



**HAL**  
open science

# Élaboration et réalisation de transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré dédiés à la détection en milieu liquide

Ismail Bouhadda

## ► To cite this version:

Ismail Bouhadda. Élaboration et réalisation de transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré dédiés à la détection en milieu liquide. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S131 . tel-01148482

**HAL Id: tel-01148482**

**<https://theses.hal.science/tel-01148482>**

Submitted on 4 May 2015

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

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



**THÈSE /UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : Electronique*

**Ecole doctorale MATISSE**

présentée par

**Ismail Bouhadda**

Préparée à l'unité de recherche IETR, UMR 6164  
Département Microélectronique et Microcapteurs  
UFR Informatique-Electronique

---

**Elaboration et  
réalisation de  
transistors à effet de  
champ à canal  
microfluidique  
intégrés dédiés à la  
détection en milieu  
liquide**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 10 Juillet 2014**

devant le jury composé de :

**Mohamed KECHOUANE**

Professeur, USTHB, Alger, Algérie/ *rapporteur*

**Pierre-Yves TESSIER**

Maitre de conférences HDR, Institut des Matériaux  
Jean Rouxel, IMN, Nantes / *rapporteur*

**Abdelhamid ERRACHID**

Professeur, ISA, Université Claude Bernard Lyon 1/  
*examineur*

**Florence RAZAN**

Maitre de conférences, SATIE, ENS Cachan  
antenne de Bretagne/ *examinatrice*

**Laurent PICHON**

Professeur, IETR, Université de Rennes1/  
*examineur*

**France LE BIHAN**

Professeur, IETR, Université de Rennes 1/ *directrice  
de thèse*

**Olivier DE SAGAZAN**

Ingénieur de Recherche, IETR, Université de  
Rennes 1 / *co-directeur de thèse*



## *Remerciements*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur M. Tayeb MOHAMMED-BRAHIM pour m'avoir accueilli au sein de son département Microélectronique et Microcapteurs de IETR à l'Université de Rennes 1.

Que mes remerciements les plus sincères soient adressés à France LE BIHAN, directrice de thèse, dont l'aide scientifique a été crucial, je lui exprime ma gratitude pour m'avoir fait intégrer le monde de l'enseignement au sein du département GEII de l'IUT de Rennes.

Un grand merci à Olivier De Sagazan, co-directeur de thèse, à qui je dois la formation technique en salle blanche, ainsi que pour ses précieux conseils techniques qui ont permis l'avancement de ces travaux.

Je remercie monsieur Mohamed Kechouane, professeur à USTHB d'Alger, et monsieur Pierre-Yves Tessier, maître de conférence HDR à l'Université de Nantes d'avoir accepté d'examiner ces travaux de recherche et pour leurs conseils autant que rapporteurs.

Je remercie également Madame Florence RAZAN, maître de conférence à l'ENS Cachan antenne de Bretagne et messieurs Abdelhamid ERRACHID, professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 ainsi que monsieur Laurent PICHON, professeur à l'Université de Rennes 1, d'avoir accepté de faire partie de jury.

Je remercie également tout le personnel de l'équipe de l'IETR : Christophe Lebreton, Nathalie Coulon, Régis Rogel, Maxime Harnois, Emmanuel Jacques, Xavier Morvan, Hervé Lermithé, Samuel Crand et les deux secrétaires Fabienne et Nathalie pour leur précieuse aide.

Un grand merci pour la doctorante Sarah Bebiche, pour son énorme aide sur les corrections de cet écrit ainsi que sa patience et toutes les discussions sympathiques qu'on a pu échanger pendant nos pauses « quand on avait rarement l'occasion de les prendre ».

Sans oublier l'équipe CMS de l'USTHB au complet et le Pr.Abla Rahal en particulier.

Je souhaite également bon courage à tous les doctorants qui n'ont pas terminé leur travail de thèse: Sarah, Brice, Wenlin, HangPeng, Maxime, Mahmoud, Yanick, Florent et Leitia.

Je remercie également mes parents qui m'ont toujours soutenu pour en arriver là, ainsi qu'à toute ma famille à qui je dédie ce travail, sans oublier la grande bande de tennis de table, qui m'a permis de m'évader et avec qui j'ai pu passer des moments inoubliables. Merci les cerclistes !



---

# Sommaire

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	1
<b><u>CHAPITRE 1 : CAPTEURS CHIMIQUES ET MICROFLUIDIQUE</u></b> .....	5
I. Les capteurs chimiques et biochimiques en milieu liquide .....	6
I – 1. Définition .....	6
I – 2. Mode de détection des espèces chimiques .....	6
I – 3. Détection électrochimique.....	10
I – 3-1. Détection électrochimique à base d'électrodes.....	10
I – 3-2. Détection électrochimique à base des transistors.....	15
II. Microfluidique et technologie des microcanaux .....	27
II – 1. Généralités sur la microfluidique.....	27
II – 2. Fabrication des microcanaux par les techniques dures .....	28
II – 2-1. Micro-usinage de volume .....	28
II – 2-2. Micro-usinage de surface .....	32
II – 2-3. Bonding .....	33
II – 3. Fabrication par les techniques douces.....	36
III. Notions de mécanique des fluides .....	38
III – 1. Généralités .....	38
III – 2. Ecoulement des fluides dans les microcanaux .....	41
III – 3. Calcul du débit dans les microcanaux .....	43
IV. Conclusion.....	44

---

---

<b><u>CHAPITRE II : MICROCANAU</u></b>	45
I. Matériaux utilisés	46
I - 1. Le silicium et ses techniques de dépôt	46
I – 1-1. Le silicium monocristallin	46
I – 1-2. Le silicium polycristallin	47
I – 1-3. Le silicium amorphe	47
I - 2. L'oxyde de silicium et ses techniques de dépôt	49
I – 2-1. L'oxyde thermique	49
I – 2-2. L'oxyde déposé	50
I - 3. Le nitrure de silicium et ses techniques de dépôt	51
I – 3-1. Nitrure de silicium LPCVD	51
I – 3-1. Nitrure de silicium PECVD	51
I - 4. Le germanium	51
I - 5. Les métaux utilisés	52
II. Fabrication des microcanaux	53
II - 1. Méthode 1 (Méthode de rebouchage)	54
II - 2. Méthode 2 (Libération via les ouvertures)	56
II – 2-1. Procédé de fabrication	57
II – 2-2. Couche sacrificielle	58
III. Géométrie des microcanaux	65
IV. Conclusion	70
<b><u>CHAPITRE 3 : TRANSISTORS A CANAUX MICROFLUIDIQUES</u></b>	
<b><u>INTEGRES - PROCEDE FACE AVANT</u></b>	73
I. Présentation de la structure	74
II. Procédé de fabrication	75
II - 1. Description générale	75
II – 1-1. Nettoyage du wafer	75
II - 1-2. Oxydation humide	75

---

II – 1-3. Définition des zones dopées des sources et drains .....	75
II – 1-4. Dopage.....	76
II – 1-5. Retrait d'oxyde humide (masque 2) .....	76
II – 1-6. Nettoyage RCA (préparation de l'interface Silicium / Isolant de grille).....	77
II – 1-7. Oxydation de grille (oxyde sec) .....	77
II – 1-8. Dépôt de la couche sacrificielle et définition du canal microfluidique .....	77
II – 1-9. Dépôt d'une couche isolante et ouverture .....	78
II – 1-10. Dépôt et définition de la couche structurale .....	78
II – 1-11. Encapsulation et libération du canal.....	79
II - 2. Effet de la couche sacrificielle.....	81
II – 2-1. Couche sacrificielle en oxyde de silicium .....	81
II – 2-2. Germanium comme couche sacrificielle .....	82
II – 2-3. Résine S1818 comme couche sacrificielle .....	83
III. Caractérisations électriques .....	85
III - 1. Principe de fonctionnement des transistors .....	85
III – 1-1. Etat bloquant .....	86
III – 1-2. Etat passant .....	86
III – 1-3. Régime linéaire .....	86
III – 1-4. Régime saturé.....	87
III – 1-5. Caractéristique de transfert .....	87
III – 1-6. Caractéristique de sortie.....	88
III – 1-7. Extraction des paramètres caractéristiques .....	89
III - 2. Résultats électriques .....	91
III – 2-1. Tests de libération .....	91
III – 2-2. Caractéristique de sortie.....	93
III – 2-3. Mesures en milieu liquide .....	94
III – 2-4. Tests en fonction du temps.....	95
III - 3. Résultats en tant que capteur de pH .....	96
IV. Nouvelles structures .....	97

---



IV - 1. Modifications technologiques .....	97
IV - 2. Résultats électriques.....	100
IV – 2-1. Caractérisations de sortie .....	100
IV – 2-2. Caractérisations de transfert : air-liquide .....	100
IV – 2-2. Effet de la géométrie W /L.....	103
IV – 2-3. Effet du positionnement dans le canal microfluidique.....	104
IV - 3. Résultats de détection en pH .....	106
IV - 4. Stabilité des capteurs (Air / Eau) .....	108
V. Adaptation entrées / sorties microfluidiques .....	111
V - 1. Collage PDMS.....	111
V - 2. Coulage PDMS.....	113
VI. Conclusion.....	113
<b><u>CHAPITRE 4 : TRANSISTORS A CANAUX MICROFLUIDIQUES</u></b>	
<b><u>INTEGRES - PROCEDE FACE ARRIERE</u></b> .....	115
I. Introduction .....	116
II. Premier procédé de fabrication ( double gravure humide).....	116
II – 1. Description du procédé .....	116
II – 1.1. Formation d’oxyde humide.....	116
II – 1.2. Gravure du Silicium monocristallin.....	117
II – 1.3. Dopage.....	117
II – 1.4. Retrait d’oxyde humide et oxydation sèche.....	118
II – 1.5. Dépôt de la couche sacrificielle .....	118
II – 1.6. Dépôt d’une couche isolante et ouverture.....	119
II – 1.7. Dépôt de la couche structurelle.....	119
II – 1.8. Dépôt d’une couche protectrice .....	119
II – 1.9. Finalisation de la gravure des ouvertures et libération du canal .....	122
II – 2. Tests électrique .....	123
Conclusion.....	124
III. Deuxième procédé de fabrication.....	124

---

---

III – 1. Description du procédé .....	124
III – 1.1. Gravure du silicium monocristallin .....	124
III – 1.2. Dopage.....	125
III – 1.3. Retrait d'oxyde humide+ oxydation sèche .....	125
III – 1.4. Dépôt de la couche sacrificielle.....	125
III – 1.5. Dépôt d'une couche isolante et ouverture .....	126
III – 1.6. Dépôt de la couche structurelle .....	126
III – 1.7. Finalisation de la gravure du silicium et libération du canal.....	127
III – 2. Résultats électriques .....	129
III – 2-1. Caractérisation de transfert .....	129
III – 3. Amélioration du procédé .....	131
III – 3-1. Tests de libération .....	131
III – 3-2. Caractéristiques de sorties.....	132
III – 3-4. Mesure en milieu liquide.....	133
III – 3-5. Test de pH.....	135
III – 3-6. Stabilité des capteurs (Air/Eau).....	137
III – 4. Intégration circuit microfluidique.....	138
Conclusion.....	139
IV. Design hybride .....	140
IV – 1. Réalisation des transistors procédé hybride .....	141
IV – 1-1. Oxydation thermique .....	141
IV – 1-2. 1 <sup>ière</sup> gravure de silicium (voie humide) .....	141
IV – 1-3. 2 <sup>ième</sup> gravure de silicium (voie sèche) .....	141
IV – 1-4. Dépôt et définition de la couche active.....	143
IV – 1-5. Dépôt d'isolant de grille.....	143
IV – 1-6. Dépôt de la couche sacrificielle .....	144
IV – 1-7. Dépôt d'une couche isolante et ouverture.....	144
IV – 1-8. Dépôt et définition de la grille .....	144
IV – 1-9. Dépôt et définition de l'encapsulation .....	145

---

IV – 1-10. Gravure des matériaux .....	145
IV – 1-11. Libération du canal .....	146
IV – 2. Test d'écoulement du liquide .....	147
V. Conclusion.....	148
<b><u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u></b> .....	149
<b><u>ANNEXE</u></b> .....	153
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	157



# ***INTRODUCTION GENERALE***

Aujourd'hui, il est possible de miniaturiser toutes sortes de systèmes complexes, qu'ils soient optiques, électromécaniques ou fluidiques. Cette miniaturisation vise à réduire la consommation en énergie, abaisser les coûts de production et augmenter les performances, c'est ainsi qu'a émergé le domaine des MEMS (MicroElectro Mechanical Systems). Ces systèmes sophistiqués ont donné une nouvelle dimension de création dans le domaine de la détection en milieu liquide, avec le développement de  $\mu$ TAS (micro Total Analysis Systems) ou en d'autres termes ; laboratoire sur puce (lab-on-chip). Le succès grandissant de ces dispositifs découle de leur large potentiel d'application dans différents domaines en chimie, en biologie ou en médecine pour des analyses biochimiques, ou également pour la purification ou la détection d'analyte (ADN, glycérine, certaines protéines...).

Pour la détection chimique et biochimique, différents types de capteurs existent et sont déjà utilisés, tels que les capteurs optiques, mécaniques, à ondes acoustiques ou électrochimiques. Le capteur électrochimique nous intéresse particulièrement, car il est très utilisé pour la mesure de concentrations ioniques, et que c'est sur le principe de ce dernier que se basent les travaux présentés dans ce travail. Ce dispositif peut être constitué d'un composant de type transistor à effet de champ comme les ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) ou les SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistor), développés au sein du département Microélectronique et Microcapteurs du laboratoire IETR (Institut d'Electronique et Télécommunications de Rennes). Ces capteurs présentent généralement l'inconvénient d'utiliser de grands volumes de solution, ce qui engendre des coûts de tests élevés. S'ajoute à cela le risque d'évaporation lors de l'utilisation de ces grands volumes de solution, car en s'évaporant la concentration de la solution augmente, ce qui peut engendrer des erreurs de mesure. Ces inconvénients peuvent être évités en associant directement un canal microfluidique aux capteurs. Cette association permet d'utiliser de petits volumes de solution et de diminuer le risque d'évaporation.

L'objectif de cette thèse est de développer un procédé de fabrication des transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré, au sein du département Microélectronique et microcapteurs du laboratoire IETR. Cette nouvelle structure, originale, offrirait beaucoup d'avantages ; portabilité du système, petits volumes de substances à analyser, bonne reproductibilité des performances, efficacité du rinçage en peu de temps avec de petits volumes d'eau et une grande sensibilité de détection.

Ce manuscrit présente les travaux menés, pour la réalisation des transistors à effet de champ à canal microfluidique appliqués pour la détection d'espèces chimiques.

Il est réparti en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les capteurs chimiques et les systèmes microfluidiques et comporte trois parties. La première présente les différents types de capteurs chimiques et biochimiques en milieu liquide et les différents modes de détection. Dans la partie suivante sont synthétisées les différentes techniques pour la réalisation des systèmes microfluidiques. Des notions de mécanique des fluides appliquées à la microfluidique sont ensuite exposées.

Le deuxième chapitre présente la réalisation des microstructures de type microcanaux et est divisé en trois parties. La première partie décrit les différents matériaux utilisés pour cette réalisation. Nous détaillons ensuite deux méthodes qui ont été étudiées pour la réalisation des microcanaux avec un procédé « face avant », c'est-à-dire comportant les entrées et sorties microfluidiques sur la face avant du substrat. Dans la troisième partie nous donnons des résultats de tests de passage d'un liquide dans les microcanaux, avec des calculs théoriques de leurs paramètres microfluidiques.

Le troisième chapitre regroupe les étapes du procédé technologique des transistors, avec les ouvertures situées sur la face avant du dispositif, ainsi que leurs caractérisations électriques. Il est scindé en quatre sections, la première décrit le procédé de fabrication avec les différentes étapes de dépôt et de gravure des couches. La deuxième section est réservée au principe de fonctionnement du transistor à effet de champ et à l'extraction de ses paramètres électriques, suivie des résultats de caractérisations électriques effectuées sur les transistors dans deux milieux (air et eau). Dans la troisième section, nous procédons à une modification du design de la couche sacrificielle, et des résultats de tests électriques y sont donnés. Finalement, la

dernière section comporte les essais effectués sur l'adaptation entrées/sorties, afin d'arriver à injecter le liquide tout en évoquant les problèmes rencontrés.

Le quatrième chapitre est consacré à la réalisation des transistors à effet de champ par procédé « face arrière ». Il présente tout d'abord l'optimisation des étapes technologiques et des matériaux utilisés pour la réalisation des microcanaux, avec des ouvertures situées sur la face arrière. Par la suite, ces microcanaux sont intégrés dans les transistors à effet de champ et les caractérisations électriques de ces derniers y sont présentées. La dernière partie présente les essais d'injection effectués dans les microcanaux et une nouvelle proposition de design hybride, comportant une entrée fluidique sur chaque face.

En conclusion, nous donnons une synthèse générale sur les travaux effectués, avec les principaux résultats, et nous proposons des perspectives afin d'améliorer les performances des dispositifs ainsi réalisés.



# ***CHAPITRE I :***

## ***Capteurs chimiques et microfluidique***

Le sujet de cette thèse fait appel à plusieurs aspects relevant soit des capteurs chimiques et biochimiques, soit des dispositifs microfluidiques associés à ces capteurs.

Ce chapitre présente donc des généralités sur les capteurs chimiques et biochimiques et les grands modes de transduction associés. Cette présentation est plus approfondie pour les capteurs de type électronique, avec en particulier les différentes structures à base de transistors pouvant être utilisées pour les détections chimiques, ainsi que leurs performances respectives.

La seconde partie présentera les généralités sur la microfluidique, en particulier en détaillant les technologies qui peuvent être utilisées pour la réalisation de microcanaux, ainsi qu'en donnant des éléments de la mécanique des fluides.

Nous présenterons également différents dispositifs associant détection électronique et microfluidique, permettant ainsi de présenter les intérêts du capteur proposé dans le cadre de cette thèse.



## **I. Les capteurs chimiques et biochimiques en milieu liquide**

### **I – 1. Définition**

Les capteurs chimiques et biochimiques sont des dispositifs qui convertissent une information chimique (pH, présence molécules de protéine, ADN...) en un signal détectable (optique, électrique...). Ainsi ils peuvent fournir des informations sur la composition chimique d'un solide, d'un fluide ou d'un gaz. Nous nous intéressons ici plus particulièrement à la détection en milieu liquide. Dans ce cadre, les capteurs sont utilisés pour la détection des espèces chimiques et la mesure de leur concentration, pouvant être lié à la valeur du pH d'une solution ou d'un liquide physiologique, ou à l'activité d'espèces biologiques telles que les protéines, les enzymes...

Leurs domaines d'application sont très vastes, et sont liés par exemple à l'environnement, l'industrie, la chimie, la pharmacie, la médecine, ...

### **I – 2. Mode de détection des espèces chimiques**

Afin de satisfaire les besoins de ces domaines d'application, des capteurs de différentes technologies et qui sont basés sur différents modes de détections ont été développés.

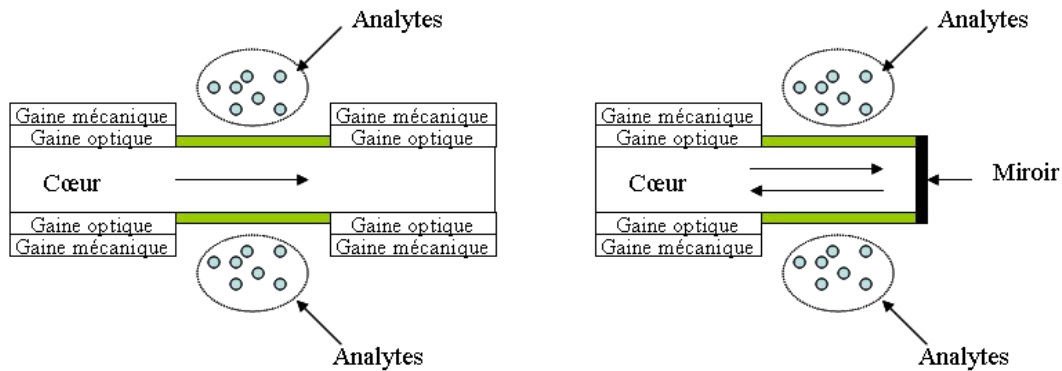
Certaines technologies spécifiques, développées dans le cadre de la détection chimique sous forme gazeuse (résistances à oxyde métallique par exemple) ne peuvent pas être utilisés pour la détection en milieu liquide, à cause de leur mode de fonctionnement spécifique (adsorption, température de fonctionnement, polarisation, ...)

Les modes de détection utilisés en milieu liquide sont par exemple les méthodes de détection par voie optique (colorimétrie, fibre optique, SPR : surface plasmon resonance), par effet mécanique (MEMS : MicroElectroMechanical Systems) ou par ondes acoustiques (SAW : Surface Acoustic Wave). Le principal mode de détection reste toutefois l'électrochimie, mais qui est difficile à miniaturiser. Enfin, les composants électroniques, en particulier les transistors à effet de champ (FET : Field Effect Transistor) sont également bien développés dans ce domaine.

- **Mode de détection optique :**

La détection des espèces chimiques et biologiques peut se faire grâce à la modification des propriétés optiques de la couche sensible ou de la solution (par exemple par absorption, résonance de plasmons de surface, fluorescence...). Certains capteurs optiques fonctionnant

en milieu liquide sont basés sur l'utilisation de fibres optiques. Leur principe général est la modification des propriétés de propagation de la lumière dans la fibre optique ou de réflexion en extrémité de ligne, liée à la présence à la surface de la fibre optique d'espèces chimiques ou biologiques. Ces différentes possibilités sont illustrées à la figure 1.1.



**Figure 1.1 :** Capteur optique pour la détection des espèces chimiques et biologiques à base de fibre optique.

Pour illustrer une application parmi la multitude de possibilités, nous donnons un exemple de capteur optique utilisé pour la détection du pH. Ce système offre deux différents types de détection :

- Le premier consiste à immobiliser sur la surface du cœur de la fibre optique des indicateurs de pH qui fonctionnent sur une gamme de pH précise, comme le rouge de crésol [ $9 < \text{pH} < 13$ ], le vert de Bromocrésol [ $2 < \text{pH} < 8$ ]. Les propriétés optiques de ces indicateurs ; absorbance [Dong-08], intensité de fluorescence [Yang-07] ou la durée de vie de fluorescence [Thompson-93] sont utilisées pour la détermination du pH de la solution. Un mélange de plusieurs indicateurs peut élargir la gamme de détection, comme le mélange de rouge de Crésol, le bleu de Bromophénol et le rouge de Chlorophénol permettent une détection de pH dans l'intervalle de 4,5 jusqu'à 13 [Dong-08].
- Le deuxième type de détection consiste à déposer une couche de polymère (Hydrogel [Michie-95] ou des polyélectrolytes comme le polyéthylèneimine [Yin-11]). Ces couches changent de morphologie (gonflement) en fonction du pH de la solution. Ce gonflement est traduit par un changement de l'indice de réfraction détecté via la fibre ou un décalage du spectre de transmission [Gu-09] (figure 1.2). Une sensibilité de 0,32 nm/pH a été trouvée par Gu *et al.*

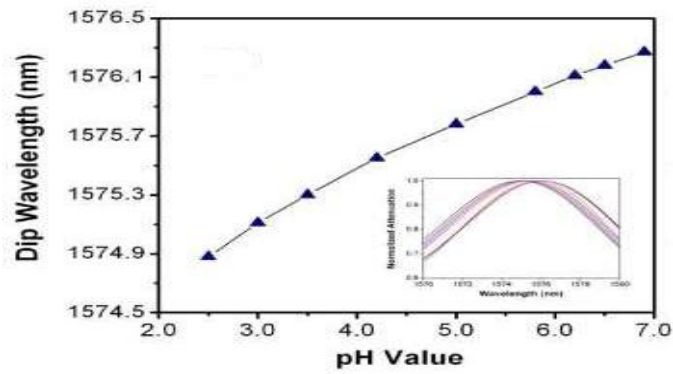


Figure 1.2: Réponse d'un capteur optique, montrant le décalage du spectre de transmission en fonction du pH de la solution [Gu-09].

Toutefois, ce type de capteurs reste relativement cher. De plus, leur connectivité est complexe et leur réponse est très sensible à la lumière environnante.

- **Mode de détection mécanique :**

Ces capteurs fonctionnent sur le principe d'une variation de masse due à une adsorption chimique. Cette mesure est très difficile et nécessite une précision très importante, atteinte grâce à des moyens détournés (pas de mesure de masse directe) et grâce au développement technologique des MEMS. Ces capteurs se présentent généralement sous forme de micro-poutres de différents matériaux tels que : le silicium, l'oxyde de silicium, le nitrure de silicium ou oxynitrure de silicium. Ils permettent en particulier la détection de gaz, la mesure d'humidité ou de molécules biologiques [Alvarez-03, Grogan-02].

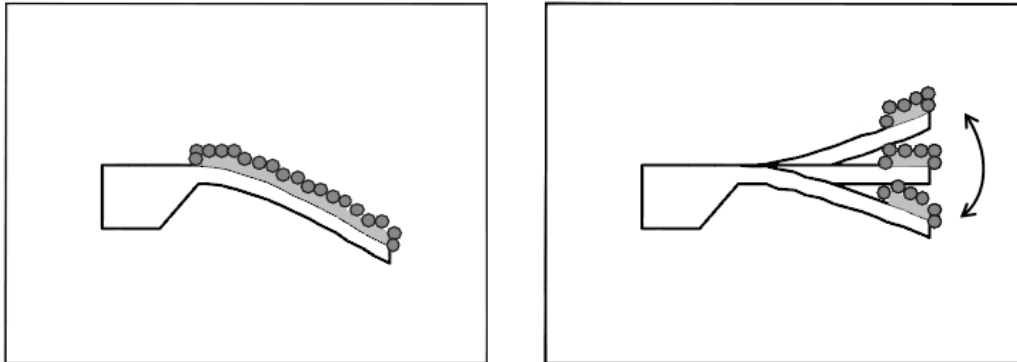
Leur principe de fonctionnement est basé sur la modification des propriétés mécaniques de cette micro-poutre. L'adsorption d'espèces chimiques ou biologiques sur une poutre recouverte d'une couche sensible modifie ses caractéristiques physico-chimiques. Ainsi sa masse varie et ses propriétés mécaniques s'en trouvent modifiées. Cette variation est détectée en utilisant différents modes de déformations mécaniques de la poutre. Ces deux modes sont illustrés à la figure 1.3. En mode statique, la variation de masse conduit à une déflexion mesurée par voie optique [Kim-02]. En mode dynamique, la modification de la masse du système conduit à une variation de la fréquence de résonance [Moulin-00] la fréquence peut être calculée par l'équation suivante :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (1)$$

$f$  : est la fréquence de résonance (Hz).

$K$  : Constante de raideur ( $\text{Kg.s}^{-2}$ ).

$M$  : Masse de la poutre (Kg).



(a) Régime statique

(b) Régime dynamique

Figure 1.3 : Détection mécanique par flexion de la poutre (a) ou variation de la fréquence de résonance (b).

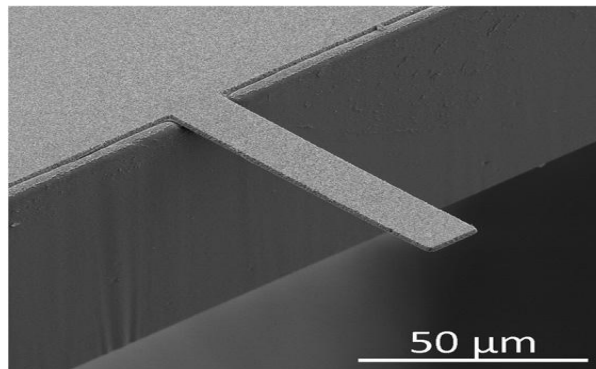


Figure 1.4 : Photo MEB d'une micro-poutre [Suter-11].

- **Mode de détection par ondes acoustiques :**

Cette méthode utilise un substrat piézoélectrique, qui subit une déformation sous l'application d'une tension, pour la propagation des ondes acoustiques et une couche sensible (couches polymères, oxydes métalliques..) aux ions à détecter. Les électrodes sont généralement des structures interdigitées, composées d'un émetteur, qui génère des ondes acoustiques sous une tension électrique, et un récepteur, qui après réception, convertit l'onde acoustique en un signal électrique.

Pour cette méthode, l'adsorption des particules par la couche sensible induit une modification des caractéristiques de propagation des ondes acoustiques (amplitude et vitesse de phase) dans cette couche sensible. Cette méthode est appliquée dans la détection de gaz comme

l'ammoniaque [Hao-10] mais est aussi utilisée en milieu liquide pour la détection du glycérol ou d'espèces biologiques comme l'ADN [Fourati-09].

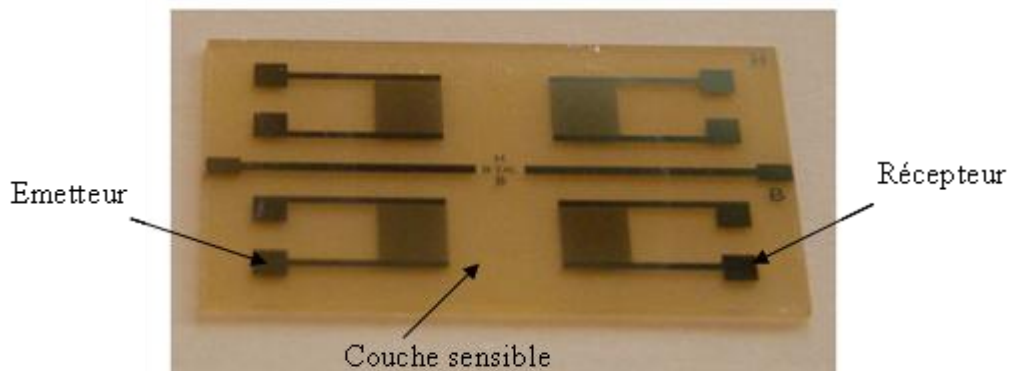


Figure 1.5: Capteur par détection acoustique [Tortissier-09].

- **Mode de détection électrochimique :**

C'est la méthode la plus utilisée pour la mesure de concentrations ioniques.

Le principe de cette méthode est basé sur la modification des propriétés électriques du dispositif par la présence des espèces chimiques ou biologiques dans l'environnement à tester. La détection la plus simple utilise un système à base d'électrodes, mais peut se faire également en utilisant des composants électroniques.

Dans cette grande famille de capteurs, nous nous intéresserons plus particulièrement à celles qui sont liées aux dispositifs électroniques (comme les ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor ou les SGFET : Suspended Gate Field Effect Transistor dit SGFET, ...).

### I – 3. Détection électrochimique

Il existe donc deux grands modes de détection par électrochimie ; soit à base d'électrodes, soit de transistors à effet de champ.

#### I – 3-1. Détection électrochimique à base d'électrodes

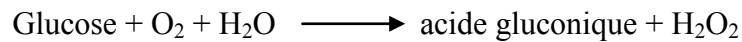
- **Ampèrométrie**

Son principe est basé sur la mesure du courant qui passe entre deux électrodes plongées dans une solution, en fonction de la tension appliquée entre ces deux électrodes.

Il existe trois générations de capteurs ; selon leur mode de réactions d'oxydation qui se produisent comme suit :

1<sup>ère</sup> génération :

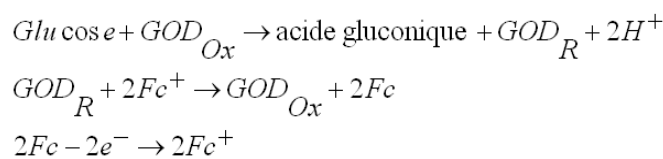
Ce sont des capteurs dont les électrodes sont à base d'oxygène. Ce type d'électrode a été mis au point en 1953 [Clark-53]. Ce genre de capteur est utilisé par exemple pour la détection de glucose mettant en jeu la réaction suivante :



La concentration de glucose est mesurée soit par la diminution de la concentration d'oxygène à l'aide d'une électrode de Clark à oxygène (composée de deux électrodes (platine, argent) immergées dans une solution de chlorure de potassium et une membrane de téflon à travers laquelle l'oxygène diffuse), soit par la mesure de la quantité d'eau oxygénée produite. Avec ce même principe, le capteur peut détecter d'autres espèces chimiques comme le cholestérol, le lactate, le gluconate, mais aussi l'hybridation d'ADN, ...

2<sup>ème</sup> génération :

L'idée développée pour cette génération est de remplacer l'oxygène par d'autres agents oxydants réversibles, qui auraient des potentiels d'oxydation appropriés et dont les concentrations pourraient être contrôlées. Des cations métalliques et leurs complexes sont généralement utilisés. Ces matériaux sont généralement appelés médiateurs. Un exemple de détection de glucose par un médiateur est donné suivant les réactions :



Avec :

- GOD : Glucose oxydase (enzyme oxydo-réducteur),
- Fc : Ferrocène (médiateur).

L'oxydation du glucose est effectuée par le glucose oxydase (GOD) qui devient réducteur (GOD<sub>R</sub>) ce dernier est ré-oxydé par le médiateur (Fc<sup>+</sup>). L'électron résultant de la ré-oxydation de Fc en Fc<sup>+</sup>, est attiré par l'électrode. Cet échange de charges donne naissance à un courant électrique entre les électrodes, d'où le caractère ampérométrique de la mesure de la concentration de glucose. Ce mécanisme est illustré à la figure 1.6.

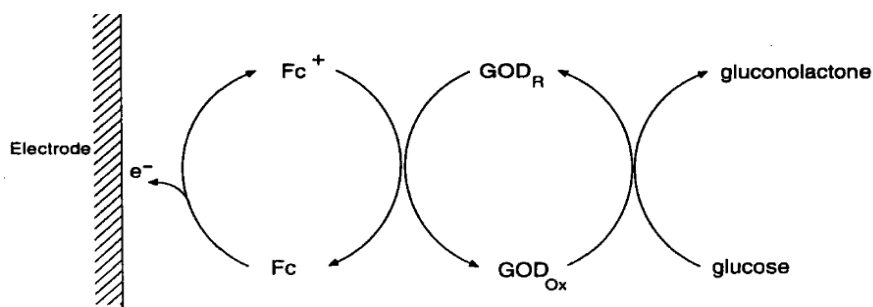


Figure 1.6: Mécanismes de détection du glucose grâce à un médiateur.

### 3<sup>ème</sup> génération:

Cette génération est basée sur l'idée de fixer une enzyme sur une électrode. Ce couplage nécessite un traitement de surface de l'électrode, car les enzymes ont tendance à être dénaturées sur les surfaces des électrodes, ce qui peut rendre la réaction de transfert des électrons de l'enzyme à l'électrode lente et irréversible. Il est possible de modifier la surface d'une électrode d'or par exemple avec le Bipyridyle, qui formera de faibles liaisons d'hydrogène avec l'enzyme.

Par ailleurs d'autres travaux de recherche ont amené à développer une méthode pour fixer une enzyme sans faire de traitement de surface. Cette méthode consiste à utiliser des électrodes de types organiques conductrices comme le tétracyanoquinidiméthane (TCNQ) ou le tétrathiafulvalène (TTF), leur surface interagit avec plusieurs types d'enzymes tout en étant stable dans les différentes solutions.

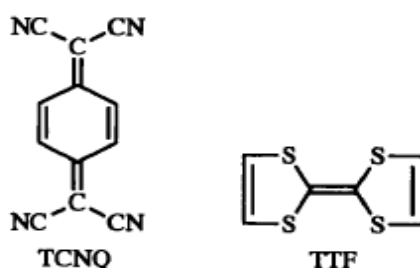


Figure 1.7: Structure du tétracyanoquinidiméthane (TCNQ) et le tétrathiafulvalène (TTF).

- **Potentiométrie**

La méthode de la potentiométrie est basée sur la mesure du potentiel, par rapport à une électrode de référence, d'une électrode indicatrice, sensible à une espèce chimique présente dans la une solution. Il existe plusieurs types d'électrodes indicatrices comme l'électrode

métallique, l'électrode à membrane modifiée et l'électrode à membrane sélective. Ces dernières sont souvent utilisées en détection électrochimique. Comme exemple de capteur à membrane sélective, l'électrode de verre est utilisée pour la mesure du pH. Elle est constituée d'une membrane très fine de verre sensible aux ions  $H^+$  ( $H_3O^+$ ), et d'une électrode de référence (figure 1.8).

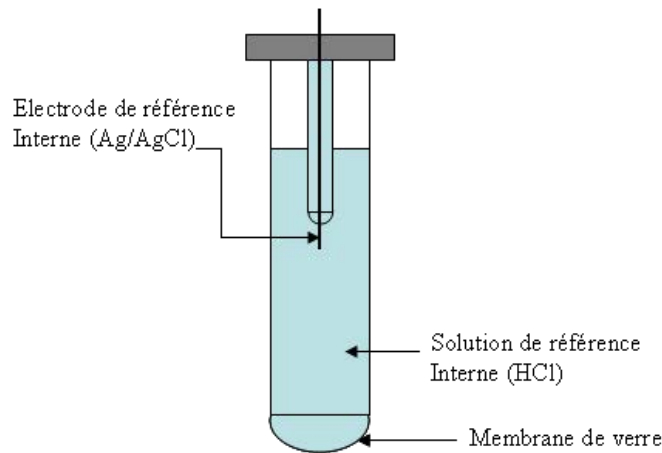
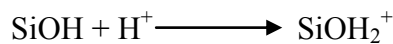
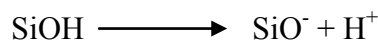


Figure 1.8: Schéma de l'électrode de verre.

