

Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETs pour l'analyse de l'eau

Iryna Humenyuk

▶ **To cite this version:**

Iryna Humenyuk. Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETs pour l'analyse de l'eau. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2005. Français. NNT : . tel-00010002

HAL Id: tel-00010002

https://theses.hal.science/tel-00010002

Submitted on 30 Aug 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2005

THÈSE

Préparée au
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS

En vue de l'obtention du
Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Spécialité:
Conception des Circuits Microélectroniques et Microsystèmes

par

IRYNA HUMENYUK

DEVELOPPEMENT DES MICROCAPTEURS CHIMIQUES CHEMFETs POUR L'ANALYSE DE L'EAU

Soutenue le 7 juillet 2005 devant le jury:

Président	**B. Lepley**
Directeur de thèse	**P. Temple-Boyer**
Co-directeur	**A. Martinez**
Rapporteurs	**D. Rebière** **A. Napieralski**
Examinateur	**J. Cabestany**

Rapport LAAS N°

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du groupe Technologie des Micro et Nanostructures (TMN) du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Toulouse.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Jean-Claude LAPRIE et Malik GHALLAB, Directeurs successifs du LAAS, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire. Je remercie également Messieurs Gabriel BLASQUEZ, Gérard. SARRABAYROUSE, Pierre TEMPLE-BOYER responsables successifs du groupe Technologie des Micro et Nanostructures.

Je remercie vivement Monsieur Dominique REBIERE, Professeur à l'Université de Bordeaux, et Monsieur Andrzej NAPIERALSKI, Professeur à L'Université de Lodz, Pologne, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce mémoire en acceptant d'être les rapporteurs de mes travaux.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur Joan CABESTANY, Professeur à L'Université Polytechnique de Catalunya, Espagne, et à Monsieur Bernard Lepley, Professeur à L'Université Paul Verlaine de Metz, d'avoir accepté d'examiner ces travaux et de participer à ce jury de thèse.

Je tiens maintenant à remercier vivement Monsieur Augustin MARTINEZ, Professeur à l'INSA de Toulouse pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction de mes travaux ainsi que pour son soutien et ses conseils.

En même temps, je remercie chaleureusement Monsieur Pierre TEMPLE-BOYER, Chargé de Recherche et Responsable du groupe TMN, pour avoir encadré et guidé mes recherches ainsi que pour sa très grande disponibilité et ses conseils scientifiques.

Mes remerciement vont également aux membres des services TEAM et 2I et plus précisément: Sandrine ASSIE, David COLIN, Thierry DO CONTO, Bernard FRANK Denis LAGRANGE, Daniel MARCOUL, Françoise ROSSEL et Bernard ROUSSET.

Je souhaite également remercier Madame Nicole HIGOUNET et Monsieur Christian BERTY pour leur sympathie et leur disponibilité.

Je souhaite ensuite remercier tous les membres de l'équipe «Capteurs chimiques» qui m'ont apporté beaucoup de soutien: William SANT, Benoît TORBIERO, Marie-Laure POURCIEL, Jérôme LAUNAY et Julie LE GAL.

Je n'oublie pas également mes amis et collègues du bureau qui m'ont aidé en créant une ambiance agréable et amicale tout au long de ces années de thèse: Mumu (devenu un véritable ami), Hakim BOURENNANE, Lionel et Florian, Valérie HERBAU, Svetlana et Igor, Jonasse (Younes), David PEYROU et bien sur Mohamed SAADAOUI (Lmochti).

Enfin je remercie très profondément mes parents et ma sœur Oliana pour leurs soutiens, leurs pensées et leurs encouragements… et un merci affectif à Sergiy Zaslavskiy (koha). Je pense aussi à remercier Youri Dombrovskiy et Roman Holyaka pour leur aide malgré la distance qui nous a séparée.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

Introduction Générale……...1

Chapitre I Etat de l'art……11

Introduction……..13

I Principe et théorie du pH-ChemFET……13

II Evolution des structures chimiques ChemFETs…….....21

II.1 Technologie……21

II.1.1 ChemFETs connectés face avant……22

II.1.2 ChemFETs connectés face arrière……...23

II.2 Encapsulation……...25

II.3 Intégration des matériaux de détection……28

II.3.1 détection pH……28

II.3.2 détection d'autres types d'ions……31

a) cations métalliques: (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, …)……..32

b) détection des ions dans le cadre de l'analyse de l'eau (NH_4^+, NO_3^-, Cl^-, PO_4^{3-})……34

III Avantage et inconvénients des ChemFETs……...36

Références bibliographiques……38

Chapitre II Présentation de la filière technologique des micro-capteurs chimiques ChemFETs……45

Introduction……..47

I Conception des micro-capteurs chimiques ChemFETs à canal préformé……48

I.1 Cahier des charges……...49

I.2 Adaptation des masques……...50

I.3 Etude des paramètres technologiques……..52

I.3.1 Choix du substrat……52

I.3.2 Stratégie de réalisation……53

I.3.3 Simulation technologique sous ATHENA……...55

I.3.4 Simulation électrique sous ATLAS……58

I.3.5 Etude au SIMS et analyse des résultats……59

II Fabrication des micro-capteurs chimiques à canal préformé……63

II.1 Description du procédé technologique……63
II.2 Résumé de la fabrication des micro-capteurs ChemFETs……...77
III Dépôt des couches ionosensibles……..79
III.1 Dépôt de poly chlorure de vinyle (PVC)……..……...79
III.2 Dépôt PolyHEMA/Siloprène……...81
III.3 Dépôt de polysoloxane (PSX)……...……...82
III.3.1 Dépôt à la microgoutte……..83
III.3.2 Fabrication collective……84
IV Encapsulation des micro-capteurs ChemFETs……..87
IV.1 Encapsulation silicone……88
IV.2 Encapsulation époxy……89
IV.2.1 Structure "bâtonnet"……...89
IV.2.2 Structure "carrée"……...89
V Conception de la chambre de mesure associée aux micro-capteurs ChemFETs……..93
V.1 Cahier des charges……...93
V.2 Réalisation de la chambre de caractérisation……...94
Conclusion……..…….96
Références bibliographiques……98

Chapitre III Développement des interfaces de mesure pour les micro-capteurs chimiques ChemFETs……101

Introduction……103
I Evaluation des ChemFETs –mètres……104
I.1 Conditions optimales de fonctionnement des micro-capteurs ChemFETs……104
I.2 Méthodes de mesure du potentiel électrochimique……109
I.3 Présentation des architectures différentielles pour les ChemFETs- mètres…...111
I.3.1 Circuit différentiel avec le système ChemFET/ReFET……112
I.3.2 Circuit différentiel avec le système ChemFET/ReMOS……..114
II Présentation du prototype de recherche ……117
II.1 Description du circuit……117
II.2 Calculs et simulation……..118

II.3 Réalisation ……121
II.4 Tests du montage……...122
III Présentation du prototype industriel……124
III.1 Cahier des charges ……124
III.2 Principe de mesure et architecture du circuit……126
III.3 Réalisation……128
III.4 Résultats expérimentaux……131
Conclusion et perspectives……133
Références bibliographiques……...135

Chapitre IV Caractérisations électriques et chimiques de différentes structures de microcapteurs FSC – ChemFETs……..137

Introduction……139
I Outils de mesure ……139
I.1 Bancs de mesure……139
I.2 Préparation des échantillons……..143
II Caractérisation des structures génériques pH-ChemFETs "bâtonnets" ……..145
II.1 ChemFETs à canal non préformé……..146
II.1.1 Caractéristique de fonctionnement……..146
II.1.2 Dérive temporelle……147
II.1.3 Etude de l'influence de la longueur de grille……...147
II.1.4 Influences thermiques et lumineuses……...153
II.2 ChemFETs à canal préformé……157
III Caractérisations électriques et chimiques des ChemFETs "carrés"……164
III.1 Détection du pH……164
III.2 Détection de l'activité des ions ammonium NH_4^+……166
III.2.1 pNH_4 - ChemFETs avec la membrane PSX déposée à la microgoutte……..167
III.2.2 pNH_4 - ChemFETs avec la membrane PSX fabriquée par photolithographie……...169
Conclusion……..175

Références biobibliographiques…….176

Conclusion Générale……177

Annexes:……**183**

II.1 Jeu de masques …….185

II.2 Programme de simulation sous ATHENA et ATLAS……..187

II.3 Dessin de la tête de mesure……...191

III.1 Modèle PSpice du pH-ISFET……...193

INTRODUCTION GENERALE

Les capteurs chimiques sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers de recherche scientifique (fondamentale et appliquée). Ils sont largement utilisés dans la biologie, biochimie, médecine, sécurité, agriculture et environnement.

Dans le cadre de la thèse, nos travaux de recherches sont consacrés au secteur de l'environnement et plus précisément à l'analyse des eaux (public, stations d'épuration, rejets industriels, nappes phréatiques…). L'eau est l'un des éléments les plus répandus sur la terre: 70% du globe est recouvert d'eau et elle est indispensable à toute vie. En même temps les eaux sont excessivement touchées par la pollution, qui peut entraîner un véritable danger pour l'écosystème [1]. On distingue plusieurs types de pollution des eaux (physique, chimique, organique et microbiologique) qui peuvent avoir des origines différentes. Donc, il est très important de contrôler la qualité des eaux. Nous nous intéresserons à la pollution chimique qui est due à des substances indésirables (nitrates, ammoniacs, phosphates…) ou dangereuses (métaux lourds et autres micropolluants), qui provoquent de profonds déséquilibres chimiques (acidité, salinité) ayant des effets biologiques. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels. Le contrôle de la pollution chimique consiste à détecter en temps réel la concentration ou la présence des espèces chimiques (des ions, des molécules, des bactéries…) dans des milieux aqueux pour prévenir et estimer le danger. Il existe une cinquantaine d'espèces chimiques à contrôler dans l'analyse détaillée des eaux [2, 3, 4]. Les ions les plus importants pour le contrôle et le suivi des eaux sont les suivants: hydrogène (H^+), ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), chlore (Cl^-), calcium (Ca^{2+}), fluorure (F^-), phosphate (PO_4^{3-}), ...

Plusieurs techniques d'analyse des milieux aqueux sont utilisées [5]. La plus simple et la moins précise est constituée par l'utilisation du "papier pH". Mais la plupart des méthodes classiques d'analyse des particules chimiques dans l'eau (spectrométrie, chromatographie, colorimétrie,…) sont coûteuses, volumineuses et souvent difficiles à mettre en œuvre. Aussi, le marché fait l'appel au développement d'analyseurs de l'eau portatifs à base de capteurs chimiques miniatures, performants et à faible coût. Ces capteurs doivent posséder une bonne sensibilité, une bonne sélectivité, une bonne stabilité

dans le temps et de plus ils doivent être facile à utiliser. Enfin, on s'oriente vers l'emploi de systèmes multicapteurs qui donnent rapidement une information fiable concernant le milieu analysé.

De nombreux dispositifs ont été développés pour répondre aux demandes citées ci-dessus. Tous les capteurs chimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique en signal détectable, un matériau de détection sensible à l'espèce chimique recherchée (ions, ...). Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont:

1. Famille des capteurs chimiques à base de fibres optiques.

Les années 70 ont été marquées par le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques. Grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles, ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques. Le capteur à fibre optique contient trois parties: émetteur (laser, LED..), optrode et détecteur (photodiode). L'optrode est la partie principale du capteur, elle sert d'indicateur de niveau de changement des propriétés optiques (absorption, fluorescence, intensité, réflexion, effet Raman…) en solution [6, 7, 8]. Une large gamme d'espèces chimiques peut être mesurée en utilisant ces capteurs à fibre optique (pH, pCO_2, pNH_4, glucose, sodium, cations des métaux…). Néanmoins, les capteurs à fibre optique restent toujours coûteux par rapport aux capteurs traditionnels. En outre, connectique associée est complexe, ils sont perturbés par la lumière naturelle ainsi que par les défauts dans les fibres (épissures, cisaillement) généralement difficilement détectables.

2. Famille des capteurs conductimétriques

Ces capteurs mesurent la conductance d'un électrolyte en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes. La conductivité est mesurée soit à l'aide d'un pont Wheatstone, soit en courant alternatif (de fréquence appropriée) afin

d'éviter la polarisation des électrodes [9, 10, 11]. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer. Ils sont efficacement utilisés dans les systèmes d'analyse dit "à seuil".

3. Famille des capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction…) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquées entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces electroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [12]. La performance des capteurs ampérométriques dépend des matériaux d'électrode de travail. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME) [13, 14]. La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène O_2 (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol. En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilité et rapidité. Par contre, pour les mettre en œuvre, il existe un protocole strict à suivre; souvent l'étude de voltamogrammes dI/dt et/ou dI/dV exige une électronique spécifique; les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle. L'ampérométrie est le mode le plus utilisé pour des biocapteurs enzymatiques [15]. De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode, la miniaturisation des capteurs (ultramicroélectrodes) et leurs intégration dans des systèmes fluidiques de type μTAS (micro Total Analysis System) ou Lab on Chip.

4. Famille des capteurs potentiométriques.

Les plus anciens et les plus populaires représentants de cette famille sont les électrodes ionosélectives (EIS). L'EIS mesure la différence des potentiels entre les deux

électrodes qui se développe à travers une membrane ionosensible (verre, matériaux non organiques, polymères…) [16, 17]. Ce potentiel est proportionnel à la concentration des ions. Les EISs ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO_3, pNH_4, pF, pPO_4, silice) dans de larges gammes de concentration. Néanmoins, elles sont fragiles, relativement chères (le prix d'une électrode ionosélective est autour de 170 euros sans compter l'interface de mesure), non intégrables d'un point de vue monolithique. Elles ont enfin besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée.

Dans les années 70 a commencé l'ère des capteurs chimiques ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor). L'idée d'utiliser le transistor MOS avec la grille métallique isolée comme un capteur chimique en milieu liquide a été proposée par un scientifique hollandais P.Bergveld [18]. Actuellement, de nombreux articles ont été consacrés au développement de différents types de ChemFETs: ISFET (ion selective field effect transistor), EnFET (Enzyme modified Field Effect Transistor), ImmunoFET, BioFET. Les capteurs ChemFETs remportent un grand succès pour le contrôle des eaux. Les principaux atouts de ces capteurs chimiques sont leur compatibilité avec les microtechnologies, donc, la production en masse à bas coût, leur simplicité d'utilisation, leurs faibles dimensions et leur caractère générique. Les principaux travaux actuels sur les ChemFETs portent sur deux points: l'optimisation du procédé de fabrication et la recherche de nouvelles couches sensibles. Le développement de ces capteurs ChemFETs à l'échelle industrielle nécessite une collaboration étroite entre les laboratoires de recherche et les sociétés d'instrumentation. Dans cette optique, le projet européen SEWING (Systeme for European Water Monitoring) a été élaboré pour créer un système fiable et flexible à bas coût pour l'analyse des eaux [19]. Ce projet SEWING a réuni des chimistes, des technologues, des électroniciens et des informaticiens. Neuf partenaires de sept pays différents (LAAS/CNRS – France; Politechnika Warszawska, Instytut Technologii Electronowej, Technical University of Lodz – Pologne; SYSTEA –Italie; MICROSENS – Suisse; Universitat Politecnica Catalunya – Espagne; Valtion eknillinen Tutkimuskeskus – Finlande; Institut fuer Wasservorsorge - Autriche) y ont participé pour créer un prototype industriel pour le suivi des eaux. Le LAAS a été chargé de la conception, la fabrication et la caractérisation des capteurs chimiques ChemFETs. La compatibilité de ces capteurs avec

la technologie silicium et leur caractère générique permettent d'assembler sur une puce de silicium différents microcapteurs ChemFETs pour la reconnaissance ionique. Ces capteurs seront placés dans une chambre de caractérisation pour effectuer l'analyse complète des milieux aqueux en continu. Le dispositif d'analyse des eaux sera également équipé d'un système fluidique, d'un logiciel d'analyse et d'une interface de mesure.

Nous présenterons dans un premier chapitre l'évolution technologiques des capteurs chimiques ChemFETs et leur application à l'analyse de l'eau. Ensuite, nous approfondirons la théorie sur le fonctionnement des capteurs pH-ChemFETs. Nous expliquerons les difficultés rencontrées liées au développement des ChemFETs. Enfin, nous présenterons l'évolution des couches sensibles pour différents types d'applications des ChemFETs.

Dans un deuxième chapitre, nous présenterons la conception, la simulation et la réalisation des microcapteurs chimiques pH-ChemFETs à canal préformé. Nous étudierons à travers des simulations et des analyses physiques, la réalisation du canal. Nous nous intéresserons, également, aux techniques de dépôt des couches sensibles, en mettant un accent particulier sur l'intégration des membranes sensibles sur le silicium. Nous expliquerons les particularités de l'encapsulations des puces ChemFETs utilisées. Enfin, nous présenterons la conception de la chambre de caractérisation fluidique.

Le développement et la réalisation des circuits électroniques associés aux capteurs chimiques ChemFETs seront présentés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre portera sur la mise en place des études expérimentales de différentes structures des ChemFETs à canal non préformé et préformé, en insistant sur l'influence du régime de fonctionnement des ChemFETs sur la sensibilité ionique. Nous étudierons en continu la capacité des capteurs ChemFETs à détecter les ions hydrogène H^+ et ammonium NH_4^+ en milieux aqueux.

Nous terminerons ce manuscrit par un ensemble de conclusion sur les ChemFETs développés dans le cadre du projet européen SEWING, ainsi que par les perspectives à donner à ce projet dans le cadre de l'analyse de l'eau.

Références bibliographiques

[1] Groot S., Villass M.T. - Monitoring water quality in the future Delft Hydraulics 1995

[2] http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/rqep.htm

[3] R.Buck, E. Lindner Tracing the history of selective ion sensors*, Anal. Chemistry*, 1, 2001, p.88-100

[4] M. Yuqing, C. Jianrong, F. Keming, New technology for the detection of pH, Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2005

[5] A. Hierlemann, O Brand, C. Haleitner, H Baltes, Microfabrication techniques for Chemical biosensors, Proceeding of the IEEE, Vol. 91, N6 p. 839-855

[6] D. P. Saini and S. L. Coulter. Fiber sensors sniff out enviromental pollutants. *Photonics Spectra,* March 1996

[7] Eric Udd, editor. Fiber Optic Sensors, an Introduction for Engineers and Scientists. Wiley Series in Pures and Applied Optics. Wiley & Sons, 1991

[8] Chai Yeh, Handbook of Fiber Optics Theory and Application. Academic Press 1990. chap. 11 *Optical Fiber Sensors*

[9] K. C. Persaud and P. Pelosi, Sensor arrays using conducting polymers, *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nos*e, The Netherlands:Kluwer, 1992

[10] M. Cole, J. W. Gardner, A. W. Y. Lim, P. K. Scivier, J. E. Brignell, Polymeric resistive bridge gas sensor array driven by a standard cell CMOS current drive chip, *Sens. Actuators* B, vol. 58, p. 518–525, 1999

[11] P.Fabry, J. Fouletier, Microcapteurs chimiques et biologiques, lavoisier, 2003

[12] J.Janata, Principles of Chemical Sensors. NY: Plenum, 1989

[13] Bansi D. Malhotra, Rahul Singhal, Asha Chaubey, Sandeep K. Sharma and Ashok Kumar Recent trends in biosensors, *Current Applied Physics*, Vol. 5, 2005, p. 92-97

[14] F. Reymond, D. Fermín, Hye Jin Lee, H. Girault, Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, 2000, p. 2647-2662

[15] D. R. Thévenot, K. Toth, Richard A. Durst, G.S. Wilson Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 16, 2001, p. 121-131

[16] N.V Shvedene, Ion-Selective Electrodes, *Journal of chemical education*, N5, 1999, Lomonosov Moscow State University

[17] Carlo Maccà, Response time of ion-selective electrodes: Current usage versus IUPAC recommendations**,** *Analytica Chimica Acta,* Vol. 512, 2004, p 183-190

[18] P. Bergveld, Thirty years of ISFETology: what happened in the next 30 years and what may happen in the next 30 years, *Sensors and Actuators*, 2003; B88: 1-20

[19] http://www.sewing.mixdes.org

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

INTRODUCTION

Le ChemFET (Chemical Field Effect Transistor) est un capteur potentiométrique qui est facilement adaptable pour une large gamme de mesures chimiques, biochimiques et biologiques. Le fonctionnement du capteur ChemFET est basé sur les mécanismes d'absorption de charges à l'interface solide/électrolyte. Ce phénomène entraîne la modulation de sa tension de seuil. Actuellement, l'intérêt se porte sur leur intégration dans les microsystèmes pour les application telles que: la micro fluidique, l'analyse "in vivo", la langue électronique, la culture de cellules…

Leurs caractéristiques: généricité, compatibilité avec la technologie silicium, faible coût, solidité et bonne sensibilité sont des points attractifs pour leur application en milieux aqueux. Des pH-ChemFETs ont été adaptés à la détection de plusieurs types d'ions: ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), chlore (Cl^-), calcium (Ca^{2+}), fluorure (F^-), phosphate (PO_4^{3-}) en utilisant respectivement différentes membranes ionosensibles. Ceci ouvre de grandes possibilités de réalisation de systèmes "multicapteurs".

Ce chapitre s'intéresse successivement à l'historique et à l'évolution des capteurs chimiques ChemFETs: théorie, modèle, technologie et encapsulation. Un accent particulier est mis sur la diversité des membranes existantes et leur intégration sur silicium.

I Principe et théorie du pH-ChemFET

A la base d'un microcapteur chimique ChemFET se trouve un transistor MOS avec la grille métallique isolée. Autrement dit, entre le diélectrique de la grille et la grille métallique se trouve une solution aqueuse, dont le potentiel électrostatique contribue au pilotage du courant drain-source I_{ds}. Dans un ChemFET, la couche diélectrique joue le rôle de la membrane ionosensible et le système électrolyte/(pseudo) électrode de référence joue le rôle de la grille métallique (figure 1.1).

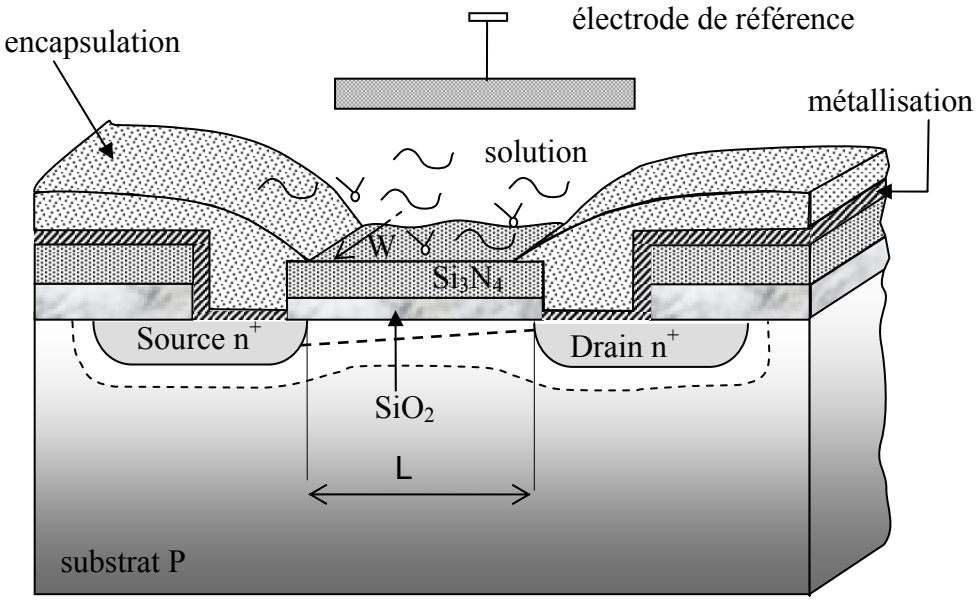


Figure 1.1: Capteur chimique ChemFET

Le principe de fonctionnement du ChemFET va être expliqué en se basant sur le capteur traditionnel pH-ChemFET. Le mécanisme de fonctionnement d'un pH-ChemFET est décrit par des équations I(V) similaires au transistor MOS [1]. Le courant drain-source I_{ds} dans la région non linéaire d'un pH-ChemFET est donné par l'expression suivante:

$$I_{ds} = \mu C_{ins} \frac{W}{L} \left(\left(V_{gs} - \underbrace{\left(E_{ref} - \Psi_0 + \chi^{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} - \frac{Q_b}{C_{ox}} + 2\phi_f \right)}_{V_{T_pH-ChemFET}} \right) V_{ds} - \tfrac{1}{2} V_{ds}^2 \right) \quad (1.1)$$

où

μ : mobilité moyenne des électrons dans le canal;

W, L : largeur et longueur du canal respectivement;

E_{ref} : potentiel appliqué sur une électrode de référence;

V_{ds} : tension drain-source;

V_{gs} : tension grille-source;

Φ_{Si} : travail de sorti d'un électron du silicium;

q : charge d'un électron;

C_{ins} : capacité de la grille diélectrique;

C_{ox} : capacité d'oxyde de grille;

Q_{ox} : charge localisée dans l'oxyde;

Q_{ss} : charge localisée à l'interface oxyde-silicium;

Q_b : charge dans la couche de déplétion du substrat;

χ^{sol} : potentiel de surface de solvant;

ϕ_f : potentiel différentiel entre le niveau de Fermi de silicium dopé et intrinsèque;

ψ_0 : potentiel électrostatique qui dépend de pH.

Par rapport à l'équation classique d'un MOS, la tension de seuil du pH-ChemFET tient compte du potentiel qui se développe à l'interface électrolyte/membrane et qui dépend de l'acidité de la solution [2]. Tous les paramètres dans l'équation (1.1) peuvent être fixés à l'exception du potentiel électrostatique Ψ_0 et du potentiel de surface χ^{sol}. Néanmoins, le potentiel χ^{sol} ne dépend pas du pH et, seule la variation du potentiel Ψ_0 influe sur le comportement du courant drain-source I_{ds}. Ce potentiel se développe dans l'électrolyte près de la surface diélectrique selon la figure 1.2.

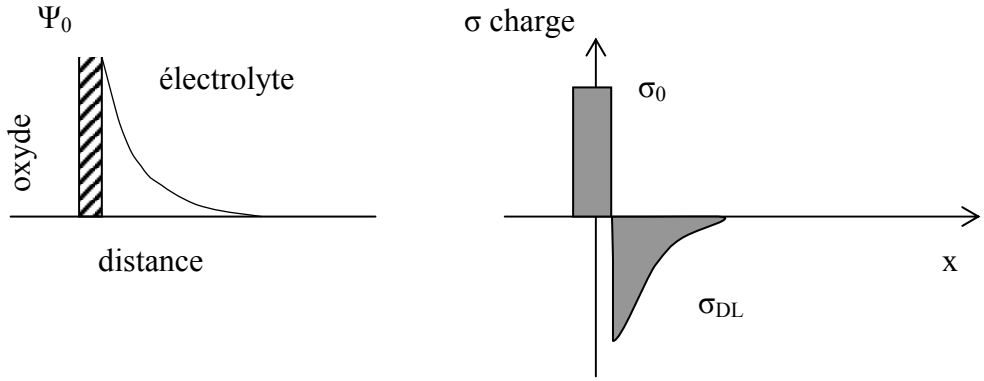


Figure 1.2: Redistribution du potentiel et de la charge à l'interface oxyde/électrolyte

La différence entre la concentration dans la solution et en surface du diélectrique crée un potentiel Ψ_0 dont l'expression est donnée par l'équation de Boltzmann:

$$a_{H_S^+} = a_{H_B^+} \exp\frac{-q\Psi_0}{kT} \quad ou \quad pH_S = pH_B + \frac{q\Psi_0}{2{,}3kT} \tag{1.2}$$

où

a_H: activité des ions hydrogène en surface (S) et en solution (B);

q: charge d'un électron;

k: constant de Boltzmann;

T: température absolue.

Les lettres B et S sont associés à l'électrolyte ("bulk" - B) et à la surface diélectrique (S).

Ainsi, apparaissent deux capacités, l'une est appelée la capacité intrinsèque, β_{int} est liée à l'adsorption sur les sites de la surface du diélectrique et donnée par l'expression:

$$\frac{\delta\sigma_0}{\delta pH_S} = -q\frac{\delta[B]}{\delta pH_S} = -q\beta_{\text{int}} \tag{1.3}$$

où σ_0: est la charge par unité de la surface et [B] est le nombre des sites chargés;

et l'autre est appelée la capacité différentielle C_{dif} et elle est due à la variation du potentiel électrochimique, donnée par:

$$\frac{\delta\sigma_{DL}}{\delta\Psi_0} = -\frac{\delta\sigma_0}{\delta\Psi_0} = -C_{dif} \tag{1.4}$$

où σ_{DL} : charge de la double couche électrique.

On est donc en présence d'une double couche électrique qui apparaît quand l'électrode (solide) est plongée dans une électrolyte [3].
La combinaison des équations (1.2), (1.3), (1.4) nous donne l'expression suivante:

$$\frac{\delta\Psi_0}{\delta\left(pH_B + \frac{q\Psi_0}{2{,}3kT}\right)} = \frac{-q\beta_{\text{int}}}{C_{dif}} \tag{1.5}$$

qui donne après arrangement:

$$\frac{\delta\Psi_0}{\delta pH_B} = -2{,}3\frac{kT}{q}\alpha \quad ou \quad \alpha = \frac{1}{\frac{2{,}3kTC_{dif}}{q^2\beta_{\text{int}}} + 1} \tag{1.6}$$

où α : coefficient de sélectivité qui varie entre 0 et 1.

D'après l'équation (1.6), on peut noter que pour avoir la sensibilité maximale aux ions hydrogène, la capacité intrinsèque β_{int} doit être la plus élevée possible pour que α tende vers un. Normalement, l'oxyde de silicium tout seul n'assure pas la valeur élevée de β_{int} et se traduit par une faible sensibilité (30 mV/pH) de la couche SiO_2 aux ions hydrogène [3]. En revanche, en déposant sur l'oxyde d'autres couches diélectriques comme Si_3N_4, Al_2O_3 ou TaO_5 etc.., la sensibilité du capteur pH-ChemFET atteint la valeur quasi nernstienne de 55 mV/pH [4].

Pour décrire la double couche électrique, il existe plusieurs modèles:

- Le modèle de Helmholtz, qui est valable pour les concentrations importantes dans électrolyte [3]
- Le modèle de Gouy-Chapman [5]
- Le modèle de Gouy-Chapman-Stern [6]

Le modèle Gouy-Chapman-Stern a été proposé pour améliorer le modèle Gouy-Chapman. Il tient compte de la taille des ions solvatés et considère que ceux-ci ne peuvent s'approcher de la surface que jusqu'au plan interne d'Helmholtz (PIH) (figure 1.3). La couche interne contient des ions spécifiquement absorbés et le PIH passe à travers le centre de ces ions (c'est ce que tous les auteurs décrivent comme la première couche).

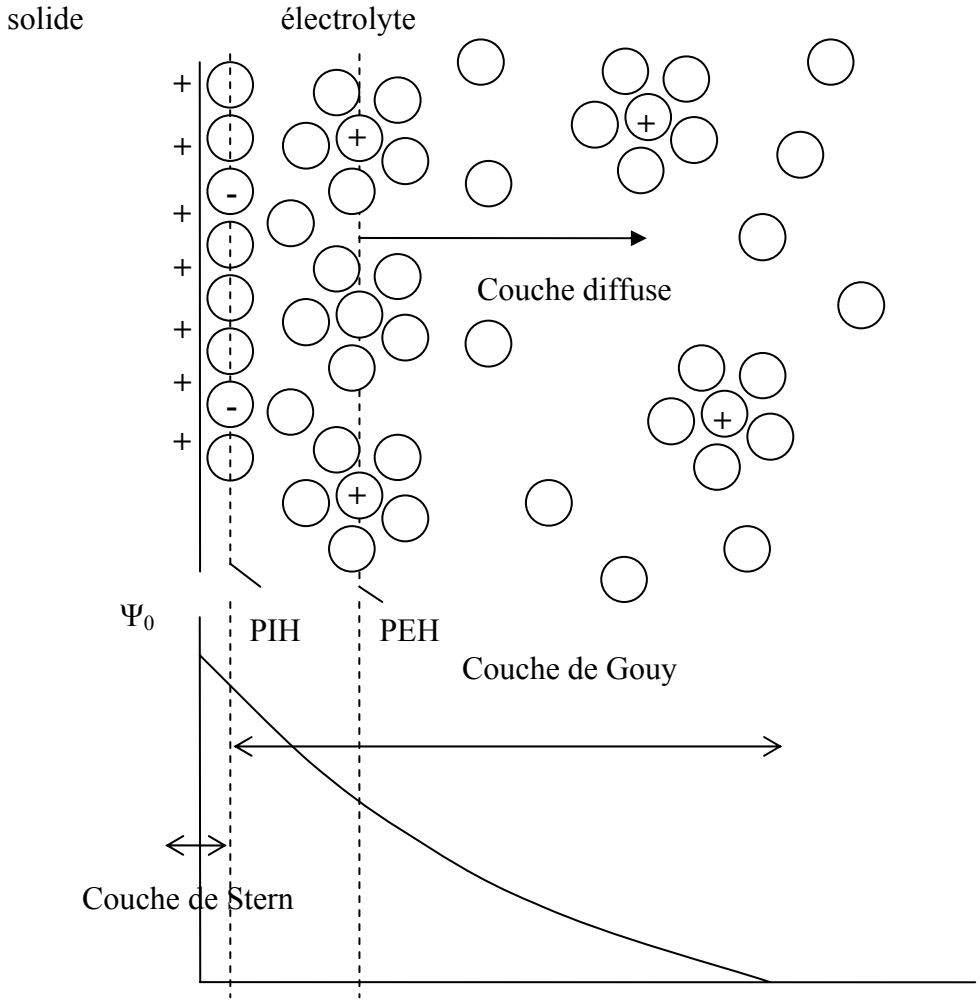


Figure 1.3: Redistribution de charge à l'interface solide/électrolyte

La deuxième région est réservée aux ions solvatés. Cette région s'étend de la distance de contact entre des ions absorbés et les ions solvatés jusqu'au centre des ions solvatés. La ligne qui passe à travers le centre des ions solvatés est appelée plan externe de Helmholtz (PEH). Une troisième région s'étend de PEH jusqu'au volume de l'électrolyte et est appelée couche diffuse. Cette couche contient des ions non spécifiquement absorbés. L'épaisseur de la couche diffuse dépend de la force ionique de la solution.

En pratique, la sensibilité du pH-ChemFET est inférieure à la valeur prédite par la loi de Nernst. Pour comprendre le phénomène qui a lieu à l'interface diélectrique/électrolyte, beaucoup de mécanismes ont été proposés. Le travail original de Yates et al. décrit la double couche électrique à l'interface oxyde/eau à partir du modèle dit

"site-binding model" [7]. Dans ce modèle, la surface d'oxyde est considérée comme amphotère c'est-à-dire, que les groupes hydroxyles de la surface peuvent être neutres, chargés positivement (protonisés) ou chargés négativement (déprotonisés) (figure 1.4).

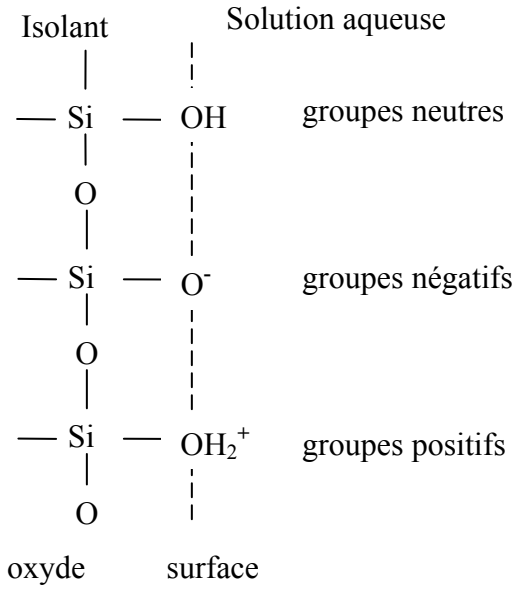


Figure 1.4: Présentation schématique du "site-binding" modèle

Le pH dépend de la charge en surface. Ce "site binding" modèle a été adapté par Bousse pour le pH-ChemFET avec la grille en SiO_2 [8]. Bousse a également développé une théorie pour le pH-ChemFET dans laquelle interviennent les deux paramètres pH_{pcn} (pH au point de charge nulle) et β (terme correctif) dérivés modèles des "site dissociation" et "double couche" [9].

Les mécanismes d'accumulation de la charge en surface du diélectrique se présentent comme un équilibre thermodynamique entre les groupes SiOH en surface et les ions H^+ en électrolyte. Les réactions en surface s'écrivent comme:

$$\left.\begin{aligned} SiOH &\leftrightarrow SiO^- + H_B^+ \\ SiOH_2^+ &\leftrightarrow SiOH + H_B^+ \end{aligned}\right\} \qquad (1.7)$$

avec les constantes de dissociation:

$$K_a = \frac{N_{SiO^-} a_{H_S^+}}{N_{SiO^-}} \qquad K_b = \frac{N_{SiOH} a_{H_S^+}}{N_{SiOH_2^+}} \tag{1.8}$$

ou

N_i: quantité des groupes par unité de la surface;

a_{Hs+}: activité des ions hydrogène.

En ce qui concerne $a_{Hs+,}$ la théorie du "site binding" modèle montre que:

$$a_{H_S^+} = \sqrt{K_a / K_b}\, e^{(-q\Psi_0 / kT)} F(\Psi_0) \tag{1.9}$$

En prenant le logarithme de l'expression (1.9) et ensuite la dérivée et en faisant quelques arrangements, on obtient:

$$\Psi_0 = 2{,}3 \frac{kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} \left(pH_{pcn} - pH \right) \quad avec \quad \beta = \frac{2q^2 N_s}{\sqrt{\frac{K_a}{K_b} C_s kT}} \tag{1.10}$$

où

N_S: nombre total de sites amphotères en surface d'isolant;

pH_{pcn}: pH au point de charge nulle;

C_s: capacité de la double couche électrique.

Le terme correctif β tient compte de la non idéalité du capteur pH-ChemFET. La sensibilité du capteur pH-ChemFET est donc finalement définie par la relation suivante:

$$S = \frac{d\Psi_0}{d(pH_{pcn} - pH)} = 2{,}3(kT/q) \frac{\beta}{\beta + 1} \tag{1.11}$$

Par rapport aux équations (1.6) et (1.11), on peut écrire α=β/β+1. Donc, pour que la sensibilité du capteur pH-ChemFET atteigne sa valeur maximale, le coefficient β doit être le plus grand possible.

II Evolution des structures chimiques ChemFETs

II.1 Technologie

Depuis que Bergveld a proposé le concept des microcapteurs chimiques ChemFETs [2], différentes technologies de fabrication ont été développées. Malgré sa structure simple, le ChemFET a quelques limitations liées aux paramètres électriques, à l'intégration d'une électrode de référence ainsi qu'aux matériaux sensibles utilisées et à l'encapsulation spécifique liée à l'utilisation du capteur en solution. Il existe deux procédés technologiques de base pour des ChemFETs à canal non préformé ou préformé de type p ou n: ChemFET connecté face avant (FSC) et ChemFET connecté face arrière (BSC) [10].

Afin de miniaturiser le microcapteur chimique ChemFET, il est nécessaire de remplacer la macroélectrode de référence (Ag/AgCl, … normalement utilisée) par une microélectrode de petite dimension tout en gardant ses caractéristiques stables. Plusieurs essais technologiques ont été effectués pour incorporer une électrode de référence dans le silicium. La solution la plus simple, consiste à utiliser une pseudo-électrode de référence à base de métaux nobles comme l'or, platine (Ti/Pt, Ti/Au), le titane servant de couche d'accrochage [10]. Néanmoins, on constate que ce type de pseudo-électrodes dégrade la sensibilité des capteurs ChemFETs de quelques pour-cent. Comme par ailleurs, ces pseudo-électrodes sont facilement réalisées pendant la fabrication des capteurs ChemFETs, soit par pulvérisation durant l'étape de "métallisation", soit par la technique "lift-off" à la fin du procédé technologique, on utilise des ChemFET et ReFET en mode différentiel avec la pseudo électrode commune. Ceci diminue leurs instabilités. Il est donc intéressant de fabriquer de "vrais" microélectrodes de référence à l'état solide compatibles avec la technologie silicium. En 1986 Smith & al. ont proposé d'intégrer l'électrode de référence classique de type Ag/AgCl comme une partie de ChemFET [11]. Cette réalisation est basée sur les étapes spécifiques de microtechnologie comme le micro-usinage [12]. Les travaux actuels recherchent à éliminer la phase liquide au sein de l'électrode de référence, mais dans ce cas leur stabilité est autour de 8 heures [13]. Dernièrement Huang & al. ont fabriqués une l'électrode de référence à base de Ti/Pd/Ag/AgCl/KCl-gel dont les caractéristiques sont proches de celles des électrodes commerciales [14].

Une majorité des ChemFETs est réalisée à partir de substrat en silicium. Cependant, de nouveaux capteurs de type Transistor MOS organique à base de polyimide ont montrés d'excellentes caractéristiques en terme de réduction de la dérive temporelle du ChemFET [15].

II.1.1 ChemFETs connectés face avant (Front Side Connected FSC-ChemFET)

En principe, la fabrication d'un ChemFET est très similaire à celle d'un transistor MOS. Dans les ChemFETs, la grille "polysilicium" du MOS classique est remplacée par la membrane sensible. Donc, l'auto alignement de grille ne s'applique plus et souvent les caissons de drain et de source sont formés avant l'oxydation de grille. Pour assurer un bon contact de la membrane avec le liquide, les dimensions du canal, longueur et largeur, sont relativement élevées et elle se trouvent dans la gamme de [10 - 30] microns et de [200 - 800] microns respectivement.

Les principales étapes de réalisation des ChemFETs sont:

- Choix de la plaquette et l'oxydation primaire;
- Photolithographie de drain/source;
- Implantation drain/source;
- Croissance de l'oxyde de champ;
- Photolithographie de grille;
- Croissance de l'oxyde de grille;
- *Dépôt de la membrane sensible*;
- Photolithographie des contacts;
- Métallisation;
- Photolithographie des métallisations;
- Passivation;
- Photolithographie de la passivation;
- *Dépôt de la membrane sensible* (PVC, PSX…)

Notons que pour la réalisation des ChemFETs à canal préformé, une implantation ionique est effectuée dans le canal afin d'ajuster la tension de seuil des ChemFETs. Le

dépôt de la membrane sensible (solide non-organique, polymérique) se fait soit avant soit après l'encapsulation des puces ChemFETs selon le mode de dépôt de l'encapsulant choisi à basse ou haute température, afin de ne pas détériorer sa qualité (figure 1.5).

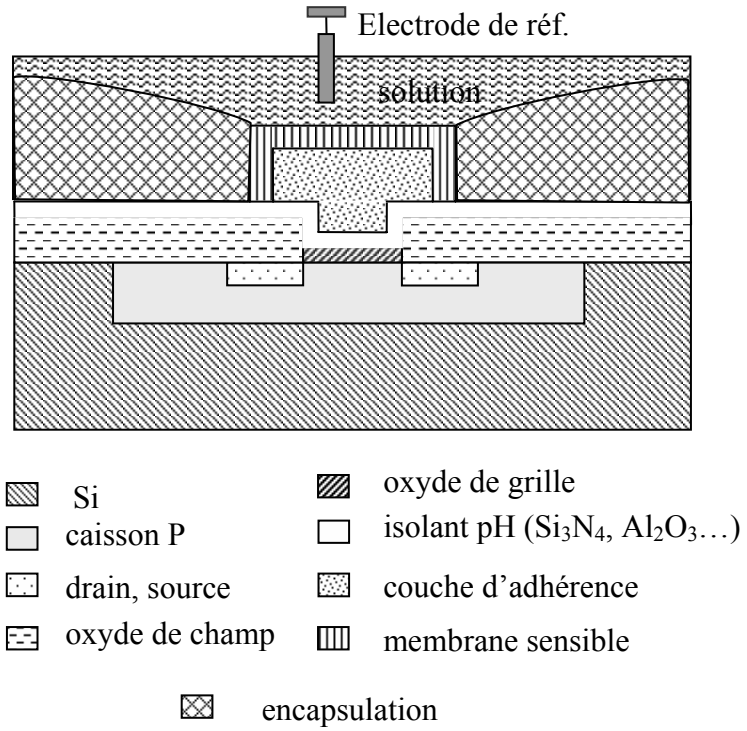


Figure. 1.5: ChemFET connecté face avant

Il existe différentes améliorations concernant le procédé technologique du FSC-ChemFET. D'une part, elles sont tournées vers le choix des procédés technologiques: auto-alignement drain, source; utilisation d'un film en polysilicium sur le drain et la source afin de diminuer l'influence de la lumière, fabrication des ChemFETs avec grille flottante, [16] etc, et d'autre part, elles visent l'optimisation des matériaux sensibles ainsi que de leurs procédés d'intégration (voir partie 2.3 de ce chapitre).

II.1.2 ChemFET connecté face arrière (Back Side Connected BSC-ChemFET)

Un des points favorables dans la fabrication des ChemFETs est l'automatisation complète du procédé y compris l'encapsulation.

Au sein du laboratoire, l'encapsulation des FSC-ChemFETs se fait manuellement. La conception BSC-ChemFET est une alternative pour effectuer l'encapsulation [17], et permettant un enrobage fiable qui diminue la dérive temporelle du capteur. Egalement, la structure BSC-ChemFET est compatible avec le système fluidique FIA (Flow Injection Analysis). Un exemple de BSC-ChemFET avec l'encapsulation en verre organique sur la face avant de ChemFET est présenté sur la figure 1.6.

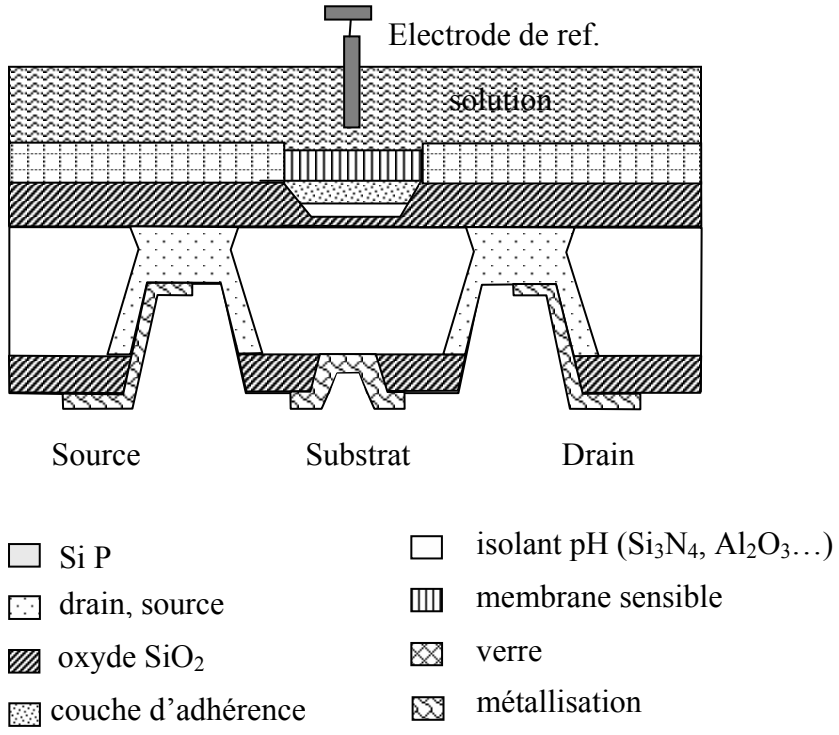


Figure 1.6: Esquisse d'un BSC-ChemFET

La fabrication des BSC-ChemFETs contient les étapes particulières suivantes:

- Micro usinage du substrat silicium pour prendre les contacts source, drain et substrat sur la face arrière du ChemFET (gravure anisotropique KOH, TMAH, EDP) ;
- Utilisation de "etch stop techniques" pour obtenir la membrane d'épaisseur souhaitée;
- Diffusion profonde pour améliorer les jonctions de drain et de source ;
- Utilisation de techniques spéciales de métallisation (lift-off);

- Encapsulation spéciale basée sur le collage silicium/verre

Pour améliorer la technologie de fabrication des capteurs BSC-ChemFETs, plusieurs solutions ont été proposées: utilisation du double collage des plaquettes de silicium; formation des caissons drain et source sur la face avant de la plaquette et de la membrane sensible sur la face arrière [18]; utilisation des structures SIS [19] et BESOI [20].

II.2 Encapsulation

L'encapsulation d'un capteur ChemFET protége du milieu liquide les différentes connexions électriques, le substrat de silicium et le support.

La réalisation à l'échelle industrielle des capteurs chimiques ChemFETs nécessite le développement de procédés d'encapsulation fiables et compatibles avec la production de masse à bas coût. L'enrobage des capteurs joue un rôle important sur des paramètres tels que: stabilité temporelle, temps de réponse et durée de vie du ChemFET. Le concept habituel de l'encapsulation doit satisfaire les demandes suivantes:

- Bonne adhérence de l'encapsulant sur la puce ChemFET, sur le circuit imprimé, sur les parties conductrices qui assurent la connexion électrique et sur la membrane ionosensible. De préférence, une adhérence doit être assurée par des liaisons covalentes. Une attention particulière doit être portée sur les zones telles que définies par le point A (figure 1.7) où l'eau risque plus particulièrement de pénétrer vers les zones électriquement actives;
- Bonne stabilité chimique, électrique et thermique;
- Faible absorption des espèces à détecter;
- Commodité pour dessiner le motif de la zone sensible;
- Compatibilité avec la production de masse, de préférence au niveau de la plaquette.

Egalement, selon les applications des ChemFETs, il faut tenir compte des points suivants:

- Intégration d'une électrode de référence ou d'une structure de référence ReFET;
- Biocompatibilité du système entier;

- Possibilité de stérilisation périodique.

Plusieurs matériaux ont été proposés comme encapsulants: verre, époxy, polyimide et silicone mais aucun de ces matériaux ne peut assurer toutes les exigences du cahier de charge.

Verre: Ce matériau possède une excellente résistivité envers les attaques chimiques et est seulement utilisé pour l'encapsulation des BSC – ChemFETs car les BSCs ne nécessitent pas l'ouverture des contacts de source et de drain dans le verre [21].

Epoxy: Ces matériaux sont largement et habituellement utilisés dans la technologie du capteur grâce à leur faible perméabilité (très faible par rapport au silicone), leur large gamme de viscosité, leur rigidité et leur dureté [22]. Souvent pour améliorer certaines propriétés de l'époxy, un remplisseur est commodément utilisé.

Polyimide: Ce matériau est populaire dans la technologie de circuits intégrés (IC) grâce à son excellente résistance thermique (jusqu'au 350°C), son élasticité élevée par rapport à l'époxy à température ambiante et sa flexibilité [23]. Les polyimides gardent leurs propriétés dans le volume et sur l'interface avec les autres matériaux même s'ils ont été soumis aux contraintes superficielles liées à l'humidité et à la température. Néanmoins, les polyimides montrent une sensibilité envers des solutions fortement alcalines.

