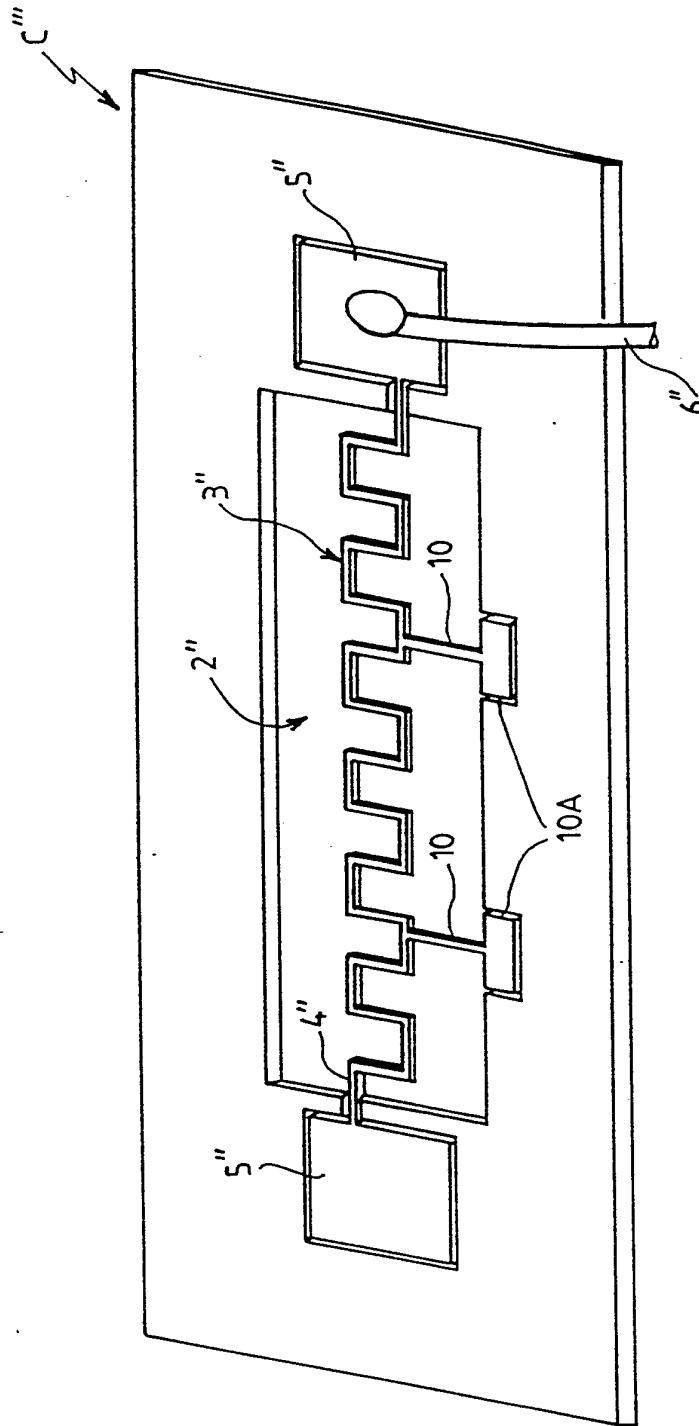


Fig. 3

4/7

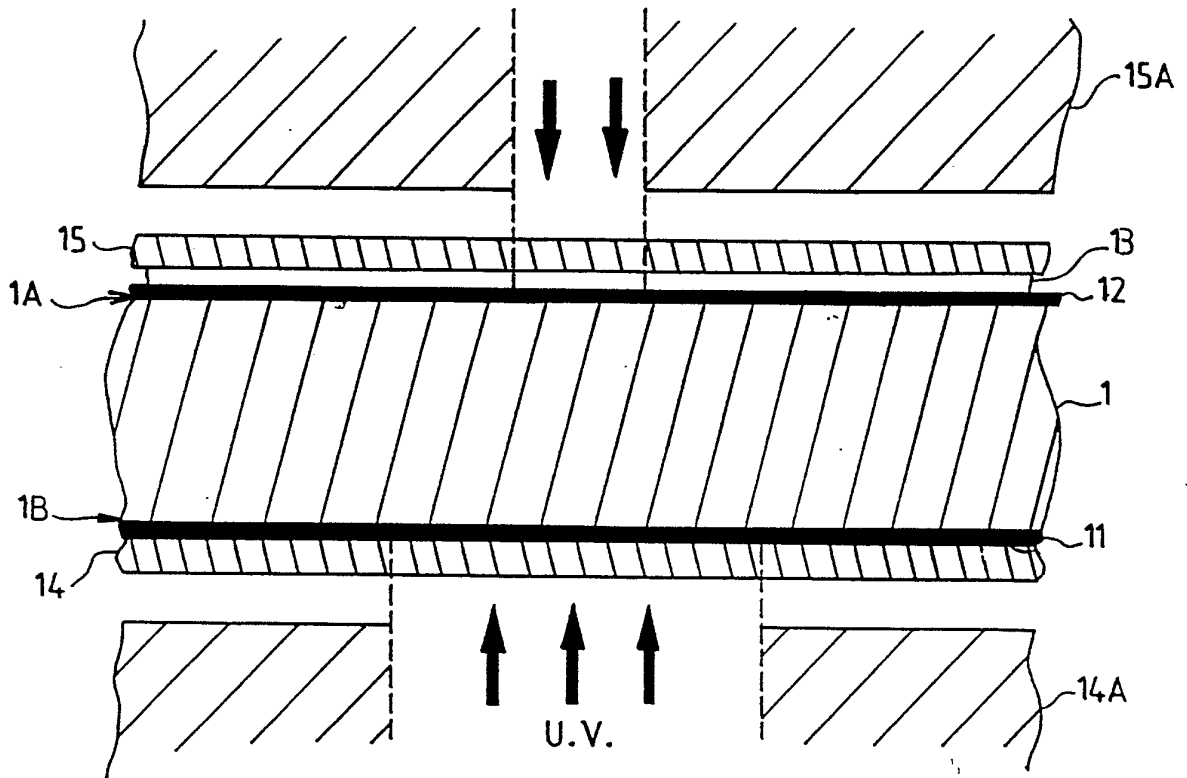


Fig. 4