La membrane de verre, composée de silice, possède à sa surface des groupes silanol ( $SiOH$ ) qui sont susceptibles de réagir selon le pH de la solution. Pour une solution acide, ils captent des ions  $H^+$  selon la réaction suivante :



Pour une solution basique, ils libèrent des ions  $H^+$  selon la réaction suivante :



La charge de la surface extérieure de la membrane varie en fonction du pH de la solution à analyser. La surface intérieure de la membrane subit le même phénomène et sera chargée, puisque le verre est un isolant. Il apparaît donc une différence de potentiel. Cette différence de potentiel, fonction du pH de la solution, est mesurée par un voltmètre.

Les méthodes d'analyse potentiométrique et ampérométrique sont basées sur l'équation de Nernst. L'équation de Nernst de base est une relation logarithmique dérivée des équations thermodynamiques fondamentales telles que :

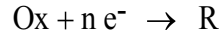
$$\Delta G = RT \ln K \quad (2)$$

Avec :



- $\Delta G$ : enthalpie libre,
- $R$ : constante des gaz parfaits égale à 8,31 J/mol·K,
- $T$ : température en kelvin,
- $K$ : constante d'équilibre.

Ainsi, pour la demi-réaction, nous avons :



Avec Ox l'oxydant, R le réducteur et n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

L'équation de Nernst donne le potentiel d'équilibre de l'électrode (E) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}} \right) \quad (3)$$

Où :

- $E_0$  est le potentiel standard du couple redox mis en jeu (eV).
- n est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.
- F est la constante de Faraday, égale à 96 485 C/mol = 1 F.
- a l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur.

Il est généralement plus utile d'utiliser le logarithme à base 10 au lieu du logarithme népérien, afin d'exprimer les concentrations en puissance de 10, sachant que  $\ln(x) = 2,303 \log_{10}(x)$  et que :

$$\left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{R}]} \right) = \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}} \right) \quad (4)$$

Avec [Ox] la concentration de l'oxydant, et [R] la concentration du réducteur (mol/l).

L'équation de Nernst devient alors:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log_{10} \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{R}]} \right) \quad (5)$$

Or :

$$2,303 \left( \frac{RT}{F} \right) = 0,0591 \text{ à } T = 298 \text{ K (25°C)} \quad (6a)$$

$$2,303 \left( \frac{RT}{F} \right) = 0,058 \text{ à } T = 293 \text{ K (20°C)} \quad (6b)$$

Il est souvent utile d'approcher cette valeur à 0,06, ce qui donne une forme simplifiée de l'équation de Nernst, comme suit:

$$E = E_0 + 0,06 \log \left( \frac{[Ox]}{[R]} \right) \quad (7)$$

L'espèce réductrice, R, est souvent un métal, ainsi la concentration est constante et donc une activité égale à 1. De ce fait l'équation se met sous la forme :

$$E = E_0 + 0,06 \log [Ox] \quad (8)$$

La réponse du capteur sera donc de type logarithmique avec une sensibilité d'environ 59 mV/pH.

- **Conductimétrie**

Cette méthode est basée sur la variation de la résistance électrique d'un dispositif en présence de la substance à analyser. Cette variation est due soit à une absorption sur la surface d'une couche semi-conductrice sensible, oxyde de zinc, dioxyde de titane, ou à une réaction chimique des enzymes ou des anticorps pour une détection d'espèces biologiques. Cette méthode n'est généralement pas sélective.

### I – 3-2. Détection électrochimique à base des transistors

L'utilisation du silicium dans les capteurs a été introduite et étudiée par Middelhoek [Middelhoek-00]. Le phénomène d'effet de champ dans ce matériau, offre la possibilité de l'intégrer pour des applications telles que des capteurs chimiques ou biochimiques. Ce dernier a vu le jour à la fin des années soixante, à l'Université de Stanford par Wise *et al* [Wise-70] pour des mesures électrophysiologiques (réalisées dans des cellules ou des tissus d'organismes vivants comme les neurones et les fibres musculaires). Le capteur chimique à effet de champ le plus développé et actuellement commercialisé est l'ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), mais d'autres technologies telles que les transistors à base de nano fils [Wenga-13] et les SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistor) existent.

- **L'ISFET**

#### a) Principe de fonctionnement des ISFET

L'ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) est un MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) sans grille de métallisation. Il a été développé par

Bergveld [Bergveld-70], qui a publié ses travaux en 1970. Quatre ans après, un japonais appelé Matsuo qui était dans le groupe d'Angell à l'Université de Stanford a développé indépendamment un dispositif similaire, qui a fait l'objet de sa publication en 1974 [Matsuo-74]. Après ces publications, de nombreux autres groupes ont commencé à publier leurs recherches concernant les ISFETs.

Le fonctionnement de l'ISFET est basé sur celui du MOSFET. Le principe de base du MOSFET est le contrôle du courant circulant entre la source et le drain via une tension appliquée sur la grille  $V_{GS}$ . Un isolant (oxyde de silicium) isole l'électrode métallique du canal de silicium.

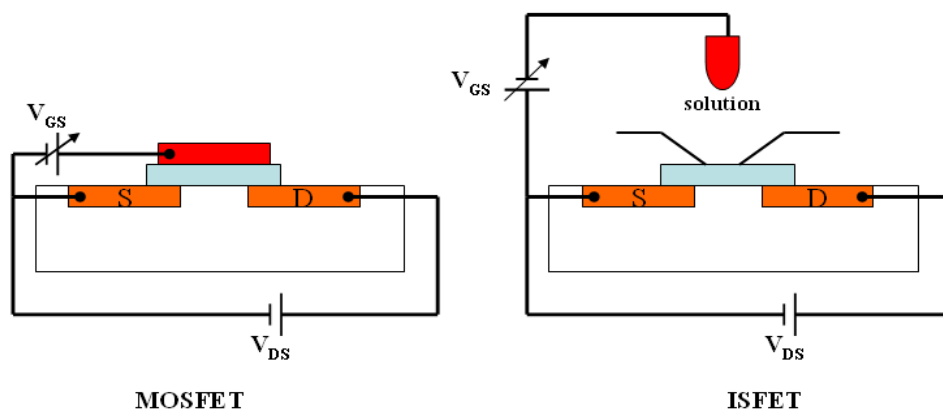


Figure 1.9 : Comparaison entre les structures d'un MOSFET et d'un ISFET.

Dans le cas des ISFETs, la grille est remplacée par une électrode de référence, une solution analytique et une membrane sélective d'ions. Son principe de fonctionnement est basé sur le piégeage des ions au niveau de la membrane sélective d'ions. La tension de seuil du transistor est modifiée par la variation du potentiel chimique induit par les charges piégées. La sensibilité du capteur est ensuite déduite de cette translation en tension, à courant constant. Le premier ISFET qui a été réalisé utilise le  $\text{SiO}_2$  comme membrane pour la détection de pH. La sensibilité au pH était inférieure à la sensibilité Nernstienne (entre 30 et 35 mV/pH). Plusieurs matériaux ont été utilisés pour la membrane sélective, comme par exemple le nitrure de silicium déposé par CVD (Chemical Vapor Deposition) et qui a montré une sensibilité de l'ordre de 56 mV/pH ou l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) déposé par CVD et qui a présenté une bonne stabilité en milieu aqueux avec une sensibilité de 55 mV/pH [Poghossian-92]. L'oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) obtenu par oxydation du tantale donne une sensibilité de 57 mV/pH [Matsuo-81].

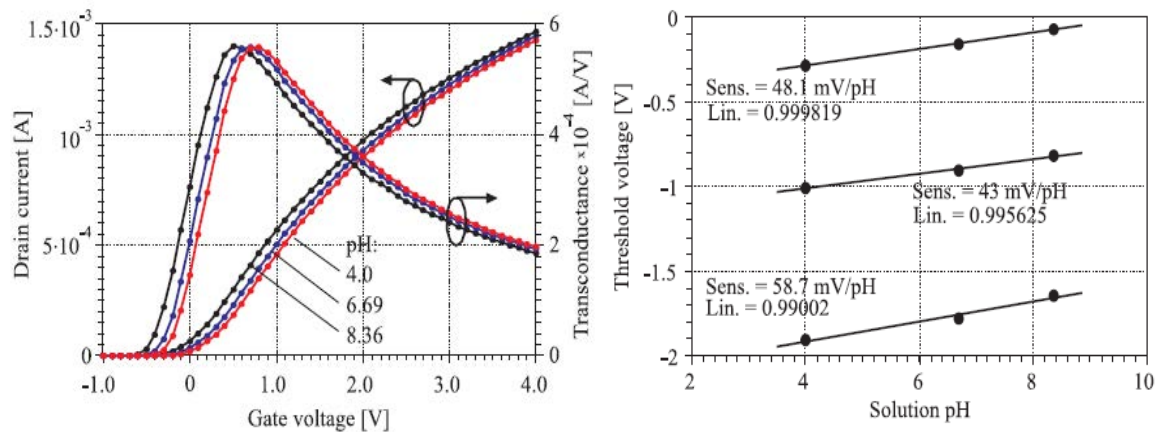


Figure 1.10: Caractéristiques électriques des ISFETs en fonction de différents pH [Tomaszewski-07].

La figure 1.10 montre le décalage de la caractéristique de transfert vers les tensions négatives quand le pH augmente. En parallèle, la transconductance maximale, correspondant à la pente maximale de la caractéristique de transfert, se décale vers les tensions négatives. Les sensibilités calculées pour chaque ISFET dans la même matrice, en calculant la pente de la droite du décalage de la tension de seuil en fonction du pH de la solution, montrent une dispersion (variation entre 43 et 58 mV/pH).

La plupart des articles traitant de la théorie des ISFET commencent par une description théorique du MOSFET. La tension seuil  $V_T$  (tension à laquelle le canal de porteurs se forme) est écrite sous la forme suivante :

$$V_T = \frac{\phi_M - \phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (9)$$

- $\phi_M$  est le travail de sortie de la grille métallique,
- $\phi_{Si}$  est le travail de sortie du silicium,
- $Q_{ox}$  est la charge dans l'oxyde de silicium,
- $Q_{ss}$  est la charge dans l'isolant de grille,
- $Q_B$  est la charge de la couche de déplétion du substrat de silicium,
- $C_{ox}$  est la capacité de l'oxyde de silicium,
- $\phi_f$  est la différence entre le niveau de Fermi et le niveau intrinsèque.

Le processus de fabrication des ISFETs est similaire à celui des MOSFETs, ce qui entraîne l'utilisation des mêmes constantes physiques intervenant dans  $V_T$ . Cependant, deux nouveaux paramètres de plus entrent en jeu, le potentiel de l'électrode de référence  $E_{ref}$  et le terme du

potentiel d'interface entre la solution et l'isolant,  $\psi + \chi_{sol}$ , où  $\psi$  est le potentiel chimique, qui est en fonction du pH de la solution et  $\chi_{sol}$  est le potentiel de la surface du solvant.

Donc la tension de seuil des ISFETs s'écrit sous la forme suivante :

$$V_T = E_{ref} - \psi + \chi_{sol} - \frac{\phi_{si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (10)$$

Comme la variation de la tension de seuil est liée à la variation du potentiel chimique  $\psi$ , le calcul de ce paramètre demande une analyse des charges situées sur l'interface solide / électrolyte. Plusieurs modèles ont été présentés pour cette analyse. Le modèle de Gouy-Chapman-Stern présente la distribution de charges à cette interface pour un ISFET, avec une membrane en oxyde de silicium ou en alumine. Des groupements de silanol (Si-OH) se trouvent sur la surface de la couche d'oxyde de l'ISFET. Les travaux de Yates et al [Yates-74] décrivent la double couche électrique qui se forme à l'interface isolant / électrolyte par le modèle de Site-Binding. Le modèle initial de la double couche est celui de Helmholtz [Bergveld-03], qui a assimilé la double couche à un condensateur dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface.

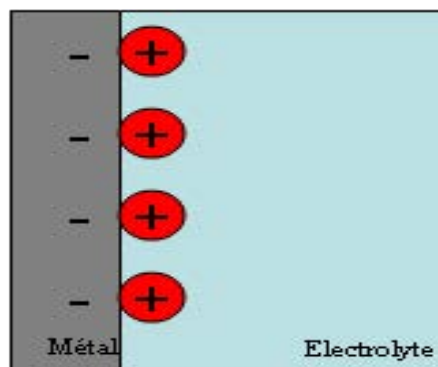


Figure 1.11: Représentation du modèle de Helmholtz.

Une amélioration a été apportée par Gouy et Chapman en développant séparément la théorie de la double couche diffuse. C'est la combinaison des deux modèles, Helmholtz et Gouy-Chapman, qui est utilisée aujourd'hui, c'est le modèle de Gouy-Chapman-Stern. Ce modèle fait intervenir une couche appelée la couche diffuse de Gouy-Chapman qui se forme du côté de l'électrolyte, et la seconde couche appelée couche de Stern qui se forme du côté de l'oxyde et qui contient des groupes silanols (Si-OH) qui peuvent soit perdre un proton, soit en acquérir un, soit rester neutre, selon le pH de l'électrolyte. Ceci crée une modification électrique sur ces deux couches, qui par conséquent engendrera une variation au niveau du potentiel.

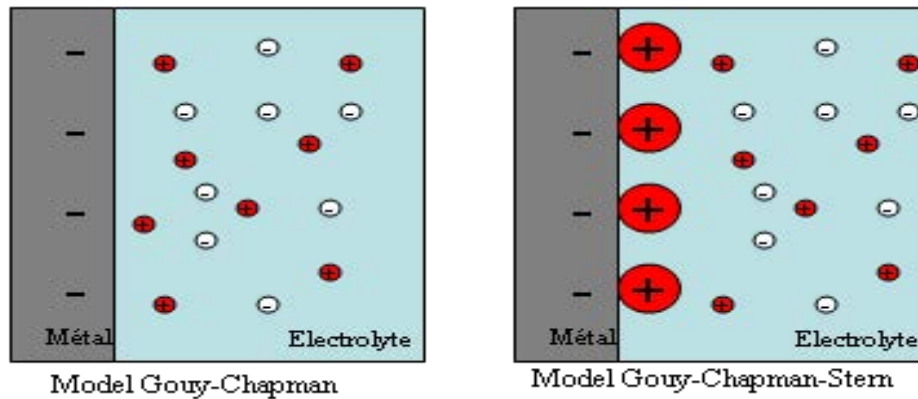


Figure 1.12: Représentation du modèle Gouy-Chapman et du modèle Gouy-Chapman-Stern.

Bousse [Bousse-83] a développé une théorie simple avec deux paramètres issus du modèle de double couche. Ses paramètres sont le  $pH_{pzc}$  (point of zero charge), c'est à dire la valeur du pH pour laquelle la surface de l'oxyde est électriquement neutre et  $\beta$ , un facteur de sensibilité qui caractérise l'interface isolant/électrolyte.

Le potentiel chimique s'écrit alors :

$$\psi = 2.3 \frac{kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_{pzc} - pH) \quad (11)$$

Avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

La sensibilité est alors donnée par la relation suivante :

$$S = \frac{\partial \psi}{\partial pH} = 2.3 \frac{kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} \quad (12)$$

Pour un bon isolant ( $\beta \gg 1$ ), à 300 K, la sensibilité est Nernstienne ( $S = 59 \text{ mV/pH}$ ).

### b) Association des ISFET avec des systèmes microfluidiques

Dans le but de contrôler avec précision le transport du fluide et de réduire le volume de liquide utilisé lors des tests de détection des espèces chimiques ou biologiques, une association de composants ISFETs avec des systèmes microfluidiques a été réalisée, en utilisant différentes méthodes de collage. Voici quelques exemples de travaux sur cette association dédiés à des mesures de pH :

- Polk [Polk-06] a réalisé un ISFET avec une électrode de référence en Or intégrée dans des canaux microfluidiques en PDMS pour des mesures de pH. Le collage des canaux sur les ISFETs a été fait suite à un traitement par plasma  $O_2$ .

- Lehman [Lehman-00] a réalisé un système pour la mesure de pH contenant quatre ISFET dans un tube microfluidique en PDMS. Ce dernier a été collé en utilisant un adhésif.
- Gao [Gao-03] a intégré un ISFET avec une couche active en polymère avec un canal microfluidique en PDMS. Le collage a été assuré par la technique « UV-epoxy bonding ». Cette technique consiste à utiliser une colle, une fois exposée aux UV elle est réticule et de ce fait devient rigide.
- Dans les travaux de P. Temple-Boyer [Pourciel-Gouzy-08] sur le contrôle de l'activité bactérienne, l'ISFET a été associé à des réservoirs et des canaux microfluidiques en PDMS. Cette association a été assurée par un collage par liaison Hydrogène.

Cette association avec les systèmes microfluidiques élargit le domaine d'application des ISFET à la détection chimique et biologique avec la même sensibilité.

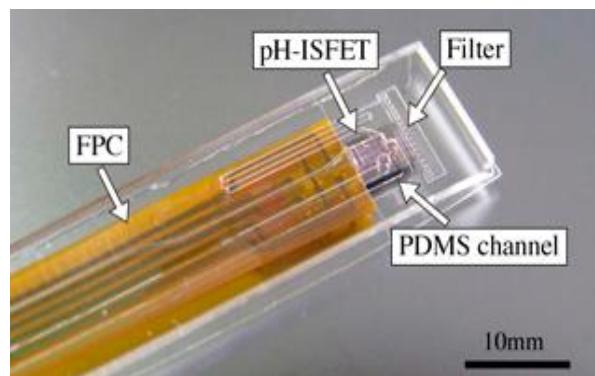


Figure 1.13: Exemple de combinaison d'un ISFET et un système microfluidique [Fukuba-08].

En dépit de la stabilité des capteurs ISFETs et leur large utilisation, leur sensibilité reste toutefois limitée. Un autre type de dispositif à effet de champ, appelé SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistor), développé par notre laboratoire, a permis d'augmenter la sensibilité de mesure du pH.

- **Le SGFET**

- a) **Principe de fonctionnement des SGFET**

Les SGFETs (Suspended Gate Field Effect Transistor) ou transistors à grille suspendue sont des transistors MOS (Metal Oxyde Semiconductor), où le diélectrique (oxyde) est remplacé (en partie ou totalement) par de l'air. De ce fait, la grille se trouve suspendue. Ils sont

intéressants pour la détection chimique et biologique à cause de leurs performances de détection, en particulier leur grande sensibilité.

Les premiers transistors à grille suspendue ont été réalisés dans les travaux de Janata [Janata-83]. Une grille en platine est suspendue à  $1\mu\text{m}$  (formant ainsi le gap) au-dessus de l'isolant de grille. Le transistor était sensible aux vapeurs de méthanol et de chlorure de méthanol.

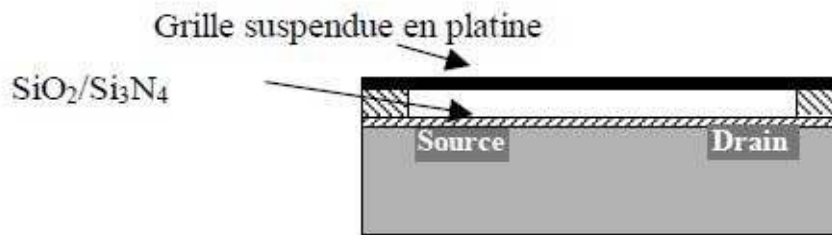


Figure 1.14: Structure du transistor à grille suspendue.

Le principe de la détection de ces transistors est basé sur la modulation de l'énergie de surface à l'interface grille-métallique / gaz et à l'interface gaz /  $\text{SiO}_2$  due au processus d'adsorption [Bergveld-98].

Différentes variantes de structures à effet de champ ont été introduites pour améliorer les performances comme :

- Le HSGFET (Hybrid Suspended Gate Field Effect Transistor) qui est constitué de deux blocs parallèles. La première partie contient la grille avec une couche sensible, et la deuxième partie est un transistor à effet de champ sans grille, donc composé de la couche active et d'un isolant. Les deux blocs sont associés à la fin du procédé, séparés d'un gap de hauteur de  $1\mu\text{m}$  [Burgmair-03], (figure 1.15).

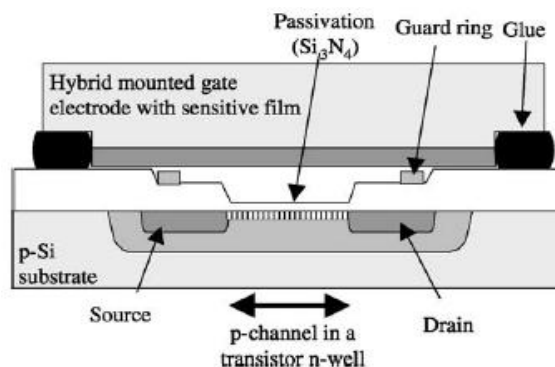


Figure1.15: Structure du HSGFET [Burgmair-03].



- le FGFET (Floating Gate Field Effect Transistor) se compose d'un transistor MOSFET et d'une grille suspendue qui comprend la couche sensible. L'électrode de grille flottante se prolonge, formant un élément capacitif avec l'électrode de grille suspendue. La hauteur entre ces deux électrodes est de quelques microns pour permettre la diffusion de gaz dans le condensateur. Son principe est basé sur la variation du travail de sortie qui induit une variation du potentiel de la grille, ce qui fait varier le courant  $I_{DS}$  du transistor [Pohle-10].

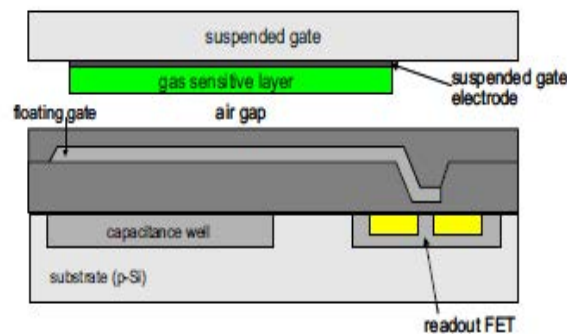


Figure 1.16: Structure du FGFET [Pohle-10].

Leur sensibilité est limitée à la réponse Nernstienne (59mV/pH), car le paramètre sensitif de ces structures réside dans la variation du travail de sortie de la grille métallique. Les applications de ces capteurs ont été dirigées vers la détection des gaz.

Une nouvelle structure SGFET utilisant un pont pour la grille avec un gap inférieur à un micron a été développée au sein du laboratoire d'IETR à Rennes. Hicham Kotb [Kotb -04] a réalisé des microstructures à bases de MEMS (micro-ponts et micro-poutres) ayant une bonne stabilité mécanique. Ces microstructures ont été intégrées dans des transistors à effet de champ pour former le SFGET. Ces SGFET ont été testés dans des milieux gazeux comme capteur d'ambiance. Les tests réalisés ont montré de bonnes caractéristiques électriques. Suite à ces travaux, ces SGFET ont été utilisés en tant que capteurs en solution pour des applications chimiques en particulier la mesure du pH [Bendriaa-06], et pour des applications biologiques : détection d'ADN [Harnois-08] et dosages de certaines protéines [Girard-08].

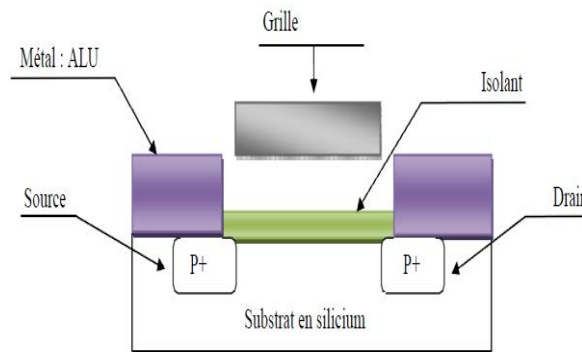


Figure 1.17: Structure du SGFET à pont suspendu.

Le protocole qui a été utilisé pour les tests en différents pH est le suivant : pour chaque solution de pH, une seule mesure de caractéristique de transfert est réalisée. Un bon rinçage à l'eau est réalisé après chaque mesure de pH. La variation du pH entraîne un déplacement de la caractéristique de transfert du transistor, comme illustré à la figure 1.18. Cette variation a été expliquée par l'augmentation de la quantité des ions mobiles négatifs  $\text{OH}^-$  dans la solution test lorsque la valeur du pH augmente. Cette augmentation de la quantité des ions négatifs va créer à la surface de l'isolant de grille un potentiel négatif proportionnel à la valeur du pH de la solution. Ceci permet de diminuer la tension de grille nécessaire pour créer le canal. La sensibilité des capteurs est déterminée à courant de drain fixe. La variation de la tension de grille est alors tracée en fonction du pH de la solution. Comme dans le cas des ISFET, nous obtenons une sensibilité linéaire, donc une variation linéaire de la tension de grille en fonction du pH. Par contre, cette structure a montré une sensibilité nettement supérieure à la sensibilité Nerstienne celle des ISFET (supérieure à 200 mV/pH, figure 1.18).

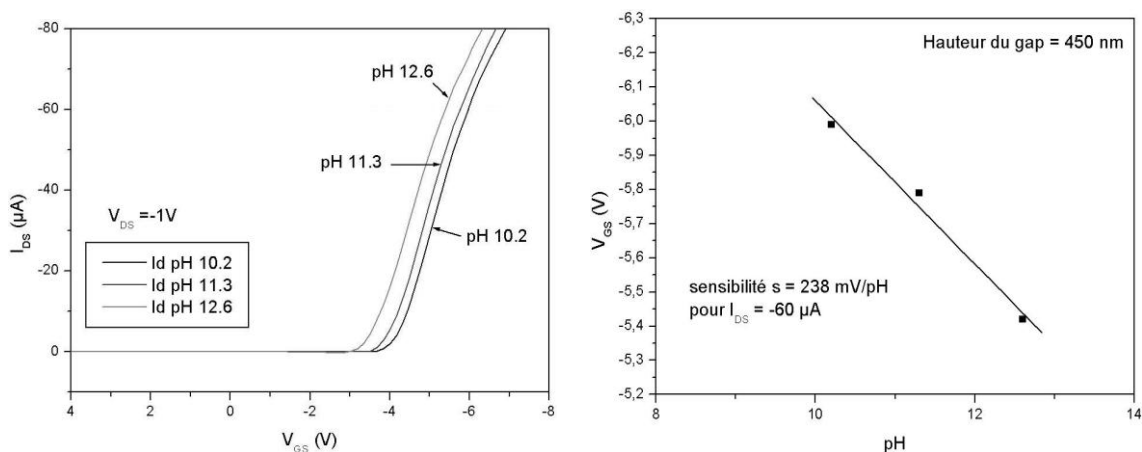
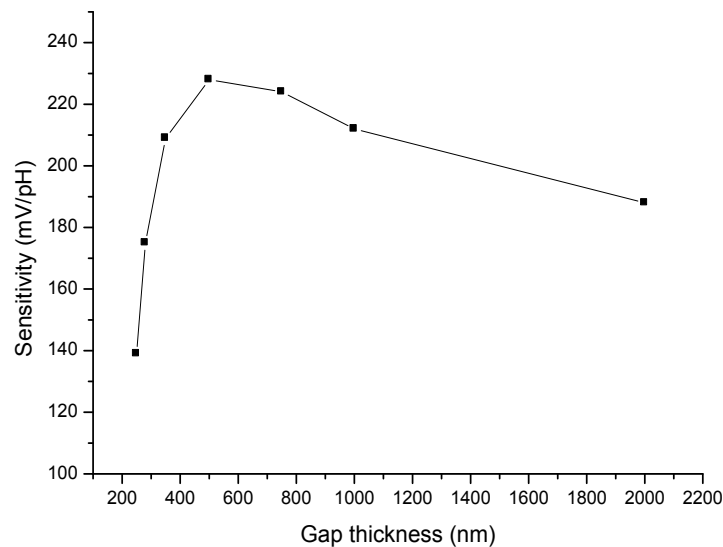


Figure 1.18: Caractéristiques de transfert d'un SGFET à différents pH [Kherrat-12].

Une simulation de la sensibilité des SGFET en fonction de la hauteur du gap entre 250 nm et 2  $\mu\text{m}$  a été faite pour des valeurs de pH allant de 2 à 6 par Salaün [Salaün-11]. Cette simulation est basée sur la résolution numérique en deux dimensions de l'équation de poisson d'un modèle physique composé de métal / isolant / électrolyte / isolant / silicium (structure verticale du SGFET). Les résultats permettent de retrouver cette grande sensibilité, mais qui dépend de la hauteur du gap entre le canal conducteur et la grille suspendue.

Le résultat de la simulation est présenté sur la figure 1.19 suivante.



**Figure 1.19:** La sensibilité au pH pour différentes hauteurs du gap simulée par Salaün et al. [Salaün-11].

La courbe de la sensibilité présente trois régimes :

- Une augmentation de la sensibilité pour un gap entre 250 nm jusqu'à 450 nm. La sensibilité atteint son maximum pour les hauteurs de gap comprises entre 450 nm et 800 nm. Cela est expliqué par le couplage de deux phénomènes ; d'une part l'absorption des charges sur la surface de nitrure de silicium et d'autre part, l'effet du fort champ électrique généré dans le gap.
- Une diminution de la sensibilité lorsque le gap est supérieur à 800 nm, ceci est expliqué par la diminution de champ électrique généré dans le gap.

Dans la plupart des cas, et notamment pour les mesures de pH ou la détection des espèces biologiques, les tests électriques sont effectués dans des milieux liquides. Pour effectuer la

mesure du pH, il est nécessaire de plonger le SGFET dans une solution de grand volume, donc à coût élevé, ou déposer un petit volume (gouttes) sur la zone sensible. Un problème d'évaporation de la solution dès lors apparaît.

Sur la figure suivante (figure 1.20) sont représentées les deux techniques de tests qui ont été utilisées :

- soit par immersion dans un grand volume pour les SGFET à contacts déportés qui ont été collés puis reliés à des pistes métalliques par bonding [Bendriaa-06],
- soit par dépôt d'une goutte sur la zone centrale d'une matrice de SGFET [Da Silva-11].

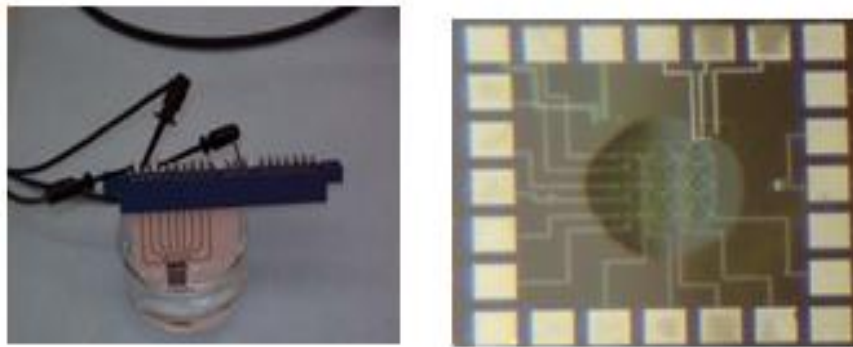


Figure 1.20: Conditions de tests des SGFETs à pont suspendu dans les milieux aqueux.

### b) Association d'un SGFET avec des systèmes microfluidiques

Afin de pallier aux problèmes techniques, tels que l'évaporation des gouttes du liquide à tester et dans le but de réduire le coût de test dans le cas des espèces biologiques, une solution a été proposée. L'idée est d'associer des dispositifs SGFETs et des systèmes microfluidiques fabriqués en PDMS. Il est ainsi possible de contrôler le volume du liquide mais permet aussi de rincer à l'eau désionisée DI après chaque solution testée, par conséquent optimiser le protocole d'utilisation et de test.

Au sein du laboratoire IETR, Kherrat a élaboré cette combinaison SGFET et microcanal en PDMS (polydiméthylsiloxane) [Kherrat-10,-11]. Dans ces travaux, la sensibilité des dispositifs est comparable à la sensibilité trouvée dans le cas de systèmes non combinés, mais cette étude a mis en évidence deux avantages non négligeables de cette combinaison :

- 1- Efficacité du rinçage
- 2- Test de différentes solutions sans modifier les connectiques électriques et microfluidiques.

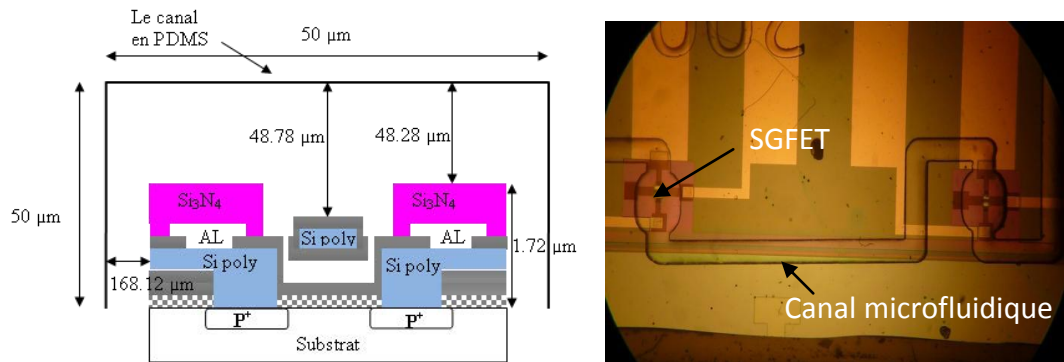


Figure 1.21: SGFETS à pont suspendu associé à un canal microfluidique en PDMS [Kherrat-12].

Avec cette méthode deux difficultés se présentent. La première consiste en l'alignement du plot de PDMS sur le SGFET, réalisé manuellement. Cette étape demande une grande précision, car un désalignement peut causer la destruction ou le collage de la grille sur le substrat ainsi qu'une grande rapidité.

La seconde consiste à assurer le passage de la solution en dessous de la grille suspendue. En effet la hauteur des canaux en PDMS est de cinquante microns, alors que la hauteur du pont suspendu du SGFET est inférieure à  $1\ \mu\text{m}$ , les zones actives du SGFET sont donc encore dans la couche limite (vitesse d'écoulement nulle) des produits chimiques.

Le travail de cette thèse propose une solution à ces difficultés. Cette solution consiste à intégrer les canaux microfluidiques au sein d'un transistor à effet de champ (figure 1.22). Le système sera utilisé pour la détection des espèces chimiques (pH). Cette structure doit permettre d'assurer le passage de la solution à tester dans les zones sensibles (entre la grille la zone source-drain).

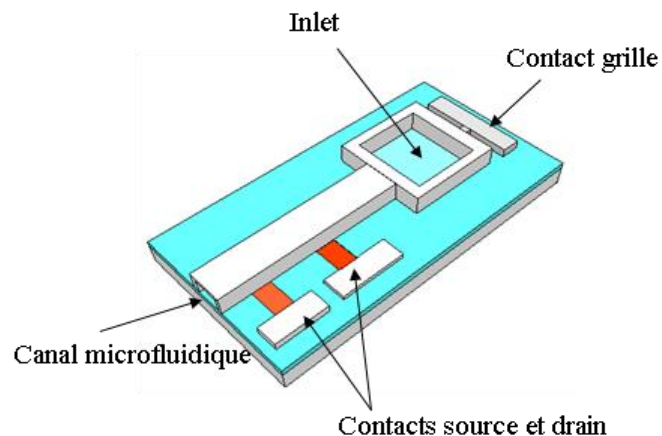


Figure 1.22: Transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré.

## II. Microfluidique et technologie des microcanaux

### II – 1. Généralités sur la microfluidique

La microfluidique est définie par « *la science et la technologie des systèmes qui manipulent de petits volumes de fluides ( $10^{-9}$  à  $10^{-18}$  litres), en utilisant des canaux de quelques dizaines de micromètres* » d'après G.M. Whitesides [Whitesides-06]. Selon P. Tabeling [Tabeling-03] c'est « *une discipline portant sur les écoulements de fluides simples ou complexes, mono ou multiphasiques, dans des microsystèmes artificiels* ». C'est une branche relativement nouvelle de la science et de la technologie dans laquelle des progrès considérables ont été accomplis au cours de ces 20 dernières années. Cette technologie s'est imposée dans plusieurs domaines de la science moderne (électronique, biologie, chimie,...) où le contrôle et la manipulation des petits volumes de fluide sont nécessaires. De ce fait plusieurs applications ont vu le jour. En voici quelques exemples.

- Toute étude nécessitant une grande précision comme : la percolation, le phénomène de glissement à l'interface entre liquide et solide, le processus d'agrégation de particules soumises à un écoulement [Le Berre-98, Brunet-05],
- L'analyse chimique et biologique comme la mesure du pH des solutions, la détection de certaines protéines [Gao-01, Slentz -01, Hansen-02, Kato-04], la détection d'ADN [Rusu -01, Doyle -02, Liu -04, Minc-04], les études sur les cellules [Fu-02]...
- L'étude de certaines réactions chimiques, sur les polymères généralement, comme la fluoration [Jaéhnisch-00, Baumann-09], la chloration [Lob-04], la nitration [Burns -99], hydrogénation [Yoswathanant-05], l'oxydation [Veser-01]...

La figure 1.23 montre un réacteur microfluidique pour une production des nanoparticules à partir d'une particule complexe contenant différentes zones (zone de mixage '1', zone pour la croissance des particules '2' et une zone pour la réaction '3').