Silicone: Ce matériau possède de bonnes propriétés thermiques et diélectriques, il est relativement mou et est biocompatible, donc il est destiné dans la plupart des cas aux applications biomédicales.

Notons brièvement les principales techniques de caractérisation des matériaux encapsulants: spectroscopie infrarouge pour caractériser la liaison chimique, mesures capacité-tension (CV) pour caractériser le système "électrolyte/isolant/semi-conducteur" et études de la réponse du ChemFET au pH, CO_2 et NH_3 pour l'analyse de la sensibilité d'encapsulant envers ces espèces chimiques [24].

Initialement la technique d'encapsulation des ChemFETs a été dérivée des technologies des circuits intégrés. Les puces ChemFETs ont ainsi été protégées par une couche épaisse (1000 µm) de passivation (Si_3N_4) et ensuite enrobée. Cependant l'encapsulation des ChemFETs possède des points particuliers: la grille sensible ne doit pas

être recouverte alors que le reste du capteur des connexions électriques et du PCB doit être entièrement recouvert par un encapsulant (figure 1.7).

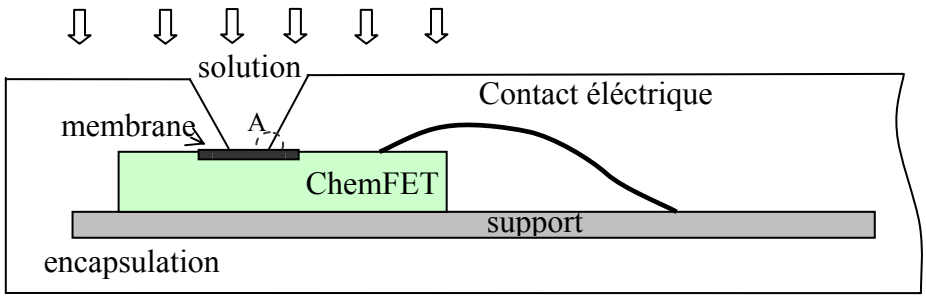


Figure 1.7: Esquisse de l'encapsulation d'un ChemFET

Plusieurs techniques d'encapsulation ont été développées. La technique la plus simple, consiste à encapsuler manuellement le capteur ChemFET. Cependant, elle est coûteuse en temps, n'est pas reproductible et est caractérisée par des surfaces non planaires. Pour les BSC – ChemFETs, une simple couche protectrice en lieu du verre est parfois utilisée comme passivation à condition qu'elle soit adaptée à la chambre spécifique de caractérisation (voir chapitre II). Dans ce cas, le joint et la pression au niveau de la prise de contact assurent une bonne étanchéité entre la zone sensible qui se trouve en contact direct avec le liquide et les zones actives de BSC – ChemFET [25].

Pour faciliter la conception de la grille sensible et pour la protéger lors de l'encapsulation, la réalisation des parois de protection en PSX (O-ring) autour de la membrane ionosensible est souhaitable [26].

Un axe de développement d'encapsulation des ChemFETs consiste en l'utilisation des techniques de moulage [27]. La photographie des capteurs ChemFETs encapsulés par cette méthode est donnée sur la figure 1.8.



Figure 1.8: ChemFETs encapsulés en utilisant la technique de moulage (réalisés au Meinsberg Kurt-Schwabe Research Institute) pour différentes applications (a, b)

Dans le procédé industriel d'encapsulation des ChemFETs, en addition de l'utilisation d'une résine époxy, les fabricants (Endress+Hauser, Honeywell, Mettler Toledo) utilise un resserrement du capteur par un joint en élastomère en se basant sur différentes techniques spécifiques souvent brevetées [27].

II.3 Intégration des matériaux ionosensibles

II.3.1 Détection du pH

L'analyse de l'acidité du milieu liquide est un premier pas dans le contrôle de la qualité des eaux.

Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, le capteur pH-ChemFET avec la grille de SiO_2 possède une sensibilité faible et sub nernstienne de 30 mV/pH. L'amélioration des propriétés des micro-capteurs pH-ChemFETs passe par l'investigation et l'optimisation des matériaux de détection et de leur dépôt sur la grille de SiO_2. De nombreuses membranes sensibles aux ions hydrogène (généralement ce sont des matériaux non organiques) ont été élaborés afin d'améliorer la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, la durée de vie. Notons les principales membranes sensibles aux ions hydrogène et leurs caractéristiques:

- Le nitrure de silicium (Si_3N_4). Le capteur pH-ChemFET avec la grille diélectrique SiO_2/Si_3N_4 est caractérisé par un court temps de réponse, un faible courant de fuite

et une sensibilité quasi-nernstienne (autour de 50 - 56 mV/pH). Ce matériau qui est bien connu et maîtrisé dans la technologie des circuits intégrés (IC) a été parmi les premiers impliqué dans les capteurs chimiques [28]. Généralement, cet isolant est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [29, 30];

- L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). La sensibilité de cette membrane est autour de 53 - 56 mV/pH néanmoins les capteurs pH-ChemFETs avec la couche SiO_2/Al_2O_3 possèdent une importante dérive temporelle. La couche sensible est habituellement obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cependant, il existe une technique alternative de dépôt par laser pulsé (pulsed laser deposition PLD) qui est chargée d'améliorer la sensibilité du capteur ainsi que sa stabilité temporelle par une meilleure qualité des couches obtenues [31];

- L'oxyde de tantale (Ta_2O_5). Cette couche diélectrique est prometteuse pour la détection des ions hydrogène. Elle possède une bonne sensibilité de 58 – 59 mV/pH et une petite dérive temporelle de 0,03 – 0,05 pH/jour. Les membranes de Ta_2O_5 ne sont pas sélectives aux ions potassium K^+, calcium Ca^{+2} et sodium Na^+. Ce matériau est déposé soit par pulvérisation radiofréquence RF [32], soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [33];

- L'oxyde d'étain (SnO_2). La structure amorphe de SnO_2 assure la meilleure sensibilité aux ions hydrogène de 58 mV/pH par rapport à la structure polycristalline. Cette grille diélectrique est déposée soit par évaporation thermique soit par pulvérisation [34]. Chou & al. ont proposé d'utiliser la technique de sol – gel qui est caractérisée par une température basse, un procédé simple et un contrôle facile de minces couches de SnO_2 [35];

- L'oxyde de tungstène amorphe (WO_3). Le capteur pH-ChemFET avec la grille SiO_2/WO_3 possède une rapidité élevée mais par contre sa sensibilité est autour de 50 mV/pH [36]. La membrane est déposée par pulvérisation radiofréquence RF;

- L'oxyde de zirconium [ZrO_2]. Cette membrane déposée par CVD, n'a pas trouvé d'utilisation pratique à cause de sa faible sensibilité [37];

- Le silicium amorphe hydrogéné Si:H. La sensibilité de ce type de pH-ChemFETs augmente avec la température du milieu analysé. A température ambiante de 25°C elle est de 50 mV/pH et à la température de 65°C la sensibilité atteint la valeur de 59 mV/pH [38]. Cette couche ionosensible se dissout dans les solutions basiques et n'est donc utilisable que dans la gamme du pH = (1…7). Le dépôt de cette membrane s'effectue par PECVD;

- Le carbone structure diamant (DLC). Grâce à ses propriétés chimiques et mécaniques excellentes, la membrane DLC est une bonne solution pour analyser des milieux agressifs [39, 40]. Malgré leur bonne sensibilité et stabilité, le procédé de fabrication reste coûteux par rapport au pH-ChemFET avec la grille SiO_2/Si_3N_4;

- L'oxynitrure de silicium (SiO_xN_y). La sensibilité de ce type de membrane dépend de rapport NH_3/N_2O [41]. Par exemple, pour $NH_3/N_2O = 0,2$ la sensibilité est autour de 39 mV/pH et pour $NH_3/N_2O = 2$ la sensibilité atteint la valeur de 53 mV/pH. Ce matériau déposé par LPCVD est assez prometteur mais exige l'optimisation du procédé de dépôt;

Pour aller plus loin, notons que les matériaux conducteurs tels que Pt [42], TiN [43] sont également sensibles aux ions hydrogène. On peut citer ici d'autres types d'oxydes sensibles aux ions hydrogène: TiO_2, PtO_2, Ir_2O_3, OsO_2 [44, 45, 46]. Ces couches sont déposées sur la grille diélectrique par pulvérisation. Leur sensibilité au pH est autour de 55 mV/pH. Cependant, elles n'ont pas trouvé une large utilisation.

Les membranes organiques qui sont répandues pour la détection de divers types d'ions sont rarement utilisées pour la détection du pH. Wakida & al. ont proposé d'utiliser la couche sensible à base d'amines ternaires (tridodecylamine, methyldioctadecylamine) pour détecter des ions hydrogènes [47, 48]. Son rôle consiste à diminuer l'interférence de la force ionique et des charges contaminant la surface. Généralement, ces membranes fonctionnent dans la gamme du pH [2-9], elles ont un coefficient important de non-linéarité et une faible adhérence en surface diélectrique. Ce type de capteurs pH-ChemFETs est destiné à des applications spécifiques.

Des membranes non organiques de Ta_2O_5 et Al_2O_3 sont commercialement validées par des fabricants Sentron, Honeywell, Endress+Hauser Inc., Mettler Toledo. Les autres couches citées restent en voie de développement au sein des laboratoires.

II.3.2 Détection d'autres types d'ions

La détection des cations et anions comme K^+, Na^+, Ca^{+2}, NH_4^+, NO_3^-, etc. est habituellement basée sur des membranes organiques [49, 50]. Ces membranes ionosensibles sont généralement préparées à partir d'un mélange de polymère de haute masse moléculaire, d'un plastificateur/photoinitiateur, d'un ionophore et d'un sel lipophilique dissout dans un solvant organique. Le polymère sert de matrice pour la membrane sensible, le plastificateur assure un milieu favorable pour les composants électroactifs, l'ionophore et le sel lipophilique contrôlent la sensibilité aux ions et l'impédance de la membrane. La performance électroanalytique d'une membrane sensible repose sur l'ensemble complexe des fonctions des composants qui la forment, et nécessite donc souvent d'être optimisées. Le PVC est la matrice plus communément utilisée, cependant il faut reconnaître sa faible adhérence à la surface SiO_2/Si_3N_4, ce qui contribue à une dérive temporelle importante et une faible durée de vie. Néanmoins, il existe plusieurs méthodes pour améliorer son adhésion: traitement chimique de la surface, attachement mécanique de la couche, introduction d'une couche d'hydrogel [26]. Il est aussi possible d'utiliser d'autres matériaux alternatifs (polysiloxane PSX [51, 52], polyHEMA/siloprene [26], polyurethane/acrylate [53], polyimide …).

Néanmoins, l'aspect économique du développement des capteurs nécessite leur intégration à l'aide de techniques de fabrication collective (techniques de photolitograhie, impression par jet d'encre, micro-impression, sérigraphie,…) afin d'assurer un bon niveau de reproductibilité.

On constate donc que le caractère générique de la structure pH-ChemFET permettra leur adaptation à la détection d'autres types de cations et d'anions.

a) Cations métalliques: (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cu^{2+},…)

- Sodium Na^+. Les ChemFETs avec des membranes en verres non organiques à base de borosilicate $B(OCH_3)_3$ ou d'aluminosilicate $Al(i\text{-}OC_3H_7)_3$ déposés par CVD et dopés lithium Li^+ et aluminium Al^{3+}, ou sodium Na^+ et aluminium Al^{3+} sont sensibles aux ions sodium. La sensibilité de ce type de capteur est autour de 55 mV/pNa dans la gamme de pNa = [1-3] à pH = 8. Par contre, leur sélectivité n'est pas suffisante pour une application pratique. En changeant la matrice de verres non organiques tout simplement en grille isolante de SiO_2 et en utilisant l'implantation à basse énergie (7 – 10) keV des même ions (lithium Li^+ et aluminium Al^{3+} ou sodium Na^+ et aluminium Al^{3+}), la sensibilité ainsi que la gamme de mesure ont été améliorées avec succès [54]. La sensibilité de ces pNa-ChemFETs est autour de 59 mV/pNa pour pNa = [1 - 4] et de 28 mV/pNa pour pNa = [5 - 7]. D'un autre coté, Shin & al. ont proposé d'utiliser l'oxynitrure de silicium ($Si_xO_yN_z$) obtenu par LPCVD pour la co-implantation ionique de sodium et d'aluminium [50]. De cette manière, la sélectivité et la stabilité du capteur pNa-ChemFETs peuvent être perfectionnées. Ces capteurs, également, ne sont pas sensibles aux ions hydrogène.

  Une autre grande famille de membranes sensibles aux ions sodium est basée sur des ionophores spécifiques (monensine [55], ETH 157, bis phenylbenzo-13-azocrown-5.) et sur différents types de matrices polymères (Poly Vinyle Chloride (PVC), PolyImide (PI) [56], couche de Langmuir-Blodgett (LB) [57] et polysiloxane (PSX) [58]). Les contraintes essentielles de ces membranes sont liées à leur adhérence sur la surface, à leur grande résistance, à leur dérive temporelle et à leur durée de vie. Bien évidement, de nombreux travaux de recherche sont effectués pour optimiser la composition des membranes et élaborer ces nouveaux matériaux sensibles. L'adjonction d'ionophores obtenus synthétiquement qui sont plus souples, offre la possibilité de modifier les propriétés chimiques des couches sensibles. Les membranes à base de PVC possèdent une bonne sensibilité néanmoins elles ont une faible adhérence avec les surfaces diélectriques. Les membranes à base de couches ultraminces de type LB ont une faible sensibilité de 19 mV/pNa pour la gamme de

pNa = [2 - 6]. Les membranes à base de PI adhèrent bien en surface (liaison covalente) mais leur sensibilité est relativement faible par rapport aux membranes PVC. Dernièrement, les membranes à base de PSX ont été étudiées. Elles sont caractérisées par une bonne adhérence en surface silanisée, une bonne compatibilité avec la technologie silicium et une bonne sensibilité.

- Potassium K^+. Baccar & al. ont proposé d'utiliser l'implantation ionique de potassium K^+ et d'aluminium Al^{+3} de faible énergie dans la grille isolante SiO_2 [59]. La sensibilité de ces capteurs aux ions potassium est de 41 mV/pK. Notons que ces capteurs pK-ChemFETs ont une durée de vie plus longue que ceux avec des membranes polymériques. Dans la bibliographie [60] on trouve des capteurs pK-ChemFETs basés sur les matrices de PVC, de polyuréthane et de PSX. Les plus répandues sont des pK-ChemFETs à base de PSX avec BME 44 ou valynomicine comme ionophore. Ils montrent une bonne sensibilité de 56 mV/pK et une faible interférence avec des ions Li^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+};

- Calcium Ca^{2+}. Pour rendre les capteurs pH-ChemFET sensibles aux ions calcium, on dépose sur la grille de SiO_2 des membranes polymériques soit à base de polyuréthane [61] avec un ionophore ETH 129 soit à base de PSX avec une couche intermédiaire de polyHEMA [62]. La sensibilité de ces capteurs est autour de 28 mV/Ca quelle que soit la matrice.

Les ChemFETs ont été utilisés pour détecter des ions métalliques en solution tels que les ions cadmium Cd^{2+}, plomb Pb^+, cuivre Cu^{2+}, magnésium Mg^{2+}, césium Cs^+. Les membranes ont été réalisées sur une matrice PSX qui contient les ionophores suivants: cadmium ionophore (ETH 1062), plomb ionophore, calixarènes, magnésium ionophore (ETH 4030), césium ionophore selon les ions à détecter [63]. La couche de As_2S_3 obtenue par CVD et dopée par des ions argent est également sensible aux ions argent Ag^+ avec une sensibilité de 57 mV/Ag [64].

L'application des ChemFETs pour la détection des métaux reste à nos jours un axe de recherche des laboratoires. Le développement industriel est freiné par les propriétés des couches sensibles.

b) détection des ions dans le cadre de l'analyse de l'eau (NH_4^+, NO_3, Cl^-, PO_4^{3-})

L'une des premières applications des ChemFETs dans l'analyse de l'environnement aqueux passe par le contrôle de la concentration des ions ammonium NH_4^+, nitrate NO_3^-, chlorure Cl^- et phosphate PO_4^{3-}.

Donnons brièvement l'information générale sur chaque type d'ions.

L'ammoniac se retrouve dans la plupart des eaux par suite de la dégradation biologique des matières organiques azotées, mais il peut également s'infiltrer dans les eaux souterraines et les eaux de surface par suite de déversements des déchets industriels. L'ammoniac est très soluble dans l'eau et on le retrouve dans le milieu liquide sous la forme des ions ammonium NH_4^+.

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau, l'ion est très mobile dans les sols et pénètre dans les nappes phréatiques lorsque sa quantité dépasse ce que les plantes peuvent utiliser. Le contrôle des ions nitrates NO_3^- donne des informations à propos de la pollution des eaux par les engrais à base de nitrates et des matières organiques décomposées.

Les chlorures sont largement répandus dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium NaCl et de potassium KCl. La présence de chlorures dans les sources d'eau peut être attribuée à la dissolution des dépôt de sel, à l'épandage de sel sur les routes enneigées, aux effluents des usines de produits chimiques, à l'exploitation des puits de pétrole, aux eaux d'égouts. Chacune de ces sources peut entraîner une contamination locale des eaux de surface et des eaux souterraines. L'ion chlorure est très mobile et finit par être transporté dans des bassins fermés ou vers les océans.

Le phosphore est un élément indispensable à la vie. En soi, il n'est pas toxique, mais il provoque l'eutrophisation lorsqu'il est en excès dans les eaux.

A la base des capteurs pNH_4-ChemFET, pNO_3-ChemFET, pCl-ChemFET et pPO_4-ChemFET se trouve une matrice polymérique: PVC, PolyHEMA (comme couche intermédiaire), polyuréthane, polyacrylate, PSX [49]. Ces capteurs ont une sensibilité quasi nernstienne de 56 mV/pNH_4, 54 mV/pNO_3, 51 mV/pCl et 56 mV/pPO_4 respectivement. La qualité de détection dépend de la composition des membranes. Les membranes à base de

PVC possèdent une faible adhérence en surface, elles perdent le plastificateur avec le temps et leur utilisation ne se justifie que pour un usage unique.

Les membranes des capteurs d'ammonium pNH_4-ChemFET et de nitrate pNO_3-ChemFET sont souvent réalisées soit sur la matrice de PSX avec différents types d'ionophores: nonactine [65], zéolite [66] pour la détection des ions ammonium et TDAN (TetraDodecylAmmonium Nitrate) – pour la détection des ions nitrate [67], soit sur la membrane PolyHEMA/Siloprene avec les mêmes ionophores [26]. Ces capteurs possèdent une bonne sensibilité et linéarité dans la gamme de concentration importante pNH_4 ou pNO_3 = [1 - 4], même s'il existe des phénomènes de saturation pour les faibles concentrations pNH_4 ou pNO_3 = 5.

Pour les ions chlorure Cl^- une étude des propriétés des membranes à base de polyuréthane photosensible avec six ionophores différentes (ETH 9033, ETH 9009, MnTPPCl, organotin composition et TDMACl) est présentée dans [68].

Pour la détection des phosphates PO_4^{3-}, Martijn & al. ont proposé d'utiliser l'uranyl cations introduit dans le salophene [69]. La sensibilité est autour de 56 mV/pPO_4 mais il existe un problème de stabilité du capteur.

Le tableau 1.1 regroupe les informations générales concernant ces quatre types d'ions.

Ions	Matrice	Ionophore	Sensibilité	Ref.
Nitrate, NO_3^-	PCV, PSX, polyacrylate	TDAN	[48-54] mV/pNO_3	26, 49, 67
Ammonium, NH_4^+	PVC, PSX, polyHEMA/siloprene	nonactine	[46-56] mV/pNH_4	26, 65, 66
Chlore Cl^-	Polyuréthane	ETH : 9033, 9009	[50-51] mV/pCl	68
Phosphate PO_4^{-3}	Salophene	Uranyle cation	[50-56] mV/pH_2PO_4	69

Tableau 1.1: Caractéristiques des membranes des ChemFETs

Malgré leurs avantages pour l'analyse des eaux, les capteurs ammonium, nitrate, chlorure et phosphate restent encore à l'état de recherche. Les progrès en développement de ces capteurs montrent que dans un avenir proche ils seront capables de faire concurrence aux électrodes ionosensibles (EIS).

III Avantages et inconvénients des ChemFETs

Les avantages et les inconvénients des microcapteurs chimiques ChemFETs sont regroupés dans le tableau 1.2.

Avantages	Inconvénients
Compatibilité avec la technologie silicium	Dérive temporelle
Faible coût	Vieillissement
Possibilité de conception des capteurs "jetables"	Sensible à la force ionique de la solution
Miniaturisation	Calibration fréquente
Intégration dans les systèmes monolithiques	Optimisation du packaging
Robustesse	Difficulté d'intégration des couches sensibles
Facilité et commodité d'utilisation	Intégration d'une électrode de référence
Faible résistance de sortie	
Caractère générique: adaptation à tout type d'ions dans le cadre de systèmes multicapteurs	
Court temps de réponse	
Faible énergie de consommation	
Interface avec la microfluidique	
Non nécessité du maintient spécial	

Tableau: 1.2 Avantages/inconvénients des capteurs chimiques ChemFETs

A partir d'une structure de base de type pH-ChemFET, identique quelle que soit l'application recherchée, la spécificité du capteur sera finalement obtenue par l'adjonction de la couche chimiquement sensible. Autrement dit, les capteurs chimiques ChemFETs présentent une structure générique qui permet de concevoir sur la même puce le système de micro capteurs selon leurs applications. D'autre part, les caractéristiques des capteurs: (sensibilité et sélectivité) ne dépendent que des propriétés chimiques des couches ionosensibles. De nombreux travaux de recherche sont ainsi menés pour optimiser le dépôt collectif de couches sensibles ainsi que leurs sensibilité et sélectivité.

Si l'utilisation d'une électrode de référence ne permet pas leur intégration complète, des solutions, actuellement à l'étude, passent par la fabrication des microélectrodes de pseudo référence en faisant l'appel aux métaux nobles (or, platine).

Le ChemFET présente aussi une meilleure robustesse et une faible résistance de sortie comparée aux électrodes ionosensible (EIS). Ils sont aussi adaptables avec différentes interfaces de mesure électroniques.

Enfin, l'avantage majeur reste lié à sa totale compatibilité avec la technologie silicium. Certainement, cette technologie nécessite la mise en oeuvre d'investissements lourds et de matériels performants, mais en contrepartie, l'utilisation des techniques de production collective de la microélectronique permet la conception et la réalisation de systèmes multi-capteurs intégrés avec de faibles coûts, donc jetables. Cet avantage fait du capteur ChemFET un candidat sérieux pour son développement dans le cadre de l'analyse chimique des milieux aqueux.

Malgré de nombreux travaux de recherche sur les ChemFETs (théorie, fabrication, encapsulation et intégrations des matériaux sensibles) présentés dans ce chapitre, seul les capteurs pH – ChemFETs sont actuellement commercialisés industriellement. Dans le cadre de cette thèse ainsi que du projet européen SEWING, nos intérêts ont été focalisés sur le développement de la structure générique pH-ChemFET pour la détection des ions ammonium NH_4^+ dans le cadre de l'analyse de l'eau.

Références bibliographiques

[1] W. Penney, L. Lau, MOS Integrated circuits, 1985, p.450

[2] P. Begveld, Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurement, IEEE, Trans Biomed, BME 17, 1970

[3] P. Begveld, ISFET, Theory and practice, IEEE Sensor conference Toronto, October, 2003

[4] P. Begveld, Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years, Sensors and Actuators B6, 2002, p. 1-20

[5] R. E. G. van Hal, J. C. T. Eijkel and P. Bergveld, A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters, Sensors and Actuators B 24, 1995, p. 201-205

[6] L.K. Meixner, S. Koch Simulation of ISFET operation based on the site binding model, Sensors and Actuators B, 6, 1992, p. 315-318

[7] D.E Yates, S. Levine, T.W. Healy, Site binding model of the electrical double lauer at the oxide/water interface, J. Chem. Soic., Faraday Trans. 71, 1974, p. 1807-1818

[8] L.J. Bousse, N.F de Rooij, P. Bergveld, Operation of chemically sensitive field effect sensors as function of the properties of the insulator/electrolyte interface, IEEE transaction on Electron Devices, vol ED 30, 1983, p. 1263-1270

[9] L.J. Bousse, PhD thesis, Technische Hogeschool, Twente, 1982

[10] C. Cané, I. Gracia, A. Merlos, Microtechnologies for pH ISFET chemical sensors, Microelectronics journal, 28, 1997, p. 389-405

[11] R.L. Smith, D.C. Scott, An integrated sensor for electrochemical measurements IEEE Trans. Biomed. Eng. BME – 033, p. 34-37

[12] A. van den Berg and A. Grisel, H. van den Vlekkert and N. F. de Rooij, A micro-volume open liquid-junction reference electrode for pH-ISFETs, Sensors and Actuators B1, 1990, p. 425-432

[13] Hiroaki Suzuki, Taishi Hirakawa, Satoshi Sasaki, Isao Karube Micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode, Sensors and Actuators B46, 1998, p. 146-154

[14] I-Yu Huang, Ruey-Shing Huang Fabrication and characterization of a new planar solid-state reference electrode for ISFET sensors, Thin Solid Films 406, 2002 p. 255-261

[15] C. Bartic, A. Campitelli, K. Baert, J. Suls, A low-cost CHEMFET device based on an organic thin-film transistor, 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Switzerland July 2-5, 2000, p. 208

[16] M. J. Milgrew, P. A. Hammond and D. R. S. Cumming, The development of scalable sensor arrays using standard CMOS technology, Sensors and Actuators B103, 2004, p. 37-42

[17] D. Ewald, A. Van den Berg, A. Grisel, Technology for backside contacted pH-sensitive ISFETs embedded en a p-well structure, Sensors and Actuators B1, 1990, p. 335-340

[18] H. H. van den Vlekkert and N. F. de RooijA. van den Berg and A. Grisel, Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET, Sensors and Actuators B1, 1990, p. 395-400

[19] A. S. Poghossian, Method of fabrication of ISFETs and ChemFETs on a SiSiO2Si structure, Sensors and Actuators B13, 1993, p. 653-654

[20] T. Sakai, I. Amemiay, S. Uno, M. Katsura, A back-side contact ISFET with a silicon-insulator-silicon structure, Sensors and Actuators B1, 1990, p. 341-344

[21] A. Merlos, E. Cabruja, J. Esteve, New technology for easy and fully IC-compatible fabrication of backside-contacted ISFETs, Sensors and Actuators B24 1995 p. 228-231

[22] C. Dumschat, H. Müller, H. Rautschek and H. -J. TimpeW. Hoffmann, M. T. Pham, J. Hüller, Encapsulation of chemically sensitive field-effect transistors with photocurable epoxy resins, Sensors and Actuators B2, 1990, p. 271-276

[23] N.J. Ho J. Kratochvil, Encapsulation of polymeric membrane based-ion-selective field effect transistors, Sens. Actuators 4, 1983, p.413-421

[24] R. E. G. Van Hal, P. Bergveld, J. F. J. Engbersen and D. N. Reinhoudt, Characterization and testing of polymer-oxide adhesion to improve the packaging reliability of ISFETs, Sensors and Actuators B 23, 1995, p. 17-26

[25] M. Chudy, W. Wróblewski, A. Dybko and Z. Brzózka, Multi-ion analysis based on versatile sensor head, Sensors and Actuators B 78, 2001, p. 320-325

[26] P. Temple-Boyer , J. Launay , I. Humenyuk , T. Do Conto , A. Martinez , C. Bériet, A. Grisel, Study of front-side connected chemical field effect transistor for water analysis Microelectronics Reliability, 44, 2004, p. 443-447

[27] W. Oelßner, J. Zosel, U. Guth, T. Pechstein, W. Babel, J. G. Connery, C. Demuth, M. Grote Gansey and J. B. Verburg, Encapsulation of ISFET sensor chips Sensors and Actuators B 105, 2005, p. 104-117

[28] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, N.F. de Rooij, Comparison of the hysteresis of Ta_2O_5 and Si_3N_4 pH-sensing insulators, Sens. Actuators B 17, 1994, p. 157–160

[29] D. L. Harame, L.J. Bousse, J.D. Shott, J.D. Meindl, Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators, IEEE Trans. Electron Devices ED-34, 1987, p. 1700-1706

[30] B. D. Liu, Y.K. Su, S.C. Chen, Ion-sensitive field effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing, Int. J. Electron 1, 1989, p. 59-63

[31] Abu Bakar Md. Ismail, Tetsuro Harada, Tatsuo Yoshinobu, Hiroshi Iwasaki, M. J. Schöning, H. Lüth, Investigation of pulsed laser-deposited Al_2O_3 as a high pH-sensitive layer for LAPS-based biosensing applications, Sensors and Actuators B 71, 2000, p. 169-172

[32] Dae-Hyuk Kwon, Byung-Woog Cho, Chang-Soo Kim and Byung-Ki Sohn Effects of heat treatment on Ta_2O_5 sensing membrane for low drift and high sensitivity pH-ISFET, Sensors and Actuators B 34, 1996, p. 441-445

[33] Y. Ito, Long-term drift mechanism of Ta2O5 gate pH-ISFETs, Sensors and Actuators B 64, 2000, p. 152-155

[34] Li-Lun Chi, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun and Shen-Kan Hsiung, Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane, Materials Chemistry and Physics, Vol. 63, 2000, p. 19-23

[35] Jung Chuan Chou and Yii Fang Wang, Preparation and study on the drift and hysteresis properties of the tin oxide gate ISFET by the sol–gel method, Sensors and Actuators B 86, 2002, p. 58-62

[36] Jung-Chuan Chou and Jung-Lung Chiang, Ion sensitive field effect transistor with amorphous tungsten trioxide gate for pH sensing Sensors and Actuators B 62, 2000, p. 81-87

[37] D. Sobczynska, W. Torbicz, ZrO_2 gate pH-sensitive field effect transistor, Sensors and Actuators, Vol. 6, 1984, p.93-105

[38] Jung Chuan Chou, Yii Fang Wang,Temperature Characteristics of a-Si:H Gate, Materials Chemistry and Physics, Vol. 70, 2001, p. 107-111

[39] R. Müller, A. Denisenko, M. Adamschik and E. Kohn, On the ion-sensitivity of H-terminated surface channel devices on diamond, Diamond and Related Materials, Vol. 11, 2002, p. 651-656

[40] H. Voigt, F. Schitthelm, T. Lange, T. Kullick and R. Ferretti, Diamond-like carbon-gate pH-ISFET, Sensors and Actuators B 44, 1-3, 1997, p. 441-445

[41] Paik-Kyun Shin,Thomas Mikolajick, Alkali- and hydrogen ion sensing properties of LPCVD silicon oxynitride thin films Thin Solid Films, Vol. 426, 2003, p. 232-237

[42] R. Smith, R.J. Huber, J. Janata, Electrostatically protected ion sensitive field effect transistors, Sensors and Actuators, Vol. 5, 1984, p. 127-136

[43] S. Wakida, S. Mochizuki, R. Makabe, A. Kawahara, M. Yamane, S. Takasuka, K. Higashi, pH-sensitive ISFETs based on titanium nitride and their application to battery monitor, Proc. Trancducers 91, San Francisco, CA, may, 1991, p. 222-224

[44] T. Katsube, pH-sensitive sputteres iridium oxide films, Sensors and Actuators, Vol. 2 1982 p. 333-335

[45] Jung-Chuan Chou and Lan Pin Liao, Study on pH at the point of zero charge of TiO2 pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method, Thin Solid Films, 476, 2005, p. 157-161

[46] Anger Fog, Richard P. Buck, Electronic semiconducting oxides as pH sensors, Sensors and Actuators 5 1984, p. 137–146

[47] S. Wakida , M. Ohnishi , M. Yamane , K. Higashi , J. Liu ,X.Wu , Z. Zhang, pH-ISFETs using tertiary amines as sensing material, Sensors and Actuators B 66 2000 p. 153–155

[48] T. Akiyama, Y. Ujihira, Y. Okabe, T. Sugano, E.Niki, Ion-sensitive field effect transistors with onorganic gate oxide for pH sensing, IEEE transaction on Electron Devices, vol ED 29, N12, 1982, p: 1936-1941

[49] W. Wróblewski, A. Dybko, E. Malinowska, Z. Brzózka, Towards advanced chemical microsensors—an overview, Talanta 63, 2004, p. 33–39

[50] Paik-Kyun Shin, Thomas Mikolajick, H+, Na+, and K+ ion sensing properties of sodium and aluminum coimplanted LPCVD silicon oxynitride thin films, Applied Surface Science, Vol. 207, 2003, p. 351-358

[51] P.D. Van der Wal, A. Van den Berg, N.F. de Rooij, Universal approach for the fabrication of Ca^{2+}, K^{+} and NO_3^{-} sensitive membrane ISFETs, Sensors and Actuators, B, 18-19, 1994, p. 200-207

[52] A. Van den Berg, A. Grisel, An ISFET-based calcium sensor using a photopolymerized polysiloxane membrane, Sensors and Actuators, B4 1991, p. 235-238

[53] J. Muñoz, C. Jimenez, A. Bratov, J. Bartroli, S. Alegret, C. Dominguez, Photosensitive polyurethanes applied to the development of CHEMFET and ENFET devices for biomedical sensing, Biosensors & Bioelectronics 12, 1997, p. 577-585

[54] Z. M. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, H. Jaffrezic, G. Marest and A. Plantier, Sodium microsensors based on ISFET/REFET prepared through an ion-implantation process fully compatible with a standard silicon technology, Sensors and Actuators B 32, 1996, p. 101-105

[55] E. Totu, A. Maria Josceanu, A. Covington Improved potassium-selective membrane using valinomycin as ionophore for ion-selective microdevices, Materials Science and Engineering: C, Vol. 18, 2001, p. 87-91

[56] G. Högg, O. Lutze, K. Cammann, Novel membrane material for ion-selective field-effect transistors with extended lifetime and improved selectivity, Analytica Chimica Acta, Vol. 335, 1996, p. 103-109

[57] S. Rochefeuille, C. Jimenez, S. Tingry, P. Seta and J. P. Desfours, Mixed Langmuir–Blodgett monolayers containing carboxylic ionophores. Application to Na^{+} and Ca^{2+} ISFET-based sensors, Materials Science and Engineering: C, Vol. 21, 2002, p. 43-46

[58] S. Levichev, A. Bratov, Y. Vlasov, New photocurable composition for ISFET polymer membranes, Sensors and Actuators B 19, 1994, p. 625-628

[59] Z. M. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, H. Jaffrezic, G. Marest and A. Plantier K+-ISFET type microsensors fabricated by ion implantation, Materials Chemistry and Physics, Vol. 48, 1997, p. 56-59

[60] E. A. Moschou, Nikolas A. Chaniotakis Potassium selective CHEMFET based on an ion-partitioning membrane, Analytica Chimica Acta, Vol. 445, 2001, p. 183-190

[61] A. Bratov, N. Abramova, C. Domínguez Lowering the detection limit of calcium selective ISFETs with polymeric membranes, Talanta, Vol. 62, 2004, p. 91-96

[62] A. van den Berg, A. Grisel, E. Verney-Norberg, An ISFET-based calcium sensor using a photopolymerized polysiloxane membrane, Sensors and Actuators B4, 1991, p. 235-238

[63] M. Ben Ali, R. Kalfat, H. Sfihi, J.M. Chovelon, H. Ben Ouada, N. Jaffrezic-Renault, Sensitive cyclodextrin–polysiloxane gel membrane on EIS structure andISFET for heavy metal ion detection, Sensors and Actuators B 62 2000, p. 233–237

[64] R. Tomova, J. Assa, R. Stoycheva-Topalova and A. Buroff, As_2S_3 and AgI thin layers as ion sensitive membranes, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 260, 1999, p. 195-198

[65] Z. Brzózka, M. Dawgul, D. Pijanowska and W. Torbicz, Durable NH_4^+-sensitive CHEMFET, Sensors and Actuators B 44, 1997, p. 527-531

[66] M. L. Hamlaoui, R. Kherrat, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renault and A. Walcarius, Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite, Materials Science and Engineering: C, Vol. 21, 2002, p. 25-28

[67] Martijn M. G. Antonisse, Ronny J. W. Lugtenberg, Richard J. M. Egberink, Johan F. J. Engbersen and David N. Reinhoudt Durable nitrate-selective chemically modified field effect transistors based on new polysiloxane membranes, Analytica Chimica Acta, Vol. 332, 1996, p. 123-129

[68] A. Bratov, N. Abramova, C. Domínguez, Investigation of chloride sensitive ISFETs with different membrane compositions suitable for medical applications, Analytica Chimica Acta, Vol. 514, 2004, p. 99-106

[69] Martijn M. G. Antonisse, Bianca H. M. Snellink-Ruël, Johan F. J. Engbersen and David N. Reinhoudt, H2PO4--selective ChemFETs with uranyl salophene receptors, Sensors and Actuators B 47, 1998, p. 9-12

CHAPITRE II

Présentation de la filière technologique des microcapteurs chimiques ChemFETs

Introduction

La miniaturisation et l'intégration des capteurs chimiques sont des points importants pour apporter des perfectionnements dans l'analyse de l'environnement. Dans ce contexte, les micro-capteurs chimiques ChemFETs sont devenus des véritables concurrents aux électrodes ionosensibles grâce à leur compatibilité avec les procédés standards de la microélectronique. Ces derniers impliquent en effet la fabrication collective à faible coût et l'intégration des micro-capteurs ChemFETs [1, 2]. Ils vont pouvoir s'intégrer facilement dans les microsystèmes monolithiques d'analyse chimique qui se caractérisent par une faible puissance de consommation, une bonne fiabilité et un niveau réduit d'encombrement [3].

Plus généralement, on peut dire qu'un capteur ChemFET se compose de deux parties: un transducteur chimique et un transducteur électrique. A la base du transducteur chimique, on trouve une membrane chimiquement sensible qui est responsable des propriétés principales des capteurs: la sensibilité, la sélectivité et la stabilité. A la base du transducteur électrique, se trouve un transistor MOS avec une grille métallique isolée servant d'électrode de référence. Il sert à transformer les grandeurs chimiques en signaux électriques qui seront traités afin de réduire les influences parasites (dérive, température, lumière…). Au total, la technologie des deux parties doit être optimisée afin d'obtenir un capteur fiable.

Les capteurs pH-ChemFETs sont déjà rentrés dans le rang des micro-capteurs chimiques traditionnels. Plusieurs couches chimiques ont été développées avec succès pour détecter les ions hydrogène (Si_3N_4, Ta_2O_5, Al_2O_3, SnO_2, TiO_2, ZrO_2 (voir chapitre I, sous paragraphe 2.3)). Dans notre procédé technologique le nitrure de silicium Si_3N_4 a été utilisé comme membrane ionosensible car ce matériau est bien maîtrisé au laboratoire et compatible avec la technologie silicium. De plus, les capteurs pH avec grille diélectrique SiO_2/Si_3N_4 se caractérisent par une bonne sensibilité et par un temps de réponse court [4]. Grâce à leur caractère générique, ils sont adaptables à la détection d'autres types d'ions dans la solution. Mentionnons que plusieurs couches ionosensibles et leurs méthodes de dépôt ont été développées [5], et qu'un grand intérêt se porte sur le dépôt des membranes à

base de polymères à l'aide des techniques de la microélectronique. C'est un point attractif pour l'industrie.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la conception des différentes structures chimiques ChemFETs à canal préformé selon leur cahier des charges. Nous décrirons le choix des paramètres technologiques des micro-capteurs ChemFETs ainsi que l'adaptation du jeu de masques. Les différents essais d'implantation ainsi que les simulations 2D ont permis de valider les profils de dopage des ions arsenic dans le canal du ChemFET.

Dans la deuxième partie, nous décrirons les étapes du procédé technologique des ChemFETs à canal préformé.

Dans la troisième partie, nous présenterons les différentes techniques utilisées pour le dépôt des couches sensibles à base de matériaux organiques en insistant sur leurs avantages et inconvénients.

La quatrième partie sera consacrée à l'encapsulation spécifique pour des micro-capteurs FSC-ChemFETs qui a été développée au LAAS.

Enfin, dans la cinquième partie, nous décrirons la conception de la chambre de mesure associée aux micro-capteurs FSC-ChemFETs "carrés".

I Conception des micro-capteurs chimiques ChemFETs à canal préformé

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, il existe deux types de technologie des capteurs chimiques ChemFETs [6]:

- ChemFETs connectés face avant (FSC). Ce type de capteurs est réalisé par un simple procédé technologique, mais exige l'optimisation de l'encapsulation [7].
- ChemFETs connectés face arrière (BSC). La fabrication des BSC-ChemFETs exige des étapes technologiques supplémentaires (usinage de silicium, soudage anodique etc.). Par contre, les ChemFETs connectés face arrière ne nécessitent pas une encapsulation particulière grâce à l'utilisation d'une chambre spécifique de mesure [8].

Bien qu'il existe des méthodes de fabrication des ChemFETs en technologie CMOS [9, 10, 11, 12], nous avons choisi la technologie FSC-ChemFETs pour sa simplicité par rapport aux capteurs BSC-ChemFETs.

Nous avons réalisé deux types de capteurs: des ChemFETs à canal non préformé et des ChemFETs à canal préformé. Le procédé technologique pour les ChemFETs à canal non préformé a été décrit dans la thèse de W. Sant [13]. Le procédé technologique pour les ChemFETs à canal préformé a été mis au point dans le cadre de nos travaux de thèse.

Deux structures des micro-capteurs ChemFETs ont été réalisées:

- Une structure ChemFET de dimension 2 x 5 mm^2 dite structure "bâtonnet";
- Une paire ChemFET-ReMOS de dimension 5 x 5mm^2 dite structure "carrée", permettant des mesures différentielles.

La dimension de la paire ChemFET/ReMOS est compatible avec la chambre de mesure comme il a été prévu dans le projet européen SEWING. Cette paire ChemFET/ReMOS est également destinée à réduire l'influence de la température et de la lumière sur le fonctionnement du capteur chimique.

I.1 Cahier des charges

L'objectif de nos travaux de recherche consiste à réaliser des capteurs chimiques ChemFETs pour l'analyse environnementale (détection des ions H^+, NH_4^+, NO_3^+, K^+, Na^+, Ca^{2+},…) dans le cadre du projet européen SEWING. Dans le cadre de la thèse nous nous intéresserons aux détections des ions hydrogène H^+ et ammonium NH_4^+.

Les spécifications pour ces composants sont les suivantes:

Technologiques & adaptation de la géométrie des masques:

- Epaisseur d'isolant diélectrique SiO_2/Si_3N_4 : 300 Å et 800 Å respectivement;
- Réalisation des composants de différentes longueurs de grille: (L = 10 µm; 20 µm; 30 µm et grille serpentine);
- Absence d'une électrode intégrée;
- Dimension du plot de polysiloxane: 1410 µm x 1000 µm pour la structure "carrée" et 880 µm x 1630 µm pour la structure "bâtonnet";

- Dimension des puces: 2mm x 5mm (trois plots de contacts);
- Dimension des puces: 5mm x 5mm (deux plots de contact sur la face arrière du circuit imprimé);
- Prise en compte des chemins de découpe (largeur: 50 µm).

Electriques:

- Tension de seuil $V_T = 0,7$ V pour des ChemFETs à canal non préformé et $V_T = -1$ V et -1,5 V pour des ChemFETs à canal préformé;
- Courant de fuite $I_{off} \leq 1\mu A$;
- Polarisation électrique: $V_{gs} \leq 3$ V; $I_{ds} \leq 1$ mA; $V_{ds} \leq 2$V;
- Compensation thermique et lumineuse.

Chimiques:

- Fonctionnement en milieu aqueux;
- Possibilités d'utilisation dans des milieux à forte turbidité;
- Dérive temporelle < 1 mV/h (pH = 7);
- Durée de vie ≥ 6 mois;
- Mesure du pH dans la gamme pH = [2…12];
- Adaptation aux mesures d'autres types d'ions X (NH_4^+, K^+, NO_3^-, Ca^{2+},…) dans la gamme de concentration pX = [1…5];
- Adhérence forte de la couche sensible sur la grille diélectrique;
- Fabrication collective des membranes ionosensibles.

Une étape importante dans la réalisation finale des micro-capteurs ChemFETs consiste à assurer leur étanchéité dans le milieu liquide. Ceci exige une encapsulation fiable. L'enrobage de ces capteurs ChemFETs se fait soit en silicone, soit en époxy, selon leurs applications.

I.2 Adaptation des masques

La configuration et les dimensions des composants ont été adaptées pour répondre aux spécifications imposées dans le cadre du projet européen SEWING.

Le jeu de masques créé pour la fabrication des structures ChemFETs a été dessiné à l'aide du logiciel Cadence/ LayoutPlus. Les masques ont été fabriqués dans la centrale de technologie du LAAS-CNRS.

Le jeu de masques contient les deux configurations de capteurs ChemFETs (annexe II.1). La distance entre les composants est de 50 µm pour faciliter la découpe d'une plaquette réalisée.

Neuf masques ont été nécessaires pour la fabrication des composants ChemFETs. Les masques #7, #8, #9 sont destinés à la réalisation collective des couches sensibles.

Rappelons que la surface de la grille diélectrique se trouve en contact direct avec le milieu liquide. Bien évidement, nous avons choisi la longueur de la grille suffisamment grande par exemple de quelques dizaines de micromètres pour assurer un bon contact avec la solution. En contre-partie, cela dégrade les caractéristiques électriques du capteur. Nous avons adapté le masque # 4 (ouverture de grille) pour étudier l'influence de la longueur de grille sur la sensibilité des capteurs. Ceci permettra de trouver un bon compromis entre les caractéristiques électriques et chimiques des composants. Quatre types de grilles ont été réalisées pour les ChemFETs "bâtonnets":

- L = 10 µm;
- L = 20 µm;
- L = 30 µm;
- grille serpentine.

Les paramètres géométriques de la grille serpentine sont présentés sur la figure 2.1.

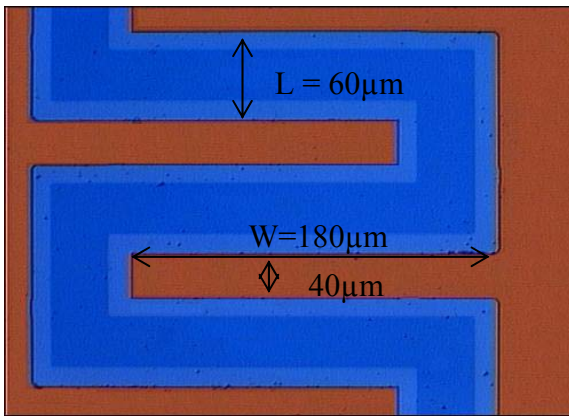


Figure 2.1: Structure de la grille serpentine

Pour résumer, chaque plaquette de silicium contient 45 % de composants "carrés"; 7 % de composants de test avec la grille métallisée (Ti/Au) et 48 % de composants "bâtonnets" avec différentes longueurs des grilles.

I.3 Etude des paramètres technologiques

I.3.1 Choix du substrat

Notre choix s'est porté sur le silicium de type P (les électrons dont la mobilité est trois fois plus grande que celle des trous assurent la conduction dans le canal) avec l'orientation <100> qui assure la meilleure qualité d'oxyde de grille. En utilisant les logiciels ATHENA et ATLAS (voire annexe II.2) nous avons effectué l'analyse de la tension de seuil pour différents dopages d'ions bore du substrat (figure 2.2) [14, 15]. Dans le programme nous avons utilisé un transistor MOS à grille en aluminium ayant les paramètres physiques des ChemFETs à canal non préformé. Le substrat et la source ont été reliés ensemble pour éviter le décalage de la tension de seuil. L'épaisseur de l'oxyde SiO_2 de grille est de 30 nm et la charge dans l'oxyde de grille a été fixée à la valeur de $Q_f = 5x10^{10}$ cm^{-2}. Ce dernier paramètre n'influe pas considérablement sur la tension de seuil d'un transistor.

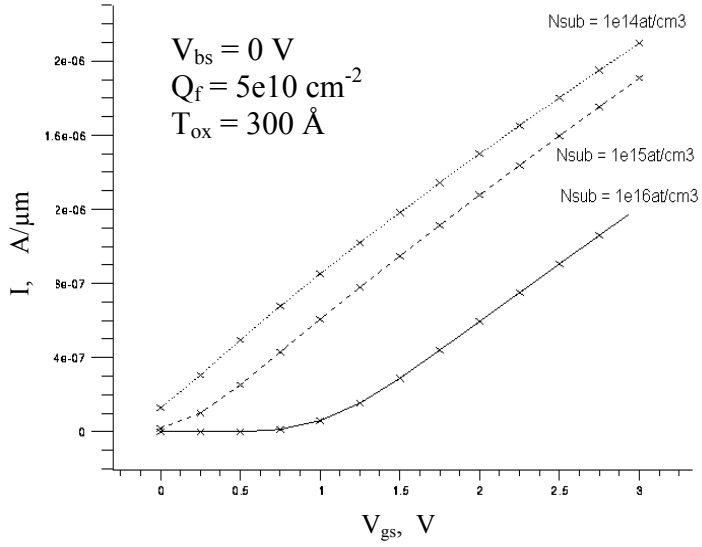
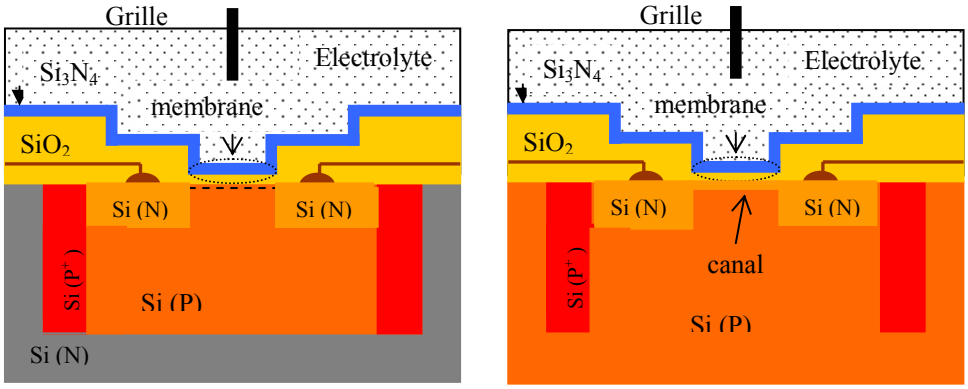


Figure 2.2: Tension de seuil d'un MOS en fonction du dopage de substrat, V_{ds} = 0,1 V

Les ChemFETs à canal non préformé ont été réalisés dans un caisson de type P formé sur un substrat de type N qui sert à augmenter l'isolation électrique du composant. Par contre, pour les ChemFETs à canal préformé, nous n'utilisons pas la plaquette de type N, afin d'éviter la formation d'un transistor parasite npn et un court circuit "canal – substrat" à travers l'électrolyte (figure 2.3).



a) b)

Figure 2.3: Différentes structures des ChemFETs:
a) à canal non préformé;
b) à canal préformé.

