

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DU GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'AUTOMATIQUE

Mémoire de Fin d'Etudes de MASTER ACADEMIQUE

Domaine : **Sciences et Technologies**

Filière : **Génie électrique**

Spécialité : **Génie Microélectronique**

Présenté par
Souaad ALIOUANE

Thème
Capteurs Biologiques : Application

Mémoire soutenu publiquement le 12/07/2017. Devant le jury composé de :

Mr Takfarinas CHELLI

MAA, Ummto, Président

M Arezki BENFDILA

Professeur, Ummto, Encadreur

M Ahcene LAKLEF

MCB, Ummto, Examineur

Remerciements.

. Je tiens tout d'abord à remercier DIEU le tout puissant, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Je tiens à remercier Mr BENFDILA Arezki. Professeur a l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour m'avoir proposé et dirigé ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr LAKHLEF Ahcene pour son aide et ces encouragements

Je remercie aussi les membres du jury qui ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail

Mes remerciements vont aussi a tous les enseignants qui j'ai eu durant mon cursus universitaire particulièrement ceux de deux dernière année.

Mes vifs remerciements vont également du fond du cœur pour mes chers parents et mes chères sœurs et mes chers frères

Mes remerciements vont également à tous mes amis

À toute la promotion génie micro-électronique

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de ma grand-mère

A mes chers parents

A mes chers frères Madjid et Tahar.

*A mes chères sœurs Dehbia, Ghania,
Dyhia, Thiziri, Lina plus particulièrement.*

*A ma tante Nounou et son mari Nadir et
son fils Houhou*

*Mes grands parents maternels, mes oncles,
mes tentes et toute ma famille*

A tous mes amis

Liste des figures

Chapitre I

Figure (I-1) : schéma principe d'un capteur.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-2): étendue de mesure d'un capteur**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-3): exemple de linéarisation de caractéristique..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-4): constitution d'une chaîne de mesure classique **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-5) : amplification d'un signal.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-6) : filtrage d'un signal.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-7) : un capteur en résistance.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-8): caractéristique entrée/sortie d'un capteur analogique**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-9) : caractéristique entrée/sortie d'un capteur TORE**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-10) : caractéristique entrée/sortie d'un capteur numérique**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-11) : capteur composite.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (I-12): schéma synoptique d'un capteur chimique.....**Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre II

Figure (II-1) : Schéma d'un MOSFET.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II.2) : bandes d'énergie en régime d'accumulation.. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II.3) : bande d'énergie en régime de bandes plates.. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure(II.4) : bandes d'énergie en régime de déplétion **Erreur ! Signet non défini.**

Figure(II.5) : bandes d'énergie en régime de faible inversion **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-6) : bandes d'énergie en régime de forte inversion **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-7) : représentation de la caractéristique $I_d(V_d)$ du **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-8) : Schéma d'un ISFET **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-9):schéma simplifier la structure MOS et ESO **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-10): schéma de la structure EOS **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-11) : Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de Gouy-Chapman-Stern .. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-12) : Représentation schématique de la théorie du "site-binding"
..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-13) : Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures $I_{DS}(V_{GS})$ **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-14) : circuit de mesure pour l'ISFET à courant drain variable **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-15): Schéma d'un ISFET avec ces résistances parasites de drain et de source..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-16): circuit "feed back" à l'électrode de référence **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-17) : circuit de mesure pour ISEFET de type « source follower»
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (II-18) : circuit du principe de la mesure différentielle.....**Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre III

Figure (III-1) : catalyse d'une réaction chimique par un enzyme. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-2) : Courbe de Michaelis Menten.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-3): Catalyse d'une réaction chimique par une enzyme à deux substrats**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-4) : description de la structure SiO₂/Si₃N₄ /glutaraldéhyde/électrolyte**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-5) : Diffusion des substrats en fonction de la distance **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-6) : Diffusion de l'ammoniac**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-7) : Diffusion de l'oxoglurate.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-8) : Diffusion du peroxyde d'hydrogène..**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-9) Evolution du pH en fonction du temps **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-10) : Evolution de pH du glutamate-EnFET en fonction de la concentration du substrat.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-11). Evolution du pH de glutamate EnFET en fonction de la concentration du mélange oxoglurate/NH₃**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-12). Evolution de pH du glutamate-EnFET en fonction de la concentration du substrat pour différentes valeurs de la constante de Michaelis KM.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (III-13). Evolution du pH de glutamate-EnFET en fonction de la concentration du substrat pour différentes valeurs de concentration d'oxygène dissous [O₂].....**Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre IV

Figure (IV -1) : oxydation de masque**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -2) : gravure d'oxyde.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -3) : oxydation de pré -implantation.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -4): implantation des caisson P**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -5) : recuit de diffusion.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -6) : implantation des caissons P⁺**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -7) : implantation d'arsenic**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -8) : redistribution sous ambiante oxydante..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -9) : ouverture de la grille.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -10) : oxyde de grille**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -11) : dépôt de nitrure de silicium.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -12) : ouverture de contact**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -13) : Photolithographie "Lift off" et métallisation Ta/Pt.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -14) : Contact métallique Tantale/platine.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV -15) : dépôts d'argent sur l'électrode**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV-16) : encapsulation d'un ChemFET**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV-17) : drain et source liés par CNT**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV-18) : drain et source liés par une feuille de graphène.....**Erreur ! Signet non défini.**

Liste des tableaux

Tableau (I-1) : les effets utilisés pour les capteurs passifs **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau (I-2) : Les effets pour les capteurs
actifs.....**Erreur ! Signet non défini.**

Introduction générale

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.

Les capteurs chimiques ne sont rien d'autre que des instruments qui permettent de transformer la concentration d'une espèce (ions, molécules, complexes...), présente dans une phase liquide ou gazeuse en un signal analogique mesurable, qui ont l'avantage d'être compatibles avec la technologie microélectronique. Leurs principes reposent toujours sur l'association d'un système de reconnaissance et d'un transducteur physico-chimique qui assure la conversion d'information chimique en un signal électrique. Le type de transducteur utilisé (électromagnétique, thermique, électrochimie) permet de définir différentes familles de capteurs chimiques. La famille qui nous intéresse est la famille des capteurs électrochimique plus précisément les capteurs potentiométriques de types capteurs chimiques à effet champ ChemFET (chemical field effect transistor). Selon le système de reconnaissance on parlera d'un ISFET si le capteur est sensible aux ions ou BioFET si le détecteur est d'origine biologique (enzymes, anticorps,...).

Dans les années 70, Piet Bergveld a présenté le principe de mesure de la concentration des quantités chimiques présentes dans une solution avec un capteur chimique ChemFET. De nombreux avantages tels que : faible coût de production, faible consommation électrique, taille réduite, rapidité de mesure et simplicité d'utilisation, la possibilité de production en volume élevé, et enfin la possibilité d'intégration de l'électronique et de capteur sur une même puce. Ces avantages rendent les capteurs ChemFETs extrêmement attractifs pour les biocapteurs et les applications biologiques et médicales.

Ce travail est articulé autour de quatre chapitres. Le premier chapitre nous ferons un état d'art sur les capteurs à l'échelle macro et microscopique. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude et au développement des capteurs chimiques en se basant sur quelques modèles particuliers tout décrivant leur principe de fonctionnement en passant tout d'abord par le MOSFET. Le troisième chapitre consiste une modalisation de capteur ChemFET pour détection du glutamate, et le dernier chapitre décrit l'intégration des micro-capteurs chimique sur une puce.

Introduction générale

Enfin nous terminerons par une conclusion générale qui résumera le but de ce travail.

Introduction :

Au cours des ces dernières années les progrès considérable des techniques mise en jeu dans le domaine aussi varies que la médecine et la biologie et la chimie ou le contrôle de la quantité de notre environnement. Ces différents domaines sont très demandeurs des nouvelles méthodes d'analyses qui servaient plus directes, plus rapides, plus précises, plus sélectives et moins couteuses.

Grâce a leurs faible dimension, leur haute sensibilité et la possibilité de les intègres à des laboratoires sur puce. On met à disposition des capteurs capables de délivres des signaux facilement traitables en temps très courts pour optimiser ces types d'analyses.

Dans notre travail, on va essayer de donner un aperçu général sur les capteurs, plus particulièrement, leur définition, les types, les caractéristiques,..., en suite nous allons présenter quelques types de capteurs chimiques (ChemFET, ISFEF).

I-Généralités sur les capteurs :

I-1-Définition :

Le capteur est un dispositif sensible qui transforme une grandeur non électrique appelée mesurande $\ll m \gg$ en une autre grandeur électrique appelée réponse $\ll s \gg$. Ils sont souvent intégrés à chaîne d'acquisition permettant à la grandeur mesurée d'être conditionnée afin que la mesure (ou signal de sortie) donne une estimation optimisée du mesurande.

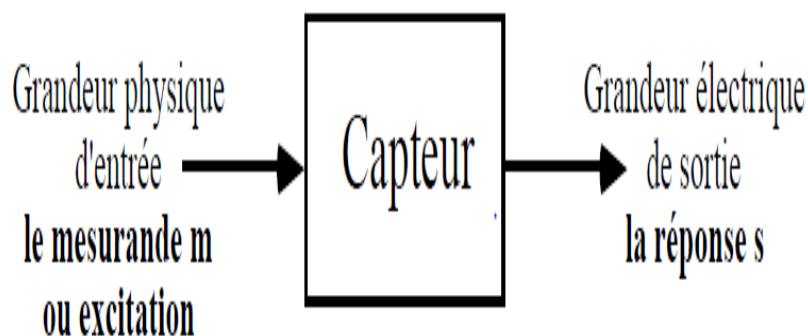


Figure (I-1) : schéma principe d'un capteur

- mesurande : grandeur physique soumise a un mesurage (pression, température).
- Mesurage : toutes les opérations permettant l'obtention de la valeur d'une grandeur physique (mesurande).
- Mesure : valeur numérique représentant le mesurande.

I-2- Caractéristiques des capteurs :

Certains paramètres sont communs à tous les capteurs.ils caractérisent les contraintes de mise en œuvre et permettent le choix d'un capteur [1]:

I-2-1-Etendue de mesure :

C'est la différence entre la valeur minimale et la valeur maximale de la mesurande qui peut être mesuré par le capteur.

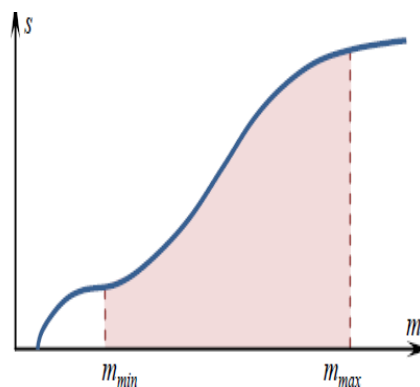


Figure (I-2): étendue de mesure d'un capteur

I-2-2- résolution :

Elle correspond a la petite variation de la grandeur d'un capteur.

I-2-3-sensibilité :

Est un facteur de proportionnalité entre le signal de sortie d'un capteur (S) et la grandeur

mesurée, pour une valeur donnée $\langle\langle m \rangle\rangle$ du mesurande, la sensibilité $S(m)$ d'un capteur est égal au rapport entre la variation électrique et la variation mesurande : $S(m) = (\Delta s / \Delta m) m$.

I-2-4-précision :

L'incertitude sur chaque résultat M doit être quantifié par une estimation de l'erreur possible, exprimée par $\pm \Delta M$, donc $m = M \pm \Delta M$, l'erreur de précision est une erreur relative ϵ ramenée à l'étude de mesure.

I-2-5-Fonction de transfert :

Elle donne la relation d'évolution de la grandeur de sortie en fonction de la grandeur d'entrée, elle est donnée par une courbe en régime permanent et ne donne pas l'information sur les caractéristiques transitoires du capteur.

I-2-6-linéarité :

C'est la zone de la réponse du capteur dans laquelle sa sensibilité est indépendante de la valeur de la grandeur mesurée. Cette zone peut être définie à partir d'une droite obtenue comme approchant au mieux la caractéristique réelle du capteur.

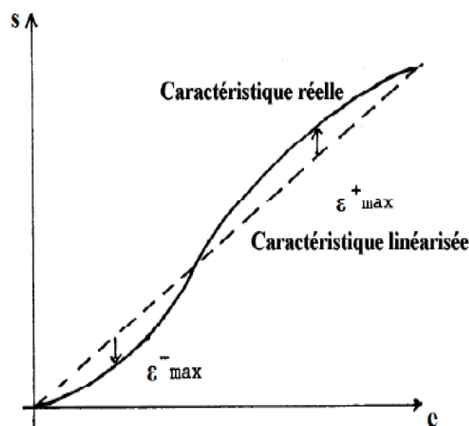


Figure (I-3): exemple de linéarisation de caractéristique.

I-2-7-La fidélité :

Elle définit la qualité d'un capteur à délivrer les résultats les plus proches possibles lors d'analyses répétées sur même grandeur physique m , l'erreur de la fidélité correspond à la

dispersion (écart types) σ des résultats autour de la valeur moyenne $\langle m \rangle$ de n mesures effectuées sur m :

$$\langle m \rangle = 1/n \sum_{i=1}^n m_i \quad \text{Eq (I-1)}$$

$$\sigma = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n \frac{(m_i - \langle m \rangle)^2}{n - 1} \right]} \quad \text{Eq (I-2)}$$

Où m_i est la valeur de m à la $i^{\text{ème}}$ mesure.

Parmi les écarts de fidélité on distingue la répétabilité et la reproductibilité.

I-2-7-1- Respectabilité :

Elle correspond à la variation aléatoire des résultats d'une série de mesures successive d'une même grandeur physique ou effectuées dans les mêmes conditions de mesure pendant un court intervalle de temps.

I-2-7-2-Reproductibilité :

Elle représente la variation aléatoire des résultats de plusieurs séries de mesures, réalisés sur une même grandeur m , qui sont effectuées dans des conditions différentes que pour la répétabilité.

I-2-8- rapidité :

C'est la qualité d'un capteur à suivre les variations de la grandeur mesuré, on peut la chiffrer par :

- La bande passante du capteur mesurée en fréquence.
- Le temps de réponse (en %) a un échelon.

I-2-9-Justesse :

C'est l'aptitude d'un capteur à délivrer une réponse proche de la valeur vraie et ceci indépendamment de la notion de la fidélité, elle est liée à la valeur moyenne obtenue sur un grand nombre de mesures par rapport à la valeur réelle.

I-3- Chaîne de mesure

Pour obtenir une image d'une grandeur physique, on fait appel à une chaîne de mesure qui peut faire intervenir plusieurs phénomènes différents. Par exemple, la mesure d'un débit peut se faire en plusieurs étapes :

- ✓ Transformation du débit en une pression différentielle.
- ✓ Transformation de la pression différentielle en la déformation mécanique d'une membrane.
- ✓ Transformation de la déformation mécanique en une grandeur électrique (à l'aide d'un piézo-électrique) via un circuit électronique associé [2].

L'ensemble de ces étapes constitue la chaîne de mesure :

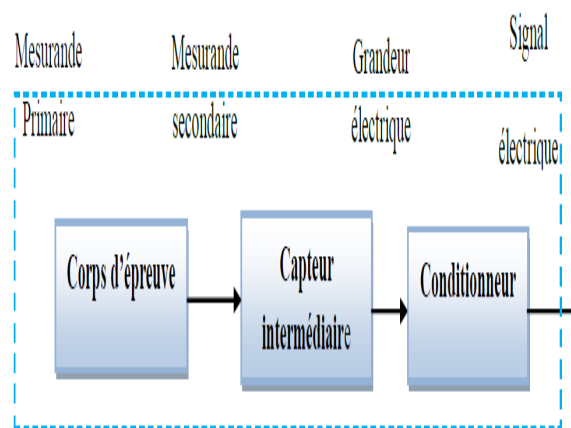


Figure (I-4): constitution d'une chaîne de mesure classique.

De manière classique la sortie d'une chaîne de mesure est du type électrique. Si la chaîne de mesure fait intervenir plusieurs transducteurs. On appelle corps d'épreuve celui qui est en contact direct avec la mesurande, le dernier transducteur est associé à un conditionneur qui fournit la grandeur électrique de sortie de manière exploitable.

Le choix de conditionneur est une étape importante dans le cadre de la chaîne de mesure car, associé au capteur, il détermine la nature finale du signal électrique et va influencer sur les performances de la mesure.

I-4- Conditionnement du signal

Le conditionnement permet de mettre en forme le signal mesuré en vue d'un traitement et d'une transmission éventuelle le choix d'utiliser une forme plus qu'une autre dépend de paramètres comme le milieu dans lequel le signal se propage ou la configuration du matériel qu'on le doit utiliser.

Le conditionnement du signal consiste à transformer le signal de départ a fin de lui donner la plus appropriée pour son traitement. Pour cela, il existe plusieurs fonctions de base, que nous allons voir par la suite [3] :

I-4-1 Amplification

L'amplification se résume par une simple multiplication du signal d'entrée par un coefficient K. l'amplification se justifie dans le cas où le signal est très fa

Par exemple, un capteur fournit quelques millivolts alors que l'on a besoin de plusieurs volts.

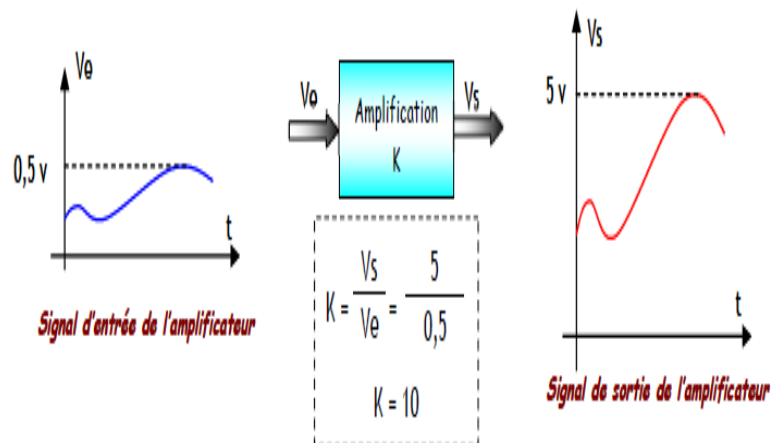


Figure (I-5) : amplification d'un signal.

Dans le dessin ci-dessus, on peut voir que le signal d'entrée et la sortie n'a pas changé sauf que l'amplitude qui a changé.

I-4-2 Filtrage

Le filtrage consiste en une structure adaptée et calculée, qui laissera passer certains signaux et pas d'autres.

Les filtres permettent de nettoyer le signal d'un capteur en supprimant le bruit (partiellement ou complètement) qui y est superposé.

Pour qu'un filtrage puisse améliorer le rapport signal bruit, le contenu fréquentiel du bruit doit être distinct de celui du signal d'intérêt.