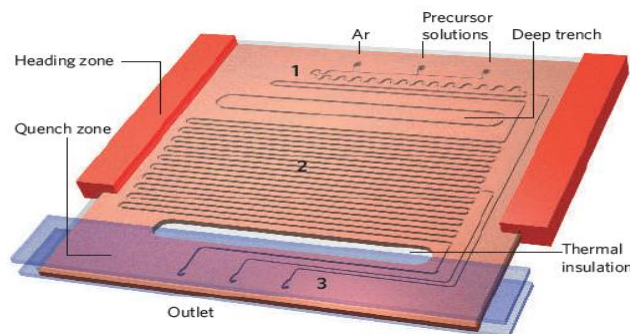


Figure 1.23: Exemple d'un système microfluidique [DeMello-06].

La microfluidique permet de réaliser plusieurs systèmes et structures comme les micro-pompes qui permettent de transporter les fluides, les micro-échangeurs, micro-mélangeurs,...

Elle peut permettre ainsi de réaliser des systèmes complexes tels que les  $\mu$ TAS (micro Total Analysis Systems) ou en d'autres termes laboratoire sur puce (lab-on-chip). Ces dispositifs sont utilisés en chimie, en biologie ou en médecine pour la réalisation des analyses chimiques, mais aussi pour la purification et la détection d'analytes diverses. Ces analytes peuvent être des substances ou agents biologiques comme l'ADN, la glycérine ou certaines protéines.

Néanmoins les structures les plus courantes et qui font en partie l'objet de ce travail sont les microcanaux. Ces microcanaux peuvent être élaborés sur du silicium, en particulier pour les applications liées à l'électronique, ou sur verre, pour les applications en photonique. D'autres systèmes microfluidiques utilisent des matériaux polymères comme le PDMS (poly diméthylsiloxane).

Les détails de ces technologies sont développés dans le paragraphe suivant.

Les microcanaux sont souvent utilisés comme :

- colonnes de séparations pour différents types de chromatographie [Terry-79]
- échangeur thermique avec des microréacteurs [Srinivasan-97]
- pour le refroidissement des puces électroniques [Weisberg-92, Kroeker-04]
- pour les liaisons entre valves, pompes et capteurs [Elwenspoek-94]

## **II – 2. Fabrication des microcanaux par les techniques dures**

Cette dénomination provient des matériaux utilisés comme le silicium ou le verre. Dans cette technique, on trouve trois méthodes pour la fabrication des microcanaux : le micro-usinage en volume ou en surface et le wafer bonding.

### **II – 2-1. Micro-usinage de volume**

C'est un processus soustractif qui consiste à réaliser des microstructures dans le volume du substrat par gravure. Cette gravure se fait soit par voie humide soit par voie sèche. Dans le cas du silicium monocristallin, la gravure humide isotrope, dont la vitesse de gravure est indépendante de la direction d'attaque, est réalisée avec une solution mixte (HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O). Pour la gravure humide anisotrope, dont la vitesse de gravure dépend de la direction de gravure, elle peut être réalisée en utilisant l'hydroxyde de potassium (KOH) ou le Tétraméthyle-Ammonium Hydroxide (TMAH). L'ajout d'Alcool isopropylique (IPA) au KOH

permet de réduire la tension de surface de gravure. Cela aide à libérer des bulles  $H_2$  et à dissoudre les contaminants organiques [Lee-01]. Cette méthode permet d'avoir une gravure en forme de V (figure 1.24). La vitesse de gravure anisotrope dans le silicium  $\langle 111 \rangle$  est très faible en comparaison de celle du silicium  $\langle 100 \rangle$ . La profondeur de gravure est fonction du temps de gravure ainsi que de la largeur d'ouverture [Stemme-98].

Une autre méthode consiste à utiliser une gravure sèche de type RIE (Reaction Ion Etching) ou DRIE (Deep Reaction Ion Etching) sous un flux de gaz  $SF_6$  [Russo-02, Zhan-02].

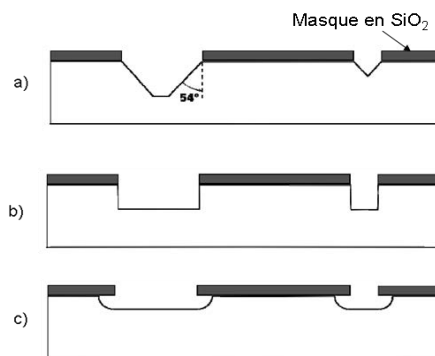


Figure 1.24: Profils de gravure du silicium cristallin par : (a) KOH dans le Si  $\langle 100 \rangle$ , (b) KOH dans le Si  $\langle 110 \rangle$  et (c) HF+ HNO<sub>3</sub>.

Les différentes méthodes de gravure avec leur vitesse de gravure sont présentées dans le tableau donné ci-dessous.

Type de gravure	Conditions	Vitesse	Référence
Gravure Humide	TMAH	1-3 $\mu\text{m} / \text{min}$	Martinoia-99, Erill-03
	KOH	1,3-1,6 $\mu\text{m}/\text{mn}$ , 85°C	Tracey-95
		0,6 $\mu\text{m}/\text{mn}$ , 70°C	Kelly-03
	KOH+IPE	0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 10% IPA, 76°C	Ocvirk-00
		3% IPA, 70°C	Lee-01
		5% IPA, 60°C	Muck-04
Gravure sèche	RIE	0,15 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Blankenstein-98, Hua-02
	DRIE	2–3 $\mu\text{m}/\text{min}$	Böhm -00, Gray -02

Tableau 1.1: Différentes méthodes de gravure du silicium.



Un exemple de la technique de micro usinage de volume est la BCT (Buried Channels Technology ou la technologie des canaux enterrés). En premier lieu, une tranchée profonde de quelques microns de profondeur est réalisée afin de servir comme puits d'accès pour la gravure isotrope. Une couche de nitrure de silicium est déposée afin de protéger les flancs du puits lors de l'étape de gravure du silicium. Le fond de cette couche de nitrure de silicium est gravé pour permettre d'atteindre et de graver le silicium. La gravure du silicium peut ensuite se faire de différentes manières soit par voie sèche isotropique, soit par voie humide isotropique ou anisotropique (figure 1.25). Finalement, une couche de nitrure de silicium ou de silicium polycristallin est déposée afin de reboucher le puits [Meint-00, Bahl-03]. Les canaux obtenus par cette méthode ont un diamètre de plusieurs dizaines de microns.

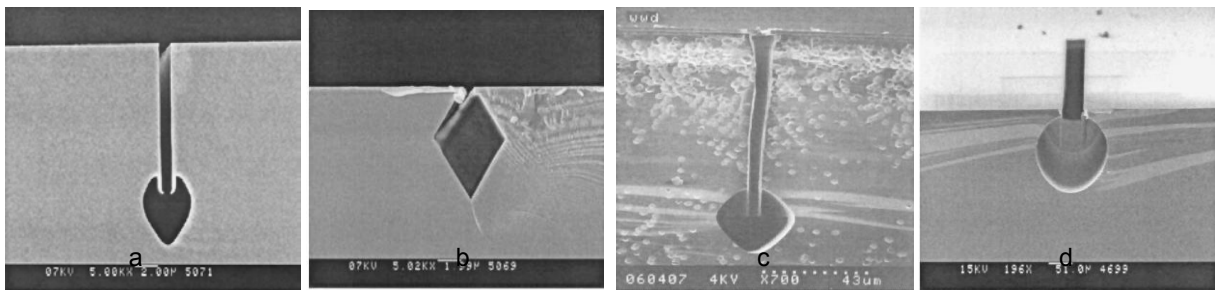


Figure 1.25: Différents canaux obtenus par la technologie des canaux enterrés : (a) après gravure RIE isotropique, (b) après gravure par KOH, (c) après gravure dans une solution HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, (d) après gravure dans une solution HF à 5%.

Il existe aussi une autre méthode basée sur l'auto organisation des atomes par phénomène de migration surfacique des atomes de silicium [Mizushima-00]. Il s'agit en fait de la minimisation de l'énergie de surface du silicium qui entraîne la self migration des atomes.

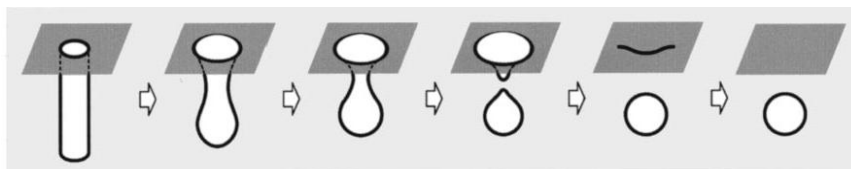


Figure 1.26: Etapes d'auto-organisation des atomes dans le substrat.

Une photolithographie est faite afin de définir des ouvertures et une gravure est faite à travers ces ouvertures pour avoir des tranchées. Finalement, le tout est recuit sous flux d'H<sub>2</sub> à 1100°C. Durant ce recuit, le phénomène d'auto organisation est activé et le canal est formé par la proximité d'un nombre suffisant de tranchées. Les dimensions du canal sont définies

par le nombre de tranchées réalisées comme illustré dans les figures 1.27 et 1.28. Les canaux obtenus par cette méthode ont une largeur comprise entre 3  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  et une hauteur entre 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ .

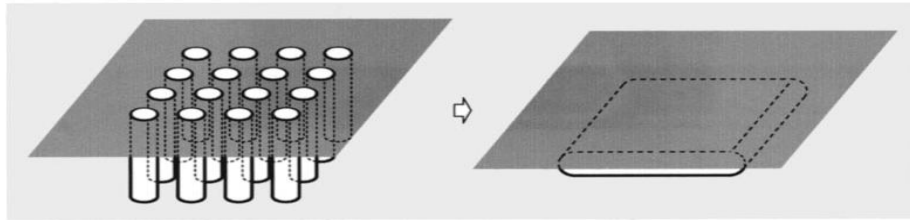


Figure 1.27 : Formation du canal.

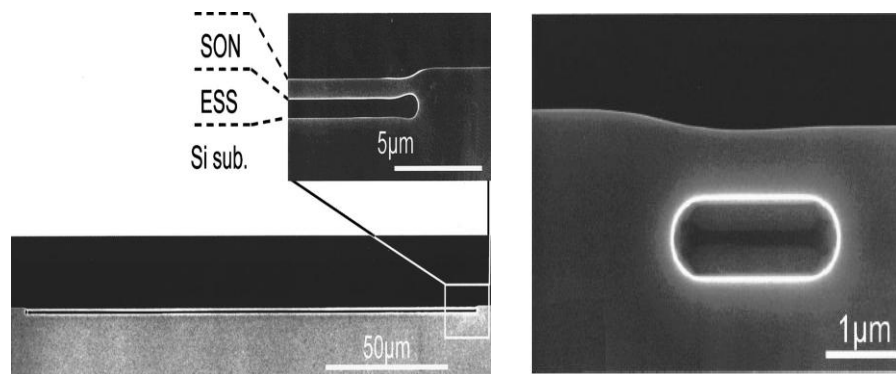


Figure 1.28: Canaux obtenus par migration des atomes.

Dans le cas du micro-usinage sur verre, la gravure est généralement obtenue par gravure isotrope par voie humide. Différentes conditions de gravure à base de HF sont présentées dans le tableau.

Conditions	Vitesse	Références
BOE (10 :1)	10 nm/min	Ocvirk-00
BOE (7 :1)	30nm/min	Weiller-02
HF 25%	2 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Keir-02
HF 20%	1.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ (21°C)	Roulet-01
HF 10%	1.55 $\mu\text{m}/\text{min}$	Rodriguez-03
HF/HNO <sub>3</sub> (7:3)	6.5 $\mu\text{m}/\text{min}$	Handique-00, Handique -01, Namasivayam-02,
HF/HCl/H <sub>2</sub> O (1:1:2)	6,4 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Haab-99

Tableau 1.2: Différentes solutions de gravure humide pour le verre.

La section transversale du canal résultant de la gravure isotrope est de forme trapézoïdale ou semi-circulaire [Jacobson-94].

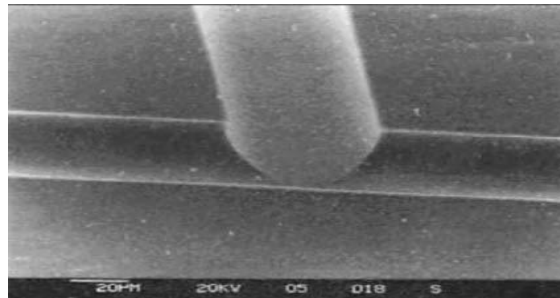


Figure 1.29: Photo MEB d'un verre gravé par voie humide [Jacobson-94].

## II – 2-2. Micro-usinage de surface

C'est un processus additif basé sur l'utilisation d'une couche sacrificielle (l'oxyde de silicium, le germanium ou une résine photosensible), qui sera gravée, souvent par voie humide afin de libérer la microstructure souhaitée. Ce procédé est utilisé surtout dans la fabrication des poutres et des ponts suspendus. Des exemples de canaux de hauteur de 500 nm réalisés par le micro usinage de surface sont indiqués sur la figure 1.30. La couche sacrificielle utilisée est le silicium polycristallin, encapsulée par une tricouche de LTO (Low Temperature Oxide) /SiN/LTO. Cette couche sacrificielle est gravée par plasma XeF<sub>2</sub> [Gaudet-06]. Des canaux de 25  $\mu\text{m}$  de largeur et de 500 nm de hauteur ont été fabriqués par cette méthode.

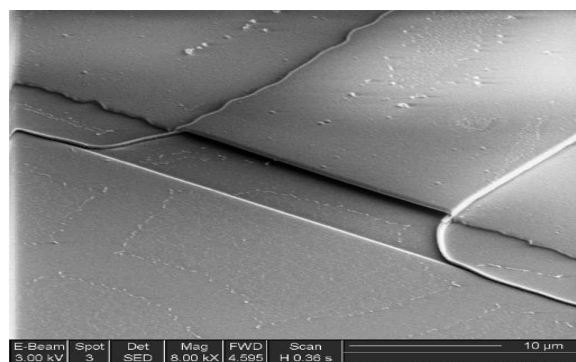


Figure 1.30: Microcanaux réalisés à partir du silicium polycristallin comme couche sacrificielle.

Une autre méthode, basée sur le micro-usinage de surface, consiste à faire une oxydation thermique de SiO<sub>2</sub> sur le silicium puis une photolithographie pour créer des ouvertures dans l'oxyde. Une couche de silicium monocristallin est ensuite épitaxiée et recuite sous flux d'H<sub>2</sub> à 1100°C. Pendant le recuit du silicium, l'oxyde est progressivement gravé, ce qui permet la

formation des microcanaux enterrés. Cette disparition s'explique par le fait que l'oxygène du  $\text{SiO}_2$  réagit à haute température avec les atomes de silicium pour former un monoxyde de silicium  $\text{SiO}$ , qui est très volatil dans les conditions de recuit utilisées (figure 1.31) [De Sagazan-06]. Des canaux de 3  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été obtenus.

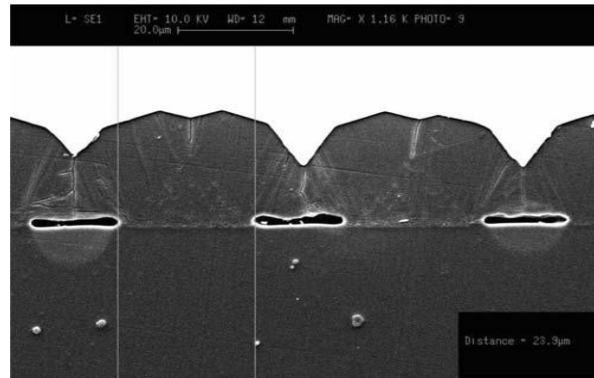


Figure 1.31: Microcanaux obtenus par De Sagazan *et al* [De Sagazan-06].

## II – 2-3. Bonding

Cette technique vise à assembler deux substrats (silicium ou verre). Elle est réalisée suivant 3 manières, en fonction de la nature des substrats à assembler.

- **Collage anodique**

Le principe de cette méthode est le collage d'un wafer de silicium, préalablement gravé et contenant des microcanaux, sur un substrat en verre, par l'application d'une tension électrique entre les deux à haute température (figure 1.32). Sous l'effet de la tension, les ions  $\text{Na}^+$  contenus dans le verre migrent à l'interface et créent un champ électrique local intense. Ajouté à l'effet de la température à laquelle le système est porté, le collage est assuré par l'interpénétration des atomes à l'interface silicium-verre [Tjerkstra-97].

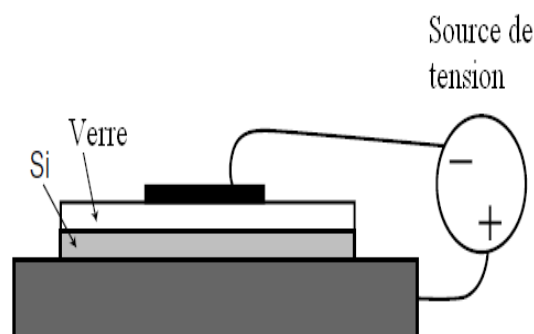


Figure 1.32: Collage anodique.

Différentes conditions de collage utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

Température	Tension	Références
200-300°C	200-400V	Wei-03
350°C	1100 V pendant 2-5min	Tracey-95
	700V (sous flux N2)	Jorgensen-03
375°C	1000-1500V	Böhm-00
400°C	400V	Takamura-01
	600V	Terry-79
	800V	Brivio-02
430°C	1600V	Jeong-00, -01
450°C	800V	Roulet-01
	850V	Martin-03
485°C	800V	Brody-97

Tableau 1.3: Conditions de collage anodique du verre sur silicium.

- **Fusion**

Cette méthode est utilisée pour assembler deux substrats de même nature, soit en verre, soit en silicium. Elle consiste à mettre en contact dans un premier temps les deux substrats. Ensuite, ces substrats sont chauffés à une température au dessus de leur température de transition vitreuse (450°C ou 1100°C). L'agitation thermique du système permet de réorganiser les atomes à l'interface. Dans leurs travaux, Tjerkstra *et al* [Tjerkstra-97] ont utilisé cette méthode pour assembler deux wafers de silicium micro-usinés portés à une température 1100°C pendant deux heures (Figure 1.33).

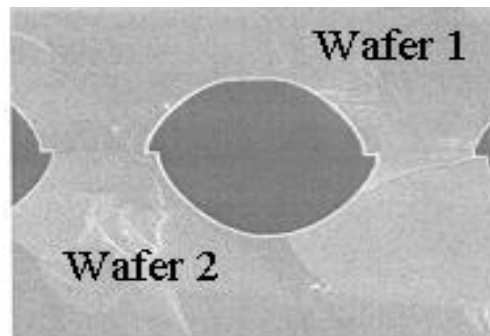


Figure 1.33: Microcanaux obtenus par fusion de deux wafers [Tjerkstra-97].

Concernant l'assemblage de deux plaques de verre par fusion, les conditions des procédés sont résumées dans le tableau suivant.

Température du collage	Références
440°C	Effenhauser-93
560°C (3h)	Haab-99
570°C (3,5h)	Grover-03
580°C (20 min)	Lin-01, Fu-03
620°C (3h), 10°C/min	Xue-97
650-660°C (4-6h)	Harrison -93, Uchiyama -03

Tableau 1.4: Différentes conditions de collage par fusion de verre/verre.

- **Collage par adhésion**

Cette méthode est valable pour les trois types d'assemblage (Si/Si, Si/verre, verre/verre). Elle consiste à utiliser une couche intermédiaire, des dérivés polymériques ou une colle optique et à sceller par irradiations UV deux plaques de verres [Schlautmann-03], ou du silicium sur du verre [Burns-96, Brahmasandra-01, Namasivayam-03].

### II – 3. Fabrication par les techniques douces

Cette dénomination provient des matériaux utilisés comme les polymères. Le PDMS (poly diméthyl-siloxane), le PMMA (poly méthacrylate de méthyle), le PC (poly carbonate) sont les plus utilisés.

Généralement, dans le domaine de la microfluidique et des laboratoires sur puce ( $\mu$ TAS : Micro Total Analysis Systems), le PDMS est très utilisé. C'est un élastomère transparent qui offre plusieurs avantages d'utilisation grâce à ses caractéristiques comme :

- Surface lisse et très régulière, qui permet de l'utiliser dans des applications microfluidiques comme la réalisation des microcanaux,
- Transparence, qui permet de faire des tests optiques (Analyse ADN par la méthode de fluorescence),
- Bon diélectrique, ce qui permet de l'utiliser dans l'encapsulation des équipements,
- Très faible interaction avec nombreuses molécules biologiques, ce qui assure une non-dénaturation des solutions biologiques.

Il existe plusieurs méthodes de réalisation des canaux sur des substrats plastiques comme la photo-polymérisation [Beebe-01, Khoury-02], l'ablation [Grzybowski -98], l'impression par fil [Martynova-97], mais la plus utilisée est celle du moulage.

Un exemple d'utilisation du PDMS pour la réalisation de microcanaux est donné (Figure 1.34) . Les microcanaux en PDMS sont réalisés en trois étapes:

- Fabrication du moule en résine photo-réticulée :

Les étapes sont les suivantes :

- Enduction de la résine
  - Insolation
  - Développement
  - Rinçage (acétone puis éthanol)
- Moulage
    - Préparation du PDMS à partir d'une solution liquide de pré-polymère mélangé avec un agent réticulant selon le rapport volumique 10:1.
    - Dégazage
    - Collage du PDMS dans le moule en résine
    - Réticulation à 70°C pendant 2 heures

- Assemblage

Pour cela plusieurs méthodes sont utilisées mais généralement le collage se fait par un traitement de surface sous plasma d'oxygène.

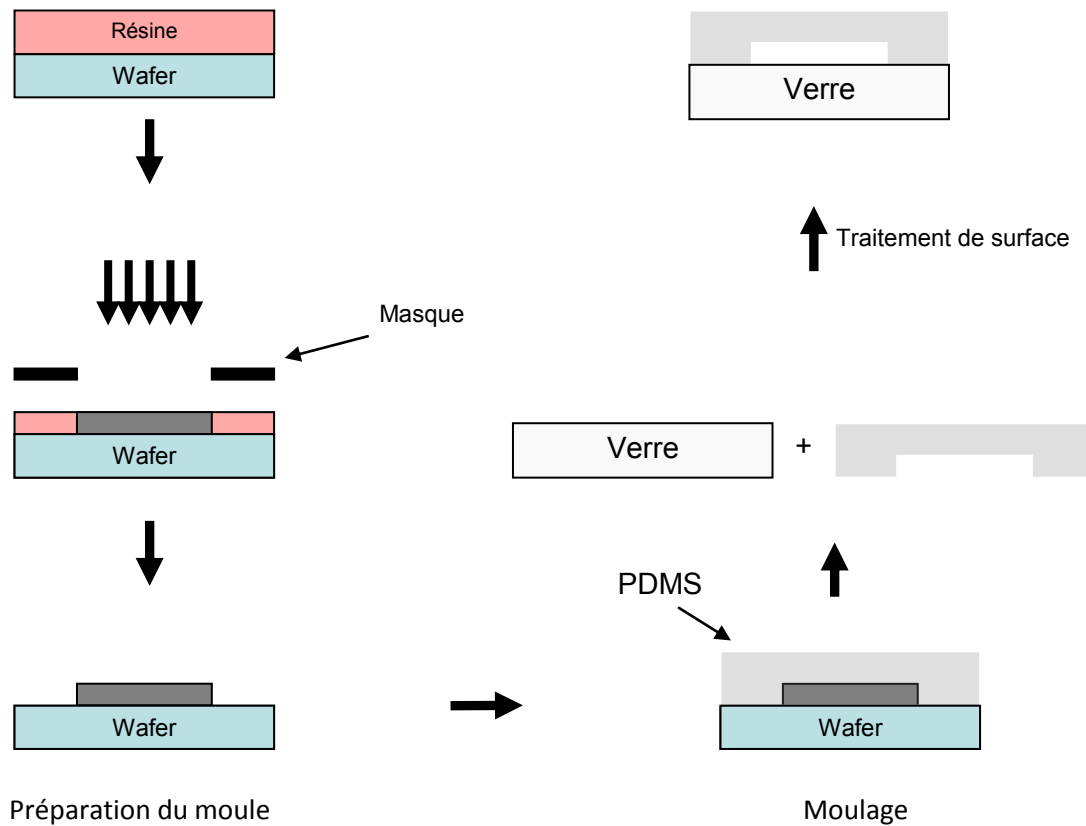


Figure 1.34: Etapes de fabrication des microcanaux en PDMS.

Un exemple d'une plateforme microfluidique réalisée en PDMS est présenté dans la figure 1.35.

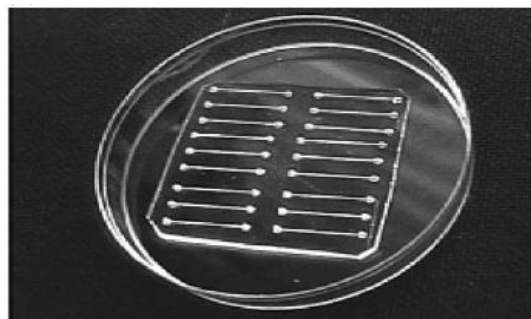


Figure 1.35: Canaux microfluidiques réalisés par la technique douce [Hongmei-05].



Nous aurons besoin de plusieurs de ces technologies, décrites dans ce paragraphe. En effet, une partie du canal microfluidique sera intégré dans la structure des composants, mais les liaisons avec le réseau fluide externe seront réalisées en PDMS. Notre prototype fera intervenir toutes ces techniques, d'une part le micro-usinage de surface pour le canal microfluidique, le micro-usinage de volume pour les zones d'injection (inlet/outlet) et le PDMS pour les liaisons avec le système fluide.

### **III. Notions de mécanique des fluides**

L'intégration du canal microfluidique dans le composant à effet de champ réduit considérablement ses dimensions, par rapport aux dimensions usuelles pour des microcanaux. Afin d'étudier l'effet de cette réduction d'échelle, la théorie microfluidique décrite ci-dessous doit être utilisée.

#### **III – 1. Généralités**

Un fluide est un milieu matériel continu, déformable, sans rigidité et qui peut s'écouler. Il est donc considéré comme étant une substance formée d'un grand nombre de particules matérielles, très petites et libres de se déplacer les unes par rapport aux autres.

Il englobe deux états physiques :

- L'état gazeux : les gaz sont considérés comme des fluides compressibles, c'est-à-dire que le volume occupé par une masse donnée varie en fonction de la pression extérieure.
- L'état liquide : les liquides sont considérés comme des fluides incompressibles ou non compressibles, c'est-à-dire que le volume occupé par une masse donnée ne varie pas en fonction de la pression extérieure.

La mécanique des fluides est une branche de la physique qui étudie les écoulements des fluides lorsqu'ils subissent des contraintes ou des forces. Les mécanismes physiques prépondérants dans les microsystèmes diffèrent des mécanismes usuels à l'échelle macroscopique : les effets de surface ( $\sim L^2$ ) dominent les effets volumiques ( $\sim L^3$ ).

Le comportement du fluide dans un microcanal dépend de plusieurs paramètres : la géométrie du canal, les propriétés physiques du fluide utilisé comme la viscosité, densité, et les conditions d'écoulement.

La microfluidique traite donc du comportement des écoulements dans les petites dimensions. Des notions et des concepts de base de la microfluidique sont présentés dans les paragraphes suivants.

- **Tension superficielle**

Appelée aussi tension de surface, la tension superficielle est une force qui existe à la surface d'un milieu dense (liquide ou solide) ou à l'interface entre deux milieux différents (entre un liquide ou un solide et un gaz). Elle est définie comme une force  $F$  exercée sur une longueur ( $l$ ) :

$$\sigma = \frac{F}{l} \text{ [N/m]} \quad (13)$$

Cette tension superficielle est à l'origine de certains phénomènes observés dans notre quotidien comme une goutte d'eau qui ne s'étale pas sur une feuille, ou les insectes qui marchent sur l'eau.

- **Phénomène de Capillarité**

La capillarité est un phénomène lié aux interfaces entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et l'air ou entre un liquide et une surface. Elle est définie aussi comme la capacité d'un fluide à monter naturellement contre la force de la gravité le long d'un tube fin plongé dans le liquide.

Le nombre capillaire  $Ca$  est le rapport entre la viscosité dynamique et la tension superficielle, il est adimensionnel.

$$Ca = \frac{\mu \cdot v}{\sigma} \quad (14)$$

Avec :

- $\mu$  la viscosité dynamique (kg/m.s),
- $v$  la vitesse d'écoulement (m/s),
- $\sigma$  la tension superficielle (N/m).

- **Phénomène de Mouillage**

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide ou un liquide. Il est qualifié par la tension de surface et la capillarité.

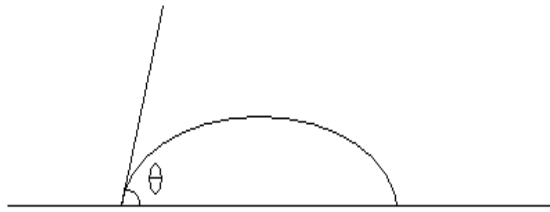


Figure 1.36: angle de mouillage d'une goutte sur une surface

- **Viscosité**

La viscosité se manifeste quand le fluide est en mouvement. Elle désigne la capacité du fluide à s'écouler, autrement dit, elle caractérise les frottements internes du fluide. Lorsque les fluides ont une grande viscosité, ils résistent à l'écoulement contrairement aux fluides qui ont une faible viscosité et s'écoulent facilement. Ce coefficient est influencé par la température, car généralement lorsque la température augmente, la densité du fluide diminue, ce qui engendre une diminution de sa viscosité.

Sous l'effet des frottements internes d'un fluide visqueux, chaque particule ne s'écoule pas à la même vitesse, ce qui fait apparaître un profil de vitesse. Cette vitesse est fonction de la distance  $Z$ , mesurée par rapport à la surface, et est plus importante au milieu de la conduite qu'au bord de la conduite.

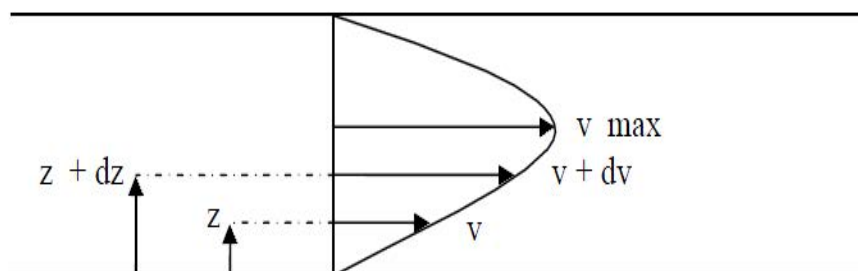


Figure 1.37: Profil de la vitesse d'un fluide dans une conduite.

On distingue la viscosité dynamique de la viscosité cinématique.

**Viscosité dynamique :**

Le mouvement d'un fluide visqueux peut être considéré comme résultant du glissement des couches du fluide les unes sur les autres. La viscosité dynamique exprime la proportionnalité

entre la force de frottement exercée à la surface de séparation de deux couches adjacentes de distance  $\Delta Z$ , et la variation de la vitesse d'écoulement de ces deux couches adjacentes.

$$F = \mu \cdot S \frac{\Delta V}{\Delta Z} \quad (15)$$

où :

- F : force de glissement entre les couches (N),
- $\mu$  : Viscosité dynamique (kg/m.s),
- S : surface de contact entre deux couches (m<sup>2</sup>),
- $\Delta V$ : Écart de vitesse entre deux couches (m/s),
- $\Delta Z$  : Distance entre deux couches (m).

### Viscosité cinématique :

Elle est définie comme le rapport de la viscosité dynamique ( $\mu$ ) et la masse volumique ( $\rho$ ).

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (16)$$

### III – 2. Ecoulement des fluides dans les microcanaux

La quantité la plus importante pour déterminer le régime d'écoulement dans un système spécifique est le nombre de Reynolds « Re », étant défini comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses :

$$\text{Re} = \frac{ul\rho}{\mu} \quad (17)$$

Avec :

- u : Vitesse moyenne du fluide (m/s),
- l : Diamètre hydrodynamique du canal. Dans un canal de géométrie carrée, le diamètre hydrodynamique est :  $l = \frac{2a \cdot b}{a + b}$  (a et b sont respectivement la hauteur et la largeur du canal) (m)
- $\rho$  : Masse volumique du liquide (kg/m<sup>3</sup>),
- $\mu$  : Viscosité dynamique du fluide (kg/m.s).

En fonction du nombre de Reynolds, l'écoulement peut se produire selon deux régimes distincts.

Le régime laminaire dans lequel l'écoulement est ordonné et régulier et le régime turbulent, qui se caractérise par des fluctuations de vitesse chaotiques. A petits nombres de Reynolds

$R < 2000$ , comme c'est généralement le cas dans les microcanaux, l'écoulement est laminaire et tous les processus de transport se produisent généralement à une vitesse relativement lente.

Du point de vue macroscopique, un fluide est assimilé à un milieu continu. La description de son écoulement peut être faite à partir de son champ de vitesse, fonction des variables d'espaces et de temps. La conservation de la quantité de mouvement permet de relier l'accélération d'une particule de fluide à l'ensemble des forces s'exerçant sur celle-ci.

L'écoulement d'un fluide à l'échelle macroscopique est régi par l'équation de Navier-stokes :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = \rho \vec{f} - \vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} + \left(\xi + \frac{\eta}{3}\right) \text{grad}(\text{div}(\vec{v})) \quad (18)$$

Avec :

- $P$  : pression (Pascal).
- $\rho$  : Masse volumique du liquide ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).
- $\eta$  : Viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$ ).
- $\vec{f}$  : Ensemble des forces extérieures volumiques s'exerçant sur le fluide (N).

Cette équation est simplifiée lorsque le fluide s'écoule dans des microcanaux :

- Lorsque la vitesse de l'écoulement est inférieure à la vitesse du son, le milieu peut être considéré comme milieu incompressible pour lequel  $\text{div}(\vec{v}) = 0$ .
- Dans les microcanaux, le terme d'inertie  $\rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v}$ , de l'ordre de :  $\rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} \approx \frac{\rho v^2}{L}$  est négligeable devant le terme visqueux  $\eta \Delta \vec{v}$ , de l'ordre de :  $\eta \Delta \vec{v} \approx \frac{\rho \mu v}{L^2}$ .
- En régime stationnaire :  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$ .

L'équation précédente devient l'équation de stokes :

$$-\vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} + \rho \vec{f} = 0 \quad (19)$$

### III – 3. Calcul du débit dans les microcanaux

Le débit permet de mesurer le flux du liquide traversant une surface quelconque par unité de temps. Il est possible d'écrire le débit en fonction de la perte de charge  $\Delta p$  en résolvant l'équation de conservation de la masse.

Dans le cas d'un écoulement dans un microcanal ( $L \gg h, w$ ) et avec l'approche suivante :

- écoulement incompressible :  $\rho = c^{te} = \rho_0$ ,
- section de microcanal constante :  $\bar{u} = u(y, z)$ ,
- fluide newtonien :  $\mu = c^{te}$ ,

l'équation de conservation de la masse s'écrit

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\frac{\Delta p}{\mu_0 L} \quad (20)$$

La résolution de cette équation donne la relation dite de Poiseuille qui lie le débit avec la perte de charge :

$$Q = \frac{\Delta p}{12 \mu_0 L} w h^3 \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (21)$$

Avec  $h$  la hauteur du canal,  $w$  sa largeur,  $L$  sa longueur et  $\mu_0$  la viscosité du fluide.

Un simple calcul pour différentes dimensions de microcanaux est résumé dans le tableau suivant :

Avec  $\Delta p = 1 \text{ atm}$ ,  $\mu_0 = 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $\rho_0 = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Longueur (L)	Largeur (l)	Hauteur (h)	Débit (Q)
1 cm	200 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{l}/\text{min}$
1 cm	200 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	0.01 $\mu\text{l}/\text{min}$

Tableau 1.5: Calcul du débit pour différentes dimensions de microcanaux.

## **IV. Conclusion**

Le travail de cette thèse consiste donc à intégrer des canaux microfluidiques au sein d'un transistor à effet de champ. Cette structure, proche de celle des transistors à grille suspendue, doit présenter les mêmes avantages, à savoir une forte sensibilité de détection des charges comparativement aux capteurs usuels. Elle doit par ailleurs, du fait de l'intégration du canal microfluidique, présenter des avantages supplémentaires en terme de volume de produit utile, facilité d'utilisation...

La conservation d'une sensibilité élevée s'accompagne d'une limitation de la hauteur du canal microfluidique. De ce fait, cette limitation introduit des contraintes fluidiques supplémentaires.

Le but de ce travail consiste donc à étudier différentes technologies permettant l'intégration du canal microfluidique au composant, avec des propriétés mécaniques et électriques intéressantes. Le système sera utilisé pour la détection des espèces chimiques, en particulier pour la mesure du pH.

Les chapitres suivants présentent les différentes technologies utilisées pour la fabrication des microcanaux, puis leur intégration, suivant différents procédés, au sein des transistors à effet de champ.

# ***CHAPITRE II :***

## ***Microcanaux***

Ce chapitre est consacré à la réalisation des microstructures de type microcanaux.

La première partie de ce chapitre présente les différents matériaux utilisables pour la réalisation technologique des microstructures, avec leurs méthodes d'obtention et la seconde partie est consacrée à l'optimisation des différentes étapes de réalisation des microcanaux.



## I. Matériaux utilisés

La technologie de réalisation des microstructures, comprenant les transistors à effet de champ et les microcanaux, nécessite l'utilisation de différents matériaux, remplissant des fonctions différentes et spécifiques. Nous allons présenter rapidement ici l'ensemble des matériaux dont nous disposons et pouvant être utilisés dans notre procédé technologique.