Finalement, nous avons choisi la plaquette de silicium dopée bore 10^{15} at/cm^3 (10 Ω·cm) dont la tension de seuil du ChemFET à canal non préformé est autour de 0 V. Nous utiliserons cette valeur pour des calculs de la dose d'implantation.

I.3.2 Stratégie de réalisation

Dans un transistor MOS à canal préformé la tension de seuil dépend du niveau de dopage dans le canal mais surtout de son profil proche de la surface [16]. L'implantation ionique permet d'ajuster précisément la tension de seuil d'un MOS. D'ailleurs, cette précision de contrôle des paramètres offerte par l'implantation ionique est son grand avantage par rapport aux techniques de diffusion. Il existe deux paramètres importants dans l'implantation ionique: la dose et l'énergie d'implantation, qui fixent la valeur du dopage dans le canal du transistor.

Le procédé technologique consiste à introduire par l'implantation ionique une certaine dose de dopants avec une certaine énergie à travers une mince couche d'oxyde SiO_2. En sachant que la redistribution des ions dans le silicium est soumise à la loi de Gauss, cet oxyde de pré-implantation sert à obtenir la concentration maximale des ions à la surface du canal. Par contre, cette couche ne sert pas d'oxyde de grille car elle contient beaucoup de défauts dus à l'implantation. Elle sera enlevée et remplacée par un oxyde "propre" de grille ultérieurement.

Dans notre procédé technologique, l'implantation ionique permet d'ajuster la tension de seuil d'un ChemFET à une valeur négative. Les principales caractéristiques souhaitées sont les suivantes:

- Tension de seuil comprise entre -1,5 V et -1 V;
- Profondeur de jonction "arsenic implanté - substrat" comprise entre 1000 Å et 2000 Å;
- Faible énergie d'implantation

Afin d'obtenir une tension de seuil de l'ordre de -1,5 V, nous avons calculé la dose d'arsenic implanté en utilisant la relation suivante:

$$V_T(imp) = V_T(0) + \frac{q \cdot Dose}{C_{grille}} \tag{2.1}$$

où

V_T: tension de seuil ChemFET à canal non préformé, $V_T = 0$ V (voir figure 2.2);

q: charge d'électron ($q = -1{,}6 \times 10^{-19}$ C);

D: dose d'implantation pour ajuster la tension de seuil;

C_{grille}: capacité de grille par unité de surface.

Lorsque la grille constituée des bicouches SiO_2/Si_3N_4 sera réalisée, la capacité totale est donnée par:

$$C_{grille} = \frac{C_{SiO_2} \times C_{Si_3N_4}}{C_{SiO_2} + C_{Si_3N_4}} = \left[\frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{SiO_2} \cdot \varepsilon_{Si_3N_4}}{t_{SiO_2} \cdot \varepsilon_{Si_3N_4} + t_{Si_3N_4} \cdot \varepsilon_{SiO_2}} \right] \tag{2.2}$$

où

ε_0: permittivité diélectrique du vide;

ε_{SiO2}: permittivité diélectrique de l'oxyde de silicium $\varepsilon_{SiO2} = 3,9$;

ε_{Si3N4}: permittivité diélectrique du nitrure de silicium $\varepsilon_{Si3N4} = 7,5$;

t_{SiO2}: épaisseur de l'oxyde de silicium $t_{SiO2} = 50$ nm;

t_{Si3N4}: épaisseur du nitrure de silicium $t_{Si3N4} = 50$ nm.

$$C_{grille} = \left[\frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{SiO_2} \cdot \varepsilon_{Si_3N_4}}{t_{SiO_2} \cdot \varepsilon_{Si_3N_4} + t_{Si_3N_4} \cdot \varepsilon_{SiO_2}} \right] = 45\, nF/cm^2 \qquad (2.3)$$

Supposons que nous souhaitons avoir la tension de seuil de ChemFET autour de -1,5 V. Donc, à partir de l'équation (2.1) la dose d'implantation est:

$$|Dose| = \frac{\left(V_{T(imp)} - V_{T(0)}\right) \times C_{grille}}{q} = 4,6 \cdot 10^{11}\, at/cm^2 \qquad (2.4)$$

Ainsi, selon la relation théorique 2.1, la dose d'implantation nécessaire pour avoir la tension de seuil autour de -1,5 V est de $4,6 \times 10^{11}$ at/cm^2. Pour vérifier et valider la dose d'implantation pour les ChemFETs à canal préformé, nous avons effectué plusieurs simulations technologiques et électriques. Ceci nous a permis, également, de prendre en considération l'énergie d'implantation et l'épaisseur de la couche de pré-implantation. Les simulation effectuées ainsi que les résultats de simulations sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.3.3 Simulation technologique sous ATHENA

Plusieurs simulations ont été nécessaires pour trouver un compromis entre l'énergie d'implantation, la dose d'implantation et l'épaisseur d'oxyde de pré-implantation. Pour avoir la tension de seuil comprise entre -1,5 V et - 1 V, nous avons optimisé la région de canal afin d'obtenir la concentration maximale d'arsenic en surface et une profondeur de jonction la plus faible possible.

Tout d'abord, pour connaître un ordre de grandeur de la tension de seuil du ChemFET et la comparer à la valeur calculée, nous avons effectué la simulation pour une

dose de $4{,}6x10^{11}$ at/cm^2 avec l'énergie de 50 keV et une épaisseur d'oxyde de pré-implantation de T_{ox} = 40 nm. La valeur de la tension de seuil ainsi obtenue est de l'ordre de -0,36 V. Cette valeur est assez faible par rapport à la valeur prévue par les calculs, qui est de -1,5 V.

Dans ces conditions, nous avons fait varier l'ensemble des paramètres technologiques de la manière suivante:

- Energie d'implantation E = 50 keV; 60 keV; 70 keV;
- Dose d'implantation $1{,}5x10^{12}$ at/cm^2; $2x10^{12}$ at/cm^2; $2{,}5x10^{12}$ at/cm2;$3x10^{12}$ at/cm^2;
- Epaisseur de l'oxyde de pré-implantation $T_{ox_preimpl}$ = 40 nm; 45 nm; 50 nm.

Apres plusieurs simulations, nous avons choisi l'énergie d'implantation de 50 keV comme énergie optimale pour réaliser le canal préformé.

La figure 2.4 représente la dépendance de la tension de seuil du transistor ChemFET avec la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré-implantation.

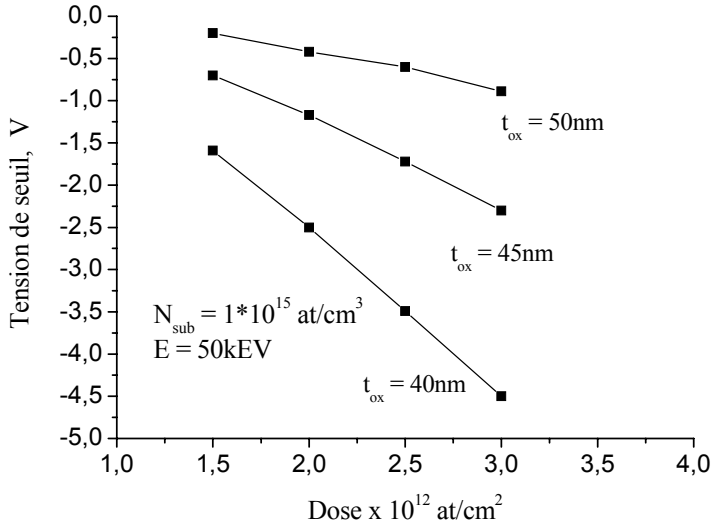


Figure 2.4: Tension de seuil du transistor en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré-implantation

La figure 2.5 montre la dépendance de la profondeur de jonction en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré-implantation.

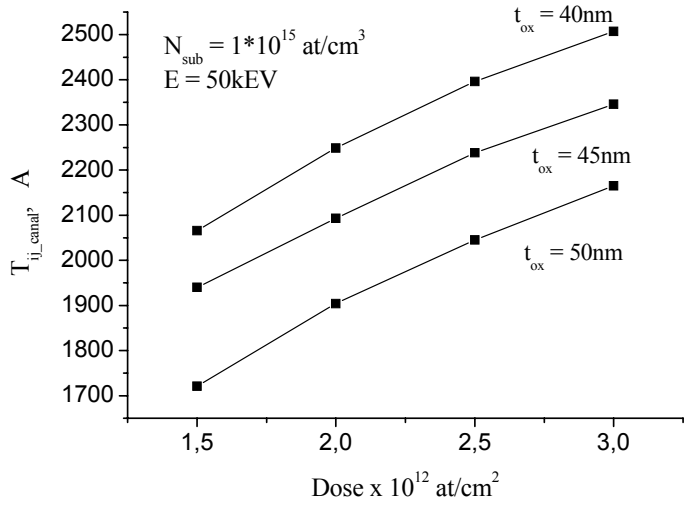


Figure 2.5: Profondeur du canal en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré-implantation

Pour de faibles énergies d'implantation et d'importantes épaisseurs d'oxyde de pré-implantation, la profondeur du canal se trouve réduite. En même temps, nous voulons que la concentration des ions d'arsenic soit maximale en surface du canal. Comme le montre la figure 2.6, pour avoir la plus forte concentration d'ions en surface avec une faible dose d'implantation, il faut que la couche de pré-implantation soit assez mince.

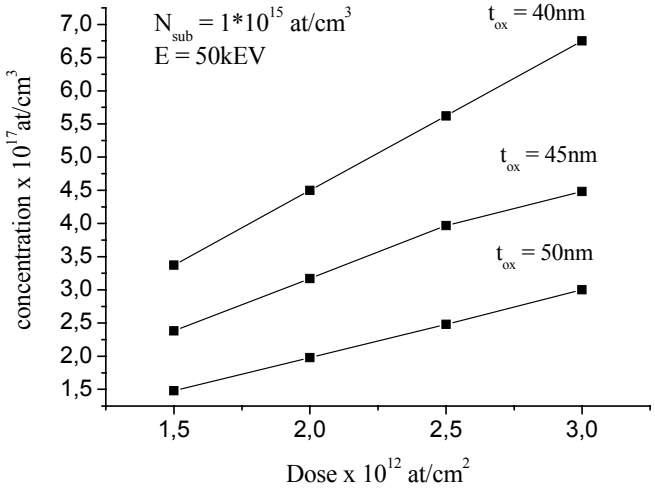


Figure 2.6: Concentration en surface du canal en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré-implantation

Après avoir effectué l'analyse des calculs et des résultats de simulation, nous avons choisi pour la réalisation des composants une épaisseur d'oxyde de pré-implantation de 40 nm.

La figure 2.7 montre la vue en coupe d'une structure MOS à canal préformé simulée en utilisant une dose d'implantation de $1{,}5x10^{12}$ at/cm^2 et une énergie de 50 keV à travers un oxyde de pré-implantation de 40 nm. La coupe A-A' de cette structure (figure 2.8) représente le profil de dopage d'arsenic dans le canal après le recuit. La profondeur de jonction pour ce cas est autour de 2000 Å.

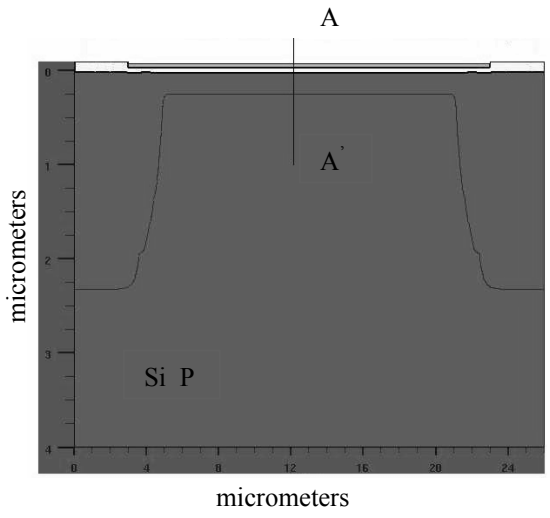


Figure 2.7: Coupe de la structure NMOS à canal préformé

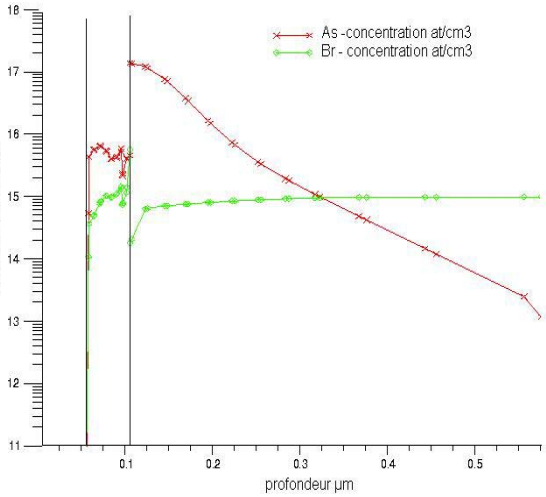


Figure 2.8: Profil de dopage du NMOS à canal préformé après recuit

Ces figures sont des exemples de simulations effectuées pour chaque combinaison des paramètres technologiques.

I.3.4 Simulation électrique sous ATLAS

A partir des résultats de la simulation technologique, nous avons réalisé les simulations électriques pour des structures ChemFETs. La famille des courbes I_{ds} (V_{gs}) à V_{ds} constant a été tracée pour différentes doses d'implantation aux valeurs fixes de l'énergie d'implantation $E = 50$ keV et de l'épaisseur d'oxyde de pré-implantation $T_{ox} = 40$ nm (figure 2.9).

Les valeurs des tensions de seuil obtenues par les simulations Athena et Atlas sont cohérentes. A partir du tableau 2.1, on peut conclure qu'avec l'augmentation de la dose d'implantation, la concentration en surface, l'épaisseur de jonction et le courant de fuite augmentent mais la tension de seuil se décale vers des valeurs plus négatives.

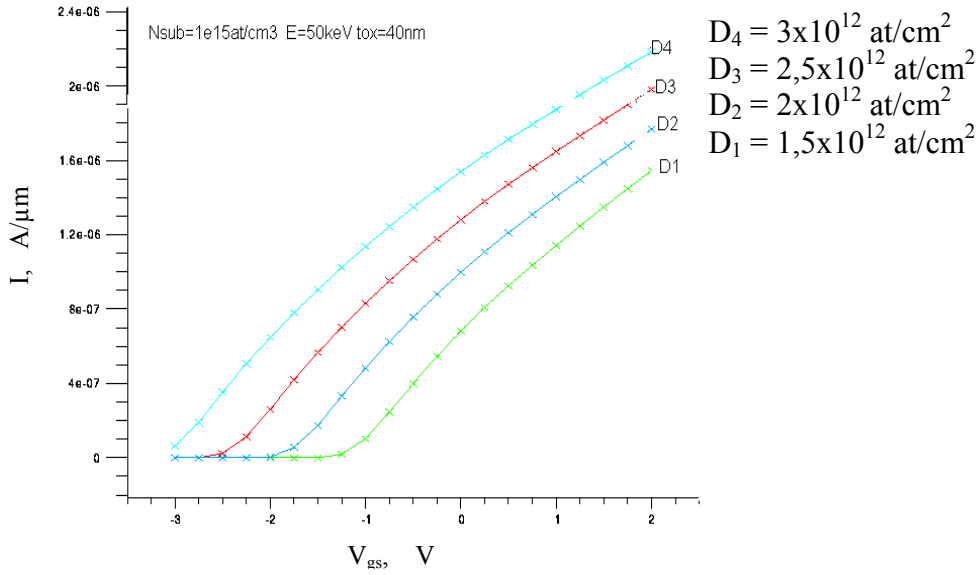


Figure 2.9: Caractéristiques $I_{ds}(V_{gs})$ à V_{ds} = 0,1V d'un transistor MOS à canal préformé

Les résultats de la caractérisation électrique des composants sont reportés dans le tableau 2.1.

Dose (at/cm^2)	E (kEV)	T_{ox} (nm)	C_{canal} (at/cm$^{3)}$	Tjonction, (nm)	I_{fuite} (x10^{-6} A/µm)	Vt (V)
1,5x10^{12}	50	40	7,62x10^{16}	205	0,956	-1.59
2x10^{12}	50	40	1,11x10^{17}	219	3,32	-2.5
2,5x10^{12}	50	40	1,7x10^{17}	225	6,28	-3.1
3x10^{12}	50	40	2,5x10^{17}	234	8,37	-4.02

Tableau 2.1: Caractéristique comparative pour des ChemFETs avec doses différentes

I.3.5 Etude SIMS et analyse des résultats

Nous avons vérifié les résultats de simulation par une réalisation technologique suivie d'une analyse au SIMS (Second Ion Mass Spectrometry) [17].

Rappelons que spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance et d'obtenir des données structurales. Cette technique consiste à bombarder sous vide la surface à analyser avec des ions de faible énergie (1-15 keV). Ces ions pénètrent dans le matériau et perdent leur énergie par des collisions avec les noyaux. Certains atomes de la cible peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour être éjectés. C'est le phénomène de la pulvérisation ionique. Parmi les atomes émis, certains sont ionisés, ce sont les ions secondaires que l'on peut collecter, analyser avec un séparateur de masse, et détecter.
En résumé, l'analyse SIMS des matériaux est basée sur deux principes:

a) bombardement de la surface par un faisceau d'ions primaires qui provoque une pulvérisation.

b) extraction, transport, filtrage et détection des ions formés au cours de la pulvérisation.

Pour étudier la redistribution des ions arsenic à l'aide de SIMS, quatre plaquettes témoins de type P <100> (10^{15} at/cm^3) ont été soumises à l'implantation arsenic de différentes doses d'implantation:

- Echantillon N1: D1 = 1,5x10^{12} at/cm^2;
- Echantillon N2: D2 = 2x10^{12} at/cm^2;
- Echantillon N3: D3 = 2,5x10^{12} at/cm^2;
- Echantillon N4: D4 = 3x10^{12} at/cm^2.

La figure 2.10 représente la redistribution des ions d'arsenic dans le silicium avant le recuit (oxydation de grille) pour les différentes doses d'implantation utilisées.

La courbe relative à l'échantillon N2 (D = 2x10^{12} at/cm^2) est en contradiction avec la logique physique. Ceci est dû à une erreur d'expérimentation et l'échantillon ne sera pas pris en compte dans la suite.

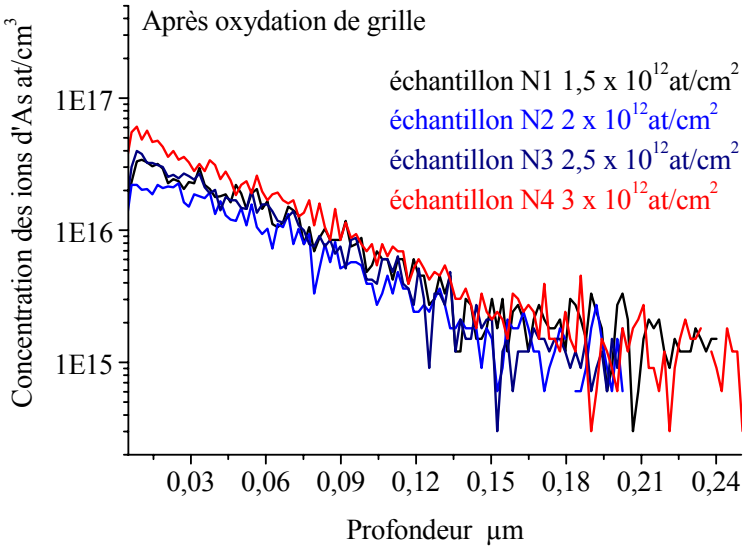


Figure 2.10: Redistribution de la concentration des ions arsenic en profondeur de silicium et en fonction des doses d'implantation

Le tableau 2.2 ci-dessous résume les résultats de simulation et de mesure avant l'oxydation de grille.

N	Dose d'As (at/cm^2) E=50keV	$T_{ox_préimplantation}$ simulée (nm)	$T_{ox_préimplantation}$ réelle (nm)	N_{As} simulée (at/cm^3)	N_{As} réelle (at/cm^3)
1	1,5 x 10^{12}	40	41,1	3,17*10^{17}	1,08*10^{17}
2	2 x 10^{12}	40	43,7	4,41*10^{17}	8,57*10^{16}
3	2,5 x 10^{12}	40	42,5	5,62*10^{17}	1,24*10^{17}
4	3 x 10^{12}	40	42,5	6,65*10^{17}	1,78*10^{17}

Tableau 2.2: Résultats simulés et obtenus avant recuit de la grille

Ensuite, l'oxyde de pré-implantation a été gravé et les plaquettes, précédemment nettoyées dans le bain H_2SO_4/H_2O_2, sont à nouveau prêtes pour l'oxydation. L'oxydation de grille s'effectue à haute température (1000°C). Ceci va entraîner la diffusion des ions d'arsenic en profondeur des échantillons. Les courbes de redistribution des ions d'arsenic après oxydation de grille sont données sur la figure 2.11.

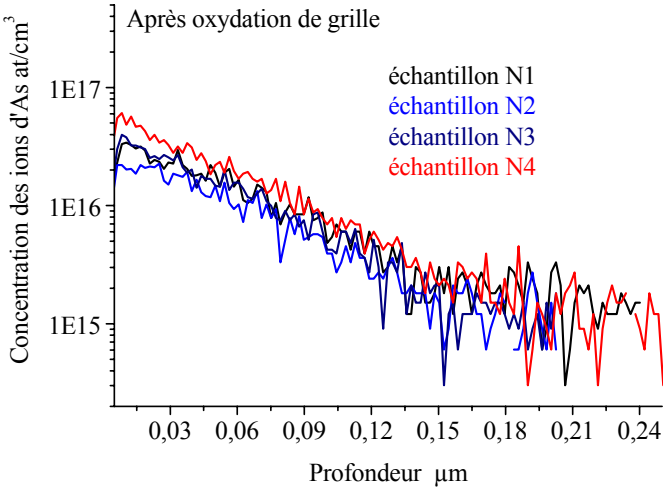


Figure 2.11: Redistribution de la concentration des ions arsenic en profondeur de silicium et en fonction des doses d'implantation après l'oxydation de grille

Le tableau 2.3 ci-dessous regroupe les résultats obtenus par simulation et par l'expérience après l'oxydation de grille.

N	Dose d'As (at/cm^2) E=50keV	$T_{ox_de_la_grille_}$ simulée (nm)	$T_{ox_de_la_grille}$ réelle (nm)	N_{As} simulée (at/cm^3)	N_{As} réelle (at/cm^3)
1	$1,5*10^{12}$	50	76,8	$7,62 \times 10^{16}$	$3,41 \times 10^{16}$
2	$2*10^{12}$	50	65,9	$1,11 \times 10^{17}$	$2,26 \times 10^{16}$
3	$2.5*10^{12}$	50	70,9	$1,3x10^{17}$	$3,98 \times 10^{16}$
4	$3*10^{12}$	50	70,7	$1,58 \times 10^{17}$	6×10^{16}

Tableau 2.3: Résultats obtenus par simulation et expérimentalement après une étape du recuit

On constate sur la figure 2.11 que après l'étape de recuit, on retrouve la même courbe du profil "anormale" pour la dose D = 2×10^{12} at/cm^2. On peut noter un écart relativement important entre les concentrations surfaciques obtenues par simulation et expérimentalement. Cet écart est dû à l'épaisseur d'oxyde de 70 nm au lieu de 50 nm prévu. Dans ce cas, le temps d'oxydation a été plus important ce qui a engendré une

redistribution plus profonde des ions arsenic au niveau du canal et par conséquent la diminution de la concentration en surface et de la tension de seuil.

En fait, la grille SiO_2(50nm)/Si_3N_4(50nm) a été finalement modifiée pour des raisons de fiabilité du ChemFET. Nous avons, en effet, choisi d'augmenter l'épaisseur de nitrure à 80 nm afin d'améliorer l'imperméabilité de la couche. La valeur de la capacité des couches diélectriques C_{di} étant fixée à une valeur de l'ordre de 50 nF/cm^2, il a été nécessaire de réduire l'épaisseur d'oxyde à 30 nm et de développer une grille SiO_2(30nm)/Si_3N_4(80nm). Nos connaissances en matière de simulation nous ont alors permis de retrouver rapidement la dose adéquate, i.e. celle qui permet d'obtenir la tension de seuil imposée par le cahier des charges. En effet pour T_{ox} = 30 nm, des doses de 3,5 x 10^{12} at/cm^2 et de 4 x 10^{12} at/cm^2 permettent d'obtenir des tension de seuil entre -1 V et -1,5 V respectivement.

II Fabrication des micro-capteurs chimiques à canal préformé

II.1 Description du procédé technologique

Le procédé technologique des micro-capteurs ChemFETs à canal préformé et connectés face avant est basé sur les étapes standards de la technologie silicium [18, 19]. Néanmoins, il doit être adapté aux particularités des capteurs chimiques. Au total, il y a 21 étapes dans la réalisation des ChemFETs à partir du choix du substrat jusqu'au choix de l'encapsulation des puces.

- **Choix du substrat**

Nous avons choisi un substrat silicium de type P (dopé Bore) avec une orientation <100> et une résistivité de 10 Ω·cm (N_a = 10^{15} at/cm^3). La dimension des plaquettes est de 4 pouces, imposée par les équipements de la centrale technologique du LAAS-CNRS. L'épaisseur de la plaquette est de 525 µm ce qui assure de bonnes performances mécaniques. Pendant tout le procédé de fabrication, nous avons utilisé des plaquettes

témoins pour effectuer en permanence le contrôle des principaux paramètres technologiques.

➢ Etape 1: Nettoyage des plaquettes de silicium

Le nettoyage des plaquettes est une des étapes régulièrement répétées au long de la fabrication des composants ChemFETs.

Cette procédure est destinée à enlever les impuretés en surface du silicium, elle s'effectue de la manière suivante:

- Nettoyage des plaquettes dans le bain H_2SO_4 (90%)/H_2O_2(10%) [1:1] pendant 30 secondes. Une mince couche d'oxyde de silicium de quelques Angströms se forme; cette couche piège les impuretés organiques en surface et ions Na^+ ;
- Rinçage des plaquettes dans l'eau déionisée (EDI) (11 MΩ·cm et plus) et séchage sous azote;
- Attaque chimique dans le HF(10%) pendant 30 secondes pour enlever la couche d'oxyde de silicium qui contient les impuretés;
- Rinçage des plaquettes dans l'EDI et séchage sous azote.

➢ Etape 2: Oxydation de masquage

Pendant cette étape, une couche thermique de SiO_2 de 700 nm est formée. Le cycle thermique de l'oxydation de masquage est représenté sur la figure 2.12.

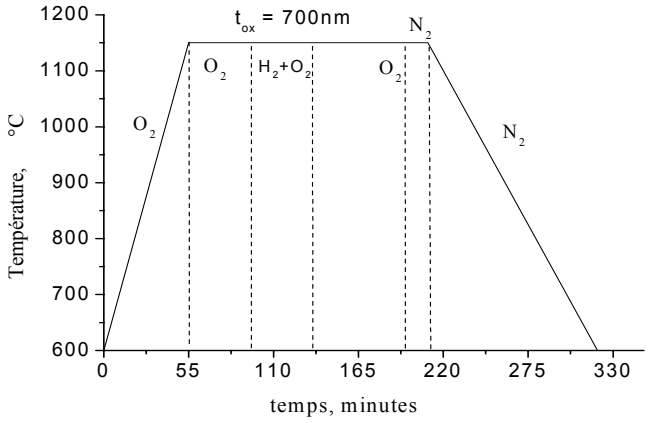


Figure 2.12: Cycle thermique de l'oxydation de masquage

Notons que l'épaisseur d'oxyde de masquage doit être suffisamment grande pour protéger le reste de la plaquette des effets d'implantation et des autres opérations thermiques. L'oxydation se fait sur les deux cotés de la plaquette (figure 2.13).

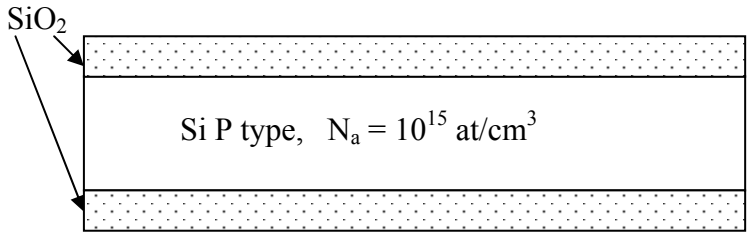


Figure 2.13: Oxydation de masquage

➢ Etape 3: Photogravure de l'oxyde de champ (# masque 1)

Cette étape est destinée à graver l'oxyde de masquage sur la face avant de la plaquette pour former le caisson P^+ et les zones actives du composant (figure 2.14). Elle se déroule selon les séquences suivantes:

- Etuvage (30 min.) + HMDS (30 min.) comme promoteur d'adhérence;
- Etalement de la résine positive AZ 1529;
- Alignement + exposition;
- Développement (AZ développeur);
- Rinçage et vérification au microscope suivi d'un post recuit 115°C pendant 1minute;
- Gravure chimique de l'oxyde (buffer HF: 15 min.);
- Nettoyage de la résine à l'acétone et rinçage des plaquettes dans l'EDI.

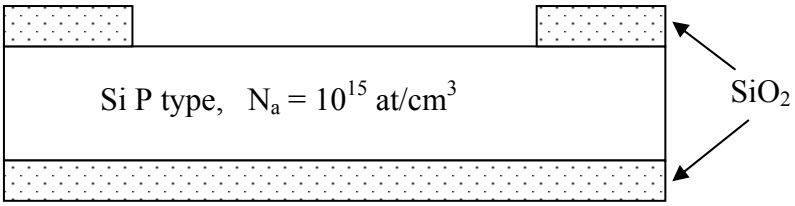


Figure 2.14: Photogravure de l'oxyde de masquage

➢ Etape 4: Oxydation de pré-implantation

Pendant cette étape, une mince couche d'oxyde de silicium sera formée (figure 2.15). A travers cette couche, nous allons implanter les dopants (bore et arsenic) pour créer les caissons profonds P^+ et les zones actives du composant (drain, source).

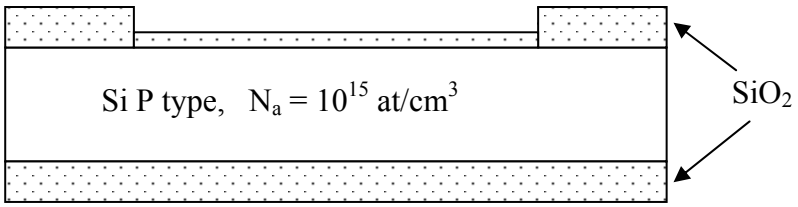


Figure 2.15: Oxydation de pré-implantation

Le profil thermique (figure 2.16) de cette étape a été optimisé à la centrale technologique du LAAS pour obtenir une épaisseur d'oxyde de 400 A.

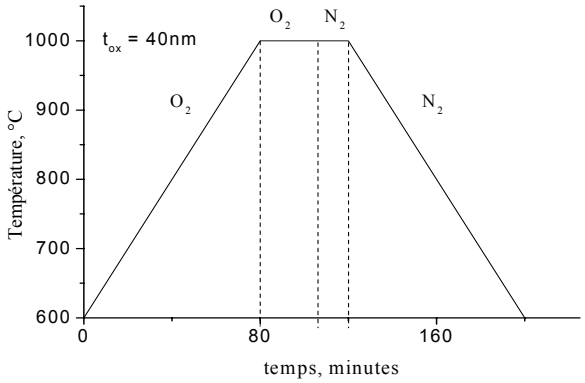


Figure 2.16: Cycle thermique de l'oxydation de pré-implantation

➢ Etape 5: Photogravure P^+ (masque #2)

Cette étape contient les procédures suivantes:

- Etuvage (30min) + HMDS (30 min.);
- Etalement de la résine positive AZ 1529;

- Alignement + exposition;
- Développement (AZ développeur);
- Rinçage et vérification au microscope + post recuit 115°C pendant 1 min.;
- Nettoyage de la résine à l'acétone et rinçage des plaquettes dans l'EDI.

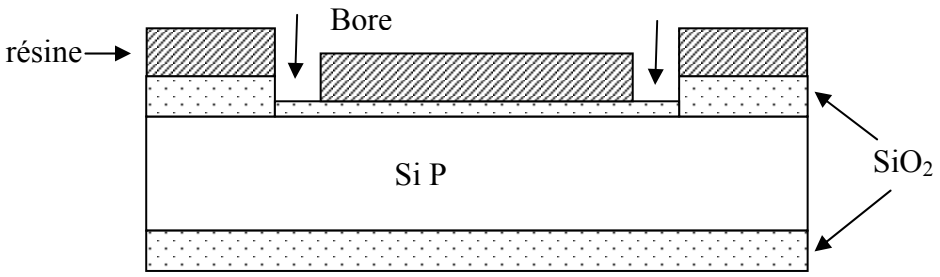


Figure 2.17: Photogravure des caissons P^+

Le but de cette étape est de définir les anneaux de garde destinés à éviter les courants parasites en surface des composants (figure 2.17).

➢ Etape 6: Implantation P^+

L'implantation des ions bore s'effectue avec la résine de protection (dose: 10^{16} at/cm^2; énergie: 50 keV; tilt: 7°) à travers l'oxyde de pré-implantation (figure 2.18).
Après l'implantation, le nettoyage de la résine se fait:

- à l'acétone;
- au plasma O_2 (45 min);
- au RT2 si nécessaire.

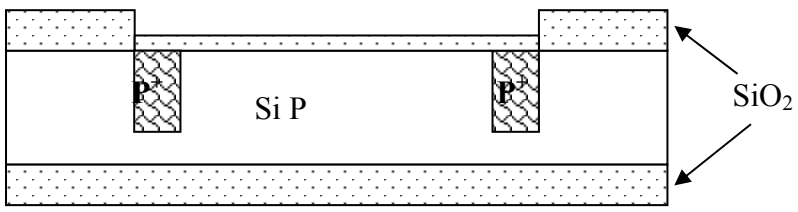


Figure 2.18: Implantation du P^+

- **Etape 7: Photogravure des caissons des sources et des drains N^+ (masque #3)**

Cette étape permet de matérialiser les zones actives de source et de drain des composants (figure 2.19).

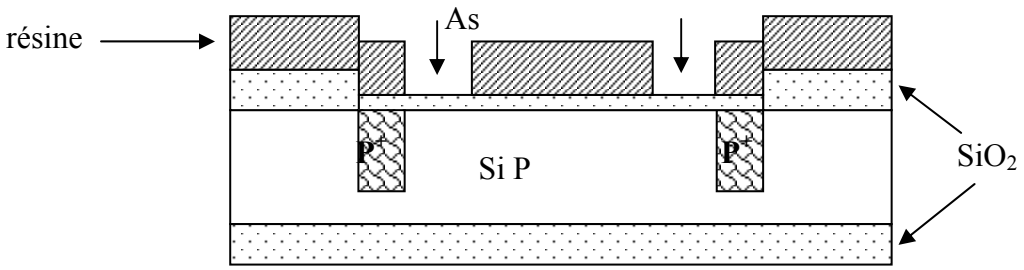


Figure 2.19: Photogravure des zones N^+

Cette étape s'effectue de la façon suivante:

- Etuvage (30min) + HMDS (30 min.);
- Etalement de la résine positive AZ 1529 (l'épaisseur de la résine est de 2 µm);
- Alignement + exposition;
- Développement (AZ développeur)
- Rinçage et vérification au microscope + post recuit 115°C pendant 1minute.

- **Etape 8: Implantation N^+**

Les zones actives des composants sont réalisées par l'implantation d'ions arsenic à travers l'oxyde de pré-implantation et avec la résine de protection (figure 2.20). L'implantation d'arsenic se fait avec une énergie de 50 keV et avec une dose de 10^{16}at/cm^2 [13]. Notons que le positionnement de la source et du drain est symétrique par rapport à l'axe central du composant.

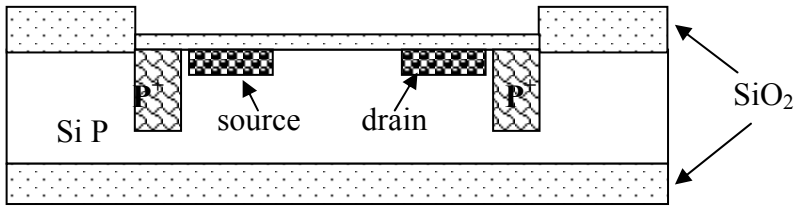


Figure 2.20: Implantation des zones de source et de drain N^+

La procédure se termine par le nettoyage de la résine:

- à l'acétone;
- au plasma O2 (45 min);
- au RT2 si nécessaire.

➢ Etape 9: Redistribution sous atmosphère oxydante

La redistribution des diffusions N^+ est commune avec la redistribution des diffusions P^+.

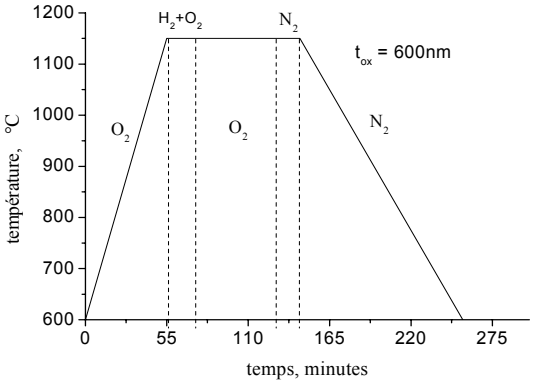


Figure 2.21: Cycle thermique de redistribution

Cette étape thermique permet donc d'homogénéiser le dopage et de diminuer les effets de surface. Le cycle thermique de la redistribution est donné sur la figure 2.21. On constate l'augmentation de la profondeur du jonction et la diminution de la concentration en surface des zones actives (figure 2.22).

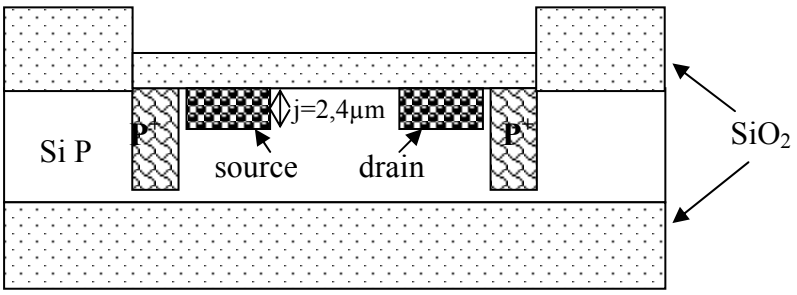


Figure 2.22: Redistribution sous atmosphère oxydante

➢ Etape 10: Photogravure de grille (masque #4)

Cette étape est destinée à graver l'oxyde de silicium précédemment formé sur la face avant de la plaquette pour créer ultérieurement l'oxyde de pré-implantation d'une épaisseur souhaitée (figure 2.23). L'étape de photogravure de grille regroupe les procédures suivantes:

- Etuvage (30 min.) + HMDS (30 min.) pour augmenter l'adhérence;
- Etalement de la résine positive AZ 1529;
- Alignement + exposition;
- Développement (AZ développeur);
- Rinçage et vérification au microscope + post recuit 115°C pendant 1 min.;
- Gravure chimique de l'oxyde (buffer HF: 10 min.);
- Nettoyage de la résine à l'acétone et rinçage des plaquettes dans l'EDI.

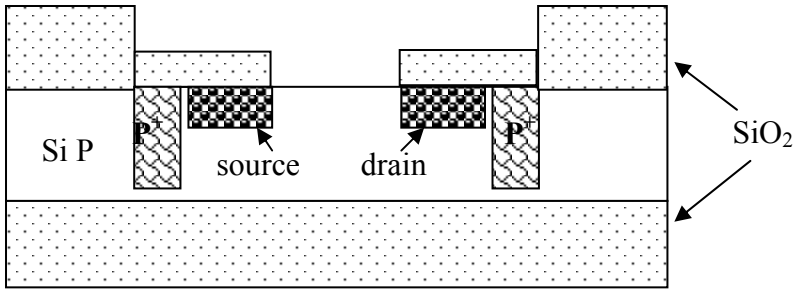


Figure 2.23: Photogravure de grille

➢ Etape 11: Oxydation de pré-implantation (40 nm)

Cette étape consiste à former une mince couche d'oxyde de silicium à travers laquelle on va implanter dans le canal les ions arsenic. Ainsi, le canal de type N^+ entre le drain et la source sera créé (figure 2.24).

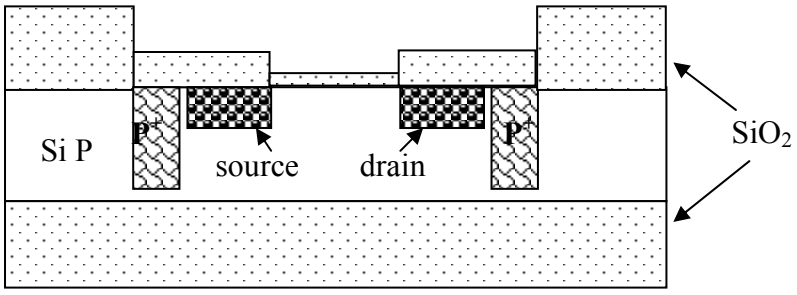


Figure 2.24: Oxydation de pré-implantation

L'oxyde de grille est réalisé par oxydation thermique du silicium (figure 2.25).

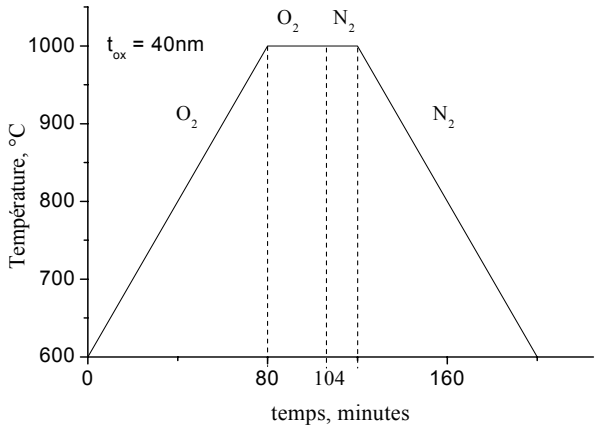


Figure 2.25: Cycle thermique d'oxydation de pré-implantation

➢ Etape 12: Implantation du canal

Cette étape consiste à implanter des ions arsenic à travers l'oxyde de pré-implantation sans résine de protection (figure 2.26). L'oxyde de champ est assez épais (1,4 µm) et, en conséquence, nous n'avons pas besoin d'utiliser de résine de protection. Pour avoir une concentration en surface d'environ 10^{17} cm^{-3} et une profondeur de jonction de 200 nm, nous avons implanté des doses d'arsenic de $3{,}5x10^{12}$ at/cm^2 et de $4x10^{12}$ at/cm^2 avec une énergie de 50 keV.

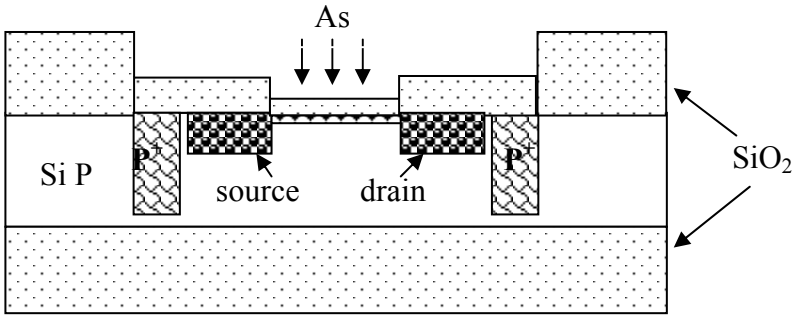


Figure 2.26: Implantation des ions d'As dans le canal

L'oxyde de pré-implantation contient beaucoup de défauts et il sera soumis à une gravure humide (1 min. dans buffer HF). L'oxyde de grille sera formé ultérieurement.

➢ Etape 13: Nettoyage RCA

Avant d'effectuer l'oxydation de grille, la surface entre le silicium et l'oxyde de grille doit être extrêmement propre. La méthode de nettoyage RCA consiste à utiliser successivement plusieurs bains pour enlever les contaminations organiques, ioniques et liées aux métaux lourds, à savoir:

- bain A^*: plonger les plaquettes dans HF (10%) pendant 30 secondes. pour enlever l'oxyde superficiel, puis rinçage des plaquettes dans l'EDI et séchage sous azote;
- bain A: plonger les plaquettes dans l'acide nitrique HNO_3 à 80° C pendant 10 minutes pour créer de nouveau un oxyde de silicium de quelques Angströms, puis rinçage des plaquettes dans l'EDI et séchage sous azote;
- bain A^*: plonger des plaquettes dans le HF (10%) pendant 30 secondes pour enlever l'oxyde superficiel, puis rinçage des plaquettes dans l'EDI et séchage sous azote;
- bain B: plonger les plaquettes dans la solution composée de NH_4OH (28%), H_2O_2 (30%) et EDI [1:1:5] à 80°C pendant 10 minutes, puis rinçage des plaquettes dans l'EDI et séchage sous azote;
- bain C: Plonger les plaquettes dans la solution composée de HCl (37%) H_2O_2 (30%) et EDI [1:1:6] à 80°C pendant 5 minutes, puis rinçage des plaquettes dans l'EDI et séchage sous azote;
- bain A^*: plonger les plaquettes dans le HF (10%) pendant 30 secondes. pour enlever l'oxyde superficiel formé précédemment dans le bain C, puis rinçage des plaquettes dans l'EDI et séchage sous azote.

➢ Etape 14: Oxydation de grille

L'oxyde de grille des composants ChemFETs est réalisé par oxydation thermique du silicium.

C'est une oxydation sèche qui assure la croissance d'une mince couche d'oxyde de bonne qualité (figure 2.27).

Le profil thermique de cette étape a été optimisé pour obtenir une épaisseur d'oxyde de 30 nm (figure 2.28).

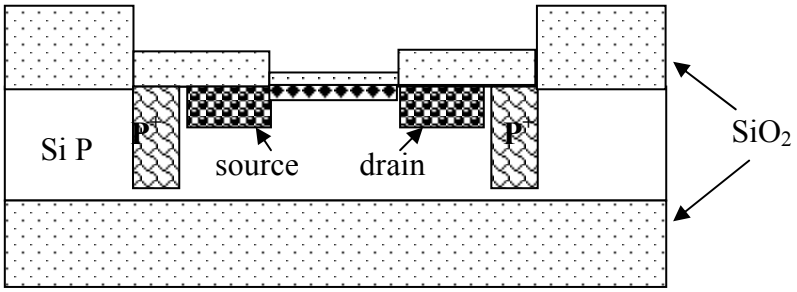


Figure 2.27: Oxydation de grille

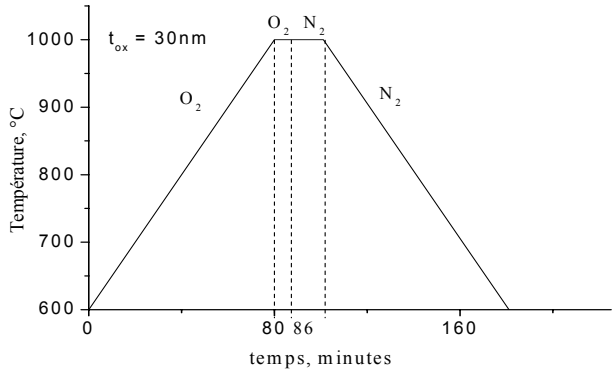


Figure 2.28: Cycle thermique d'oxyde de pré-implantation

➢ Etape 15: Dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4 par LPCVD

(Température: 750°C; pression: 330 mTorr, tps = 20min.)

Nous avons déposé une couche de nitrure de silicium de 80 nm d'épaisseur par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD). Cette couche assure une bonne qualité diélectrique et sera utilisée en tant que membrane sensible aux ions hydrogène (figure 2.29).

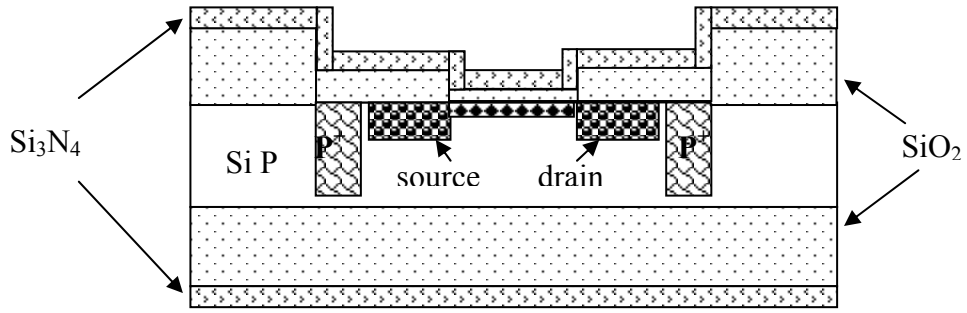


Figure 2.29: Dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4

➢ Etape 16: Photogravure ouverture des contacts (masque #5)

L'ouverture des contacts consiste à attaquer le nitrure de silicium par gravure plasma (RIE) et ensuite d'enlever l'oxyde de silicium par gravure humide (buffer HF) (figure 2.30).

Cette étape consiste à:

- Etuvage (30 min.) + HMDS (30 min.);
- Etalement de la résine positive AZ 1529;
- Alignement + exposition; développement (AZ développeur);
- Rinçage et vérification au microscope + post recuit 115°C pendant 1 min.;
- Gravure plasma du nitrure (GIR);
- Gravure chimique de l'oxyde (buffer HF: 10 min.);
- Nettoyage de la résine à l'acétone et rinçage des plaquettes dans l'EDI.

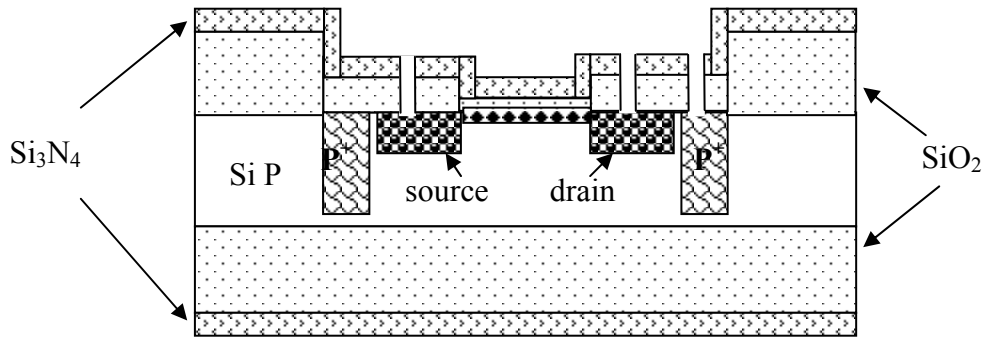


Figure 2.30: Ouverture des contacts

➢ Etape 17: Métallisation titane/or (200nm/800nm)

Pour former des contacts fiables avec les zones actives du composant, des couches titane/or (Ti/Au) ont été déposées sur la surface de la plaquette par évaporation (figure 2.31). La couche de titane est utilisée comme une couche d'accrochage entre l'or et le nitrure.