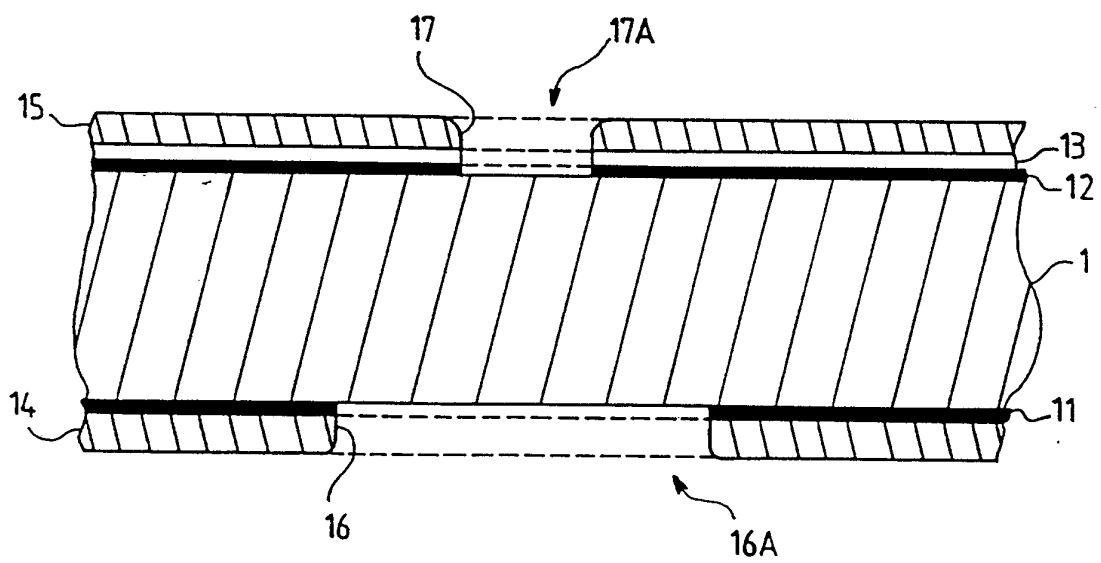


Fig. 5

5/7

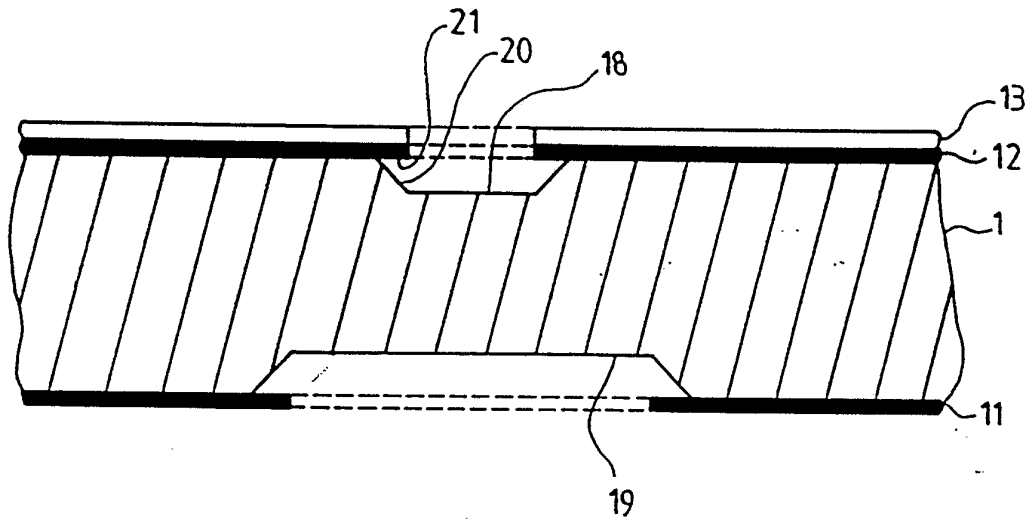


Fig.6

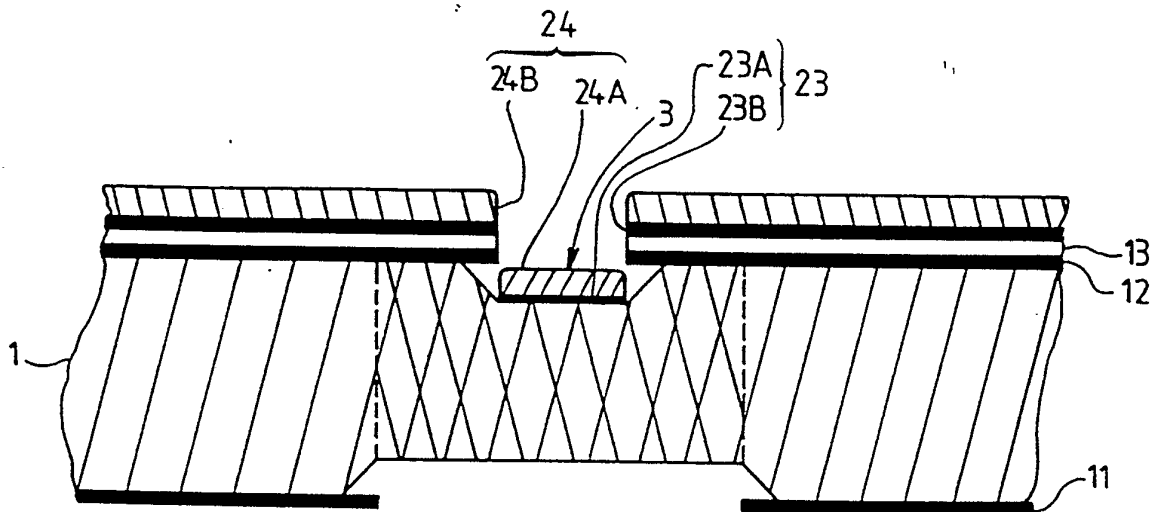