### I - 1. Le silicium et ses techniques de dépôt

#### I – 1-1. Le silicium monocristallin

Le silicium monocristallin possède une structure diamant. Un atome est lié aux quatre plus proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre à une distance  $d = 2.35\text{\AA}$  et un angle formé de  $109^{\circ}28'$ . Du fait de la périodicité à longue distance, les calculs par la mécanique quantique reposant sur la théorie de Bloch conduisent à un schéma de bandes d'états d'énergie des électrons bien précis : une bande de valence et une bande interdite d'énergie 1,12 eV. Aucun état énergétique n'est toléré à l'intérieur de la bande interdite (figure 2.1).

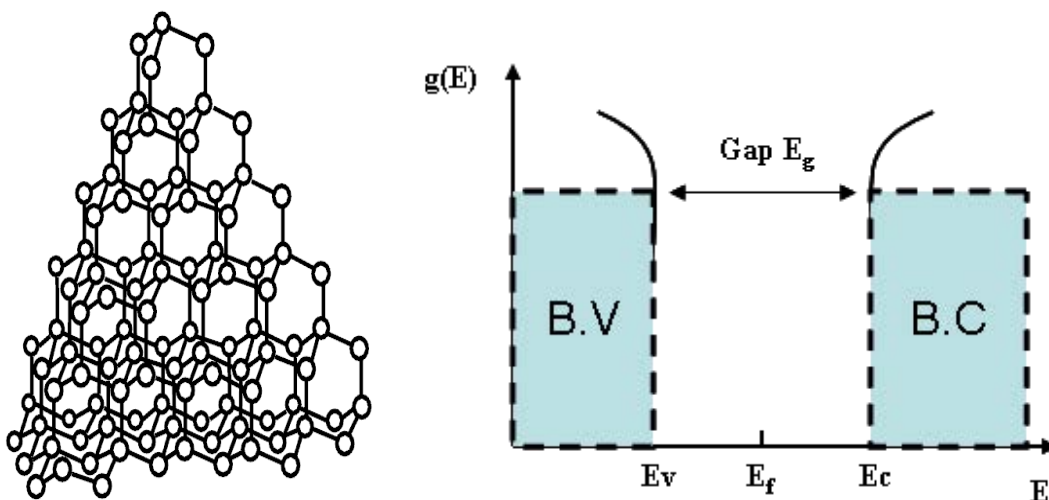


Figure 2.1 : Schématisation de la structure atomique du silicium monocristallin et sa structure de bandes d'énergie.

L'intérêt du silicium monocristallin, outre son utilisation comme couche active dans les composants, relève de ses propriétés de gravure, en particulier des géométries de gravure dépendant de son orientation cristallographique. Il est de ce fait très utilisé en microtechnologie de volume, comme indiqué dans le chapitre 1. Il constituera également le support sur lequel seront fabriqués les composants.

### I – 1-2. Le silicium polycristallin

Ce type de matériaux est constitué de deux phases : une phase cristalline, des monocristaux orientés dans tous les sens et nommés grains, une autre phase amorphe, structure désordonnée jointive aux grains et nommée joints de grains.

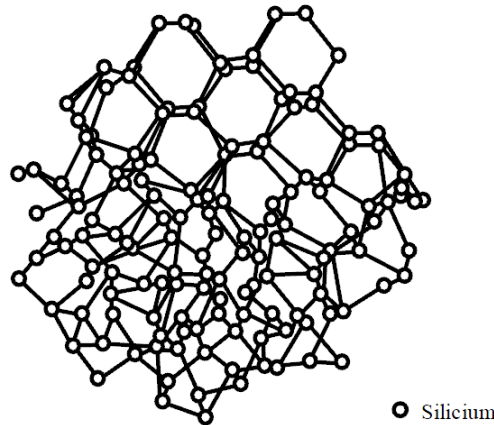


Figure 2.2 : Structure du silicium polycristallin.

Le silicium polycristallin est très utilisé dans les technologies en couches minces, que ce soit pour la fabrication de couches actives, de contacts dopés ou de contacts de grille dans les transistors à effet de champ, ou comme couche structurale en microtechnologie de surface.

### I – 1-3. Le silicium amorphe

Le silicium amorphe se caractérise par l'absence d'un ordre dans la structure atomique, l'ordre à courte distance peut être maintenu jusqu'aux seconds voisins. Cet arrangement atomique reste basé sur la liaison tétraédrique covalente, avec une distance interatomique de  $2.31 \text{ \AA}$  qui se trouve dans le silicium monocristallin. L'absence de l'ordre dans la structure atomique se traduit par différents types de défauts comme les distorsions des liaisons Si-Si et les liaisons insatisfaites (appelées « liaison pendantes »). Ces défauts vont introduire des modifications dans la structure électronique. Les distorsions des liaisons Si-Si vont faire apparaître des états localisés dans le gap en formant les queues de bandes. Les liaisons pendantes créent des états profonds dans le gap.

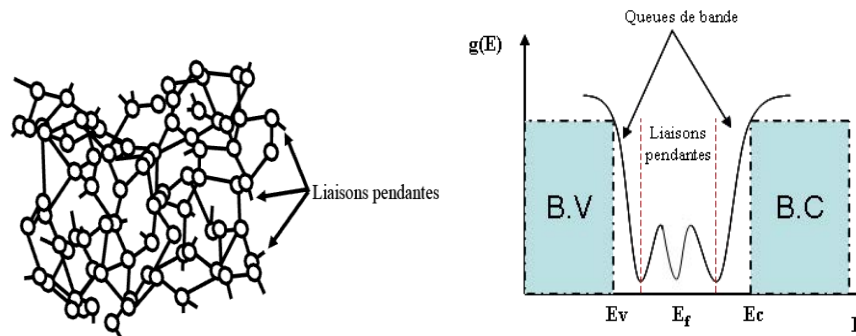


Figure 2.3 : Représentation de la structure atomique du silicium amorphe et distribution d'état de défauts dans la bande interdite.

Il existe une grande variété de procédés ou méthodes pour le dépôt du silicium en couches minces. Ces méthodes donnent un matériau dont les propriétés sont différentes du fait de la méthode utilisée et aussi des conditions de dépôt. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients, liés à la qualité du matériau obtenu d'une part et à la mise en œuvre et aux coûts engendrés par ces techniques d'autre part.

Les techniques les plus couramment utilisées sont :

- **Décomposition en phase gazeuse**

Le principe de cette technique est de décomposer une source gazeuse de silicium comme le silane  $\text{SiH}_4$ , le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , le trisilane  $\text{Si}_3\text{H}_8$  ou d'autres gaz à base du silicium. La décomposition du gaz se fait soit thermiquement, ou soit à l'aide d'un plasma.

- **Décomposition Thermique**

Elle consiste en un apport d'une énergie thermique suffisante pour décomposer les molécules du gaz et créer des espèces qui se déposent sur le substrat. Cette décomposition peut se faire à basse pression : LPCVD (Low Pressure Chemical Deposition) ou à pression atmosphérique APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Deposition). Le matériau obtenu est caractérisé par une très faible teneur en hydrogène.

- **Décomposition Plasma ou PECVD**

C'est un plasma qui est utilisé pour décomposer le gaz. Le plasma peut être inductif en Radio Fréquence ou à couplage capacitif en Radio Fréquence ou en continu. Les espèces ainsi créées se déposent sur des substrats qui peuvent être maintenus à de faibles températures. Le matériau obtenu est caractérisé par une grande teneur en hydrogène.

- **Pulvérisation**

Le principe de cette méthode est d'arracher des atomes de silicium d'une cible solide au moyen de son bombardement par des ions (généralement des ions Argon) avec une énergie cinétique suffisante. Les atomes pulvérisés se déposent sur le substrat. Cette pulvérisation se fait soit par un faisceau d'ions, où ils sont produits dans un canon à ions, soit par une pulvérisation plasma, les ions d'argon étant produits dans un plasma. Le champ électrique qui permet le maintien du plasma peut être en radiofréquence (RF) ou en continu (DC).

### I - 2. L'oxyde de silicium et ses techniques de dépôt

Les premiers transistors ont utilisé le dioxyde de silicium comme isolant de grille grâce à ses multiples atouts qui expliquent son succès :

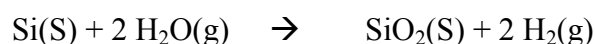
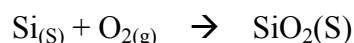
- une faible densité de défauts à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>,
- une grande résistivité,
- un champ de claquage élevé (8 MV/cm),
- une large bande interdite (8,9 eV) qui permet de supposer une faible sensibilité aux rayonnements et une grande barrière énergétique empêchant l'injection des porteurs.

Il existe deux principales techniques pour obtenir du dioxyde de silicium : soit par une croissance soit par un dépôt.

#### I – 2-1. L'oxyde thermique

Cet oxyde se forme à très haute température (>800°C). Les molécules d'oxygène sont absorbées à la surface, puis réagissent avec les atomes de silicium pour former un dioxyde de silicium. Ensuite, les molécules d'oxygène diffusent à travers l'oxyde qui a commencé à se former pour réagir avec les atomes de silicium.

Il existe deux types d'oxydation : l'oxydation sèche et l'oxydation humide selon les réactions chimiques suivantes :



L'oxyde sec est caractérisé par sa bonne qualité d'isolation et sa faible vitesse de formation. Généralement, il est utilisé comme isolant de grille pour les transistors MOS, tandis que

l'oxyde humide est de qualité électrique moins bonne, mais sa vitesse de formation est élevée. Il est généralement utilisé comme masque pour la diffusion de dopants.

### I – 2-2. L'oxyde déposé

Il existe une grande variété de méthodes pour déposer une couche de dioxyde de silicium. Ces méthodes donnent un matériau dont les propriétés sont différentes du fait de la méthode utilisée et aussi des conditions utilisées.

Parmi ces méthodes il y a:

- **Dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)**

Dans cette technique, c'est un plasma radio fréquence qui est utilisé pour dissocier le mélange gazeux  $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O}$  [Chanana-93] ou le TEOS (Tetraethylorthosilicate  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) /  $\text{O}_2$ ) [Goghero-01]. Les espèces ainsi créées se déposent sur des substrats qui peuvent être maintenus à de faibles températures ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ).

- **Dépôt ECR-CVD (Electron Cyclotron Resonant Chemical Vapor Deposition)**

Le principe est basé sur la dissociation de mélange gazeux  $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O}$  [Herak-90],  $\text{SiH}_4 / \text{O}_2$  [Herak-89], ou  $\text{O}_2 / \text{SiH}_4 / \text{He}$  [Peroca-05], par une décharge hyperfréquence couplée à un champ magnétique. L'utilisation de ce type de réacteur permet d'avoir un régime non collisionnel qui permet d'avoir des grandes vitesses de dépôt utilisant des ions de faible énergie.

- **Dépôt APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)**

Le dépôt CVD à pression atmosphérique a été le premier type de CVD utilisé en microélectronique, car il ne nécessite qu'un appareillage simple. Le principe de la méthode consiste à décomposer thermiquement un gaz réactif : TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) /  $\text{O}_3$ ) [Juarez-09] ou  $\text{SiH}_4 / \text{O}_2$  [Gorin-03] à pression atmosphérique.

- **Dépôt par pulvérisation Cathodique RF**

Une cible de dioxyde de silicium est bombardée par des ions présents dans le plasma, généralement  $\text{Ar}^+$ . Lorsque la cible est bombardée par un flux de particules énergétiques des particules pulvérisées électriquement neutres sont généralement diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support, donc sur le substrat,

placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche. Un mélange gazeux d'argon et d'oxygène permet d'avoir une stœchiométrie  $\text{SiO}_2$  [He-03].

### I - 3. Le nitrure de silicium et ses techniques de dépôt

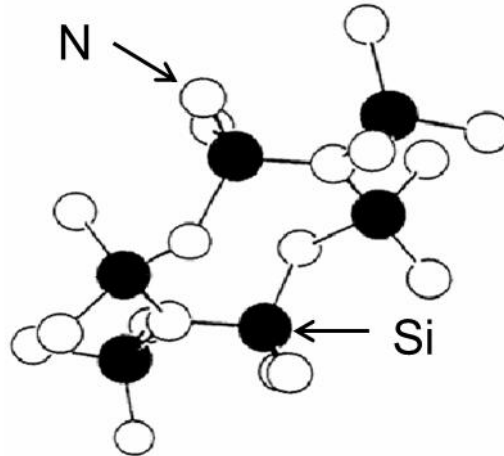


Figure 2.4 : Représentation de la structure atomique du nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Le nitrure de silicium est très utilisé comme isolant (second après l'oxyde de silicium). Il a été remarqué par ses excellentes propriétés mécaniques et chimiques en 1955, mais il a fallu attendre jusqu'en 1965 pour une première utilisation comme couche de passivation. Il a été utilisé comme membrane sensible aux ions dans les ISFET où il a montré une meilleure sensibilité que celles des ISFET utilisant des membranes en oxyde [Haramé-87].

Il existe deux techniques principales pour déposer le nitrure de silicium : LPCVD ou PECVD.

#### I – 3-1. Nitrure de silicium LPCVD

C'est la même technique que celle présentée plus haut pour le silicium polycristallin avec une température  $T$  supérieure à  $750^\circ\text{C}$  [Retajczyk-80], la source de silicium étant le silane ou le disilane, et la source d'azote, l'ammoniac. Au sein du laboratoire IETR, un nitrure de silicium déposé à  $600^\circ\text{C}$  a été développé pour une application TFT (Thin Film Transistor) sur verre.

#### I – 3-1. Nitrure de silicium PECVD

Il peut être déposé à  $T = 150^\circ\text{C}$  [Belarbi-10], en utilisant le silane ou le disilane comme source de silicium et l'ammoniac ou l'azote ( $\text{N}_2$ ) comme source d'azote.

### I - 4. Le germanium

Le germanium est un semiconducteur qui a servi comme substrat semiconducteur jusqu'à ce qu'il soit remplacé par le silicium vers les années 1970. On le trouve sous forme d'alliage

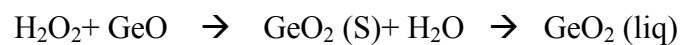
avec le silicium, souvent utilisé dans le domaine des hautes fréquences ou dans le domaine optique (comme support pour guide d'ondes), ou dans la détection proche infrarouge.

Dans le cadre de cette thèse, le germanium peut être utilisé comme couche sacrificielle, comme cela a été fait pour la réalisation des transistors à grille suspendue (SGFET). Il est déposé par la technique LPCVD en utilisant le germane ( $\text{GeH}_4$ ) comme source gazeuse. Les conditions de dépôt sont reportées sans le tableau suivant :

Matériau	Température	Pression	Débit de $\text{GeH}_4$	Vitesse de dépôt
Ge	500°C	90 Pa	50 sccm	12 nm/mn

Tableau 2.1 : Conditions de dépôt de la couche sacrificielle de Germanium.

Le germanium se grave facilement avec l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). En effet, l'eau oxygénée réagit avec le germanium, comme décrit dans les équations ci-dessous, et produit un oxyde de germanium soluble dans l'eau, ce qui conduit à une gravure très sélective.



La vitesse de gravure par l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dépend de la température de la solution.

### I - 5. Les métaux utilisés

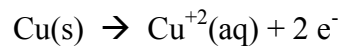
Plusieurs matériaux ont été utilisés : l'aluminium, l'or et le titane. Tous ces matériaux ont été déposés en couche mince par une technique PVD (Physical Vapor Deposition).

Cette technique consiste à évaporer le matériau souhaité à basse pression. Ses molécules se déposent en couche mince sur le substrat. Il existe plusieurs moyens de chauffer le matériau jusqu'à évaporation, le plus utilisé étant l'effet joule. Dans ce cas, le matériau est placé dans un creuset généralement en tungstène ( $T_{\text{fusion}} = 3422\text{C}^\circ$ ), et c'est sous l'effet du courant que ce dernier atteint la température de fusion du matériau à déposer.

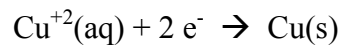
Ce dépôt se fait entièrement sous vide, l'épaisseur de la couche déposée est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz.

Un quatrième métal a été utilisé : le cuivre, ce métal a été déposé par une voie électrochimique, dont le principe repose sur une électrolyse. Elle consiste en un transfert d'électron entre deux composés chimiques. Deux électrodes sont plongées dans un électrolyte et alimentées par un générateur externe. L'anode est en cuivre dans notre cas, la cathode supporte le substrat.

Sous l'application d'une tension, le courant ainsi généré a pour effet d'arracher des électrons de l'anode (donc oxydation) selon la réaction suivante :



Les cations  $\text{Cu}^{+2}$  résultant sont alors attirés vers la cathode (donc le substrat) qui jouera le rôle de réductrice selon la réaction suivante :



## **II. Fabrication des microcanaux**

La plupart des techniques de réalisation des microcanaux citées dans le chapitre précédent n'ont pas été retenues pour l'élaboration de nos microcanaux. En effet, les techniques comme le micro-usinage de volume, le wafers bonding (difficile d'atteindre un gap submicronique), la self migration ou encore les techniques dites douces, ne sont pas compatibles en vue de l'intégration d'un canal microfluidique dans un transistor à effet de champ. Ce canal microfluidique, sera intégré de manière à ce que la grille du transistor soit au-dessus et la couche active en dessous. La technique permettant cette structure est le micro-usinage de surface (par couche sacrificielle).

Deux méthodes ont été testées pour cette réalisation :

- La première méthode consiste à effectuer une gravure latérale d'une couche sacrificielle située sous une couche structurale, puis de boucher le côté du microcanal. Cette méthode présente un avantage principal : une assez courte durée de gravure permettant d'obtenir un canal relativement large. Elle nécessite toutefois l'utilisation d'un matériau de soutien possédant de bonnes propriétés mécaniques, et un matériau qui se dépose de manière relativement anisotrope, de manière à obstruer le canal sans le combler.



- La seconde méthode consiste à utiliser un matériau sacrificiel pour former le canal. Ce matériau sera gravé en fin de procédé, afin de libérer le microcanal à partir des ouvertures entrées – sorties. Ce procédé est plus simple que le premier, mais la durée de gravure du microcanal sera beaucoup plus élevée dans ce cas.

Ces deux techniques nécessitent l'utilisation de matériaux structurels et de matériaux utilisés comme couches sacrificielles. Dans ces deux cas, les propriétés recherchées sont très différentes.

### II - 1. Méthode 1 (Méthode de rebouchage)

La méthode de réalisation utilisée est basée sur une gravure latérale de la couche sacrificielle. Par la suite une couche de rebouchage est déposée afin de former les microcanaux (figure 2.5).



Figure 2.5 : Représentation générale des microcanaux réalisés par la méthode du rebouchage.

Dans le cas de la réalisation des microcanaux par la méthode de rebouchage, la technique comporte cinq étapes (figure 2.6).

Tout d'abord une couche sacrificielle « d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_x$  » d'épaisseur 500 nm est déposée par pulvérisation cathodique radiofréquence sur un wafer de silicium. Par dessus, une couche de nitrure de silicium d'épaisseur 100 nm est déposée par LPCVD à 600°C, en présence de silane ( $\text{SiH}_4$ ) comme source de silicium et d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) comme source d'azote. Cette couche joue un rôle essentiel dans la réalisation du microcanal. En l'occurrence, cette couche doit avoir une bonne tenue mécanique pour permettre la création du canal lors de la gravure d'oxyde de silicium. Des ouvertures sur la couche de nitrure de silicium ont été créées par photolithographie et gravées par R.I.E pour accéder à la couche sacrificielle et la graver. La gravure de la couche sacrificielle, donc de l'oxyde de silicium, se fait dans une solution d'HF à 2%. La largeur des canaux dépendra de la durée de gravure. La dernière étape consiste à reboucher les ouvertures par une couche épaisse d'un matériau spécifique afin de former les microcanaux.

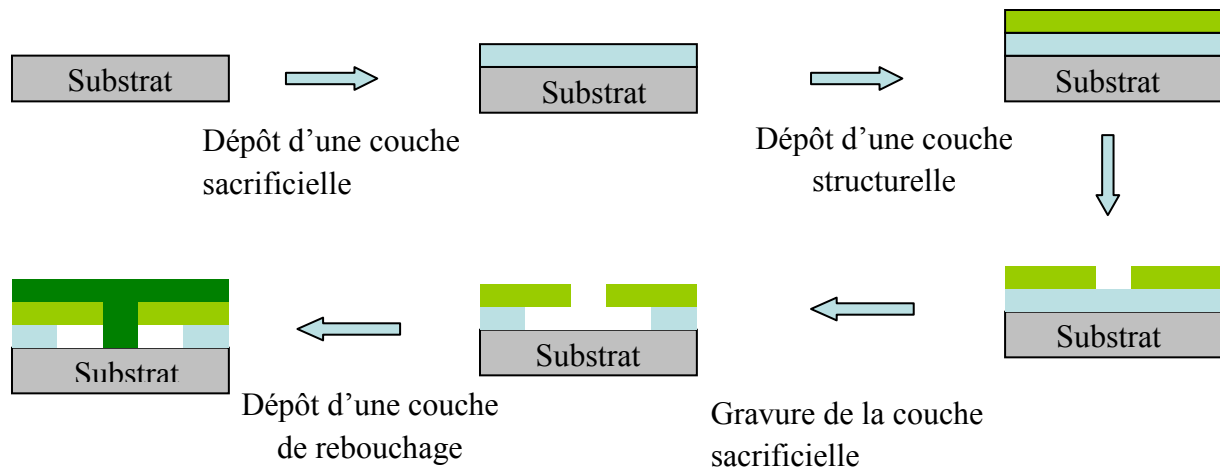


Figure 2.6 : Etapes de réalisation des microcanaux par le procédé 1.

Différents matériaux de rebouchage comme l'aluminium déposé par évaporation thermique (figure 2.7-a et 2.7-b) ou le nitrure de silicium déposé par PECVD (plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) (figure 2.7-c) à 150°C en mélangeant silane et ammoniac ont été testés. Les plaques sont enfin clivées pour la visualisation des microcanaux au MEB.

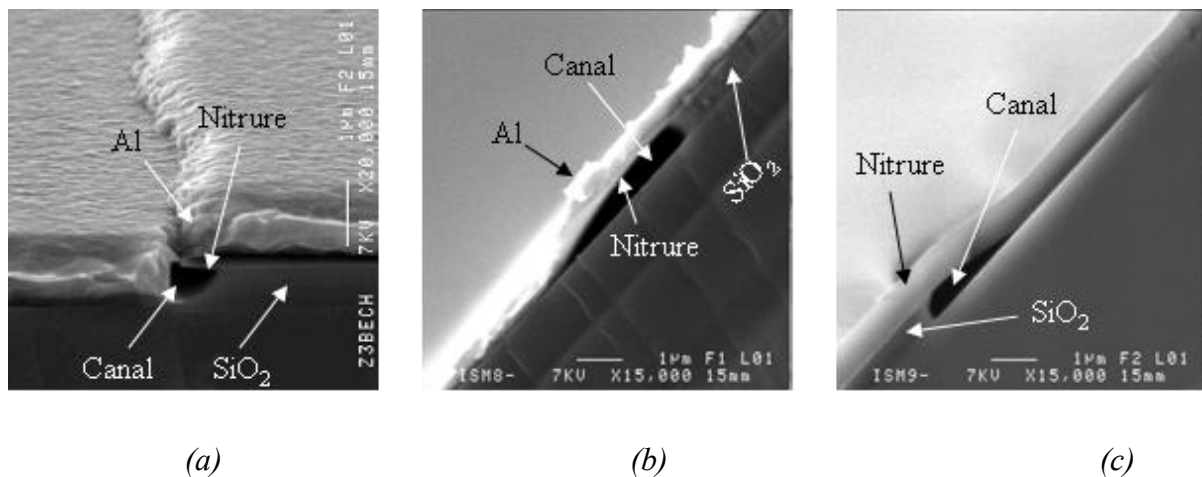


Figure 2.7 : Les microcanaux réalisés par le procédé 1.

Un microcanal de 1 µm de largeur a été formé après 5 min de gravure (figure 2.7 a), la figure démontre que la couche structurale a une bonne tenue mécanique après un dépôt de 600 nm d'aluminium par-dessus.

Sur la figure 2.7.b, le canal s'est affaïssée après 15 min de gravure, dans ce cas sa largeur est de 3 µm. A cette largeur, la couche de nitrure ne tient pas et s'abaisse systématiquement.

L'inconvénient d'utiliser l'aluminium comme couche de rebouchage réside dans la mauvaise isolation électrique du canal. Cette mauvaise isolation électrique ne permet pas d'envisager une intégration dans un FET pour une application de détection dans un milieu liquide.

Sur la figure 2.7.c, un rebouchage avec le nitrure de silicium déposé par PEVCD a été effectué sur le canal de 3  $\mu\text{m}$  de largeur. L'image MEB montre que la couche structurale ne tient pas, et que le canal formé est de 1,5  $\mu\text{m}$  de largeur.

D'après les trois essais, la largeur du canal ne dépasse pas les 5  $\mu\text{m}$ , dû au mauvais maintien mécanique de la couche de nitrure de silicium (50 nm). Il est toutefois possible de réaliser des microcanaux plus larges, en augmentant l'épaisseur de la couche structurale, mais la suite des étapes technologiques constituant le procédé s'en trouve plus compliquée.

### Conclusion

Malgré la facilité de la mise en œuvre de cette méthode de fabrication, des limitations ont rendu cette méthode incompatible pour une intégration des microcanaux dans un transistor FET. La première limitation est la difficulté de reboucher le canal en utilisant deux matériaux différents, un isolant pour passiver électriquement le canal et un conducteur qui sera utilisé comme grille. Une autre limitation apparaît, c'est la difficulté de travailler avec des plaques sur lesquelles les microcanaux sont déjà formés. Le risque du collage (sticking) de ces microcanaux sur le substrat après ces étapes technologiques (dépôt, photolithographie...) reste trop élevé.

### II - 2. Méthode 2 (Libération via les ouvertures)

Cette méthode de microfabrication est aussi basée sur l'utilisation d'une couche sacrificielle et d'une couche structurale avec une libération du canal en fin du procédé via des ouvertures (figure 2.8).

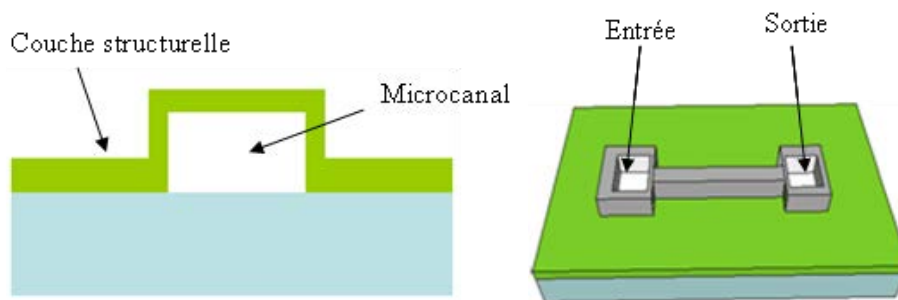


Figure 2.8 : Schéma général d'un microcanal réalisé par la méthode de libération via les ouvertures.

## II – 2-1. Procédé de fabrication

- **Dépôt de la couche sacrificielle**

Une couche sacrificielle de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposée sur un substrat. Après un procédé classique de photolithographie, la couche est gravée soit par voie humide soit par voie sèche (selon le matériau utilisé en couche sacrificielle) afin de définir les dimensions du canal. La figure 2.9 montre le design de la couche sacrificielle après la gravure.

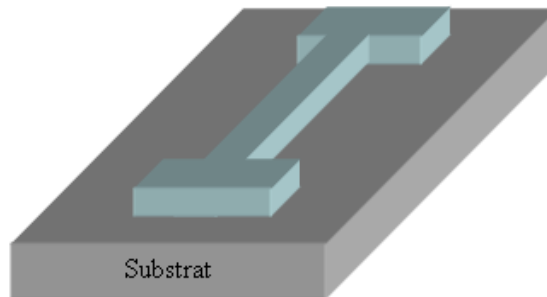


Figure 2.9 : Définition de la couche sacrificielle.

- **Dépôt de la couche structurelle**

L'étape suivante consiste à déposer une couche structurelle, qui peut être un assemblage d'une couche isolante et une couche conductrice (figure 2.10).

Le matériau utilisé pour cette couche dépend du matériau de la couche sacrificielle déposé durant l'étape précédente. La propriété recherchée est un bon maintien mécanique après la gravure de la couche sacrificielle.

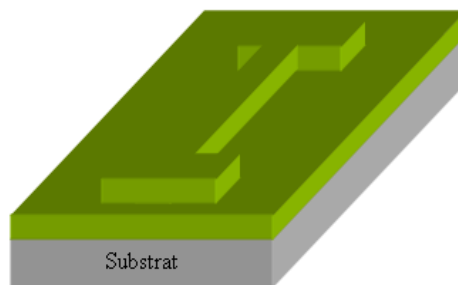


Figure 2.10 : Dépôt de la couche structurelle.

- **Réalisation des inlets / outlets**

Des ouvertures (inlet / outlet) sont réalisées, par un procédé classique de photolithographie, sur la couche structurelle. Ces ouvertures permettent d'accéder à la couche sacrificielle afin

de libérer le canal lors de la dernière étape. La gravure de la couche structurale pour les ouvertures se fait soit par voie humide ou par voie sèche, selon les matériaux utilisés.

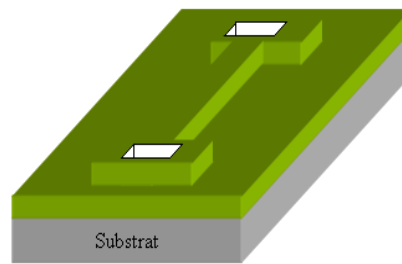


Figure 2.11 : Les ouvertures (inlet / outlet) sur le microcanal.

- **Libération du canal**

La dernière étape consiste à libérer le canal à partir des deux ouvertures créées précédemment par voie humide.

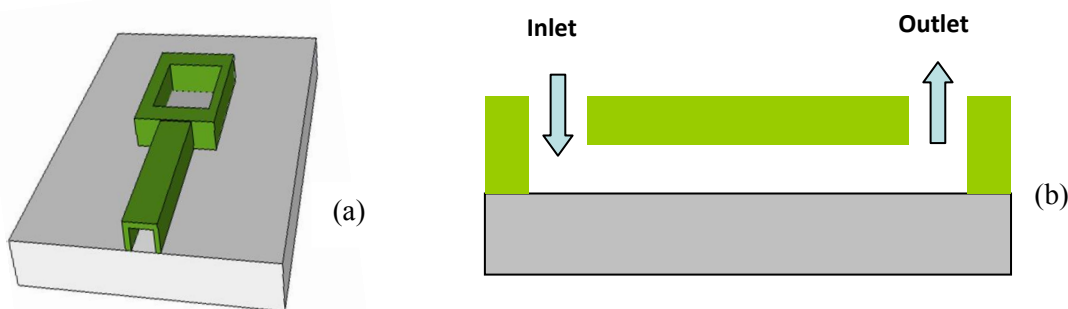


Figure 2.12 : Coupe verticale sur l'axe perpendiculaire (a) et l'axe parallèle (b) aux microcanaux.

Plusieurs matériaux ont été testés comme couche sacrificielle et couche structurale. Le choix des matériaux a été établi en fonction de la disponibilité de ces derniers et le savoir faire du laboratoire.

## II – 2-2. Couche sacrificielle

Les propriétés recherchées dans ces matériaux utilisés comme couche sacrificielle sont les suivantes :

- une grande vitesse de gravure,
- la compatibilité de la gravure avec les autres matériaux utilisés,
- la possibilité de réaliser des couches d'épaisseur facilement ajustable.

Trois matériaux (l'oxyde de silicium, le germanium et la résine photosensible S1818) ont été testés comme couche sacrificielle.

### a- Le germanium

Le germanium est déposé par la technique LPCVD. Ce matériau a aussi été utilisé comme couche sacrificielle dans les travaux de thèse sur les SGFET [Kotb-04, Bendriaa-06, Girard-08]. La gravure de cette couche lors de la première étape, avant le dépôt de la couche structurale, est faite par gravure RIE en utilisant le gaz SF<sub>6</sub>.

Les conditions de gravure sont résumées dans le tableau suivant :

Matériaux	Gaz réactif	Débit de gaz	pression	puissance	Cinétique
Germanium	SF <sub>6</sub>	20 sccm	2.10 <sup>-3</sup> mbar	30 W	400 nm/mn

Tableau 2.2 : Conditions de gravure RIE (sèche) de germanium.

Lors de la libération du canal, le germanium est gravé par voie humide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à 80°C, ce qui permet d'avoir une vitesse de gravure de 800 nm/mn.

La vitesse de gravure par l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dépend de la température de la solution. Cette dépendance de la vitesse de gravure est illustrée sur la figure 2.13.

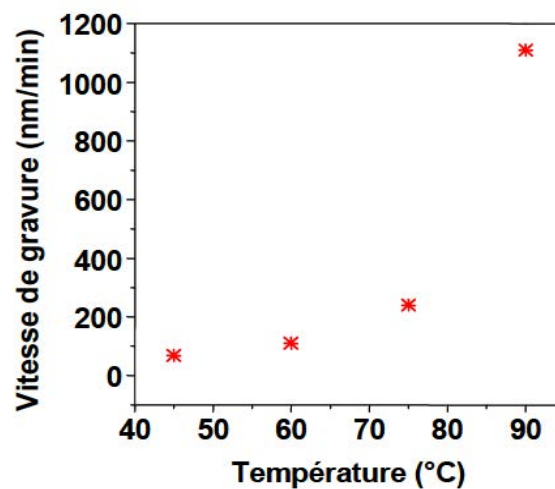


Figure 2.13 : Vitesse de gravure du germanium en fonction de la température de la solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Kotb-04].

L'utilisation du germanium offre l'avantage d'utiliser une solution de gravure (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) qui est compatible avec les autres matériaux utilisés. Cependant l'inconvénient d'avoir ce matériau comme couche sacrificielle réside dans l'importante rugosité à sa surface, ce qui implique que la couche structurale par-dessus, suit le relief de cette surface.

**b- L'oxyde de Silicium**

Plusieurs possibilités sont offertes au sein du laboratoire afin d'utiliser l'oxyde de silicium comme couche sacrificielle : d'une part l'oxyde déposé par APCVD, qui a été utilisé dans de précédents travaux de thèse traitant des SGFET, d'autre part l'oxyde déposé par pulvérisation. Le choix s'est porté sur ce dernier, car il est avantageux en termes de vitesses de gravure par rapport à l'oxyde APCVD.

Cette différence de vitesse de gravure dépend de la densité du matériau, qui dépend de la température du dépôt. De ce fait, l'oxyde de silicium APCVD (déposé à  $T = 400\text{C}^\circ$ ) est plus dense et se grave moins rapidement que l'oxyde de silicium pulvérisation qui lui se dépose à température ambiante. Ceci a été confirmé par des mesures d'ellipsométrie [Bouhadda-10].

L'oxyde de silicium utilisé est donc déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence sur une substrat en utilisant une cible en  $\text{SiO}_2$ . La caractéristique recherchée pour cet oxyde est donc l'obtention d'une vitesse de gravure élevée dans une solution HF (acide fluorhydrique) à 2%.

Une étude d'optimisation d'oxyde a été faite en amont et les paramètres de dépôt optimisés et fixés sont les suivants :

- Débit d'argon : 40 sccm.
- Puissance : 200 watts.
- Température :  $T_{\text{amb}}$ .
- Epaisseur de la couche : 800 nm.
- Différentes pressions de dépôt :  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  mbars.

Différents essais de dépôts ont permis d'obtenir une vitesse de gravure élevée. Les résultats sont présentés sur la figure 2.14.

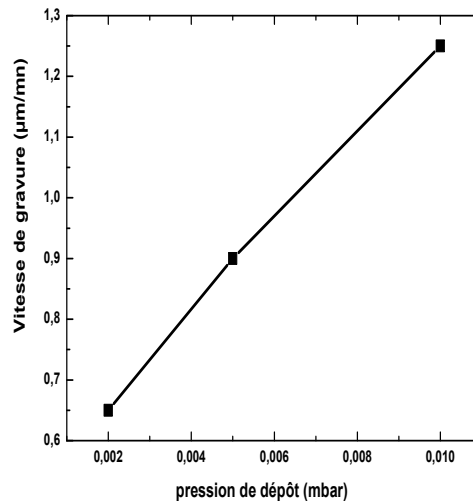


Figure 2.14 : Vitesse de gravure de l'oxyde de silicium dans la solution HF à 2% en fonction de la pression du dépôt de la couche.

D'après le graphique, l'augmentation de la pression du dépôt induit une augmentation de la vitesse de gravure de la couche d'oxyde obtenue. Ceci est expliqué par une diminution de la densité de la couche obtenue lorsque la pression du dépôt augmente, ce qui augmente la vitesse de gravure. La valeur de la pression du dépôt est fixée à  $10^{-2}$  mbars (la vitesse de gravure au HF 2% est de  $1.2 \mu\text{m}/\text{min}$ ).

Les conditions finales du dépôt sont reportées dans le tableau suivant :

Pression	Flux d'argon	Puissance	Température
$10^{-2}$ mbar	40 sccm	200 W	ambiante

Tableau 2.3 : Conditions de dépôt d'oxyde de silicium comme couche sacrificielle.

L'avantage de l'oxyde de silicium en couche sacrificielle, comparé au germanium, c'est qu'il est moins rugueux et est déposé à basse température. Par contre la solution pour sa gravure (HF) attaque les autres matériaux comme l'aluminium, ce qui nécessite une couche de protection.