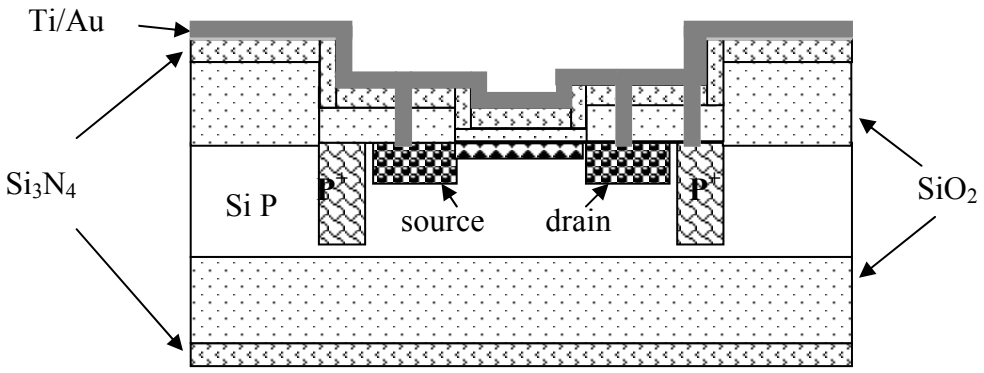


Figure. 2.31: Métallisation

➢ Etape 18: Photogravure des métallisations (masque #6)

Cette étape sert à protéger les régions du composant où on souhaite conserver le dépôt des métaux (contacts: source, drain et substrat). Les zones non protégées par la résine vont être enlevées par gravure humide (figure 2.32).

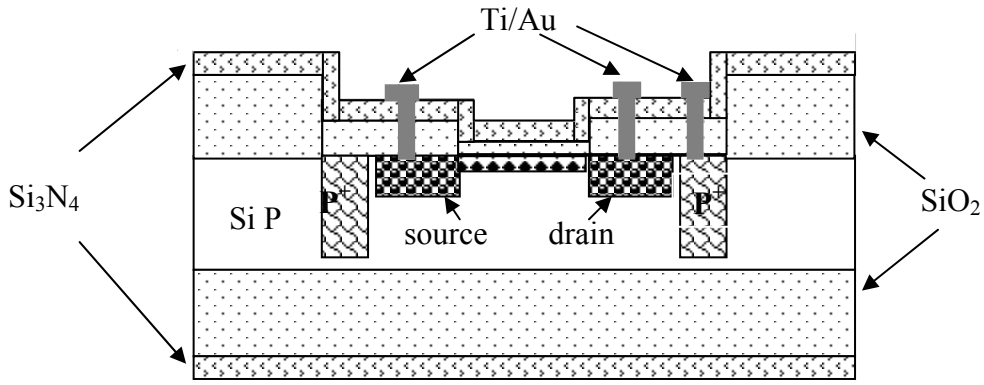


Figure 2.32: Photogravure des contacts

Décrivons brièvement cette étape:

- Etalement de la résine positive AZ 1529;
- Alignement + exposition;
- Développement (AZ développeur);
- Rinçage et vérification au microscope + post recuit 115°C pendant 1 min.;
- Gravure chimique de l'or dans une solution de I2 + KI + ED pendant 4 minutes;
- Gravure chimique du titane (buffer HF: 1 min.);
- Nettoyage de la résine à l'acétone et rinçage des plaquettes dans l'EDI.

➢ Etape 19: Recuit de métallisation

Nous avons effectué le recuit des plaquettes pendant 20 minutes sous azote hydrogéné à 250°C. Ceci diminue les contraintes dans les zones métallisées et améliore les propriétés d'accrochage de la couche métallique.

➢ Etape 20: Réalisation des zones chimiquement sensibles

Les couches sensibles vont être déposées soit par dépôt de microgouttes, soit à l'aide des techniques de photolithographie (masques # 7, # 8, # 9). Ce sujet sera développé dans la troisième partie de ce chapitre.

➢ Etape 21: Montage des composants

Après un dépôt de résine de protection, la plaquette va être découpée à l'aide d'une scie diamantée. L'utilisation d'une commande numérique permet d'individualiser les puces sélectionnées en vue de leur montage. Ensuite, les puces vont être collées par face arrière sur des circuits imprimés, soudées et encapsulées.

II.2 Résumé de la fabrication des ChemFETs

La présence des plaquettes témoins a permis de contrôler le bon déroulement des procédés technologiques. Quelques résultats réels et simulés sont présentés dans le tableau 2.4.

Paramètres	Valeurs simulées	Valeurs mesurées	
1) Épaisseur de l'oxyde de pré implantation		***Ellipsomètre***	
WT1 WT2 WT3 WT4	40 nm	41,1_nm 43,7_nm 42,5_nm 42,5_nm	
2) Epaisseur de l'oxyde de grille		***ellipsomètre***	
WT1 D1=1,5*10^{12} at/cm^2	30 nm	35,9 nm	
WT2 D2=2*10^{12} at/cm^2 ;		30,9 nm	
WT3 D3=2,5*10^{12} at/cm^2 ;		30,7 nm	
WT4 D4=3*10^{12} at/cm^2 ;		29,5 nm	
3) Résistance carrée N^+ après oxydation test 4 pointes	***Ohm***	***Ohm* cm***	***Ohm/sqr***
WT1 D1=1,5*10^{12} at/cm^2 ;	52,14	15,08	258,5
WT2 D2=2*10^{12} at/cm^2 ;	157	42,03	601,3
WT3 D3=2,5*10^{12} at/cm^2 ;	360	90,25	1642,38
WT4 D4=3*10^{12} at/cm^2 ;	526	138,25	2546,41
4) Epaisseur du nitrure		***Elipsomètre***	
WT1 D1=1,5*10^{12} at/cm^2 ;	80 nm	78 nm	
WT2 D2=2*10^{12} at/cm^2 ;		78 nm	
WT3 D3=2,5*10^{12} at/cm^2 ;		79 nm	
WT4 D4=3*10^{12} at/cm^2 ;		78 nm	

Tableau 2.4: Comparaison entre les valeurs simulées et mesurées

La photo de la plaquette réalisée est donnée sur la figure 2.33. La plaquette contient au total 540 composants (ChemFETs "bâtonnets", ChemFETs "carrés" et transistors MOS comme des composants de test).

La figure 2.34 présente le capteur ChemFET avec la grille serpentine après la découpe. La structure ChemFET/ReMOS est présentée sur la figure 2.35.

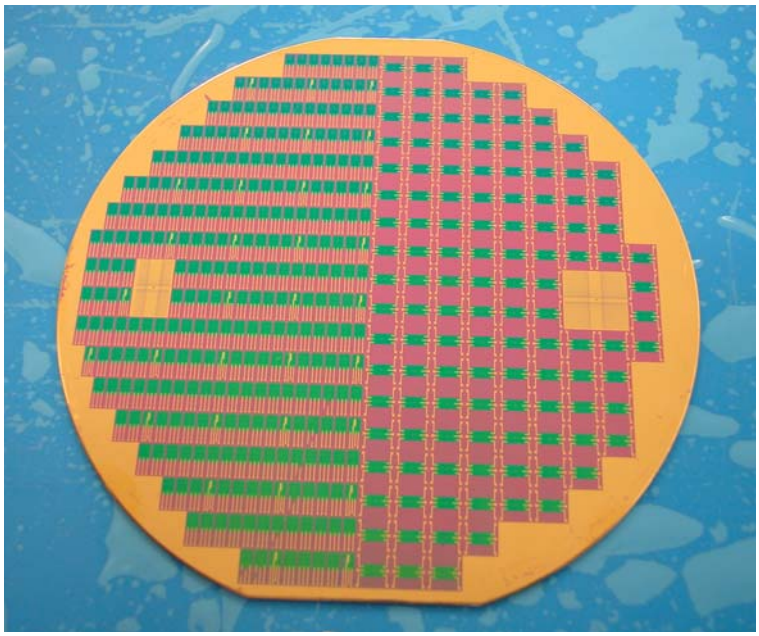


Figure 2.33: Photographie d'une plaquette des FSC-ChemFETs



Figure 2.24: Photographie d'un ChemFET (structure "bâtonnet", grille serpentine)

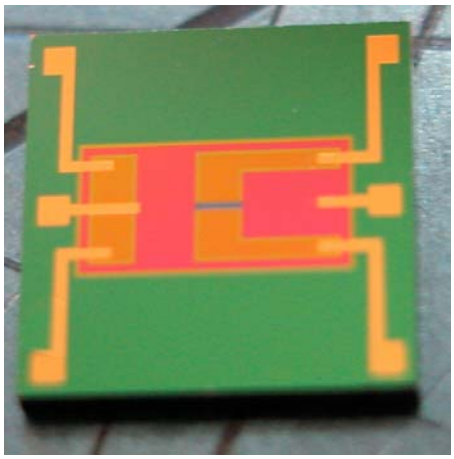


Figure 2.25: Photographie d'une paire ChemFET/ReMOS (structure "carrée")

III Dépôt des couches ionosensibles

La sélectivité d'un capteur chimique, c'est-à-dire sa capacité à détecter une espèce chimique particulière dans le milieu à analyser est un paramètre important des capteurs chimiques ChemFETs. L'une des principales difficultés dans ce domaine est de trouver un matériau présentant une affinité très forte pour une classe d'ions tout en ayant une sélectivité faible pour les autres espèces chimiques [20]. D'un autre côté, il est souhaitable de déposer ces matériaux à l'aide de techniques de fabrication collective [21]. Dans ce contexte, l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs est d'un réel intérêt. [22, 23]. En effet, ils offrent beaucoup d'avantages pour la technologie des capteurs chimiques:

- ils sont relativement peu chers;
- leurs techniques de fabrication sont simples et ne nécessitent pas d'équipements spéciaux;
- ils sont compatibles avec bons nombres de substrats ou de molécules chimiques;
- ils sont caractérisés par une grande variété des propriétés physico-chimiques.

Notons que les travaux sur le développement des membranes organiques ionosensibles se sont effectués en étroite collaboration avec le département de chimie de l'Université Polytechnique de Varsovie (Pologne) et avec la société Microsens S.A. (Suisse) dans le cadre du projet européen SEWING. Différents types de membranes ont été utilisés pour les capteurs chimiques ChemFETs et différents procédés d'intégration ont été développés [24].

III.1 Dépôt de poly chlorure de vinyle (PVC)

Le dépôt des couches sensibles à base de poly chlorure de vinyle (PVC) plastifié a été développé et effectué par le département de chimie de l'université Polytechnique de Varsovie (Pologne) en utilisant des capteurs ChemFETs fabriqués au LAAS/CNRS. Elles ont été utilisées pour la détection de quatre variétés d'ions: potassium K^+, sodium Na^+, ammonium NH_4^+ et nitrate NO_3^-.

Par exemple, pour la détection des ions ammonium NH_4^+, la membrane ionosensible se compose de 2% de sel d'ammonium quaternaire, 32 % de PVC et 66 % de plastificateur (o-NPOE, DOS ou TOP) par rapport à la masse totale du mélange [25]. Tous ces éléments ont été dissout dans 0,7 ml de THF et un volume de 15 µL a été déposée sur la grille diélectrique à l'aide d'une micropipette et précédemment couverte de polyHEMA (poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (figure 2.36). Après la vaporisation du solvant, les capteurs ChemFETs sont prêts à la caractérisation.

Notons que le film de PolyHEMA permet de résoudre l'adaptation "membrane - grille" et en même temps d'éliminer l'influence du dioxyde de carbone (CO_2). Un avantage important du polyHEMA réside dans la possibilité de le déposer à l'aide de techniques de photolithographie. Typiquement, l'épaisseur de cette couche varie entre 20 µm et 100 µm.

Si la technique de dépôt de la microgoutte par micropipette est assez simple et permet de déposer des volumes de la solution variant entre 8 µl et 15 µl, elle possède certains inconvénients du point de vue de la reproductibilité géométrique et physique de la microgoutte sur la grille.

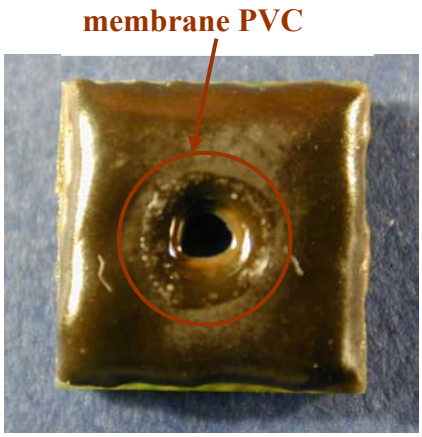


Figure 2.36: Photo d'un capteur ChemFET encapsulé avec une membrane PVC déposée à la micropipette

De plus, elle ne permet pas de contrôler l'épaisseur de la couche sensible, et n'est pas reproductible. En contre partie, cette technique nous permet d'estimer rapidement la capacité de détection des membranes et leur adhérence sur le substrat.

La sensibilité de ces capteurs est acceptable (valeur quasi-nernstienne) mais, par contre, expérimentalement nous avons mis en évidence une faible adhésion de la membrane PVC sur la surface diélectrique SiO_2/Si_3N_4. Ainsi, la durée de vie de ces capteurs ChemFETs est de l'ordre de trois jours. En test, lorsque nous augmentons le débit de la solution à analyser, la membrane s'enlève facilement et rapidement. Dans ce cas, on peut seulement envisager la fabrication des capteurs ChemFETs à usage unique, ce qui n'est pas généralement compatible avec l'analyse environnementale. C'est pour cela que dans de nombreux cas nous avons introduit le dépôt de PolyHEMA.

III.2 Dépôt PolyHEMA/Siloprène

Les membranes PolyHEMA/siloprène utilisées ont été développées par la société Microsens (Suisse). Notons que le polymère Siloprène (silanol – terminated polydimethylsiloxane) n'est pas photosensible. Ces membranes ont été utilisées pour la détection de deux types d'ions dans la solution: ammonium NH_4^+ et nitrate NO_3^-. La couche ionosensible se compose de (trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPTS), d'ionophores, de sel lipophilique potassium tetrakis [3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] borate (KTFBP), de siloprène K1000 et de tetrahydrofuran THF. Le type d'ionophore est responsable des affinités des capteurs ChemFETs aux ions à détecter. Par exemple, on utilise le nonactine comme ionophore pour les ions NH_4^+ et le tetradodecylammonium nitrate pour les ions NO_3^-.

La procédure adoptée pour déposer le polyHEMA/Siloprene est la suivante:

- Une couche de 25 µm de polyHEMA comme promoteur d'adhérence est déposée sur la grille diélectrique SiO_2/Si_3N_4 précédemment traitée, par la *silanisation* de sa surface. Cette procédure est destinée à greffer les sites actifs -OH pour former ultérieurement la liaison suffisamment forte et stable entre la membrane et la surface diélectrique. La couche de PolyHEMA est alors déposée en utilisant les méthodes de photolithographie classique.

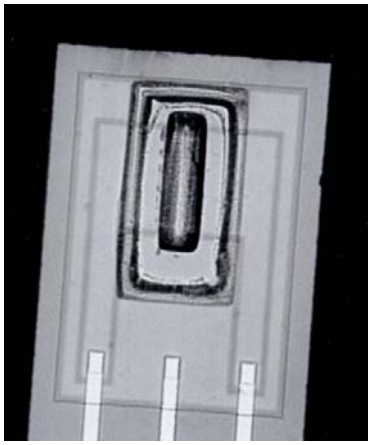


Figure 2.37: ChemFET dont la grille est couverte par une couche de polyHEMA et protégée par le polysiloxane O-ring

- Par la suite, la couche sensible à base de siloprène est déposée à la micropipette. La photo de la couche sensible polyHEMA/siloprène sur la grille diélectrique d'un capteur ChemFETs est présentée sur la figure 2.37.

Cette couche ionosensible est caractérisée par une meilleure adhérence que celle du PVC et une sensibilité quasi-nernstienne. Malheureusement à cause du siloprène, toutes les étapes de dépôt ne sont pas compatibles avec la fabrication collective, et donc nous avons étudié le polysiloxane (PSX).

III.3 Dépôt de polysiloxane (PSX)

Dans le cadre de nos travaux, nous nous somme intéressé au développement des couches polymériques photosensibles à base de polysiloxane PSX qui sont compatibles avec la fabrication collective [26]. Dans un premier temps, nous avons utilisé la méthode du dépôt à la microgoutte pour la couche à base de PSX. Ceci nous a permis de vérifier les fonctionnalités des capteurs pNH_4 - ChemFETs. Compte tenu des résultats positifs, nous avons alors mis au point la fabrication collective des membranes sensibles aux ions ammonium NH_4^+ à l'aide des techniques de photolithographie.

III.3.1 Dépôt à la microgoutte

Pour le dépôt de PSX à la microgoutte, la composition de la couche sensible est la suivante: 100 mg de polysiloxane (PSX), 1 mg photoinitiateur de 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA), 2 mg de nonactine utilisé comme ionophore, 1,5 mg de sel lipophilique KTFPB et 1 ml de tetrahydrofuran (THF) utilisé comme solvant. La solution est mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1 h à une vitesse d'environ 700 tr/min. Le mélange a été laissé au repos pendant 1 h minimum et ensuite a été dégazé à l'étuve à température ambiante. Pour atteindre une viscosité suffisante, l'évaporation de toluène a été faite à 80°C pendant 6 heures.

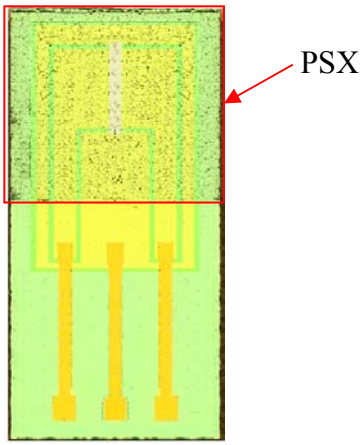


Figure 2.38: Micro-capteur ChemFET avec la couche de PSX déposée à la microgoutte

Une microgoutte de 10 µL a été manuellement déposée à l'aide d'une micropipette sur la grille diélectrique SiO_2/Si_3N_4 précédemment silanisée. Pour polymériser la membrane photosensible, les puces des ChemFETs ont été insolées aux rayonnement ultraviolet sur l'aligneur MA-6 (durée: 200 s, puissance: 20 mW). Notons que l'exposition s'est faite sous atmosphère non – oxydante. Après le développement au xylène, les puces des ChemFETs avec les membranes polymérisées sont prêtes à l'encapsulation (figure 2.38).

L'épaisseur de la membrane ionosensible varie de ± 5% autour de la valeur moyenne qui est égale à 6 µm. La figure 2.39 montre l'épaisseur de la couche sensible du pNH_4 – ChemFET mesurée par profilométrie.

Au fur et à mesure des caractérisations de ces capteurs pNH_4 - ChemFETs, nous avons constaté la bonne adhérence de la couche ionosensible sur la surface de SiO_2/Si_3N_4 et la sensibilité quasi-nernstienne.

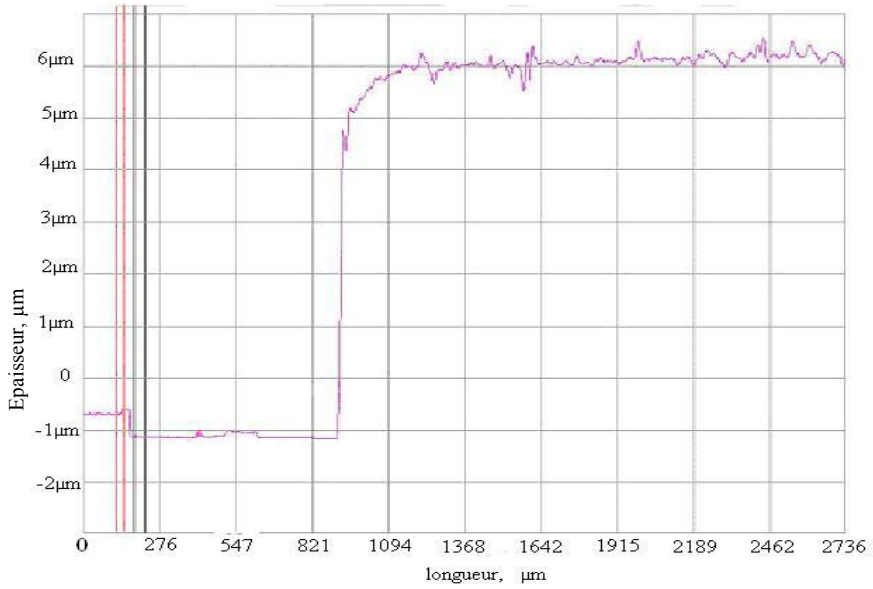


Figure 2.39: Epaisseur de la membrane en PSX mesurée par profilométrie

A partir de ces résultats, afin de pouvoir envisager une industrialisation des pNH_4 – ChemFETs à base de polymères ionosensibles, nous avons mis en place un procédé de fabrication collective à faible coût, en développant les techniques de dépôt à la tournette et de photolithographie pour ce type d'application.

III.3.2 Fabrication collective

Le procédé technologique de dépôt des membranes ionosensibles en polysiloxane a été mis au point par B. Torbiero [26] et a été ensuite optimisé pour le dépôt des membranes sensibles aux ions ammonium. La membrane pour la détection des cations NH_4^+ se compose de:

* 40 mg de nonactine;
* 25 mg de sel lipophilique KTFPB;
* 40 mg de photoinitiateur DMPA;

* 4 g de polysiloxane RMS 033.

Tout d'abord, la nonactine, le sel lipophilique KTFPB et le photoinitiateur DMPA ont été dissout dans environs 0,5 millilitre de THF. Ensuite, la solution a été mélangée au polysiloxane RMS-033 à l'aide d'un agitateur magnétique.

Le procédé de dépôt de cette membrane suit les étapes suivantes:

1. Silanisation de la surface
    - Plonger la plaquette dans la solution mpts/toluène (10/90) et chauffer à 80°C pendant 10 minutes;
    - Rincer la plaquette dans du toluène à température ambiante pendant 3 minutes;
    - Rincer sous jet isopropanol puis sécher à l'azote.
2. Dépôt a la tournette Suss Gyrset RC-8
    - Régler la tournette avec une accélération de 5000 tr/min², une vitesse 150 tr/min et un temps de 20 secondes à capot ouvert;
    - Déposer 2 ml de polysiloxane au centre de la plaquette puis lancer la tournette;
    - Prè-recuit à l'étuve à 45°C pendant 5 minutes.

Remarquons que pendant cette procédure on gaspille une certaine quantité de la solution qui contient l'ionophore assez coûteux…

3. Insolation sur la Karl Suss MA6
    - Poser un transparent sur le polysiloxane pour assurer l'ambiance non oxydante;
    - Régler le temps d'insolation à 180 secondes et mettre sous vide (VAC contact);
    - Retirer le transparent après insolation.
4. Développement

- Mettre la plaque dans un Becher du xylène puis agiter pendant environ 1 minute;
- Rincer sous jet isopropanol puis sécher à l'azote.

Ensuite, la plaquette de silicium avec les membranes réalisées a été découpée et les puces ChemFETs ont été montées sur les circuits imprimés.

Dans le cadre du procédé [26], il était prévu d'obtenir un film de polysiloxane de 10 microns. En fait, la caractérisation de ce film par profilométrie a mis évidence une épaisseur de l'ordre de 27 microns (figure 2.40).

De plus, si le temps d'exposition avait été optimisé pour limiter les phénomènes de diffraction [27] et obtenir une bonne définition des motifs en polysiloxane, il s'est avéré que ce n'était plus le cas pour notre application (figure 2.41).

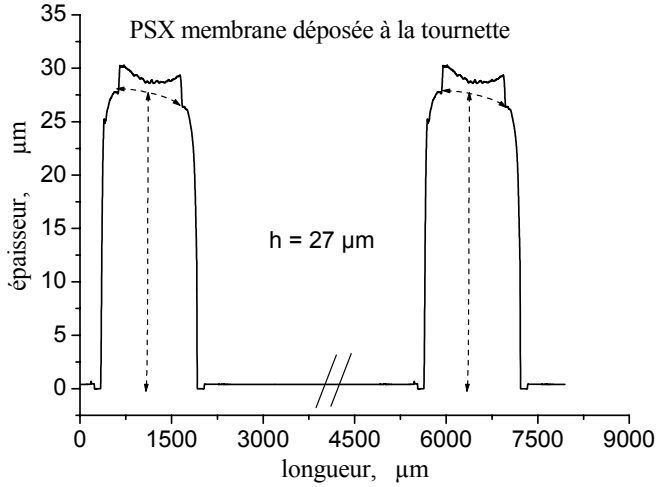


Figure 2.40: Epaisseur des membranes déposées par fabrication collective

En fait, ces moindres performances s'expliquent par l'ajout de l'ionophore dans la solution polymérique PSX/THF. En effet il a dû être responsable d'une augmentation de la viscosité de la solution et, donc, d'un dérèglement des procédés de dépôt à la tournette et d'insolation UV i.e, d'une augmentation de l'épaisseur du dépôt et des phénomènes de diffraction optique.

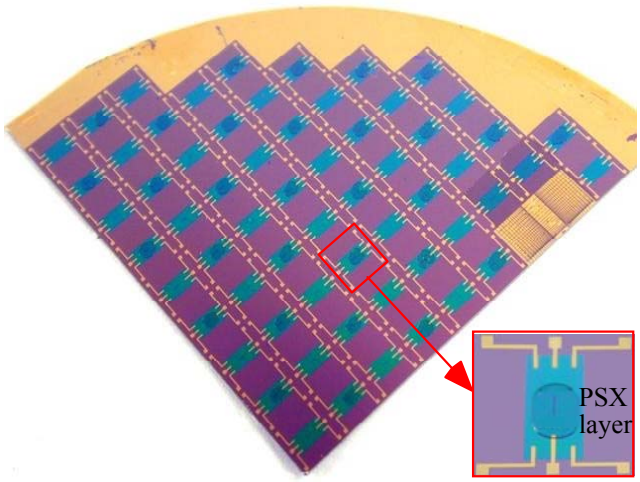


Figure 2.41: Photographie d'un quart de la plaquette avec les membranes sensibles en PSX fabriquées collectivement

Il conviendra dans le futur d'optimiser le procédé de réalisation des couches sensibles aux ions NH_4^+. Néanmoins, la faisabilité de la fabrication collective des couches ionosensibles pour les capteurs pNH_4-ChemFETs a été démontrée avec une bonne adhérence du dépôt PSX, un faible coût de fabrication et de bonnes propriétés de détection (figure 2.41).

IV Encapsulation des capteurs ChemFETs

L'encapsulation des puces est un défi pour la technologie des micro-capteurs chimiques ChemFETs. Dernièrement, plusieurs matériaux (verre, époxy, polyimide, silicone) et leurs méthodes de dépôt ont été développés [28, 29, voir chapitre I]. D'une part, l'enrobage des capteurs doit être fiable pour assurer le bon fonctionnement des composants et d'autre part, il doit être peu coûteux. L'encapsulation des ChemFETs consiste à assurer une étanchéité au niveau de la zone ionosensible et à isoler complètement les zones actives des composants et les contacts métalliques du milieu liquide.

Les exigences pour les matériaux d'encapsulation ont été définies dans le paragraphe II.2, chapitre I.

Notons simplement que les demandes en encapsulation changent selon leurs applications (biomédical, agroalimentaire, géophysique, analyse des eaux). Dans le cadre du projet SEWING, nous avons choisi deux types d'encapsulation: silicone et époxy. Une technique spécifique d'encapsulation a été en plus développée pour les ChemFETs "carrés".

IV.1 Encapsulation silicone

Les circuits imprimés recouverts d'un "vernis épargne" pour les capteurs ChemFETs "bâtonnets" ont été fournis par la société Cirly. L'assemblage d'un capteur ChemFET "bâtonnet" consiste à reporter et coller la puce ChemFET sur le circuit imprimé, ensuite à assurer les connexions électriques par microsoudure (fil en aluminium de 25 µm) et à enrober la face avant et la face arrière du circuit imprimé en laissant non couverte la grille ionosensible. L'encapsulation silicone est détaillée dans la thèse de W. Sant [13]. La figure 2.42 représente la photo d'un micro-capteur ChemFET "bâtonnet" enrobé avec du silicone.

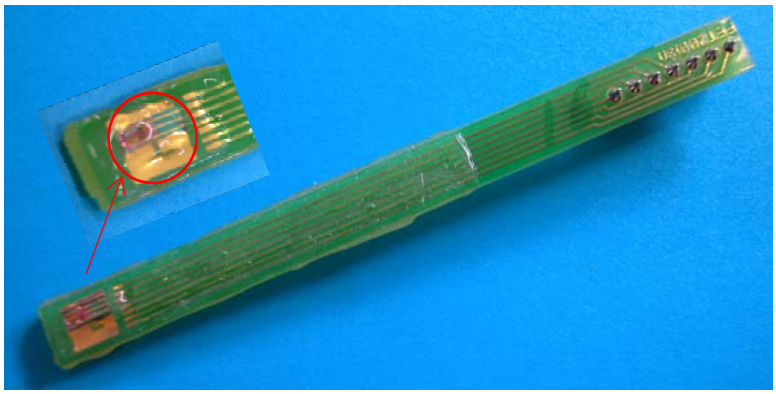


Figure 2.42: Photo d'un ChemFET "bâtonnet" encapsulé à l'aide de silicone

L'encapsulation silicone n'a pas été utilisée pour nos capteurs ChemFETs "carrés" à cause de sa souplesse élevée, ce qui peut entraîner un problème d'étanchéité en les utilisant avec notre chambre de mesure.

IV.2 Encapsulation époxy

IV.2.1 Structure "bâtonnet"

L'encapsulation époxy a été utilisée pour les capteurs ChemFETs "bâtonnets" par la société Microsens. La figure 2.43 présente la photo des FSC-ChemFETs fabriqués au LAAS et enrobés par Microsens.

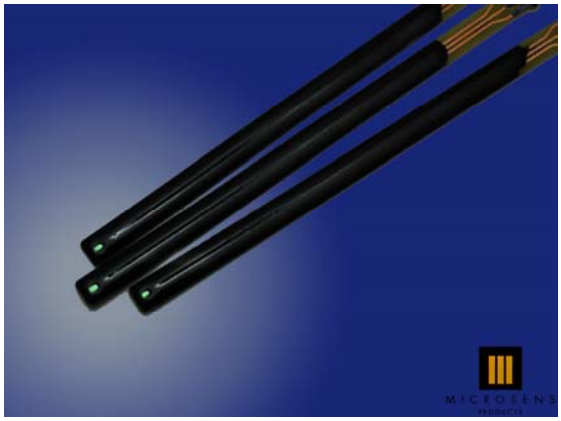


Figure 2.43: Photo des FSC-ChemFETs encapsulés par Microsens

IV.2.2 Structure "carrée"

Une technique d'encapsulation époxy pour les micro-capteurs ChemFETs a été mise au point. Elle consiste en l'utilisation de deux types d'époxy de différentes viscosités. L'époxy avec la viscosité plus élevée est destiné à dessiner le motif d'une membrane ionosensible. L'époxy de plus faible viscosité sert à enrober le reste de la puce et du circuit imprimé en face avant.

Le procédé d'encapsulation époxy se déroule de la façon suivante:

1. Choix du circuit imprimé.

Les circuits imprimés 9 x 9 mm^2 ont été fabriqués par la société Cirly (figure 2.44). Cette configuration du support a été conçue pour être compatible avec la chambre de mesure. Ce support comporte six plots de contact en face avant et deux plots de contact en face arrière. Les deux plots de contact sur la face arrière du circuit imprimé servent à

assurer la tension entre la source et le drain du ChemFET. Les contacts électriques ont été réalisés en étain déposé sur une couche de cuivre. La face arrière du circuit imprimé est protégée par un vernis sans couvrir les plots de contact. La source et le substrat sont reliés ensemble sur la face avant du circuit imprimé. Notons, également, que dans cette configuration, il n'a pas été prévu d'utiliser simultanément une paire ChemFET/ReMOS.



a) b)

Figure 2.44: Circuit imprimé pour les puces ChemFETs

a) face avant
b) face arrière

2. Le collage de la puce ChemFET.

Cette étape permet de positionner la puce ChemFET sur le circuit imprimé pour ensuite assurer les contacts électriques entre la puce et le circuit imprimé (figure 2.45).

Le collage se fait avec une époxy à deux composants fournie par Polytec (réf H70E). La colle est au préalable préparée en mélangeant les composants avec un rapport 1/1 en poids. A l'aide d'une seringue, la colle a été déposée sur le circuit imprimé et ensuite la puce a été collée par la face avant en appliquant un minimum de force. La polymérisation de l'époxy se fait à 60°C à l'étuve pendant 12h.

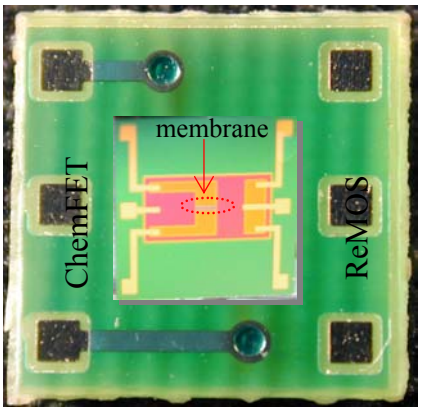


Figure 2.45: Report de la puce sur le circuit imprimé

3. Connexions électriques.

Les contacts électriques entre la puce et le circuit imprimé sont établis par la microsoudure dite «wedge bonding» avec des fils en aluminium de 25 µm de diamètre.

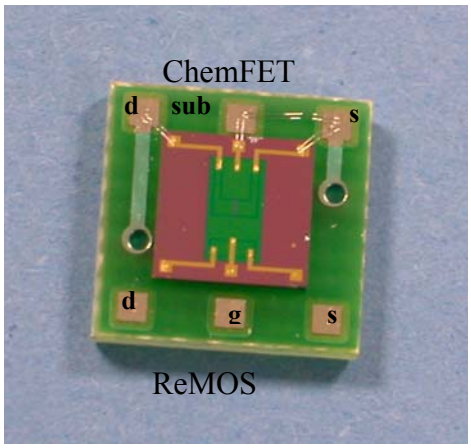


Figure 2.46: Schéma des connexions.

Une double soudure est prévue pour chaque plot de contact pour assurer la fiabilité des liaisons électriques (figure 2.46).

4. Dépôt de la résine époxy (ref: Epotek H70- 4)

Cette étape consiste à dessiner le motif de la couche ionosensible et le contour du support à l'aide d'une époxy assez visqueuse (figure 2.47). Cette opération est destinée à protéger la membrane ionosensible de l'écoulement de l'époxy moins visqueuse. Elle permet également d'éviter un étalement de l'époxy sur les bords du circuit imprimé.

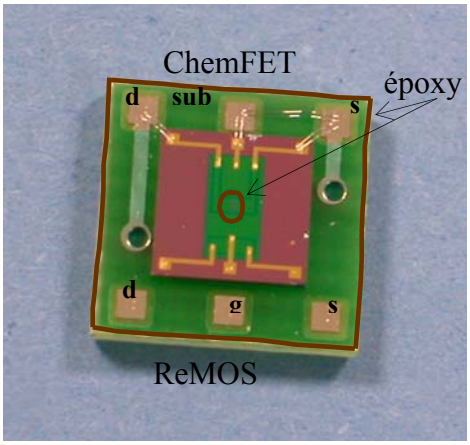


Figure 2.47: Dépôt de l'époxy H70-4

5. Enrobage complet de la puce de silicium et du circuit imprimé.

Cette opération est réalisée avec une seringue, (ref. 5150Val – B). L'époxy (ref. H70E-2) a été déposée de façon homogène sur la puce et le circuit imprimé (figure 2.48). Notons que les bords du circuit imprimé sont lisses et non recouverts d'époxy. L'épaisseur moyenne d'un capteur encapsulé est de 3,5 mm.

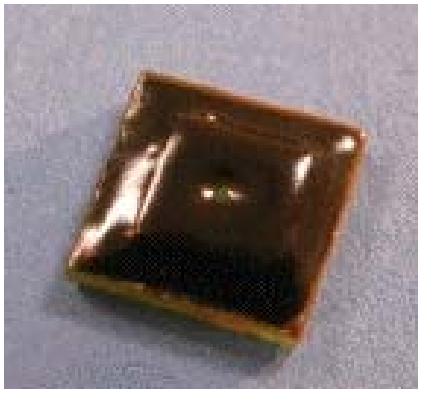


Figure 2.48: Photo de la puce ChemFET avec enrobage complet

Le séchage du capteur ChemFET se fait à température 60°C pendant 12h.

Les capteurs encapsulés sont compatibles avec la chambre de mesure (voire annexe II.3) conçue dans le cadre du projet européen SEWING (figure 2.49).

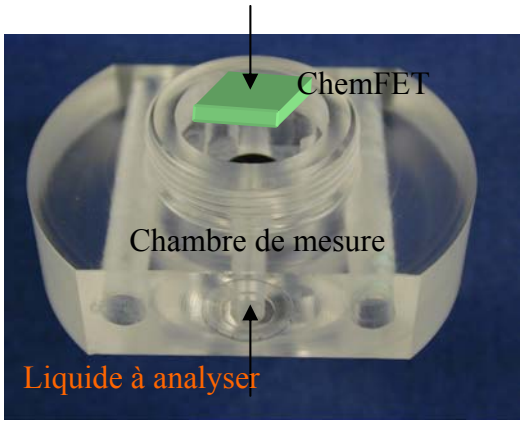


Figure 2.49: Photo de la chambre de mesure.

Cette encapsulation est caractérisée par une bonne étanchéité et stabilité dans le temps.

V Conception de la chambre de mesure associée aux micro capteurs ChemFETs

L'analyse complète d'un milieu liquide est généralement effectuée pour obtenir l'information sur l'activité d'un ou de plusieurs types d'ions en solution. Souvent, l'analyse chimique fait appel à un système qui permet simultanément et en temps réel de suivre les variations de la concentration d'ions dans la solution. Dans ce but, un système fluidique a été conçu au LAAS/CNRS [30]. Ce système offre la possibilité de mesurer des activités d'ions en temps réel, ainsi que d'étudier l'influence de la température, de la lumière et des dérives temporelles [31, 32]. L'utilisation des micro-capteurs chimiques FSC-ChemFETs "carrés" dans ce système demande la conception et la construction d'une chambre spécifique de caractérisation.

V.1 Cahier des charges

L'objectif de ces travaux est de concevoir une chambre de caractérisation en prenant en considération les particularités des capteurs FSC-ChemFETs "carrés". La chambre de mesure doit comporter:

- deux pièces pour le conditionnement de quatre capteurs FSC-ChemFETs afin de mesurer simultanément la concentration de quatre types d'ions dans le milieu à analyser;
- une pièce pour l'électrode de référence et/ou un fil en or/platine;
- une pièce pour le capteur de température, afin d'estimer l'influence de la température sur le fonctionnement des FSC-ChemFETs et de corriger d'éventuelles erreurs;
- deux pièces de protection mécanique qui assurent une étanchéité avec le système fluidique;
- quatre connecteurs pour établir les connexions entre les quatre ChemFETs et leur interface de mesure ou ChemFET-mètre (voir chapitre III);
- un support pour le système entier.

Tous les modules doivent être démontables pour laisser à l'utilisateur une flexibilité de manipulation et pouvoir remplacer facilement des composants en cas de non fonctionnement.

V.2 Réalisation de la chambre de caractérisation

La chambre de caractérisation a été réalisée dans l'atelier mécanique du LAAS/CNRS.La maquette de la chambre de mesure est présentée sur la figure 2.50.

Toutes les pièces ont été fabriquées en polyacétal, connu sous le nom "derlin". Ce matériau est caractérisé par une haute résistance mécanique, une bonne rigidité et une bonne dureté. Comme électrode de référence, nous avons utilisé une mini-électrode de référence de 2 mm de diamètre. L'électrode de référence se trouve entre deux pièces "capteurs" pour assurer l'homogénéité du potentiel électrique entre les capteurs ChemFETs.

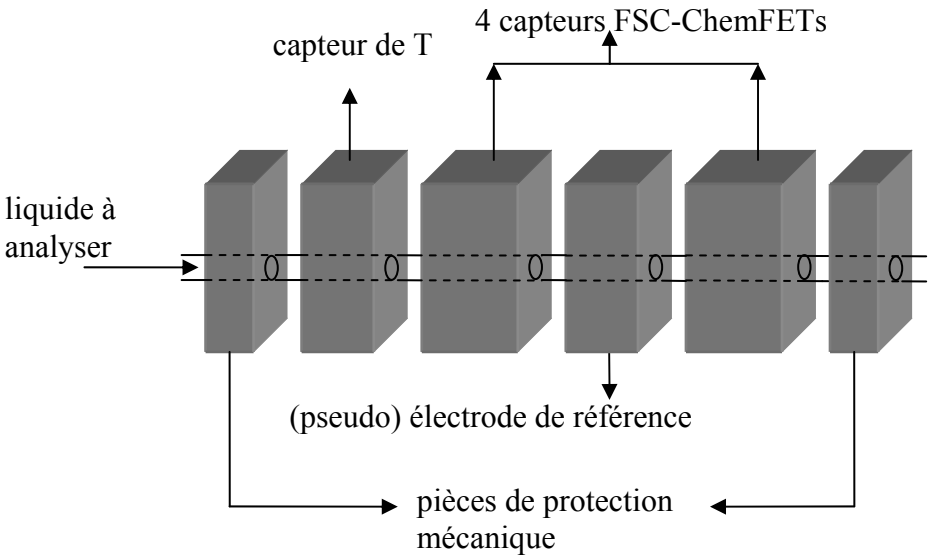


Figure 2.50: Maquette de la chambre de mesure

La figure 2.51 présente la configuration de la pièce qui assure la fixation et la prise de contacts des micro-capteurs ChemFETs "carrés" dans la chambre de mesure. Comme capteur de température, nous avons utilisé une résistance Pt 1000 de petite dimension. Le capteur de température se trouve au début de la chambre pour mesurer la température du liquide avant caractérisation.

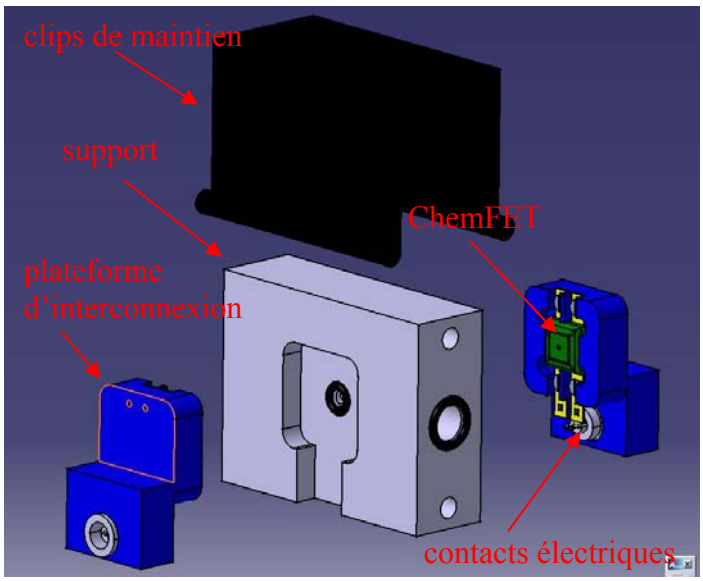


Figure 2.51: Montage du capteur ChemFET dans la chambre de mesure

Le volume de la chambre est de 3 mL. Le diamètre du tuyau interne est de 3 mm. La photo ci dessous représente l'ensemble du système réalisé (figure 2.52).

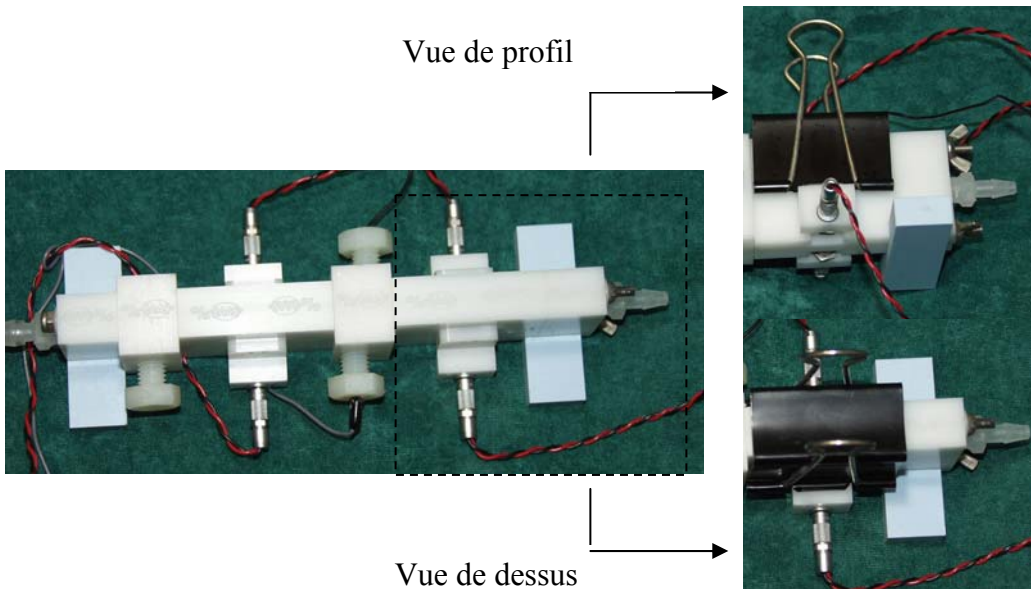


Figure 2.52: Photo de la chambre de caractérisation

Dans le chapitre quatre, nous validerons la conception et realisation de la chambre de mesure à travers des expérimentations.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la conception, la simulation et la réalisation des microcapteurs ChemFETs à canal préformé. Les simulations physiques sous Athena, électriques sous Atlas, des structures ChemFETs et l'analyse SIMS des échantillons ont précédées la réalisation technologique des ChemFETs à canal préformé. Deux structures des microcapteurs chimiques ChemFETs ont été fabriquées: bâtonnet 2x5 mm^2 et 5x5 mm^2. Pour cela, un nouveau jeu de masque a donc été réalisé.

Pour rendre les capteurs pH-ChemFETs sensibles aux autres types d'ions, il est nécessaire de déposer une couche ionosensible sur la grille diélectrique SiO_2/Si_3N_4. Nous nous somme intéressés aux techniques de dépôt des membranes sensibles à base de polysiloxane. Une technique de dépôt de la membrane sensible aux ions ammonium a été

mise au point au LAAS/CNRS. Cette technique est compatible avec les technologies silicium.

Les capteurs chimiques ChemFETs s'imposent en milieu aqueux, donc, ils ont besoin d'une encapsulation fiable. Nous avons présenté dans ce chapitre des encapsulations utilisées pour des ChemFETs et des améliorations apportées pour l'enrobage epoxy des ChemFETs "carrés".

A la fin nous avons présenté la conception de la chambre de mesure associée aux microcapteurs ChemFETs "carrés" comme cela était prévue dans le cadre du projet européen SEWING.

Références bibliographiques

[1] P.Bergveld, development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements, *IEEE Trans. On Biomedical Engineering*, 17 1970, p. 70-71

[2] S. Martinoia, G. Massobrio, L. Lorenzelli Modeling ISFET microsensor and ISFET-based microsystems: a review *Sensors and Actuators* B 105, 2005, p. 14-27

[3] Z. Sze Semiconductor Sensors, Wiley, 2000, p.375

[4] M. Milgrew, P. Hammond, D. Cumming, The development of scalable sensor arrays using standard CMOS technology, *Sensors and Actuators B* 103, 2004, p. 37-42

[5] W. Wróblewski, A. Dybko, E. Malinowska, Z. Brzózka Towards advanced chemical microsensors—an overview *Talanta*, Vol. 63, 2004, p. 33-39

[6] C. Cané, I Gracia, A. Merlos, Microtechnologies for pH ISFET chemical sensors. *Microelectronics Journal* 28 1997, p. 389-405

[7] P Temple-Boyer, J. Launay, I. Humenyuk, T. Do Conto, A. Martinez, C. Bériet, A. Grisel, Study of front-side connected chemical field effect transistors for water analysis, *Microelectronics Reliability*, 44 2003, p. 443-447

[8] A. Merlos, E. Cabruja, J. Esteve New technology for easy and fully IC-compatible fabrication of backside-contacted ISFETs *Sensors and Actuators* , 1997, p. 228-231

[9] T. Matsuo, M. Esachi, Methods of ISFET fabrication, *Sensors and Actuators* Vol I, 1981, p. 77-96

[10] L. Bousse, J.Shott, J.D. Meindl, A process for the combined fabrication of ion sensors and CMOS circuits, *IEEE Electron Device Letters*, 9, 1 1988, p.44-46

[11] T.C.W. Yeow, M.R. Haskard, D-E. Milcahy, A very large integrated pH-ISFET sensor array chip compatible with standard CMOS processes, *Sensors and Actuators* B, 44, 1997, p 434-440

[12] B. Palan, thèse de doctorat, Conception de microcapteurs pH-ISFET faible bruit. TIMA, Grenoble, 1998

[13] W. Sant, thèse de doctorat à l'Université Paul Sabatier: Développement des micro-capteurs chimiques ChemFETs pour des application à l'hémodialyse, 2004

[14] Ben G. Streetman, Sanjay Banerjee, Solid State Electronic devices, Prentice hall, 2000, p.438

[15] Athena User's Manual, Silvaco, 1995

[16] E. Imbernon, thèse de doctorat de l'UPS, Toulouse, Etude et optimisation d'une filière technologique flexible adaptée au mode d'intégration fonctionnelle, 2002

[17] D. Bruggs, A. Brown and J.C. Vickerman, Handbook of static secondary ion mass spectrometry, 1989, p.512

[18] Pavel Neužil, ISFET integrated sensor technology, *Sensors and Actuators,* 1998, p. 232-235

[19] M.L Pourciel-Gouzy, thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, Développement d'interfaces adaptées aux analyses biochimiques et biologiques, application aux capteurs chimiques ChemFETs, 2004

[20] Brevet N 0013158, G Veriot, J-F Lipskier Procédé de fabrication de polymères de type polysiloxane, réticulé et capteurs chimiques utilisant ces polymères, 2002

[21] C. Cané, A. Gotz, A. Merlos, I. Gracia, A. Errachid, P.Losantos Multilyaer, ISFET membranes for mycrosystems applications, *Sensors and Actuators* B, 35-36, 1996, p 136-140

[22] M. L Hamlaoui, R. Kherrat, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renault, A. Walcarius; Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite, *Materials Science and Engineering*, C21 2002, p. 25-28

[23] B. Adhikari, S.Majumdar, Polymers in sensors applications, *Progress in polymer science*, 29 2004, p.699-766

[24] AJ. Cunningham, Introduction to bioanalytical sensors, New York: Wiley, 1998, p.113

[25] W. Wróblewski, M. Chudy, A. Dybko, Nitrate-selective chemically modified field effect transistors for flow-cell applications, *Analytica Chimica Acta,* 416, 2000, p. 97-104

[26] Rapport de stage:B. Torbiero, Développement des capteurs chimiques à effet de champ: études des techniques de photolithographie pour la fabrication des couches ionosensibles, LAAS, 2003

[27] I. Humenyuk, B. Torbiéro, S. Assié, A. Martinez, P. Temple Boyer, Development of pNH_4 – ISFETs microsensors for water analysis, Proceedings of the 18th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XVII, september 21-24 2004, Rome, Italy, p.79-82

[28] W. Oelßner, J. Zosel, U. Guth, T. Pechstein, W. Babel, J. G. Connery, C. Demuth, M. Grote Gansey and J. B. Verburg Encapsulation of ISFET sensor chips *Sensors and Actuators B* 105, 2005, p. 104-117

[29] Rapport du LAAS N°02594, T. Do Conto, W. Sant, P. Temple-Boyer, Développement des techniques d'assemblage et d'encapsulation pour les capteurs chimiques à effet de champ ChemFETs, 2002

[30] Rapport du LAAS N 04463, S. Assie-Souleille, B. Franc, X. Dollat, I. Humenyuk, B. Torbiero, P. Temple- Boyer, Notice d'utilisation du système fluidique, 2004

[31] M. Chudy, W. Wroblewski, A. Dybko, Z. Brzozka, Multi-ion analysis on versatile sensor head, *Sensors and Actuators*, B78 2001, p. 320-325

[32] M. Chudy, A. Dybko, W Wróblewski, Z. Brzózka, Novel head for testing and measurement of chemical microsensors, *Analytica Chimica Acta*, 429 2001, p. 347-355

CHAPITRE III

Développement des interfaces de mesure pour les micro-capteurs chimiques ChemFETs

Introduction

Les études bibliographiques consacrées au développement des micro-capteurs chimiques ChemFETs montrent que les travaux de recherche et de développement sont dirigés essentiellement vers l'utilisation de nouvelles membranes et vers l'amélioration de leurs caractéristiques de fonctionnement (voir chapitre I). Ces derniers exigent l'optimisation de leur fabrication technologique.