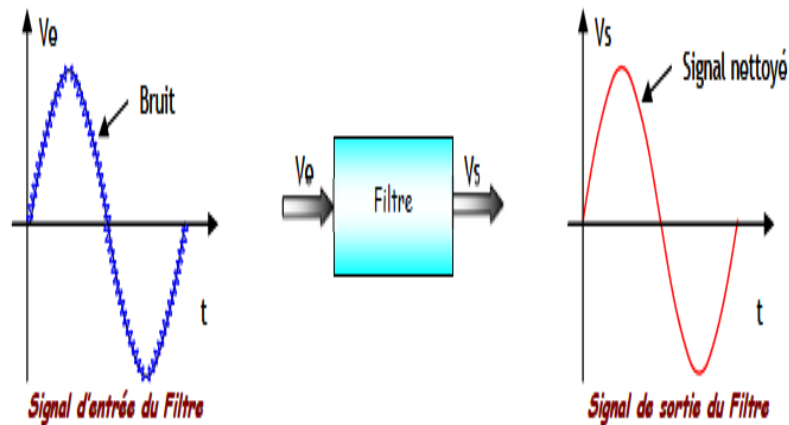


Figure (I-6) : filtrage d'un résistif .

Dans l'exemple ci-dessus, on remarque que le bruit dans signal d'entrée a été supprimé du signal de sortie grâce au filtre.

I 4-3 conversions

La conversion consiste en une modification de la nature du signal. par exemple, cela peut être une transformation d'un courant en une tension et inversement. Cela peut aussi être transformation d'une tension en onde électromagnétique (dans ce cas c'est tout simplement une antenne). comme nous l'avons déjà souligné, les changements de ce types sont dus à des impératifs liés au système ou à l'environnement du système, car cela complique le traitement du signal et apporte des parasites supplémentaires au signal utile [4].

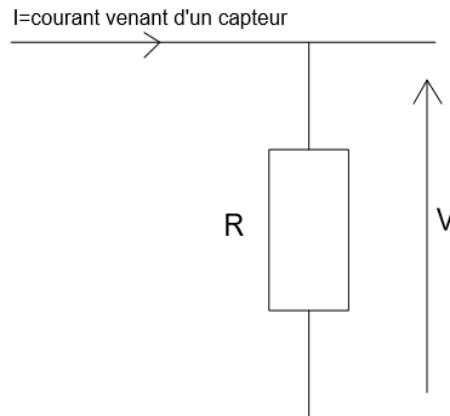


Figure (I-7) : un capteur en résistance

Dans l'exemple ci-dessus on peut voir un très simple capteur: capteur résistance

Il permet de transformer un signal «courant» en signal tension grâce à la formule d'ohm

$$U = R.I \dots \dots \quad \text{Eq (I-3)}$$

I-5 Les différentes familles des capteurs

On peut classifier les capteurs en deux grandes familles selon la caractéristique électrique de la grandeur de sortie. Cette classification influe sur le conditionneur qui lui associé.

I-5-1 Les Capteurs passifs

Dans ce cas les capteurs se comportent en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif ou capacitif ou inductif [5].

Le tableau ci-dessous résume, en fonction de la mesurande, les effets utilisés pour réalisés la mesure :

Mesurande	Effet utilisé	Matériaux
Température	Résistivité	Platine, nickel, cuivre, semi-
Très basse température	Constant diélectrique	conducteur, verre
Flux optique	Résistivité	Semi-conducteurs
Déformation	Résistivité	Alliages nickel Alliages ferromagnétiques
Position	Résistivité	Magnétorésistances : Bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de Lithium

Tableau (I-1) : les effets utilisés pour les capteurs passifs de type résistance

I-5-2 Capteurs actifs

Dans ce cas, la sortie du capteur est équivalente à un générateur. Un capteur actif est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie propre à la grandeur physique à prélever énergie thermique, mécanique ou de rayonnement. Les effets physiques les plus classiques sont :

- ✓ **Effet thermoélectrique :** Un circuit formé de deux conducteurs de nature chimique différente dont les jonctions sont à des températures T_1 et T_2 est le siège d'une force électromotrice $e(T_1, T_2)$.
- ✓ **Effet piézo-électrique :** L'application d'une force et plus généralement d'une contrainte mécanique à certains matériaux dits piézo-électriques, le quartz par exemple, entraîne une déformation qui suscite l'apparition de charges électriques égales et de signes contraires.
- ✓ **Effet d'induction électromagnétique :** C'est la variation du flux d'induction magnétique dans un circuit électrique induit une tension électrique (détection de passage d'un objet métallique).
- ✓ **Effet photo-électrique :** La libération des charges électriques dans la matière sous l'influence d'un rayonnement lumineux ou plus généralement d'une onde électromagnétique.

Chapitre I: Généralités sur les capteurs

- ✓ **Effet hall** : Un champ magnétique B et un courant I créent dans le matériau une différence de potentiel.
- ✓ **Effet photovoltaïque** : Des électrons et des trous sont libérés au voisinage d'une jonction de semi-conducteurs P et N illuminée, leur déplacement dans le champ électrique de la jonction modifie la tension à ses bornes.

Mesurande	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectrique (thermocouple)	Tension
Flux optique	Photoémission pyroélectricité	Courant Charge
Force, pression, accélération	Piézoélectricité	Charge
Position	Effet Hall	Tension
Vitesse	Induction	Tension

Tableau (I-2) : Les effets pour les capteurs actifs

I-6 Classification des capteurs

On peut classer les capteurs aussi selon la nature de l'information en entrée et sortie [6] :

➤ **Nature l'information en entrée :**

Les principales grandeurs physiques à mesurer sont :

- _ la présence d'un objet ; sa position ; son déplacement ; sa vitesse, son accélération ;
- _ la force ; le couple ; la pression ;
- _ la température ; l'humidité
- _ le débit ; le niveau ; le bruit ...

➤ **la nature de l'information de sortie :**

La sortie d'un capteur peut varier de trois façon différentes, et délivre une information de type analogique, logique (tout ou rien) ou numérique :

I-6-1 Capteur analogique

La grandeur électrique délivrée en sortie par ce type de capteur est en relation directe (le plus souvent proportionnelle) à la grandeur physique à capter. Le signal varie de façon continue au cours du temps et possède une infinité de valeurs possibles dans un intervalle donné.

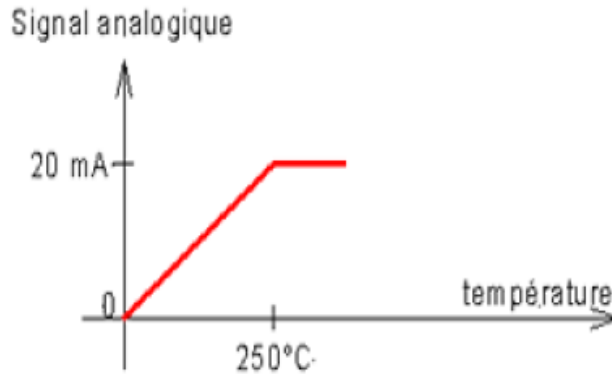


Figure (I-10): caractéristique entrée/sortie d'un capteur analogique

I-6-2 Capteur tout ou rien (TOR)

Ce sont les capteurs les plus répandus en automatisation (interrupteur de position, détecteur de proximité...). Ces capteurs génèrent une information électrique de type binaire «0» et «1» qui caractérise le phénomène à détecter. On parle alors plutôt de détecteurs.

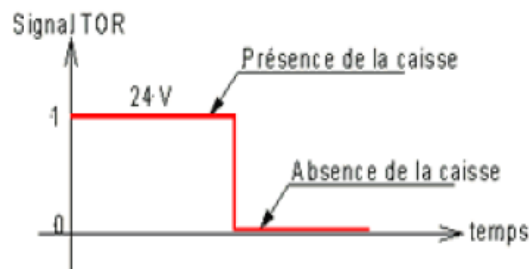


Figure (I-11) : caractéristique entrée/sortie d'un capteur TOR

I-6-3 Capteur numérique

Ce type de capteur délivre en sortie une information électrique à caractère numérique, c'est-à-dire ne pouvant prendre qu'un nombre limité de valeurs distinctes. Le signal varie de façon discontinue au cours du temps. L'information délivrée par ces capteurs est un code numérique sur plusieurs

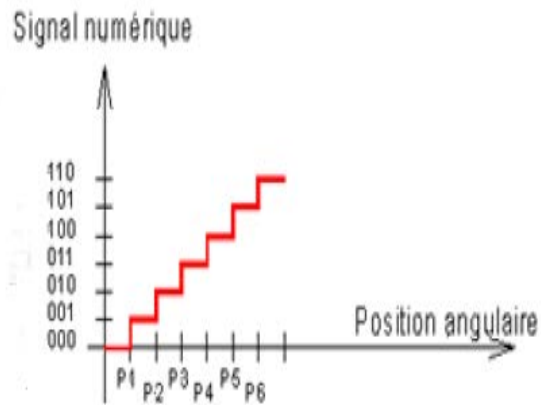


Figure (I-12) : caractéristique entrée/sortie d'un capteur numérique

I-7 Capteurs composites

Un capteur composite est un capteur constitué d'un corps d'épreuve et d'un capteur actif ou passif. Le corps d'épreuve est un capteur qui soumis au mesurande, donne une grandeur physique non électrique appelée mesurande secondaire, elle va être traduite en une grandeur électrique par le capteur [7].

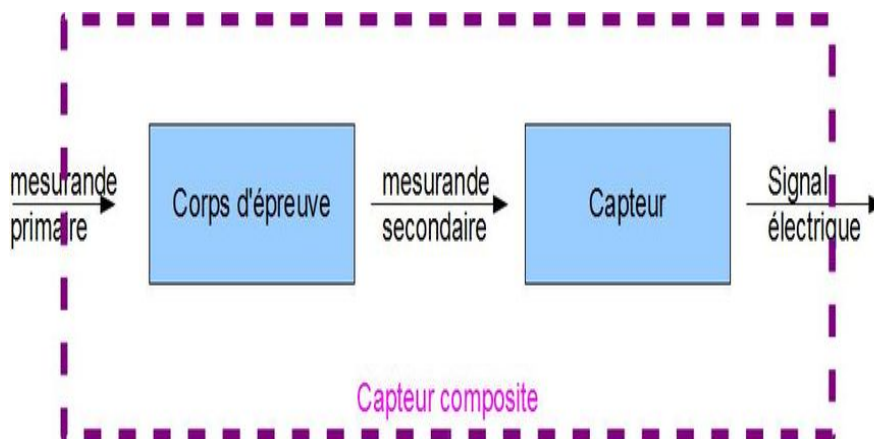


Figure (I-13) : capteur composite

I-8 Capteur intégré

C'est un composant réalisé par la technique de la microélectronique. Ce capteur est constitué d'une plaque de silicium dans lequel on a fixé le capteur et le corps d'épreuve et d'autres composants électroniques qui peuvent servir à linéariser, amplifier, convertir le courant en tension et ce type de capteur est très utile vu qu'il fournit un signal linéaire avec une grande sensibilité, une miniaturisation et un coût très faible[8].

II Différents types de capteurs

Il existe dans l'industrie plusieurs capteurs qui peuvent être classés suivant leur nature (actif ou passif) ou suivant le phénomène physique qui est à l'origine de leur fonctionnement on cite quelques types de capteurs les plus utilisés [9]:

- Capteurs de pression.
- Capteurs d'accélération.
- Capteurs de position.
- Capteurs de température.
- Capteurs chimiques.
- Capteurs biologiques.

Dans notre exposé comme nous l'avons déjà mentionné, nous nous intéresseront aux capteurs chimiques et biologiques.

II-1 Etudes théorique et principes de base des capteurs chimiques

II-1-1-capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont des capteurs permettant de déterminer des mesurandes chimiques c'est-à-dire des pressions partielles pour les espèces en phase gazeuse, les concentrations pour les espèces en solution (ions, molécules) ils ont généralement une double fonction : identification et quantification.

Dans cette famille, on distingue plusieurs types de capteurs selon leur mode de transduction. Certains mettent des propriétés optiques d'éléments sensibles ou d'espèces sensibilisées préalablement, d'autres des modifications de propriétés de propagation d'onde, certains utilisent des changements de propriétés électriques, capacitatives ou résistives par interaction catalytique de matériaux avec leur environnement.

II-1-2 Les paramètres des capteurs chimiques

Le choix et les limites d'un type de capteurs chimiques sont liés à des paramètres qui peuvent influencer leur rôle et leur fonctionnement. Plusieurs critères peuvent être généralement pris en compte pour définir les performances d'un capteur. L'importance des uns par rapport aux autres dépend logiquement de l'application qui est visée. Les caractéristiques présentées ci-dessous sont utilisées pour évaluer les performances des capteurs [10] :

- **La sensibilité** : elle change dans un signal mesuré par l'unité de concentration.

- **La limite de détection** : c'est la valeur la plus basse de la concentration qui peut être détectée par un capteur, dans des conditions définies.
- **La gamme dynamique** : la gamme de concentration entre la limite de détection et de la valeur de concentration supérieure.
- **La sélectivité** : la réponse d'un capteur chimique est liée à l'espèce à détecter, la modification du signal de sortie peut être introduite par la détection d'autres espèces chimiques.
- **Le temps de réponse** : c'est le temps nécessaire pour que la sortie soit stable pour une nouvelle valeur de concentration après la modification de la concentration initiale.
- **La sensibilité** : c'est la capacité d'un capteur pour maintenir ses performances pendant un certain temps lors d'une exécution.

II-1-2 Les éléments principaux d'un capteur chimique

Les capteurs constituent habituellement de deux composantes de base connectées en série :

- ✓ La partie sélective : récepteur ou couche sensible, constituée d'un matériau de détection sensible à l'espèce recherchée (molécule, ion...).
- ✓ Un transducteur physico-chimique qui transforme la réponse en un signal électrique.

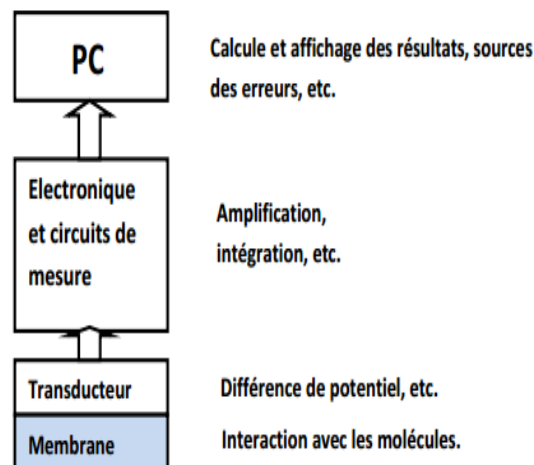


Figure (I-14): schéma synoptique d'un capteur chimique

Selon les interactions avec les espèces chimiques (absorption, réaction chimique, transfert de charge,...) les propriétés physico-chimiques de la couche sensible, telles que la masse, le volume, les propriétés optiques, ..., vont changer. Ces changements des propriétés de la couche sensible peuvent être détectés par différents transducteurs et transférés en un signal

électrique. Le signal mesuré est traduit par un changement de la valeur initiale du courant, du potentiel, de la conductivité ou de la fréquence [10].

Les capteurs chimiques sont classés selon leurs types de détection :

► **La détection thermique** Les capteurs thermométriques et calorimétriques sont basés sur la détermination d'une espèce chimique par la mesure la variation de température produite lors d'une détection d'un élément chimique. Ces types de capteurs sont qu'ils sont limités aux analyses en milieu produisant que des variations thermiques.

► **La détection optique**

La lumière peut être considérée comme des particules (photons) ou des ondes électromagnétiques selon le principe de la dualité corpusculaire. Les propriétés des ondes électromagnétiques telles que l'amplitude, la fréquence, la phase, et l'état de polarisation peuvent être employées pour concevoir des capteurs optiques. Le principe de fonctionnement de ces capteurs est basé sur l'hypothèse que, si un échantillon est irradié avec une lumière visible ou avec des ondes électromagnétiques, le rayonnement peut être absorbé, ce qui a comme conséquence une diminution de l'intensité du rayonnement détectée par rapport au faisceau primaire.

On peut citer comme exemple des capteurs optiques, les capteurs chimiques à base de fibres optiques. Grâce à leur faible poids et leur petite taille, on peut effectuer des mesures dans des endroits difficiles d'accès. Ces capteurs sont constitués de trois parties : émetteur, optrode et détecteur. L'optrode est la partie principale du capteur, elle sert comme indicateur de changement de ses propriétés. Cependant, ces capteurs à fibre optique restent toujours coûteux, avec les problèmes de connexions, en plus de l'influence néfaste de la lumière naturelle sur ce type de capteurs.

► **La détection électrochimique**

Le principe des capteurs électrochimiques se base sur le phénomène de transfert de charge.

Comme on peut aussi les classer selon leur mode de transduction :

► **La détection ampérométrique**

Ces capteurs sont basés sur la mesure du rapport courant tension dans cellule électrochimique comportant des électrodes. Un potentiel est appliqué aux électrodes, et un courant qui est proportionnel à la concentration des corps électroactifs est mesuré ce type de capteurs est généralement caractérisé par une bonne sensibilité et rapidité.

► **La détection conductimétrique**

Les capteurs conductimétriques sont basés sur la mesure de la conductance entre deux électrodes. Pour les milieux aqueux, la conductance peut être mesurée, car celle-ci est liée à la concentration des ions. Il est aussi possible de déposer une couche sensible entre les électrodes. En présence d'espèces piégées sur la couche sensible, la réaction provoquée par ces espèces conduit à un changement de la conductance de la couche sensible. L'avantage principal de la détection conductimétrique, est qu'un grand nombre des réactions enzymatiques implique une diminution ou une augmentation de l'espèce chargée. Un tel mode de transduction est également très rapide, peu coûteux, n'exige pas une électrode de référence, et convient à la miniaturisation. Par contre, ce mode de transduction est caractérisé par de faibles sélectivités et sensibilité.

► **La détection potentiométrique**

La mesure potentiométrique a été pour longtemps une partie significative d'analyse chimique instrumentale. Dans de tels capteurs, l'information analytique est obtenue en convertissant la réponse chimique en un signal électrique, qui est proportionnel à la concentration (activité) générée ou consommée dans le processus chimique. Un tel mécanisme de transduction est très attirant pour des opérations des biocapteurs en raison de sa sélectivité, sa simplicité, son coût de revient assez bas. Cependant, il est moins sensible et souvent plus lent par rapport aux capteurs ampérométriques.

Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons présenté un aperçu général sur les capteurs et leurs caractéristiques ainsi les différentes familles et types des capteurs. Ensuite nous avons introduit une étude théorique et principe de base des capteurs chimique, leurs paramétrés et leurs éléments principaux.

Introduction :

Les problèmes soulevés par des domaines très diversifiés, tels que la pollution, le contrôle de quantité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) et même la médecine (détection d'ion ou de molécules en solutions biologiques), se posent actuellement avec acuité. Des techniques d'analyses classiques sont utilisées pour la mesure des phénomènes physico-chimiques ou la détection des espèces chimiques. Mais la plupart de ces méthodes sont coûteuses, complexes, volumineuses. La mise au point de méthodes d'analyse de plus en plus précises et sélectives est alors nécessaire. La technique la plus séduisante est apparue depuis une quarantaine d'années sous le terme de capteur chimique. Le développement des biocapteurs a vu le jour grâce à deux technologies adaptées qui ont été combinées : la technologie des circuits intégrés telle que transistor à effet champ, et les électrodes iono-sensibles conventionnelles.