### c- Résine S1818

La résine est déposée sur des substrats de silicium monocristallin par spin-coating avec différentes vitesses de rotation, afin d'avoir différentes épaisseurs (tableau 2.4). La résine sera gravée par l'acétone pendant 10 minutes afin de libérer le canal.



Vitesse de rotation ( $\text{tr}/\text{mn}^{-1}$ )	4200	6200	8200
Epaisseur obtenue ( $\mu\text{m}$ )	2	1,4	0,8

Tableau 2.4 : Epaisseurs de la résine obtenues par les différentes vitesses de spin-coating.

L'utilisation de la résine S1818 offre deux avantages : le premier est que la solution de gravure (acétone) n'attaque aucun des matériaux utilisés pour le procédé. Le second avantage est la vitesse de gravure qui est relativement importante ( $> 30 \mu\text{m}/\text{mn}$ ). Mais l'inconvénient d'utiliser cette résine est la limitation de la température du procédé après son dépôt. La suite du procédé ne doit pas dépasser une température de  $120^\circ\text{C}$ .

## II-2.3 Fabrication de microcanaux

### II-2.3.1 Germanium ou oxyde de silicium comme couche sacrificielle

Avec une couche sacrificielle en germanium ou en oxyde de silicium, la couche structurale est constituée de 500 nm de silicium amorphe fortement dopé, déposé par LPCVD, puis cristallisé à  $600^\circ\text{C}$  pendant 12 h. La gravure de cette couche est faite par voie sèche sous plasma SF6 (Hexafluorure de soufre).

La dernière étape consiste à libérer le canal à partir des deux ouvertures. La couche sacrificielle est gravée par voie humide : l'oxyde de silicium est gravé par la solution HF à 2% et le germanium par  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $80^\circ\text{C}$  pendant 5 heures environ.

Afin de visualiser les microcanaux au MEB, les wafers ont été clivés au milieu du canal après la gravure de la couche sacrificielle (figure 2.15).

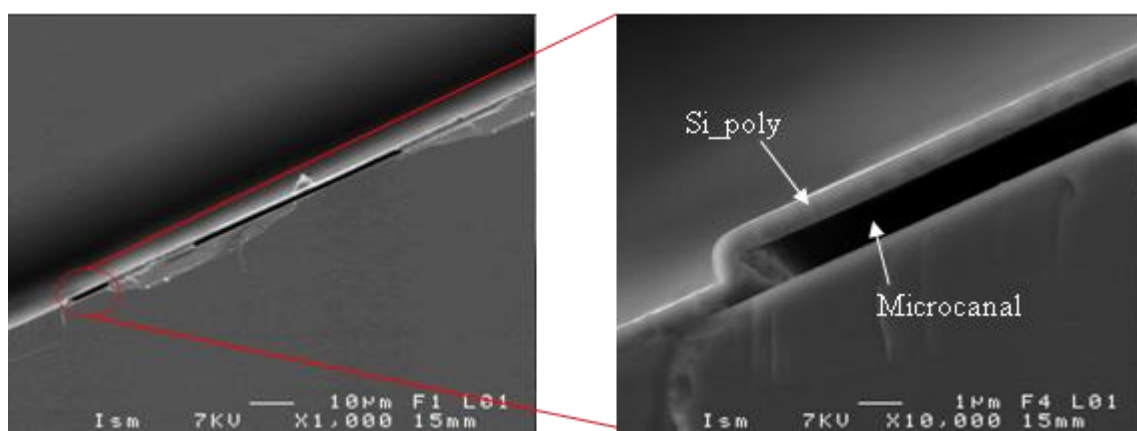


Figure 2.15 : Microcanaux réalisés après gravure de l'oxyde de silicium par la solution HF.

La figure 2.15, est une photo MEB d'un canal réalisé en utilisant l'oxyde de silicium comme couche sacrificielle et 500 nm de silicium polycristallin comme couche structurale. Sur toute leur largeur les canaux ont un bon maintien mécanique comme cela est illustré sur la figure 2.15.

La réalisation des canaux, avec le germanium comme couche sacrificielle, n'a pas été à nouveau testée spécifiquement dans cette partie (nous avons préféré essayer d'autres matériaux), sachant que le laboratoire a déjà une maîtrise sur l'utilisation du germanium comme couche sacrificielle (MEMS, SGFET...). En effet, des travaux utilisant le germanium comme couche sacrificielle ont été menés dans le cadre de thèses au laboratoire de l'IETR [Kotb-04, Bendriaa-06]. Ces travaux consistaient en la réalisation de microponts et de micropoutres suspendus (250  $\mu\text{m}$  de longueur et 30  $\mu\text{m}$  de largeur), avec un bon maintien mécanique après la libération et ce à l'air ou après immersion dans un liquide. Le nitrure de silicium et/ou le silicium polycristallin constituaient la couche structurale.

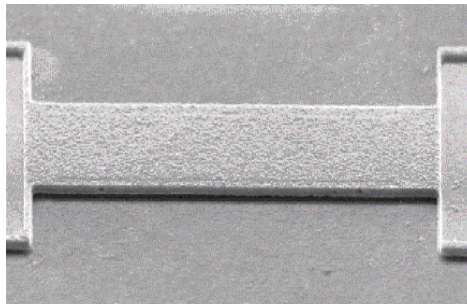


Figure 2.16 : Photo MEB d'un pont suspendu réalisé à l'IETR [Kotb-04, Bendriaa-06].

### II-2.3.2 La résine S1818 comme couche sacrificielle

Pour cette couche sacrificielle en résine S1818, une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'aluminium est déposée par évaporation thermique. La gravure d'Aluminium se fait par acide phosphorique chauffé à 50°C. Différentes épaisseurs 0.8  $\mu\text{m}$ , 1.4  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  de résine ont été déposés afin d'obtenir différentes hauteurs de canaux.

Les wafers ont été clivés au milieu du canal après la gravure de la résine S1818 afin de visualiser les microcanaux au MEB.

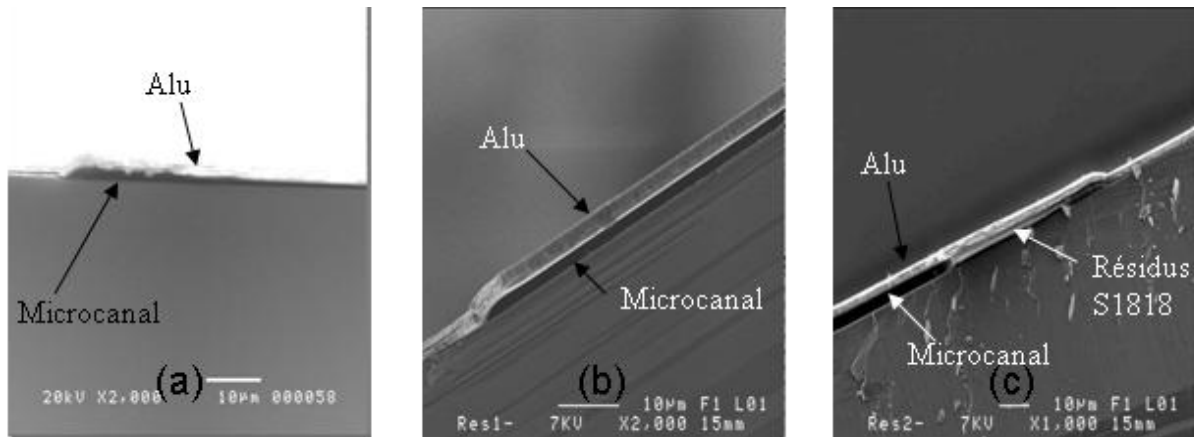


Figure 2.17 : Microcanaux réalisés par la libération de différentes épaisseurs de la résine :

0,8  $\mu\text{m}$  (b) 1,4  $\mu\text{m}$  (c) 2  $\mu\text{m}$ .

Les photos MEB (figure 2.17) ont montré un bon maintien mécanique des canaux avec ces différentes hauteurs. La figure 2.17-c montre des résidus de résine collés sur les parois du canal, la photo correspond au canal de 2  $\mu\text{m}$  de haut. Ces résidus montrent que le temps de gravure de la S1818 fixé à 1 heure ne suffit pas pour le canal à 2  $\mu\text{m}$ , un temps de gravure plus important est nécessaire.

### Conclusion :

Cette méthode d'élaboration de microcanaux, utilisant le micro-usinage de surface par l'intermédiaire d'une couche sacrificielle, est parfaitement compatible avec l'intégration de microcanaux dans des dispositifs électroniques, car ils sont facilement accessibles par les ouvertures et peuvent être larges et donc faciliter le passage d'un liquide. Les canaux réalisés par ce procédé ont montré un très bon maintien mécanique. Cependant ce procédé présente quelques inconvénients relatifs aux matériaux utilisés pour la couche sacrificielle. En effet l'utilisation de la S1818 limite la température du dépôt de la couche structurale à 120 °C et l'utilisation de l'oxyde de silicium nécessite un temps relativement long pour la libération du canal (5 h), ce qui nécessite de déposer une couche de protection sur la couche sacrificielle.

### III. Géométrie des microcanaux

#### III.1 Calcul théorique

Dans nos designs des canaux microfluidiques, différentes dimensions (longueur  $L$  et largeur  $l$ ) ont été réalisées.

Le calcul de différents paramètres de quatre canaux ayant différentes dimensions a été fait à partir de l'équation de Poiseuille, qui donne le débit dans le microcanal en fonction de la différence de pression.

$$Q = \frac{\Delta p}{12 \mu_0 L} l h^3 \quad (21)$$

La hauteur du canal a été fixée à  $1 \mu\text{m}$ , et la différence de pression entre les ouvertures égale à  $1 \text{ atm}$ .

Le calcul est basé sur la structure géométrique simple donnée à la figure ci-dessous.

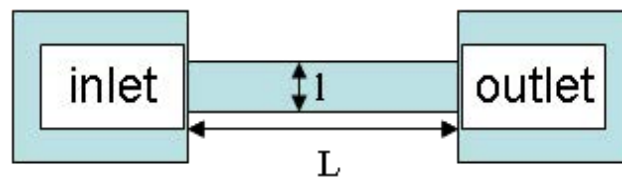


Figure 2.18 : Design de la couche sacrificielle.

Nous avons calculé, dans les différents cas, le volume du microcanal, qui est un paramètre important car il correspond au volume utile de solution chimique ou biochimique nécessaire pour remplir le canal microfluidique. Le débit est ensuite calculé en fonction des dimensions des microcanaux. La vitesse d'écoulement est ensuite déduite, ainsi que la durée nécessaire, pour une différence de pression d'une atmosphère, pour remplir ou vider entièrement le microcanal.

Les débits sont calculés avec  $\Delta p = 1 \text{ atm}$ ,  $\mu_0 = 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $\rho_0 = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  (eau).

Le tableau 2.5 résume les résultats obtenus.

Dimensions du canal ( $\mu\text{m}$ )	Volume du canal ( $\mu\text{L}$ )	Débit ( $\mu\text{L}/\text{mn}$ )	Vitesse d'écoulement (mm/s)	Durée (s)
$L_1=1200$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,08	6,9	0,2
$l_1=200$				
$L_2=1000$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,12	8,3	0,1
$l_2=250$				
$L_3=1500$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,16	5,5	0,3
$l_3=500$				
$L_4=950$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,08	8,7	0,1
$l_4=160$				

Tableau 2.5 : Calcul des paramètres microfluidiques des canaux réalisés.

Les volumes des microcanaux sont très petits, inférieurs au nanolitre. Le volume utile pour les détections est donc largement réduit comparativement à des méthodes usuelles. (Exemple : pour un canal de  $50 \mu\text{m}$  de hauteur et de  $200 \mu\text{m}$  de largeur avec  $1\text{cm}$  de longueur, le volume est de  $0.1 \mu\text{L}$  ce qui revient à un gain de 1000 pour les canaux microfluidiques).

Avec ces petits volumes, les durées de remplissages sont petites (inférieures à la seconde), quelles que soient les géométries utilisées ce qui veut dire que le temps de rinçage est très petit. Dans les SGFET, le temps de rinçage est de 30 secondes [kherrat-12], ce qui revient à 100 rinçages sur nos microcanaux pour la même durée de rinçage.

Ces calculs nous ont permis d'avoir plus de détails sur les propriétés des microcanaux et ainsi nous situer de manière rigoureuse par rapport aux valeurs caractéristiques habituelles.

Des simulations d'écoulements d'un liquide (eau) par une différence de pression,  $\Delta p = 1\text{atm}$ , sur un canal microfluidique (hauteur  $1 \mu\text{m}$ , largeur =  $250 \mu\text{m}$  et une longueur de  $1\text{mm}$ ) avec les conditions aux limites ( $v = 0 \text{ m/s}$ ) ont été faites. Cette simulation consiste à utiliser une méthode numérique basée sur les éléments finis pour résoudre l'équation de Stokes via le logiciel Comsol (figure 2.19).

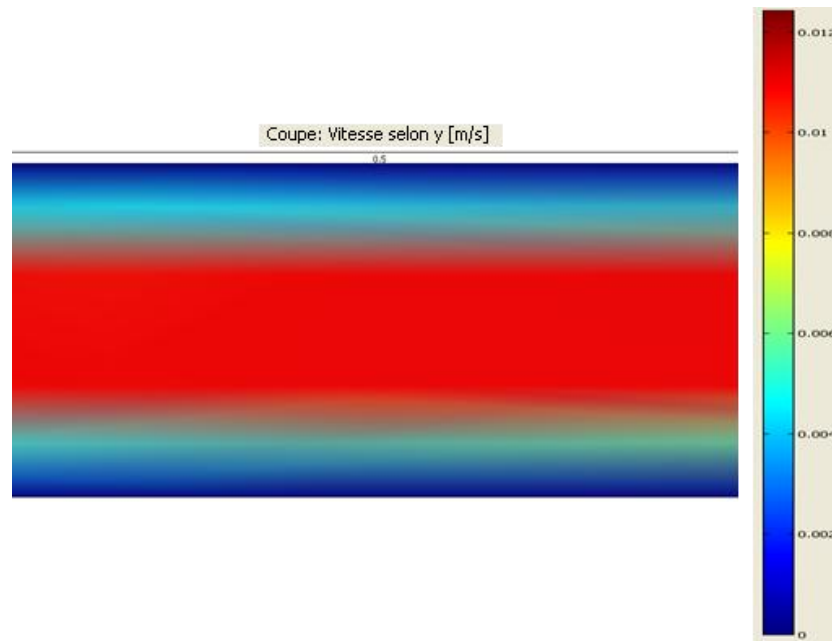


Figure 2.19 : Profil de vitesse d'écoulement dans un canal de 1  $\mu\text{m}$ .

La figure 2.19 montre le profil de la vitesse d'écoulement d'eau dans le canal. Cette vitesse est fonction de la hauteur. Elle est nulle sur les bords jusqu'à atteindre son maximum au milieu du gap (10 mm/s). Cette valeur est proche de celle trouvée par l'équation de Poiseuille.

### III.2 Passage du liquide dans les microcanaux

Afin de vérifier le passage du liquide dans nos microcanaux, des canaux en PDMS sur verre, ayant des dimensions proches que les canaux réalisés par micro-usinage, ont été fabriqués.

Les étapes de réalisation sont les suivantes :

- Fabrication du moule : un moule en résine S1818 d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  a été réalisé.
- Moulage : Après avoir préparé le PDMS, celui-ci a été dégazé et réticulé à 70°C, puis des trous (entrées / sorties) ont été réalisés à l'aide d'une aiguille creuse biseautée.
- Assemblage

Afin d'assurer le collage du PDMS, un prétraitement de surface par plasma d'oxygène a été réalisé selon les conditions résumées dans le tableau ci-dessous :

Gaz	Débit (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)	Temps (s)
O <sub>2</sub>	50	30	50	45

Tableau 2.6 : Conditions du plasma O<sub>2</sub> pour le collage.

Après le collage du PDMS sur le verre, les canaux réalisés sont tous collés sur verre, (figure 2.20).

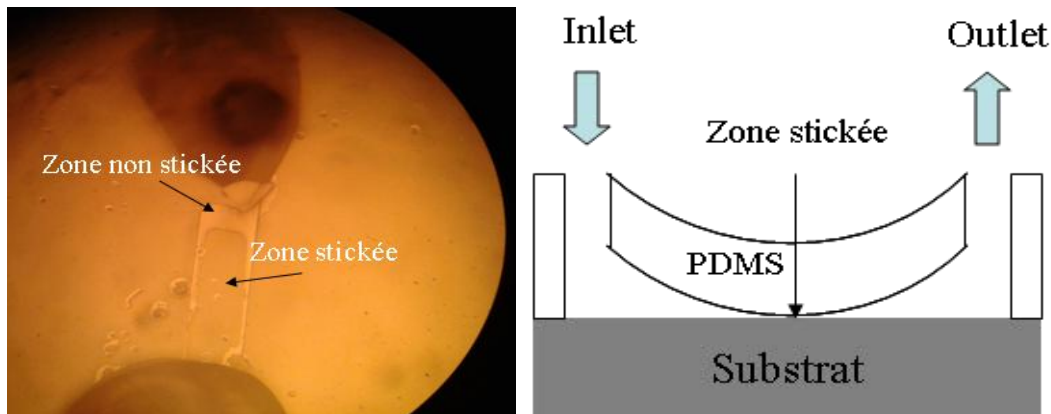


Figure 2.20 : Photo de canal en PDMS stické sur le verre.

La souplesse du PDMS ne permet pas le maintien du canal. Une modification du rapport volumique 1:1 du pré-polymère mélangé avec un agent réticulant est testée. Cette modification n'a eu aucun effet sur le maintien du canal.

Pour améliorer ce maintien, il existe une solution qui consiste à utiliser des piliers en PDMS répartis sur tout le long du canal. Ces piliers permettent au canal en PDMS de ne pas sticer (coller) sur le substrat. Cette solution nécessite la réalisation d'un masque photolithographique, et modifie la structure générale du microcanal. Nous avons remarqué cet affaissement pour une hauteur de gap de 1  $\mu\text{m}$ , alors une modification a été faite à ce niveau. Plusieurs hauteurs ont été testées : 3  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . Avec ces hauteurs, le risque d'avoir un canal stické est moins élevé.

L'injection du liquide dans le canal se fait via une seringue, les tests réalisés ont été un succès et le liquide est passé, malgré la faible hauteur du canal. Grâce à une caméra rapide, les images du passage du liquide le long du canal ont été enregistrées (figure 2.21).

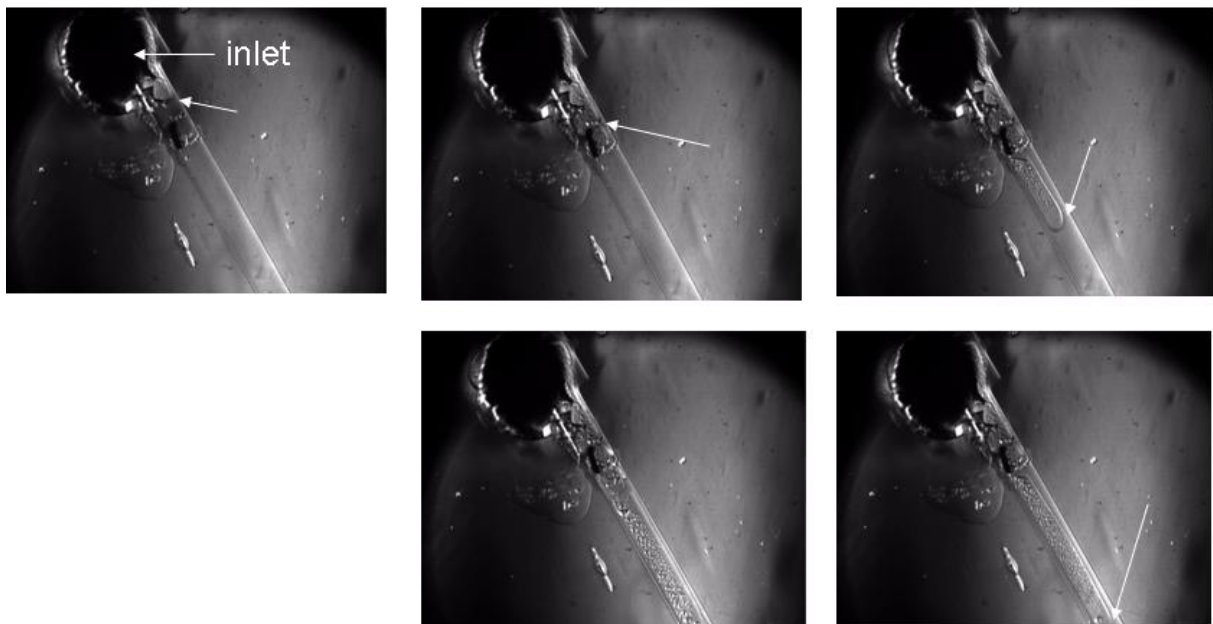


Figure 2.21 : Ecoulement d'un liquide dans un microcanal de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur.

La réussite du passage d'un liquide dans un canal de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur, nous laisse penser que cela peut très bien être réalisable pour un canal de hauteur plus faible à 1  $\mu\text{m}$ , chose qui a été confirmée par des travaux antérieurs, où les dimensions des canaux étaient inférieures à celles utilisées dans notre cas [Nath-05].

Afin de quantifier l'écoulement dans le canal, une mesure du débit a été réalisée. Le passage du liquide dans le canal se fait par aspiration (dépression), grâce à un système contenant une source de vide, un bocal et un tuyau qui relie le bocal au canal (figure 2.22).

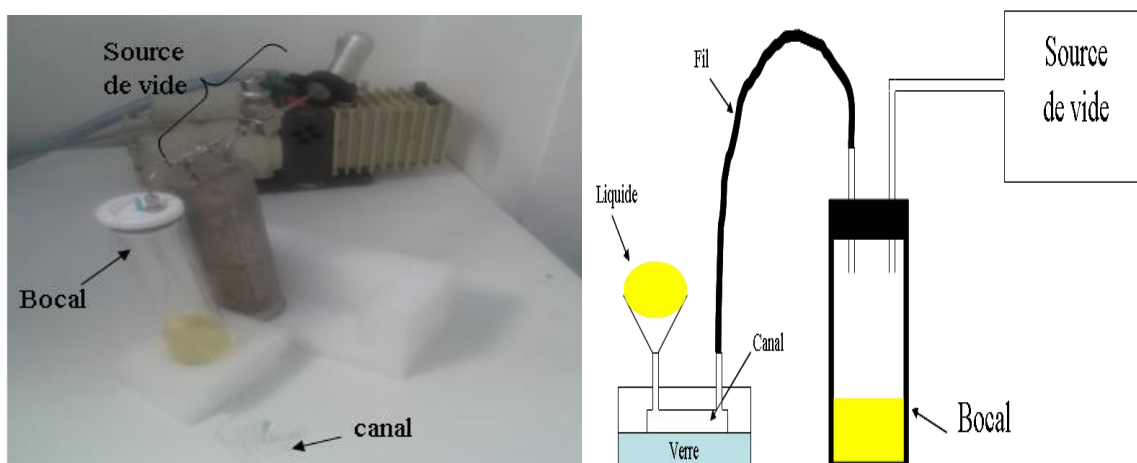


Figure 2.22 : Photo et schéma du système d'aspiration pour le passage du liquide dans le canal.



Le calcul du débit,  $Q_{\text{exp}}$ , se fait en mesurant la distance parcourue par le liquide dans le tuyau pendant un intervalle de temps,  $t_1$ , (figure 2.23) et en connaissant la section du tuyau ( $S$ ), le débit est déterminé par l'équation suivante :

$$Q = S \cdot d / t_1 \quad (22)$$

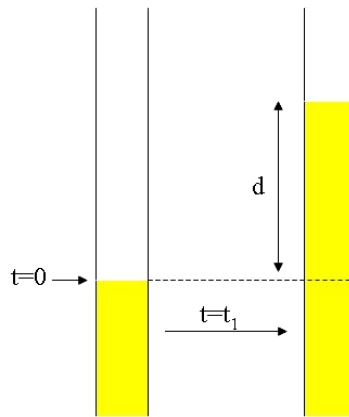


Figure 2.23 : Principe de la mesure du débit.

Avec un canal aux dimensions suivantes : hauteur = 5  $\mu\text{m}$ , largeur = 200  $\mu\text{m}$ , longueur = 1200  $\mu\text{m}$ , le débit a été mesuré à  $Q_{\text{exp}} = 0.18 \mu\text{l/s}$ . Cette valeur est très proche du calcul théorique  $Q_{\text{théo}} = 0.17 \mu\text{l/s}$ , ce qui permet de valider la fiabilité de cette partie de réalisation des microcanaux par PDMS.

#### IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'optimisation du procédé de fabrication des canaux microfluidiques par micro-usinage de surface. Différents matériaux ont été testés comme couche sacrificielle et structurelle en utilisant deux types de procédés :

- La première méthode consiste à graver latéralement la couche sacrificielle avant le rebouchage. Cette méthode a permis de réaliser des microcanaux de largeur limitée ( $< 3 \mu\text{m}$ ). Malgré la simplicité de cette méthode, elle n'est pas compatible avec une intégration des canaux microfluidiques dans des dispositifs électroniques.
- La deuxième méthode consiste à graver la couche sacrificielle en fin de procédé via des ouvertures (inlet / outlet). Des canaux de largeur de 200  $\mu\text{m}$  ont été réalisés avec un bon maintien mécanique. Cette méthode est parfaitement compatible avec

les procédés d'intégration des canaux microfluidiques dans des dispositifs électroniques, car elle permet :

- De libérer le canal en fin de procédé.
- De réaliser des structures complexes (passivation de grille)
- De réaliser de canaux de toutes tailles

Cette méthode de réalisation sera retenue et utilisée par la suite pour réaliser des transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré.

Des calculs théoriques ont été réalisés afin de pouvoir quantifier les propriétés des canaux obtenues. Finalement, des tests de passage du liquide ont été faits sur des canaux en PDMS de 3  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  de hauteur. Avec les canaux de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur, on a obtenu la faisabilité et avec 5  $\mu\text{m}$  de hauteur, la corrélation avec le calcul théorique.



***CHAPITRE III :***  
***Transistors à canaux***  
***microfluidiques intégrés***  
***Procédé face avant***

Après avoir étudié la fabrication des microcanaux et les matériaux à utiliser, il faut les intégrer dans un procédé de transistors à effet de champ.

Ce chapitre présente le design général du capteur à effet de champ, puis les choix technologiques opérés pour la réalisation des structures, et la description précise du procédé de fabrication. Après un rappel sur le fonctionnement des transistors à effet de champ, les tests électriques des structures sont présentés, sous air et en milieu liquide, puis en tant que capteur de pH. Les premiers résultats obtenus nous ont amené à modifier le design de la structure pour améliorer son fonctionnement.

## I. Présentation de la structure

La structure consiste donc en premier lieu en un transistor à effet de champ avec les zones classiques de source, drain et grille. Compte tenu du type de dopage possible dans la centrale de technologie de l'IETR, les transistors seront à canal P et fonctionneront en enrichissement. Le canal microfluidique sera intégré à la structure tel que schématisé à la figure 3.1.

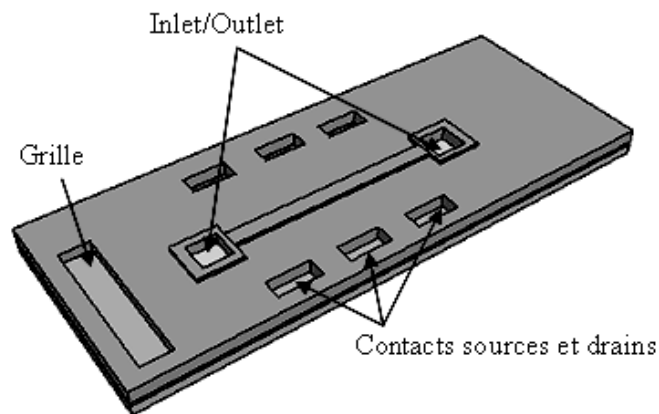


Figure 3.1 : Représentation schématique du transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré.

Les contacts électriques seront déportés de la zone des entrées et sorties du canal microfluidique, de manière à faciliter le test électrique sous pointes.

Nous avons choisi de réaliser pour un même canal microfluidique plusieurs structures à transistors, de géométries différentes (transverses ou le long du canal) et disposées à différents endroits. Le design d'une cellule contient donc plusieurs zones sources et drains le long du canal microfluidique (figure 3.2), ce qui permet de vérifier électriquement la libération ou le remplissage tout le long du canal microfluidique.

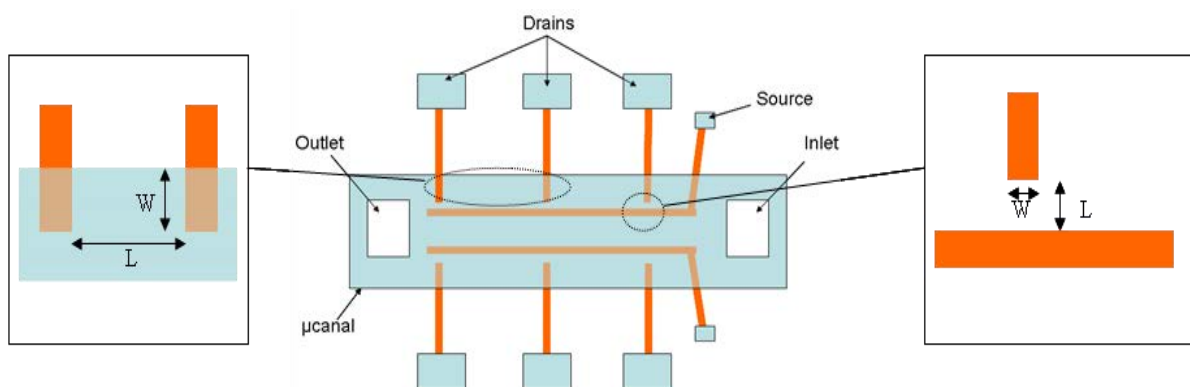


Figure 3.2 : Design « électrique » d'une cellule.

Des masques spécifiques ont été dessinés à l'aide du logiciel Virtuoso, générateur de masques du logiciel Cadence, ensuite réalisés pour répondre à l'ensemble de ces contraintes technologiques.

## **II. Procédé de fabrication**

### **II - 1. Description générale**

#### **II – 1-1. Nettoyage du wafer**

Les substrats utilisés dans ces travaux sont des substrats de silicium monocristallin de type N ayant une résistivité entre 1 et 10  $\Omega$ .cm, de 2 pouces de diamètre et polis sur une seule face. En premier lieu, un nettoyage RCA est réalisé sur les wafers dans le but d'éliminer les contaminants organiques et métalliques. Le principe est de faire croître une couche mince d'oxyde qui va piéger les impuretés et qui sera éliminée par une désoxydation. Les étapes de ce procédé de nettoyage sont résumées dans le tableau 3.1.

Nettoyage RCA	Température	Durée	Volume
SC1 (Solution cleaner1) H <sub>2</sub> O+NH <sub>4</sub> OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70°C	10 mn	200/10/40 cm <sup>3</sup>
Rinçage à l'eau desionisée		10 mn	
SC2 (Solution cleaner2) H <sub>2</sub> O+HCL+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80°C	10 mn	200/40/40 cm <sup>3</sup>
Rinçage à l'eau desionisée		10 mn	
Désoxydation HF (acide fluorhydrique) à 2%	ambiante	qlq sec	400/16 cm <sup>3</sup>

Tableau 3.1 : Etapes du nettoyage RCA.

#### **II - 1-2. Oxydation humide**

Une oxydation humide est réalisée dans un four à 1150 °C sous flux d'oxygène et hydrogène. La durée d'oxydation est fixée à deux heures afin d'obtenir une couche d'oxyde d'une épaisseur de 1.2  $\mu$ m environ. Cette couche d'oxyde servira comme couche de masquage pour le dopage.

#### **II – 1-3. Définition des zones dopées des sources et drains**

Cette étape se fait selon la procédure suivante :

- Enduction de résine positive (S1818),

- Exposition aux UV via un masque,
- Développement,
- Gravure chimique de l'oxyde (Buffer HF pendant 13 mn environ),
- Remove.



Figure 3.3 : Définition des zones dopées.

## II – 1-4. Dopage

Le dopage du silicium au bore est réalisé avec des plaquettes de nitrure de bore (BN) réactivées. Ce processus s'effectue en trois étapes :

- Dépôt de  $B_2O_3$  à 1050 °C : à cette température, les molécules de  $B_2O_3$  sont transportées sous forme gazeuse par un flux d'azote et se déposent à la surface des plaquettes de silicium. A l'interface entre la couche déposée ( $B_2O_3$ ) et le silicium, se produit une réaction conduisant à la libération du bore et la formation d'une couche mince d'oxyde de silicium.
- Elimination du  $B_2O_3$  : il faut impérativement éliminer la couche de verre de bore pour permettre la prise des contacts à la surface des zones dopées. Cette élimination s'effectue par une gravure de cette couche dans une solution HF à 10%.
- Diffusion du bore en volume : cette étape consiste à diffuser le bore au sein du silicium pendant 20 min en chauffant les plaques à 1050 °C.

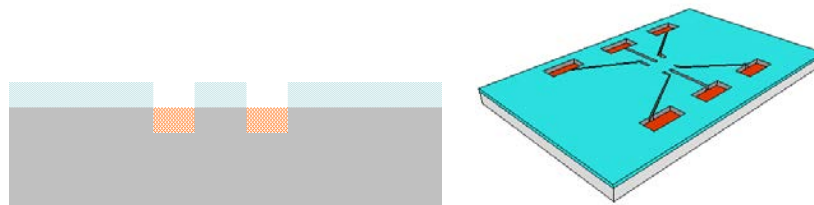


Figure 3.4 : Dopage en face avant.

## II – 1-5. Retrait d'oxyde humide (masque 2)

Le principal inconvénient de ce dopage est la diffusion du Bore dans l'oxyde de masquage, qui devient de qualité médiocre, le deuxième inconvénient dans l'utilisation de cet oxyde, est son importante épaisseur 1,2  $\mu\text{m}$ . Il est donc nécessaire de graver cet oxyde

par la solution HF au niveau des zones actives des transistors. Un deuxième masque est utilisé pour enlever l'oxyde dans cette partie. Ceci permettra ensuite le dépôt ou la croissance d'une nouvelle couche d'oxyde de grille de meilleure qualité isolante.



Figure 3.5 : Retrait d'oxyde humide.

### II – 1-6. Nettoyage RCA (préparation de l'interface Silicium / Isolant de grille)

Le rôle de ce nettoyage est d'assurer la propreté de la surface du canal et d'éviter toute contamination organique ou métallique, ce qui permet d'améliorer les caractéristiques d'interface entre le silicium et l'oxyde de grille.

### II – 1-7. Oxydation de grille (oxyde sec)

Après l'étape de nettoyage, les plaques sont mises rapidement dans un four d'oxydation sèche. Cette oxydation est réalisée sous oxygène à 1100°C pendant 30 mn, ce qui permet d'obtenir une épaisseur de SiO<sub>2</sub> de 70 nm.

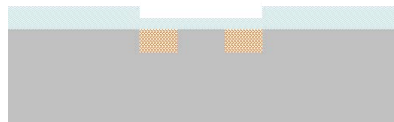


Figure 3.6 : Formation d'une couche d'oxyde de silicium.

### II – 1-8. Dépôt de la couche sacrificielle et définition du canal microfluidique

Une couche sacrificielle d'épaisseur 800 nm (minimum) est déposée. C'est cette épaisseur qui fixera la hauteur du canal microfluidique. Plusieurs matériaux ont été testés pour cette couche : l'oxyde de silicium déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence, le germanium déposé par LPCVD et la résine S1818 déposée par spincoating. Le procédé de gravure utilisé dépendra de la nature de la couche sacrificielle.

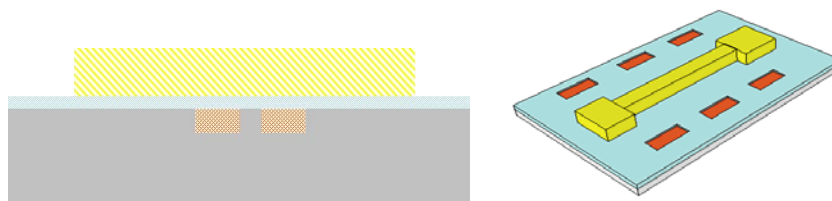


Figure 3.7 : Gravure de la couche sacrificielle.



## II – 1-9. Dépôt d'une couche isolante et ouverture

Il s'agit de déposer une couche isolante avant le dépôt de la grille. Ceci permet d'isoler la grille du liquide et d'éviter des fuites à travers cette dernière (figure 3.8). La nature de cette couche dépend de la couche sacrificielle :

- Pour une couche sacrificielle en germanium ou en oxyde de silicium, du nitrure de silicium de 50 nm d'épaisseur est déposé par LPCVD à 600°C. La gravure de cette couche est faite par une gravure plasma avec le gaz SF<sub>6</sub>.
- Pour une couche sacrificielle en résine, la température de dépôt est limitée (T maximum fixée à 120 °C). Dans ce cas, l'oxyde de silicium est utilisé, et déposé par pulvérisation cathodique RF à température ambiante (épaisseur fixée à 100 nm). La gravure de cette couche est faite par une gravure humide avec la solution HF.

Le schéma général est donné en figure 3.8.