Fig.7

Fig. 8

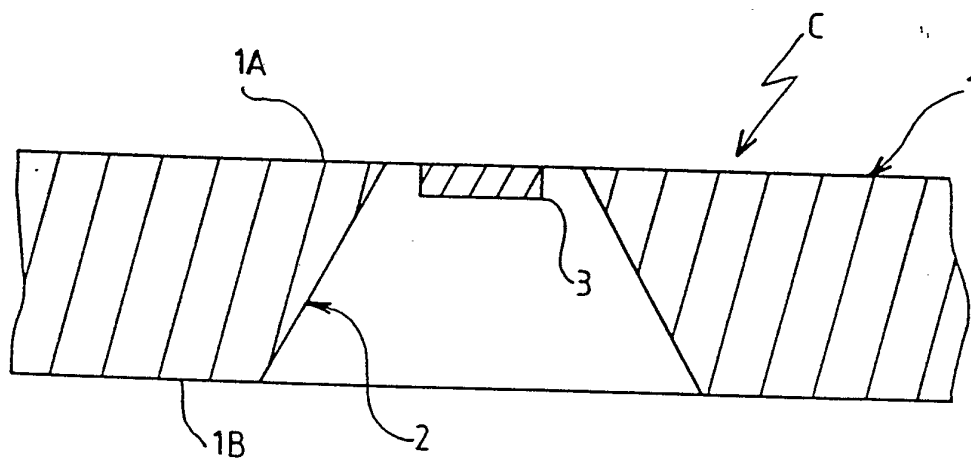
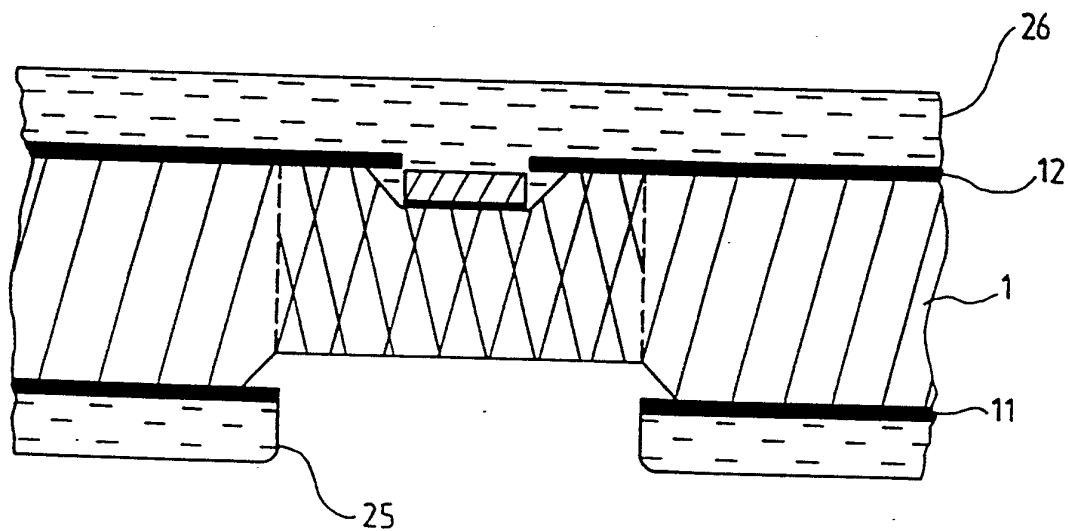