Les capteurs chimiques sont des dispositifs miniaturisés, sont utilisés pour la détection des espèces chimiques telles que les ions, pH, l'oxygène, ou espèces biologiques tels que les enzymes. Ils sont des dispositifs, qui en général sont constitués d'une partie chimio-sélective permettant la reconnaissance chimique et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation permettant le traitement électrique des signaux.

Dans ce chapitre nous allons présenter un état de l'art sur les ISFETs, nous allons présenter son principe de fonctionnement et le principe de mesure de la réponse chimique de ce type de capteur.]

I. Notion sur le potentiel hydrogène «pH» :

Le potentiel hydrogène (ou pH) est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogènes H^+ (appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces présents sous la forme de l'ion oxonium (également, et improprement, appelé ion hydronium).

Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, dans un milieu aqueux à 25°C :

Chapitre II Chemical Field Effect Transistor <<ChemFET>>.

- Une solution de $\text{pH}=7$: c'est-à-dire neutre
- Une solution de $\text{pH}<7$: c'est-à-dire acide, plus que pH s'éloigne de 7 (diminue) et elle est acide
- Une solution de $\text{pH}>7$: c'est-à-dire basique, plus que pH s'éloigne de 7 (augmente) et plus elle est basique.

II Les capteurs chimiques ChemFET(Chemical Field Effect Transistor)

Le ChemFET est un capteur potentiométrique qui est facilement adaptable une large gamme de mesures chimiques, biochimique et biologiques. Le fonctionnement du capteur ChemFET est basé sur le mécanisme d'absorption de charge 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 applications telles que : la microfluidique, l'analyse " in vivo", la langue électronique, la culture de cellules...

Le premier concept des microcapteurs chimiques ChemFET (Chemical Field Effect Transistor) a été proposé par "Piet BERGVELD" en 1970. il a mise en évidence la sensibilité aux ions H_3O^+ d'un transistor MOSFET (Métal, Oxyde, Semicondutor Field effect transistor) sans grille métallique appelé ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor). Depuis de nombreuses technologies ont été développées (EnFET, BioFET, DnaFET, ImmuoFET [11]).

Le ChemFET consiste à mesurer le courant du drain –source en fonction de la tension V_{GS} . Cette tension est appliquée sur l'électrode de référence et permet de polariser la solution. Elle est équivalente à une polarisation de grille dans le MOSFET et applique un potentiel au niveau de la grille.

II-1 L'électrode iono-sensible (E/S)

Ce sont les plus anciens du capteur potentiométrique. Ce type de capteurs est constitué d'une électrode de travail ou de mesure sur laquelle est fixée une membrane insensible (ion Selective Electrode), et une électrode de référence. L'électrode insensible de mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes, L'électrode insensible de mesure varie lorsque l'électrolyte provoque une interaction avec la membrane ionosensible. La différence de potentiel à cette interface est alors proportionnelle au logarithme de concentration de l'ion à détecter. Ce type de capteur est destiné à la mesure du pH. Le potentiel hydrogène (pH) indique la concentration en ion H_3O^+ présents dans une solution ; ou plus précisément le logarithme décimal de cette concentration est exprimée (mol/litre) :

$$pH = -\log[(H_3O^+)] \quad \text{Eq (II-1)}$$

Le potentiel varie linéairement en fonction du logarithme décimal des concentrations des espèces oxydantes et réductrices.

II-3-La structure et principe de fonctionnement d'un transistor MOS à effet champ

II-3-1 la structure du transistor MOS à effet champ

Pour mieux comprendre le principe de fonctionnement d'un ISFET, nous commençons tout d'abord par un rappel sur le principe de fonctionnement du transistor MOSFET. La structure de base du MOSFET est constituée d'un substrat de silicium de type *n* ou *p* dans lequel sont implantées, par diffusion ou implantation ionique, deux zones fortement dopées et de type opposé à celui du substrat appelées drain et source. Sur la zone délimitée par le drain et la source (appelée zone active), est déposée une couche de diélectrique par oxydation du silicium (substrat). Le diélectrique ainsi obtenu, le SiO₂ natif, est recouvert d'une couche pouvant être du polysilicium de haute conductivité et/ou de l'aluminium appelée grille. La couche active liant la source et le drain activée par polarisation est appelée *canal*. Selon sa présence ou son absence et en l'absence de toute polarisation, le transistor peut être à appauvrissement (Normally On) ou à enrichissement (Normally Off). Il y a deux types de transistors MOS : les NMOS dont le canal de conduction est constitué d'électrons, et les PMOS dont le canal de conduction est constitué de trous. Dans ce qui suit, nous allons intéresser au transistor NMOS uniquement.

Un transistor NMOS au silicium est fabriqué à partir d'un substrat semi-conducteur habituellement de silicium type P, les zones source et drain de type N fortement dopées sont équivalentes à des réservoirs d'électrons de chaque côté du canal. Une couche mince de SiO₂ isole le canal d'une métallisation constituant l'électrode de grille. La tension appliquée sur l'électrode de grille assure le contrôle de la conductivité du canal. Le choix judicieux de la tension de grille va permettre le passage d'un courant électrique entre la source et le drain.

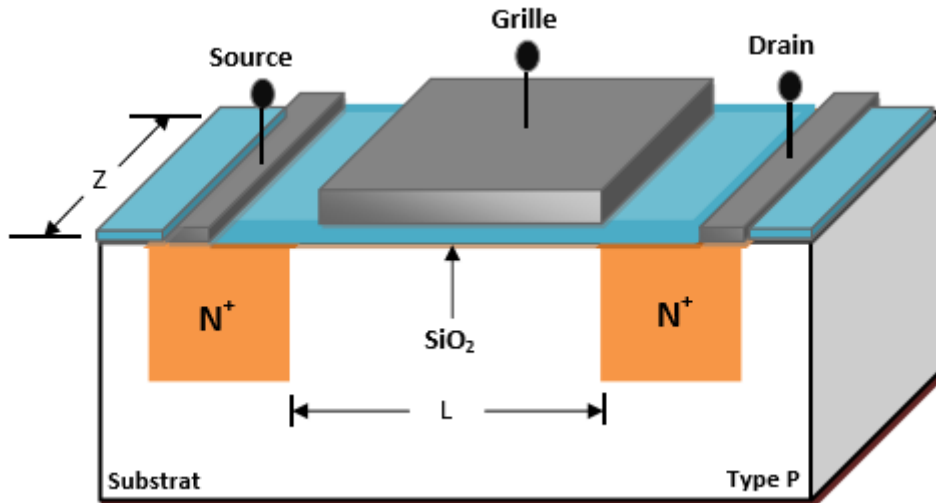


Figure (II-1) : Schéma d'un MOSFET

II-3-2 fonctionnement du transistor mos à effet champ

L'application entre grille et source d'une tension de grille V_G positive repousse les trous (porteurs majoritaires) et attire les électrons (porteurs minoritaires) du substrat de type P. Lorsque l'une des jonctions (source ou drain) est polarisée en inverse par une tension de drain V_D avec une tension V_G suffisamment positive pour atteindre l'inversion, un canal de type N peut être formé pour assurer la continuité entre la source et le drain. La circulation d'un courant appelé courant de drain I_D entre le drain et la source devient alors possible [12].

Le fonctionnement de transistor MOSFET se distingue par les différents régimes obtenus par le potentiel de la grille (accumulation, déplétion et inversion) et le potentiel du drain (linéaire et saturation).

II-3-2-1 Régime d'accumulation

Quand la tension V_g est appliquée à la grille, la bande de valence s'approche de niveau de fermi. Y'aura une accumulation des porteurs majoritaires de substrat a la surface et la circulation des électrons de la source vers le drain sera bloquée, et le potentiel de la surface est négatif ($\psi_s < 0$, avec ψ_s : le potentiel de surface du MOSFET).

Le schéma de bandes d'énergie nous donne :

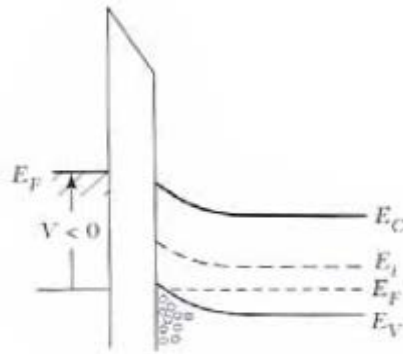


Figure (II.2) : bandes d'énergie en régime d'accumulation.

II-3-2-2 Régime de bandes plates

Dans ce cas le champ électrique est nul au niveau de l'interface (Si/SiO₂) et donc on a un potentiel de surface ψ_s nul. La tension appliquée a la grille pour avoir ce régime c'est la tension de la bande plate (V_{FB}) telle que :

$$V_{FB} = \phi_{ms} \cdot \frac{Q_{ss}}{C_{ox}} \quad \text{Eq (II-2)}$$

Avec :

ϕ_{ss} : La différence entre les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur.

Q_{ms} : La charge des états d'interface.

C_{ox} : la capacité de l'oxyde.

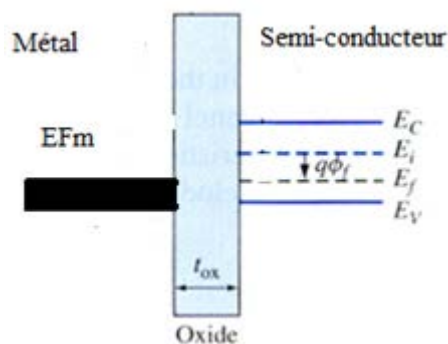
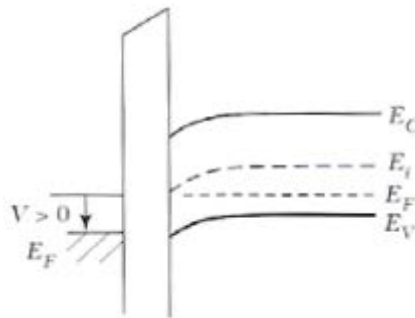


Figure (II.3) : bande d'énergie en régime de bandes plates

II-3-2-3 régime de déplétion

La tension appliquée à la grille V_g légèrement supérieure à la tension de la bande plate V_{FB} . On aura alors une légère augmentation de ψ_s par rapport a zéro ($0 < \psi_s < \Phi_F$), les porteurs libres vont désertier la zone prés de l'interface (Si/SiO₂) implique le transistor ne conduira pas.

Φ_F : représente le potentiel de fermi du substrat.

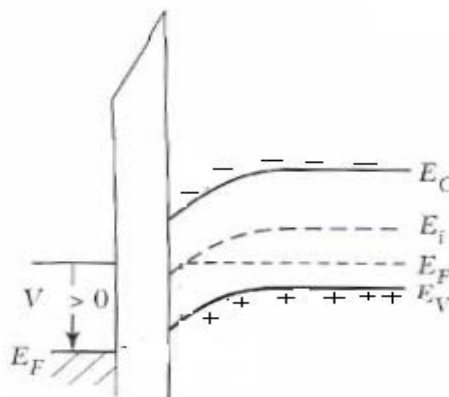


Figure(II.4) : bandes d'énergie en régime de déplétion

II-3-2-4 régime de faible inversion

$\Phi_F < \psi_s < 2\Phi_F$ soit $V_{FB} < V_g < V_T$.

Lorsque $\psi_s = \Phi_F$ la concentration en électrons libres est égale à celle de trous et prend la valeur de concentration intrinsèque. La barrière de potentiel entre la source et le drain reste importante



Figure(II.5) : bandes d'énergie en régime de faible inversion

II-3-2-5 régime de forte inversion

$$\psi_s < 2\Phi_F \text{ soit } V_g < V_T.$$

Lorsque on applique des polarisations de grille supérieures à la tension de seuil la concentration des porteurs minoritaires devient important que celle des majoritaire, donc le canal est formé d'une densité d'électrons.

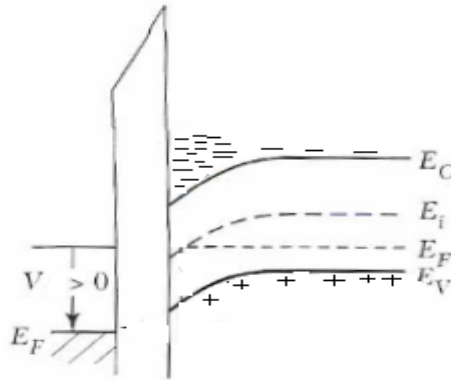


Figure (II-6) : bandes d'énergie en régime de forte inversion.

En fonction de la polarisation de drain, deux régimes peuvent être distingué

- **Régime linéaire** : en régime linéaire la tension V_d faible donc la charge d'inversion varie linéairement dans le canal $V_d > 0$ et $V_d < V_g - V_t$.
- **Régime de saturation** : $V_g > V_t$ et $V_d \geq V_{dsat} = V_g - V_t$

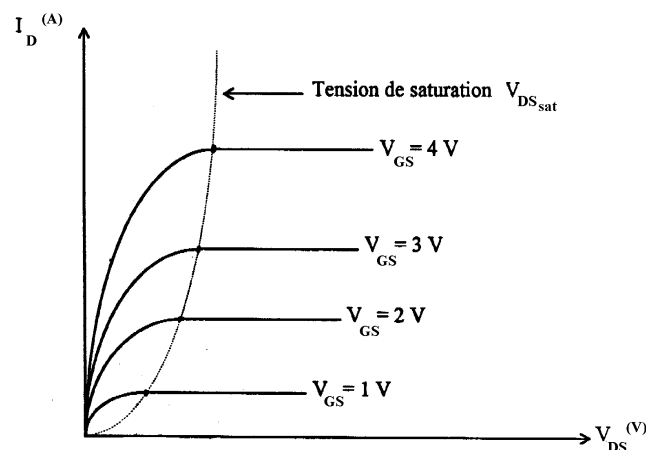


Figure (II-7) : représentation de la caractéristique $I_d(V_d)$ du

II-3-3 les effets de canaux courts

Les effets liés à la réduction de la longueur du canal apparaissent dans un MOSFET polarisé où règne un champ électrique généralement élevé, provoquant ainsi la perturbation de la circulation normale du courant dans le canal. Ces perturbations se manifestent par l'apparition de porteurs chauds qui entraînent la réduction de la mobilité.

II-3-3-1-Effet DIBL (.DRAIN INDUCED BARRIER LOWERING)

On polarisant le drain on va avoir ca zone de déplétion qui va être plus importante alors elle va déborder sur le canal (réduit la longueur du canal du côté du drain) donc on aura la tension de seuil qui va être abaissé.

II-3-3-2-Modulation du canal

Le faite de polarisé le transistor on aura une zone de déplétion plus importante qui va réduire la longueur du canal (L_{canal} devient $L_{\text{canal}}-\Delta L$) et puisque la longueur du canal diminue alors la tension de seuil diminue et la résistance du canal diminue, ceci implique une augmentation du courant.

II-3-3-3-Résistance série de source et de drain

La résistance d'accès totale résulte de la contribution de la plusieurs élément que sont :

Resistance de contacte métal-semi-conducteur et des interconnexions,

- Résistance de diffusion a l'intérieur de la source et du drain,
- Résistances des zones faiblement dopées LDD.

La miniaturisation des composant peut entraîner augmentation de la résistance série en réduisant la profondeur de la grille.la résistance est donc négligeable pour les MOSFET submicronique.

II-3-3-4-courant de fuite du drain induit par la grille

C'est un courant parasite, dû essentiellement au champ électrique transverse entre grille et drain et l'effet tunnel. Il est amplifié pour des valeurs négatives de V_g .il apparait dans les zones de recouvrement entre la grille et le drain fortement polarisées et où il règne un très fort champ électrique local. Cet effet contribue à l'augmentation du courant I_{off} .

II-4-Principe de fonctionnement d'un ISFET

L'ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) est un transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) dont l'électrode de grille est remplacée par l'ensemble constitué d'une électrode de référence, de l'électrolyte à analyser et d'une couche sensible à l'ion recherché.

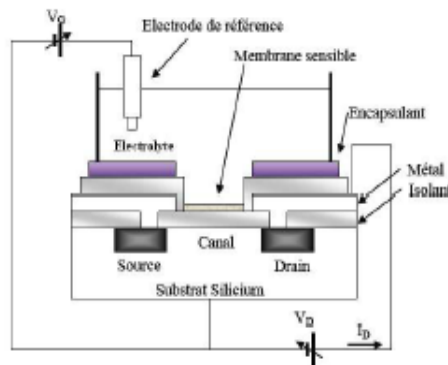


Figure (II-8) : Schéma d'un ISFET

Le principe du capteur chimique ISFET est basé sur piégeage des ions dans la couche inostensible les charges piégées introduisent une variation du potentiel chimique Ψ , et donc de la tension du seuil du transistor V_t .

L'électrode de grille métallique est isolée de drain et de la source au moyen d'un oxyde de silicium (SiO_2) et commande le courant drain/source I_{ds} électro-statiquement.

L'impédance d'entrée, extrêmement élevée de l'électrode de grille implique qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une grande tension d'entrée pour commander ce courant I_{ds} . Dans ceci la grille métallique est remplacée par une électrode de référence. L'électrolyte à analyser et une grille isolante sensible à la concentration en ion recherché (exemple H^+) le système fondamental de mesure est montré sur la figure-II 2-

II-5-Le principe physico-chimique de détection

L'équation qui régit la tension de seuil d'un MOSFET est la suivante :

$$V_t = \frac{Q_m - Q_{si}}{q} - \frac{Q_{ox} - Q_{ss} - Q_b}{C_{ox}} + 2Q_f$$

Eq (II-3)

Chapitre II Chemical Field Effect Transistor «ChemFET».

- Q_m - Q_{si} : reflètent la différence des travaux de sortie entre la grille métallique Q_m et le silicium (Q_s, Q_{ox}, Q_{ss}, Q_b) sont respectivement les charges dans l'oxyde.
- Q_f : caractéristique du niveau de dopage du substrat

$$V_t = E_{ref} - \Psi + \chi_{sol} - \frac{Q_{si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_b}{C_{ox}} + 2Q \quad \text{Eq (II-4)}$$

- E_{ref} : Le potentiel de l'électrode de référence.
- Ψ : Potentiel chimique en fonction PH.
- χ_{sol} : Paramètre constant représentant le potentiel de surface du solvant.

Le principe de fonctionnement du capteur chimique ISFET est donc basé le piégeage d'ions au niveau de la couche sensible. Les charges piégées induisent une variation du potentiel chimique Ψ et donc de la tension de seuil du transistor V_t [13].

II-6-La structure électrolyte-oxyde-semi conducteur

La structure EOS est possible d'étude même procédure que la structure MOS (metal-oxyde-semi conducteur) qui est caractérisée par la mesure de sa capacité en fonction Eos en fonction de la tension appliquée

Dans la structure EOS, on remplace la métallisation de la grille de la capacité MOS par une solution électrolytique dont il est imposé un potentiel au moyenne d'une électrode de référence, cela introduit deux nouvelles interface de type liquide-solide par rapport au la structure MOS [13].