Néanmoins, les moyens traditionnels utilisés dans le cadre du traitement du signal des ChemFETs, i.e. les circuits élémentaires de conversion courant–tension, n'atteignent pas les performances recherchées par l'utilisateur. En effet, ils sont sensibles aux variations thermiques et lumineuses et présentent généralement un niveau considérable de charge ainsi que des phénomènes parasites de polarisation... Il convient donc de développer de nouvelles techniques de mesure de la tension de sortie des capteurs ChemFETs afin d'optimiser leurs qualité de détection. Ces techniques possèdent un caractère générique et peuvent donc être appliquées aux différents types de capteurs ChemFETs (détections: pH, pNH_4, pNO_3, pCa…).

Ce chapitre décrit tout d'abord les principes de mesure d'activité des ions en solution à l'aide de schémas électriques. Nous nous intéressons à l'analyse des modes (commun ou différentiel) et des régimes (I_{ds} = const., V_{ds} = const.) de fonctionnement des micro-capteurs ChemFETs. Nous examinerons les erreurs introduites par les méthodes de mesure qui peuvent entacher les résultats obtenues.

Ensuite, nous aborderons les problèmes existants dans le domaine de l'acquisition des données, en insistant sur la sensibilité, la sélectivité, l'influence thermique et le vieillissement des capteurs. Par ailleurs, nous ferons l'analyse de deux circuits dits différentiels: ChemFET/ReChemFET et ChemFET/ReMOSFET. En utilisant le modèle du ChemFET pour PSpice et le logiciel Orcad 14.2, nous simulerons le fonctionnement de ces circuits.

Dans les seconde et troisième parties, nous étudierons en détail le comportement de deux ChemFETs–mètres réalisés au LAAS-CNRS en insistant sur leurs avantages et inconvénients. Nous validerons expérimentalement leur fonctionnement avec les capteurs ChemFETs à canal non préformé et à canal préformé ainsi qu'avec les transistors MOS de

tests correspondants, i.e. fabriqués en parallèle sur la même plaquette. Enfin, nous envisagerons les travaux à venir.

I Evaluation des ChemFETs – mètres

Au début du développement des micro-capteurs chimiques ChemFETs, l'estimation de l'activité d'ions dans une solution s'est faite par la mesure du courant drain-source I_{ds} en fixant la tension V_g sur l'électrode de référence [1]. Mais cette méthode n'est pas précise et ne donne pas directement la valeur du potentiel électrochimique qui est lié à la concentration ionique de la solution. Donc, plus tard, il a été proposé de travailler avec des valeurs fixes du courant drain-source I_{ds} et des tensions drain-source V_{ds}. Cette méthode impose l'introduction dans le circuit d'une contre-réaction. Elle peut être appliquée soit sur l'électrode de référence, soit sur le drain du capteur ChemFET. Ainsi, la variation du potentiel électrochimique est directement mesurée soit sur l'électrode de référence, soit sur la source du capteur ChemFET. Cependant, la contre-réaction appliquée sur l'électrode de référence entraîne deux inconvénients: d'un coté ce système nécessite une référence pour chaque ISFET ce qui limite les possibilités de multi-détection et, d'autre part, la solution ne doit pas être mise accidentellement à la masse. Le mode de fonctionnement couramment utilisé jusqu'à maintenant dans la plupart des ChemFETs – mètres consiste à suivre les variations sur la source de ChemFET en mettant l'électrode de référence à la masse [2]. Le fait d'utiliser une référence commune à plusieurs ChemFETs permettra l'application de la mesure différentielle et aussi l'intégration de multicapteurs intégrés. Les grilles de tous les capteurs seront au même potentiel électrique, celui de la solution, et chaque capteur aura son propre circuit de polarisation.

I.1 Conditions optimales de fonctionnement des micro-capteurs ChemFETs

Pour mesurer l'activité des ions dans le milieu à analyser, le schéma électrique doit assurer le fonctionnement stable des capteurs ChemFETs, et donc d'avoir la possibilité d'ajuster les valeurs du courant drain-source I_{ds} et de la tension drain-source V_{ds} [3].

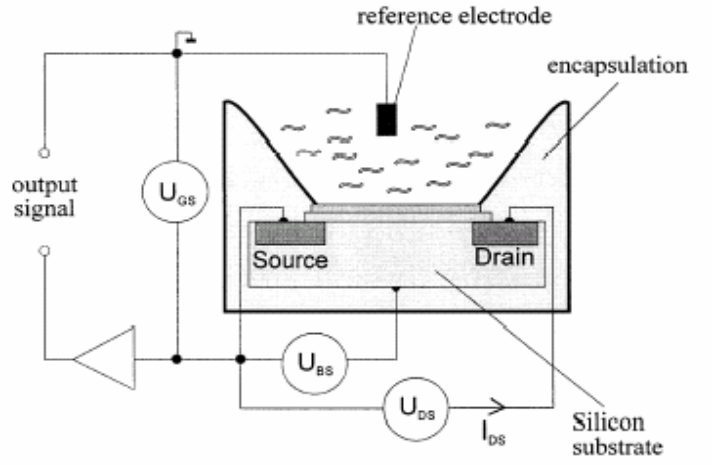


Figure 3.1: Esquisse d'un ISFET avec une électrode de référence et les connexions électriques

La tension source-substrat doit être constante pour ne pas influer sur la tension de seuil du capteur. En général, le substrat et la source sont reliés.

Comme signal de sortie, on utilise la tension entre l'électrode de référence et la masse (la source) du circuit. Cependant, dans la plupart des cas, l'électrode de référence est à la masse et la variation du potentiel sur la source sert à estimer l'activité des ions dans la solution. Le schéma de connexions électriques d'un ChemFET est présenté sur la figure 3.1.

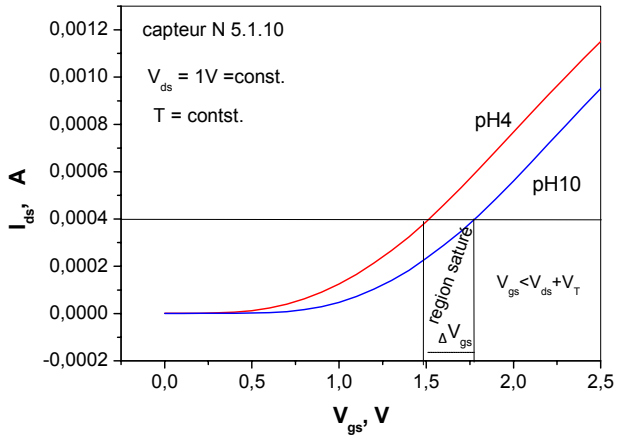


Figure 3.2: Exemple de courbes caractéristiques pour différentes valeurs de pH.

La caractéristique de transfert I_{ds} de V_{gs} à V_{ds} constante (figure 3.2) fait apparaître la liaison entre la tension grille-source V_{gs} et l'activité des ions hydrogène (pH) dans la solution. On voit qu'à courant drain-source I_{ds} constant la variation de la tension grille-source V_{gs} est proportionnelle à la variation de la quantité des ions hydrogène dans la solution (voir chapitre I).

Pour mesurer l'activité des ions, on utilise soit le régime linéaire de fonctionnement des capteurs ChemFETs soit la zone de saturation [4, 5]. Les particularités de la détection du ChemFET dans les deux régimes vont être expliquées ci-dessous. Dans tout les cas, la sensibilité des capteurs est inférieure à la valeur prédite par la loi de Nernst et on dit que les capteurs ont une réponse quasi-Nernstienne.

Par analogie avec le transistor MOSFET la caractéristique idéale I_{ds} de V_{gs} pour le ChemFET dans le régime linéaire s'écrit:

$$I_{ds} = K\left[\left(V_{gs} - V_T\right)V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2}\right] \quad \Big\} \quad \begin{matrix} V_{gs} \geq V_T \\ V_{ds} < V_{gs} - V_T \end{matrix} \tag{3.1}$$

où $K = \dfrac{\mu_n C W}{L}$

μ_n : mobilité des électrons;

C : capacité de la grille diélectrique;

W, L : largeur et longueur du canal respectivement.

Pour le régime saturé l'expression est la suivante :

$$I_{ds} = \frac{1}{2}K\left(V_{gs} - V_T\right)^2 \quad \Big\} \quad V_{ds} \geq Vgs - V_T \tag{3.2}$$

Si on souhaite mesurer le courant drain-source I_{ds} en fonction du pH, i.e. la tension de seuil V_T, il faut examiner les deux possibilités de fonctionnement du ChemFET:

- Dans la zone linéaire, on considère que la valeur de tension drain-source V_{ds} est négligeable. Dans ce cas on peut écrire:

$$\frac{dI_{ds}}{dpH} \Leftrightarrow \frac{dI_{ds}}{dV_T} = -KV_{ds} = const. \quad pour\ V_{ds}\ et\ V_{gs}\ fixes \tag{3.3}$$

La fonction I_{ds} = f(pH) est linéaire si sa dérivé est constante. Donc, dans ce régime, le courant suit linéairement le potentiel électrochimique de la solution.

- Dans la zone saturée, on a:

$$\frac{dI_{ds}}{dV_T} = -K\left(V_{gs} - V_T\right) \neq const. \tag{3.4}$$

En régime saturé, le courant ne varie pas linéairement avec la tension de seuil V_T. En fait, pour obtenir la dépendance linéaire, il faut travailler avec la racine carrée de I_{ds} :

$$\frac{dI_{ds}}{dV_T} \Rightarrow \frac{d\sqrt{I_{ds}}}{dV_T} = -\sqrt{\frac{K}{2}} = const. \Rightarrow fonction\ linéaire \tag{3.5}$$

Cette méthode est envisageable mais exige des opérations supplémentaires peu triviales dans le cas de signaux analogiques.

Si on souhaite mesurer la tension grille-source V_{gs} en fonction de pH (V_T), i.e. de la tension de seuil V_T, les deux possibilités de fonctionnement doivent être de nouveau étudiées:

- Dans la zone linéaire, la tension grille-source V_{gs} s'écrit comme:

$$V_{gs} = V_T + \frac{I_{ds}}{kV_{ds}} + \frac{V_{ds}}{2} \Rightarrow \frac{dV_{gs}}{dV_T} = 1 = const.\ à\ condition\ que\ I_{ds}, V_{ds}\ sont\ fixes \tag{3.6}$$

- Dans la zone saturée, la tension grille-source V_{gs} s'écrit:

$$V_{gs} = V_T + \sqrt{\frac{2I_{ds}}{K}} \Rightarrow \frac{dV_{gs}}{dV_T} = 1 = const.\ à\ condition\ que\ I_{ds}\ soit\ fixe \tag{3.7}$$

Pour aller plus loin, on peut remarquer que, en zone de saturation, il est préférable de fixer la valeur de la tension drain-source V_{ds} pour éviter l'influence des résistances parasites de drain R_d et de source R_s.

Théoriquement, nous avons donc prouvé qu'il est plus intéressant de mesurer la tension grille-source V_{gs} parce que le signal de sortie dépend linéairement de l'activité des ions (pH ⇔ V_T) quel que soit le régime de fonctionnement.

Les courbes ci-dessous (figure 3.3) montrent finalement la sensibilité du capteur aux ions hydrogène dans les différents domaines de fonctionnement du ChemFET: linéaire où saturé.

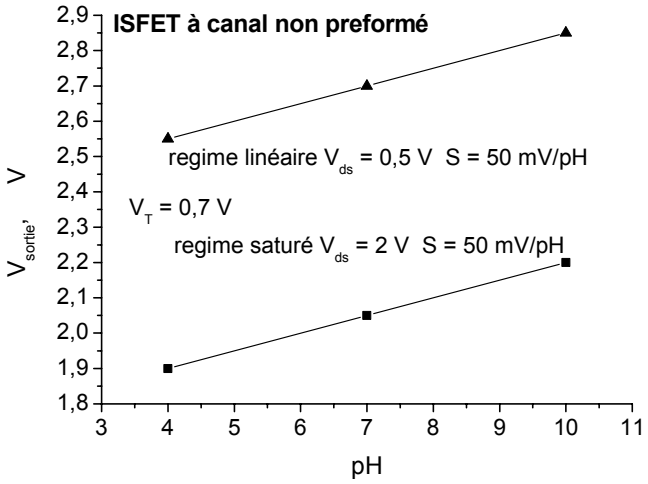


Figure 3.3: Courbes de sensibilité du ChemFET dans les différents régimes de fonctionnement du capteur

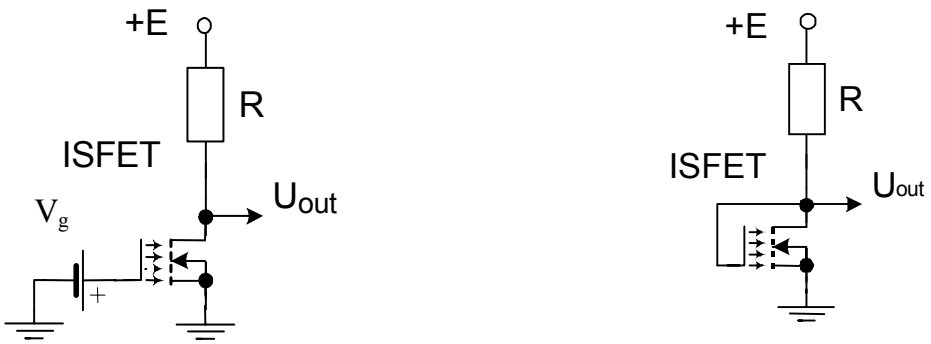
Finalement, la sensibilité du capteur dans la zone linéaire ou saturée est la même et, d'après les courbes, se situe autour de 50 mV/pH (figure 3.3). Le circuit consomme moins d'énergie en travaillant en régime linéaire du capteur. Dans ce régime, nous sommes de plus sûrs de ne pas avoir d'importantes influences des résistances parasites du drain (R_d) et de la source (R_s).

La polarisation des capteurs ChemFETs (canal non préformé et préformé) doit être telle que le point de fonctionnement du transistor se positionne selon le pH soit dans la zone linéaire, soit dans la zone saturée, tout en évitant tout positionnement marginal.

I.2 Méthodes de mesure du potentiel électrochimique

Les circuits élémentaires de mesure du potentiel électrochimique sont présentés sur la figure 3.4. Dans le schéma 3.4a, le courant drain-source I_{ds} et la tension drain-source V_{ds} ne sont pas fixés et la tension de sortie U_{out} dans la zone linéaire s'écrit sous la forme suivante:

$$U_{out} = K\left(V_{gs} - V_T\right) - \frac{1}{R}\left(1 \pm \sqrt{\left(1 - RK\left(V_{gs} - V_T\right)\right)^2 - 2ER}\right) \tag{3.8}$$



a *b*

Figure 3.4: Schémas typiques de mesure

La figure 3.4b montre la plus simple méthode d'améliorer la précision de mesure de la tension de seuil du ChemFET. Elle consiste à relier l'électrode de référence avec le drain du capteur, donc $V_{ds} = V_{gs}$. Dans ce cas on détermine la tension de sortie en régime saturé U_{out} comme:

$$U_{out} = V_T + \frac{\sqrt{1 + 4RK(E - V_T)} - 1}{2RK} \tag{3.9}$$

Pour les deux schémas, l'étude de U_{out} permet à priori de déterminer la tension de seuil du capteur V_T. Néanmoins, ces méthodes exigent des opérations mathématiques relativement complexes, ce qui est assez problématique pour un capteur élémentaire. Par exemple, nous avons expérimentalement étudié le fonctionnement d'un ChemFET avec le

schéma 3.4b car ce dernier est mieux adapté. Les figures 3.5a et 3.5b présentent respectivement les variations du courant drain-source I_{ds} et de sa racine carrée $\sqrt{I_{ds}}$ en fonction de la tension grille-source V_{gs}. Les mesures ont été faites pour les ChemFETs de type n à canal non-préformé (voir chapitre II). Ces ChemFETs possèdent les paramètres suivants:

- grille diélectrique: SiO_2(50nm)/Si_3N_4(50nm);
- rapport L/W = 30µm/800µm;
- dopage du substrat $N_s = 1x10^{13}$ cm^{-3}.

Nous avons utilisé une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence.

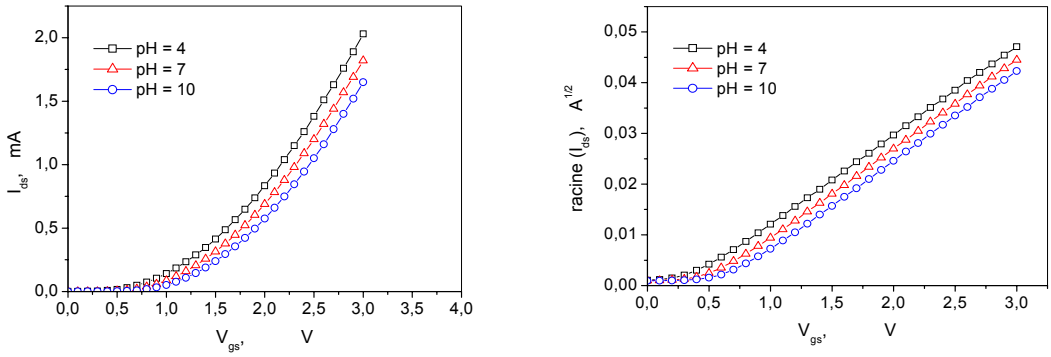


Figure 3.5: Caractéristiques I(V) d'un ChemFET

Pourtant les caractéristiques réelles des ChemFETs se distinguent de celles d'un transistor à effet de champ. Les résistances parasites de la source (R_s) et du drain (R_d) influent fortement sur les caractéristiques du ChemFET, mais la résistance du canal a également une importante influence (figure 3.6). En effet, celle-ci, à la différence du transistor à effet de champ, est assez élevée (100 Ohm et plus). La capacité parasite est de quelques dizaines de picofarads et doit être incluse dans le modèle du capteur ChemFET [6]. La longueur typique du canal d'un ChemFET est de quelques dizaines de microns. En outre, la dérive thermique des caractéristiques du ChemFET est considérable et elle doit être prise en compte pendant le traitement du signal électronique.

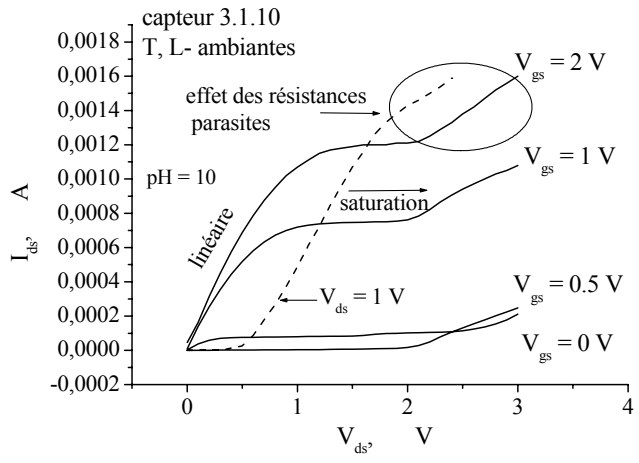


Figure 3.6: Influence des résistances parasites du drain (R_d) et de la source (R_s) sur la caractéristique $I_{ds}(V_{ds})$ d'un ChemFET

Les schémas électriques sur lesquels est basée la détermination du courant drain-source I_{ds} du ChemFET ne permet pas de mesurer assez précisément la variation de la tension de seuil du capteur. Par exemple, dans le régime saturé du ChemFET à V_{gs} = 1V la réponse du capteur est autour de -8.4 µA/pH [7].

I.3 Présentation des architectures différentielles pour les ChemFETs - mètres

Toute mesure de grandeurs physiques, chimiques, biologiques… par un système de détection sont soumise à des facteurs d'influence qui viennent perturber la réponse du capteur. Dans ces conditions, il est nécessaire de s'affranchir, autant que faire se peut, des perturbations engendrées par ces grandeurs. C'est pour cela que l'instrumentation de mesure fait appel à des circuits complexes et notamment, des circuits différentiels qui permettent d'éliminer les effet indésirable tels que ceux de la température, de la lumière, de la dérive temporelle…[8, 9, 10].

En outre, dans le cas des capteurs chimiques ChemFETs, la sensibilité et la sélectivité du capteur dépendent fortement des propriétés de la couche sensible. Bien évidemment, trouver un matériau qui soit sensible à un seul type d'ion n'est pas une chose

aisée et de nombreux travaux se sont ainsi tournés vers l'utilisation et le développement de circuits différentiels afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs ChemFETs ainsi que de réduire les effets non souhaitables.

I.3.1Circuit différentiel avec le système ChemFET/ReFET

Pour augmenter la précision de mesure du potentiel électrochimique, le schéma électrique suivant a été proposé par M. Palan et all (figure 3.7) [11]. Ce circuit fonctionne avec des valeurs fixes du courant drain-source I_{ds} et de la tension drain-source V_{ds} constantes. Il est devenu classique et assez populaire.

L'architecture différentielle du ChemFET-mètre présentée sur la figure 3.7 se compose de deux blocs circuits et du convertisseur tension-courant. L'électrode de référence est à la masse et ne rajoute pas de potentiel supplémentaire dans la solution conductrice. Comme électrode de référence, on peut utiliser un fil en platine ou en or. Dans ce cas, il s'agit d'une pseudo-électrode parce que le potentiel sur l'interface électrode/liquide dépend de la composition de la solution.

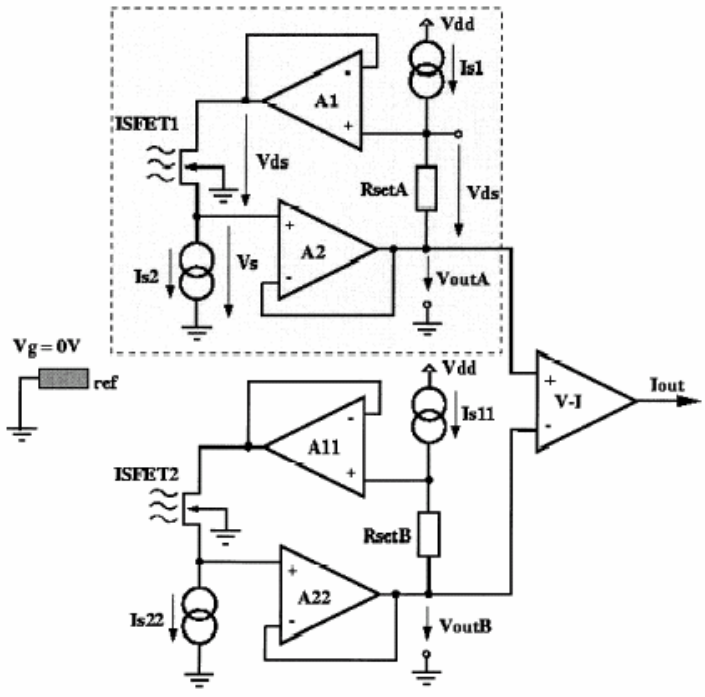


Figure 3.7: Schéma différentiel avec la paire ChemFET/ReFET

Deux blocs circuits identiques sont utilisés pour chaque capteur. Le courant drain-source du ChemFET1 (ISFET1) est fixé par la source de courant I_{s2}. La tension drain-source est stabilisée par la source de courant I_{s1} et la résistance R_{setA}.

L'augmentation de l'activité des ions dans la solution (tension V_{gs}) induit une augmentation du courant drain-source I_{ds}, mais, celui-ci étant fixé par la source de courant I_{s2}, c'est le potentiel sur la source du capteur qui va augmenter. Par le suiveur A2 ce potentiel V_s est appliqué à la résistance R_{setA}, ce qui doit induire une augmentation du courant $I(R_{setA})$, mais, celui-ci étant fixé par la source de courant I_{s1}, il garde une valeur stable. Le potentiel à l'autre borne de la résistance R_{setA} augmente. Ce potentiel va arriver par le suiveur A1 sur le drain du ChemFET, assurant de cette manière la valeur constante de la tension drain-source V_{ds}. Prenant en considération que l'électrode de référence est à la masse, la tension de seuil d'un ChemFET est mesurée comme la variation du potentiel sur la source du capteur.

Les ChemFETs vont être placés dans la zone linéaire de fonctionnement par l'intermédiaire de la tension drain source V_{ds}. Dans ce cas, la tension de sortie s'écrit comme:

$$V_S = V_g - V_T^* - \frac{I_{s2}}{R_{setA} I_{s1} K} - \frac{R_{setA} I_{s1}}{2} \tag{3.10}$$

où

V_g : potentiel sur l'électrode de référence (V_g = 0 V) pris par rapport à la masse;

V_T^* : tension de seuil du ChemFET;

I_{s1}, I_{s2} : sources de courant;

K: paramètre technologique du ChemFET;

R_{setA} : résistance.

Comme le montre la formule (3.10) tous les termes ($V_g = 0$, I_{s1}, I_{s2} et V_{ds}) étant constants, la tension de sortie V_S varie linéairement avec la tension de seuil du ChemFET.

L'atout de cette architecture consiste en l'utilisation d'une paire ChemFET/ReISFET (ISFET1/ISFET2) [12]. Par exemple, l'ISFET1 est sensible aux ions hydrogène. La couche ionosensible de l'ISFET1 se compose de nitrure de silicium Si_3N_4 déposé sur l'oxyde de silicium SiO_2. Pour l'ISFET2 on n'utilise que la couche de SiO_2 ce

qui le rend beaucoup moins sensible aux ions hydrogène (16-20mV/pH). Dernièrement a été proposé d'utiliser l'ISFET SiO_2/Si_3N_4/PVC comme ChemFET de référence (6 - 8mV/pH). Les deux capteurs ont à peu près les mêmes coefficients de sélectivité vis à vis d'autres types d'ions présents dans la solution. En prenant la différence entre les deux tensions de sortie des capteurs ISFET1/ISFET2, on obtient une information plus précise sur la concentration des ions hydrogène dans le milieu analysé [13]. On peut également réduire le bruit commun et les instabilités dus à l'électrode de référence, minimiser l'influence thermique et la dérive du capteur. Donc, cette configuration permet d'augmenter la sélectivité du système mais, en contre-partie, la valeur informative du signal est faible.

I.3.1 Circuit différentiel avec le système ChemFET/ReMOS

Les caractéristiques électriques des capteurs chimiques ChemFETs comme celles des transistors MOS dépendent fortement de la température [14]. Dans la partie précédente, nous avons noté la possibilité de diminuer l'influence thermique à l'aide des deux capteurs: pH-ChemFET et ChemFET de référence (ReFET). L'architecture du circuit proposé dans la figure 3.7 nécessite l'utilisation, comme nous avons dit de deux ChemFETs immergés dans la solution à analyser ce qui peut introduire des erreurs liées à la technologie de fabrication de ces composants.

Nous avons donc proposé et étudié le circuit électrique (figure 3.8a) qui permet de résoudre les problèmes de la stabilisation du régime de fonctionnement du ChemFET, de la mesure correcte de la tension de seuil et de la compensation thermique [15].

Le coefficient de conductivité d'un ChemFET possède une dérive thermique. Le problème de la compensation thermique est résolu à l'aide d'une paire différentielle constituée du ChemFET et du transistor MOS de référence (ReMOS). La fabrication des capteurs (ChemFET et MOS) a été réalisée sur la même plaquette et, pour la structure "carrée", dans le même caisson. La figure 3.35 présente l'implémentation d'un ChemFET et d'un MOS sur la même puce (voir chapitre II).

Dans ce circuit, les paramètres technologiques des deux transistors (ChemFET, ReMOS) doivent être identiques, c'est-à-dire que la largeur et la longueur du canal et les paramètres électriques et physiques du transistor de référence à effet de champ doivent être

les mêmes que ceux du ChemFET. (La solution à analyser se trouve entre l'électrode de référence et la grille diélectrique du capteur. La grille métallique (Ti/Au) du transistor de référence à effet de champ ReMOS est fabriquée avec les techniques traditionnelles). Nous avons réalisé le circuit différentiel sur une plaque PCB, en utilisant des composants montés en surface (CMS) (figure 3.8b). La tension d'alimentation de ce montage est de ± 5 V.

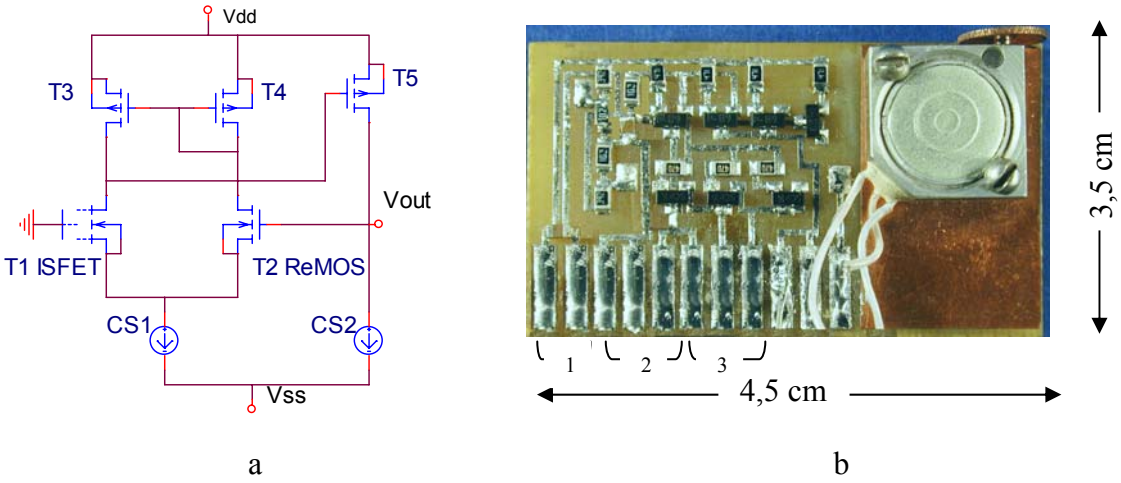


Figure 3.8: Circuit électrique (a) et son montage sur PCB (b) (1 – alimentation, 2 – ISFET1, 3 – ReMOS)

La cascade différentielle contient l'amplificateur (T5) branché en contre-réaction. Les transistors T3, T4 sont la charge active du ChemFET et du ReMOS qui assure l'égalité du courant de drain dans les deux capteurs. Le transistor T5 (identique aux transistors T3 et T4) pilote la tension de grille du transistor ReMOS. Le type de conductibilité du canal des transistors T3, T4, T5 est opposé à celui du ChemFET et du ReMOS. Pour assurer l'égalité des tensions drain-source V_{ds} du ChemFET et du ReMOS, il faut que la condition $I_{CS2} = I_{CS1}/2$ soit respectée.

Ainsi, si le potentiel de la grille V_{g1} du ChemFET augmente, le potentiel sur la source V_{s1} devra augmenter puisque le courant drain-source I_{ds1} et le potentiel sur le drain V_{d1} sont fixés par l'ensemble des transistors T3, T4, T5. De manière identique l'augmentation du potentiel sur la source (V_{s1} = V_{s2}) va entraîner l'augmentation du potentiel sur la grille V_{g2} du ReMOS, i.e de la tension de sortie V_{out}. Le potentiel est mesuré par rapport à la masse du circuit.

Au total, la tension de sortie suivra directement les variations du potentiel électrochimique de la solution.

Nous avons établi le schéma équivalent (figure 3.9) afin d'estimer le fonctionnement de ce circuit à faible polarisation [16].

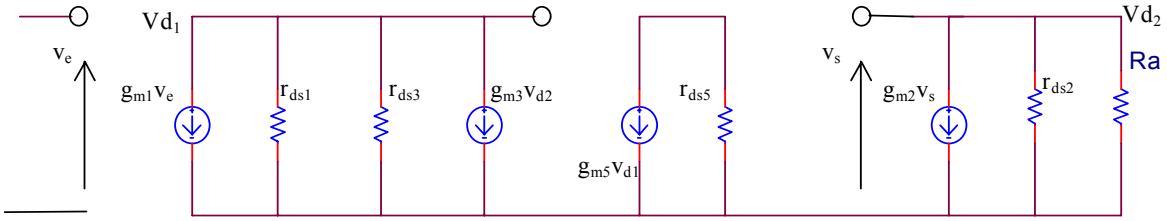


Figure 3.9: Schéma équivalent du circuit

Après calculs, on trouve que les potentiels sur les drains des transistors T1 et T2 sont :

$$v_{d1} = -(v_e g_{m1} + v_{d2} g_{m3})(r_{ds1} // r_{ds3}) \tag{3.11}$$

$$v_{d2} = -(R_a // r_{ds2}) g_{m2} v_s \tag{3.12}$$

La tension de sortie v_s est:

$$v_s = -g_{m5} v_{d1} r_{ds5} \tag{3.13}$$

A partir de (3.11) (3.12) (3.13), on obtient:

$$\frac{v_e}{v_s} = \frac{1}{r_{ds5}(r_{ds1} // r_{ds3}) g_{m1} g_{m5}} + \frac{1}{(R_a // r_{ds2}) g_{m3}} \tag{3.14}$$

Après simplification on obtient la formule suivante:

$$\frac{v_e}{v_s} = \frac{1}{(R_a // r_{ds2}) g_{m3}} \tag{3.15}$$

Prenant en considération que $R_a=1\backslash g_{m4}$ est très faible devant la résistance r_{ds2} et $g_{m4}=g_{m3,}$ on trouve que $v_e=v_s$.

Ainsi, pour avoir l'égalité du signal de sortie et du signal d'entrée, il faut que les conditions suivantes soient réunies:

1. $I_{d1} = I_{d2}$, cela exige que $V_{TN1} = V_{TN2}$;
2. $I_{d1} = I_{d2} = I_{d5}$, c'est à dire $I_{SC1} = 2I_{CS2}$;
3. $K_3 = K_4 = K_5$ l'égalité des paramètres technologiques.

L'étude du comportement du circuit électrique a été faite en utilisant le logiciel PSpice et le modèle du ChemFET pour PSpice (voir l'annexe III). Nous avons montré la stabilisation du régime de fonctionnement, l'insensibilité à la température mais nous n'avons pas tenu compte des valeurs des coefficients thermiques de l'électrode de référence ($dE_{ref_Ag/AgCl}$ /dT = 0,14mV/°C) et de l'interface solution/diélectrique lequel change d'ailleurs avec la solution. Notons finalement qu'effectuer la correction thermique de la tension de sortie du ChemFET à l'aide d'une diode exige des étapes supplémentaires lors du procédé de fabrication tandis que les transistors MOS servant de composants de test sont fabriqués sur la plaquette sans étapes supplémentaires.

II Présentation du prototype de recherche

Dans un premier temps, nous avions besoin de mesurer rapidement la fluctuation de la tension de seuil d'un ISFET qui correspond à la variation de la concentration ionique de la solution. Nous avions à notre un analyseur HP4140B, une cage de Faraday et un PC pour étudier les caractéristiques de transfert I(V). Avec ces moyens nous ne pouvions rapidement estimer la sensibilité des capteurs. Nous avons décidé alors d'élaborer un ChemFET – mètre simplifié pour assurer des mesures précises et rapides.

II.1 Description du circuit

Le circuit présenté sur la figure 3.10 se compose de deux amplificateurs et de trois potentiomètres de qualité. Le schéma électrique simple et original garanti une mesure directe et fiable. L'alimentation extérieure de +5V est assurée par un générateur de tension

(Hameg HM 7042-3). Le circuit polarise les capteurs avec des valeurs de tension drain-source V_{ds} et de courant drain-source $I_{ds,}$ fixes, grâce à la contre-réaction appliquée directement sur l'électrode de référence. Au final, la tension de seuil du ChemFET (ISFET) est mesurée sur l'électrode de référence. Enfin, les valeurs de la tension drain-source V_{ds} et du courant drain-source I_{ds} sont ajustables à l'aide des potentiomètres R1, R2, R3.

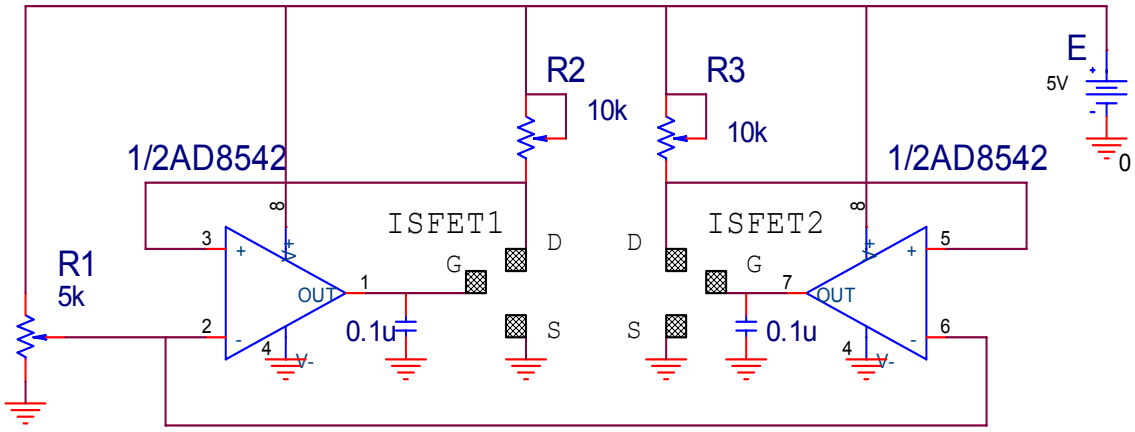


Figure 3.10: Montage différentiel à base d'une paire ChemFET/ReChemFET

La tension drain-source V_{ds} des capteurs est fixée par le potentiomètre R1 et les amplificateurs. Le courant drain-source I_{ds} est déterminé par les potentiomètres R2, R3. Dès que l'activité des ions dans la solution change, les amplificateurs pilotent les grilles de telle manière que le courant drain-source et la tension drain-source gardent les valeurs définies au départ. Notons, que dans le mode de mesure différentielle, les capteurs doivent être plongés dans deux solutions séparées et que nous avons donc été obligés d'utiliser deux électrodes de référence. La caractérisation des ChemFETs à canal préformé avec le montage est réalisable à la condition que le capteur fonctionne avec une tension grille source égale ou supérieure à zéro volt ($V_{gs} \geq 0V$).

II.2 Calculs et simulation

Les blocs circuits sont identiques pour chaque capteur ChemFET, donc pour les calculs et la simulation nous avons choisi le schéma avec un seul ChemFET (figure 3.11).

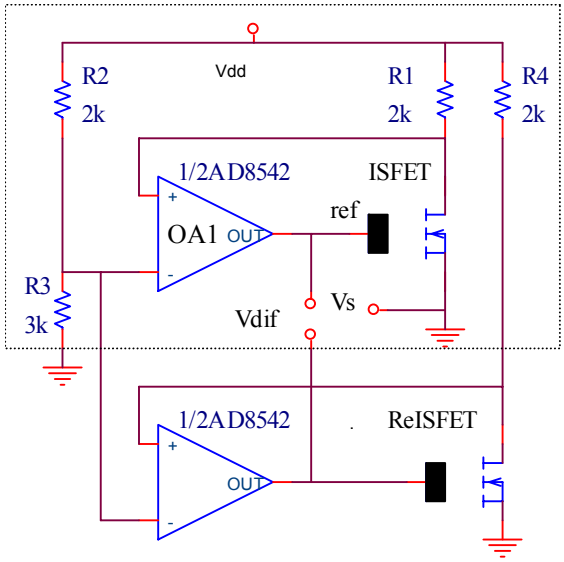


Figure 3.11: Le circuit de test pour PSpice

La tension appliquée aux entrées négatives de l'amplificateur OA1 est formée par le diviseur de tension (R_2, R_3), et s'ecrit:

$$V_{-} = \frac{R3}{R2+R3} V_{dd} = V_{ds} = const. \tag{3.16}$$

Cette tension V- ne dépend que de la fluctuation de l'alimentation et on la considère constante.

Le courant drain-source I_{ds} dans la branche de la résistance R_1 s'écrit:

$$I_{R1} = I_{ds} = \frac{R_2}{R_1(R_2+R_3)} V_{dd} = const. \tag{3.17}$$

Pour la zone linéaire de fonctionnement du capteur le courant drain-source I_{ds} s'écrit:

$$I_{ds_ISFET} = K\left[\left(V_{g-ISFET} - V_{T_ISFET}\right)V_{ds_ISFET} - \frac{V_{ds_ISFET}^2}{2}\right] \tag{3.18}$$

A partir de (3.17), (3.18), on déduit la tension de grille du capteur:

$$V_{g_ISFET} = \frac{V_{dd} R_2}{K V_{ds_ISFET} R_1 (R_2 + R_3)} + V_{T_ISFET} = V_{T_ISFET} + \frac{R_2}{K R_1 R_3} + \frac{V_{dd} R_3}{2(R_2 + R_3)} \tag{3.19}$$

On constate que V_{g_ISFET} ne varie qu'avec la tension de seuil, i.e. qu'avec le potentiel électrochimique de la solution. Les paramètres technologiques décrits par la constante K, R_1, R_2, R_3 ont des valeurs fixes.

Pour le capteur en saturation, le courant drain-source I_{ds} est égal à:

$$I_{ds_ISFET} = \frac{1}{2} K \left(V_{g-ISFET} - V_{T_ISFET} \right)^2 \tag{3.20}$$

A partir de (3.17), (3.20) la tension de grille du capteur s'écrit sous la forme suivante:

$$V_{g_ISFET} = \sqrt{\frac{2R_2}{KR(R_2 + R_3)} E} + V_{T_ISFET} \tag{3.21}$$

Nous avons alors démontré qu'en saturation la tension de sortie ne varie toujours qu'avec la tension de seuil, i.e. qu'avec le potentiel électrochimique de la solution.

Le circuit de test a été saisi dans Cadence (Orcad 9.2) pour la simulation. Bien évidement, nous avons utilisé les modèles Pspice pour chaque composant [17]. Pour le ChemFET, nous avons choisi un transistor MOS de type n à canal non préformé. Nous avons supposé que la tension de seuil de ce transistor était $V_T^* = V_T + V_{pH}^*$, ou V_T et V_{pH}^* correspondent respectivement à la tension de seuil théorique du transistor et au potentiel électrochimique de la solution.

Pour vérifier le fonctionnement de ce circuit, nous avons fait varier la tension de seuil V_T^* d'un transistor (ChemFET) par rapport à une tension de seuil fixe sur l'autre transistor (ReChemFET) (figure 3.12).

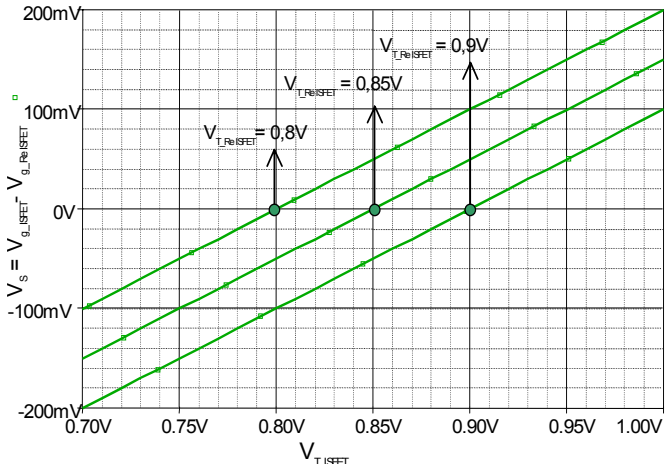


Figure 3.12: Signal de sortie en fonction du signal d'entrée

Comme le montrent les courbes (figure 3.12), le circuit ne réagit qu'à la différence des signaux, c'est-à-dire que le signal de sortie est:

$$V_S = V_{T_ISFET} - V_{T_\mathrm{Re}ISFET} \tag{3.22}$$

Pour les tensions égales des deux transistors (points ronds sur le graphe) le signal de sortie est 0 V. Donc, la simulation est en accord avec les calculs théoriques.

Evidement, si les dérives thermiques des deux capteurs sont identiques, le signal différentiel ne les prend pas en considération. Le circuit ne mesure que les différentes sensibilités des membranes de l'ISFET et du ReISFET par rapport aux différents types d'ions. Si les sensibilités des couches sont identiques pour un ion donné, le signal informatif n'apparaît pas en sortie.

II.2 Réalisation

Le circuit différentiel (figure 3.10) a été réalisé sur un circuit imprimé de 5x3 cm^2. Des composants discrets ont été choisis pour le montage (figure 3.13). Egalement, l'existence de picots sur le circuit imprimé a été prévue pour faciliter la prise des mesures avec le multimètre. Les fiches "bananes" ont été utilisées pour les connexions des capteurs ChemFETs et l'électrode de référence. Nous avons utilisé un amplificateur de faible alimentation type AD8542. Le courant de référence est fixé à l'aide des potentiomètres R2

et R3 à 25 tours. Dans la plupart des cas les courants drain-source sont égaux dans chaque branche des capteurs. Pour la réalisation du circuit nous avons bénéficié de l'aide du service technique 2I du LAAS-CNRS.

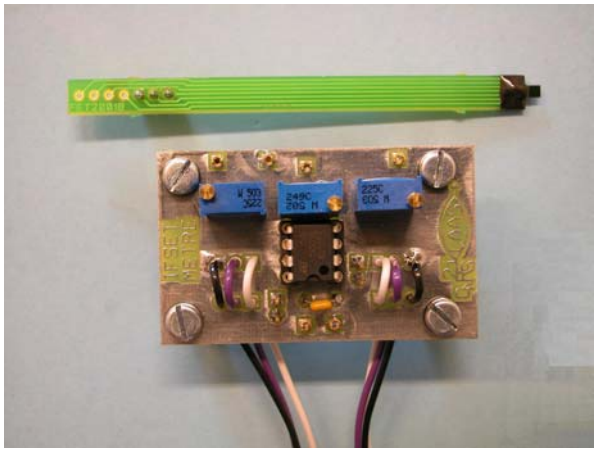


Figure 3.13: Simple montage du ChemFET - mètre

II.3 Tests du montage

Dans un premier temps, nous avons vérifié le fonctionnement du circuit avec les capteurs ChemFETs à canal non préformé réalisés aux LAAS-CNRS (30nm de SiO_2/80nm de Si_3N_4, L/W = 30µm/800µm). Pour cela, nous avons utilisé soit l'électrode de référence Ag/AgCl, soit un fil en or comme pseudo-électrode. Comme solutions de test, nous avons employé trois solutions tampon: pH = 4,01; pH = 7,00; pH = 10,01. Les capteurs et l'électrode de référence ont été plongés successivement dans ces solutions. La figure 3.14 présente les courbes de sensibilité des deux capteurs à V_{ds} = 1V, I_{ds} = 150µA. Les mesures se sont effectuées sous lumière et température ambiantes.

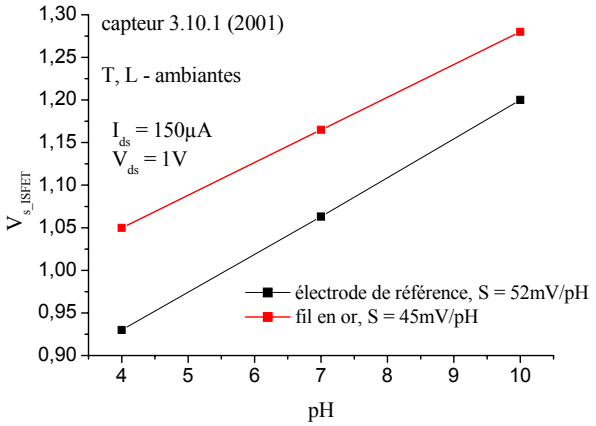


Figure 3.14: Courbes de sensibilité obtenues avec le ChemFET - mètre

Comme on le voit sur ces courbes les capteurs montrent de bonnes sensibilités:

- 52mV/pH avec l'électrode de référence;
- 45 mV/pH avec un fil en or.

En utilisant la pseudo-électrode (fil en or), on remarque une diminution d'environ 13% de la sensibilité aux ions hydrogène. Ceci s'explique par l'existence d'un potentiel entre l'électrode et la solution qui varie faiblement avec le pH. Donc, plus généralement, ce potentiel dépend du métal utilisé et de la solution.