Fig. 9

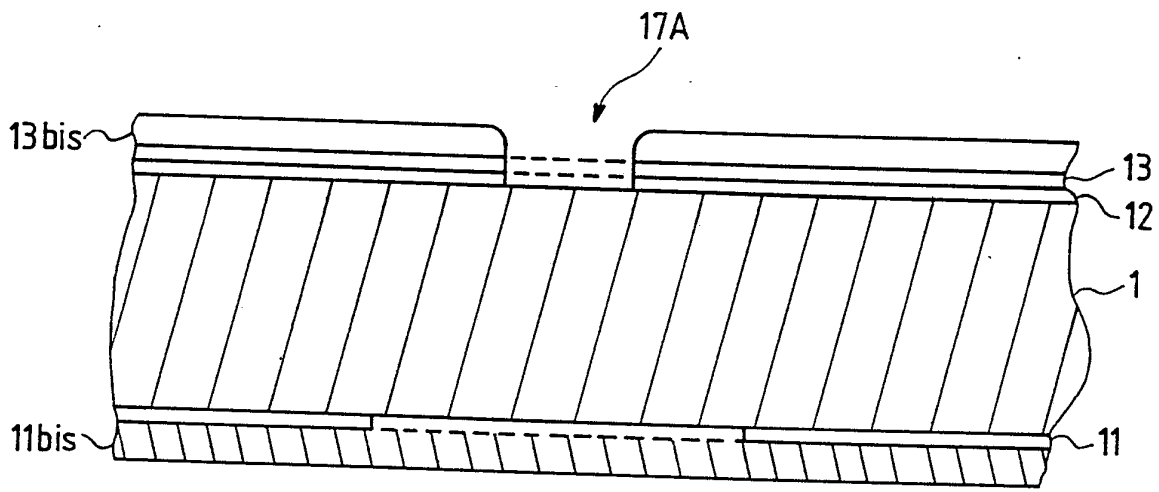


Fig. 5 bis

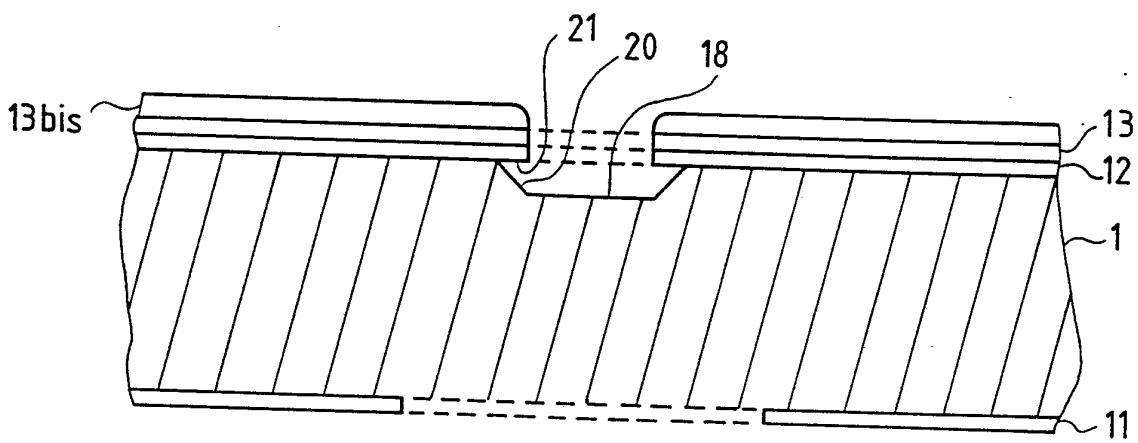


Fig. 6 bis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/FR 90/00608**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁴		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵	G 01 N 27/16	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System ¹	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	G 01 N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	DE, A, 3743398 (SIEMENS) 6 July 1989, see abstract; column 1, lines 59-68; column 2, lines 55-60; column 3, lines 8-12; claims 1,3-7; figure 1	1-9,11,13, 21
A	--	16,18,20
Y	GB, A, 2158586 (GESELLSCHAFT FUR GERÄTEBAU) 13 November 1985, see abstract; page 2, lines 67-74; page 3, lines 16-19; claims 1-3,9,10; figure 2	1-9,11,13, 21
A	DE, A, 3028249 (RICOH) 5 February 1981, see claim 1; page 6, paragraph 1; figures 1,2	1,3,8,9
A	EP, A, 0313390 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 26 April 1989, see column 3, lines 23-62; column 6, lines 16-21; claims 1,3; figures 1-8	1-5,7,9
P,X	EP, A, 0377792 (HARTMANN UND BRAUN) 18 July 1990, see abstract; column 2, lines 32-44; column 3, lines 2-50; figures 1-3	1-5,7,8

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
22 October 1990 (22.10.90)	10 December 1990 (10.12.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9000608
SA 39817

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 05/12/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.


Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3743398	06-07-89	JP-A- 1203957	16-08-89
GB-A- 2158586	13-11-85	CA-A- 1239807 DE-A, C 3513033 JP-A- 60243549 US-A- 4703555	02-08-88 21-11-85 03-12-85 03-11-87
DE-A- 3028249	05-02-81	JP-A, B, C 56018750 CA-A- 1164943 US-A- 4343768	21-02-81 03-04-84 10-08-82