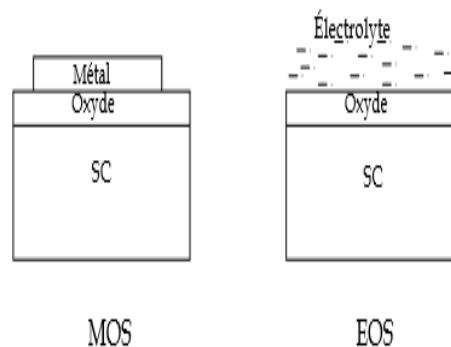


Figure (II-9): schéma simplifier la structure MOS et ESO

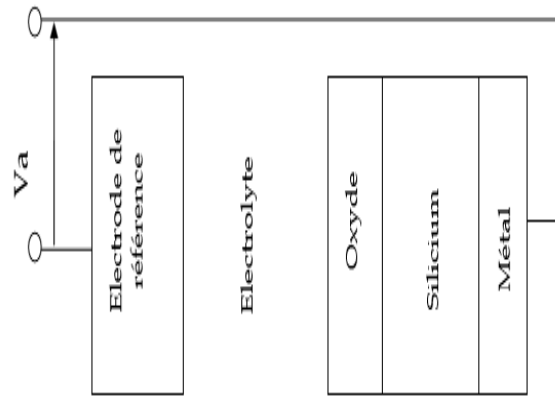


Figure (II-10): schéma de la structure EOS

II-7 Détermination du potentiel Ψ

Le principe physico-chimique de détection d'ISFET est basé sur le cas d'une électrode idéalement bloquante. Donc aucune charge ne peut traverser l'interface lorsque le potentiel d'électrode varie. Il apparaît à cette interface une région très dense en ions épaisse de quelques angströms. L'accumulation de ces charges modifie le comportement de cette interface qui devient analogue à celui d'un condensateur. Son potentiel donc va être purement électrostatique et déterminé par la concentration des ions présents à la surface.

Plusieurs modèles ont été développés pour rendre compte et expliquer les phénomènes électrostatiques qui ont lieu à l'interface Electrolyte/Isolant/solide pour expliquer le fonctionnement et cette structure, la théorie du «Site Binding» semble être à l'heure actuelle la seule théorie utilisée.

II-7-1-Etude de la l'interface solide-électrolyte_

Lorsque deux phases sont mises en contact il en résulte une redistribution des charges et des potentiels. La zone de charge d'espace va être formée de plusieurs couches de structures différentes qui vont définir la double couche électrique. Cette répartition de charge peut être décrite en combinant le modèle d'**Helmholtz** et celui de **Gouy-Chapman**. Donc il s'agit du modèle de Stern [14].

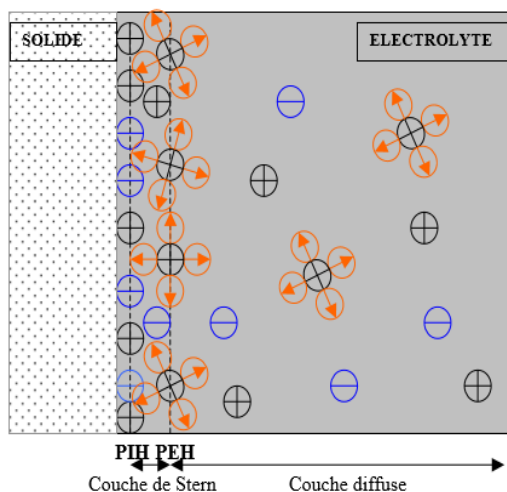


Figure (II-11) : Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de Gouy-Chapman-Stern.

Ce modèle considère trois régions

La première région, la plus proche du solide est appelée couche interne. Elle contient les molécules d'eau et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés appelé plan interne d'HELMOTZ (PIH). Dans la littérature, cette couche interne est aussi appelée couche de HELMOTZ. L'orientation des dipôles dépend de la charge de l'électrode.

STERN a amélioré ce modèle en tenant compte de la taille des ions solvatés et en considérant que ceux-ci ne pouvaient s'approcher de la surface que jusqu'au plan interne d'HELMOTZ (PIH).

La deuxième région appelée couche de Stern est réservée aux ions solvatés. Cette région s'étend de la distance de contact entre les ions adsorbés et les ions solvatés jusqu'au centre des ions solvatés. Le centre des ions solvatés, le plus proche de la surface du solide est appelé plan externe de HELMOTZ (PEH). La chute de potentiel entre l'électrode et la solution dans ce cas est linéaire et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

Une troisième région qui s'étend du plan externe de HELMOTZ jusqu'au sein de l'électrolyte est appelée couche diffuse. Cette couche, comprend les ions non spécifiquement

adsorbés. Cette couche diffuse est comparable à la zone de charge d'espace des MOSFETs ; l'extension de cette couche dépend du potentiel et de la concentration en ions de l'électrolyte.

II-7-2 Etude Interface Electrolyte /Isolant/Silicium(E/S)

Pour la structure E/S, l'échange d'ions est le phénomène dominant dans la réaction d'un potentiel d'électrode. Ce phénomène sera évidemment favorisé dans le cas de dopage du semi-conducteur. S'il n'y avait pas de réactions interfaciales, (la surface totalement bloquée), la distribution interactions électrostatique uniquement. Dans la pratique, la sensibilité au pH mesurée par un ISFET est inférieure à la valeur prédite par la loi de Nernst.

Un phénomène chimique propre aux membranes sensibles formées à partir de couche de SiO₂ est responsable de cette dérive. Il n'y a plus d'équilibre thermodynamique entre les ions dans l'isolant et les ions dans l'électrolyte, par conséquent la loi de Nernst n'est plus applicable. La théorie du "site-binding", inspirée des travaux de BOUSSE, explique le procédé qui se produit à l'interface isolant-électrolyte. Ce modèle considère les groupes Si-OH sur la couche d'oxyde comme des centres actifs dont la charge varie proportionnellement aux ions présents à la surface de l'ISFET. Ces centres actifs sont responsables de la formation de la double couche électrique décrite par la théorie de GOUYCHAPMAN-STERN et donne le potentiel à l'interface oxyde-électrolyte.

Les ions H₃O⁺ et OH⁻, présents dans une solution aqueuse sont appelés « ions déterminants le potentiel ». Ces ions sont responsables de l'état de charge à l'interface SiO₂/électrolyte. Au contact de la solution aqueuse, des groupements silanols (SiOH) se forment à la surface de l'isolant. Ces groupements peuvent être, suivant le pH de la solution, chargés positivement, chargés négativement ou neutres. Le pH particulier pour lequel la surface de la membrane a zéro charge est appelé « pH au point de charge nulle » pH_{pcn}. La présence de ces groupements de charges amène une correction de l'équation de Nernst habituellement utilisée en électrochimie [15].

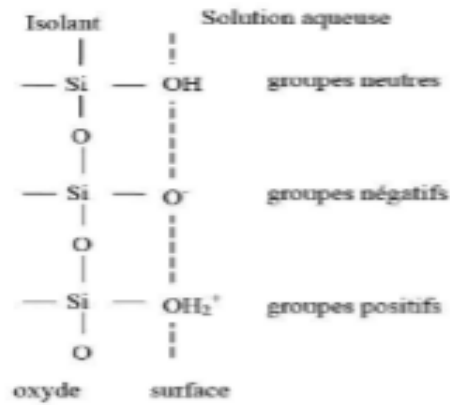


Figure (II-12) : Représentation schématique de la théorie du "site-binding"

II-8 Méthode de mesure

Le principe de mesure est le suivant: la valeur de drain (I_{ds}) est maintenue constante à une valeur I_0 au moyen d'un asservissement électronique, si la valeur du pH de la solution change, la tension de seuil de l'ISFET (V_t) change ainsi que le courant de drain.

La rétroaction électronique rajuste la tension fixée par l'électrode de référence de telle manière que le courant de drain soit maintenu constant à la valeur I_0 . l'écart entre nouvelle tension de grille (V_{pH2}) et l'ancienne est proportionnelle à la variation de pH .

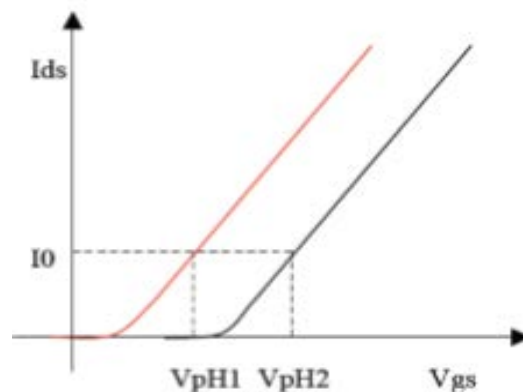


Figure (II-13) : Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures $I_{DS}(V_{GS})$

Ainsi, la sensibilité au pH est déterminée de la manière suivante :

$$S = \frac{d\psi}{dpH} = (V_{pH2} - V_{pH1})(pH2 - pH1) \quad \text{Eq (II-7)}$$

II-9 Système de mesure du capteur ISFET

II-9-1 Mesure simple

On trouve trois méthodes pour mesurer la réponse du capteur ISFET ; on peut, d'abord, maintenir V_g ou V_s en gardant I_d constant.

II-9-2 Mesure d' I_d à V_g et V_d constants

Le montage de cette méthode est très simple mais les résultats obtenus sont difficilement exploitables l'information est portée par le courant I_d

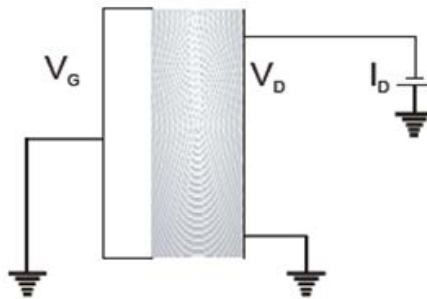


Figure (II-14) : circuit de mesure pour l'ISFET à courant drain variable

Des tests ont été effectués sur ce type de polarisation et il en résulte que le réseau de caractéristiques de sortie d'un ISFET ($I_D=f(V_D)$) se décale verticalement pour deux pH différents.

Dans ce mode de polarisation, la variation du courant I_D qui traduit la sensibilité, n'est pas linéaire en fonction de V_G . Cette sensibilité dépend de la valeur de V_D et plus précisément de la zone de fonctionnement de l'ISFET: régime linéaire ($V_{DS}<V_{GS}-V_T$) ou celle saturée ($V_{DS}>V_{GS}-V_T$). De même, l'information portée par le courant I_D peut être influencée par les résistances d'accès au drain et à la source de l'ISFET: R_S et R_D .

Leurs valeurs dépendent de la technologie de fabrication du capteur. Il sera donc nécessaire d'effectuer un étalonnage préliminaire avec un MOSFET.

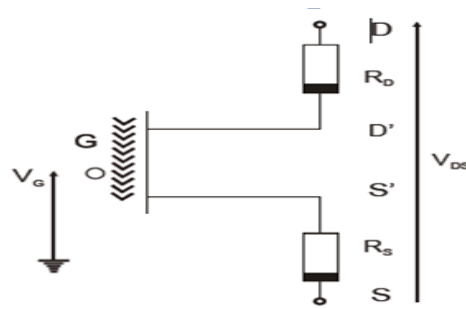


Figure (II-15): Schéma d'un ISFET avec ces résistances parasites de drain et de source

Il a aussi été montré que le courant de drain dépend du potentiel de surface Ψ_0 et donc de la concentration de la solution. Ainsi, les problèmes liés à l'évolution de la sensibilité et à l'effet parasite des résistances font que ce type de polarisation n'est pratiquement jamais utilisé.

II-9-3 Mesure de V_G à I_D et V_D constants

Dans ce cas, on mesure les variations du potentiel de grille V_G appliquées à l'électrode de référence. Le courant de drain est maintenu constant. C'est à dire le circuit fonctionne en mode asservissement à l'électrode de référence cependant, deux inconvénients. D'une part ce système nécessite une référence pour chaque ISFET utilisé ce que limite les possibilités de multi-détection et d'une part la solution ne doit pas être mise accidentellement à la masse.

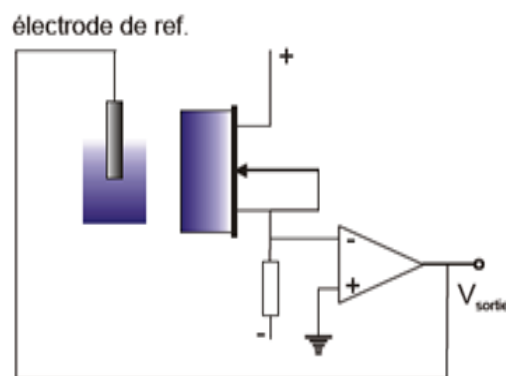


Figure (II-16): circuit "feed back" à l'électrode de référence

II-9-4 Mesure de V_S à V_D et I_D constants

C'est le mode de polarisation le plus couramment utilisé Dans ce système, l'électrode de référence est liée à la masse ou placée à un potentiel fixe qui peut être la référence de la

Chapitre II Chemical Field Effect Transistor «ChemFET».

tension. Une source de courant constante maintient le courant de drain I_D à une valeur fixe. La variable de sortie est ajustée de manière à maintenir I_D constant et va suivre chaque changement du potentiel de surface Ψ_0 .

Le signal de sortie est mesuré à la source de l'ISFET: c'est le mode de fonctionnement "source follower". Le fait d'utiliser une référence commune à plusieurs ISFETs permettra l'application de la mesure différentielle et aussi l'intégration de multi capteurs 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.

En travaillant à courant I_D constant, nous minimisons l'influence des résistances séries parasites du capteur (R_S et R_D). Ce circuit permet de contrôler de façon indépendante le courant I_D et la tension V_S aux bornes du capteur. De plus, pour caractériser le point de polarisation du capteur, il faut définir les valeurs I_D et V_D de polarisation en tenant compte entre autres de la sensibilité du capteur, de la dérive en température et de la dérive en temps.

Un ISFET peut être polarisé soit en mode linéaire soit en mode saturé. Or, il a été démontré qu'en mode de polarisation I_D et V_D constants, la sensibilité de l'ISFET est la même en zone linéaire et en zone saturée et que l'influence de la valeur de la tension V_D sur la sensibilité de l'ISFET est négligeable. Le choix du point de polarisation sera donc lié uniquement aux problèmes de dérives du capteur.

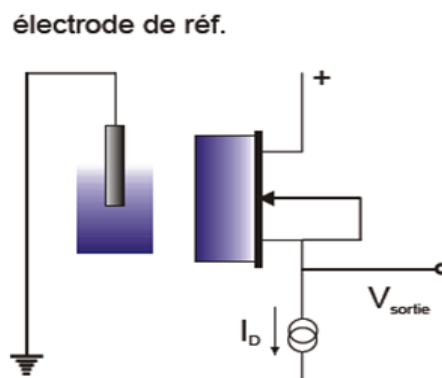


Figure (II-17) : circuit de mesure pour ISEFET de type « source follower»

II-9-5 Mesure différentielle

La mesure différentielle nécessite l'utilisation de deux capteurs, un ISFET sensible à l'espèce à doser et un autre insensible – REFET (Reference Field Effect Transistor). Ils doivent présenter des caractéristiques électriques indentiques. Le circuit de mesure

différentielle que nous avons choisi, permet une polarisation séparée en courant et en tension pour l'ISFET et le REFET.

On annule ainsi les interférences éventuelles entre les polarisations des deux dispositifs. De plus, ce circuit offre la possibilité de remplacer l'électrode de référence au calomel par une électrode de platine et ainsi, de miniaturiser l'ensemble capteur-électrode de platine pour, par exemple, l'intégration dans un système à flux continu FIA (Flow Injection Analysis). Chacun des deux ISFET se connecte à un amplificateur le même utilisé lors de la mesure individuelle du paragraphe VS.

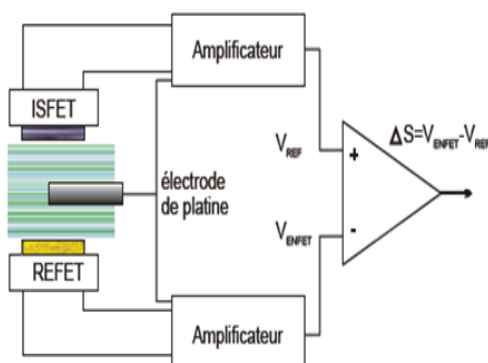


Figure (II-18) : circuit du principe de la mesure différentielle

II-10 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 SiO₂ 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 SiO₂. 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 [5]:

- Le nitrure de silicium (Si₃N₄). Le capteur pH-ChemFET avec la grille diélectrique SiO₂/Si₃N₄ est caractérisé par un court temps de réponse, un faible courant de fuite et une sensibilité quasi-nernstienne (autour de 50 - 56 mV/pH).

Chapitre II Chemical Field Effect Transistor «ChemFET».

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. Généralement, cet isolant est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD).

- 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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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.
- 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).
- 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. 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 .
- 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. 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.
- 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. 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.

Chapitre II Chemical Field Effect Transistor «ChemFET».

- 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. Malgré leur bonne sensibilité et stabilité, le procédé de fabrication reste coûteux par rapport au pH-ChemFET avec la grille SiO₂/Si₃N₄.
- L'oxynitride de silicium (SiO_xN_y). La sensibilité de ce type de membrane dépend de rapport NH₃/N₂O [41]. Par exemple, pour NH₃/N₂O = 0,2 la sensibilité est autour de 39 mV/pH et pour NH₃/N₂O = 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.

II-11 Le principe de mesure d'un pH-ChemFET

Le principe de fonctionnement est simple : la variation de pH entraîne une variation de la tension de seuil (V_T) qui engendre à son tour une variation opposée sur la tension appliquée à la source V_s , lorsque la grille est connectée à la masse. Pour l'expliquer nous considérons le fonctionnement général du ChemFET :

L'équation du drain est :

$$I_d = K \left(V_{gs} - V_t - \frac{V_{ds}}{2} \right) V_{ds} \quad \text{Eq (II-9)}$$

Pour deux mesures avec le même composant à pH différents, nous avons :

$$I_{ds1} = K \left(V_{gs1} - V_t - \frac{V_{ds1}}{2} \right) V_{ds1} \quad \text{Eq (II-10)}$$

Et

$$I_{ds2} = K \left(V_{gs2} - V_t - \frac{V_{ds2}}{2} \right) V_{ds2} \quad \text{Eq (II-11)}$$

On fixe I_{ds} et V_{ds} , donc :

$$I_{ds1} = I_{ds2}$$

$$V_{ds1} = V_{ds2}$$

Chapitre II Chemical Field Effect Transistor «ChemFET».

$$V_{gs1} - V_{t1} = V_{gs2} - V_{t2}$$

$$V_{t1} - V_{t2} = V_{gs1} - V_{gs2}$$

Nous rappelons que la grille est connectée au même référentiel (la masse) donc :

$$V_{gs1} - V_{gs2} = V_{s2} - V_{s1} \quad \text{Eq (II-12)}$$

Ainsi nous arrivons à :

$$\Delta V_s = -\Delta V_s$$

La mesure avec le ChemFET-mètre de la tension V_s de la source permet de déterminer la variation de la tension de seuil.

Conclusion :

Le capteur chimique de type ISFET à une structure de base similaire à un transistor MOSFET, le rôle d'un capteur est défini à partir de sa couche chimiquement sensible. Donc, seules les propriétés chimiques des couches ionosensibles déterminent les caractéristiques du capteur chimique ISFET telle que la sensibilité et la sélectivité.