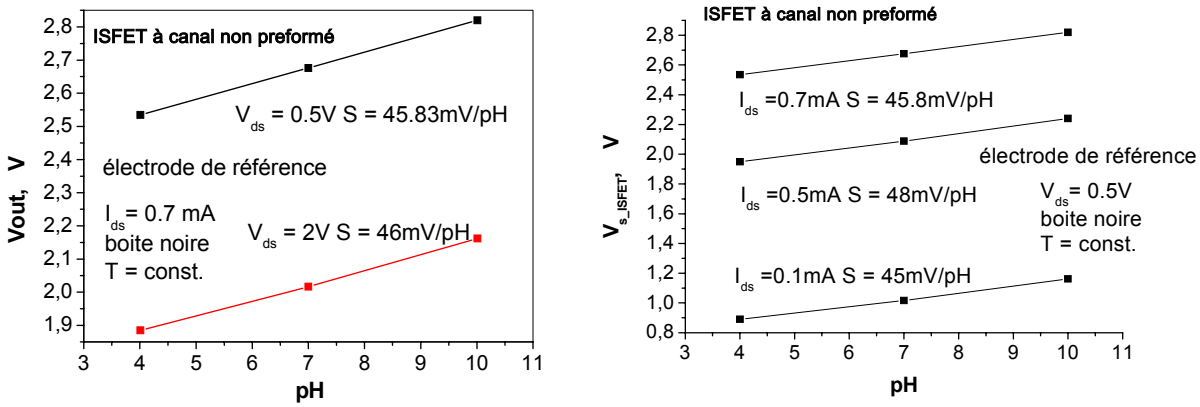


Figure 3.15: Sensibilité du capteur dans différents régimes de fonctionnement

Le temps de réponse est autour d'une seconde. Les mesures sont stables et cohérentes avec les mesures effectuées à l'aide de l'analyseur HP4140B.

Nous avons estimé la sensibilité des capteurs ChemFETs pour différents régimes de fonctionnement. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 3.15. Les capteurs montrent de bonnes sensibilités quel que soit le régime de fonctionnement choisi.

Les avantages de ce ChemFET – mètre sont:

- La stabilisation absolue du régime de fonctionnement obtenue de façon simple;
- La diminution de l'influence de la tension de décalage des amplificateurs;
- La possession de tous les avantages des architectures différentielles.

Néanmoins, ce montage possède certains inconvénients:

- La précision au niveau du réglage du courant drain-source I_{ds} dans chaque branche des ChemFETs n'est pas suffisante;
- La contre-réaction est appliquée directement sur électrode de référence: cela peut influer sur les mesures;
- L'affichage direct des valeurs et l'analyse en continu n'est pas prévue.

Donc, nous avons décidé d'élaborer une nouvelle architecture plus complexe, qui garde tous les avantages du montage précèdent tout en supprimant les inconvénients. Les études et la réalisation de cette configuration de ChemFET - mètre ont été faites avec le service technique 2I du LAAS/CNRS et plus précisément en collaboration avec D. Lagrange, P. Marcoul et D. Médale.

III Présentation du prototype industriel

III.1 Cahier des charges

L'objectif est donc de concevoir un dispositif simple d'utilisation, flexible au niveau de la fonctionnalité et qui permettra d'exécuter l'analyse de l'activité des ions dans la solution en continu.

Trois grands types de mesures ont été envisagés:

- Une mesure "absolue" sur un ou deux capteurs;
- Une mesure relative entre deux capteurs identiques plongés dans deux solutions différentes (avec et sans réactif);
- Une mesure relative entre deux capteurs de sensibilités différentes placés dans une même solution.

Comme les capteurs chimiques ChemFETs sont de faible coût, leur usage unique est prévu. Comme ils doivent être remplacés assez souvent, il est nécessaire d'utiliser une liaison fiable. D'un autre coté, il faut prévoir les connexions adéquates des électrodes de références et/ou des pseudo-électrodes. Par exemple, les électrodes de référence commerciales ont des connecteurs BNC. On doit aussi prévoir une sortie RS232 pour l'enregistrement des mesures en continu par voie informatique.

Les gammes de mesure sont:

Mesure	Minimum	Maximum
V_{ds}	0 V	2 V
V_s	-2 V	0 V
DeltaV_s	-2 V	2 V
I_{ds}	50 µA	500 µA

Les fonctions nécessaires au contrôle des mesures sont:

- ◊ Réglage de la tension drain-source V_{ds};
- ◊ Réglage du courant drain-source I_{ds};
- ◊ Polarisation des deux capteurs à une tension drain-source V_{ds} identique;
- ◊ Polarisation des deux capteurs à un courant drain-source I_{ds} identique;
- ◊ Mesure des grandeurs : tension drain-source V_{ds}, courant drain-source I_{ds}, tension de sortie pour le capteur ChemFET1 V_{s1}, tension de sortie pour le capteur ChemFET2 V_{s2} et la mesure différentielle $\Delta V_s = V_{s1} - V_{s2}$;
- ◊ Affichage de deux grandeurs simultanées;
- ◊ Immunité fonctionnelle suite à l'absence d'un capteur;
- ◊ Autonomie et faible consommation.

La précision des mesures est de 1% en relatif et 1mV en absolu.

III.2 Principe de mesure et architecture du circuit

A partir du cahier des charges, nous avons conçu le circuit électrique du ChemFET - mètre. Son schéma simplifié est présenté sur la figure 3.16. Deux blocs - circuits identiques sont utilisés pour chaque capteur. Le courant drain-source I_{ds} de chaque capteur est fixé à une valeur constante en utilisant le miroir de courant M1. La tension drain-source V_{ds} des capteurs ChemFETs est fixée par la diode Zener et le convertisseur de tension A1. Les électrodes de références sont à la masse. Pour comprendre le fonctionnement du schéma, nous ne décrirons que le bloc schéma dans le carré encadré en pointillés (figure 3.16).

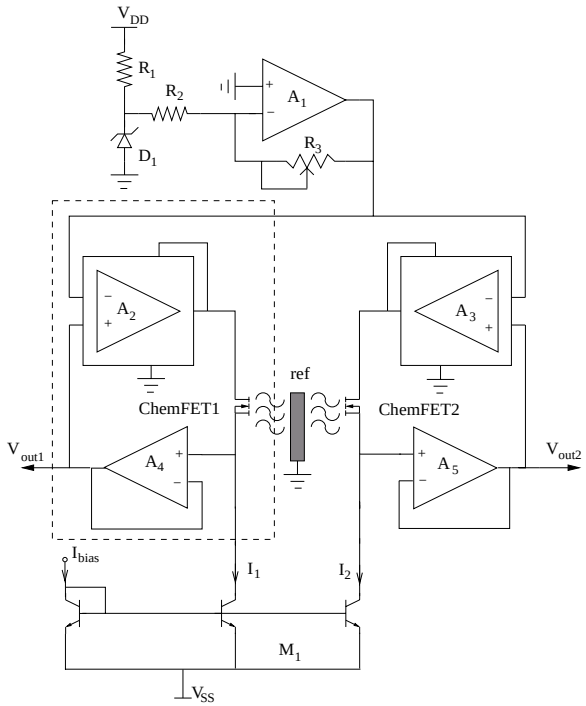


Figure 3.16: Schéma simplifié du ChemFET - mètre réalisé au LAAS/CNRS

La variation d'activité des ions dans la solution est responsable du changement de la tension de seuil du capteur chimique ChemFET. Le potentiel sur la source va refléter directement le potentiel électrochimique de la solution [18]. En même temps la tension drain source V_{ds} est maintenue à une valeur fixe grâce aux amplificateurs A2 et A4.

On suppose que le capteur fonctionne dans la zone linéaire:

$$I_{ds} = K\left(V_{gs} - V_{T_ChemFET}\right)V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2} \tag{3.23}$$

$$\text{où } V_{ds} = V_{D1}\frac{R_3}{R_2}, \qquad V_g = 0V \tag{3.24}$$

A partir des équations (3.23) et (3.24) on obtient la relation théorique entre la tension de sortie et la tension de seuil du capteur:

$$V_{S1} = -\left(V_{T_ChemFET} + \underbrace{\frac{I_{ds}R_2}{KV_{D1}R_3} + \frac{R_3V_{D1}}{2R_2}}_{const.} \right) \tag{3.25}$$

où

$V_{T_ChemFET}$: tension de seuil d'un ChemFET ;

K : paramètre technologique du capteur ;

V_{D1} : tension de référence.

Pour le fonctionnement du capteur dans le régime saturé, la tension de sortie s'écrit:

$$V_{S1} = V_{T_ChemFET} + \underbrace{\sqrt{\frac{2I_{ds}}{K}}}_{const.} \tag{3.26}$$

Les formules (3.25, 3.26) montrent que la tension de sortie V_{S1} suit la tension de seuil d'un ChemFET. Et, par exemple, dans le cas des ions hydrogène le signal de sortie dépend directement de la variation de la concentration des ions dans la solution (voir le chapitre I):

$$\Delta V_s = \underbrace{2{,}303\frac{kT}{q}}_{const}\frac{\beta}{\beta+1}\Delta pH \tag{3.27}$$

La boucle de contre-réaction (A2, A4) est utilisée pour maintenir le courant drain-source I_{ds} et la tension drain-source V_{ds} à des valeurs constantes. Le potentiel sur la source

V_{S1} va varier pour compenser le changement électrochimique de la solution à l'aide de la contre-réaction.

III.3 Réalisation

Le circuit a été saisi dans l'environnement Cadence PSD 14.2 pour la simulation et la réalisation du schéma électrique (figure 3.17). Comme tension de référence nous avons utilisé la diode zener ZXRE1004 (V_d = 1,22 V = const). Pour l'affichage des valeurs (I_{ds}, V_{ds}, $E_{sup,}$ V_{s1}, V_{s2}, ΔV), nous avons utilisé deux écrans LCD DPM2 dans lesquels le convertisseur analogique-numérique avec la précision ± 1% est déjà intégré. Cet afficheur DPM2 est caractérisé par une faible d'énergie de consommation. L'affichage séquentiel des valeurs est résolu à l'aide du curseur (SW-1P-10W) qui permet de sélectionner les signaux désirés.

Les transistors MOS (MAX 392) montrent et vérifient à la fois la fonctionnalité du dispositif dans le cas où les capteurs ChemFETs ne sont pas branchés. Pour le miroir de courant, nous avons utilisé les 4 transistors bipolaires npn intégrés sur la même puce (MAT-04). Les amplificateurs de faible puissance – INA132 et TLC27L7 ont été employés dans ce circuit [19].

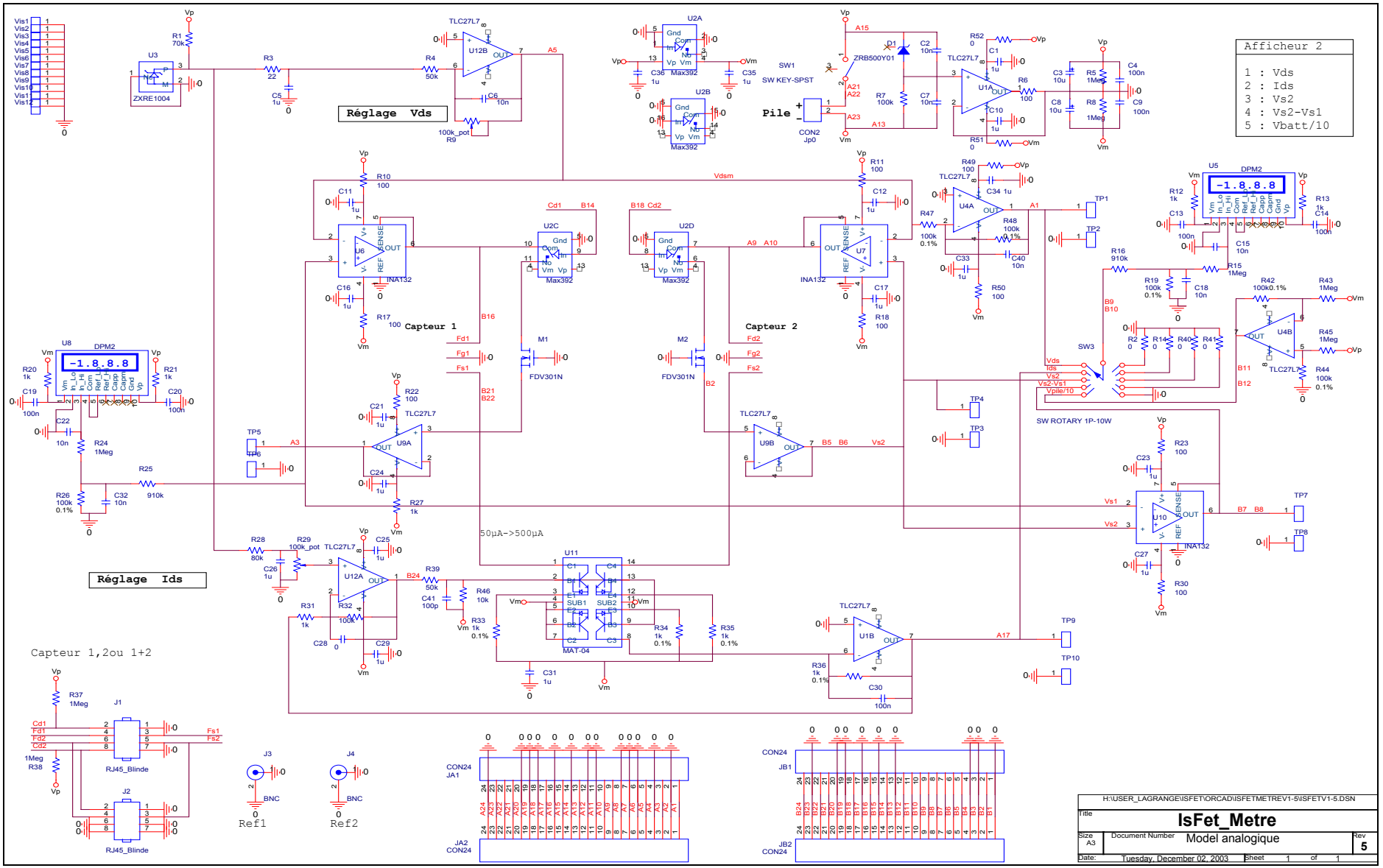


Figure 3.17 Schéma complet du ChemFET - mètre



Figure 3.18: Vue du ChemFET - mètre réalisé

Ce ChemFET - mètre est simple et autonome au niveau de l'alimentation (on utilise une batterie de 9 V). L'alimentation de l'appareil est de ± 4,5 V. Il faut noter que la polarisation négative du circuit est argumentée par le choix des caractérisations des capteurs à canal non préformé. Dans ces derniers pour faire passer le courant drain-source I_{ds} le potentiel sur la source doit être négatif par rapport à l'électrode de référence qui est à la masse.

Le ChemFET-mètre est standardisé au niveau des connecteurs. On utilise deux connecteurs BNC pour les électrodes de référence et les connecteurs RJ45 pour les capteurs ChemFETs et les pseudo-électrodes.

Egalement, l'appareil est optimisé au niveau de la consommation d'énergie (tableau 3.1).

Configuration		Consommation	Durée de vie (théorique)
Vds= 1 V	Ids = 200 µA	1,6 mA	253 h
Vds= 1 V	Ids = 500 µA	2,51 mA	161 h
Vds= 2 V	Ids = 500 µA	2,57 mA	157 h

Tableau 3.1: Tests de consommation

III.3 Résultats expérimentaux

Le fonctionnement du ChemFET - mètre a été testé avec les capteurs ChemFETs à canal non préformé et à canal préformé dans les différent modes: commun ou différentiel. Nous nous sommes servis de ce dispositif pour effectuer les mesures en continu. Pour cela, nous avons utilisé la chambre de mesure et le système fluidique. Tous les résultats des tests ont été enregistrés sur ordinateur.

La tension de seuil des ChemFETs est autour d'un volt en valeur absolue, i.e. $V_T = \left| 1V \right|$. Nous avons réglé le régime de fonctionnement des capteurs:

- courant drain-source I_{ds} = 50 µA;
- tension drain-source V_{ds} = 0,1 V;
- électrode de référence (Ag/AgCl) est à la masse.

Le test a été fait dans 5 solutions tampons fournies par Merck (pH = 4; 5; 7; 8; 10) (figure 3.19).

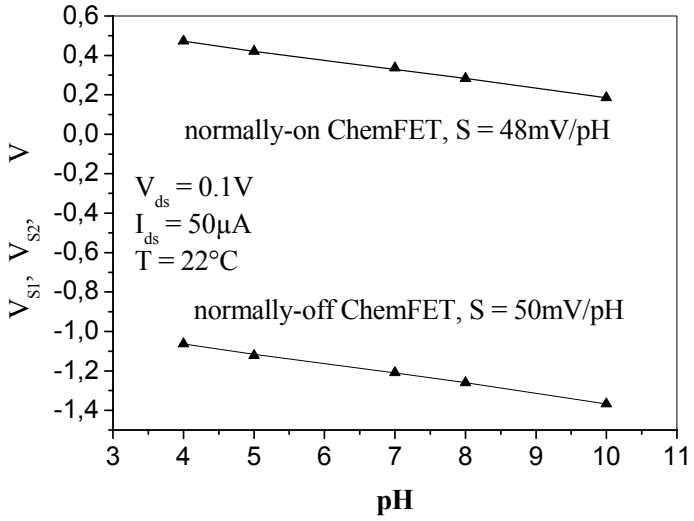


Figure 3.19: Caractérisation simultanée de deux capteurs chimiques ChemFETs

Comme on l'observe sur la figure 3.19, les deux capteurs ChemFETs ont une réponse quasi-nernstienne autour de 50 mV/pH. L'appareil est adapté aux tests des ChemFETs à canal non préformé et à canal préformé. Nous avons également vérifié le comportement du

dispositif dans les différents régimes de fonctionnement. Les résultats valident le bon fonctionnement de l'appareil.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié à l'aide du ChemFET - mètre le comportement des capteurs en continu. Pour cela, nous avons choisi deux capteurs identiques à canal non préformé. Nous avons fixé le régime de fonctionnement des capteurs:

- courant drain-source I_{ds} = 100 µA;
- tension drain-source V_{ds} = 1 V;
- électrode de référence (Ag/AgCl) est à la masse.

Les mesures sont effectuées à température et lumière ambiantes. L'activité des ions hydrogène a été simultanément mesurée avec l'électrode commerciale de pH (fournie par Orion). Les courbes de caractérisation sont présentées sur la figure 3.20.

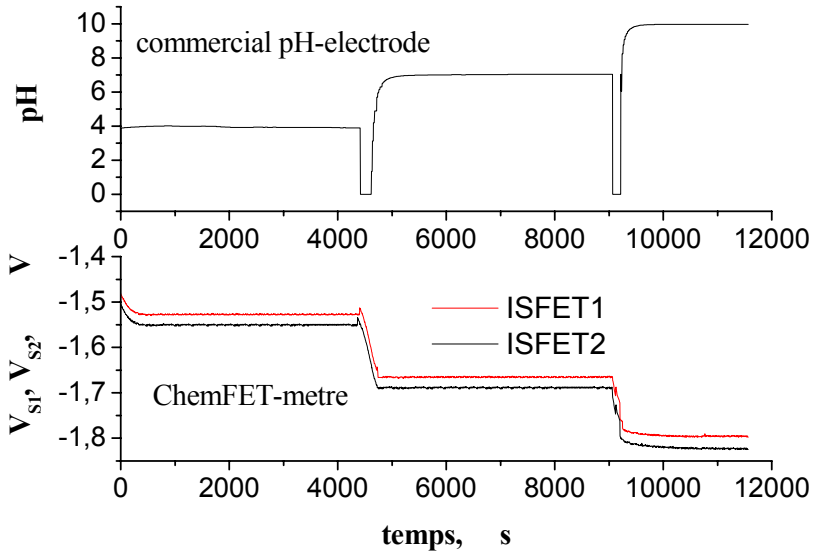


Figure 3.20: Réponse de capteurs de pH en continu

De tels résultats montrent la bonne sensibilité des capteurs ChemFETs aux ions hydrogène (pH). On remarque un petit décalage de l'ordre de 35 mV entre les tensions de sortie de deux capteurs. Ce décalage est dû à la différence de la tension de seuil des capteurs. Cette non-égalité des tensions de seuil est liée au procédé technologique de fabrication.

Comme le montre le graphe (figure 3.20) le ChemFET - mètre réagit correctement au changement de l'activité des ions dans la solution. Les résultats donnés par le ChemFET - mètre sont tout à fait cohérents avec les mesures effectuées par l'électrode commerciale de pH.

Ainsi, nous avons démontré les potentialités obtenues avec cet appareil de mesure. Ce ChemFET - mètre et le système fluidique (voir la chapitre IV) ouvrent la possibilité d'effectuer des études en continu concernant le temps de réponse des capteurs, leur vieillissement, la dérive, les influences de la température et de la lumière. Les résultats expérimentaux vont être présentés dans le chapitre suivant.

IV Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons montré l'évolution des schémas de mesure pour les micro-capteurs chimiques ChemFETs en insistant sur leurs avantages et inconvénients.

Une étude a été faite pour trouver le régime optimal de fonctionnement des ChemFETs.

Nous avons conclu que la sensibilité des capteurs chimiques réalisés au LAAS avec les paramètres technologiques suivants: L/W = 30 µm/800 µm, T_{SiO2} = 30 µm, T_{Si3N4} = 80 µm ne dépend pas de la zone de fonctionnement du capteur (linaire ou saturée). Les calculs théoriques s'accordent bien avec les résultats expérimentaux.

Nous avons montré comment assurer le régime optimal de fonctionnement des ChemFETs à l'aide des circuits électriques afin d'augmenter la précision de mesure de la tension de seuil des capteurs. Egalement, les possibilités d'améliorer la sélectivité du capteur et d'assurer la stabilisation thermique ont été développées.

Deux nouvelles architectures de circuit électrique pour ChemFETs - mètres (ChemFET/ReChemFET, ChemFET/ReMOS) ont été proposées et étudiées. Sur la base de la première architecture, nous avons réalisé un ChemFET - mètre simplifié et, sur la base de la deuxième configuration, nous avons fabriqué un ChemFET - mètre complet lequel peut être concurrent avec des appareils commerciaux. Cette interface analogique pour les capteurs ChemFETs est équipée du contrôle numérique de données et possède une grande flexibilité aux niveaux des régimes et modes de fonctionnement.

Le bon fonctionnement du ChemFET - mètre complet a été validé à travers des études du comportement des capteurs ChemFETs à canal préformé ou non préformé dans différentes solutions. Les résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie et la simulation.

Néanmoins, la version du ChemFET - mètre va être améliorée pour avoir une plus large gamme de mesure du courant drain-source et de la tension de sortie, l'implémentation FPGA, la connexion USB,…

Références bibliographiques

[1] L.Bousse, N.F. de Rooij, P. Bergveld, Operation of chemically sensitive field-effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface, *IEEE Trans. on Electron Devices ED 30,*1986 p.1263-1270

[2] G. Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Bordas, Paris, 1987, p. 451

[3] C. Fung, P. Cheung, H. Ko, A generalized theory of an Electrolyte-insulator-semiconducteur field-effect transistor, *IEEE Trans. on Electron Devices* ED 33, 1986 p. 9-19

[4] W.H. Baumann, M.Lehmann, A. Schwinde, R.Ehret, M. Brischwein, B.Wolf, Microelectronic sensor system for microphysiological application on living cells, *Sensors and Actuators*, B55, 1999, p. 77-79

[5] J.C. Chou Study on the pH-sensing characteristics of ISFET with aluminium nitride membrane, PhD thesis department of Electrical Engineering, National San Yat-Sen University, China; 2001

[6] Grattorola M., Massobrio G. Modeling, H+ - Sensitive FET's with SPICE, *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 39, No. 4, 1992

[7] S-S Jan, Y-C Chen, J-C Cho, P-J Jan, C-C Cheng Preparation and properties of hydrogen ion-sensitive field affect transistors with sol-gel-derived Mg-modified lead titanate gate, *Journal of Non-Crystalline Solids* 332, 2003, p. 11-19

[8] S. Gumenijuk, B Podlepetsky, M. Nikiforova, K. Ledovsky, Evaluation of hydrogen sensivity and measuring range of testing the electrical characteristics, Eurosensors XIV, 2000

[9] P.A Hammond, D.Ali, D.R.S Cumming A single-chip pH sensor Fabricated by a Conventional CMOS process, Sensors, Proceedings of IEEE, Vol.1, 2002,p.350-355

[10] A. Morgenshtein , L. Sudakov-Boreysha, U. Dinnar, G. Jakobson, Y. Nemirovsky, Wheatstone-Bridge readout interface for ISFET/REFET applications, *Sensors and Actuators* B 98, 2004, p. 18-27

[11] B. Palan, J-M. Karam, B. Courtois, M. Husak, New ISFET sensor interface circuit, *Sensors and Actuators*, B57, 1999, p. 63-68

[12] B. Palan, Concerption de microcapteurs pH-ISFET faible bruit et d'inductances intégrées suspendues à fort facteur de qualité Q, Thèse de doctorat, TIMA, Grenoble 2001

[13] P. Temple-Boyer, J Launay, A Martinez, New structures for improving the sensitivity of FET-based chemical sensors, Eurosensors XIV, 2000

[14] Y-L Chin, J-C Chou, T-P Sun, W-Y Chung, S-K Hsiung, A novel pH sensitive ISFET with on chip temperature sensing using CMOS standard process, *Sensors and Actuators,* vol. B76, 2001, p. 582-593

[15] I. Humenyuk, Etudes et développement des circuits électriques associés aux capteurs chimiques ChemFETs, rapport de stage (2001)

[16] Sedra A, Smith K. Microelectronic circuits, 1991, p.852

[17] S.Martinoia, G.Massobrio, A behavioral macromodel of the ISFET in Spice, *Sensors and Actuators*, 2000; B62, p. 182-189

[18] I. Humenyuk, B. Torbiéro, D. Lagrange, S. Assié, B. Franck, P. Marcoul, D. Médale, A. Martinez, P. Temple Boyer, Development of a measurement interface for ChemFETs microsensors, Proceedings of the 11th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, MIXDES 2004, June 24-26 2004, Szczecin, POLAND, p. 369-372

[19] D. Lagrange, I. Humenyuk, P. Marcoul, D. Medale, P. Temple-Boyer, ChemFETmètre V 1.5, Rapport LAAS 03514, 2003

CHAPITRE IV

Caractérisations électriques et chimiques de différentes structures de microcapteurs FSC - ChemFETs

Introduction

Les caractéristiques principales étudiées expérimentalement sont la sensibilité aux ions à détecter, le temps de réponse, la dérive temporelle, la durée de vie et la sensibilité à la température.

Dans un premier temps, nous décrirons les systèmes de mesure utilisés pour effectuer la caractérisation électrique et chimique des microcapteurs ChemFETs "bâtonnets" et "carrés". Ensuite, nous présenterons les solutions chimiques utilisées pour estimer la sensibilité des capteurs pH - ChemFETs et pNH_4 – ChemFETs.

Dans un deuxième temps, nous analyserons les caractéristiques electro-chimiques des deux familles pH-ChemFETs à canal non-préformé et à canal préformé. Nous nous intéresserons, également, à l'influence de différentes longueurs de grille (L = 10 µm, 20 µm, 30 µm et la grille serpentine) à travers la détection des ions hydrogène sur le régime de fonctionnement (point de polarisation I_{ds}, V_{ds}, V_{gs}) des pH-ChemFETs. Nous étudierons aussi l'influence de la température et de la lumière sur les caractéristiques des pH-ChemFETs "bâtonnets" à canal non-préformé.

Dans la troisième partie nous présenterons les résultats de caractérisation des ChemFETs "carrés" à canal non-préformé développés dans le cadre du projet européen SEWING. Nous étudierons les caractéristiques (sensibilité, stabilité, dérive, hystérésis…) des capteurs ChemFETs "carrés" à canal non-préformé envers deux types d'ions: hydrogène et ammonium selon les différents types de membranes ionosensibles.

I Outils de mesure

I.1 Bancs de mesure

Les micro-capteurs ChemFETs réalisés ont été testés en utilisant trois bancs de caractérisation. En tant qu'électrode de "grille", nous avons utilisé soit une électrode de référence Ag/AgCl, soit une micro-électrode de référence KCl, soit une pseudo électrode en or.

□ Le premier banc de caractérisation utilise un picoAmpèremètre HP4140B pour extraire les courbes de transfert et de sortie des ChemFETs, une cage de Faraday et une électrode de référence Ag/AgCl (figure 4.1). Les données sont enregistrées par voie informatique. Ce banc permet de visualiser les courbes des ChemFETs qui sont similaires à celles des transistors MOS: I_{ds} (V_{gs}) à V_{ds} constant et I_{ds} (V_{ds}) à V_{gs} constant. Nous pouvons, également, estimer la valeur du courant de fuite I_{off} et choisir le régime optimal de fonctionnement des ChemFETs. La courbe de sensibilité est tracée à partir des courbes de transfert.

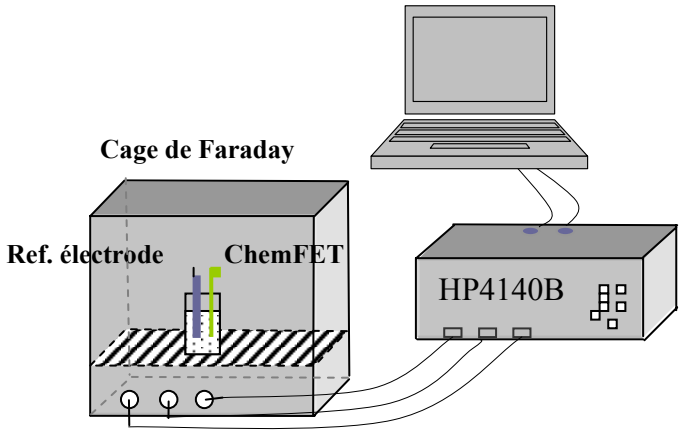


Figure 4.1: Banc de caractérisation avec un pico Ampèremètre HP4140B

Un inconvénient de ce banc de caractérisation est lié à l'impossibilité d'effectuer l'analyse du fonctionnement des ChemFETs en temps réel.

□ Avec le deuxième banc de mesure, nous faisons l'étude du temps de réponse et de la sensibilité des ChemFETs en continu. Il est basé sur l'utilisation d'un système fluidique (figure 4.2 et 4.3). Ce système contient une chambre spécifique qui permet de caractériser simultanément et en continu quatre capteurs FSC-ChemFETs "carrés". Ce système fluidique contient aussi des burettes manuellement ou automatiquement réglables, un agitateur magnétique avec option de chauffage, une pompe, un débitmètre, un ChemFET - mètre et un ordinateur PC. La carte RS232 assure le pilotage des équipements à partir de l'ordinateur.

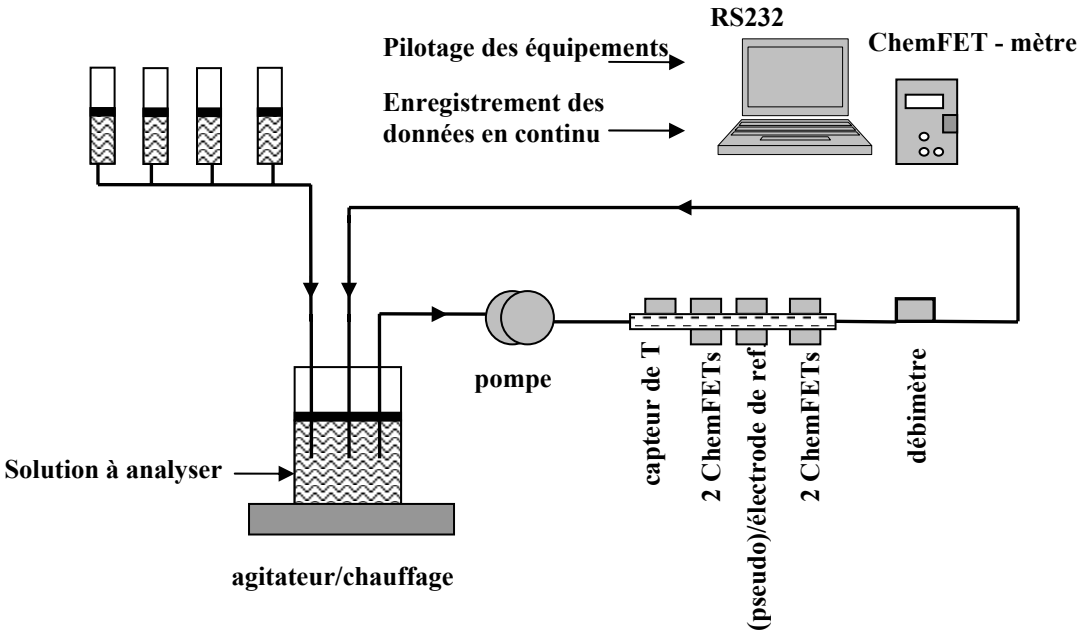


Figure 4.2: Maquette du système fluidique

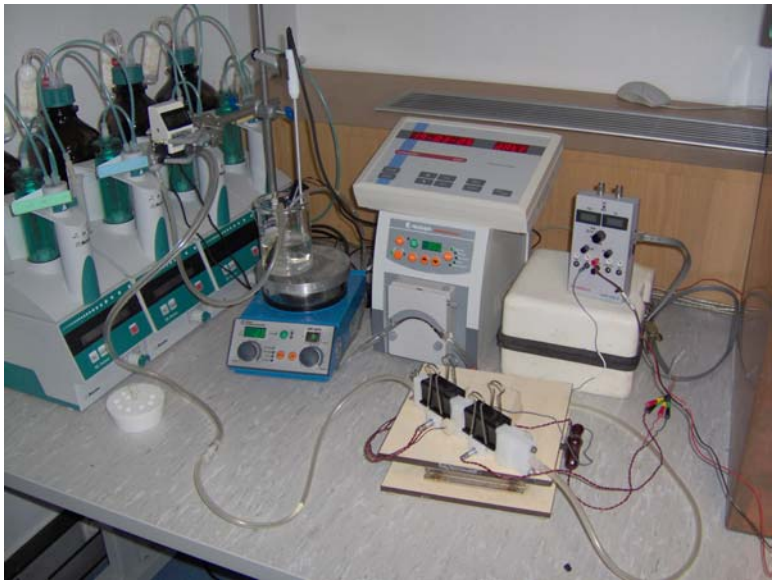


Figure 4.3: Photo du système fluidique réalisé au LAAS

L'enregistrement des données se fait par voies informatiques. Ce système permet d'effectuer la caractérisation des capteurs FSC-ChemFETs pendant 24 heures maximum. Ensuite, les données sont enregistrées dans un format *.exl. Le logiciel développé permet de visualiser en temps réel le comportement des capteurs chimiques ChemFETs ainsi que les paramètres extérieurs du système (température, débit…)

(figure 4.4). Le point de polarisation des ChemFETs est déterminé par le réglage du courant drain-source I_{ds} et de la tension drain-source V_{ds} à l'aide du ChemFET – mètre.

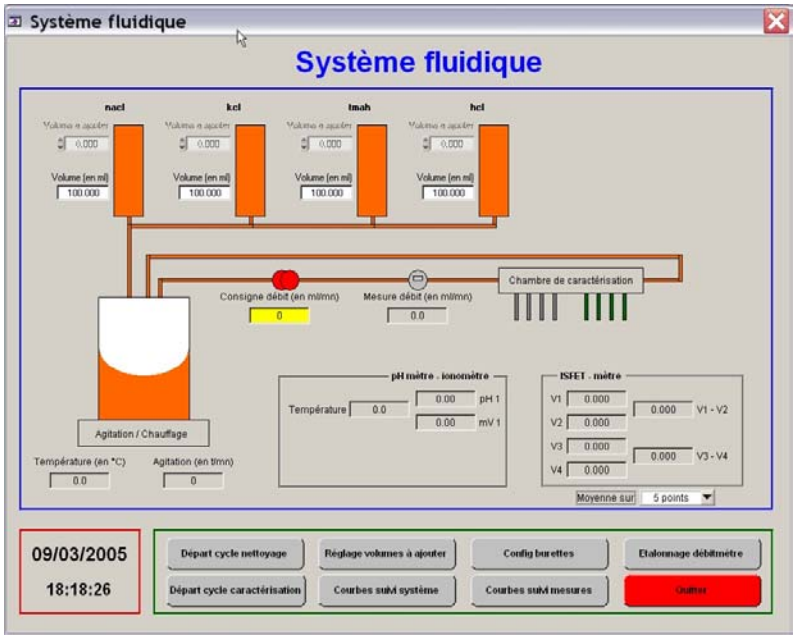


Figure 4.4: Capture d'une fenêtre pour suivi des mesures

□ Le troisième banc de mesure est constitué par le système LFA (Loop Flow Analysis) Micromac-1000 MP conçu par la société Systea (Agnani, Italie) dans le cadre du projet européen SEWING.



Figure 4.5: Micromac-1000 MP conçu par la société Systea

Une vue de cet appareil est donnée sur la figure 4.5. A la différence du banc de mesure précédent, ce dispositif mesure le courant drain-source I_{ds} en fonction du logarithme de la concentration des ions dans la solution.
Le prototype industriel contient des parties principales suivantes:

- Hydraulique (valves, pompe, tuyaux);
- Interface électronique;
- Chambre de mesure;
- Moniteur, clavier et imprimante.

Dans la caractérisation des ChemFETs, nous avons principalement utilisé les deux premiers bancs de mesure présents au LAAS-CNRS, le troisième banc de mesure nécessite en effet de se rendre à Agnani (Italie) pour effectuer les caractérisations.

I.2 Préparation des échantillons

a) Mesure du pH

Initialement, la capacité des ChemFETs à détecter des ions hydrogène a été validée dans trois solutions tampons standards pH = [4, 7, 10] fournies par Merck. Une solution tampon est une solution dont la composition est telle que son pH varie peu soit par addition de petites quantités d'acide ou de base, soit par dilution. Les tampons sont très souvent utilisés afin de maintenir le pH stable. Cette stabilité du pH d'une solution à l'autre nous a permis d'estimer proprement la sensibilité du capteur aux ions hydrogène. Ces solutions conviennent de plus parfaitement pour l'étalonnage des électrodes pH et des pH - mètres.

Pour avoir une plus large gamme du pH = [2 …11], nous avons néanmoins préparé des solutions en utilisant un mélange d'acide chlorhydrique HCl (37%) et de base TMAH (Tétra Méthyl Ammonium Hydroxyde). Tout d'abord, nous avons préparé la solution décimolaire d'acide chlorhydrique HCl en dissolvant 3,55 g de HCl (37%) dans un litre d'eau désionisée. Ensuite par une dilution d'un facteur dix, nous avons obtenu une solution d'acide chlorhydrique avec un pH = 2. La solution décimolaire de TMAH (M = 10^{-1} mol/L) qui est porteuse des groupes OH^- a été préparée en rajoutant 18,12 g de TMAH dans un litre d'eau désionisée.

Suivant les calculs effectués, pour faire varier le pH dans la gamme de 2 à 11, il faut rajouter automatiquement et de façon graduelle 50 mL du TMAH (de concentration 0,1 M) dans un volume de 100 mL de solution HCl dont le pH est égale 2. Cette procédure a été utilisée avec le système fluidique pour suivre en temps réel le comportement des pH-ChemFETs selon le pH.

b) détection pNH_4

La caractérisation des capteurs pNH_4 - ChemFETs a été effectuée dans une solution intermédiaire de concentration 0,01 M qui assure une force ionique stable de la solution. En effet, dès que la force ionique augmente, le coefficient d'activité diminue et, par conséquent, il y a une grande différence entre la concentration et l'activité des ions dans la solution [1]. Nous travaillons donc généralement avec des solutions intermédiaires de type: chlorure de potassium (KCl), chlorure de sodium (NaCl) ou acétate de lithium (CH_3COOLi).

Pour mettre en évidence la sensibilité des capteurs pNH_4 - ChemFETs aux ions ammonium, leur comportement a été étudié dans la gamme de pNH_4 = [1 … 5]. Cette gamme est suffisante pour estimer la qualité des eaux superficielles.

Initialement, nous avons préparé la solution avec $pNH_4 = 1$ en utilisant le sel de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 dissout dans une solution intermédiaire. L'autre gamme de concentration des ions ammonium (pNH_4 = 2, 3, 4, 5) a été préparée par dilution. Cette préparation des échantillons est commode pour les caractérisations I(V). Cependant, en utilisant le système fluidique, il est préférable de faire varier la concentration des ions ammonium en continu. Pour cela, nous avons établi une procédure à suivre présentée dans le tableau 4.1.

Solution intermédiaire	NH_4NO_3 0,1 M $V_{rajouté}$ en ml	pNH_4	Remarques
$V_{initial}$ = 100 mL $C_{intermédiaire}$ = 0,01 M	+ 0,01	5	$n = \frac{n_{rajouté} \cdot V_{rajouté}}{V_{initial} + V_{rajouté}}$ $C = \frac{n}{V}$, pNH_4 = -logC
	+ 0,1	4	
	+ 1	3	
	+ 10	2	
	+ 100	1,3	

Tableau 4.1: Procédure à suivre pour la détection des ions ammonium en continu

Dans ce cas, nous démarrons d'une faible concentration en ions ammonium ($pNH_4 = 5$) en rajoutant automatiquement un volume donné de la solution de NH_4NO_3 de concentration 0,1 M. Ceci permet d'éviter une saturation prématurée des capteurs.

Avant d'effectuer les mesures, les capteurs d'ammonium pNH_4 - ChemFETs ont été conditionnés dans une solution du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 de 0,01 M (pH = 7) pendant 48 heures. Normalement, ce conditionnement s'effectue une fois pour toutes nos expérimentations.

II Caractérisation des structures génériques pH-ChemFETs "bâtonnets"

La validation du procédé technologique et des propriétés chimiques des ChemFETs passe par la mise en évidence de bonnes caractéristiques électrochimiques des structures réalisées suivantes:

- ☼ ChemFETs à canal non préformé:
  - ▫ grille serpentine
  - ▫ L = 30 µm
  - ▫ L = 20 µm
  - ▫ L = 10 µm
- ☼ ChemFETs à canal préformé:
  - ° dose d'implantation D = $3,5x10^{12}$ cm^{-2} :
    - ▫ grille serpentine
    - ▫ L = 30 µm
    - ▫ L = 20 µm
    - ▫ L = 10 µm
  - ° dose d'implantation D = $4x10^{12}$ cm^{-2}:
    - ▫ grille serpentine
    - ▫ L = 30 µm

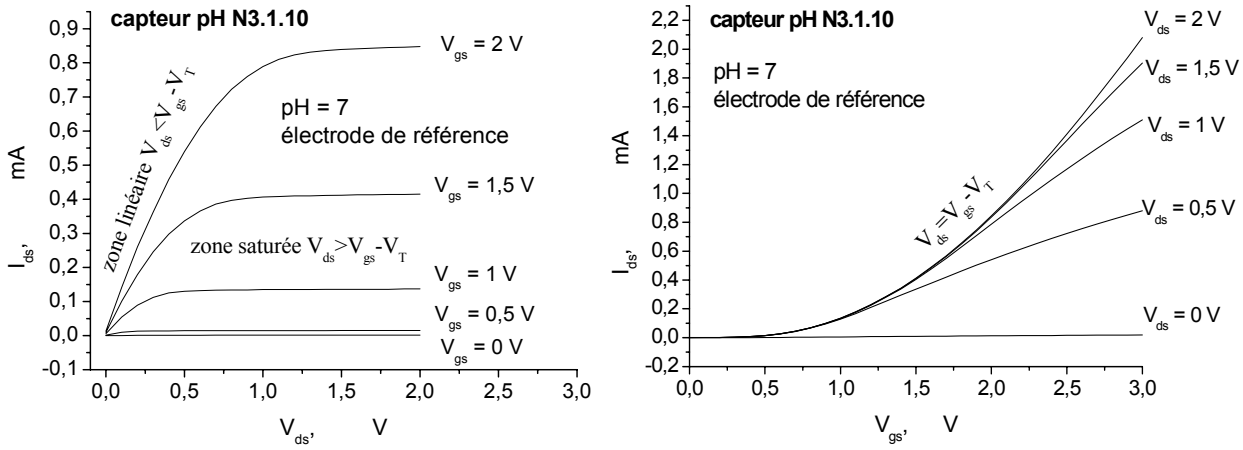
- L = 20 µm
- L = 10 µm

II.1 ChemFETs à canal non préformé

II.1.1 Caractéristique de fonctionnement

Tout d'abord, pour vérifier le fonctionnement électrique du capteur ChemFET, nous avons tracé une famille des courbes caractéristiques dans la solution neutre pH = 7 (figure 4.6).

Ces caractéristiques du ChemFET sont similaires à celles d'un MOS et elles sont en accord avec les équations électriques d'un transistor à effet de champ. Ceci prouve que le capteur ChemFET est opérationnel. Nous avons également estimé la valeur du courant de fuite I_{off} autour de 1 µA à $V_{gs} = 0$ V, $V_{ds} = 1$ V. Le courant de fuite est relativement important comparé à un transistor MOS conventionnel mais il ne dégrade pas le fonctionnement du capteur ChemFET et est tout à fait acceptable.



a) b)

Figure 4.6: Famille des courbes caractéristiques du ChemFET (L = 30 µm) à pH = 7 où V_T = 0,7 V

a) I_{ds} (V_{ds}) à V_{gs} = const.
b) Ids (Vgs) à Vds = const.

Les courbes $I_{ds}(V_{gs})$ permettent entre autre de définir simplement la frontière entre mode saturé et mode linéaire caractérisée par la relation: $V_{ds} = V_{gs} - V_T$ (figure 4.6 b). Ces critères seront par la suite utilisés afin de définir le point de polarisation (I_{ds}, V_{ds}) optimal du capteur pH – ChemFET tout en prenant en compte la variation de la tension de seuil V_T sur la gamme de pH considérée.

II.1.2 Dérive temporelle

Les valeurs de dérive temporelle diffèrent légèrement selon la solution. Pour une solution tampon (pH = 7), elles ont été estimées à 0,3 – 0,5 mV/h pour l'électrode de référence et à 1,3 – 1,5 mV/h pour le fil en or (figure 4.7). La différence est à attribuer au caractère "quasi-idéal" de l'électrode en or (généralement compensé par ses potentialités en matière d'intégration et de commodité d'utilisation).

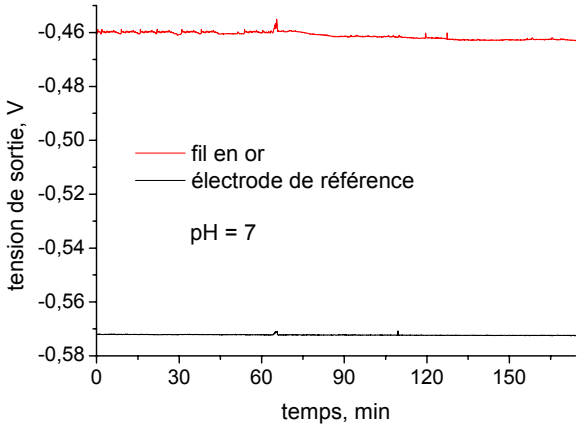


Figure 4.7: Dérive temporelle d'un pH - ChemFET

II.1.3 Etude de l'influence de la longueur de grille

Les courbes expérimentales de la variation du courant drain-source I_{ds} en fonction de la tension grille-source V_{gs} pour une tension drain-source V_{ds} fixe, ont été obtenues à température ambiante dans les trois solutions tampons pH = [4; 7; 10]. La source et le caisson d'isolation sont reliés ensemble à la masse. Ceci est dicté par l'influence de la valeur de polarisation du caisson d'isolation V_{bs} sur la tension de seuil du ChemFET. La

tension de seuil des ChemFETs réalisés est autour de 0,7 V. La détermination de la sensibilité des capteurs se fait aux valeurs fixes du courant drain-source I_{ds} et de la tension drain-source V_{ds}. La variation de la tension grille-source V_{gs} donne alors la mesure du pH.

- ChemFET avec la grille serpentine

Les caractéristiques I_{ds} (V_{gs}) à V_{ds} fixe et les courbes de la dérivée pour un ChemFET avec la grille serpentine sont présentées sur la figure 4.8.

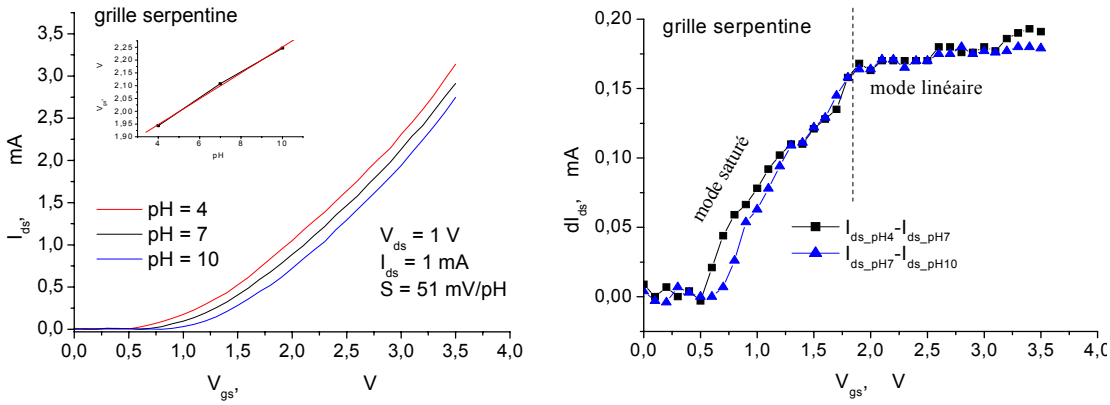


Figure 4.8: Caractéristiques d'un ChemFET avec la grille serpentine

a) courbes de transfert I_{ds} de V_{gs}

b) courbes de la dérivée dI_{ds}/dpH

Notons que la surface sensible aux ions de ce type de capteurs est 4,2 fois plus grande (L = 60 µm, W = 1760 µm) que celle du ChemFET avec la longueur et la largeur de la grille de L = 30 µm et de W = 800 µm respectivement. La structure serpentine délivre, également, le courant drain-source I_{ds} le plus élevé.

La figure 4.8b montre le comportement de la dérivée $\frac{dI_{ds}}{dV_T}$ (donc sensibilité au pH, $\frac{dI_{ds}}{dpH}$) selon le régime de fonctionnement du capteur:

Mode linéaire:

$$I_{ds} = K\left[\left(V_{gs} - V_T\right)V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2}\right] \quad donc \quad dI_{ds} = -KV_{ds}dV_T \qquad (4.1)$$

Donc, la dérivée dI_{ds}/dV_T à V_{ds} constant ne dépend que des paramètres technologiques et de la mobilité des électrons dans le canal.

Mode saturé:

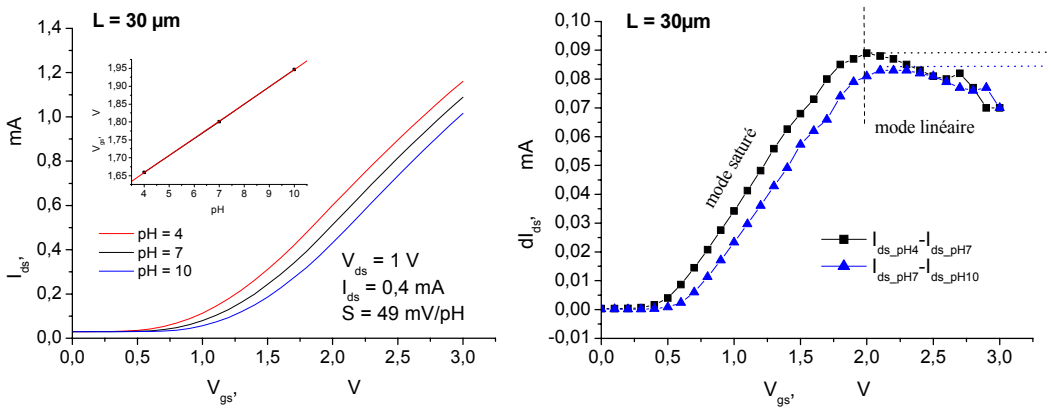
$$I_{ds} = \frac{K}{2}(V_{gs} - V_T)^2 \quad donc \quad dI_{ds} = -K(V_{gs} - V_T)dV_T \tag{4.2}$$

La dérivée dI_{ds}/dV_T augmente avec la tension grille-source V_{gs}.