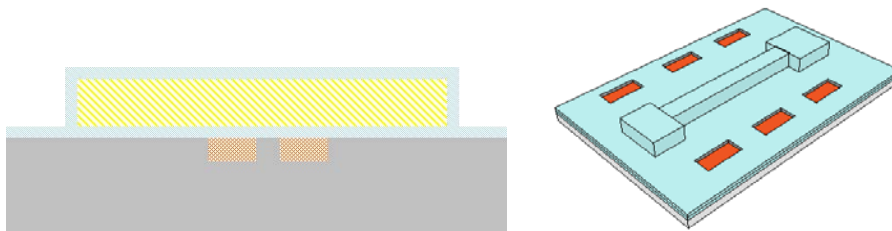


Figure 3.8 : Dépôt d'isolant.

La résine S1818 utilisée pour le masquage photolithographique, est éliminée par voie sèche, plasma O<sub>2</sub>, au lieu d'une gravure humide, au Remover.

## II – 1-10. Dépôt et définition de la couche structurale

Une couche structurale est déposée pour définir les contacts grille, source et drain (figure 3.9). La nature de cette couche structurale dépend aussi de la couche sacrificielle :

- Pour une couche sacrificielle en germanium ou en oxyde de silicium, 500 nm de silicium amorphe fortement dopé sont déposées par LPCVD, puis cristallisés à 600°C pendant 12 h. La gravure de cette couche est faite par une gravure plasma avec le gaz SF<sub>6</sub>.
- Pour une couche sacrificielle en résine, 1 μm d'aluminium est déposé par évaporation thermique. La gravure de cette couche est faite par une gravure humide avec l'acide phosphorique.

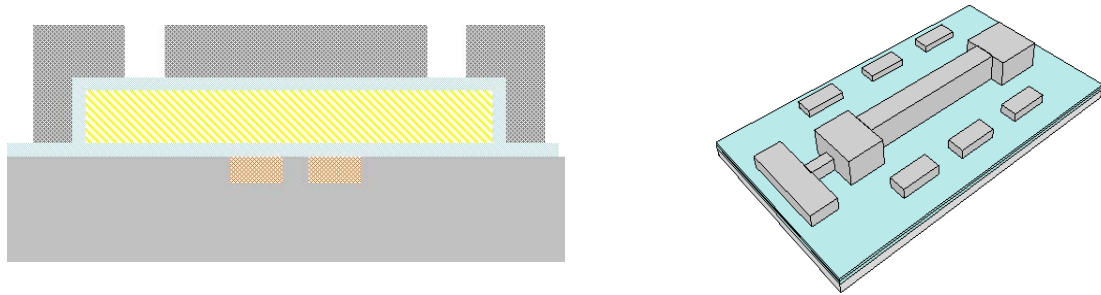


Figure 3.9 : Dépôt et définition de la couche structurale.

## II – 1-11. Encapsulation et libération du canal

Il est nécessaire de déposer, à basse température, une couche de protection suffisamment épaisse. 100  $\mu\text{m}$  de résine SU8 (2075) sont déposés par spin-coating, ce qui permet de bien isoler électriquement les pistes de contacts, et également de protéger la grille des contraintes mécaniques, en apportant une meilleure rigidité de par sa forte épaisseur.

La procédure et les conditions de l'enduction de la résine SU8 (2075) sont récapitulées dans le tableau suivant :

Etapes	Description
Enduction de la résine SU8 (2075)	A la tournette voir tableau
Pré-recuit	55°C pendant 3mn puis 65 °C pendant 30mn
Exposition	Lampe à 365 nm pendant 500 secondes
Post-recuit	65°C pendant 20 mn
Développement	Développeur SU8 dédié pendant 10 mn
Rinçage	A l'alcool
Post-recuit2	65°C pendant 3h minimum

Tableau 3.2 : Procédé de l'enduction pour la résine SU8 (2075).

L'enduction de la SU8 (2075) se fait en deux phases avec des vitesses, accélérations et des temps différents. Le tableau 3.3 résume les conditions d'enduction de la résine SU8 (2075).

Phases	Vitesse (tr/min)	Accélérations (tr/min/s)	Temps associé (s)
Phase 1	500	100	10
Phase	3000	300	40

Tableau 3.3 : Réglage de la tournette d'enduction pour la SU8 (2075).

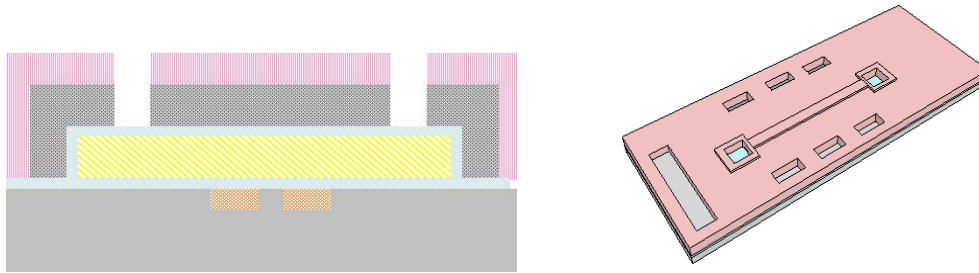


Figure 3.10 : Encapsulation du capteur.

Avant de libérer le canal, la couche isolante sur la couche sacrificielle au niveau des ouvertures inlet et outlet est gravée (plasma  $\text{SF}_6$  pour le nitrure de silicium et le HF pour l'oxyde de silicium). La couche sacrificielle ensuite est gravée par voie humide ( $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $80^\circ\text{C}$  pour le germanium, HF à 2% pour l'oxyde de silicium et acétone pour la résine S1818), puis rincée avec l'alcool (figure 3.11).

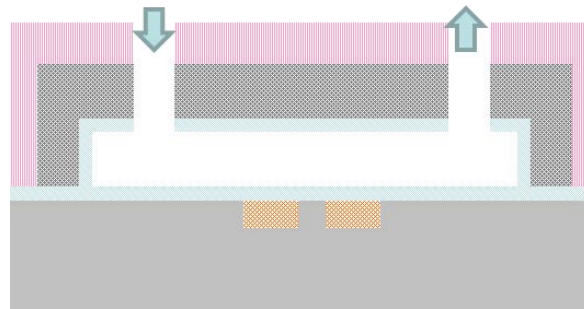


Figure 3.11 : Libération du canal microfluidique.

La figure 3.12 montre le design du capteur dans l'état final du procédé. Les différentes parties du capteur sont détaillées dans la micrographie MEB (figure 3.13).

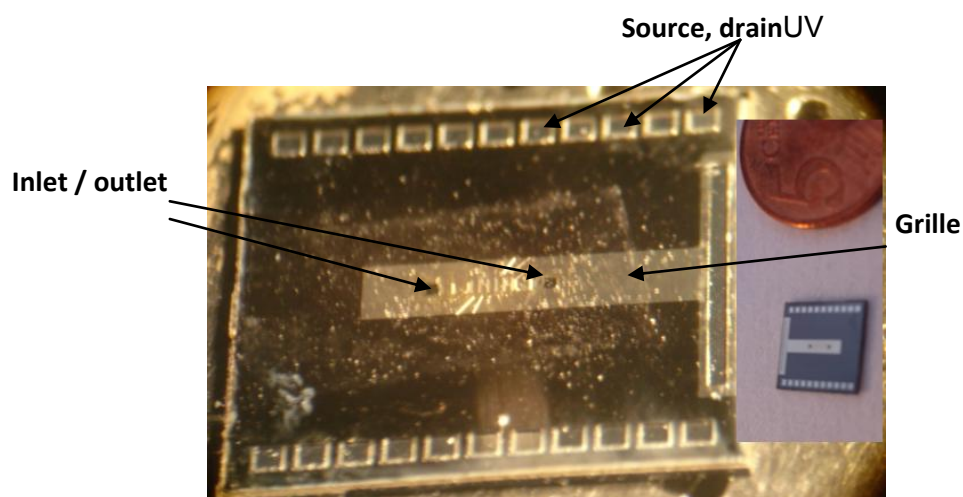


Figure 3.12 : Photo optique montrant le design du SGFET à microcanal intégré.

L'avantage de ce design, c'est qu'il offre la possibilité de tester des transistors avec différentes tailles W/L (40/40, 40/80, 40/120, 120/40,...) et éventuellement de suivre la propagation du liquide dans le canal (cf figure 3.2).

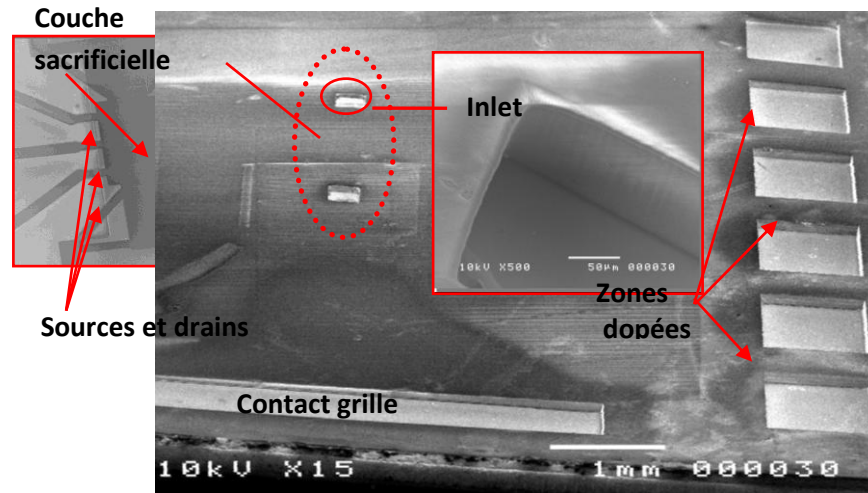


Figure 3.13 : Les différentes parties du capteur encapsulé photographées par MEB.

## II - 2. Effet de la couche sacrificielle

Plusieurs matériaux ont été utilisés comme couche sacrificielle. Ci-dessous sont données les contraintes spécifiques à chaque matériau.

### II – 2-1. Couche sacrificielle en oxyde de silicium

Une couche de 1  $\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$  a été déposée par pulvérisation cathodique radio fréquence, sous un flux d'Argon à 40 sccm, une pression à  $10^{-2}$  mbars, une puissance de 200 watts et à température ambiante. Avec cette même couche sacrificielle, deux types de matériaux ont été testés comme grille.

- **Grille en silicium polycristallin**

Cette couche d'épaisseur 500 nm, a été déposée par LPCVD dans les conditions suivantes : température de 550°C, pression à 90 Pascal, débit de 50 sccm de silane pendant 3 h. Ensuite, la couche déposée est recuite pendant 12 h à 600°C.

Dans le but de libérer le canal, la couche sacrificielle ( $\text{SiO}_2$ ) est gravée par voie humide (HF à 2%). Ce moyen de gravure présente quelques contraintes comme :

- La difficulté de protéger la grille du HF pendant plusieurs heures (5 heures de gravure).

- Le décollage de la couche de protection (SU8) après moins d'une heure de gravure (Figure 3.14).

Par soucis de maintien mécanique de la grille, il est nécessaire que celle-ci ait une épaisseur suffisante ( $>1\mu\text{m}$ ). Or cette épaisseur est difficilement atteinte pour le silicium polycristallin déposé par LPCVD (un dépôt de 1000 nm de silicium polycristallin dopé nécessite 5h de dépôt), sans omettre le temps de gravure qui sera important dans ce cas. Pour cette raison, un deuxième type de matériau (métallique) a été utilisé comme grille.

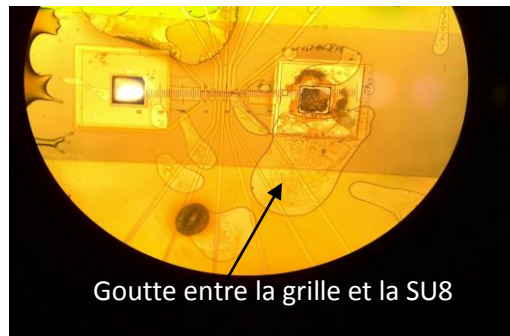


Figure 3.14 : Décollement de la SU8 pendant la gravure HF.

- **Grille métallique (Aluminium + Molybdène)**

Les deux couches (aluminium et Molybdène) ont été déposées par canon à électron avec une épaisseur totale de  $1,5\ \mu\text{m}$  ( $1,2\ \mu\text{m}$  d'aluminium et 300 nm de molybdène), l'intérêt d'utiliser le Molybdène étant de protéger la couche d'aluminium de la solution HF. Le maintien mécanique de la grille est assuré mais les contraintes liées à la gravure HF sont les mêmes. En effet, le temps de gravure nécessaire à une libération au HF est supérieur à 5 h, de ce fait le Molybdène (supportant 2 h au maximum la solution HF) ne protège plus l'Aluminium de l'attaque de cette solution.

## II – 2-2. Germanium comme couche sacrificielle

Une couche de 800 nm de Germanium a été déposée par LPCVD selon les conditions suivantes : température de  $500\ ^\circ\text{C}$ , pression à 90 Pascal, flux de gaz  $\text{GeH}_4$  à 50 sccm pendant 1 h pour avoir l'épaisseur souhaitée. Dans le cas de cette couche, la gravure se fait par voie humide en utilisant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  chauffé à  $80^\circ\text{C}$ .

Cette couche sacrificielle est privilégiée dans la réalisation des SGFET à pont suspendu, car sa solution de gravure n'attaque pas les autres matériaux du composant.

Dans notre cas, le temps de gravure pour la libération du canal est élevé (>5h), ce qui fait corroder les grilles métalliques (Figure 3.15). Une solution est d'utiliser le silicium polycristallin fortement dopé comme grille. Mais le même problème vu précédemment est posé (décollement de la SU8, causé par la faible adhésion entre le silicium polycristallin et la SU8, et la difficulté de déposer une couche épaisse).

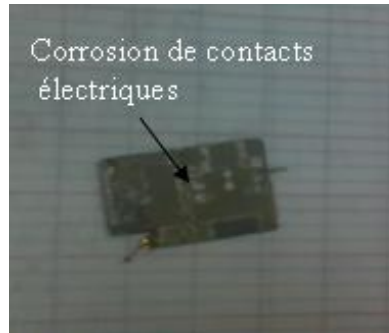


Figure 3.15 : Corrosion des contacts de l'aluminium par  $H_2O_2$ .

### II – 2-3. Résine S1818 comme couche sacrificielle

Une couche de 1  $\mu m$  de S1818 a été déposée à la tournette (spincoat). L'avantage de cette résine est que pour l'éliminer, un solvant tel que l'acétone suffit et ce dernier n'attaque aucun des autres matériaux du composant.

La S1818 permet de diminuer grandement le temps de la gravure. Mais de par sa nature organique, elle impose des limitations en terme de température pour la suite du procédé (température maximale fixée à 120 °C).

Par ailleurs, en déposant par-dessus la résine S1818 une couche de  $SiO_2$ , on remarque un craquelage de la S1818 qui est dû aux dilatations thermiques des deux matériaux sous l'effet de la température. Effectivement, lors du recuit hard bake ( $T = 120$  °C) de la S1818 du masquage, la S1818 (sacrificielle) se détériore comme illustré sur la figure 3.16-a.

Une amélioration a été faite sur le recuit de la S1818 du masquage, en diminuant la température de recuit à 60 °C pendant une durée de 4 min. La figure 3.16-b illustre la résolution du problème.

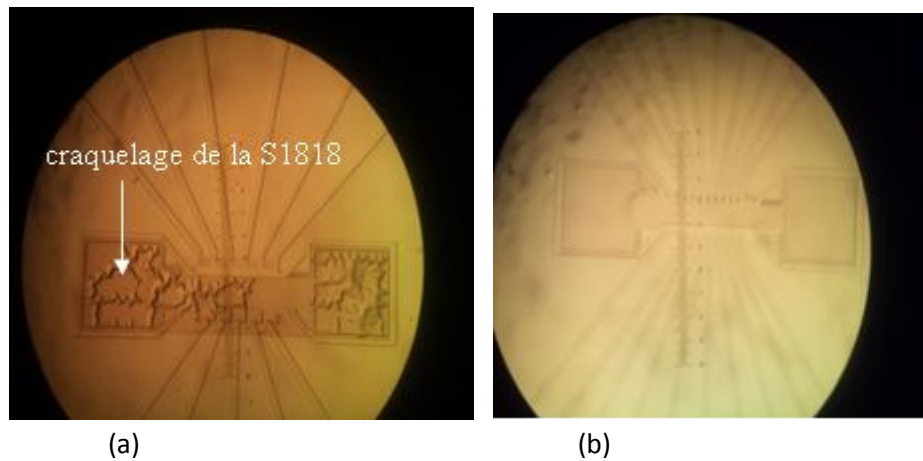


Figure 3.16 : Observation du relief d'une couche de résine encapsulé par une couche d'oxyde de silicium (a) recuit à 120°C, (b) recuit à 60°C.

La figure suivante montre un cliché d'une structure libérée.

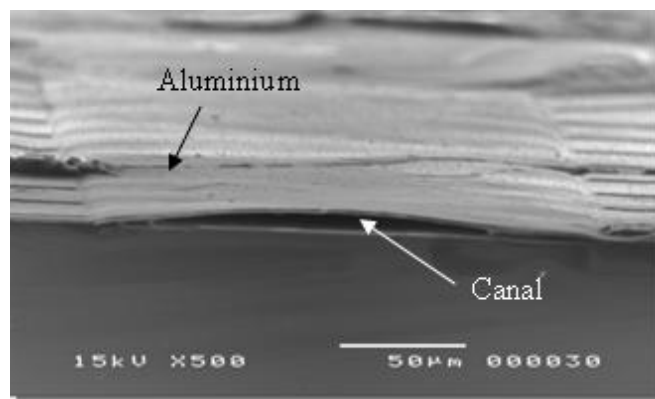


Figure 3.17 : Photo MEB montrant la libération du canal.

Pour des raisons de clivage, la couche structurale de la figure 3.17 ne contient pas de SU8-2075 afin de cliver facilement la cellule pour la visualisation MEB. La photo MEB montre la bonne libération du canal. Une déformation de la couche structurale, de l'aluminium sur la figure 3.17, est due au clivage juste avant de faire la visualisation au MEB.

C'est donc cette dernière technologie qui a été retenue et utilisée pour fabriquer les premiers transistors à canal microfluidique intégré.

Le tableau 3.4 présente un récapitulatif sur les différents matériaux utilisés comme couche sacrificielle et couche structurale.



Sacrificielle	Solution de gravure	Vitesse de gravure ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Structurelle	Remarques
Oxyde de silicium	HF à 2%	1,2	Si-poly+SU8	- Décollement de la SU8 lors de la libération. - Difficulté de déposer une couche épaisse.
			Mo+Al	- Difficulté de protéger la grille du HF.
Germanium	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 90°C	1,2	Si-poly+SU8	- Décollement de la SU8 lors de la libération. - Difficulté de déposer une couche épaisse.
			Al	- Problème de corrosion lors de la libération.
Résine S1818	Acétone	> 30	Al+SU8	- Limitation de la température du procédé (<120°C).

Tableau 3.4 : Récapitulatif des différents matériaux utilisés.

### III. Caractérisations électriques

Avant de détailler les caractéristiques électriques des structures réalisées, nous allons rappeler rapidement le principe de fonctionnement du transistor ainsi que les paramètres électriques importants.

#### III - 1. Principe de fonctionnement des transistors

Le fonctionnement d'un transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré est similaire à celui des transistors à grille suspendue (SGFETs) et donc analogue à celui des transistors MOS à effet de champ à grille isolée.

Les paramètres électriques suivant peuvent être définis :

- La transconductance ( $g_m$ ),
- La tension de seuil ( $V_{th}$ ),
- La mobilité d'effet de champ des porteurs ( $\mu$ ),



- La pente sous seuil (s).

Le principe de fonctionnement du transistor à grille isolée consiste à moduler, par une tension de grille, la conductivité du canal source-drain. En effet, lorsque la tension de grille est supérieure à la tension de seuil du transistor  $V_{th}$ , le canal conducteur se forme entre la source et le drain. La polarisation source-drain permet le passage du courant entre ces deux régions.

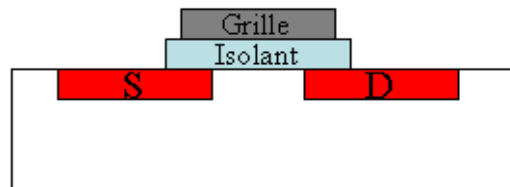


Figure 3.18 : Structure simple d'un MOSFET.

### III – 1-1. Etat bloquant

Lorsque la tension de grille est insuffisante pour créer un canal ( $|V_{GS}| < |V_{th}|$ ), le courant entre la source et le drain est faible à cause de la résistivité relativement importante de la zone du canal en silicium non dopé.

### III – 1-2. Etat passant

Lorsque la grille est polarisée par une tension supérieure à la tension de seuil, un canal de porteurs est créé entre source et drain. Un courant peut circuler, le transistor est passant. Lorsqu'un transistor à effet de champ est à l'état passant, deux régimes de fonctionnement sont présentés : le régime linéaire ou ohmique et le régime de saturation.

### III – 1-3. Régime linéaire

Pour des faibles tensions de drain ( $V_{DS} \leq V_{GS} - V_{th}$ ) dans le cas d'un canal de type N, on a l'expression suivante du courant :

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_1 \left[ (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (3.1)$$

Avec :

- $W$  ( $\mu\text{m}$ ) : largeur du canal,
- $L$  ( $\mu\text{m}$ ) : longueur du canal,
- $\mu$  ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) : mobilité d'effet de champ,
- $C_1$  ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ) : capacité surfacique de l'isolant de grille,

- $V_{th}$  (V) : tension de seuil du transistor.

Pour de très faibles tensions de drain ( $V_{DS} \ll V_{GS} - V_{th}$ ), le courant  $I_{DS}$  qui passe entre la source et le drain est proportionnel à la tension source-drain  $V_{DS}$  et peut être défini par :

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_1 (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} \quad (3.2)$$

La transconductance en régime linéaire peut être déduite par la relation suivante :

$$g_m = \left[ \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right]_{V_{DS} = Cte} = \frac{W}{L} \mu C_1 V_{DS} \quad (3.3)$$

### III – 1-4. Régime saturé

Quand  $V_{DS}$  atteint la valeur de  $(V_{GS} - V_{th})$ , le canal se pince côté drain. Quand la tension de drain augmente au-delà de cette valeur, l'excédent de tension se retrouve aux bornes de la zone désertée, coté drain, dont la résistance est beaucoup plus importante que celle du canal. Ainsi, la tension aux bornes du canal reste approximativement égale à  $V_{DSSat}$  et le courant est alors sensiblement constant et égal à  $I_{DSSat}$  :

$$I_{DSSat} = \frac{W}{2L} \mu C_1 (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (3.4)$$

La transconductance en régime saturé peut être déduite par la relation suivante :

$$g_m = \left[ \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right]_{V_{DS} = Cte} = \frac{W}{L} \mu C_1 (V_{GS} - V_{th}) \quad (3.5)$$

### III – 1-5. Caractéristique de transfert

La caractéristique de transfert correspond à la mesure du courant  $I_{DS}$  en fonction de la tension de grille  $V_{GS}$  pour une tension de drain  $V_{DS}$  constante. La figure 3.19 présente un exemple de caractéristique de transfert  $I_{DS} = f(V_{GS})$  d'un transistor à effet de champ de type N.

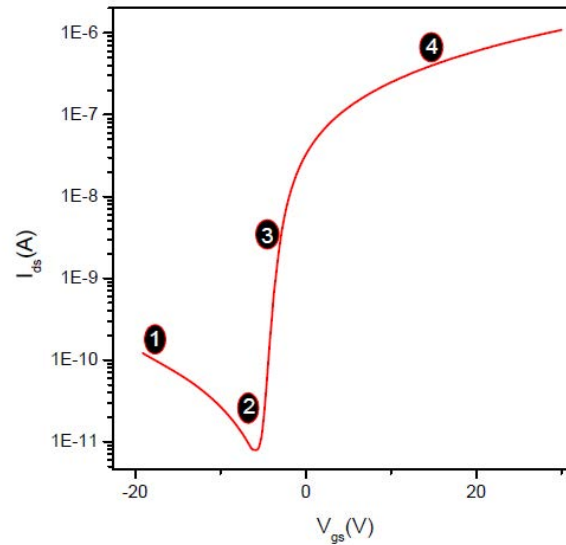


Figure 3.19 : Caractéristique de transfert, en échelle semi-logarithmique d'un transistor à effet de champ de type N.

Cette dernière illustre les 4 zones de fonctionnement du transistor :

- **Zone 1** : Le transistor est bloqué. Le courant non nul ( $I_{DS} = I_{OFF}$ ) est principalement dû aux porteurs piégés et accélérés par la présence d'un champ électrique au niveau du drain.
- **Zone 2** : Conduction ohmique de toute la couche active.
- **Zone 3** : Le canal se forme et le courant de drain augmente alors très rapidement avec la tension de grille.
- **Zone 4** : Le transistor est passant ( $I_{DS} = I_{ON}$ ).

### III – 1-6. Caractéristique de sortie

La caractéristique de sortie correspond à la mesure du courant  $I_{DS}$  en fonction de la tension de drain  $V_{DS}$  pour une tension de grille  $V_{GS}$  constante.

La figure 3.20 présente les caractéristiques de sortie  $I_{DS} = f(V_{DS})$  d'un transistor à effet de champ pour différents  $V_{GS}$ . Elle illustre :

- un régime linéaire pour des faibles tensions  $V_{DS}$ ,
- un régime de saturation pour une tension  $V_{DS}$  au-delà de  $(V_{GS} - V_{th})$ ,
- une bonne modulation du courant drain avec la tension de grille.

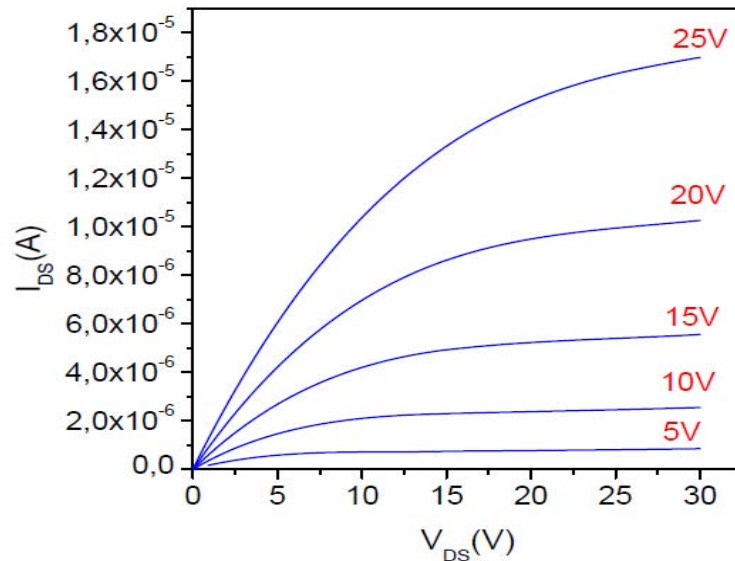


Figure 3.20 : Caractéristiques de sortie d'un transistor à effet de champ de type N.

### III – 1-7. Extraction des paramètres caractéristiques

- Tension de seuil

La tension de seuil ( $V_{th}$ ) est la tension de grille pour laquelle on observe le début de l'accumulation des porteurs formant le canal. Celle-ci traduit donc la limite de conduction du transistor. Cette tension de seuil est extraite graphiquement par extrapolation de la courbe  $I_{DS} = f(V_{GS})$ . La figure 3.21 présente l'illustration d'extraction de la tension de seuil d'un transistor à effet de champ.

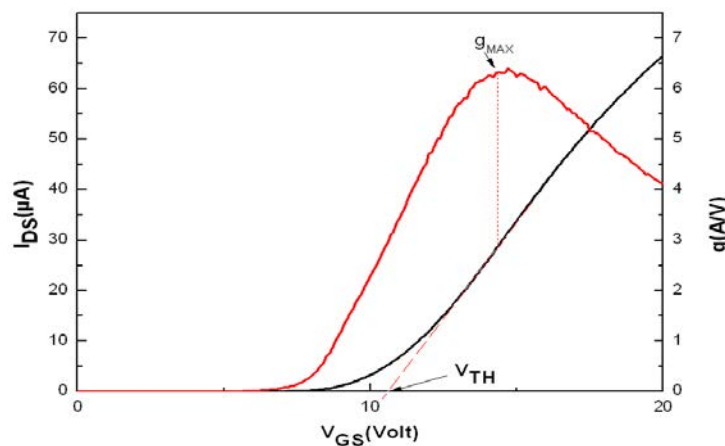


Figure 3.21 : Extraction de la tension de seuil par extrapolation de la zone linéaire dans une caractéristique de transfert en échelle linéaire et transconductance.

L'expression de la tension de seuil pour une structure MOS classique est donnée par :

$$V_{th} = 2\Phi_s + \frac{Q_f}{C_I} + V_{fb} \quad (3.6)$$

$\Phi_s$  : le potentiel de surface.

$Q_f$  : la densité surfacique de charges piégées dans le silicium et à l'interface Si / isolant.

$C_I$  : la capacité de l'isolant de grille par unité de surface.

$V_{fb}$  : la tension de bandes plates.

### • Transconductance

La transconductance représente la possibilité de contrôler le transistor à l'aide de la tension de grille. Elle est directement liée à la polarisation du transistor et elle est définie à  $V_{DS}$  constante (figure 3.21) par l'équation suivante :

$$g_m = \left[ \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right]_{V_{DS} = Cte} \quad (3.7)$$

### • Mobilité d'effet de champ

La mobilité définit la facilité des porteurs à se déplacer dans la couche active des transistors. Le calcul de la mobilité d'effet de champ, exprimée en  $cm^2/V.s$ , par analogie aux transistors MOS, est réalisé en utilisant la relation suivante :

$$\mu_{FE} = g_m \frac{L}{W} \frac{1}{C_I} \frac{1}{V_{DS}} \quad (3.8)$$

Pour pouvoir calculer la mobilité d'effet de champ, tout d'abord, il faut calculer la capacité totale de l'isolant du transistor  $C_I$ . L'isolant de grille dans nos transistors est constitué de quatre couches ( $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ , gap,  $SiO_2$ ) en sandwich. Donc, la capacité totale  $C_I$  est égale à la capacité équivalente des quatre capacités en série de ces couches, soit :

$$\frac{1}{C_I} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{Si_3N_4}} + \frac{1}{C_{gap}} + \frac{1}{C_{SiO_2}} \quad (3.9)$$

Avec :

$C(SiO_2) = 4,9 \cdot 10^{-8} \text{ F / cm}^2$  (pour une épaisseur de 70 nm).

$C(Si_3N_4) = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ F / cm}^2$  (pour une épaisseur de 50 nm).

Et le gap, c'est-à-dire l'espace libéré, qui pourra être l'air ou l'eau ou un milieu aqueux :

$C_{air} = 8,85 \cdot 10^{-10} \text{ F / cm}^2$  (épaisseur de gap = 1  $\mu m$ ).

$C_{\text{eau}} = 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ F / cm}^2$  (épaisseur de gap =  $1 \mu\text{m}$ ).

$C(\text{SiO}_2) = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ F / cm}^2$  (pour une épaisseur de 100 nm).

Ces capacités sont calculées à partir de la formule de la capacité surfacique comme suit :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad (3.10)$$

- $\epsilon_0$  : est la permittivité du vide =  $8.85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ ,
- $\epsilon$  : est la permittivité relative du matériau,
- $d$  : est l'épaisseur du matériau.

Alors :

$C_{\text{I(air)}} = 8,47 \cdot 10^{-10} \text{ F/cm}^2$ .

$C_{\text{I(eau)}} = 1,56 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ .

- **Pente sous le seuil**

La pente sous le seuil correspond à la valeur de la tension de grille à appliquer pour augmenter le courant de drain d'une décade (pour le domaine des tensions inférieures à la tension de seuil). La valeur de ce paramètre correspond à l'inverse de la plus forte pente en échelle logarithmique de la caractéristique de transfert dans la zone 3 de la figure 3.19. Elle s'exprime en V/décade et traduit la facilité du canal à se former.

$$S = \left( \frac{\partial V_{GS}}{\partial \log(I_{DS})} \right)_{V_{DS}=\text{Cte}} \quad (3.11)$$

De plus, la pente sous le seuil dépend fortement de la densité d'états profonds, de la densité d'états d'interface et varie également linéairement avec l'épaisseur d'oxyde.

- **Rapport  $I_{ON} / I_{OFF}$**

Ce rapport traduit la différence entre l'état bloqué et l'état passant,  $I_{OFF}$  correspond au minimum de courant sur la caractéristique de transfert (en régime linéaire) et  $I_{ON}$  représente le courant maximum à l'état passant.

### III - 2. Résultats électriques

#### III – 2-1. Tests de libération

Pour vérifier électriquement la libération du canal, des tests électriques avant la gravure de la couche sacrificielle (résine S1818) et après la gravure (à l'air) ont été faits. Des

caractéristiques de transfert à  $V_{DS} = -2$  V pour ces deux milieux ont été tracées et sont présentées en figure 3.22.

Avant la gravure de la couche sacrificielle (résine S1818), la courbe présente une tension de seuil très élevée ( $V_{th} = -47$  V) et un courant direct  $I_{on}$  très faible ( $-0,3$   $\mu$ A). Ceci est expliqué par l'épaisse couche d'isolant qui se trouve entre la grille et la zone de canal (70 nm d'oxyde sec + 1  $\mu$ m de résine S1818 + 100 nm d'oxyde déposé par pulvérisation cathodique). Après la gravure de la couche sacrificielle, ce qui revient à l'introduction d'air dans le canal, la tension de seuil a diminué ( $V_{th} = -15$  V) et s'accompagne d'une augmentation du courant direct  $I_{on}$ . Par contre, le courant de grille  $I_{GS}$  est très petit dans les cas de mesure (de l'ordre de  $10^{-11}$  A) pour les transistors avant la gravure de la couche sacrificielle, et de  $10^{-10}$  dans l'air, ce qui montre que le courant de fuite entre la grille et la source est négligeable. Un courant  $I_{off}$  non négligeable (300 nA) apparaît après la libération du canal (présence de charges), ce dernier chute complètement après un bon rinçage.

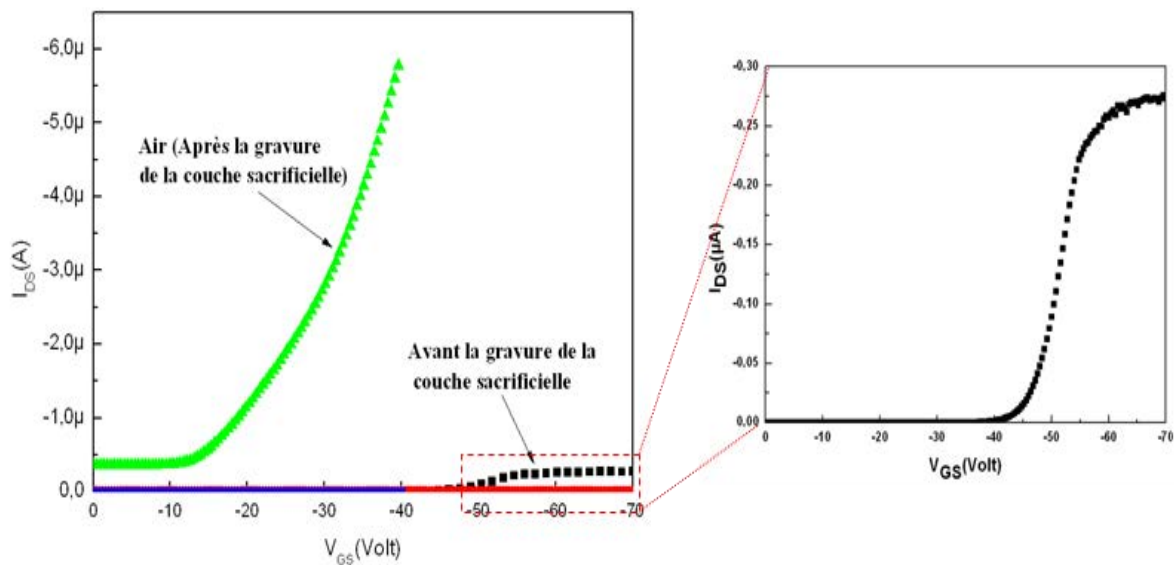


Figure 3.22 : Caractéristique de transfert avant et après la gravure de la couche sacrificielle à  $V_{DS} = -2$  V ( $W / L = 40$   $\mu$ m /  $80$   $\mu$ m).

La comparaison de ces deux caractéristiques électriques montrent bien que le procédé technologique est validé, que l'isolation électrique de la grille est satisfaisante et que la libération correspondant à la gravure de la couche sacrificielle est bien effectuée.

Le tableau 3.5 regroupe les paramètres extraits des caractéristiques de transfert, en utilisant les équations précédemment décrites, et ceci avant la gravure de la couche sacrificielle ainsi que dans l'air pour le transistor de la figure 3.22.

Le calcul de la mobilité d'effet de champ, à partir de la valeur de la transconductance, nécessite le calcul de la capacité de grille équivalente.

	$V_{th}$ (Volt)	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	S (V/dec)	$I_{on}/I_{off}$	$g_{max}$ (A/V)
Avant gravure	-47 Volt	/	5,4	$>10^4$	$0,3 \cdot 10^{-7}$
Après gravure	-15 Volt	230	/	$>10$	$4 \cdot 10^{-7}$

Tableau 3.5 : Paramètres électriques pour un transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré ( $W / L = 40 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ ).