En plus il a une bonne sensibilité, un temps de réponse court, l'avantage majeur de ce type de capteur est la compatibilité avec la technologie de fabrication de silicium, on peut intégrer sur une même puce plusieurs capteurs pour différentes détections d'ions, grâce aux technique de production collective microélectronique.

Introduction

L'invention du premier détecteur chimique sur silicium par P.Bergveld, ISFET a donnée la naissance à une grande famille de capteurs chimiques, biochimiques et biologiques.

L'ISFET n'est pas seulement la structure de base de capteurs chimiques, il est aussi l'origine des capteurs biochimiques et biologiques tels que les EnFETs et les BioFETs.

La réalisation de micro-capteurs électrochimiques pour la détection en phase liquide en privilégiant les aspects de miniaturisation, de rapidité, de simplicité d'utilisation et de production collective à faible coût. C'est dans ce cadre que nous avons ciblé nos travaux sur le développement d'un micro-capteur électrochimique à effet de champ ChemFET pour la détection du glutamate.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord établir les équations générales régissant le fonctionnement des capteurs enzymatiques à effet de champs (EnFETs), puis nous nous intéressons à la réaction enzymatique pour le glutamate-EnFET dans le but de créer un modèle de simulation. Une fois le modèle établi, nous étudierons le système de détection et nous verrons l'influence de chacune des grandeurs d'intérêt.

I Détection d'un substrat par un enzyme

La technologie EnFET basée sur la mesure de pH est plus particulièrement adaptée à la famille enzymatique des hydrolases. Ce type d'enzyme est en effet responsable de l'hydrolyse de la fonction amine et ainsi de la production d'ammoniaque en phase aqueuse. La première étape est la consommation du substrat par la réaction enzymatique pour produire des molécules NH_3 . En présence d'eau, ces molécules vont se transformer en ions ammonium NH_4^+ afin d'équilibrer les réactions acido-basiques du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Le phénomène est connu pour être responsable d'une augmentation de pH. Ainsi nous avons un aperçu des phénomènes physico-chimiques agissant au sein d'une structure enzymatique qui vont être explicités pour le glutamate-EnFET.

I-1 Réaction enzymatique et théorie de Michaelis Menten

Les enzymes sont des protéines capables de catalyser des réactions chimiques (biocatalyseurs) de manière spécifique. La particularité d'une enzyme est de posséder un site actif. Ce site actif est une petite zone privilégiée de la protéine enzymatique dont la géométrie a une importance considérable sur la spécificité. Il a deux fonctions principales liées à la fixation du substrat et à sa transformation. Pour exprimer l'activité des enzymes, E.L. Michaelis, M. Menten et V. Henri, ont proposé un schéma réactionnel selon lequel un substrat S est transformé en un produit P en passant par l'intermédiaire d'une phase transitoire de création d'un complexe Enzyme-Substrat spécifique, comme le montre la figure (III-1).

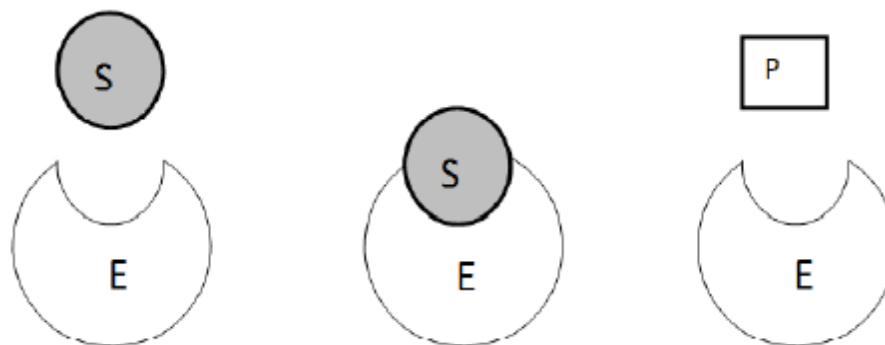
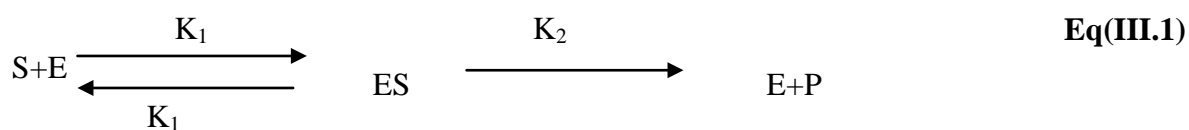


Figure (III-1) : catalyse d'une réaction chimique par un enzyme

Chapitre III modélisation du glutamate-EnFET

La cinétique de la réaction est donnée par l'équation de Michaelis-Menten comme suite :

$$V = V_{max} \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad \text{Eq(III.2)}$$

Où :

- V : vitesse de la réaction enzymatique.
- V_{max} : la valeur maximale de la réaction.
- [S] : la concentration du substrat en solution.
- K_m : la constante de Michaelis : $K_m = \frac{K_{-1} + K_{-2}}{K_1}$

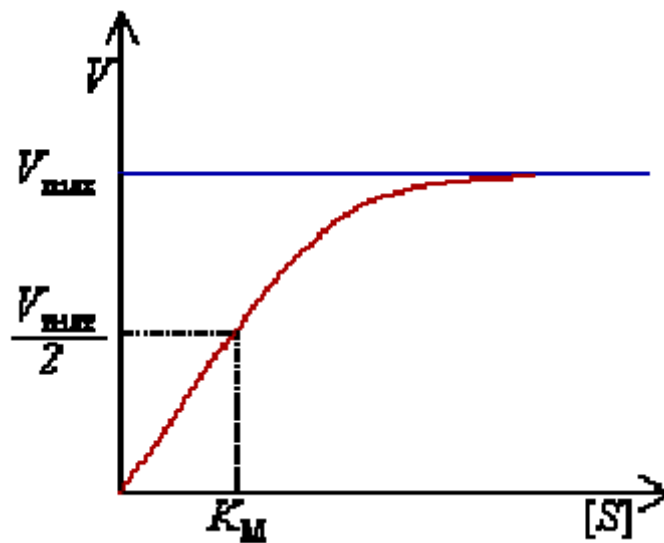
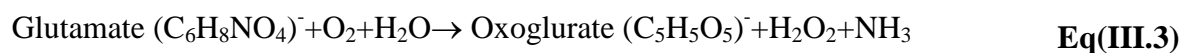


Figure (III-2) : Courbe de Michaelis Menten

I-2 Etude du glutamate oxydase

La glutamate oxydase catalyse l'hydrolyse de la glutamate selon la réaction suivante:



Pour simplifier les équations, nous avons noté l'ion glutamate $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4)^-$ AH⁻ et l'ion oxoglurate $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5)^-$ BH⁻, la relation (4) devient:



Dans le cas du glutamate oxydase, nous avons deux substrats mis en jeu, le glutamate noté S1 et l'oxygène noté S2, et trois produits l'oxoglurate, l'ammoniac et le peroxyde hydrogène noté P1, P2 et P3.

L'étude théorique d'une enzyme à deux substrats nous donne :

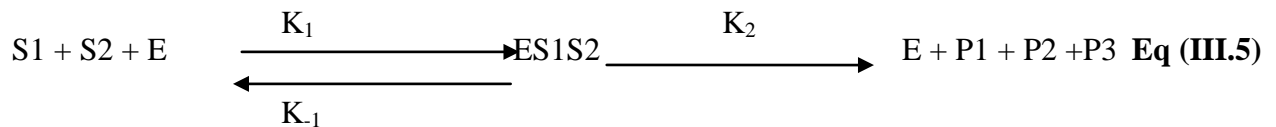


Figure (III-3): Catalyse d'une réaction chimique par une enzyme à deux substrats.

D'après les lois de la cinétique chimique, il est possible d'écrire :

$$\frac{d[P]}{dt} = v = k_2 [ES_1S_2] \quad \text{Eq(III.6)}$$

$$\frac{d[ES_1 S_2]}{dt} = k_1[s_1][s_2][E] - k_{-1}[ES_1 S_2] - K_2 [ES_1 S_2] \quad \text{Eq (III.7)}$$

En régime permanent, nous avons :

$$\frac{d[ES_1S_2]}{dt} = 0 \quad \text{Eq (III.8)}$$

Chapitre III modélisation du glutamate-EnFET

$$(K_2 + K_{-1})[ES_1S_2] = K_1[S_1][S_2][E] \quad \text{Eq (III.9)}$$

$$\frac{K_2 + K_{-1}}{K_1} = K_M = \frac{[S_1][S_2][E]}{[ES_1S_2]} \quad \text{Eq (III.10)}$$

Où K_M est la constante de Michaelis de l'enzyme.

Nous avons :

$$[E_{total}] = [E] + [ES_1S_2] \quad \text{Eq (III.11)}$$

Ainsi

$$K_M = \frac{[S_1][S_2]([E_{total}] - [ES_1S_2])}{[ES_1S_2]} \quad \text{Eq (III.12)}$$

$$K_M + [S_1][S_2] = [S_1][S_2] \frac{[E_{total}]}{[ES_1S_2]} \quad \text{Eq (III.13)}$$

$$\frac{[ES_1S_2]}{[E_{total}]} = \frac{[S_1][S_2]}{K_M + [S_1][S_2]} \quad \text{Eq (III.14)}$$

Finalement :

$$V = K_2[ES_1S_2] \quad \text{Eq (III.15)}$$

$$\text{Eq (III.16)}$$

$$V_{max} = K_2[E_{total}]$$

$$\frac{V}{V_{max}} = \frac{[ES_1S_2]}{[E_{total}]} \quad \text{Eq (III.17)}$$

On remplace dans l'équation :

On trouve :

$$\frac{V}{V_{max}} = \frac{[S_1][S_2]}{K_M + [S_1][S_2]} \quad \text{Eq (III.18)}$$

Cette équation de Méichaelis Menten qui représente la cinétique de la réaction :

Avec : V : La vitesse de la réaction.

V_{max} : La vitesse maximale.

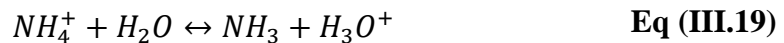
S_1, S_2 : Les concentrations des deux substrats en solution.

K_M : La constante de Michaelis.

Donc, en remplaçant la concentration d'un seul substrat [S] par le produit des deux substrats [S1] [S2], il est possible d'appliquer la théorie de Michaelis-Menten à un enzyme à deux substrats S1 et S2 tel que la glutamate oxydase.

I-3 Principe de détection enzymatique du glutamate-EnFET

Le principe de détection est basé sur l'utilisation de la couche sensible ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$) du pH-ChemFET adapté à la détection enzymatique de glutamate grâce à une couche enzymatique riche en glutamate oxydase. Cette réaction enzymatique est responsable d'une variation de pH due principalement à la formation de l'ammoniac NH_3 en solution. Ces variations en solution aqueuse vont être étudiées grâce au couple acide/base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.



Le système de détection sensible est décrit selon la figure suivante :

Trois zones ont été distinguées :

- _ la première zone, constituée de la couche solide en nitrure de silicium Si_3N_4 , considérée comme une barrière à la diffusion des espèces en solution.
- _ La deuxième zone est constituée de la couche enzymatique est caractérisée par un terme de production/consommation des espèces biochimique g non nul.
- _ La troisième zone est constituée par l'électrolyte, est caractérisée par un terme de production/consommation des espèces biochimique g nul

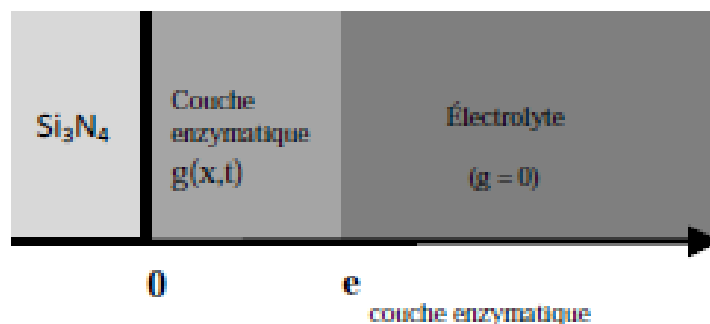


Figure (III-4) : description de la structure $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ /glutaraldéhyde/électrolyte

Chapitre III modélisation du glutamate-EnFET

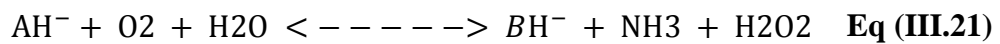
Les enzymes sont piégées à la surface de la couche sensible au pH en nitrure de silicium. Le terme de production/consommation des espèces (bio) chimiques g exprimé en moles par unité de volume et l'unité de temps dépend donc du nombre d'unités d'activité enzymatique par unité de volume N_{enz} contenu dans la couche enzymatique, il s'écrit comme suit :

$$g(x, t) = a_M N_{enz} \frac{[\text{glutamate}][O_2]}{K_M + [\text{glutamate}][O_2]} \quad \text{Eq(III.20)}$$

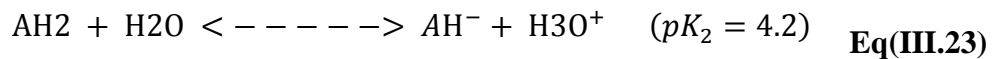
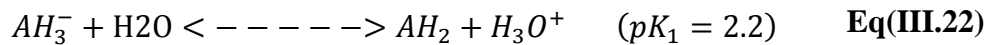
I-4 Etude des équations acido-basiques en phase aqueuse

I-4-1 Etude de la variation du pH en solution lors la réaction enzymatique

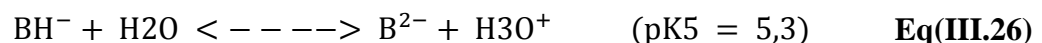
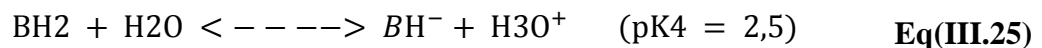
Connaissant les distributions spatio-temporelles $C(x,t)$ de concentrations des différentes espèces acido-basiques en solution, il est a priori possible de déterminer le pH de la solution en fonction du temps. Pour cela, il nous faut modéliser les réactions acido-basiques en solution. Pour rappel, la réaction enzymatique du glutamate oxydase s'écrit :



En ce qui concerne l'acide glutamique $COOH-CH_2-CH_2-CHNH_2-COOH$ (noté AH_2), trois acidités doivent être prises en compte en phase aqueuse:

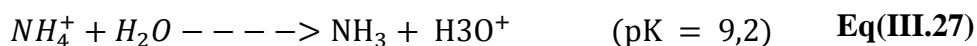


Ensuite, en ce qui concerne l'acide oxoglurique $COOH-CH_2-CH_2-CO-COOH$ (noté BH_2), deux acidités doivent être prises en compte en phase aqueuse :



Enfin, l'ammoniac NH_3 est caractérisé par une seule acidité en phase aqueuse:

Chapitre III modélisation du glutamate-EnFET



Toutes ces réactions acido-basiques du type [acide + H₂O \rightleftharpoons base + H₃O⁺] vont être modélisées par une équation d'équilibre chimique de la forme :

$$K_a \frac{[\text{base}][H_3O^+]}{[\text{acide}]} \quad \text{Eq(III.28)}$$

Où K_a ($K_a = 10^{-pK_a}$) est la constante d'acidité caractéristique du couple acide/base étudié et $[H_3O^+]$ est la concentration en ions hydroxydes de la solution.

I-4-2 Cas d'une solution de monoglutamate de sodium dans l'eau déionisée

Le modèle créé se base sur les équations d'équilibres chimiques, de conservation des espèces chimiques et d'électroneutralité. Grâce à ces équations, nous allons établir une équation qui va nous permettre de déterminer le pH de la solution. On pose :

$$[H_3O^+] = H^+ \quad \text{EQ(III.29)}$$

Dans le cas d'une solution de monoglutamate de sodium AHNa (Concentration C_0 exprimée en mM/L) dans l'eau déionisée, les espèces chimiques en solution se limitent aux espèces issues du glutamate (AH^2 , AH^- , A^{2-}), de l'oxoglurate (BH^2 , BH^- , B^{2-}) et du couple NH_4^+/NH_3 . En considérant les concentrations de ces différentes espèces, les équations caractéristiques du système chimique donnent :

$$K = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad \text{Eq(III.30)}$$

$$K_1 = \frac{[AH_2][H^+]}{[AH_3^+]} \quad \text{Eq(III.31)}$$

$$K_2 = \frac{[AH^-][H^+]}{[AH_2]} \quad \text{Eq(III.32)}$$

$$K_3 = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[AH^-]} \quad \text{Eq(III.33)}$$

Chapitre III modélisation du glutamate-EnFET

$$K_4 = \frac{[BH^-]\square^+}{[BH_2]} \quad \text{Eq(III.34)}$$

$$K_5 = \frac{[B^{2-}]\square^+}{[BH^-]} \quad \text{Eq(III.35)}$$

$$K_e = H^+[OH^-] \quad \text{Eq(III.36)}$$

Où :

K : est la constante de dissociation du couple NH_4^+/NH_3 ($K=5,6 \cdot 10^{-10}$)

K_1 : est la constante de dissociation du couple AH_3^+/AH_2 ($K_1=6,3 \cdot 10^{-3}$).

K_2 : est la constante de dissociation du couple AH_2/AH^- ($K_2=6,3 \cdot 10^{-5}$).

K_3 : est la constante de dissociation du couple AH^-/A^{2-} ($K_3=6,3 \cdot 10^{-10}$).

K_4 : est la constante de dissociation du couple BH^-/BH_2 ($K_4=3,2 \cdot 10^{-3}$).

K_5 : est la constante de dissociation du couple BH^-/B^{2-} ($K_5=5 \cdot 10^{-6}$).

K_e : est le produit ionique de l'eau ($K_e = 10^{-14}$)

Les équations de conservation des espèces en présence sont données par :

$$[Na^+ = C_0] \quad \text{Eq(III.37)}$$

$$[AH^{3+} + [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}] = C_A(x, t) \quad \text{Eq(III.38)}$$

$$[BH_2] + [A^{2-}] + [BH^-] = C_B(x, t) \quad \text{Eq(III.39)}$$

$$[NH_4^+] + [NH_3] = C_N(x, t) \quad \text{Eq(III.40)}$$

Où :

C_0 est la concentration initiale de l'ion sodium $[Na^+]$,

$C_A(x,t)$ est la concentration en tout point (x,t) du substrat glutamate,

$C_B(x,t)$ est la concentration en tout point (x,t) d'oxoglurate,

$C_N(x,t)$ est la concentration en tout point (x,t) de l'ammoniac

Finalement, l'équation d'électroneutralité donne :

$$\square^+ + [Na^+] + [AH_4^+] + [AH_3^+] = [OH^-] + [AH^-] + 2[A^{2-}] + [BH^-] + 2[B^-] \quad \text{Eq(III.41)}$$

I-6 Détermination de la réponse potentiométrique du glutamate-EnFET

Le micro-capteur glutamate-EnFET mesure la valeur du pH sur la surface sensible ($x=0$) et la réponse du capteur doit être obtenue après stabilisation dans le temps ($t=+\infty$). La relation qui relie de manière simplifiée la tension de seuil V_T au pH(x,t) est :

$$V_T(t) = V_{T0} + S * [pH(0, t) - pH_{pzc}] \quad \text{Eq(III.42)}$$

Avec :

S : sensibilité du capteur en mV/pH,

V_{T0} : tension de seuil du capteur (dépend de la technologie de fabrication),

pH_{pzc} : pH au point de charge nulle (pH_{pzc} a été estimé autour de 4 pour le Si3N4)

La sensibilité S du capteur est donnée par la loi de Nernst :

$$S = \frac{\ln(10)KT}{q} = 59,2 \text{ mV/pH} \quad \text{Eq(III.43)}$$

II- Etude du comportement du microcapteur glutamate-EnFET

Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu ,il important de mettre un modèle. Celui-ci doit prendre en considération les paramètres influents et doit être le plus proche possible de l'environnement du capteur.