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 90/00608

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁵ : G 01 N 27/16		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁴		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁵	G 01 N	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie *	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
Y	DE, A, 3743398 (SIEMENS) 6 juillet 1989 voir abrégé; colonne 1, lignes 59-68; colonne 2, lignes 55-60; colonne 3, lignes 8-12; revendications 1,3-7; figure 1	1-9,11,13, 21
A	--	16,18,20
Y	GB, A, 2158586 (GESELLSCHAFT FÜR GERÄTEBAU) 13 novembre 1985 voir abrégé; page 2, lignes 67-74; page 3, lignes 16-19; revendications 1-3,9,10; figure 2	1-9,11,13, 21
A	DE, A, 3028249 (RICOH) 5 février 1981 voir revendication 1; page 6, alinéa 1; figures 1,2	1,3,8,9
<p>* Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
22 octobre 1990	10 DEC 1990	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé  MISS T. TAZELAAR	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
A	EP, A, 0313390 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 26 avril 1989 voir colonne 3, lignes 23-62; colonne 6, lignes 16-21; revendications 1,3; figures 1-8	1-5,7,9
	--	
P,X	EP, A, 0377792 (HARTMANN UND BRAUN) 18 juillet 1990 voir abrégé; colonne 2, lignes 32-44; colonne 3, lignes 2-50; figures 1-3	1-5,7,8

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9000608
SA 39817

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05/12/90
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A- 3743398	06-07-89	JP-A- 1203957	16-08-89
GB-A- 2158586	13-11-85	CA-A- 1239807	02-08-88
		DE-A, C 3513033	21-11-85
		JP-A- 60243549	03-12-85
		US-A- 4703555	03-11-87
DE-A- 3028249	05-02-81	JP-A, B, C 56018750	21-02-81
		CA-A- 1164943	03-04-84
		US-A- 4343768	10-08-82

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82