Comme l'indique les courbes de la dérivée, la sensibilité en courant de ce capteur augmente avec la tension grille-source V_{gs} et à partir de V_{gs} = 1,8 V elle devient stable. Ceci est en bon accord avec des équations (4.1) et (4.2). Selon les courbes de la dérivée, pour avoir la sensibilité stable au pH, ce capteur doit fonctionner dans la zone linéaire ($V_{ds} < V_{gs} - V_T$) en remplissant les conditions suivantes: V_T = 0,7 V, V_{ds} = 1 V, V_{gs} > 1,8 V. Donc, à partir de cela, nous avons défini que le courant optimal de fonctionnement du ChemFETs avec la grille serpentine est de l'ordre de 1 mA ou plus. La sensibilité de pH-ChemFET dans ces conditions est linéaire et autour de 51 mV/pH.

- ChemFET avec la longueur de grille de 30 µm

La caractéristique électrique I (V) et les courbes de la dérivée pour des ChemFETs avec la grille de 30 µm sont présentées sur la figure 4.9.



a) b)

Figure 4.9: Caractéristiques d'un ChemFET avec L = 30 µm et W = 800 µm

a) courbes de transfert I_{ds} de V_{gs}

b) courbes dela dérivée dI_{ds}/dpH

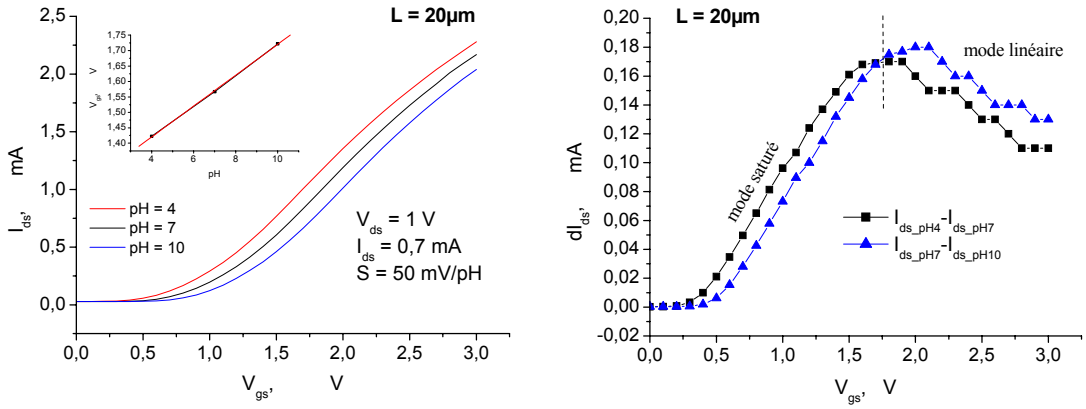
Suivant les courbes de la dérivée, la sensibilité du ChemFET augmente légèrement avec la tension appliquée sur la grille. Elle atteint sa valeur maximale à V_{gs} = 2 V et ensuite la dérivée commence à chuter légèrement en contradiction avec l'expression (4.1). Ce phénomène est lié à la modification de la mobilité dans le canal pour le champ électrique perpendiculaire élevé [2]. Cette modification est responsable de la diminution du ΔI_{ds}.

Au niveau de polarisation du capteur, le régime linéaire est favorable dans les conditions suivantes: V_{gs} = 2 V, V_{ds} = 1 V et $V_{T_pH=4-10}$ = [0,5 - 0.8] V. Dans ce cas, au courant drain-source fixe I_{ds} = 0,4 mA, la sensibilité du capteur est de 49 mV/pH.

- ChemFET avec la longueur de grille de 20 µm

La caractéristique I (V) et les courbes de la dérivée pour des ChemFETs avec la longueur de la grille de 20 µm sont présentées sur la figure 4.10.

Il possède une sensibilité de 50 mV/pH à condition de fonctionner dans le régime bien défini selon les courbes de la dérivée. Donc, la sensibilité du capteur atteint sa valeur maximale à V_{gs} = 1,75 V.



a) b)

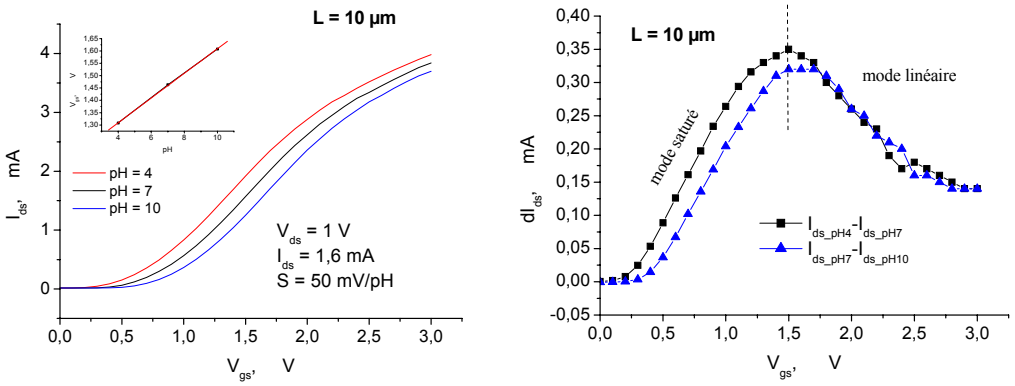
Figure 4.10: Caractéristiques d'un ChemFET avec L = 20 µm et W = 800 µm

a) courbes de transfer I_{ds} de V_{gs}

b) courbes de la dérivée dI_{ds}/dpH

- ChemFET avec la longueur de grille de 10 µm

La caractéristique électrique I(V) et les courbes de la dérivée pour des ChemFETs avec la longueur de grille de 10 µm sont présentées sur la figure 4.11.



a) b)

Figure 4.11: Caractéristiques d'un ChemFET avec L = 10 µm, W = 800 µm

a) *courbes de I_{ds} de V_{gs}*

b) *courbes de la dérivée dI_{ds}/dpH*

Comme le montre la figure ci-dessus, les caractéristiques électriques des ChemFETs avec la longueur de grille de 10 µm différent de manière plus significative des courbes normales d'un transistor MOS. Plus particulièrement, dans la zone linéaire $V_{ds} < V_{gs} - V_T$, nous remarquons que les caractéristiques se rapprochent et se courbent donc la dérivée dI_d/dV_{gs} diminue abruptement. Les courbes de la dérivée possèdent un pic à $V_{gs} = 1{,}5$ V. A partir de ce pic, nous pouvons déterminer le régime optimal de fonctionnement du ChemFET ($V_{gs} = 1{,}5$ V, $V_{ds} = 1$ V, $I_{ds} = 1{,}6$ mA). La sensibilité ionique du capteur atteint en ce point sa valeur maximale. Le courant de fonctionnement est assez élevé, néanmoins en pratique, le capteur pH-ChemFET peut être polarisé aux faibles valeurs de la tension drain-source V_{ds} et du courant drain-source I_{ds} (par exemple $V_{ds} = 0{,}1$ V et $I_{ds} = 100$ µA) en gardant tout à fait le caractère abrupt de la dérivée. Donc, quel que soit le point de polarisation du ChemFET, on peut déterminer des points fonctionnement optimaux. On constate en outre que l'influence de la mobilité des électrons dans le canal augmente lorsque sa longueur diminue. Ceci peut expliquer la diminution de dI_{ds} pour les différentes géométries de transistors.

On peut à partir de l'analyse des caractéristiques $dI_{ds} = f(V_g)$ déterminer les qualités de différentes technologies étudiées: la grille serpentine donne un dI_{ds} plus faible que les autres technologies mais, on peut utiliser tout le régime linéaire qui donne une sensibilité constante; plus on diminue la longueur de grille plus le dI_{ds} est importante, mais il est nécessaire pour avoir la meilleure sensibilité, de se situer à la limite des deux modes de fonctionnement.

Le tableau 4.2 regroupe les principaux résultats de caractérisation de différentes structures de pH-ChemFETs à canal non préformé.

ChemFET, grille	W/L	K_{th},mA/V^2 pH = 7	K_{ex}, mA/V^2 pH = 7	V_T, pH = 7	I_{off}	S	dérive	Hystérésis 4710⇔1074
serpentine	30	0,450	0,652	0,7 V±7 %	< 1 µA	~ 50 mV/pH	0,4 - 0,5 mV/h 1,3 - 1,5 mV/h (pour fil en or)	Quasi-existant
30 µm	26	0,390	0,543					
20 µm	40	0,6	0,785					
10 µm	80	1,2	1,42					

Tableau 4.2: Résultats de caractérisation des différentes structures ChemFETs à canal non préformé

Le coefficient K dépend de la technologie selon l'équation: $K = \frac{W}{L}\mu C_{ox}$. Les valeurs expérimentales de K de chaque structure de la grille sont plus élevées par rapport aux valeurs théoriques. Cette différence est à peu près la même, de l'ordre de 0,18 mA/V^2. L'origine de cette différence peut être due à la non prise en compte des longueurs et largeurs effectives de la grille, des variations de mobilité des électrons dans le canal et de mécanismes pouvant intervenir à l'interface électrolyte/diélectrique qui peuvent modifier sensiblement C_{ox}.

Enfin, les capteurs à canal non préformé se caractérisent par un temps de réponse court, une durée de vie de l'ordre de six mois et une hystérésis négligeable. Toutes les structures des capteurs chimiques ChemFETs montrent une bonne linéarité et une sensibilité quasi nernstienne autour de 50 mV/pH.

De ces expérimentations, nous avons retenu pour les pH – ChemFETs, les structures à faible longueur de grille de 10 µm dont la technologie a été mise au point au sein du laboratoire pour les prochaines réalisations et optimisations.

II.1.4 Influences thermiques et lumineuses

Les coefficients de dérive thermique des ChemFETs varie entre 1 mV/°C et 13 mV/°C. Cette dispersion des valeurs montre l'importance de l'influence de la température. Celle-ci est fonction de l'électrode de référence, de l'électrolyte, des potentiels d'interface et de la tension de seuil de la structure MOSFET utilisé, mais aussi des paramètres technologiques tel que le dopage du substrat, les charges dans la structure et le greffage de l'isolant.

Dans le cadre de nos travaux, le système fluidique et le ChemFET - mètre ont été utilisés pour étudier l'influence de la température et de la lumière sur la tension de seuil des ChemFETs. Nous avons décidé d'étudier le comportement de deux capteurs ChemFETs à canal non-préformé avec la longueur de la grille de 30 µm. Ces capteurs ChemFETs ont été soumis à des variations thermiques et lumineuses.

Avant de décrire l'expérience, notons ici les méthodes principales de compensation thermique:

- Fonctionnement d'un ChemFET autour d'un point isothermique [3]. Dans ce cas, le ChemFET doit fonctionner dans un régime bien défini (I_{ds}, V_{ds}) ce qui oblige de trouver un compromis entre le régime de fonctionnement du ChemFET et sa sensibilité. Cette méthode peut être utilisée pour certaines applications telles que, par exemple, l'analyse du sang;
- Utilisation d'un capteur de température (figure 4.12). Souvent, dans la bibliographie, on nous propose d'utiliser une diode comme capteur de température. La jonction PN possède un coefficient thermique négatif, le ChemFET un coefficient thermique positif. Donc, en effectuant une mesure différentielle diode/ChemFET, le coefficient thermique du capteur chimique peut être diminuer à 0,16 mV/°C à pH = 6 [4];

- Utilisation d'un transistor MOSFET pour la compensation thermique. Dans ce cas, le transistor MOSFET doit avoir les mêmes paramètres technologiques que ceux du ChemFET.

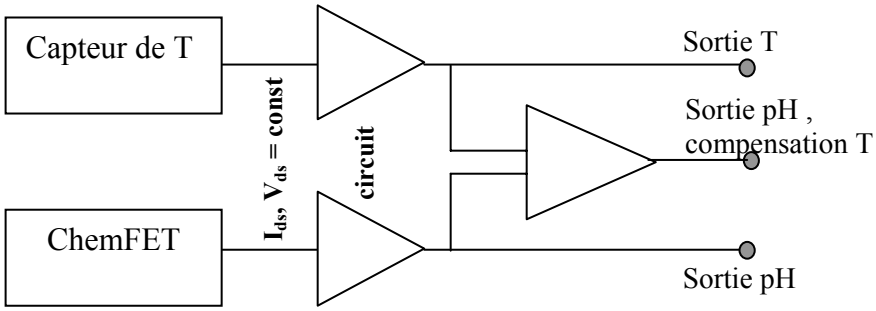


Figure 4.12: Schéma de la compensation thermique pour un capteur ChemFET

Nous avons décidé d'utiliser le transistor MOS pour minimiser l'influence de la température. Ce choix est argumenté par la non nécessité de rajouter des étapes supplémentaires dans le procédé de fabrication des capteurs chimiques ChemFETs. En effet, les transistors MOS sont fabriqués en même temps que les ChemFETs et ils servent entre autres de composants de test.

Lorsqu'on prend deux ChemFETs et que la caractérisation est effectuée dans la solution tampon pH = 10 pendant plusieurs heures, nous avons remarqué tout d'abord une forte diminution de la tension de sortie des pH - ChemFETs, qui s'explique par l'adaptation des capteurs ChemFETs au milieu analysé (figure 4.13). On note, également, la présence d'un décalage entre les tensions de sortie des ChemFETs de 35 mV. Ceci est dû au procédé de fabrication des ChemFETs et plus précisément à la disparité technologique de leur tension de seuil. Néanmoins, les deux capteurs réagissent simultanément aux variations extérieures: température et lumière. La variation de la température de 22°C jusqu'a 40°C contribue à l'augmentation de la tension de sortie de 25 mV pour chaque capteur. Ce changement est lié à la diminution de la tension de seuil V_T des ChemFETs. La sensibilité thermique de capteurs ChemFETs est estimée à 1,6 mV/°C, c'est-à-dire de 0,04 pH/°C.

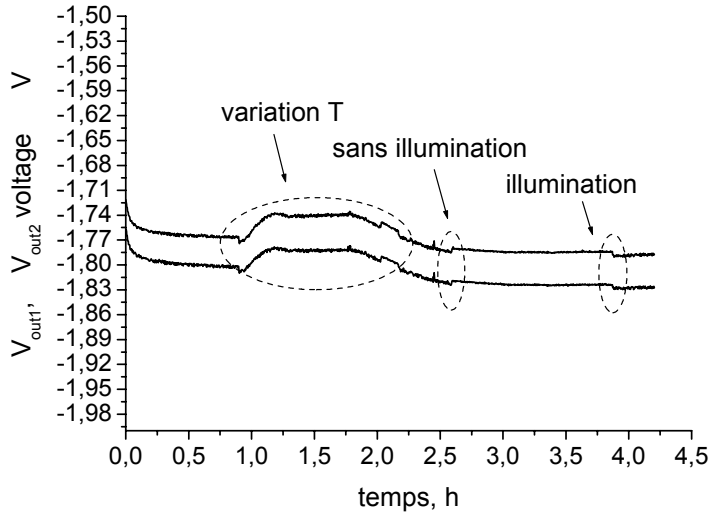


Figure 4.13: Influence de la température, de la lumière et de la dérive temporelle sur la réponse de pH-ChemFETs

Nous avons également mis en évidence la dépendance de la tension de sortie des ChemFETs avec l'éclairage de la chambre de manipulation. Nous avons remarqué qu'en faisant varier l'illumination de la chambre de 70 Lux à 1500 Lux (éclairage standard), la tension de sortie diminué de 5 mV. Cette variation lumineuse implique l'augmentation du courant de fuite I_{off} ou plus précisément la photo-génération des paires électron - trous dans les zones actives du ChemFET. La sensibilité lumineuse des ChemFETs est de 3,5 µV/Lux. Cette influence est faible par rapport à l'influence thermique. Au total, le changement de l'illumination de nuit à jour introduit une erreur de mesure d'activité des ions hydrogène de 0,1 pH.

Après le refroidissement de la solution jusqu'à la température ambiante, les tensions de sortie des ChemFETs ne retrouvent pas leurs valeurs initiales. Cet écart est du à la dérive temporelle initiale qui se stabilise avec le temps.

La diminution de l'influence de la lumière peut être obtenu en développant des membranes ionosensibles du type Al_2O_3 et Ta_2O_5 [5, 6]. Ces types de développement ne seront pas traités dans ce mémoire. Nous nous limiterons au développement de mesure différentielle ChemFET/ReMOS. Notons que le transistor ReMOS ou MOS de référence possède les mêmes paramètres technologiques que ceux du ChemFET. Dans ce cas, les

coefficients thermiques de deux transistors (ReMOS et ChemFET) sont à peu près similaires. Donc, la mesure différentielle d'une paire ChemFETs/ReMOS va diminuer les coefficients thermiques et lumineux du capteur ChemFET.

L'analyse s'est effectuée dans une solution tampon pH = 10 pour laquelle S_{TpH} est estimée à 9,6 µV/°C (figure 4.14).

Comme le montre la figure au-dessous, le coefficient thermique du ChemFET est de 1,34 mV/°C, le coefficient thermique du transistor MOS est estimé de 0,9 mV/°C. En utilisant un soustracteur à la sortie du système, nous avons réussi à diminuer le coefficient thermique du capteur chimique à une valeur de 0,5 mV/°C. En revanche, la dérive temporelle ne peut pas être diminuée par cette méthode.

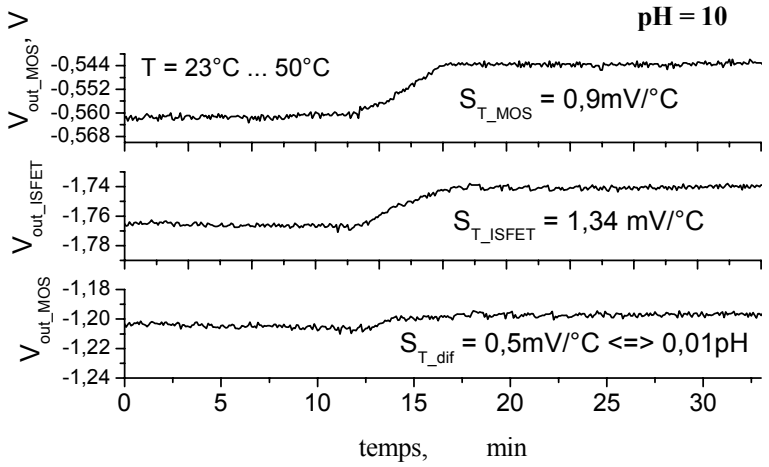


Figure 4.14: Comportement thermique d'une paire ChemFET/ReMOS

Nous avons donc réussi à diminuer l'influence thermique, mais nous ne l'avons pas éliminer car les coefficients thermiques des deux transistors ne sont pas exactement les mêmes. Cette compensation "non idéale" s'explique par la présence des propres caractéristiques thermiques du ChemFET, par exemple:

- Le coefficient thermique de l'électrode de référence (par exemple, pour électrode Ag/AgCl il est de 0,14 mV/°C);
- Le coefficient thermique de la solution elle-même change (par exemple, $dpH/dT_{pH=4}$ = +5,6 µV/°C ; $dpH/dT_{pH=8}$ = -4,6 µV/°C);

- La dépendance thermique de l'interface "membrane/électrolyte";
- Les propriétés thermiques des membranes organiques.

Pour rendre notre capteur encore moins sensible à la température, ces dépendances doivent être introduites dans l'algorithme de traitement du signal. Cette procédure est assez complexe et souvent la dépendance thermique de 0,5 mV/°C est acceptable et suffisante.

II.2 ChemFETs à canal préformé

La caractérisation electro-chimique des capteurs ChemFETs à canal préformé a été effectuée de manière identique à celle des ChemFETs à canal non préformé. Notons que, toutes les courbes ont été obtenues pour une faible tension drain-source V_{ds} = 0,1 V.

➢ ChemFET avec la grille serpentine, D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

La figure 4.15 présente les courbes de transfert types ainsi que leurs dérivées $\frac{dI_{ds}}{dV_{gs}}/_{V_{ds}=const.}$ pour les ChemFETs à canal préformé avec la grille serpentine. Les courbes de la dérivée possèdent un pic significatif à V_{gs} = -0,3 V.

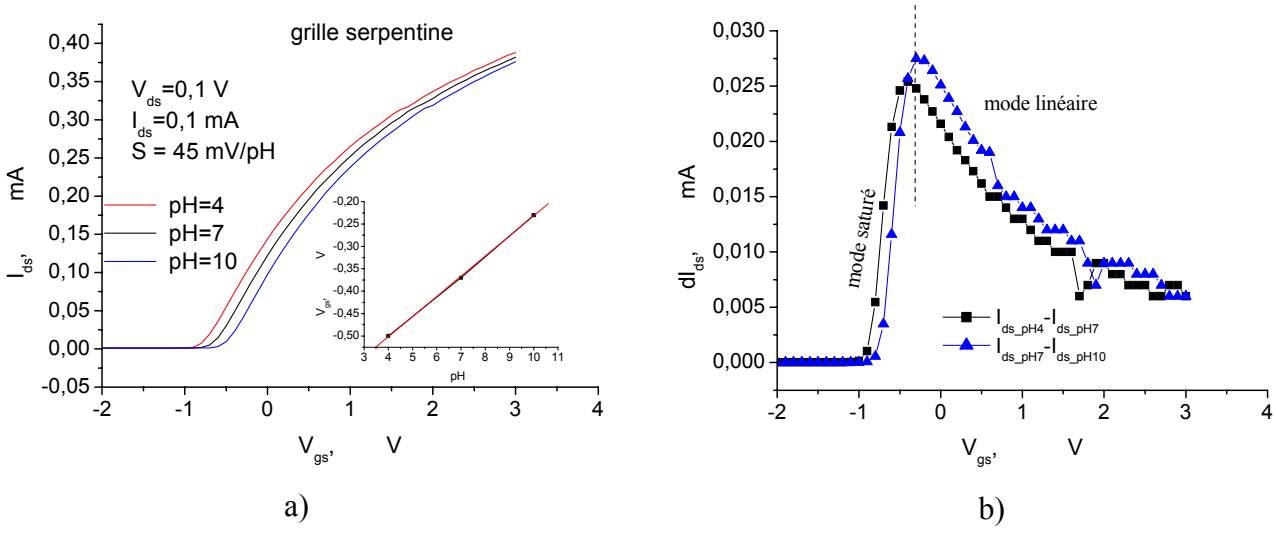


Figure 4.15: Caractéristiques d'un ChemFET avec la grille serpentine et D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dI_{ds}/dpH

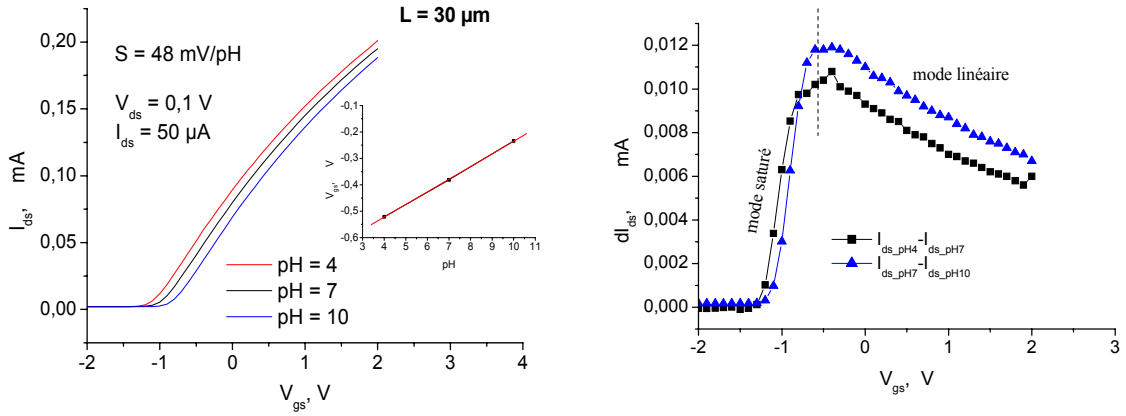
Dans les conditions optimales (régime linaire: V_{ds} = 0,1 V; V_{gs} = -0,3 V; V_T ~ -0,7 V ; I_{ds} = 0,1 mA), la sensibilité de ce type de capteur est autour de 45 mV/pH ce qui est plus faible de 10 % par rapport à la même structure des ChemFETs à canal non préformé. Généralement, le régime acceptable de fonctionnement du ChemFET doit être choisi de telle façon que la tension grille-source V_{gs} soit dans la gamme -0,8 V et 0 V.

La tension de seuil des ChemFETs avec la grille serpentine dans la solution tampon pH = 7 varie entre -0,76 V et -0,65 V. Leur sensibilité et leur linéarité possèdent une bonne reproductibilité et les capteurs ont une hystérésis négligeable.

- ChemFET avec la grille de 30 µm, D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

La figure 4.16 présente les courbes I(V) et les courbes de la dérivée d'un ChemFET avec la longueur de grille de 30 µm.

Comme on peut le constater à partir de ces courbes caractéristiques, ce capteur possède une bonne sensibilité aux ions hydrogène de 48 mV/pH dans une gamme de tension grille-source entre -1 V et -0,5 V. A partir de la tension V_{gs} = -0,5 V, le capteur non seulement perd sa sensibilité mais aussi sa linéarité (écart augmente entre les deux courbes de dérivée). La tension de seuil de ces ChemFETs est assez dispersée d'un capteur à l'autre.



a) b)

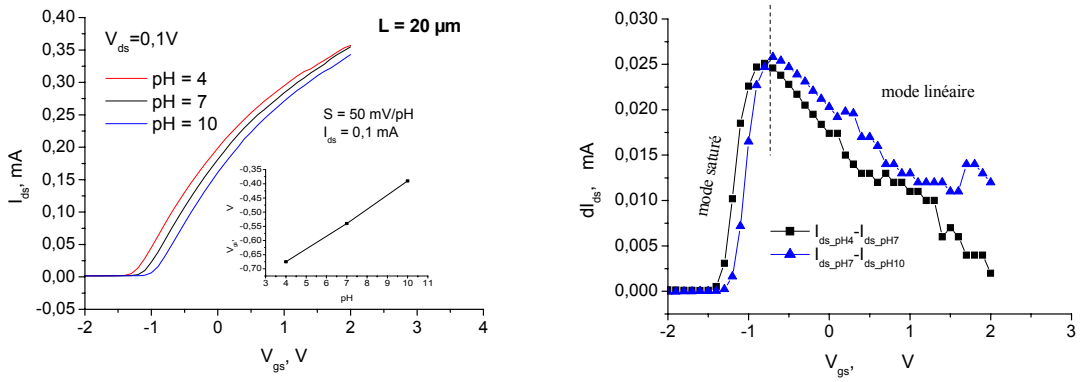
Figure 4.16: Caractéristiques d'un ChemFET avec L=30 µm et D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dI_{ds}/dpH

➢ ChemFET avec la longueur de grille de 20 µm, D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

La figure 4.17 présente les courbes I(V) et les courbes de la dérivée d'un ChemFET avec la longueur de grille de 20 µm. En tenant compte, le caractère des courbes de dérivée et le pic à V_{gs} = -0,5 V, la sensibilité atteint sa valeur maximale pour une tension négative appliquée sur l'électrode de référence.



a) b)

Figure 4.17: Caractéristiques d'un ChemFET avec L=20 µm et D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dI_{ds}/dpH

La sensibilité de ce capteur est de 50 mV/pH au pic de dI_{ds} (V_{gs} ~ -0,5 V; V_{ds} = 0,1 V; V_T ~ -1,3 V). Après avoir testé 10 capteurs avec la longueur de grille de 20 µm, nous avons constaté une non reproductibilité importante au niveau de la tension de seuil (pour des raisons liées à la technologie).

➢ ChemFET avec la longueur de grille de 10 µm, D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

La figure 4.18 présente les courbes I(V) d'un ChemFET avec une longueur de grille de 10 µm. Remarquons que les courbes de la dérivée dI_{ds}/V_{gs} possèdent un point extrême à V_{gs} = -0,25 V. La sensibilité maximale dans ce cas, est assurée par le régime de fonctionnement suivant: le courant drain-source I_{ds} = 0,2 mA = const., la tension drain-source V_{ds} = 0,1 V= const. et la tension de seuil V_T ~ -0,8 V. La linéarité parfaite avec le pH 4, 7 et 10 se trouve au point maximum des courbes de la dérivée. L'influence des résistances parasites se manifeste clairement à partir d'un volt sur l'électrode de référence.

La tension de seuil des ChemFETs avec la longueur de grille de L = 10 µm (10 capteurs ont été testés) dans la solution tampon pH = 7 est autour de -0,5 V. La dispersion observée avec certains capteurs ChemFETs (tension de seuil -1,3 V et -0,5 V) est très probablement liée à l'étape d'implantation dans le procédé de fabrication.

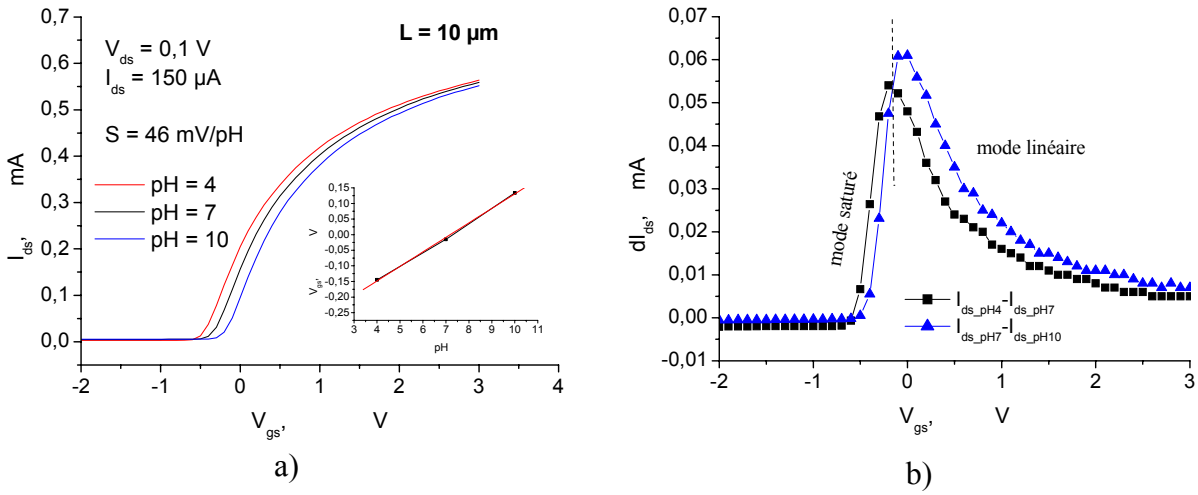


Figure 4.18: Caractéristiques d'un ChemFET avec L=10 µm et D = 3,5x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dI_{ds}/dpH

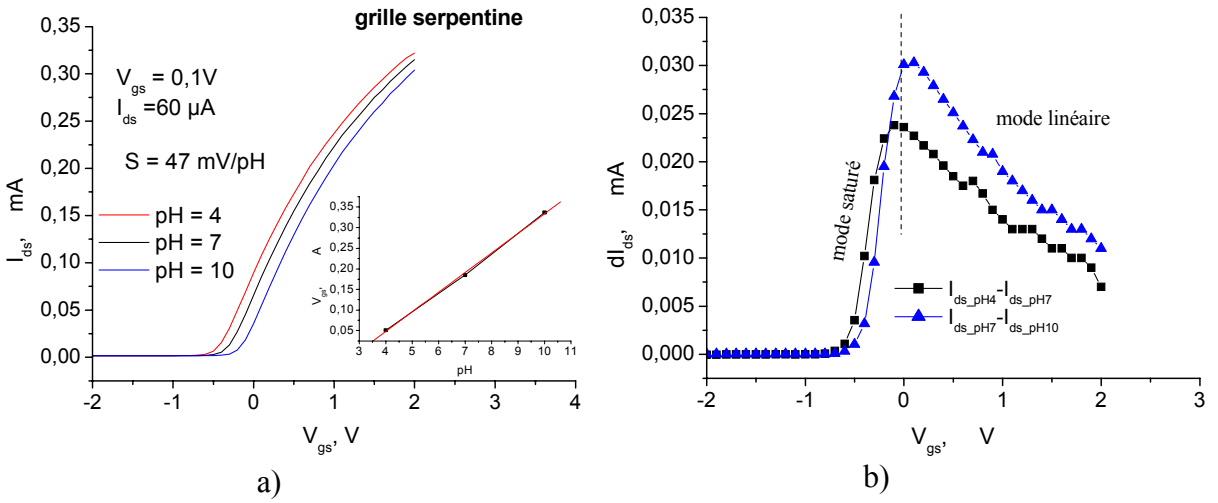
En général, les ChemFETs avec la dose d'implantation D = 3,5x10^{12} at/cm^2 possèdent une bonne linéarité et une sensibilité quasi nernstienne autour de (46 – 50) mV/pH à condition qu'ils fonctionnent dans un régime bien défini (I_{ds}, V_{ds} = const.) correspondant au maximum de dI_{ds}.

Les résultats d'expérimentation pour des ChemFETs à canal préformé avec une dose d'implantation D = 4x10^{12} cm^{-2} sont regroupés dans les figures 4.19 – 4.22. Ils sont similaires à ceux des ChemFETs avec la dose d'implantation D = 3,5x10^{12} cm^{-2}.

Le tableau 4.3 fait la synthèse de tous les résultats.

Notons tout de suite qu'on voit "une non concordance" au niveau de la valeur de tension de seuil des ChemFETs par rapport aux différentes doses d'implantation. Normalement, en augmentant la dose d'implantation, la tension de seuil du ChemFET doit se décaler vers des valeurs plus négatives. Dans notre cas, la tension de seuil du ChemFET avec D = 4x10^{12} cm^{-2} est autour de -0,65 V comparée à -0,8 V pour un ChemFET avec

D = 3,5x10^{12} cm^{-2}. Ce désaccord est dû au procédé technologique et aux difficultés de contrôler la tension de seuil pour des ChemFETs à canal préformé.

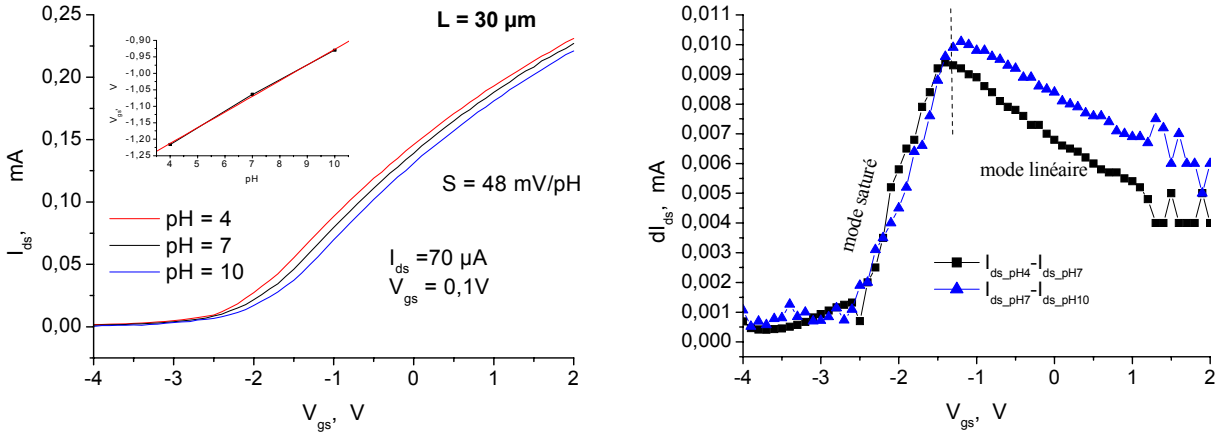


a) b)

Figure 4.19: Caractéristiques d'un ChemFET avec la grille serpentine et D = 4x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dI$_{ds}$/dpH



a) *b)*

Figure 4.20: Caractéristiques d'un ChemFET avec L=30 µm et D = 4x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dIds/dpH

Les capteurs ChemFETs avec la longueur de grille de 30 µm possèdent une tension de seuil autour de -2,5 V ce qui est largement élevée par rapport à la valeur prévue.

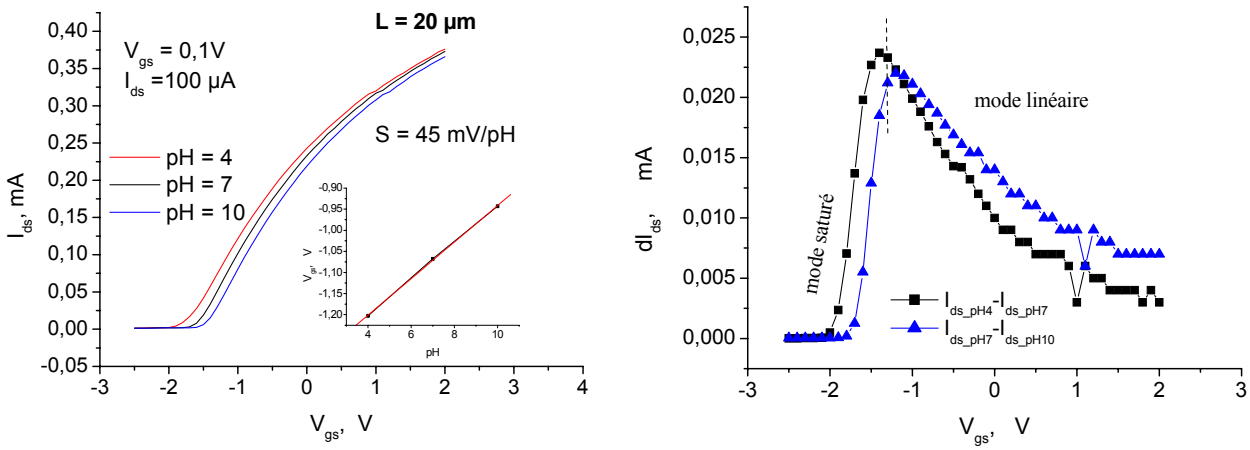


Figure 4.21: Caractéristiques d'un ChemFET avec L=20 µm et D = 4x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dI$_{ds}$/dpH

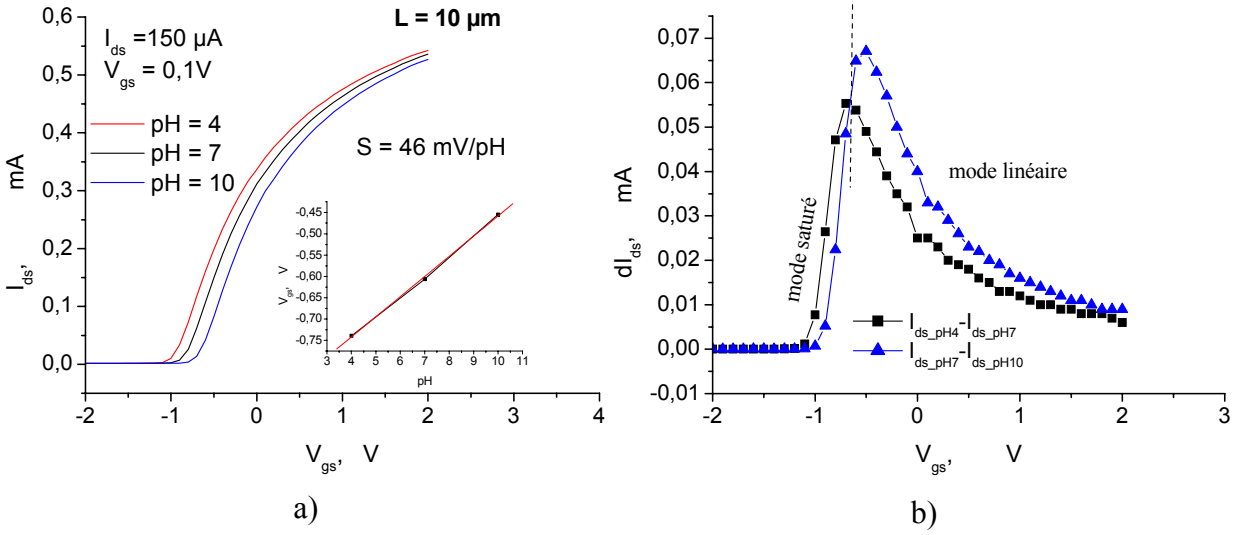


Figure 4.22: Caractéristiques d'un ChemFET avec L=10 µm et D = 4x10^{12} cm^{-2}

a) courbes de transfert

b) courbes de la dérivée dI$_{ds}$/dpH

dose	grille	L/W	B_{ex}, mA/V^2	$V_{T_pH=7}$, V	S, mV/pH
$3,5x10^{12}$ at/cm^2	serpentine	30	1,42	-1 V ± 15 %	45
	30 µm	26	0,48		48
	20 µm	40	1,16		50
	10 µm	80	3,24		46
$4x10^{12}$ at/cm^2	serpentine	30	1,3	-1,2 V ± 20 %	47
	30 µm	26	0,48		48
	20 µm	40	0,54		45
	10 µm	80	3,02		46

Tableau 4.3: Ensemble des résultats pour des ChemFETs avec différentes doses d'implantation

L'analyse du comportement des ChemFETs à canal préformé nous montre que les caractéristiques de transfert se différencient de celles du transistor MOS. A partir une certaine tension grille-source V_{gs} les caractéristiques se rejoignent et se courbent de manière "anormale". Ce phénomène est dû à la modification de la mobilité dans le canal à fort champ électrique ainsi que aux résistances parasites élevées des zones actives du ChemFETs.

Enfin, les ChemFETs à canal préformé ont de manière identique aux ChemFETs à canal non préformé:

- une bonne sensibilité aux ions hydrogène [45-50] mV/pH;
- une bonne linéarité;
- une durée de vie de 6 mois;
- une dérive temporelle de 0,4 – 0,6 mV/h;
- un faible niveau de consommation.

Le point faible des ChemFETs à canal préformé est lié à la non reproductibilité de la tension de seuil. Dans ce cas, la re-calibration d'un appareil de mesure est conseillée d'un capteur à l'autre.

III Caractérisation électriques et chimiques des ChemFETs "carrés"

L'intérêt de la conception de capteurs FSC - ChemFETs "carrés" est lié à leur compatibilité avec la chambre spécifique décrite dans le chapitre II. Ceci nous a permis d'effectuer l'analyse du milieux liquide (H^+, NH_4^+) en temps réel.

III.1 Détection du pH

L'analyse du comportement des capteurs pH-ChemFETs à canal non-préformé a été effectué dans les solutions dont le pH varie de pH = 2 (milieu acide) jusqu'a pH = 11 (milieu basique). Pour ce test, nous avons utilisé le système fluidique accompagné du ChemFET – mètre (voir chapitre III). Premièrement, nous avons vérifié le fonctionnement du capteur pH - ChemFET à l'aide du pico Ampèremètre HP 4140B. Nous en avons extrait les courbes de transfert pour les trois solutions tampons pH = 4; 7; 10 (figure 4.23) et défini le point de polarisation du ChemFET : courant drain - source I_{ds} = 200 µA et tension drain-source V_{ds} = 1 V constants (régime linéaire de fonctionnement).

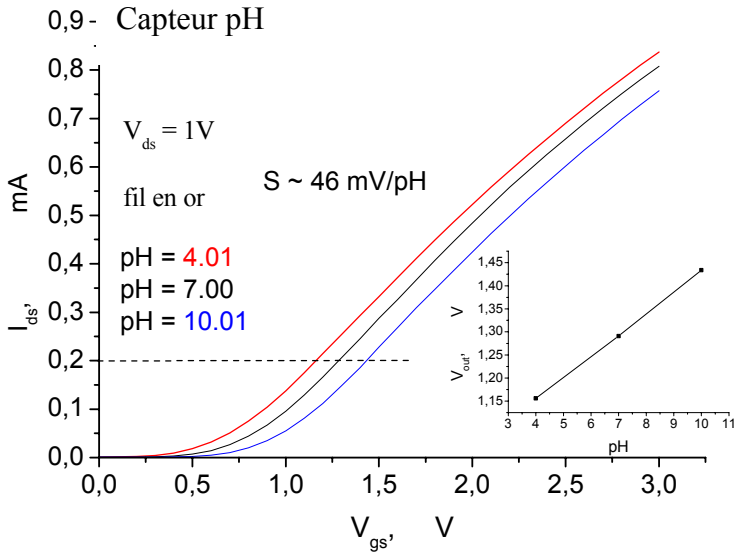


Figure 4.23: Courbes $I_{ds}(V_{gs})$ à V_{ds} = 1 V d'un FSC- ChemFET "carré" dans trois solutions pH

Les mesures ont été effectuées à l'abri de la lumière et à température ambiante. Un fil en or a été utilisé comme pseudo électrode. Ce micro-capteur ChemFET possède une bonne linéarité et sa sensibilité est autour de 46 mV/pH.

Deuxièmement, nous avons effectué une mesure en continu pour une gamme du pH = [2…11]. Une électrode pH a été utilisée au cours des mesures pour comparaison avec les capteurs chimiques pH-ChemFETs (figure 4.24).

Comme le montre la figure 4.24, le deux capteurs pH-ChemFETs fonctionnent de manière identique. Par contre, il y a un décalage de 35 mV entre leurs tensions de sortie dû au procédé technologique. La sensibilité des capteurs pH est autour de 47 mV/pH. On remarque des petites variations "anormales" des tensions de sortie des ChemFETs pour la gamme du pH = [3,5…9,5]. Ces variations n'apparaissent pas sur la courbe obtenue avec l'électrode pH. Ceci est dû, plus probablement, aux perturbations extérieures et à l'utilisation d'une pseudo électrode en or. Au bout de sept heures d'analyse en continu, on constate une dérive temporelle des capteurs ChemFETs autour de 4 mV/ h soit 0,08 pH/h.

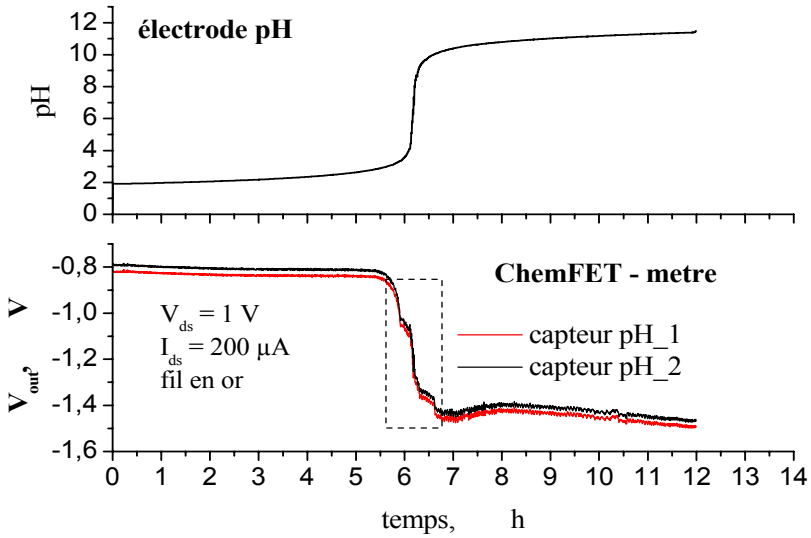
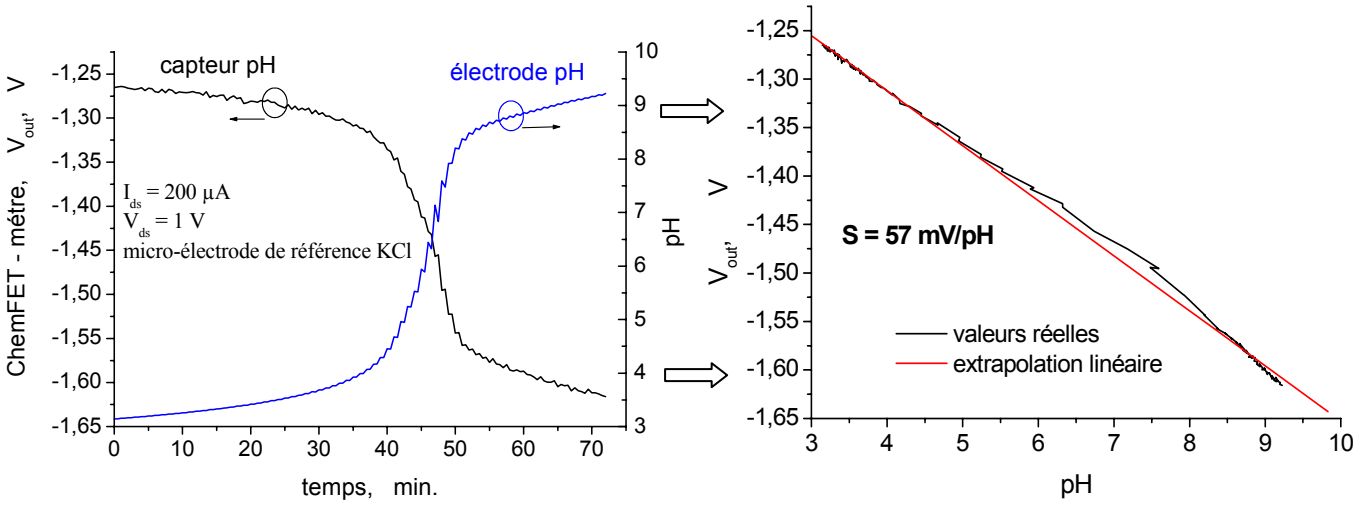


Figure 4.24: Mesure en continu du pH de la solution avec des ChemFETs et l'électrode en verre

Nous avons refait l'expérimentation précédente en faisant varier en continu le pH de 3 à 9,5 tout en éliminant les perturbations externes et en utilisant une microélectrode de référence.



a) b)

Figure 4.25: Réponse du capteur pH-ChemFET et électrode pH aux variations de la concentration hydrogène en continu (a) et la courbe de sensibilité (b)

Comme on le constate sur la figure 4.25, le capteur pH - ChemFET réagit de la même manière en temps réel que l'électrode pH aux variations de la concentration d'hydrogène dans la solution. En effet, la courbe obtenue à l'aide de l'électrode pH est un reflet de la courbe obtenue avec le ChemFET - mètre. La sensibilité du pH - ChemFET est autour de 57 mV/pH ce qui est proche de la sensibilité idéale de 59 mV/pH. Notons qu'au cours de la mesure (a peu près 1 heure), la dérive temporelle est quasi-inexistante.