La modélisation du capteur glutamate-EnFET s'appuie sur les conditions de la pratique :

-Epaisseur de la couche enzymatique= $1\mu\text{m}$.

-constante d'oxygène dissous $[O_2]=10^{-2}\text{mol/L}$.

-Constante de Michaelis $K_M=2.10^{-4}\text{mol/L}$.

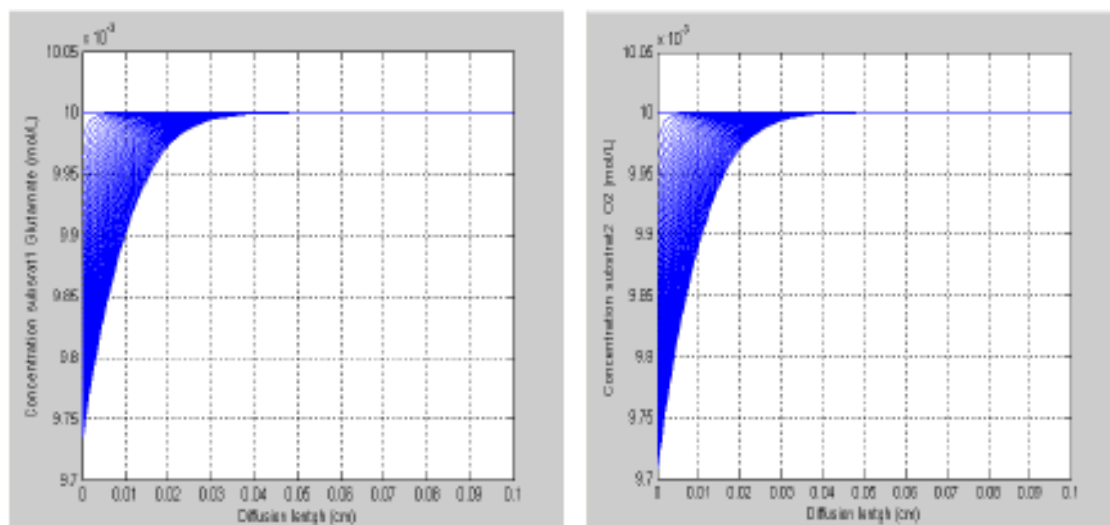
Nombre d'unités enzymatiques par unité de volume : $N_{enz} = 10^5 \text{ unités /cm}^3$.

La gamme de concentration de glutamate en solution [10^{-7} - 10^{-2}].

II-1 Distribution de concentration en phase aqueuse

Nous allons étudier la variation des concentrations des substrats (le glutamate et l'oxygène) et des produits (l'ammoniac, l'oxoglurate et le peroxyde hydrogène) en fonction de la distance à la surface du capteur.

II-1-1 Etude des substrats



a. Diffusion du glutamate

b. Diffusion de l'oxygène

Figure (III-5) : Diffusion des substrats en fonction de la distance

La figure (III.5) représente la distribution des concentrations en glutamate et en oxygène pour différents temps. Au début de la réaction, les deux substrats (le glutamate et l'oxygène) sont caractérisés par une concentration constante égale à 10^{-2} mol/L. Au fur à mesure que la réaction enzymatique a lieu à la surface du capteur, leurs concentrations vont diminuer faisant apparaître des profils caractéristiques des phénomènes de diffusion.

Il apparaît ainsi clairement que les réactions intervenant dans la couche enzymatique (épaisseur : $1\mu\text{m}$) sont responsables de variation de la concentration à des distances quasi millimétriques (0,5 mm en 10 s).

II-1-2 Etude des produits

Les figures (III-6, III-7, III-8) représentent la distribution des concentrations en ammoniac, oxoglurate et peroxyde d'hydrogène pour différents temps. Ces courbes mettent en avant la diffusion des espèces produites de la surface du capteur vers le volume du liquide analysé. Les concentrations sont maximales au plus près de la couche enzymatique. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 2 à $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L, ceci en fonction des coefficients de diffusion des espèces chimiques concernées. Finalement, il apparaît à nouveau que les variations de concentration ont lieu sur des dimensions quasi-millimétriques (0,5 mm en 10 s).

Chapitre III modélisation du glutamate-EnFET

La réaction enzymatique va consommer le glutamate et l'oxygène pour produire l'ammoniac, l'oxoglurate et le peroxyde hydrogène.

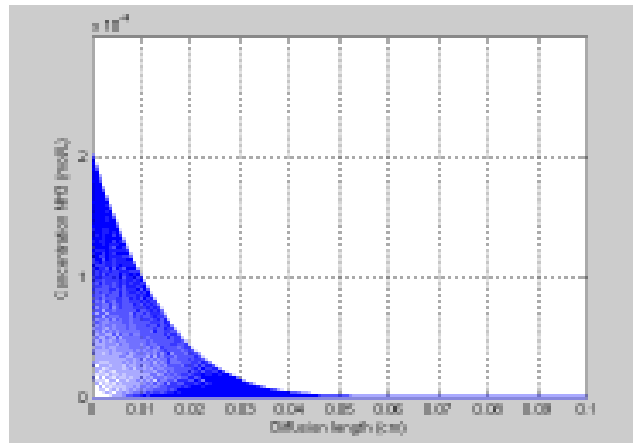


Figure (III-6) : Diffusion de l'ammoniac

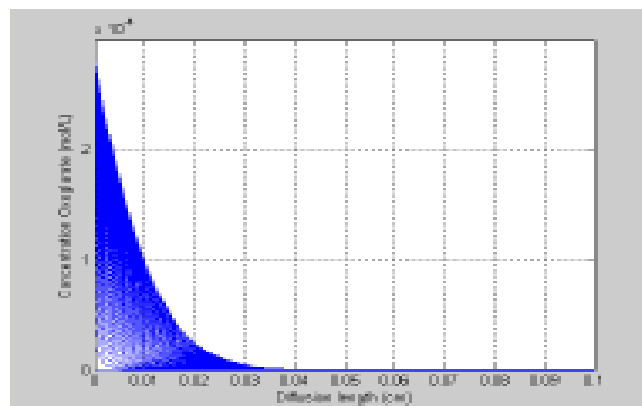


Figure (III-7) : Diffusion de l'oxoglurate

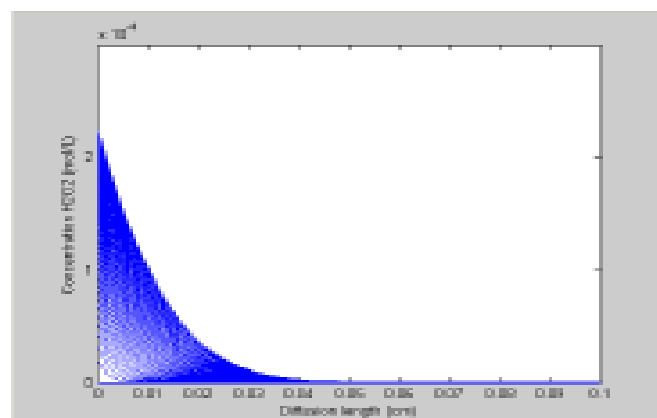


Figure (III-8) : Diffusion du peroxyde d'hydrogène(H₂O₂)

II-1-3 Variation de pH

La figure III-9 représente l'évolution du pH en fonction du temps à la surface du capteur. La consommation du glutamate en présence du glutamate oxydase fait apparaître la production du peroxyde d'hydrogène et de l'ammoniac. Ce dernier est responsable de l'augmentation de la basicité: plus la consommation de glutamate est importante, plus le pH va augmenter. De même, plus le milieu est acide, plus la quantité d'ammoniac nécessaire à cette variation doit être grande, et donc plus la quantité de glutamate à consommer doit être importante. Cette augmentation de pH atteint une valeur limite, qui est la valeur d'équilibre noté $\text{pH}(0, +\infty)$. Pour des temps inférieurs à une dizaine de secondes, le pH se stabilise autour de cette valeur garante du bon fonctionnement du micro-capteur. C'est en effet à partir de cette valeur limite que seront déterminées les potentialités de détection du glutamate-EnFET.

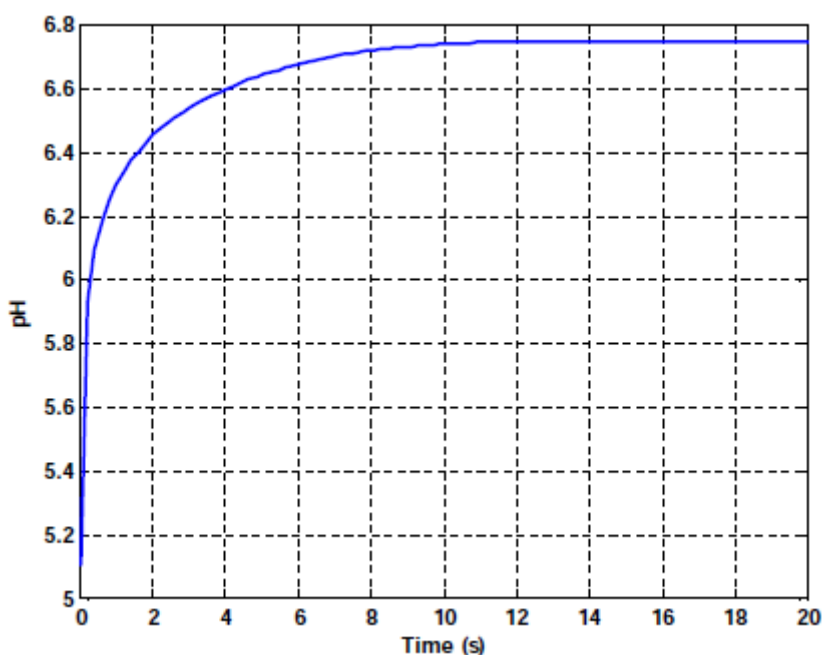
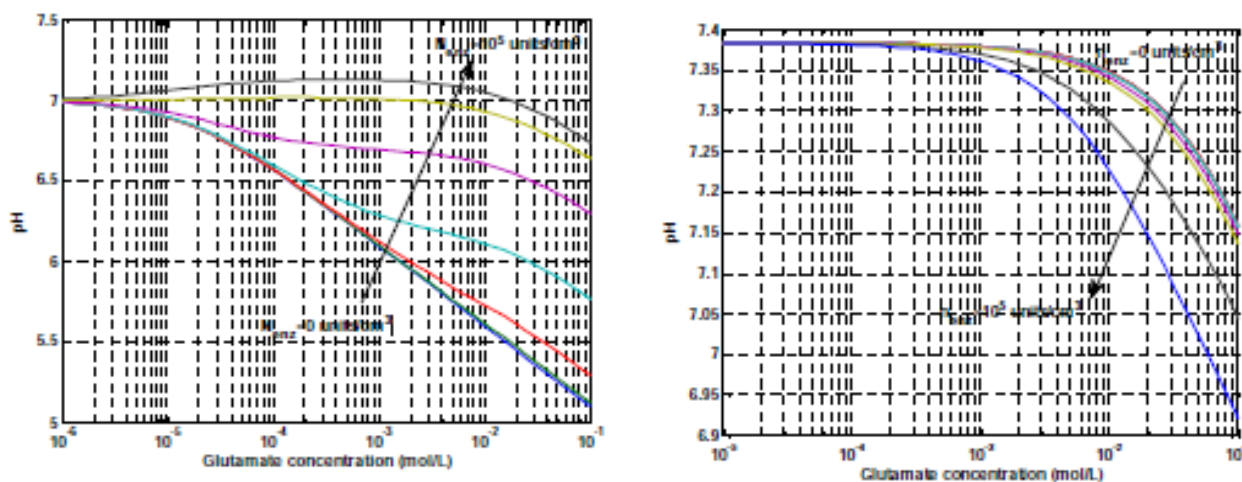


Figure (III-9) Evolution du pH en fonction du temps

II-2 Etude des paramètres influents

II-2-1 Influence de la concentration enzymatique N_{enz}

Les simulations ci-dessous montrent l'évolution du pH du glutamate EnFET en fonction de la concentration du substrat pour différentes valeurs de nombres d'unités enzymatiques par unité de volume N_{enz} .



a. Cas de l'eau déionisée

b. Cas du tampon phosphate

Figure (III-10) : Evolution de pH du glutamate-EnFET en fonction de la concentration du substrat

Dans l'eau déionisée ($pH \approx 7$) et dans le tampon phosphate ($pH = 7,4$). Quelle que soit la solution support, le glutamate-EnFET est sensible à la concentration de glutamate et la sensibilité la plus élevée est obtenue pour une valeur N_{enz} égal à zéro. Ces résultats sont liés aux propriétés du glutamate. Comme le glutamate est un acide, l'augmentation de sa concentration est en effet responsable d'une diminution de la valeur du pH.

Dès que la glutamate oxydase est en opération ($N_{enz} \neq 0$), l'hydrolyse du glutamate est responsable de la production de l'oxoglurate et de l'ammoniac. Dans le cas de l'eau déionisée ($pH = 7$), la réaction du glutamate oxydase va donc entraîner une augmentation de pH et l'augmentation de la concentration N_{enz} va entraîner une diminution de sensibilité (figure III.10a). Au contraire, dans le cas du tampon phosphate ($pH = 7,4$), la réaction enzymatique sera responsable d'une diminution de pH et d'une augmentation de sensibilité

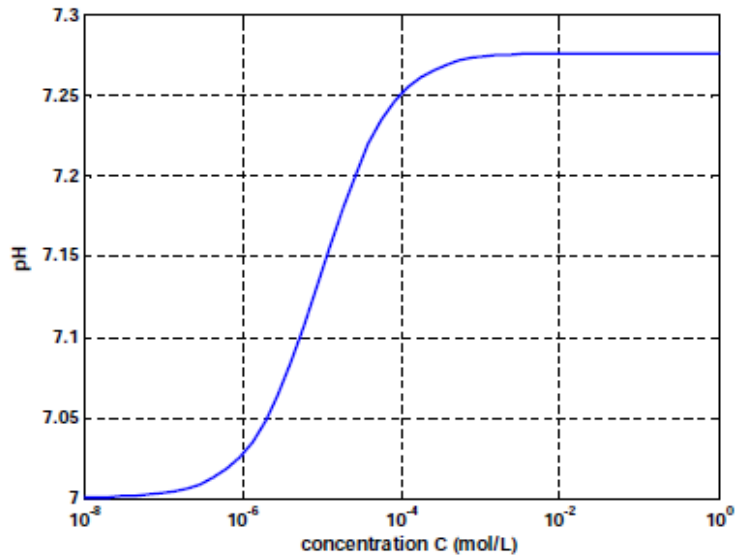
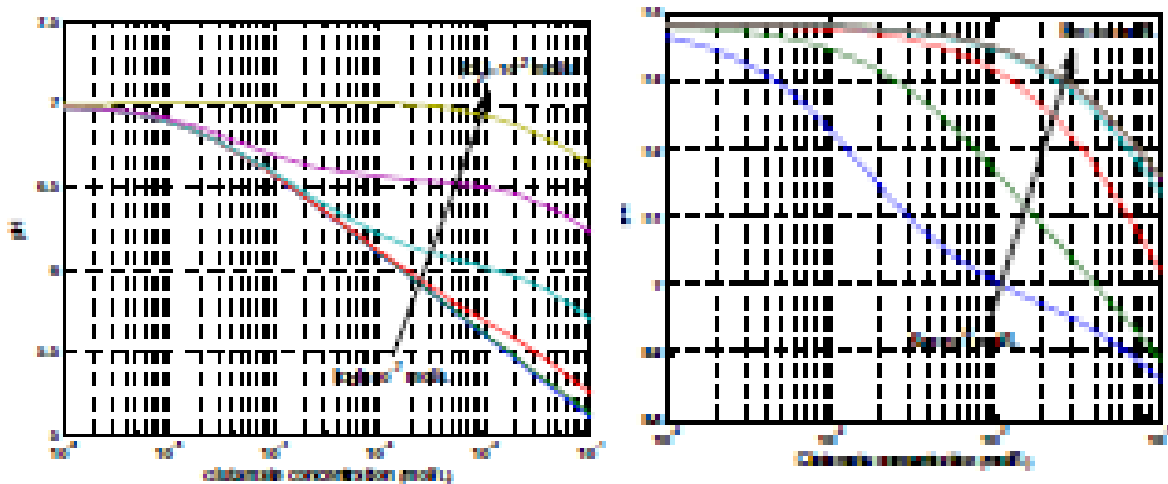


Figure (III-11). Evolution du pH de glutamate EnFET en fonction de la concentration du mélange oxoglurate/NH₃

La figure (III-11) montre la variation du pH de glutamate EnFET en fonction de la concentration du mélange oxoglurate/NH₃. Ces résultats montrent clairement que la concentration enzymatique N_{enz} n'est pas un paramètre déterminant. Ses influences vont dépendre principalement du milieu analysé. Ensuite, les propriétés acido-basiques du mélange oxoglurate/ammoniac impliquent que le paramètre N_{enz} n'aura que peu d'influence sur la sensibilité et que ces sensibilités seront généralement faibles.

II-2-2 Influence de la constante de Michaelis K_M



a. Cas de l'eau déionisée

b. Cas du tampon phosphate

Figure (III-12). Evolution de pH du glutamate-EnFET en fonction de la concentration du substrat pour différentes valeurs de la constante de Michaelis

La figure III-12 représente les différentes valeurs pH (0, +∞) en fonction de la concentration en glutamate pour différentes valeurs de la constante de Michaelis du glutamate oxydase K_M ($N_{enz} = 105 \text{ U/cm}^3$, $[O_2] = 10^{-2} \text{ mol/L}$), ceci dans le cas de l'eau déionisée (pH ≈ 7,0) et du tampon phosphate (pH = 7,4). Les courbes ne font pas apparaitre de résultats significatifs. De manière logique, l'influence de la constante de Michaelis K_M est globalement inverse à celle de la concentration enzymatique N_{enz} , ceci quelle que soit la solution support choisie : l'eau déionisée ou le tampon phosphate.