D'après le tableau 3.5, l'extraction de la valeur de la mobilité d'effet de champ après la gravure de la couche sacrificielle est la même que celle des transistors PMOS classiques.

### III – 2-2. Caractéristique de sortie

Sur la figure 3.23 nous donnons la caractéristique de sortie des transistors à effet de champ avec un canal microfluidique intégré rempli d'air ( $W / L = 40 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ ).

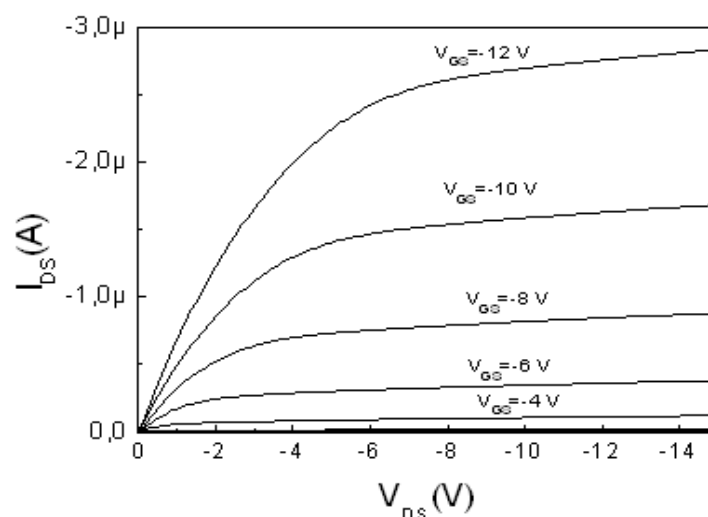


Figure 3.23 : Caractéristique de sortie du transistor avec microcanal intégré libéré ( $W / L = 40 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ ).

Ces caractéristiques de sortie ont une forme classique, un régime linéaire pour les faibles tensions  $V_{DS}$ , un régime de saturation au delà du point de pincement du canal et enfin une bonne modulation du courant de drain avec la tension de grille.

Ceci montre un bon fonctionnement des transistors à effet de champ réalisés avec cette technologie.



### III – 2-3. Mesures en milieu liquide

Pour étudier l'influence du milieu liquide sur les caractéristiques électriques, des tests, d'abord à l'air, puis avec de l'eau dans le microcanal, ont été faits. Pour le test avec l'eau, une piscine en PDMS a été mise entre les ouvertures du canal (inlet et outlet) figure 3.24.

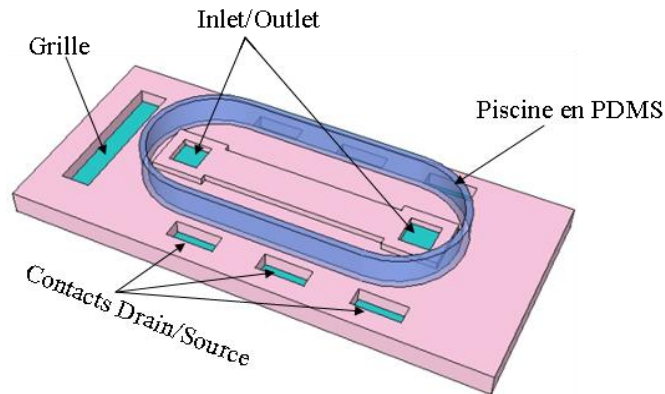


Figure 3.24 : Schéma illustrant le design du transistor à canal microfluidique intégré avec une piscine en PDMS.

Elle a été remplie d'eau et le passage d'eau dans le microcanal se fait par capillarité. Le passage des solutions par injection sera traité dans les chapitres suivants. Les caractéristiques de transfert dans ces deux milieux ont été tracées sur le même graphique afin de vérifier le bon fonctionnement des transistors (Figure 3.25).

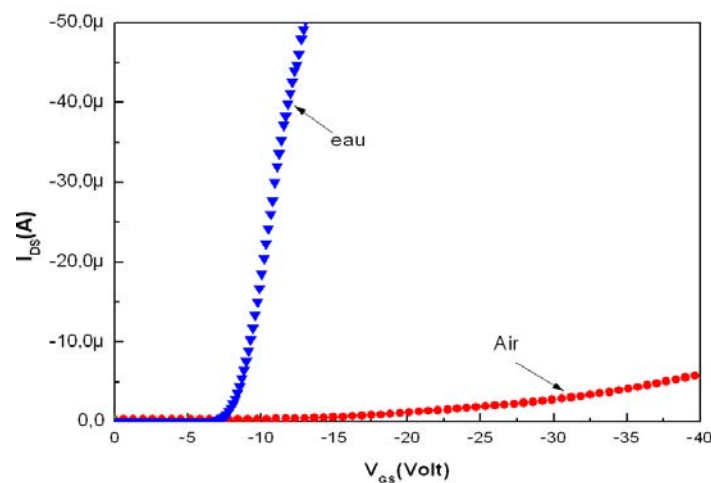


Figure 3.25 : Caractéristique de transfert avec air et eau dans le canal à  $V_{DS} = -2$  V ( $W / L = 40 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ ).

D'après la caractéristique de transfert pour les structures qui ont fonctionné, un redressement de la pente, une diminution de la tension de seuil ( $V_{th} = -8$  Volts) ainsi qu'une augmentation du courant direct  $I_{on}$  (par rapport à l'air) ont été observés. Ceci est expliqué par la grande

densité de charges électriques qui existent dans l'eau ainsi que l'importante permittivité électrique de l'eau  $\xi_r = 80$  qui conduit à une augmentation de la capacité globale entre le canal et la grille. Le courant de grille  $I_{GS}$  est très faible dans les deux milieux de mesure (de l'ordre de  $10^{-10}$  A pour les deux milieux), ce qui montre que le courant de fuite entre la grille et la source est négligeable mais aussi la possibilité d'utiliser ces transistors avec le canal microfluidique intégré en milieu liquide.

La mobilité extraite dans les deux milieux est presque la même comme indiqué sur le tableau 3.6.

	$V_{th}$ (Volt)	$\mu$ ( $cm^2/V.s$ )	S (V/dec)	$I_{on}/I_{off}$	$g_{max}$ (A/V)
Air	-12,2	230	/	>10	$4*10^{-7}$
Eau	-8,5	240	1	> $10^6$	$1.2*10^{-5}$

Tableau 3.6 : Paramètres électriques pour un transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré ( $W / L = 40 \mu m / 80 \mu m$ ).

### III – 2-4. Tests en fonction du temps

Une autre mesure utilisée pour mettre en évidence la détection de l'eau, consiste à tracer le courant  $I_{DS}$  en fonction du temps à polarisation constante (sampling). Le liquide mis dans la piscine en PDMS entre dans le canal par capillarité.

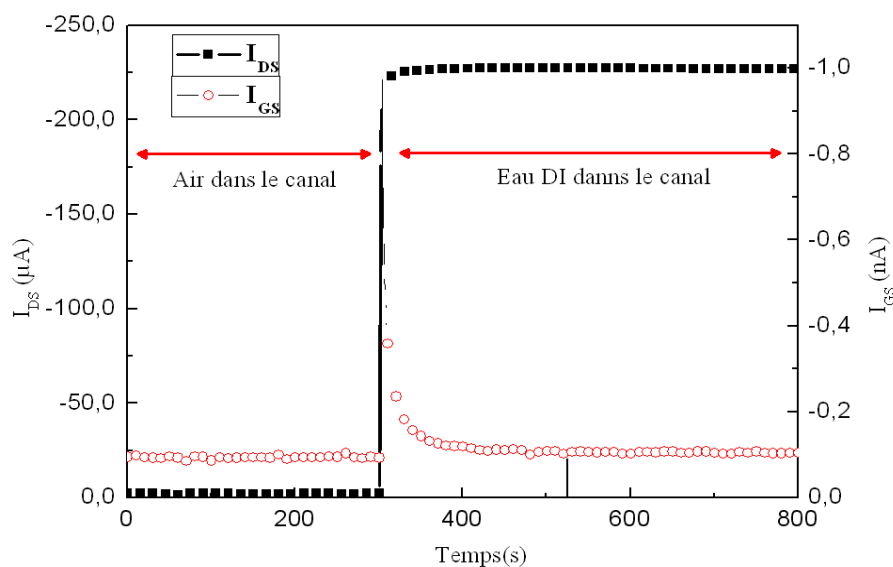


Figure 3.26 : Test en mode sampling du transistor avec canal microfluidique intégré.

Dans le cas de la figure 3.26, le transistor est polarisé avec une tension de grille constante  $V_{GS} = -17$  V et une tension de source et drain  $V_{DS} = -2$  V. Lorsque le liquide atteint la zone de canal du transistor, le courant drain source  $I_{DS}$  augmente largement, il devient stable et

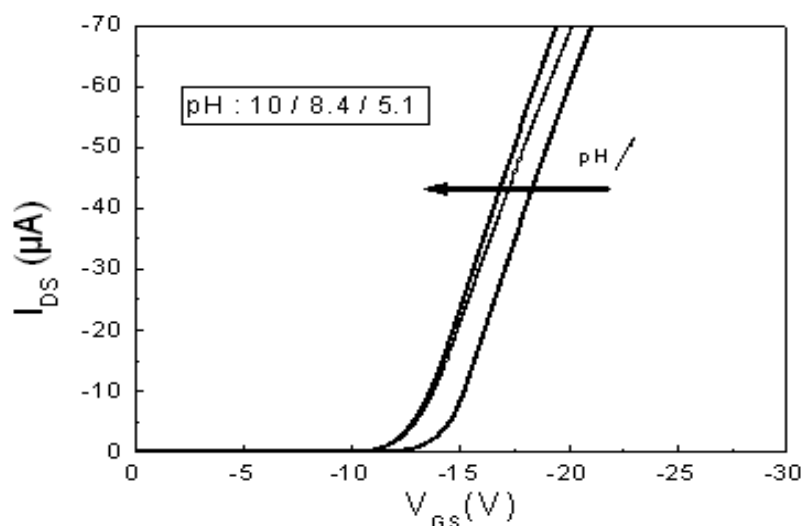
constant lorsque le canal est rempli. Le courant de grille  $I_{GS}$  est faible, ce qui confirme qu'il n'y a pas de fuite de grille, même en milieu liquide.

### III - 3. Résultats en tant que capteur de pH

Afin de connaître l'évolution des caractéristiques électriques des transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré avec la valeur du pH des solutions tests, plusieurs solutions avec différentes valeurs de pH ont été préparées.

Des pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH ont été diluées dans l'eau désionisée afin de préparer ces solutions tests basiques, l'acide borique a été utilisé pour les solutions acides. Pour la mesure du pH des solutions obtenues, un pH-mètre commercialisé référencé IQ240 avec une sonde à ISFET a été utilisé pour la calibration.

Des solutions de pH différents (pH = 5.1, 8.4 et 10) ont été testées pour vérifier la sensibilité des transistors dans ces milieux. La valeur du pH de la solution est mesurée avec un pH-mètre de référence. La solution est mise dans la piscine en PDMS déposée sur le transistor, et la caractéristique est relevée par la suite pour une tension  $V_{DS} = -2$  Volts. La même procédure est utilisée pour les autres solutions de test. Après chaque test, le transistor est plongé dans l'eau désionisée pendant quelques minutes afin de bien rincer le canal microfluidique.



**Figure 3.27** : Caractéristiques de transfert dans différentes solutions de différents pH à  $V_{DS} = -2$  V ( $W / L = 40 \mu m / 80 \mu m$ ).

L'évolution de la caractéristique de transfert du transistor avec le pH des solutions est bien observée (figure 3.27). Cette caractéristique est translatée vers les faibles tensions lorsque la valeur du pH augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de la quantité d'ions mobiles positifs  $H_3O^+$  et l'augmentation de la quantité d'ions mobiles négatifs  $OH^-$

dans la solution test. Cette augmentation de la quantité d'ions négatifs va créer à la surface d'oxyde de silicium un potentiel négatif proportionnel à la valeur du pH de la solution, qui permettra de diminuer la tension grille nécessaire pour créer le canal.

Afin de déterminer la sensibilité chimique  $S$  du transistor, nous avons fixé le courant  $I_{DS}$  à  $-50 \mu\text{A}$  sur la courbe de transfert dans différentes solutions de pH. Les différentes valeurs de  $V_{GS}$  correspondantes à ce courant sont tracées en fonction de la valeur du pH, pour une tension de drain  $V_{DS} = -2\text{V}$  (Figure 3.28).

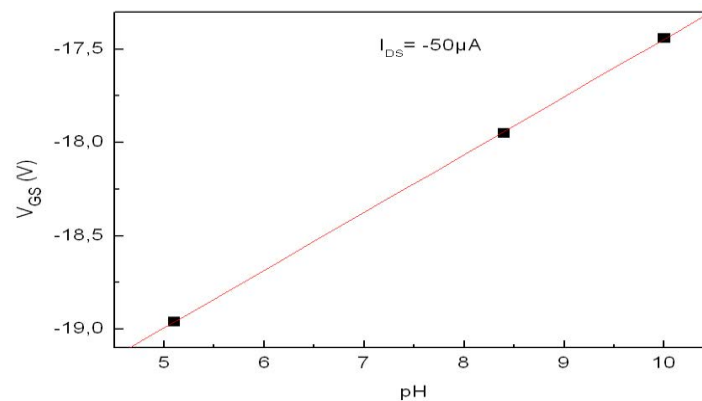


Figure 3.28 : Evolution de la tension  $V_{GS}$  à courant constant en fonction du pH ( $W / L = 40 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ ).

La sensibilité  $S$  est déduite de la pente du graphe  $V_{GS}$  en fonction des valeurs de pH des solutions testées. Une sensibilité de  $304 \text{ mV/pH}$  a été obtenue, ce résultat est tout à fait comparable aux sensibilités trouvées avec les SGFET.

Les capteurs réalisés montrent un bon fonctionnement avec une grande sensibilité mais introduire un liquide dans les canaux est très difficile à cause de ses dimensions (largeur  $200 \mu\text{m}$ , hauteur  $1 \mu\text{m}$  sur une longueur de 1 à 2 mm).

Pour diminuer cette difficulté, nous avons procédé à un changement du design, qui touchera en particulier la géométrie de la couche sacrificielle et donc du canal microfluidique, et qui devrait permettre de faciliter l'introduction du liquide dans le canal. Cette technologie et les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

## IV. Nouvelles structures

### IV - 1. Modifications technologiques

Pour améliorer l'accès au canal microfluidique, une augmentation du gap (c'est-à-dire de l'épaisseur de la couche sacrificielle) de  $10 \mu\text{m}$  au lieu  $1 \mu\text{m}$  a été effectuée, sauf dans la

région où y aura les contacts sources et drains, comme le montre la figure 3.29. La hauteur du canal au niveau des entrées / sorties du liquide sera donc plus importante, alors que la hauteur du gap dans la zone sensible sera identique.

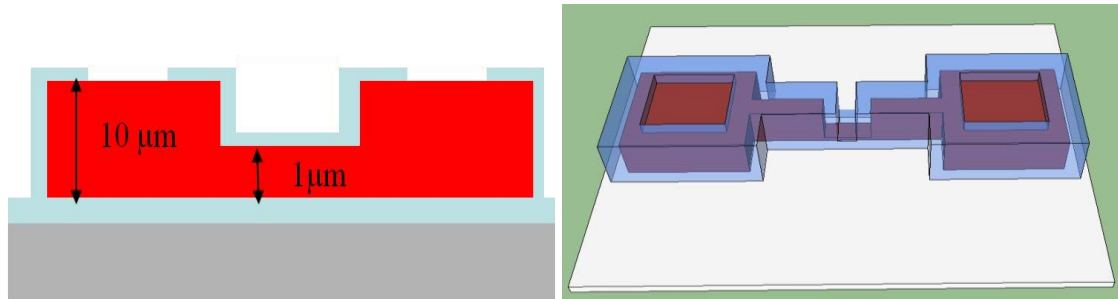


Figure 3.29 : Nouveau design du canal microfluidique.

Le dépôt de la couche sacrificielle se fait en deux étapes :

- la première étape pour définir la partie du canal avec la hauteur de 10 μm. cette partie se réalise par l'enduction de quatre couches de résine S1818 par spincoating. Le tableau suivant résume les conditions d'enduction de la résine S1818.

Vitesse (tr/mn)	Accélération (tr/min/s)	Temps associé (s)
4000	5000	30

Tableau 3.7 : Conditions d'enduction de la résine S1818 de la 1<sup>ère</sup> étape.

Après chaque enduction un softback à 100°C est réalisé pour que la couche suivante s'accroche bien.

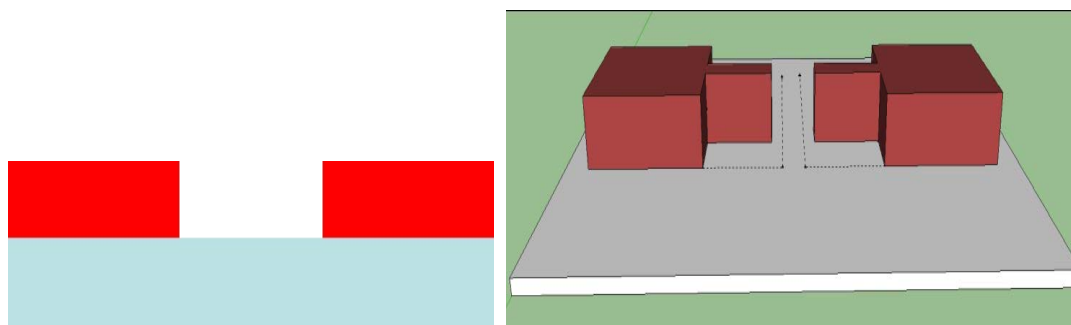


Figure 3.30 : Premier masquage de la couche sacrificielle.

- L'étape suivante consiste à déposer 1 μm de résine S1818 dans la zone où se trouvent les sources et drains. Le tableau 3.8 résume les conditions d'enduction de la résine S1818.

Vitesse (tr/mn)	Accélérations (tr/mn/s)	Temps associé (s)
8000	5000	30

Tableau 3.8 : Conditions d'enduction de la résine S1818 de la 2<sup>nd</sup>e étape.

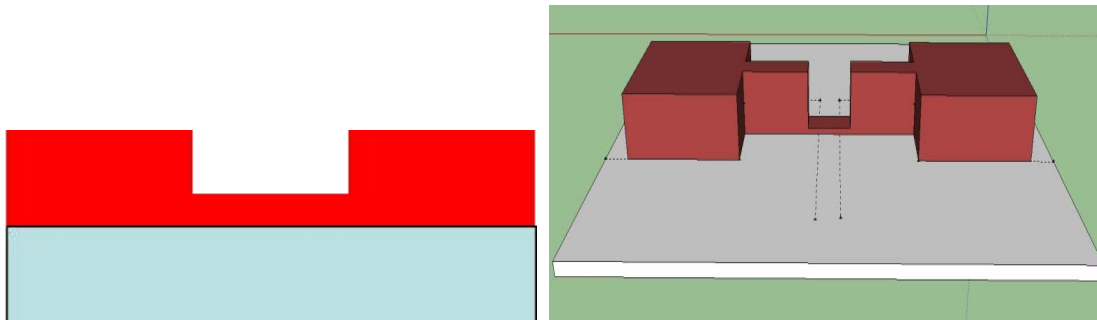


Figure 3.31: Second masquage de la couche sacrificielle.

Après la libération, une cellule a été clivée pour une visualisation au MEB. Le clivage a été fait sur la zone où le gap est de 10  $\mu\text{m}$ . Dans la zone à gap de 1  $\mu\text{m}$ , il est très difficile de cliver la cellule à cause de l'épaisse couche de SU8 2075 (100  $\mu\text{m}$ ) (figure 3.32).

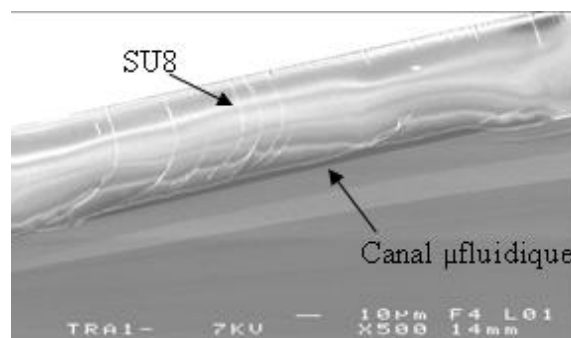


Figure 3.32 : Photo MEB montrant la libération et le gap du canal.

La photo MEB montre que la résine S1818 a été bien gravée et que le canal est maintenu mécaniquement sur toute la largeur.

Des transistors ont alors été réalisés avec cette nouvelle technologie.

## IV - 2. Résultats électriques

### IV – 2-1. Caractérisations de sortie

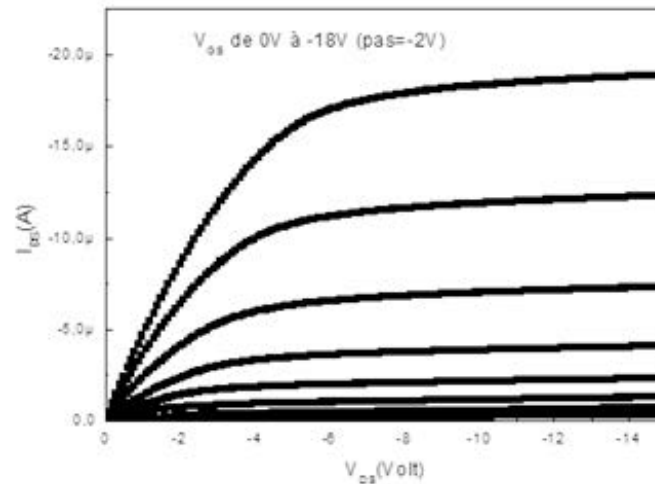


Figure 3.33 : Caractéristique de sortie du transistor avec microcanal intégré libéré.

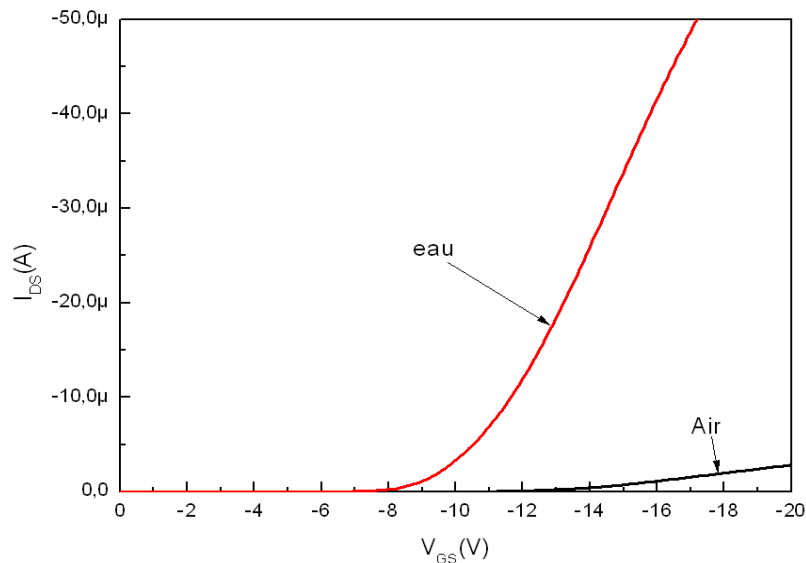
Sur la figure 3.33 suivante nous donnons la caractéristique de sortie des transistors à effet de champ avec un canal microfluidique intégré rempli d'air ( $W / L = 40\mu\text{m} / 40\mu\text{m}$ ).

Les caractéristiques de sortie ont une forme classique, un régime linéaire pour les faibles tensions  $V_{DS}$ , un régime de saturation au delà du point de pincement du canal et enfin une bonne modulation du courant de drain avec la tension de grille.

### IV – 2-2. Caractérisations de transfert : air-liquide

Pour le test avec l'eau, la même méthode décrite avant est utilisée, c'est à dire une piscine en PDMS a été mise entre les ouvertures du canal (inlet et outlet). Elle a été remplie d'eau et le passage d'eau dans le microcanal se fait par capillarité.

D'après la figure 3.34, une augmentation du courant  $I_{on}$  ainsi que de la transconductance  $g_{max}$  du transistor est observée avec le canal microfluidique rempli d'eau par rapport au canal microfluidique rempli d'air. De plus, on constate une diminution de la tension de seuil lorsque le canal microfluidique est rempli d'eau ( $V_{th} = -10\text{ V}$ ) par rapport à un canal rempli d'air ( $V_{th} = -13,5\text{ V}$ ). Ceci est expliqué, comme dans la partie précédente, par la grande densité de charges électriques qui existent dans l'eau ainsi que l'importante permittivité électrique de l'eau  $\epsilon_r = 80$ .



**Figure 3.34** : Caractéristiques de transfert avec air et eau dans le canal à  $V_{DS} = -2$  V ( $W/L = 40$   $\mu\text{m} / 40$   $\mu\text{m}$ ).

Le courant de grille  $I_{GS}$  est très faible (à l'air et dans l'eau) (de l'ordre de  $10^{-12}$  A pour les transistors avec un canal microfluidique rempli d'air et de l'ordre de  $10^{-11}$  A pour un canal microfluidique rempli d'eau). Ceci démontre la possibilité d'utiliser ces transistors avec le canal microfluidique intégré en milieu liquide. La mobilité extraite dans les deux milieux est pratiquement la même de l'ordre de  $260$   $\text{cm}^2/\text{V.s}$ .

	$V_{th}$ (Volt)	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	S (V/dec)	$I_{on}/I_{off}$	$g_{max}$ (A/V)
Air	-13,5	264	1,2	$>10^3$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
Eau	-8,5	240	/	$>10^4$	$8 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 3.9** : Paramètres électriques pour un transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré ( $W/L = 40$   $\mu\text{m} / 40$   $\mu\text{m}$ ).

Une autre mesure utilisée pour mettre en évidence la détection de l'eau, consiste à tracer le courant  $I_{DS}$  en fonction du temps à polarisation constante (sampling). Dans le cas de la figure 3.35, le transistor est polarisé avec une tension de grille constante  $V_{GS} = -12$  V et une tension de source et drain  $V_{DS} = -2$  V. Lorsque le liquide atteint la zone de canal du transistor, le courant drain source  $I_{DS}$  augmente largement selon la figure 3.35. Le courant de grille  $I_{GS}$  est faible ( $10^{-10}$  A), ceci indique l'absence de fuite de grille, même en milieu liquide.



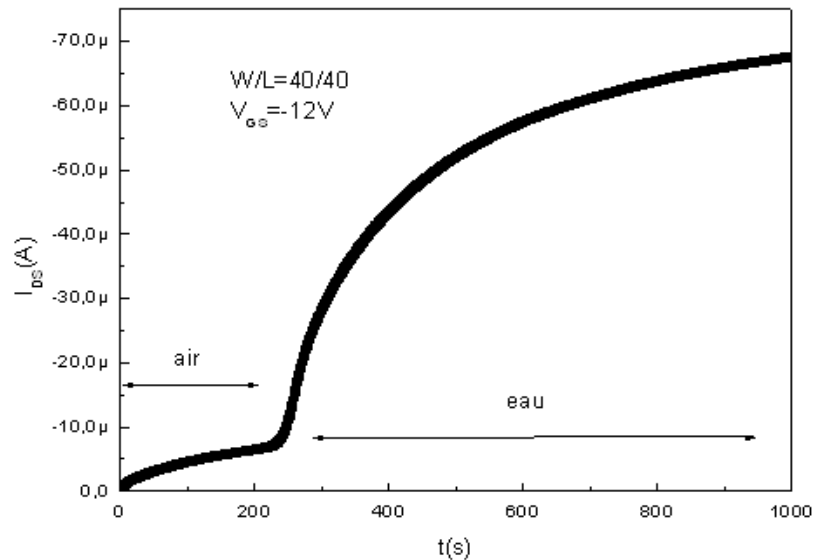


Figure 3.35 : Test en mode sampling du transistor avec canal microfluidique intégré à  $V_{DS} = -2V$ olt.

Sur les deux phases du test en sampling (dans l'air et dans l'eau), on remarque que le courant  $I_{DS}$  augmente en continu dans le temps (pente de  $35nA/s$  dans l'air et de  $20 nA/s$  dans l'eau). Pour les deux cas cette augmentation est expliquée par une accumulation de charges (présentes dans l'air et dans l'eau) sur la zone active, l'application de la tension ( $V_{GS}$  et  $V_{DS}$ ) en continu fait que la couche sensible ne se relaxe pas et que le courant augmente sans cesse. Le même comportement a été observé dans des dispositifs à SGFETs (pente (pH 7) =  $25 nA /s$ ) [Da Silva-11] (figure 3.36). A noter que les niveaux de courant dans le cas d'un canal rempli d'eau restent plus importants que ceux d'un canal rempli d'air.

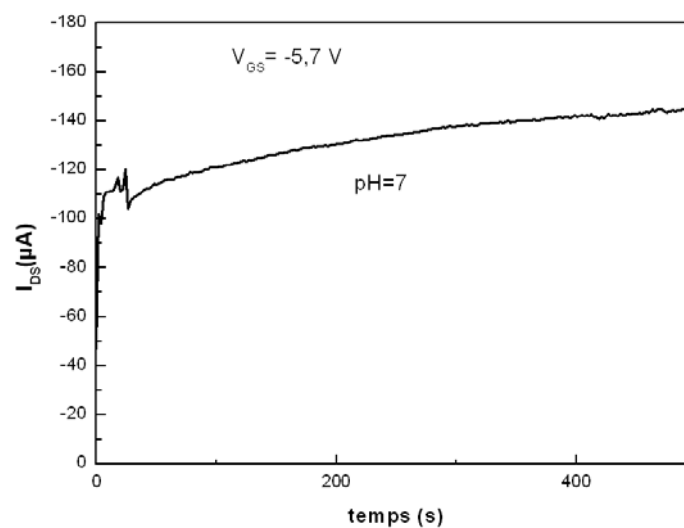


Figure 3.36 : Test en mode sampling du SGFET classique à  $V_{DS} = -1V$ olt.

#### IV – 2-2. Effet de la géométrie W /L

Pour vérifier le bon fonctionnement de ces transistors, des caractéristiques de transfert avec un canal rempli d'air ont été faites avec différentes dimensions du canal (W/L). La figure 3.37 montre des caractéristiques de transfert de deux transistors de dimensions différentes (40  $\mu\text{m}$  / 40  $\mu\text{m}$ ) et (40  $\mu\text{m}$  / 80  $\mu\text{m}$ ) pour une tension  $V_{DS} = -2$  Volts.

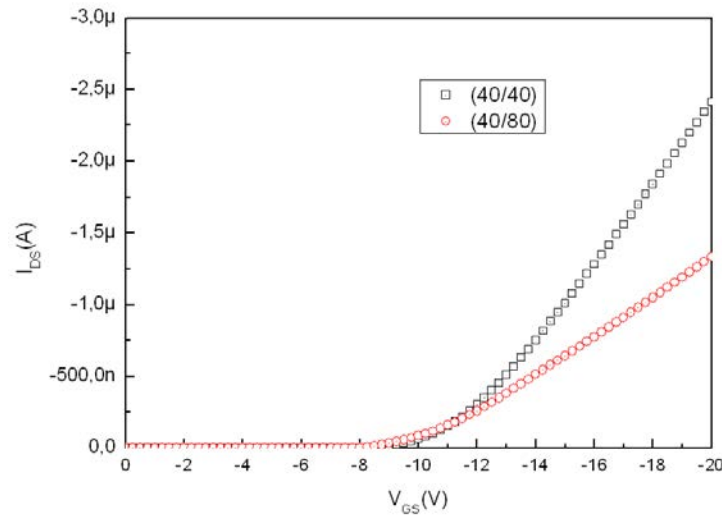


Figure 3.37 : Caractéristiques de transfert de différents W/L avec microcanal rempli d'air à  $V_{DS} = -2$  V.

W/L	$V_{th}$ (Volt)	$g_{max}$ (A/V)
40/80	-10,3	$150 \cdot 10^{-9}$
40/40	-11,4	$300 \cdot 10^{-9}$

Tableau 3.10 : Paramètres électriques pour un transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré.

D'après la figure 3.37, la valeur du courant  $I_{DS}$  à  $V_{GS}$  fixé est 2 fois plus importante en passant de  $L = 80 \mu\text{m}$  à  $L = 40 \mu\text{m}$ , ceci est en accord avec la théorie selon l'équation du courant dans un transistor à effet de champ où :

$$|I_{DS}| = \frac{W}{L} \mu C_I (-V_{GS} - |V_T|) |V_{DS}| \quad (29)$$

Ce résultat est vérifié aussi par la valeur de la transconductance ( $g_m$ ), qui comme indiqué sur le tableau 3.10, est deux fois plus importante dans le cas de  $L = 40 \mu\text{m}$ . Une légère variation

de la tension de seuil entre les deux transistors de 0,9 Vt est notée. Cette variation est expliquée par la non uniformité des charges sur la couche sensible avec un canal rempli d'air.

#### IV – 2-3. Effet du positionnement dans le canal microfluidique

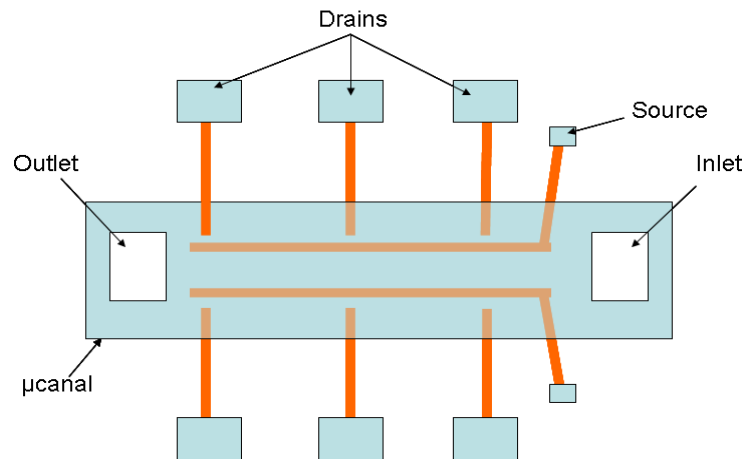


Figure 3.38 : Design « électrique » d'une cellule.

Le design d'une cellule contient plusieurs zones de source et de drain le long du canal microfluidique (figure 3.38), ce qui permet de vérifier électriquement la libération ou le remplissage tout le long du canal microfluidique.

Afin de mettre en évidence cette uniformité du canal, des caractéristiques de transfert ont été prises à trois endroits différents, le long du canal microfluidique rempli d'air. Les résultats de ces mesures sont représentés en figure 3.39 à  $V_{DS} = -2$  Volts. Les caractéristiques montrent que le courant  $I_{DS}$  pour les trois courbes reste du même ordre de grandeurs (quelques  $\mu A$ ), ce qui signifie que le canal est bien libéré sur toute la longueur et qu'il est toujours maintenu mécaniquement. On remarque néanmoins une dispersion des paramètres ( $g_m$  et  $V_{th}$ ), ces derniers sont extraits et résumés sur le tableau 3.11.

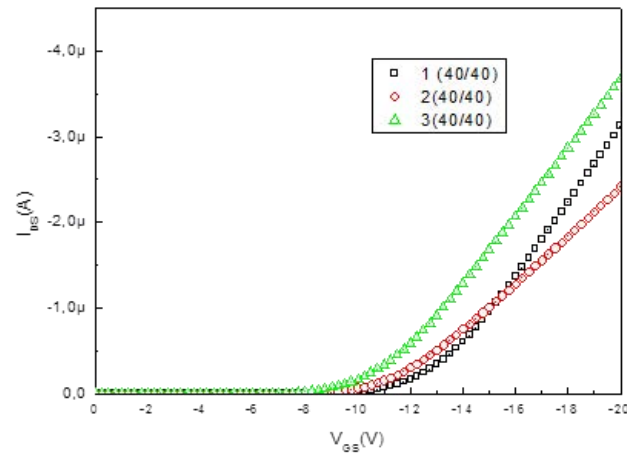


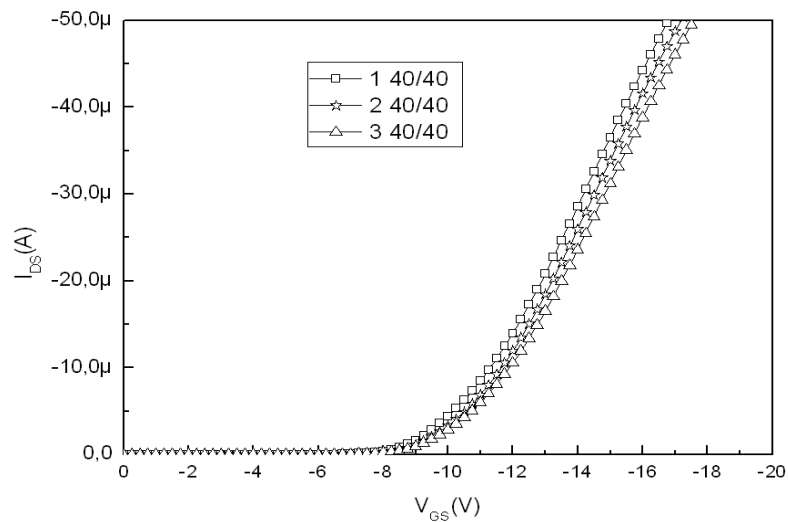
Figure 3.39 : Caractéristiques de transfert dans différentes positions dans le canal microfluidique rempli d'air à  $V_{DS} = -2V$ .