Ainsi, ce comportement des pH - ChemFETs valide le procédé de la fabrication des capteurs. Donc, les capteurs pH sont fonctionnels et prêts à être utilisés comme un support actif pour le dépôt des membranes organiques.

III.2 Détection de l'activité des ions NH_4^+

Rappelons que la membrane ionosensible pour des pNH_4 - ChemFETs contient une matrice de PSX et utilise de la nonactine en tant qu'ionophore. Cet ionophore interagit avec des ions à analyser et influe sur la sensibilité et la sélectivité des capteurs. L'information sur l'interaction des ionophores avec les ions est donnée dans la bibliographie [7, 8].

III.2.1 pNH_4 - ChemFETs avec la membrane PSX déposée à la microgoutte

Nous avons étudié les caractéristiques electro-chimiques des capteurs pNH_4 - ChemFETs avec la membrane déposée à l'aide d'une micropipette (voir chapitre II). L'épaisseur de la membrane est de 10 µm. Les courbes de transfert pour ce type de capteurs ont été obtenues à l'aide du HP 4041B (figure 4.26).

Comme on le voit sur cette figure, le capteur d'ammonium pNH_4 - ChemFET possède une sensibilité significative aux courants drain-source I_{ds} élevés. Aux faibles valeurs du courant drain-source I_{ds} ont lieu des processus de transfert du potentiel à l'interface "liquide - PSX – SiO_2/Si_3N_4" du ChemFET, qui sont responsables du caractère discontinu des courbes entre les tensions grille-source 1,5 V et 1,7 V.

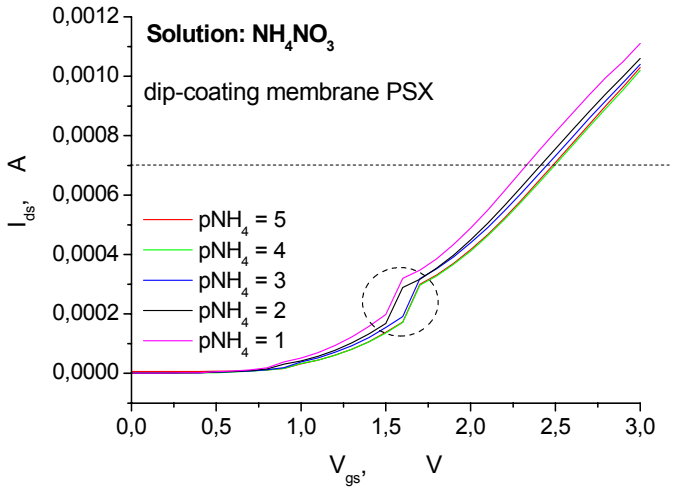


Figure 4.26 Courbes de transfert du capteur pNH_4 – ChemFET

En traçant la courbe de sensibilité pour le courant drain - source et la tension drain - source fixes (I_{ds} = 0,7 mA; V_{ds} = 1 V), nous constatons que la réponse du capteur ammonium est quasi linéaire avec une sensibilité autour de 47 mV/pNH_4 pour la gamme des concentrations pNH_4 = [1-3] (figure 4.27). Le pH de la solution de nitrate d'ammonium varie faiblement comme l'indique le capteur pH-ChemFET sur la figure 4.28.

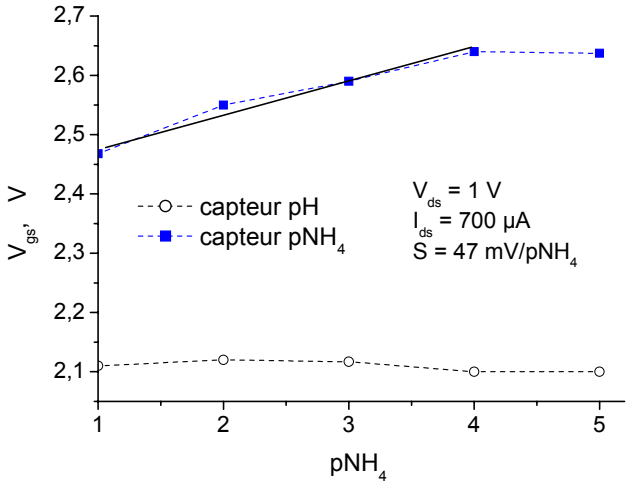


Figure 4.27: Sensibilité d'un capteur pNH_4 - ChemFET aux ions ammonium

Une étude de la sensibilité du capteur pNH_4 - ChemFET a été effectuée en continu en utilisant le système fluidique.

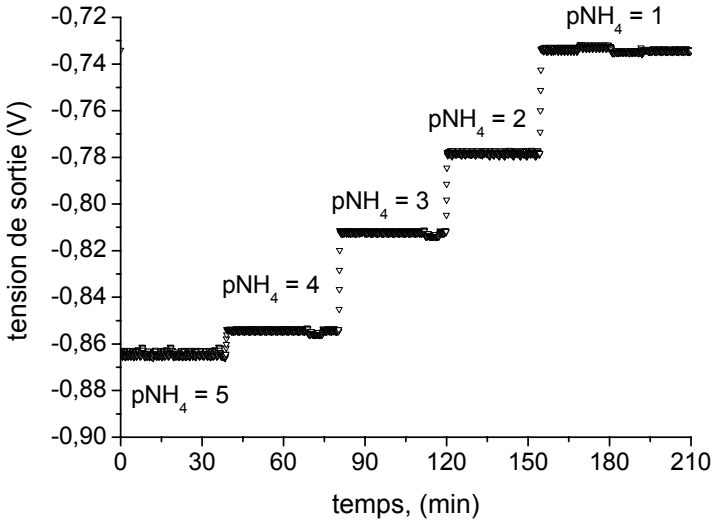


Figure 4.28: Réponse dans le temps d'un capteur pNH_4 avec la membrane déposée à la microgoutte.

Comme le montre la courbe caractéristique sur la figure 4.28, le capteur pNH_4 se caractérise par une réponse quasi linéaire pour la gamme des concentrations élevées (1≤

$pNH_4 \leq 4$). Pour de faibles concentrations ($[pNH_4] \geq 5$), le capteur pNH_4 – ChemFET atteint sa limite de détection.

Généralement, les capteurs pNH_4-ChemFETs sont caractérisés par une bonne sensibilité, par une bonne adhérence de la couche sensible et par une durée de vie d'au moins trois mois.

III.2.2 pNH_4 - ChemFETs avec la membrane PSX fabriquée par photolithographie

Tout d'abord, nous avons comparé des caractéristiques $I_{ds}(V_{gs})$ de deux capteurs: pH – ChemFET avec la grille SiO_2/ Si_3N_4 et pNH_4 – ChemFET avec la grille SiO_2/ Si_3N_4/ PSX(30µm). Comme le montre la figure 4.29, la tension de seuil de pNH_4 - ChemFET s'est décalée vers des valeurs plus importantes et, également, on constate la diminution du courant drain-source I_{ds} par rapport au pH-ChemFET.

Ce phénomène est lié aux propriétés diélectriques de la couche sensible. L'ajout d'une couche en polysiloxane de 30 µm d'épaisseur est en effet responsable de la diminution de la capacité de la grille SiO_2/Si_3N_4/PSX, et ainsi d'une augmentation de la tension de seuil et du coefficient K.

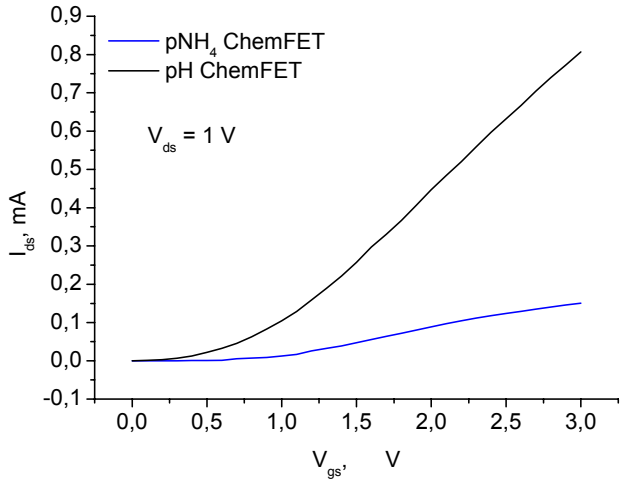


Figure. 4.29 Courbes I(V) pour des pH-ChemFET et pNH_4 – ChemFET dans une solution standard pH = 7

Par analogie, avec des pNH_4 - ChemFETs fabriqué à la microgoutte, une étude de la sensibilité et du temps de réponse a été effectuée en continu dans les mêmes conditions que précédemment (figure 4.30) pour les pNH_4 – ChemFETs fabriqués collectivement.

Comme le montre la courbe de caractérisation, le capteur pNH_4 – ChemFET réagit significativement aux variations des ions ammonium surtout pour les concentrations importantes. On constate que cette courbe est bruitée. Ceci est dû à la grande résistance électrique de la membrane déposée. En effet, cette résistance est en série avec la capacité de la grille diélectrique SiO_2/Si_3N_4 du ChemFET ce qui entraîne l'augmentation de la constante du temps τ=RC et le retard en courant drain-source I_{ds} [9].

Constatons enfin la présence de la dérive temporelle due à la migration des ions dans des couches diélectriques et qui se manifeste assez clairement pour de faibles concentrations. La sensibilité du capteur pNH_4 – ChemFET avec la membrane fabriquée collectivement est autour de 45 mV/pNH_4.

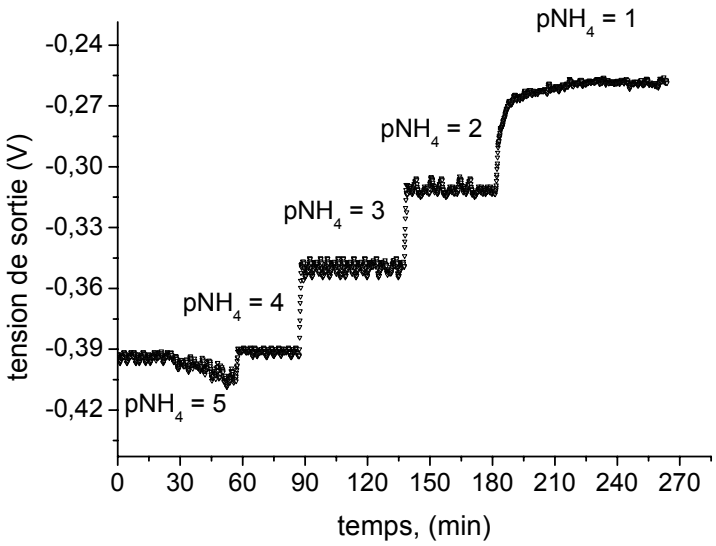


Figure 4.30: Sensibilité du capteur d'ammonium pNH_4 – ChemFET en continu

Les courbes de sensibilité des pNH_4 – ChemFETs (fabriqués collectivement et à la microgoutte) sont regroupées sur la figure 4.31. Elles ont une allure similaire. Ceci prouve la faisabilité les deux techniques de dépôt.

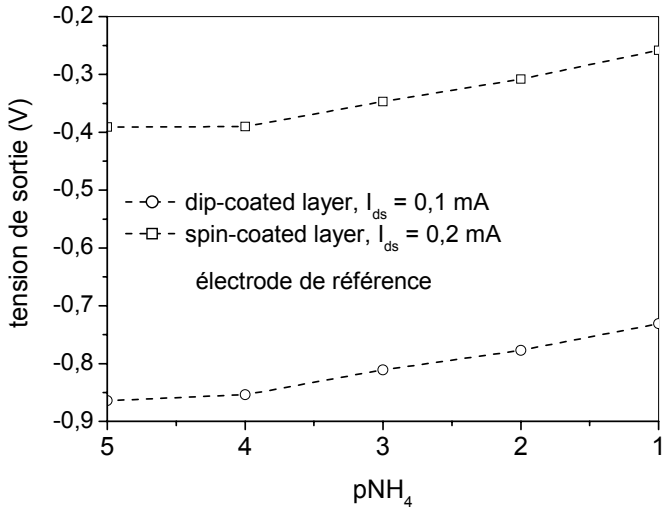


Figure 4.31: Sensibilité des pNH_4 – ChemFETs avec différentes techniques de dépôt des membranes.

Les coefficients d'interférences pour du capteur pNH_4 – ChemFET avec des ions sodium et potassium ont été calculés. Pour cela nous avons effectué les mesures de la concentration des ions ammonium NH_4^+ dans deux solutions intermédiaires: chlorure de sodium NaCl de concentration 0,01 M et chlorure de potassium KCl de même concentration. Ensuite, nous avons tracé les courbes de sensibilité V_{out} de $-\log(NH_4^+)$ (figure 4.32).

Le potentiel électrochimique de la solution contenant de différents types d'ions s'écrit à partir de l'équation de Nikolsky-Eisenman [10]:

$$E = const + \frac{2,3RT}{z_A F}\log[a_A + K_{A,B}^{pot} a_B^{z_A/z_B} + K_{A,C}^{pot} a_C^{z_A/z_C} + ...] \qquad (4.3)$$

ou

E : potentiel électrochimique (varie avec la concentration des ions en solution);

R : constante des gaz parfaits 8,3145J $K^{-1}mole^{-1}$;

T : température absolue, K;

F : constante de Faraday, $9,648x10^4$ $mole^{-1}$;

A_A : activité des ions A;

a_{AB},$a_{A,C}$: activités des ions interférents;

$K_{A,B}^{pot}$: coefficient potentiometrique de la sélectivité des ions B par rapport aux ions A;

$Z_{A,B,C}$: charges correspondant aux ions A, B, C.

Pour les calculs simplifiés, nous avons utilisé la méthode empirique ou "Fixed Interference Method" (FIM). Cette méthode consiste à mesurer l'activité des ions A dans la solution en considérant l'activité des ions B constante. Dans ce cas, à partir de l'équation Nikolsky-Eisenman (4.3), le coefficient de sélectivité s'écrit:

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}} \tag{4.4}$$

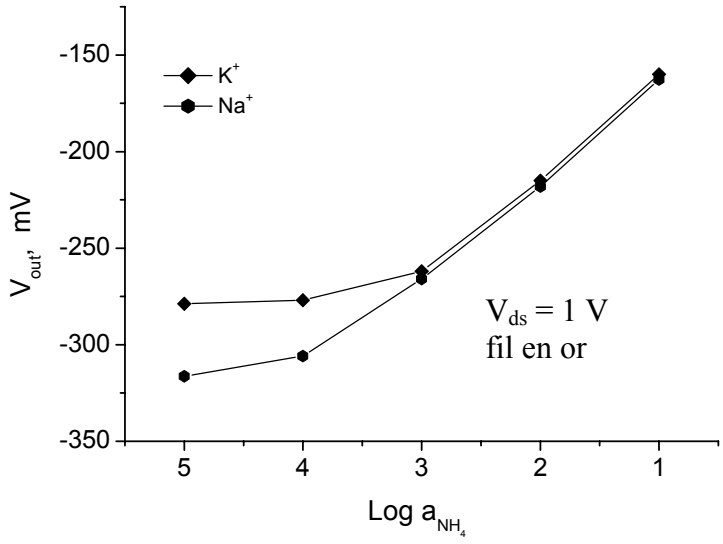


Figure 4.32: Réponse du capteur pNH_4- ChemFET en présence des ions interférents de concentration 0,01 M

La valeur a_A est déterminée par l'interpolation des parties linéaire et horizontale de la courbe (figure 4.32).

A partir de ces courbes, les coefficients de sélectivité des ions interférents (K^+, Na^+) sont déterminés comme suit:

$$pK^{pot}_{NH_4,K} = p\frac{a_{NH_4}}{a_K^{z_{NH_4}/z_K}} = -\lg\frac{10^{-3,24}}{\left(10^{-2}\right)^{11/19}} = 2,08$$

$$pK^{pot}_{NH_4,Na} = p\frac{a_{NH_4}}{a_{Na}^{z_{NH_4}/z_{Na}}} = -\lg\frac{10^{-4,02}}{\left(10^{-2}\right)^{11/11}} = 2,02$$

Pour ce type de membrane et sa composition, des ions potassium et sodium interfèrent fortement et avec la même importance sur les mesures de la concentration d'ammonium dans la solution. Donc, une optimisation de la membrane est nécessaire.

Pour étudier le vieillissement de nos différents capteurs, nous avons effectué l'étude en continu de leur comportement après trois mois de stockage. Nous avons de plus comparé les résultats avec ceux données par des électrodes commerciales (figure 4.33).

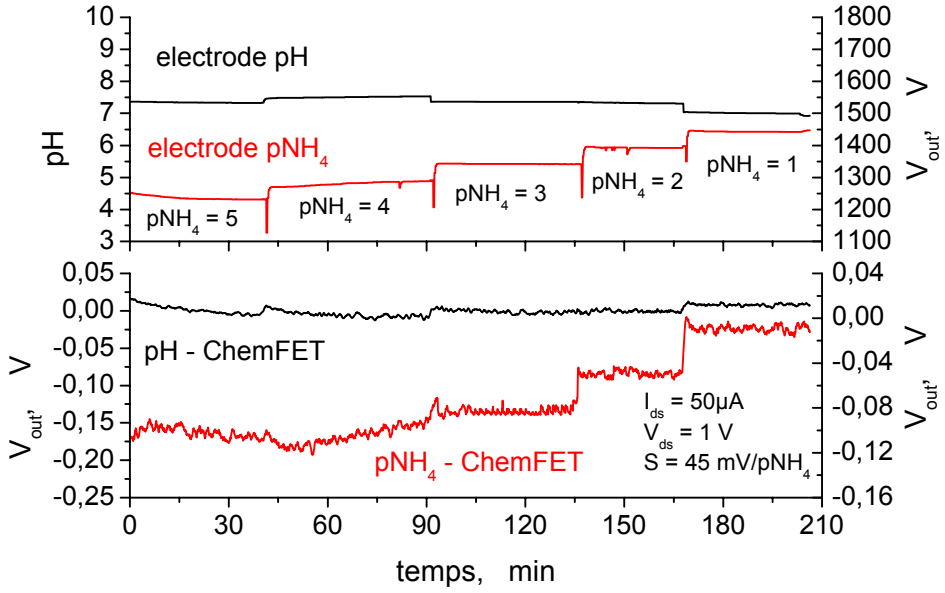


Figure 4.33: Comportement des capteurs pNH_4-ChemFET et pH-ChemFET en continu

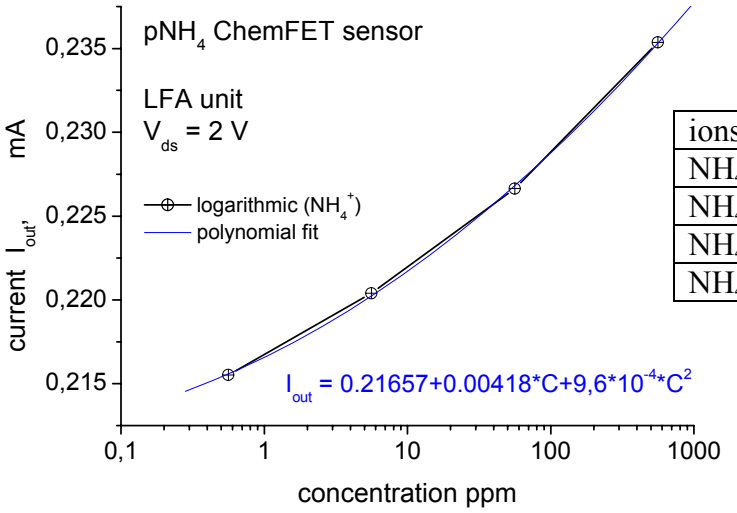
Comme le montre l'électrode pH, la concentration en ions hydrogène dans la solution analysée est à peu près stable et varie entre pH = 6,9 et pH = 7,3. Le capteur pH-ChemFET suit ces légers changements en pH. L'électrode pNH_4 suit la variation de la concentration des ions ammonium avec une sensibilité nernstienne. En revanche, le capteur

pNH_4-ChemFET est maintenant caractérisé par une sensibilité de l'ordre de 40 mV/pNH_4 ($pNH_4 \leq 3$) et une saturation pour les faibles concentrations (($pNH_4 \geq 4$).

Malgré la nécessité d'une optimisation des propriétés des couches sensibles (épaisseurs, …), les résultats expérimentaux montrent la faisabilité de la fabrication collective des capteurs d'ammonium pNH_4-ChemFETs.

Le fonctionnement des capteurs pNH_4 - ChemFETs avec la membrane fabriquée collectivement a été, également, validé sur le prototype industriel Micromac-1000 MP développé dans le cadre du projet SEWING.

Dans cette expérimentation, l'interface électronique mesure le courant drain-source I_{ds} en fonction du logarithme de la concentration. Comme on peut le constater sur la figure 4.34, le caractère de la courbe de sensibilité est plutôt parabolique comme théoriquement attendu.



ions	Concentrat°	I_{out}, mA
NH_4	0,56 ppm	0,21552
NH_4	5,6 ppm	0,2204
NH_4	56 ppm	0,22664
NH_4	560 pmm	0,23536

Figure 4.34: Courbe de la sensibilité obtenue à l'aide le LFA système

Enfin, les résultats montrent que les capteurs pNH_4-ChemFETs se caractérisent par une sensibilité quasi nernstienne autour de [40 – 45] mV/pNH_4 en utilisant un fil en or. En contre-partie, on constate une dérive temporelle des capteurs surtout pour de faibles valeurs de la concentration. La limite de détection commence à se manifester à partir de

pNH_4 = 4. En résumé, des capteurs FSC - pNH_4 ChemFETs réalisés collectivement se caractérisent par:

- Une sensibilité quasi - nernstienne;
- Une dérive temporelle autour de 4,5 mV/heure;
- Une bonne adhérence de la membrane ionosensible sur la grille diélectrique.

Ces résultats valident donc la possibilité de détecter des ions ammonium en utilisant des ChemFETs avec des membranes fabriquées collectivement.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des caractérisations des microcapteurs ChemFETs à canal non préformé et préformé avec différentes structures de la grille. Nous avons montré que, dans la plupart des cas, pour avoir la sensibilité maximale, le capteur ChemFET doit fonctionner dans un régime bien défini (I_{ds} , V_{ds} constants). A travers les caractérisations électriques et chimiques, nous avons prouvé que les structures pH sont opérationnelles et possède une sensibilité quasi nernstienne autour de 53 mV/pH. Nous avons de plus estimé le coefficient thermique du pH-ChemFET à 1,34 mV/°C et proposé sa diminution à 0,5 mV/°C à l'aide d'un transistor MOS de référence.

Nous avons également montré la potentialité des capteurs ChemFETs à fonctionner en continu en utilisant le système fluidique avec la chambre spécifique associée aux capteurs ChemFETs "carrés". Nous avons démontré la possibilité d'adapter des capteurs pH-ChemFETs à la détection des ions ammonium. Nous avons effectué la caractérisation des pNH_4 – ChemFETs élaborés à partir de différentes techniques de dépôt de la membrane: à la microgoutte et à l'aide de techniques de photolithographie. Les résultats montrent la faisabilité du procédé de la fabrication collective des membranes sensibles. La sensibilité des capteurs pNH_4 – ChemFETs est autour de 45 mV/pNH_4. Néanmoins, la géométrie de la membrane ainsi que leur méthode de dépôt doivent être améliorées. Une optimisation au niveau des couches sensibles est nécessaire afin d'améliorer leur sensibilité et de diminuer leur dérive temporelle.

Références bibliographiques

[1] www.nico2000.net/datasheets/ammopaper.html

[2] X Sze, Semiconductor devices, Wiley, 2000

[3] C.Y Aw, P.W. Cheung. A pH-ISFET sensor with on-chip temperature sensing. IEEE Engineering in: Proceedings of the 10 th Annual International Conference on Medecine & Biolody Society, 1988

[4] Y-L Chin, J-C Chou, T-P Sun, W-Y Chung, S-K Hsiung; A novel pH sensitive ISFET with on chip temperature sensing using CMOS standard process, Sensors and Actuators B 76, 2001, p. 582-593

[5] H-K Liao, E-S Yang, J-C Chou, W-Y Chung, T-P Sun, S-K Hsiung: Temperature and Optical Characteristics of tin oxide membrane gate ISFET*, IEEE transactions on electron devices*, vol. 46, N.12, 1999, p.2278-2281

[6] J.A. Voorthuyzen, P. Bergveld, Photoelectric effects in Ta2O5–SiO2–Si structures, *Sensors and Actuators*, B1, 1990, p. 350-353

[7] M.Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstan, A. Iraska, D.Diampnt, All-solid-state sodium selective electrode based on a calixarene ionophore in poly(vinyl chloride) membrane with polypyrole solid contact, *Anal Chemestry*,1992,64 p. 2496-506

[8] AJ. Cunningham, Introduction to bioanalytical sensors, New York: Wiley, 1998, p.113

[9] A. Bratov, N. Abramova, C. Dorminguez, Investigation of chloride sensitive ISFETs with different membrane compositions suitable for medical applications, *Analitica Chimica Acta*, 514 (2004), p. 99-106

[10] A.J. Bard, L.R Faulkner, Electrochimie: Principes, Méthodes, Applications, Masson, Paris (1983)

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

L'intérêt porté aux capteurs électrochimiques ne cesse de croître, stimulé par leurs nombreuses applications. Grâce à leur rapidité, leur simplicité, leurs petites dimensions et leur faible coût par rapport aux techniques "lourdes" d'analyse de l'eau, les capteurs électrochimiques ont pris rapidement une place importante pour le développement industriel.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont consacrés au développement des capteurs électrochimiques ChemFETs pour des applications environnementales. Malgré leurs avantages importants: compatibilité avec la technologie silicium, rapidité, caractère générique, etc… l'introduction des capteurs chimiques ChemFETs dans la fabrication industrielle est essentiellement freinée par l'adaptation des couches sensibles et leurs techniques de dépôt, par l'encapsulation spécifique et par la fiabilité de l'interface de mesure.

L'analyse de l'évolution des capteurs ChemFETs dès leur première apparition, à savoir la théorie de fonctionnement des pH-ChemFETs y compris les mécanismes électrochimiques à l'interface isolant/électrolyte; la réalisation des FSC – ChemFETs ainsi que BSC – ChemFETs; l'étude de différents matériaux d'encapsulation et de divers types de membranes sensibles, nous a montré leurs grandes potentialités. Ceci, avec le soutien du projet européen SEWING, nous a poussé à étudier et à réaliser différentes structures génériques pH-ChemFETs et pNH_4 – ChemFETs appliqués à l'analyse des eaux.

Tout au long de cette thèse, nous avons mis au point la technologie de FSC – ChemFETs à canal préformé avec différentes structures de grilles (serpentine, L = 30 μm, L = 20 μm, L = 10 μm) ainsi que FSC – ChemFETs à canal non préformé avec les mêmes structures de grille. Nous avons démontré expérimentalement l'influence du régime de fonctionnement sur la sensibilité des pH – ChemFETs. Nous avons conclu que les ChemFETs à canal non préformé à faible longueur de grille ainsi que toutes les structures ChemFETs à canal préformé possèdent un pic de la sensibilité aux ions hydrogène à certaines valeurs fixes du courant et de la tension drain-source I_{ds} et V_{ds} respectivement. Au final, la sensibilité de la totalité de nos capteurs est quasi-nernstienne de [50 - 54] mV/pH.

Le bon fonctionnement des capteurs ChemFETs pour l'analyse de l'eau nécessite l'amélioration des techniques d'encapsulation. Au sein du laboratoire et en accord avec

l'application des micro-capteurs, notre choix s'est porté sur les résines époxy avec différentes valeurs de viscosité. Pour effectuer l'analyse du milieu liquide en continu, le système fluidique ainsi que la chambre spécifique de caractérisation ont été élaborés au sein du laboratoire. La structure carrée ChemFET/ReMOS de dimension de 5 mm x 5 mm destinée à être incorporée dans la chambre de mesure, a été conçue afin de diminuer l'influence thermique. De cette façon, le coefficient thermique du capteur chimique a été réduit à 0,5 mV/°C.

En parallèle à tout ceci, une étude détaillée sur le principe de mesure du potentiel électrochimique et sur les architectures électroniques existants nous a amené à concevoir et à réaliser notre propre appareil de mesure. Ce ChemFET – mètre est simple à utiliser, fiable, précis, compatible avec le système fluidique et permet de choisir le point de polarisation du/des capteur(s).

Le caractère générique du capteur pH – ChemFET (SiO_2/Si_3N_4) nous a permis de l'adapter à la détection des ions ammonium pNH_4 – ChemFET (SiO_2/Si_3N_4/PSX). Ainsi, une étude sur les capteurs chimiques pNH_4 – ChemFETs avec la membrane sensible fabriquée soit individuellement, soit collectivement, a été effectuée. L'utilisation de la matrice polysiloxane (PSX) et des techniques de photolithographie nous ont permis de réaliser la membrane sensible aux ions ammonium avec une épaisseur contrôlable et une bonne adhérence sur la surface diélectrique. La sensibilité de ces capteurs pNH_4 – ChemFETs est autour de 45 mV/pNH_4. Les bonnes caractéristiques electro-chimiques des capteurs ammonium obtenues expérimentalement montrent la faisabilité de la fabrication collective des pNH_4 – ChemFETs par photolithographie. Néanmoins, la géométrie de la membrane ainsi que les méthodes de dépôt des couches doivent être améliorées. Une optimisation au niveau des couches sensibles est nécessaire afin d'améliorer leur sensibilité et de diminuer leur dérive temporelle. Ce dernier point implique une collaboration étroite entre les chercheurs de la chimie organique et des microtechnologies.

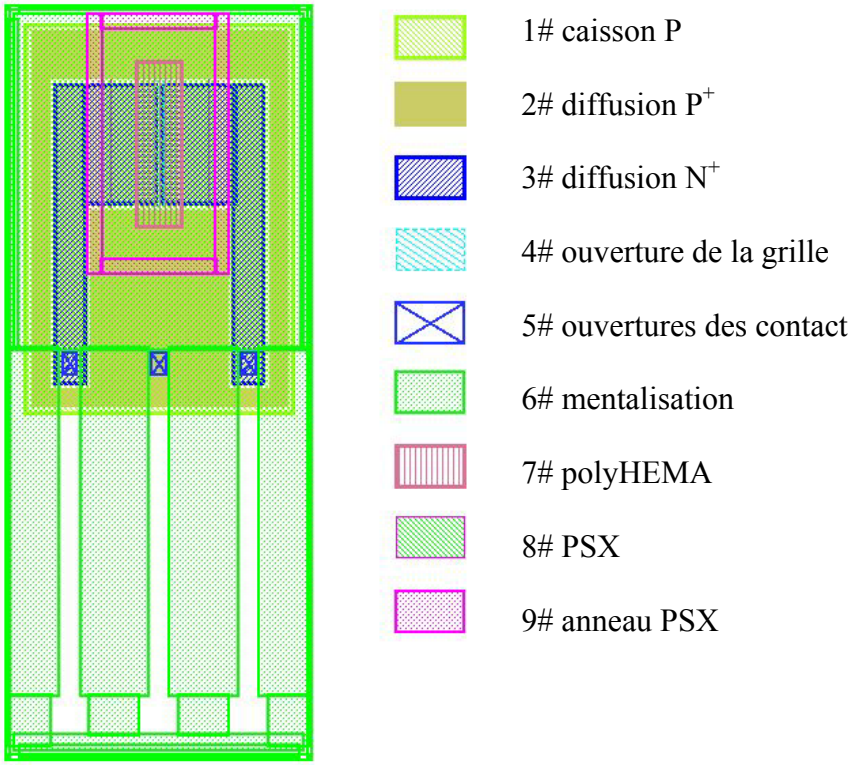
Enfin, dans le cadre des futurs développements industriels, il faut mettre en place les techniques alternatives de dépôt des membranes ionosensibles. Par exemple, dû au fait que l'ionophore est coûteux, les travaux vont être poursuivis avec le développement des techniques d'impression par jet d'encre. En outre on entendra le champ des applications des ChemFETs à la détection d'autres ions (nitrate NO_3^-, potassium K^+, sodium Na^+,…) en

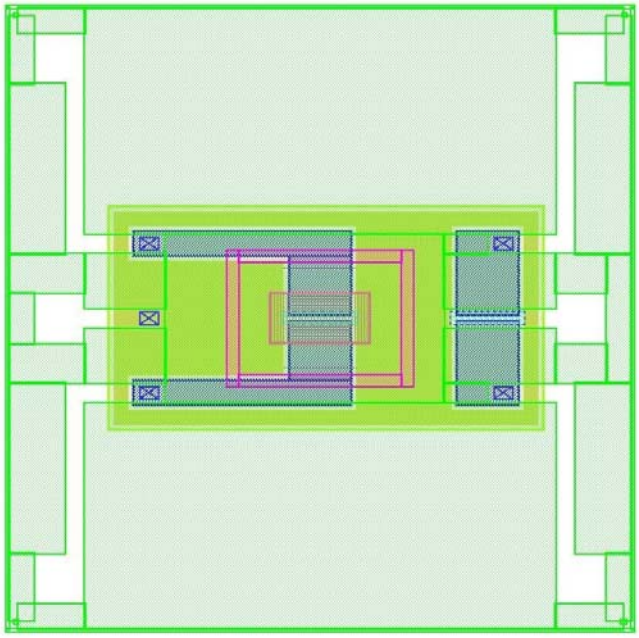
milieu liquide. En parallèle, l'intégration industrielle d'une électrode miniature de référence sur la puce de silicium et le développement des méthodes pour diminuer la dérive temporelle sont souhaitables.

Ces travaux permettent la mise en place d'une technologie générique de micro-capteurs ChemFETs pour l'analyse de l'eau. Il conviendra alors d'ouvrir leur champ des fonctionnalités en matière d'intégration, de traitement du signal, de fusion multisensorielle, de communication, d'autonomie, de portabilité,… tout en prenant en compte les impératifs de coût. Il sera alors finalement possible d'accéder au concept de "microsystèmes de détection" pour les applications environnementales.

ANNEXES

Annexe II.1 Topologie pour des structures "bâtonnet" et "carrée"





Annexe II.2

ISFET à canal préformé: la simulation sous Silvaco+Atlas

```
go athena
#CAISSON P+#
        line x loc=0 spac=0.5
        line x loc=3 spac=0.06
        line x loc=13 spac=0.4
#
        line y loc=0 spac=0.001
        line y loc=0.1 spac=0.005
        line y loc=0.25 spac=0.05
        line y loc=0.4 spac=0.05
        line y loc=3 spac=1

#Substrat de depart#
init silicon c.boron=1.0e15 orientation=100 two.d

# étape photogravure P+ n'est pas d'ecrit#

deposit oxide thick=0.040 divisions=10

# Ouverture Source et Drain#

deposit photo thick=2.00 divisions=10
#
etch photo left p1.x=3
implant arsenic dose=1e16 energy=100  tilt=7 rotation=0 crystal pearson
etch photo all
# REDISTRIBUTION N#
        method fermi compress grid.ox=0.005
        diffus time=55 temp=700 t.final=1150 argon press=1
        method fermi compress grid.ox=0.005
```

```
        diffus time=20 temp=1150 argon press=1
        method fermi compress grid.ox=0.005
        diffus time=55 temp=1150 argon press=1
        method fermi compress
        diffus time=15 temp=1150 argon press=1
        method fermi compress
        diffus time=110 temp=1150 t.final=700 argon press=1

expract name=”oxres” thiknesse oxide mat.occno=1 x.val=3
expract name=”oxres” thiknesse oxide mat.occno=1 x.val=10

# Dépôt de l’oxyde de pre implantation #
        etch oxide right p1.x=3
        deposit oxide thick=0.04
        deposit photo thick=2
        etch photo right p1.x=3
#formation du canal#
implant arsenic dose=2.5e12 energy=50  tilt=7 rotation=0  crystal
etch oxide right p1.x=3
etch photo all

#Oxyde de grille#
        diffus time=80 temp=700 t.final=1000 dryo2 press=1
        diffus time=45 temp=1000 dryo2 press=1
        diffus time=6 temp=1000 nitrogen press=1
        diffus time=80 temp=1000 t.final=700 nitrogen press=1

extract name="tox" thickness material="SiO~2" mat.occno=1 x.val=10

deposit nitride thick=0.07
#METALLISATION#
        etch nitride left p1.x=2
        etch oxide left p1.x=2
        deposit alumin thick=0.1 divi=2
```

```
        etch alumin start x=2 y=0
        etch continue x=3 y=0
        etch continue x=3 y=-2
        etch done x=2 y=-2
# Extract design parameters#
extract name="Pxj" xj silicon mat.occno=1 x.val=1 junc.occno=1
extract name="Pxj1" xj silicon mat.occno=1 x.val=10 junc.occno=1
extract name="chan surf conc" surf.conc impurity="Arsenic" \
        material="Silicon" mat.occno=1 x.val=10
extract name="drainsurface" surf.conc impurity="Arsenic" material="Silicon" \
      mat.occno=1 x.val=1
extract name="VT" 1dvt ntype vb=0.0 qss=5e10 x.val=10

##################
structure mirror right
        electrode name=gate x=10
        electrode name=source x=1
        electrode name=drain x=25
        electrode name=substrat backside


structure outfile=ISFET_dep.str
# plot the structure#
        tonyplot ISFET_dep.str -set ISFET_dep.set
# Vt Test Ids de Vgs#


go atlas

# set material models#
models cvt srh print

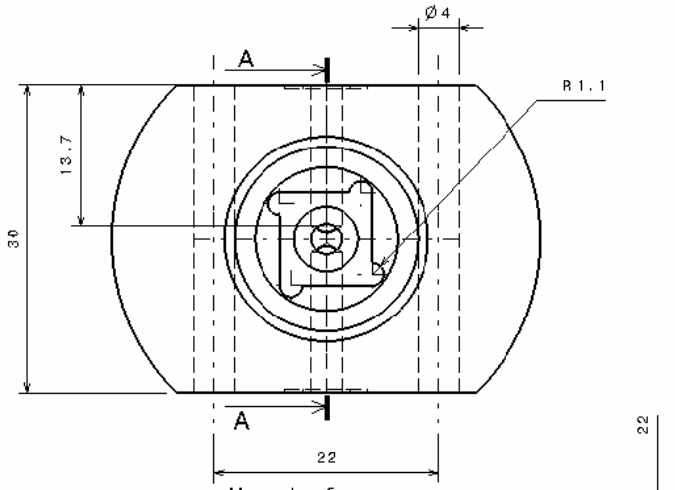
contact name=gate workfunction=4.1

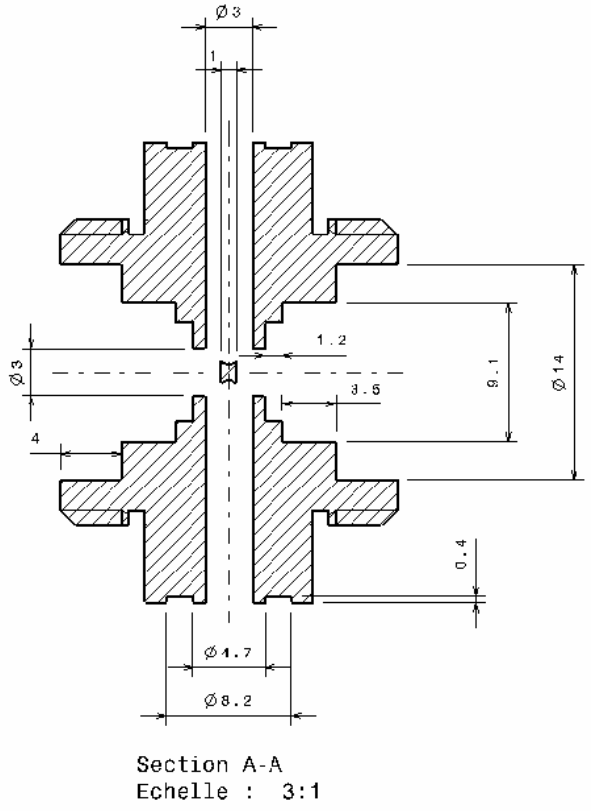

interface qf=5e10
```

```
method gummel newton
solve init

# Bias the drain#
        solve vdrain=1
# Ramp the gate#
        log outf=ISFET_dep.log master
        solve vgate=-3 vstep=0.3 vfinal=3.0 name=gate
        save outf=ISFET_dep.str
# plot results
        tonyplot ISFET_dep.log -set ISFET_dep.set
# extract device parameters
extract name="nvt" (xintercept(maxslope(curve(abs(v."gate"),abs(i."drain")))) \
        - abs(ave(v."drain"))/2.0)
extract name="leak" max(abs(i."drain"))
quit
```

II.3 Dessin de la cellule de mesure pour les micro-capteurs chimiques ChemFETs

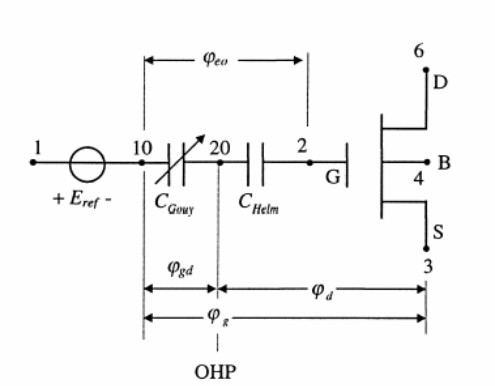




Annexes

Annexe III.1

PSpice model pour l'ISFET



Présentation schématique d'un ISFET

```
.LIB ISFET_LIB
*
* FILE device model ISFET
********
* description
* q - charge [C]
* k - Boltzman constant [j/K]
* T - absolute temperature [K]
* NAv - Avogadro number [1/Mole]
* dihp - distance between Inner Helmholtz plane and the ISFET surface [m]
* dohp - distance between the Outer Helmholtz plane and the ISFET surface [m]
* ka, kb - positive and negative dissociation constants trespectively
* kn - dissociation constant for the amine sites
* Nsil, Nnit - silanol and amine sites respectively [1/cm2]
* epsihp, epsohp - relative permitivity of the Inner and Outer Helmholtz
plane respectively
* epsw - relative permitivity of the bulk electrolyte solution
* REFERENCE ELECTRODE ELECTROCHEMICAL PARAMETERS
* Eabs - absolute potential of the standard hydrogen electrode
* Erel - potential of the ref. electrode (Ag/AgCl) relative to the hydrogen
electrode
* Phim - work function of the metal back contact/electronic charge
* Philj - liquid junction potential difference between the ref. solution
and the electrolyte
* Chico - surface dipole potential
************************************************

.OPTION LIST post probe
+ absmos = 1e-15 dcstep = 1000
```

```
+ vntol = 1e-15 reltol = 1e-4 abstol = 1e-15
+ dcgmin = 1e-24 itl1 = 1000 accurate = 0
+ method = gear itl5 = 10000 delmax = 1e-15
+ vita = 0.2 expert
.PARAM
+ k = 1.38e-23 T = 300 eps0 = 8.85e-12
+ ka = 15.8 kb = 63.1e-9 kn = 1
+ Nsil = 3.0e14 Nnit = 2.0e14
+ Cbulk = 0.1 V101 = 10
+ KK = 'Ka*Kb'
+ V46 = 'log(KK)+4.6*V101' V23 = 'log(Ka)+2.3*V101'
**************************************************

.SUBCKT ISFET 6 1 3 4 101 2 10
*****************************
** pin description
***** drain - reference electrode - source - bulk - pH input -
V(2,10)<-surface potential
*****************************
+ q= 1.6e-19 NAv = '6.023e23'
+ epsw = 78.5 epsihp = 32 epsohp = 32
+ dihp = 0.1e-9 dohp = 0.3e-9 Cbulk = 0.1
+ Eabs = 4.7 Phim = 4.7 Erel = 0.250 Chieo = 3e-3 Philj = 1e-3
+ ET = 'q/(k*T)'
+ sq = 'sqrt(8*eps0*epsw*k*T)'
+ Cb = 'NAv*Cbulk'
+ Ch = '((eps0*epsihp*epsohp)/(epsohp*dihp+ epsihp*dohp))'
+ Cd = '(sq*ET*0.5)*sqrt(Cb)'
+ Ceq = '1/(1/Cd + 1/Ch)'
Eref 1 10 VOL='Eabs-Phim-Erel+Chieo+Philj'
Ceq 10 2 C = '1/(1/Cd + 1/Ch)'
EP1 46 0 VOL = 'log(KK)+4.6*V(101)'
RP1 46 0 1G
EP2 23 0 VOL='log(Ka)+2.3*V(101)'
RP2 23 0 1G
EPH 2 10
VOL='(q/Ceq)*Nsil*((exp(-2*V(2,10)*ET)-exp(V(46)))/(exp(-2*V(2,10)*ET)+exp(V(23)
)*exp(-1*V(2,10)*ET)+exp(V(46))))+
Nnit*((exp(-1*V(2,10)*ET))/(exp(-1*V(2,10)*ET)+(Kn/Ka)*exp(V(23)))))'
RpH 101 0 1K
MIS 6 2 3 4 MISFET L = 30u W = 800u NRS = 5 NRD = 5
************************************
.MODEL MISFET NMOS LEVEL=2
+ VTO = 0.7 LAMBDA = 7.59e-3 RSH = 3.5e+1 TOX = 100e-9
+ UO = 6.53E2  TPG = 0
+ UEXP = 7.64E-2 NSUB = 3.27E15 NFS = 1.21E11
```

```
+ NEFF = 3.88 VMAX = 5.35E4 DELTA = 1.47 LD = 2.91E-6
+ UCRIT = 7.97E4 XJ = 6.01E-9 CJ = 4.44E-4 IS = 1E-11
+ CJSW = 5.15E-10 PHI = 5.55E-1 GAMMA = 9.95E-1
+ MJ = 0.395 MJSW = 0.242 PB = 0.585
.NODESET V(23)=V23 V(46)=V46
.ENDS ISFET
.ENDL ISFET_LIB
```

Résumé:

L'intérêt porté aux microcapteurs électrochimiques ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) ne cesse de croître, stimulé par leurs nombreuses applications. Au cours de cette thèse, différentes structures de ChemFETs à canal non préformé et préformé ont été étudiées, simulées et réalisées. Le procédé technologique et l'encapsulation des ChemFETs à canal préformé ont été mis au point. Les caractéristiques électrochimiques de ces structures ChemFETs ont été effectuées afin de mettre en évidence l'influence du régime de fonctionnement du ChemFETs sur leurs paramètres de détection (sensibilité, linéarité…).

Le microcapteur générique pH-ChemFET (grille SiO_2/Si_3N_4) a été adapté à la détection de l'ion ammonium aboutissant à la réalisation de pNH_4-ChemFET (grille SiO_2/Si_3N_4/PSX). L'utilisation des techniques de photolithographie a permis la fabrication collective des couches ionosensibles à base d'une matrice organique en polysiloxane (PSX) et d'un ionophore associé: nonactine. La fonctionnalité des pH-ChemFETs et pNH_4-ChemFETs a été vérifiée expérimentalement pour la gamme de concentration pH = [2-11] et pNH_4 = [1-5] respectivement.

Mots clés: analyse de l'eau, pH - ChemFET, pNH_4 – ChemFET, couches ionosensible à base de polysiloxane.

Summary:

The interest in electrochemical microsensors ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) continues unabated, stimulated by its wide range of applications. The simulation, the fabrication and the characterization of different ChemFET's structures (normally-off and normally-on) have been carried out during this work. The technological process and the packaging of normally-on ChemFETs sensors have been successfully developed. An analysis of the influence of the functioning ChemFET's mode on their characteristics (sensitivity, linearity…) has been done using an electrochemical characterization of chemical sensors.

Finally, pH-ChemFETs (SiO_2/Si_3N_4 gate) microsensors have been adapted to the ammonium ion NH_4^+ detection thanks to a polysiloxane (PSX) membrane containing nonactine as ionophore, leading to the realization of pNH_4-ChemFETs (SiO_2/Si_3N_4/PSX gate). The ion sensitive film was deposed using photolithography techniques. The performance of the pH-ChemFETs and pNH_4-ChemFETs have been experimentally validated for the concentration range pH = [2-11] and pNH_4 = [1-5] respectively.

Key words: water analysis, pH - ChemFET, pNH_4 – ChemFET, polysiloxane based ionsensitive layers.

Conférences internationales

1. Humenyuk B. Torbiéro, S. Assié, D. Colin, X. Dollat, B. Franck, A. Martinez, P. Temple-BoyerDevelopment of pNH_4 – ISFETs microsensors for water analysis, Proceedings of the 18th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XVII, september 21-24 2004, Rome, Italy, p.79-82;

2. Humenyuk, B. Torbiéro, D. Lagrange, S. Assié, B. Franck, P. Marcoul, D. Médale, A. Martinez, P. Temple Boyer: "Development of a measurement interface for ChemFETs microsensors", Proceedings of the 11th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, MIXDES 2004, june 24-26 2004, Szczecin, POLAND, p. 369-372;

3. P. Temple-Boyer, Z. Hotra, R. Holyaka, I. Humenyuk, Analysis of the influence of ISFET's parameters on their characteristics, International symposium on microelectronics, 2004, October 13-15, pp. 17-20, State University "Lvivska polytechnika", Lviv, Ukraine;

4. M. L. Pourciel-Gouzy, W. Sant, I. Humenuyk, L. Malaquin, X. Dollat, P. Temple-Boyer: "Development of pH-ISFET sensor for the detection of bacteria", Proceedings of the 17th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XVII, september 21-24 2003, Guimaraes, PORTUGAL, p.79-82;

5. P. Temple-Boyer, J. Launay, I. Humenyuk, T. Do Conto, A. Martinez, C. Bériet, A. Grisel: "Study of front-side connected chemical field effect transistors for water analysis", Proceedings of the 10th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, MIXDES 2003, june 26-28 2003, Lodz, POLAND, p. 282-285.

Manifestation Nationale

1. I Humenyuk, Développement des capteurs chimiques ChemFET pour le suivi de la pollution des eaux, Proceeding VII^{ème} Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique, JNRDM 2004, 4-6 mai, Marseille, p 100-102;
2 I. Humenyuk, Développement des microcapteurs chimiques ChemFETs pour l'analyse de l'eau, Journée annuelle de l'école doctoriale GEET, 17 juin, 2005, Toulouse, p.37-40.

Revues internationales

1. P. Temple-Boyer, J. Launay, I. Humenyuk, T. Do Conto, A. Martinez, C. Bériet, A. Grisel, Study of front-side connected chemical field effect transistors for water analysis" Microelectronics Reliability N44, 2003, p 443-447;

2. M. L. Pourciel-Gouzy, W. Sant, I. Humenyuk, L. Malaquin, X. Dollat, P. Temple Boyer: "Development of pH-ISFET sensors for the detection of bacterial activity", Sensors and Actuators, B103 (2004), p.247-251

3. P. Temple-Boyer, A. Martinez, Z. Hotra, R. Holyaka, I. Humenyuk, Analysis of the influence of ISFET's parameters on their characteristics, Solid State Electronics: Theory, Devices and Application. V.510, 2004, pp.17-20