II-2-3 Influence de la concentration d'oxygène dissous [O2]

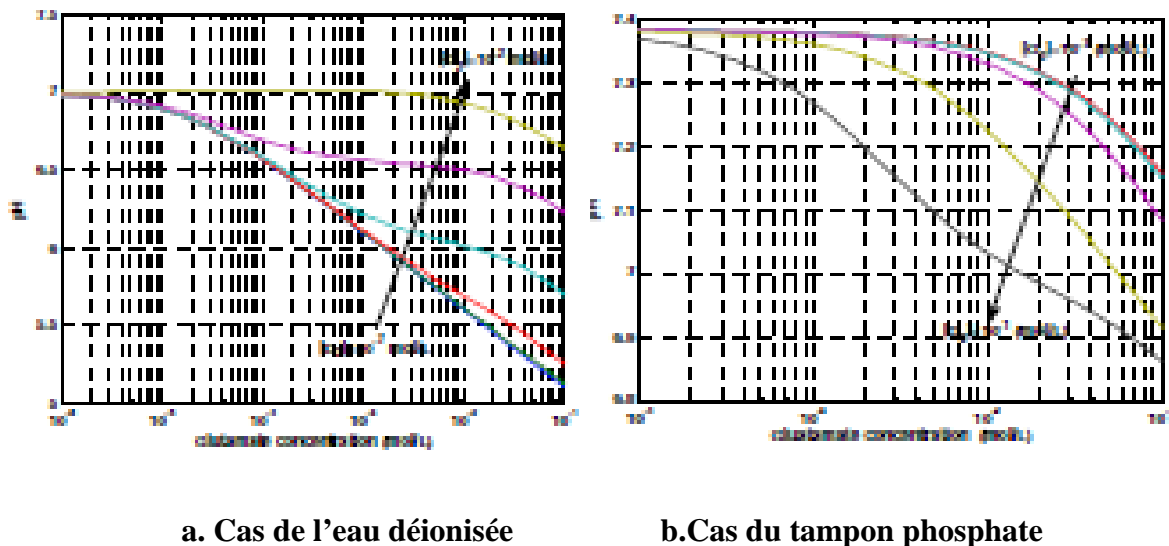


Figure (III-13). Evolution du pH de glutamate-EnFET en fonction de la concentration du substrat pour différentes valeurs de concentration d'oxygène dissous [O2]

La figure (III-13) représente les différentes valeurs pH (0, +∞) en fonction de la concentration en glutamate pour différentes valeurs de la concentration d'oxygène ($N_{enz} = 105 \text{ U/cm}^3$, $K_M = 2.10^{-4} \text{ mol/L}$), ceci dans le cas de l'eau déionisée (pH ≈ 7,0) et du tampon phosphate (pH = 7,4). Il apparait que la concentration en oxygène dissous dans la solution $[O_2]$ a les mêmes influences que la concentration enzymatique N_{enz} , ceci quelle que soit la solution support utilisée. Ce phénomène est potentiellement un problème car ce paramètre $[O_2]$ sera généralement inconnu.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre la modélisation du glutamate-EnFET en étudiant le principe de détection enzymatique, les mécanismes de diffusion en phase liquide, les équations acido-basiques en milieu aqueux, et la réponse potentiométrique du pH-ChemFET. Les résultats ont permis de montrer les distributions de concentrations de différentes espèces acido-basiques d'intérêt et de caractériser les influences des différents paramètres d'intérêt : la concentration enzymatique N_{enz} , la constante de Michaelis K_M et la concentration en oxygène dissout $[O_2]$. Le pH-EnFET peut être utilisé pour la détection du glutamate en milieu tamponné mais le glutamate-EnFET présentera naturellement de faibles sensibilités de détection, une faible sélectivité par rapport au pH.

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 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. 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. Selon les phénomènes de détection, différents matériaux devraient être utilisés pour l'analyse (biologique, chimique, électrique...), d'où on a choisi le matériel pour construire le capteur sensFET. Il a été constaté que le silicium, les nanotubes de carbone, le graphène, les matériaux organiques ont été utilisés pour la conception et la fabrication de sensFET.

I-conception et réalisation des ChemFETs

I-1-Fabrication des capteurs ChemFETs

Le procédé technologique de micro-capteurs ChemFETs à canal préformé et connectés face avant est basé sur les étapes standards de la technologie silicium, les étapes de la réalisation sont présentées par la suite commençons du choix du substrat jusqu'au choix de l'encapsulation des puces.

I-1-1-Choix du substrat

Avant de réaliser tout les composants microélectronique il faut définir le substrat c'est-à-dire le matériau dans lequel sera réalisé le dispositif.

Les capteurs ISFETs peuvent être fabriqués sur wafer du silicium, les verres en pyrex et les céramiques. Dans notre cas le choix est porté sur une plaque du silicium de type N où la mobilité des électrons est trois fois plus grande que celle des trous pour la conduction dans l'orientation $\langle 100 \rangle$ [22].

I-1-2-Nettoyage du substrat

Cette étape est répétée durant tout le processus afin d'éliminer toutes les impuretés sur la surface de la plaquette [23] :

- Nettoyage des plaquettes dans le bain H₂SO₄ (90%) : H₂O₂ (10%) pendant 30secondes.
- Rinçage des plaquettes dans un b cher pendant 5 minutes avec mesure de résistivité et séchage sous azote.
- Immersion 30 secondes dans une solution tampon 10% d'HF suffisante pour éliminer la couche d'oxyde contenant les impuretés et r siduals.
- Rinçage des plaquettes et séchage sous azote.

Une mince couche d'oxyde de silicium est formée, cette couche d'oxyde piège les impuretés organiques et les ions Na⁺ sur la surface. Elle est finalement retirée afin d'assurer la propreté de la plaquette

I-1-3-Oxydation de masque

Une couche d'oxyde de silicium SiO₂ est utilisée pour masquer et protéger les zones non soumises à différentes opérations futures (implantations, recuits,...). Le substrat est placé dans un four d'oxydation à haute température (1150 C) pendant 3 heures. Au cours de cette étape, une couche de SiO₂ thermique (800 nm) est formée par oxydation humide.

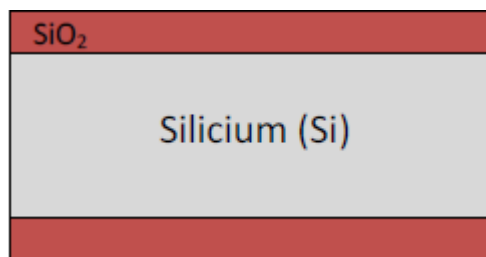


Figure (IV -1) : oxydation de masque.

I-1-4-Photogravure de l'oxyde de champ

Après oxydation, la plaquette de silicium est entièrement recouverte d'oxyde de silicium.

Cet oxyde protège les zones non traitées et empêchera les dopants d'atteindre toute la plaquette de silicium.

Cette étape est destinée à graver l'oxyde de masquage pour former le caisson P et les zones actives, comme la figure ci-dessous le montre Elle se déroule selon les étapes de photolithographie standard :

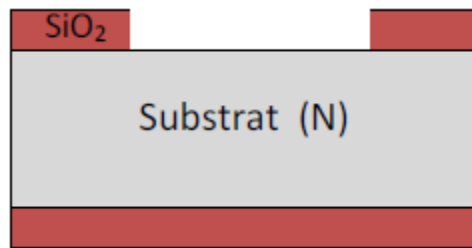


Figure (IV -2) : gravure d'oxyde

I-1-5-Oxyde de pré-implantation et Implantation du caisson P

Au cours de cette étape, une couche mince d'oxyde de silicium est formée par oxydation sèche à une température de 1000°C pendant 45 minutes (Figure VI.3). A travers cette couche, on implante les dopants successivement du bore et de l'arsenic pour créer des caissons profonds P+ puis les zones actives N+ (drain, source)

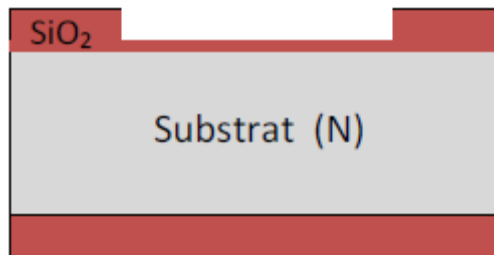


Figure (IV -3) : oxydation de pré -
implantation

L'implantation d'ions est une technique à basse température pour introduire des impuretés (dopants) dans la plaquette de silicium et offre une plus grande flexibilité que la diffusion.

Elle est utilisée pour régler avec précision la tension de seuil. L'énergie des ions détermine à quelle profondeur ils vont pénétrer dans la plaquette, tandis que le courant de faisceau et le temps d'exposition déterminent la dose d'implantation.

Le dopage du caisson est effectuée par une implantation de bore .Le système d'implantation d'ions dirige et balaie un faisceau d'ions sur la surface de la plaquette de silicium.

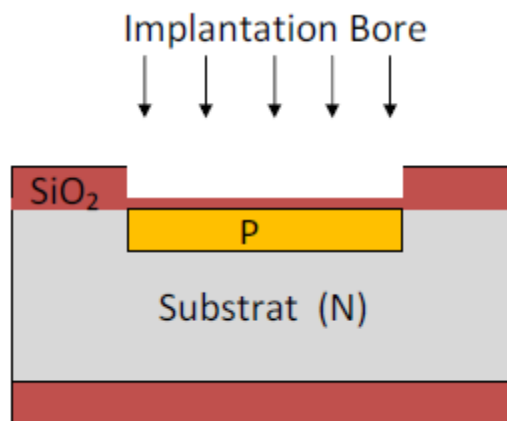


Figure (IV -4): implantation des caisson P

I-1-6-Recuit de diffusion

L'implantation est suivie par une étape de recuit thermique à 1150°C pendant 90 minutes qui permet de redistribuer profondément et activer électriquement les atomes de bore implantés dans le silicium mais aussi de réduire les défauts cristallins créés par l'implantation ionique. L'oxyde de pré-implantation est conservé et permet d'éviter une exodiffusion du bore.

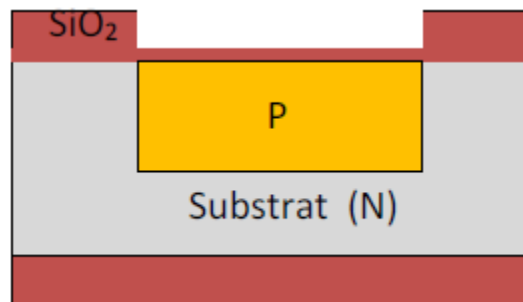


Figure (IV -5) : recuit de diffusion

I-1-7-Implantation de caisson P^+

L'implantation d'un caisson P^+ en bore qui sert à collecter les courants parasites avant qu'ils n'atteignent les zones sensibles du composant

Ce caisson permet de limiter la conduction d'un courant de fuite surfacique grâce à la jonction PN ainsi créée.

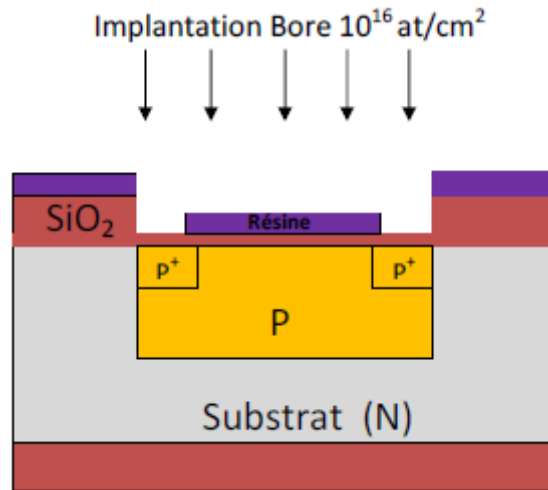


Figure (IV -6) : implantation des caissons P⁺

Notons qu'une fois l'implantation faite, la résine ayant été fortement échauffée durant cette étape, elle ne se retire pas simplement par un rinçage à l'acétone mais nécessite un plasma O₂ de 45 minutes ou plus pour dissocier tous les composés volatils (CO, CO₂, H₂O...).

I-1-8-Implantation des zones actives source et drain

Les zones actives source et drain sont réalisées par implantation d'ions arsenic à travers l'oxyde de pré-implantation. Elle permet un contrôle précis de l'énergie du faisceau. La procédure se termine par le nettoyage de la résine au plasma oxygène (O₂ pendant 45 minutes).

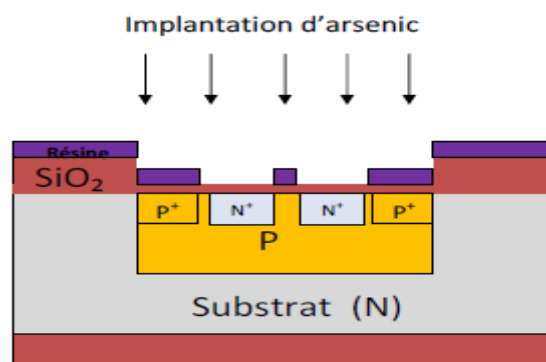
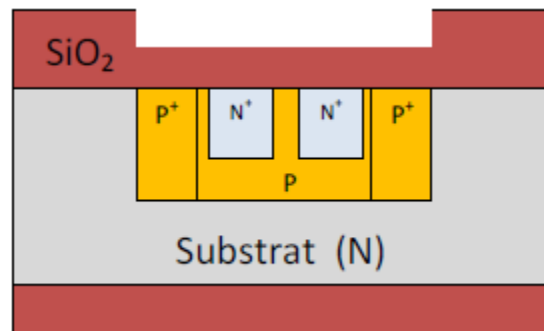


Figure (IV -7) : implantation d'arsenic

I-1-9-Redistribution sous atmosphère oxydante

Cette étape a pour but de redistribuer plus profondément et d'activer électriquement les atomes de bore et d'arsenic (les zones P⁺ et N⁺). En parallèle, elle permet de réduire les défauts cristallins créés par l'implantation ionique. Cette redistribution a lieu sous ambiance oxydante, faisant ainsi croître un oxyde protecteur de 600 nm. Le cycle thermique de la redistribution a été optimisé en tenant compte de la diffusion du caisson d'isolation durant le bilan thermique. Il est caractérisé par une oxydation humide à température 1150 °C pendant deux heures :



**Figure (IV -8) : redistribution sous
ambiante oxydante**

I-1-10-Ouverture de la grille

Cette étape est destinée à graver l'oxyde déjà formé afin de réaliser l'oxyde de grille avec, une épaisseur désirée. Une attaque chimique dans un bain HF (10%) permet de graver l'oxyde de silicium.

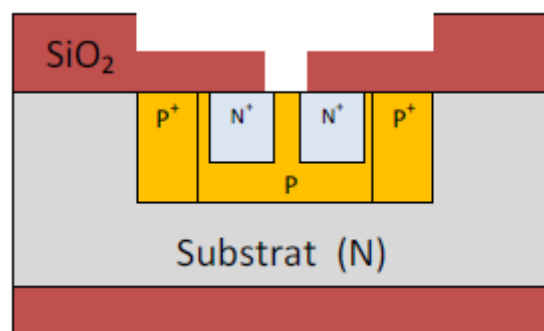


Figure (IV -9) : ouverture de la grille

I-1-11-Nettoyage RCA

Cette étape est très critique, il faut que la surface en silicium soit extrêmement propre avant l'oxydation de grille. Nous avons donc fait le choix du nettoyage RCA qui, par ses différentes étapes, permet de retirer tout type de contaminants organiques, ioniques et liées aux métaux lourds. Ce nettoyage des plaquettes utilise six bains successifs[24].

- Un bain d'acide nitrique HNO_3 à 80°C pendant 10 minutes pour oxyder la surface du silicium (quelques nanomètres) tout en détruisant la plupart des composés organiques présents sur le substrat suivi d'un rinçage EDI et d'un séchage sous azote

Un bain de HF 10% pendant 30 secondes pour enlever l'oxyde superficiel suivi d'un rinçage EDI et un séchage sous azote.

- Un bain d'ammoniaque NH_4OH (28%) et d'eau oxygénée H_2O_2 (30%) + E.D.I. à 80°C pendant 10 minutes, pour retirer les contaminations organiques et métalliques, suivi d'un rinçage EDI et d'un séchage sous azote.

- Un bain d'acide chlorhydrique HCl (37%) + eau oxygénée H_2O_2 (30%) + E.D.I. à 80°C pendant 5 minutes pour enlever les contaminants métalliques, suivi d'un rinçage EDI et d'un séchage sous azote.

- Un bain de HF 10% pendant 30 secondes pour enlever l'oxyde superficiel formé précédemment suivi d'un dernier rinçage EDI et d'un séchage sous azote.

I-1-12-Oxydation de grille

Après le nettoyage RCA, les plaques doivent être enfournées immédiatement pour éviter toute contamination de la surface. L'oxydation de grille des composants ChemFETs est une étape qui va influencer sur les propriétés électriques du transistor, il est important de bien contrôler l'épaisseur et la qualité de cet oxyde de silicium SiO_2 . Cette étape est réalisée par oxydation thermique sèche du silicium à une température de 1000°C pendant 45 minutes. Elle permet d'assurer la croissance d'une mince couche de SiO_2 de 50 nm d'épaisseur de bonne qualité diélectrique

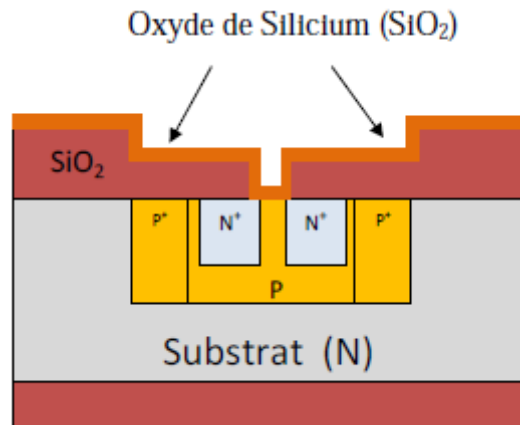


Figure (IV -10) : oxyde de grille

I-1-13-Dépôt de nitrure du silicium par LPCVD

Nous déposons une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 de 50 nm d'épaisseur par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD), 20 μm de largeur et 900 μm de longueur. Cette couche de bonne qualité diélectrique est utilisée comme une membrane sensible au potentiel hydrogène (pH).

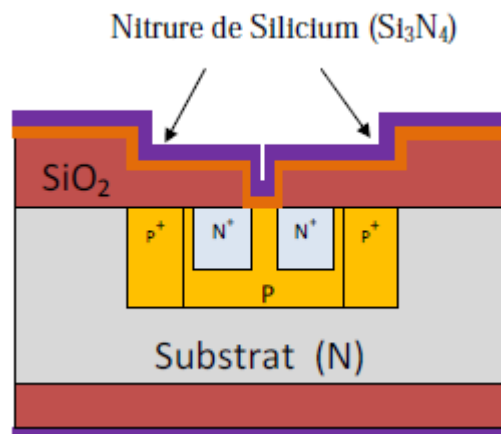


Figure (IV -11) : dépôt de nitrure de silicium

I-1-14-Ouverture des contacts

En suivant les techniques de photolithographie, nous définissons les zones d'ouvertures qui assureront de bons contacts électriques entre le métal et les zones actives du composant (drain, source, substrat). L'ouverture des contacts consiste à attaquer le nitrure de silicium Si_3N_4 par une gravure plasma RIE et l'oxyde de silicium par gravure humide (buffer HF) pendant 10 minutes pour réaliser les ouvertures de contact avant le dépôt de métal.

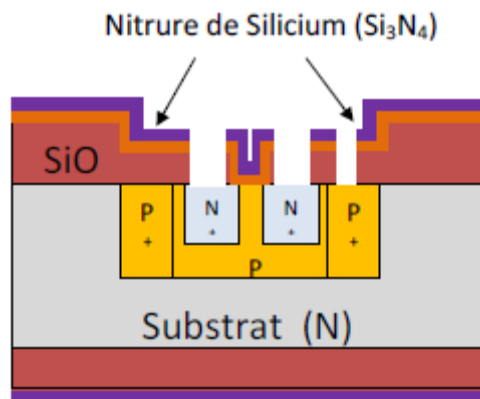


Figure (IV -12) : ouverture de contact

I-1-14-Métallisation tantale /platine

Cette étape sert à former des contacts fiables sur les zones actives du composant et réaliser les microélectrodes de références et de polarisation. Les couches tantale/platine (Ta/Pt) ont été déposées sur la surface de la plaquette par évaporation thermique 50nm/200nm. Le platine est connu pour ses difficultés d'accroche sur un substrat de silicium d'où l'utilisation d'une couche de tantale comme couche d'accroche. Le dépôt de la résine se fait par "Lift off" .

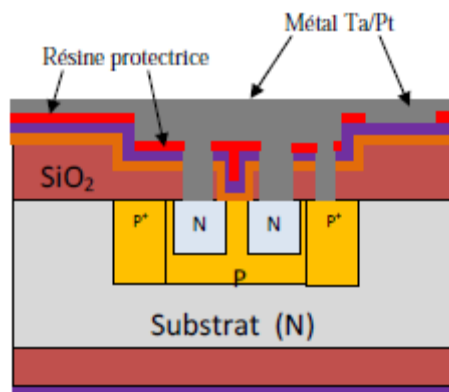


Figure (IV -13) : Photolithographie "Lift off" et métallisation Ta/Pt

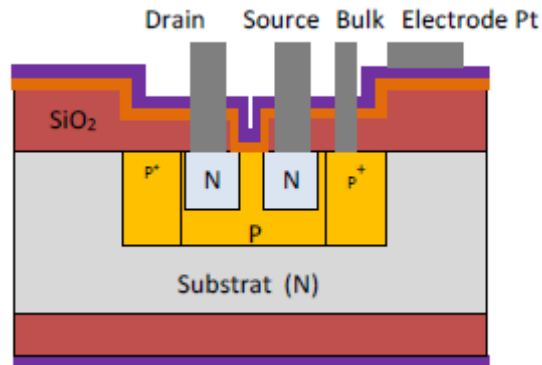


Figure (IV -14) : Contact métallique

Tantale/platine

I-1-15-Recuit de Métallisation

Dés que la résine est totalement retirée, nous avons recuit des plaquettes pendant 20m sous azote hydrogéné à 250°C. Cette étape diminue les contraintes dans les zones métallisées et améliore les propriétés d'accrochage de la couche métallique.

I-1-16-Métallisation Argent

Dans cette étape, nous déposons de l'argent sur le bout de la future électrode de référence

Donc, après une étape de photolithographie " lift-off ", nous déposons l'argent par évaporation et le résultat obtenu est schématisé sur la figure ci-dessous :

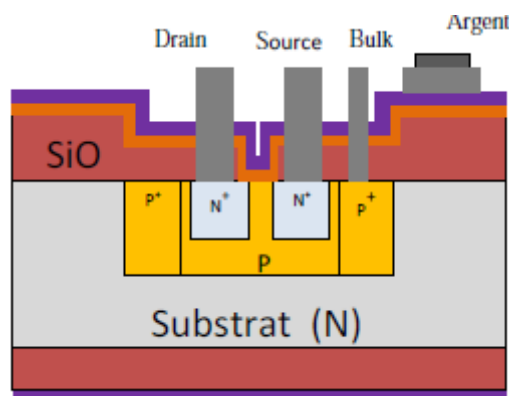


Figure (IV -15) : dépôts d'argent sur l'électrode

I-2-Encapsulation

L'encapsulation d'un capteur ISFET protège du milieu liquide les différentes connexions électriques, le substrat de silicium et le support. La réalisation à l'échelle

industrielle des capteurs chimiques ISFETs 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 les paramètres tels que: la stabilité temporelle, le temps de réponse et la durée de vie du ISFET. Le concept habituel de l'encapsulation doit satisfaire les demandes suivantes :

- Bonne adhérence de l'encapsulant sur la puce ISFET, 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 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 ISFETs, il faut tenir compte des points suivants:

- Intégration d'une électrode de référence ou d'une structure de référence Re-FET;
- Biocompatibilité du système entier;
- Possibilité de stérilisation périodique.

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

La technique d'encapsulation des ISFETs a été dérivée des technologies, des circuits intégrés. Les puces ISFETs ont ainsi été protégées par une couche épaisse de passivation et ensuite enrobée. Cependant l'encapsulation des ISFETs possède des points particuliers: la grille sensible ne doit pas être recouverte alors que le reste du capteur des connexions électriques doit être entièrement recouvert par un encapsulant.

Plusieurs techniques d'encapsulation ont été développées. La technique la plus simple, consiste à encapsuler manuellement le capteur ISFET. Cependant, elle est coûteuse en temps, n'est pas reproductible et elle est caractérisée par des surfaces non planaires [25].

L'encapsulation des puces est un défi pour la technologie des micro-capteurs chimiques ISFETs. Dernièrement, plusieurs matériaux (verre, époxy, poly imides, silicone) et leurs méthodes de dépôt ont été développés. 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 ISFETs 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.

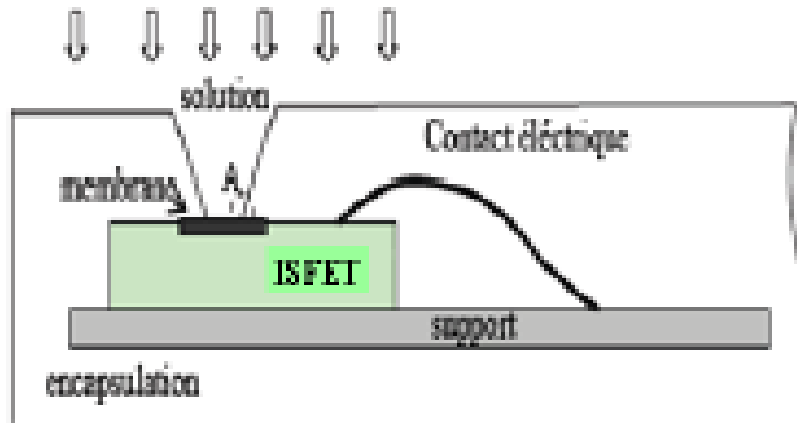


Figure (IV-16) : encapsulation d'un ChemFET

II-CNT et graphène SensFETs

Dans certains cas, le silicium SensFET ne peut pas être employé pour sentir les phénomènes et le graphène et le carbone Nanotubes sont employés en même temps que des circuits de CMOS. Ces types de sonde sont employés couramment pour des applications biologiques et la détection d'ADN.

L'ISFET est intégré tous ainsi que l'amplificateur correspondant. Les frais détectés sont directement convertis en signal par l'amplificateur qui exécute la formation d'amplification et de signal.

Les différentes pièces sont des transistors de MOS reliés ensemble comme circuit intégré. Le nombre de transistors dépend du but et de la technologie d'ISFET.

D'ailleurs, un circuit numérique pour le calcul et le stockage peut être inséré dans la même puce, faisant alors une puce hybride ou une puce intelligente

Dans le cas de CNT SensFET comme illustré à la figure ci-dessous, la solution biochimique est détectée par l'intermédiaire du nanotube de carbone qui réagit avec l'élément chimique correspondant. Le même procédé est fait avec le capteur au graphène. Cependant, dans le cas du graphène, l'analyse est faite à l'aide de modélisation 2D et simulation, tandis que dans CNT il y a un travail 1D.

Les ions attirés par les CNTs modifient la conductivité de CNT et par conséquent entraînent une modification dans le courant rassemblé aux extrémités de CNT. La même chose se produit pour le cas du graphène. Cependant, pour ce cas, les ions collent sur toute la surface et modifient la conductivité de la feuille de graphène. Cette feuille est insérée entre le drain et la source et fait un GrFET. Des calculs et les simulations sont faits à l'aide des principes de transistor au graphène.

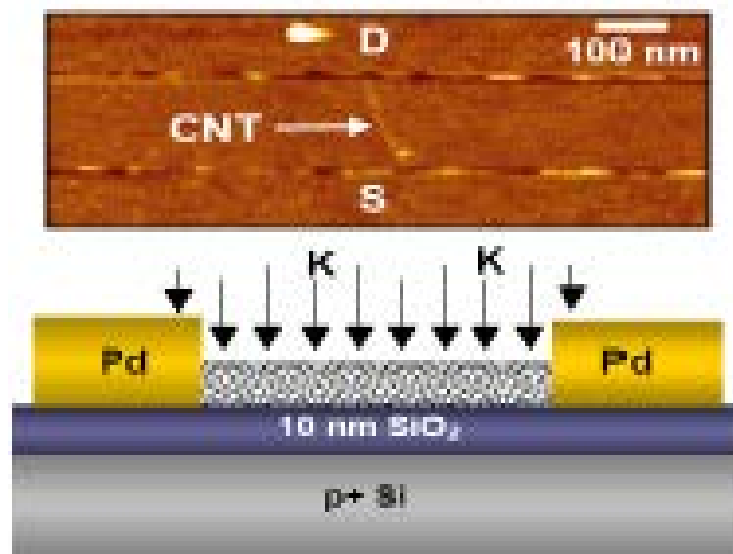


Figure (IV-17) : drain et source liés par CNT

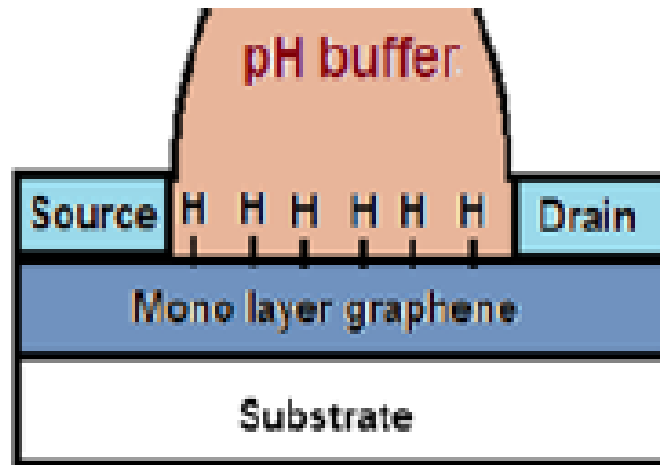


Figure (IV-18) : drain et source liés par une feuille de graphène

Des simulations sont faites sur les différents capteurs qui sont CNT, Graphène et SiFET. Des recherches indiquent que le Graphène et CNT sont mieux adaptés aux applications biologiques et médicales pendant que leur toxicité peut être surveillée. Des capteurs basés sur silicium peuvent être utilisées dans une série d'applications comprenant des applications médicales où le contact direct est surveillé [26].

III- avantages et inconvénients des ChemFETs

Ce tableau regroupe les avantages et les inconvénients des capteurs chimiques ISFETs :

Avantages	Inconvénients
Compatibilité avec la technologie silicium	Dérivé temporelle
Faible cout	Vieillessement
Possibilité de conception des jetables	Sensible à la force ionique de solution
Miniaturisation	Calibration fréquente
Intégration dans les systèmes monolithiques	Optimisation de packaging
Robustesse	Difficulté d'intégration des couches sensible
Facilité et commodité d'utilisation	Intégration d'une électrode de référence
Faible résistance de sortie.	
Caractère générique : adaptation a tout type d'ions dans le cadre de systèmes multi capteurs.	

Court temps de réponse.	
Faible énergie de consommation.	
Interface avec la micro-fluidique.	
Non nécessité de maintient spécial	

VI-Domains d'applications

Les capteurs chimiques sont utilisés dans des différents domaines tel que :

- _ Le médical : examens (mesure de pH sanguin, de densité de CO₂ sanguin), thérapie (mesure de gaz respiratoire, dispositif de fonctionnement des organes artificiels, mesure des gaz anesthésiants).
- _ L'industrie agroalimentaire pour le contrôle de la qualité et dans l'industrie chimique pour le contrôle les procédés de transformation.
- _ La domotique : détection de fuites de gaz domestique, détecteur d'humidité, de fumée prévention de sinistre (dispositifs d'alarme, détection d'odeurs)
- _ La surveillance de l'environnement : mesure de polluants aquatiques ou atmosphérique.
- _ Dans la protection civil ou militaire : détection de neurotoxiques d'explosifs ou stupéfiants.

Conclusion

L'intégration et la miniaturisation des microsystèmes et micro-capteurs chimiques sont des points essentiels pour améliorer les performances des analyses en milieux aqueux. ces capteurs servent à transformer les grandeurs chimiques en signaux électriques qui seront traités afin de réduire les influences parasites (dérive, température, lumière,...). L'utilisation des technologies de microélectronique pour la réalisation de ces capteurs permet une intégration et de faibles coûts de production grâce à la fabrication collective.

Au cours de ce chapitre, nous avons explicité les outils et les technologies nécessaires pour la réalisation des capteurs ChemFETs à partir du choix du substrat jusqu'au l'encapsulation, nous avons aussi présenté les capteurs au graphène et nanotubes de carbone. et le domaine d'application et avantages et inconvénients des ChemFETs.

Conclusion générale

Notre travail est consacré à l'étude de développement des capteurs électrochimiques ChemFETs. L'objectif de ce mémoire était de comprendre les phénomènes mis en jeu, lors la détection enzymatique afin de l'optimiser pour une détection du glutamate.

On a vu les capteurs à l'échelle microscopique, on a vu leur caractéristique et leur fonctionnement tout en mentionnant les équations qui régissent. De ces derniers nous sommes introduits dans les capteurs chimiques à effet champ (ChemFET).

Le capteur chimique potentiométrique de type ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor), constitué d'une structure de base similaire à celle d'un MOSFET, qui représente le transducteur électrique, et une couche sensible déposée sur l'électrode de grille remplaçant l'électrode de grille métallique du transistor MOSFET conventionnel (transducteur chimique)

Pour expliquer le fonctionnement de cette structure ISFET la théorie du « Site-Binding» qui semble la seule théorie utilisée à l'heure actuelle a été présentée ainsi que le modèle de «Gouy-Chapman-stren» qui décrit distribution du potentiel dans la couche diffuse de l'interface solide/électrolyte.

Dans la troisième partie du travail on a décrit le fonctionnement électrochimique du capteur ISFET. Cette étude va nous permettre de passer à l'étude du capteur ENFET fondu sur la détection du glutamate.

En dernière partie on a incliné à l'intégration des micro-capteurs chimiques tout en détaillant les étapes technologique nécessaires, comme nous l'avons introduit des nouveau matériaux qui prennent de l'ampleur ces dernière années notamment dans le domaine médical.

On a aussi constaté que le graphène et le nano tube de carbone sont tres appropriés pour biologiques en particuliers l'analyse de l'ADN.

Ainsi, il est possible d'envisager l'intégration d'un système d'adressage de type électrochimique sur les membranes, soit pour concentrer localement au niveau de la membrane les molécules à détecter, augmentant de ce fait la sensibilité du capteur.

Références et bibliographique

- [1] thèse Yacouba SANGO« conception et fabrication de capteurs et leur technique d'intégration pour des applications dans des domaines de la santé et de l'environnement », Ecole normale supérieure de Cachan, 2012.
- [2] Chapitre03, Les capteurs électrochimiques et biochimiques.pdf.
- [3] «le conditionnement de signal », sti-tice.ac.orléans-tours.
- [4] [10] [11] Mémoire Meriem HALATA« Etude des biocapteurs », Université de Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2016.
- [5] Cours thème I, acquisition d'une grandeur physique.
- [6], [7] Cours capteurs et transmetteurs BTS-CIRA 83.
- [8] Cours capteurs.DOC, classification des capteurs, acquérir les états des systèmes.
- [9] thèse Bessem KAGHOUCHE «Etude par TCAD-SIL VACO d'une structure MOS pour la réalisation de capteurs ISFET, paramètres technologiques et électriques », Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [12]. Thèse Ahmed BENYAHIA«conception, réalisation et modalisation di micro-capteurs pour l'analyse biochimique, application à l'analyse de l'urée», université de Toulouse, 2010.
- [13] thèse, William SANT«conception, modulation et réalisation de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide»
- [14] mémoire Magister en Electronique, Kouras Sid-Ali, «Etude et simulation d'un micro-capteur chimique à base de FET».2011.
- [15] mémoire Magister en Génie microélectronique, BENABBOU Merzouk, «Etude et simulation d'un Micro-capteur»,2015
- [16] Thèse de doctorat M.L. Pourciel-Gouzy. Développement d'interfaces adaptées aux analyses biochimiques et biologiques - Application aux capteurs chimiques CHEMFETs., INSA de Toulouse, 2004
- [17] L. Michaelis, ML Menten, Kinetics of invertase action, Biochem, Z 49, 1913, 333–369

Références bibliographique

- [18] D. Braken, D. Rand, A. Andrei, R. Huys, M. Spira, S. Yitzchaik, J. Shappir, G. Borghs, G. Callewaert, C. Bartic, Glutamate sensing with enzyme-modified floating-gate field effect transistors, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 2009
- [19] Thèse de doctorat A. Benyahia, Conception, réalisation et modélisation de microcapteurs pour l'analyse biochimique Application à la détection de l'urée, UPS de Toulouse, 2010
- [20] Thèse de doctorat L. Bousse, The chemical sensitivity of electrolyte/insulator/silicon structures: fundamentals of ISFET operation, Technische Hogeschool Twente, 1982.
- [21] these doctorat L. Bousse, N. De Rooij, P. Bergveld, Operation of chemically sensitive field effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface, *Ieee Trans. Electron Devices*, ED30.
- [22] Thèse de doctorat W. Sant, Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETs pour des applications à l'hémodialyse, UPS de Toulouse 2004
- [23] these doctorat M.J. Madou. Fundamentals of microfabrication, the science of miniaturization, CRC, 2002.
- [24] Article W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology, *J. Electrochem. Soc*", 1990,
- [25] mémoire Magister BENATTOU Nadia, Etude des caractéristiques de détection d'un capteur à effet champ ISFET avec membrane en nitrure d'aluminium, 2013.
- [26] A.BENFDILA and A. LAKHLEF, investigation on field effect based sensing devices, NanFIS 2016, Gratz, Autriche.

Résumé :

Les capteurs sont devenus aujourd'hui très utiles dans des nombreuses applications comme la biologie et la biochimie et l'environnement, et la médecine,

Aussi le domaine des micro-capteurs ont connu un développement remarquable, leurs compatibilités avec la technologie du silicium et leur caractère générique a permis leurs utilisations dans des différentes applications.

Dans notre travail nous intéressons aux capteurs chimiques à effet champs ou ISFET. Qui a été développés par P. BERGVELD en 1970, ces derniers pourront remporter un grand succès par leurs applications.

Le capteur ISFET est un transistor MOS à effet champ ou MOSFET, dont l'électrode de grille est remplacée par un ensemble constitué de l'électrode de référence et de l'électrolyte à analyser et d'une couche sensible à l'ion recherché.

Mots clefs :

Capteur chimique, ChemFETs, ISFETs. Glutamate-EnFET.