	$V_{th}$ (V)	$g_m$ (A/V)
Courbe 1	-12,8	$450 \cdot 10^{-9}$
Courbe 2	-11,3	$290 \cdot 10^{-9}$
Courbe 3	-11	$410 \cdot 10^{-9}$

Tableau 3.11: Paramètres électriques dans différentes positions dans le canal microfluidique rempli d'air.

La variation de la tension de seuil ( $\Delta V_{th} \pm 1$  V) et de la pente ( $\pm 70 \cdot 10^{-9}$  A/V) peut être causée par plusieurs facteurs, comme le fait que la quantité de charges de surface soit différente selon les différentes positions dans le canal microfluidique, ou une non-uniformité du gap le long du canal. Par un simple calcul en utilisant l'équation suivante :  $V_{th} = 2\Phi_s + Q_f/C_1 + V_{fb}$ , tout en supposant que le potentiel de surface ( $\Phi_s$ ), la densité surfacique de charges piégées dans le silicium et à l'interface Si/isolant ( $Q_f$ ), sont constants, ainsi que la tension des bandes plates ( $V_{fb}$ ), et pour un gap de  $1 \mu m$  à  $V_{th} = -12V$ , la variation de la tension de seuil ( $\Delta V \pm 1$  V) correspondrait alors à une variation de gap de  $\Delta h \pm 90$  nm.

La figure 3.40 représente la même mesure, mais pour le canal microfluidique rempli d'eau. Les caractéristiques de transfert sont prises également à  $V_{DS} = -2$  Volts. Ces résultats montrent une augmentation de la pente, une translation du  $V_{th}$  et une augmentation de la valeur du courant  $I_{DS}$  par rapport aux caractéristiques prises pour un canal rempli d'air. Ce premier constat signifie que le canal est totalement rempli d'eau.



**Figure 3.40 :** Caractéristiques de transfert dans différentes positions dans le canal microfluidique rempli d'eau à  $V_{DS} = -2V$ .

Le tableau 3.12 résume les paramètres ( $V_{th}$  et  $g_m$ ) extraits pour les trois courbes. L'homogénéité de la quantité de charges de surface le long du canal fait que ces deux paramètres varient peu selon les trois endroits. Ainsi, il est évident de constater qu'un canal microfluidique rempli d'eau est beaucoup plus uniforme (en terme de répartition de charges de surface) qu'un canal microfluidique rempli d'air.

	$V_{th}$	$g_m$
Courbe 1	-10,3	$8 \cdot 10^{-6}$
Courbe 2	-10,5	$7,96 \cdot 10^{-6}$
Courbe 3	-10,7	$7,79 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 3.12:** Paramètres électriques dans différentes positions dans le canal microfluidique rempli d'eau.

Pour un gap de  $1 \mu m$  à  $V_{th} = -10,5 V$ , la variation de la tension de seuil ( $\Delta V \pm 0,2$  volt) correspondrait alors à une variation de gap de  $\Delta h \pm 21$  nm.

#### IV - 3. Résultats de détection en pH

Des solutions avec différents pH (7 / 8 / 9,8 / 12,7) ont été testées pour vérifier la sensibilité des transistors. Quelques gouttes de la solution sont mises dans une piscine en PDMS entourant les ouvertures du canal (inlet et outlet), une caractéristique de transfert est par la suite relevée à  $V_{DS} = -2 V$  (figure 3.41). Afin d'assurer la fiabilité des résultats, un bon rinçage à l'eau est effectué après chaque mesure pour éliminer toutes charges électriques provenant de la mesure antérieure.

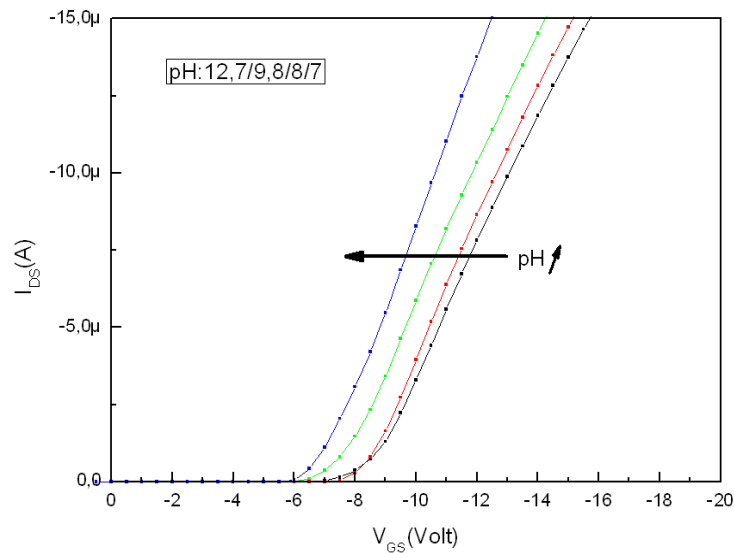


Figure 3.41 : Caractéristiques de transfert dans différentes solutions de différents pH.

L'évolution de la caractéristique de transfert du transistor avec le pH des solutions est bien observée. On note une translation de la caractéristique de transfert vers les tensions positives lorsque le pH de la solution augmente (7 vers 12,7) cela confirme le bon fonctionnement des transistors comme capteur de pH.

Afin de quantifier la performance du capteur, on détermine sa sensibilité chimique  $S$ . Pour cela nous traçons en figure 3.42, l'évolution de la tension  $V_{GS}$  (correspondant à une valeur de courant  $I_{DS} = -5 \mu A$ ) pour chaque valeur du pH de la solution.

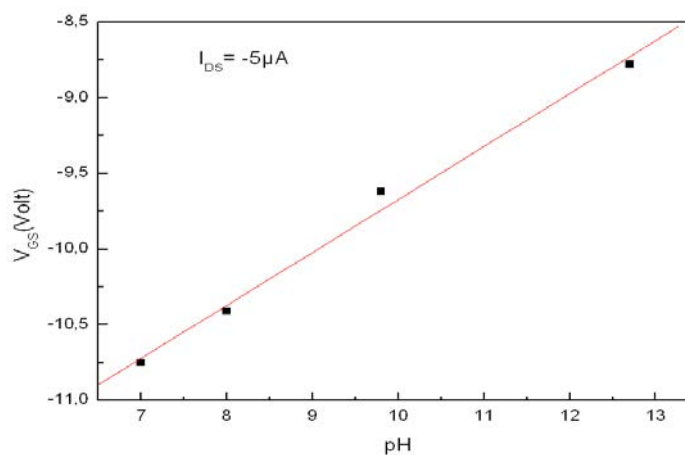


Figure 3.42 : Evolution de la tension  $V_{GS}$  à courant constant ( $I_{DS} = -5 \mu A$ ) en fonction du pH.

La sensibilité  $S$  est déduite de la pente du graphe  $V_{GS}$  en fonction des valeurs de pH des solutions testées. Une sensibilité de 324 mV/pH a été obtenue avec une bonne linéarité entre la variation de  $V_{GS}$  et le pH.

Afin de réunir les résultats de mesures faites sur plusieurs cellules dans des solutions à différents pH, une tension de référence  $V_{G0}$  donnée pour un pH égal à 7 a été prise.

Après un certain nombre de mesures avec différents pH et avec différentes cellules. Une généralisation des mesures dans différents pH a été faite. En effet cette généralisation consiste à calculer la variation de la tension de grille  $V_{GS}$  par rapport à une tension de grille  $V_{G0}$ , qui correspond à une tension pour un pH égal à 7.

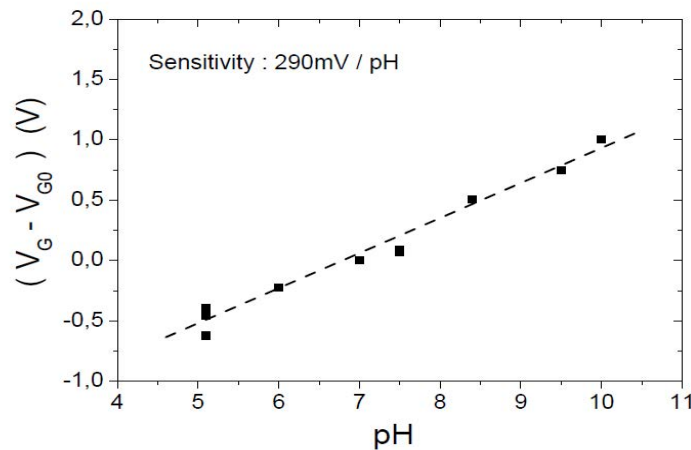


Figure 3.43 : Evolution de la tension  $V_{GS}$  à courant constant en fonction du pH pour différentes structure.

La figure 3.43 présente la variation de la tension de grille par rapport à la tension de grille de référence ( $V_{GS} - V_{G0}$ ) pour différentes valeurs de pH. Cette courbe est assez linéaire et la sensibilité moyenne de ces capteurs est de 290 mV / pH.

#### IV - 4. Stabilité des capteurs (Air / Eau)

Le protocole de mesure habituel est établi de manière à garder la première mesure de la caractéristique de transfert quelle que soit la condition du canal (rempli d'air ou d'eau). Afin de qualifier la reproductibilité des performances des capteurs, une étude sur la stabilité a été faite. Cette étude consiste à prendre successivement plusieurs caractéristiques de transfert du capteur à intervalles de temps différents pour un même état du canal microfluidique (air ou eau).

Pour le cas d'un canal microfluidique rempli d'air, les premières caractérisations électriques ont montré un décalage de la caractéristique de transfert vers les tensions positives (après 3 minutes par rapport à la première mesure de référence). Ce décalage est expliqué par une accumulation de charges adsorbées sur la couche sensible du capteur. Après la quatrième

minute par rapport à la mesure de référence, la caractéristique de transfert se décale vers les tensions négatives. Ceci est expliqué par une désorption des charges situées dans la couche sensible du capteur.

Le décalage maximal de  $V_{th}$  pour un canal rempli d'air est de 0.7 V (Figure 3.44).

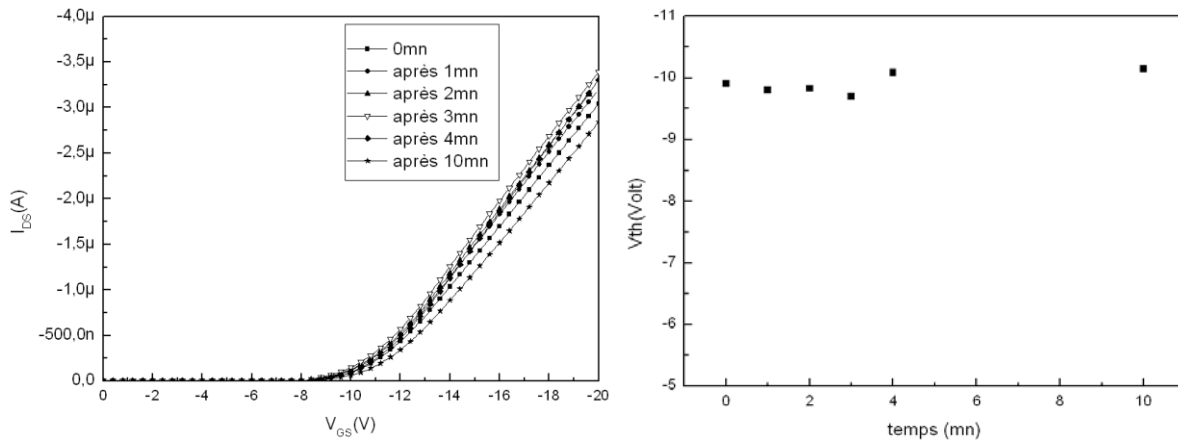


Figure 3.44 : Décalage de la caractéristique de transfert et évolution de la tension de seuil  $V_{th}$  avec un canal rempli d'air à  $V_{DS} = -2V$  ( $W/L = 40/40$ ).

Pour le cas du canal microfluidique rempli d'eau, le même comportement a été observé, une phase d'adsorption les premières minutes, suivie d'une phase de désorption, la caractéristique de transfert initial est retrouvée après 10 min (Figure 3.45). Le décalage de  $V_{th}$  maximal observé est de 0.3 V. Ce décalage est inférieur à celui déterminé pour le cas du canal rempli d'air. Ce résultat démontre qu'un canal microfluidique rempli d'une solution est plus stable qu'un canal microfluidique rempli d'air, en effet les charges présentes dans l'air sont réparties de manière très irrégulières comparées à une solution, de ce fait la caractéristique est plus instable.

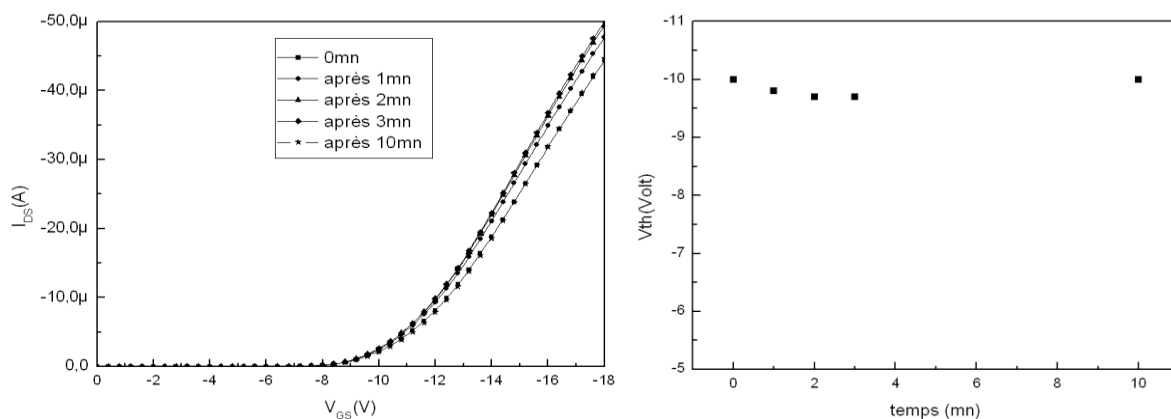


Figure 3.45 : Décalage de la caractéristique de transfert et évolution de la tension de seuil  $V_{th}$



avec un canal rempli d'eau ( $W/L=40/40$ ).

Dans le cas des SGFETs (pont suspendu) réalisés auparavant à l'IETR [kherrat-11], les premières caractéristiques électriques ont montré un grand décalage vers les tensions positives ( $\Delta V_{th}(\text{air}) = 9 \text{ V}$ ,  $\Delta V_{th}(\text{eau}) = 5,5 \text{ V}$ ). Ce grand décalage est dû aux faibles intervalles de temps entre deux mesures, qui ne permet pas la relaxation des dispositifs. En laissant un grand temps entre deux mesure ( $> 3 \text{ min}$ ), les caractéristiques montrent une diminution du  $\Delta V_{th}$  ( $\Delta V_{th}(\text{air}) = 4 \text{ V}$ ,  $\Delta V_{th}(\text{eau}) = 1,2 \text{ V}$ ) (Figure 3.46).

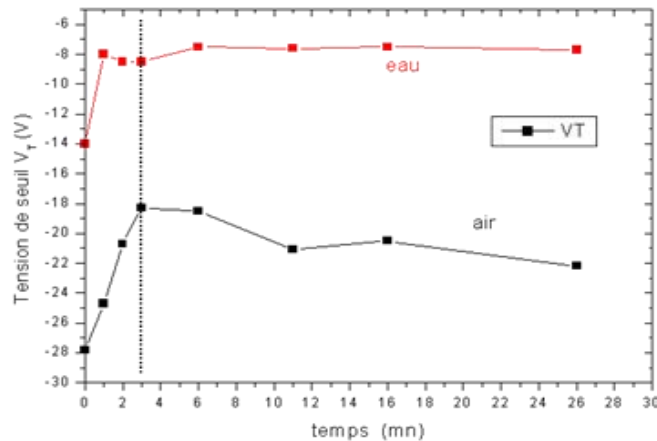


Figure 3.46 : Variation de la tension de seuil  $V_{th}$  prise à différents instants d'un SGFET (pont suspendu) à l'air et dans l'eau.

Afin de comparer les résultats de ces deux dispositifs, on a choisi de prendre les résultats les plus favorables du SGFET, celle avec un intervalle de temps plus grand entre deux mesures. Le décalage de  $V_{th}$ , témoignant de la stabilité du transistor FET à canal microfluidique intégré ( $\Delta V_{th}(\text{air}) = 0,7 \text{ V}$  et  $\Delta V_{th}(\text{eau}) = 0,3 \text{ V}$ ) est inférieur au décalage observé dans les SGFETs ( $\Delta V_{th}(\text{air}) = 4 \text{ V}$ ,  $\Delta V_{th}(\text{eau}) = 1,2 \text{ V}$ ).

Cette différence de stabilité peut provenir des procédés de réalisation des deux capteurs. En effet la grille du FET à canal microfluidique intégré est en aluminium, alors que la grille dans le cas des SGFETs est en silicium polycristallin fortement dopé. L'hypothèse de légère déformation de la grille pendant la mesure est probable, de ce fait le gap du pont suspendu peut être modifié et engendrer cet important décalage. De plus, le milieu de mesure est ouvert dans le cas des transistors SGFET alors qu'il est plus confiné dans le cas des transistors à canaux microfluidiques. Enfin, les  $100 \mu\text{m}$  de SU8 peuvent rigidifier le canal et donc peut-être le stabiliser.

## **V. Adaptation entrées / sorties microfluidiques**

Le passage du liquide dans les canaux microfluidiques, dans tous les tests électriques effectués en milieu liquide se fait par capillarité. Malgré les bons résultats obtenus avec cette méthode, elle présente néanmoins certains inconvénients:

- Nécessite un temps relativement long afin que le liquide pénètre dans le canal,
- La possibilité d'évaporation du liquide (présent en petit volume), ce qui peut augmenter les concentrations des solutions et fausser les mesures,
- Une longue durée de rinçage.

La seule solution pour éliminer ces inconvénients est de forcer le passage du liquide à tester en l'injectant dans le canal.

Afin d'injecter les solutions dans le canal, il est nécessaire d'utiliser un intermédiaire entre les ouvertures et les seringues. Le choix le plus simple est d'utiliser le PDMS. Plusieurs méthodes ont été testées.

### **V - 1. Collage PDMS**

Une préparation en PDMS est faite en utilisant un pré-polymère mélangé avec un agent réticulant selon le rapport volumique 10:1. Après un dégazage fait pour éliminer les bulles en surface, un recuit de 2 h à 70 °C est réalisé afin de durcir le PDMS. Deux trous pour accéder aux inlet / outlet du capteur sont réalisés sur le PDMS à l'aide d'une aiguille creuse biseautée (la distance entre les deux trous sur le PDMS correspond exactement à celle entre l'inlet et l'outlet sur le capteur).

Afin de coller le PDMS sur la SU8, un traitement chimique sur une des deux surfaces est nécessaire, car malgré un traitement sous plasma, les groupements silanols générés sur la surface du PDMS ne réagissent pas avec les groupes epoxy de la résine SU-8. Afin de rendre ce collage possible, une modification chimique spéciale sur la surface de PDMS ou la surface de la SU- 8 doit être faite. Parmi les traitements chimiques possibles, nous avons opté pour la silanisation par APTES (3-aminopropyltriméthoxysilane).

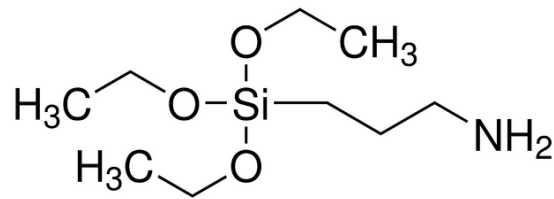


Figure 3.47 : Formule chimique de l'APTES.

Cette silanisation peut se faire soit par évaporation de l'APTES [Talaie-09] ou par spin-coating [Vlachopoulou-09], ou bien par dépôt en présence de solvant comme l'éthanol, l'acétone ou l'eau [Yamagushi-06]. Deux voies de traitement de surface sont possibles, soit le traitement de surface se fait sur le PDMS, et dans ce cas le collage avec la SU8 est assuré par les liaisons de type époxy, soit le traitement se fait sur la surface de la SU8, et dans ce cas le collage est assuré par les liaisons silanols. Dans notre cas, c'est la surface de la SU8 qui est traitée par une solution APTES diluée dans l'eau (5%V/V) et déposée à la tournette par spin-coating avec une vitesse de 3000 tr / mn pendant 30 s. Un post traitement par plasma O<sub>2</sub> est effectué sur la surface de la SU8 pour faciliter l'adhésion et assurer une bonne uniformité. Une fois l'APTES déposé, un traitement thermique à 65 °C pendant 30 mn est fait pour une bonne accroche des molécules d'APTES sur la SU8. La dernière étape consiste à traiter les deux matériaux, (PDMS et SU-8) par plasma O<sub>2</sub> pendant 30 s puis de procéder au collage. Le collage du PDMS sur la SU-8 est réussi.

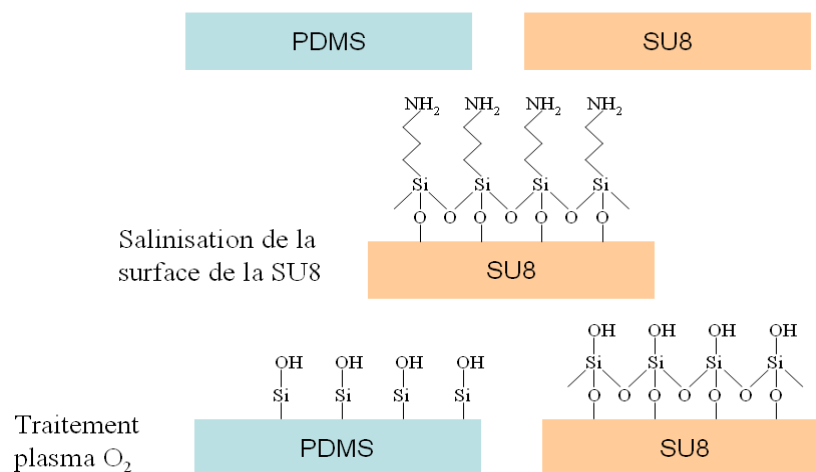


Figure 3.48 : Accès inlet/outlet réalisés par coulage du PDMS.

Après avoir résolu le problème du collage, des essais d'injection du liquide dans le canal sont réalisés. Un problème de décollage du PDMS est apparu causé par la pression locale. La

qualité du collage n'est pas suffisante pour résister à la pression d'injection, le relief du canal peut en être la cause. Malgré de nombreux essais, cette difficulté n'a pu être éliminée.

### V - 2. Coulage PDMS

Une deuxième méthode est utilisée afin d'injecter l'eau dans les canaux. Elle est basée sur un coulage du PDMS. En effet dans un premier temps, deux fils trempés de résine S1818 sont placés sur l'inlet et l'outlet du capteur. Une fois les deux fils maintenus, le PDMS préparé à partir d'une solution liquide de pré-polymère mélangé avec un agent réticulant selon le rapport volumique 10:1 est coulé. Après une réticulation du PDMS à 60 °C pendant 3h, le dispositif est plongé dans l'acétone afin d'éliminer la résine sur les fils et ôter entièrement les fils. Finalement, l'accès aux inlet/outlet est assuré par les trous correspondant aux fils dans le PDMS (Figure 3.49).



Figure 3.49: Accès inlet/outlet réalisés par coulage du PDMS.

Les essais réalisés pour injecter le liquide dans le canal ont été un échec car la partie du PDMS entre inlet et outlet se décolle également avec cette méthode, toujours à cause de la pression d'injection du liquide. La proximité des entrées et sorties microfluidiques sur le capteur ne favorise pas non plus la résolution de ce problème.

Plutôt que de chercher à améliorer cette technique, nous avons préféré travailler sur une modification du design du capteur, qui devrait permettre d'améliorer l'injection.

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré le bon fonctionnement des transistors à canal microfluidique intégré. Ces transistors ont été testés comme capteur de pH et une sensibilité de 300 mV/pH environ a été obtenue. Une amélioration du procédé, en changeant le design du canal de manière à optimiser le passage du liquide a été réalisée, et a conduit à des résultats

intéressants où les capteurs possèdent des sensibilités comparables à celles des SGFETs, mais avec une meilleure stabilité.

Des essais d'injection de liquide en face avant ont été réalisés et se sont soldés par des échecs. En effet, sous la pression, le PDMS (collé ou coulé) se décolle. De plus, il y a un risque non négligeable d'écrasement du canal lors du collage, ce qui peut également être la cause de la non injection de liquide. Il est impératif d'introduire une nouvelle technologie (face arrière) qui doit permettre de rendre plus simple le collage sur les entrées / sorties en PDMS et ce sans altérer ou écraser le canal microfluidique.

***CHAPITRE IV :***  
***Transistors à canaux***  
***microfluidiques intégrés***  
***Procédé face arrière***

Après avoir réalisé des transistors à canaux microfluidiques intégrés par un procédé face avant, nous avons vu la difficulté technique liée au collage du PDMS sur la face avant pour les entrées et sorties du réseau microfluidique. Une autre approche a été étudiée. Elle consiste à réaliser les ouvertures (inlet/outlet) des canaux microfluidiques par la face arrière et profiter de la topographie plane ainsi que du faible encombrement de cette face pour faciliter le test électrique sur la face avant.

Ce chapitre présente la réalisation des transistors à canaux microfluidiques intégrés par un procédé face arrière.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'optimisation des étapes technologiques pour la réalisation des canaux microfluidiques par le procédé face arrière. Enfin dans une dernière partie, une structure innovante sera présentée comme une perspective intéressante de ce travail.

## **I. Introduction**

Le procédé de fabrication utilisé dans cette étude est basé sur le micro-usinage de surface pour la réalisation du microcanal et sur le micro-usinage de volume pour la réalisation des entrées, sorties du microcanal. Le procédé consiste donc à utiliser un matériau sacrificiel pour former le canal. Ce matériau sera gravé en fin de procédé, afin de libérer le microcanal à partir des ouvertures entrées / sorties réalisées sur la face arrière du wafer (figure 4.1).

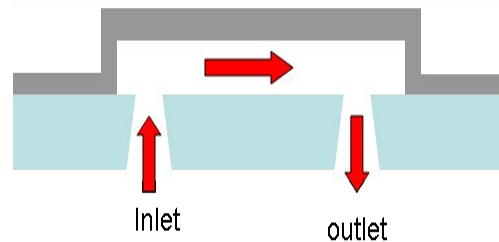


Figure 4.1 : Représentation générale des microcanaux réalisés par un procédé face arrière.

L'avantage de ce procédé réside dans la topographie plane de la face arrière, qui permet de coller une interface en PDMS pour les inlet/outlet afin d'injecter le liquide. Par ailleurs, la principale difficulté de ce procédé de fabrication, réside dans la réalisation des ouvertures au travers des plaques de silicium. En effet, la gravure de ces ouvertures est relativement longue et peut être délicate suivant les matériaux utilisés pour la fabrication du transistor. Ceci nécessite une optimisation des étapes de fabrication ainsi qu'un choix adapté des matériaux utilisés pour une intégration réussie dans un transistor à effet de champ.

## **II. Premier procédé de fabrication ( double gravure humide)**

Ce procédé a été réalisé en même temps que le procédé face avant. Il consiste à atteindre la couche sacrificielle par la face arrière du wafer en faisant une double gravure humide du silicium avec une solution de TMAH. Les étapes de réalisation sont décrites ci-après.

### **II – 1. Description du procédé**

#### **II – 1.1. Formation d'oxyde humide**

Une couche de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde de silicium est formée sur les plaques de silicium, dans un four à 1100°C sous un flux constant d'oxygène et d'hydrogène. Lors de ce procédé, la couche d'oxyde de silicium se forme de part et d'autre du wafer (face avant et face arrière). A l'issue du premier masquage, certaines zones de cette couche seront gravées par voie humide

afin de définir les ouvertures (inlets / outlets) sur la face arrière (figure 4.2). Cette couche servira donc comme couche de protection lors de la gravure du silicium par une solution de TMAH.



Figure 4.2 : Définition des zones à graver.

### II – 1.2. Gravure du Silicium monocristallin

La deuxième étape consiste à graver le silicium en volume par voie humide anisotropique en utilisant la solution TMAH. Cette solution attaque les zones du silicium non recouvertes par l'oxyde humide. La cinétique de gravure est de  $1,2 \mu\text{m}/\text{min}$  avec une solution de TMAH chauffée à  $90^\circ\text{C}$  (figure 4.3). En fait, la gravure du silicium se fait en deux temps, cette étape marque le premier temps où  $150 \mu\text{m}$  de silicium sont gravés, ce qui permet de préparer les ouvertures en face arrière sans attaquer la face avant.

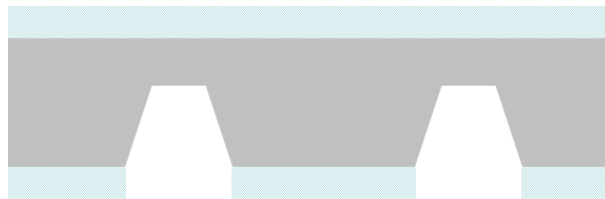


Figure 4.3 : Profil obtenu après la gravure par le TMAH.

### II – 1.3. Dopage

Le dopage du silicium au bore pour les zones de source et drain est réalisé avec des plaquettes de nitrure de bore (BN) réactivées à  $1050^\circ\text{C}$ .

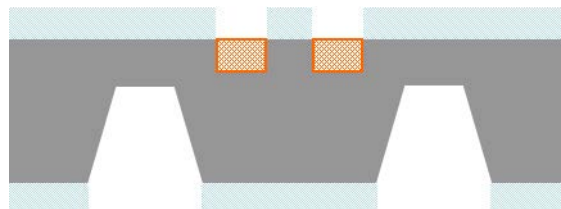


Figure 4.4 : Dopage en face avant.



### II – 1.4. Retrait d'oxyde humide et oxydation sèche

Après le dopage, l'oxyde humide est gravé, par la solution HF au niveau des zones actives des transistors. En effet, cet isolant ne peut être utilisé comme diélectrique de grille, car après dopage, les atomes de bore ont diffusé dans cette couche et ont donc détérioré sa qualité d'isolation. Par ailleurs, la forte épaisseur de cet oxyde ne convient pas pour un isolant de grille. Un nettoyage RCA est effectué pour assurer la propreté de la surface du canal. Après cette étape, une oxydation sèche sous oxygène à 1100°C pendant 30 minutes est effectuée, ceci permet d'obtenir 70 nm d'oxyde de silicium qui servira comme couche d'isolation.

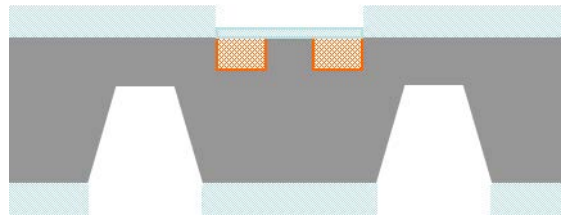


Figure 4.5 : Formation d'une couche d'oxyde de silicium.

### II – 1.5. Dépôt de la couche sacrificielle

Malgré le problème de corrosion lors de l'étape de la gravure du germanium dans la réalisation des transistors avec des ouvertures situées dans la face avant, ce matériau est utilisé dans ce procédé. Le choix du germanium en couche sacrificielle est justifié par les étapes ultérieures du procédé. En effet, les étapes suivantes nécessitent des températures supérieures à 70°C ce qui n'est pas possible en utilisant une couche sacrificielle en résine S1818 qui se dégraderait aussitôt. Une couche de Germanium d'épaisseur 1µm est donc déposée par LPCVD et utilisée comme couche sacrificielle.

Cette couche de germanium est gravée, après un procédé de photolithographie classique, par voie sèche, afin de définir les dimensions du canal comme représenté ci-dessous.

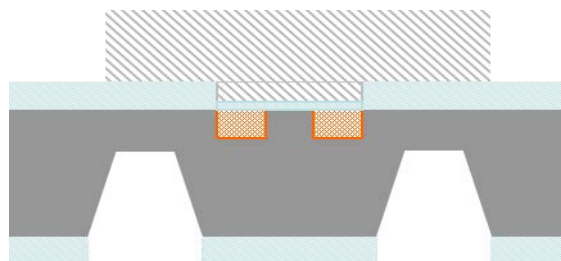


Figure 4.6 : Dépôt de la couche sacrificielle.

### II – 1.6. Dépôt d'une couche isolante et ouverture

Une couche d'oxyde de silicium de 100 nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique. Ceci permet d'isoler la grille du liquide et d'éviter des fuites à travers cette dernière. La gravure de cette couche est faite par une gravure humide avec la solution HF.

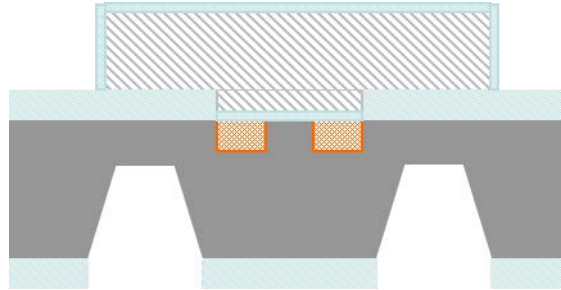


Figure 4.7 : Dépôt d'isolant.

### II – 1.7. Dépôt de la couche structurale

Cette étape consiste à déposer une couche qui puisse assurer un maintien mécanique du canal, afin que ce dernier ne cède pas sous l'effet des pressions engendrées par le passage de tout liquide. Une double couche Titane / Or (50 nm / 150 nm) est déposée par évaporation thermique. La couche de titane permet l'adhérence de la couche d'or à la surface de la couche d'oxyde de silicium. Après une étape de photolithographie et de gravure par voie humide de l'or et du titane (eau régale et titane etchant), une épaisse couche de cuivre (30  $\mu\text{m}$ ) est déposée par électrodéposition. Avec cette couche épaisse de cuivre, le maintien mécanique est assuré, et donc une bonne résistance à la pression d'injection du liquide.

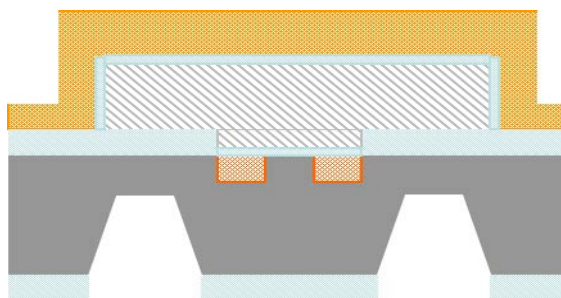


Figure 4.8 : Dépôt de la couche structurale.

### II – 1.8. Dépôt d'une couche protectrice

Pour le second temps de gravure du silicium avec la solution de TMAH, il est nécessaire de procéder à un dépôt d'une couche protectrice. Afin de choisir le matériau adéquat pour cette couche, une étude d'optimisation a été réalisée. Les deux matériaux testés sont l'oxyde de

silicium et le nitrure de silicium déposés à basse température. Le but est d'obtenir un matériau qui résiste le mieux possible à la gravure par le TMAH.

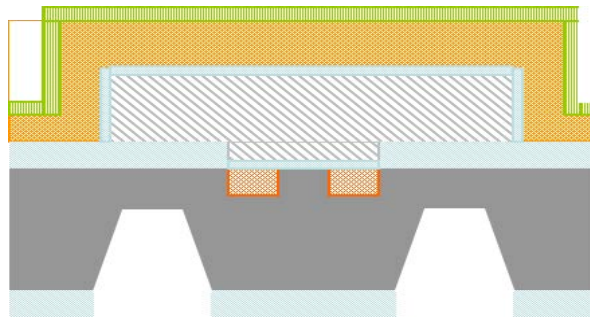


Figure 4.9 : Dépôt de la couche protectrice.

- 200 nm d'oxyde de silicium sont déposés par pulvérisation cathodique radio fréquence à température ambiante avec les conditions suivantes :
  - Pression = 2 mbarr
  - Débit d'Argon = 40 sccm
  - Débit d'oxygène = 20 sscm
  - Puissance = 100 watts
 Un recuit de 3 h à 200°C est ensuite fait.
  
- Le nitrure de silicium est déposé par PECVD en utilisant le silane et l'azote comme sources gazeuses avec les conditions suivantes :
  - Pression = 0.5 mbarr
  - Débit de Silane = 1sccm
  - Débit d'Hydrogène = 5 sccm
  - Débit d'azote = 100 sscm
  - Puissance = 20 watts

Différentes température de dépôt ont été testées : 150, 200 et 250 °C.

Les différents matériaux ont été plongés dans la solution de TMAH afin de déduire les cinétiques de gravure. Le matériau ayant la plus faible cinétique sera retenu pour servir de couche de protection. Le tableau 4.1 indique les indices optiques mesurés pour les différents matériaux et conditions de dépôts.

Matériaux	Nitrure	Nitrure	Nitrure	Oxyde
-----------	---------	---------	---------	-------

	150°C	200°C	250°C	
Indice de réfraction	1,73	1,81	1,89	1,47

Tableau 4.1 : Indices de réfraction des différents matériaux déposés.

D'après les résultats du tableau 4.1, l'indice de réfraction du nitrure de silicium augmente avec la température du dépôt, ceci signifie que la couche de nitrure déposée à 250°C est plus dense. De plus, déposé à basse température, le nitrure de silicium est plus dense que l'oxyde de silicium, ce fait est expliqué par l'effet de l'empilement atomique différent pour chaque matériau.

	Nitrure 150°C	Nitrure 200°C	Nitrure 250°C	Oxyde
Vitesse de gravure (nm/mn)	2.16	0.74	0.3	0.4

Tableau 4.2 : Vitesses de gravure des différents matériaux déposés.

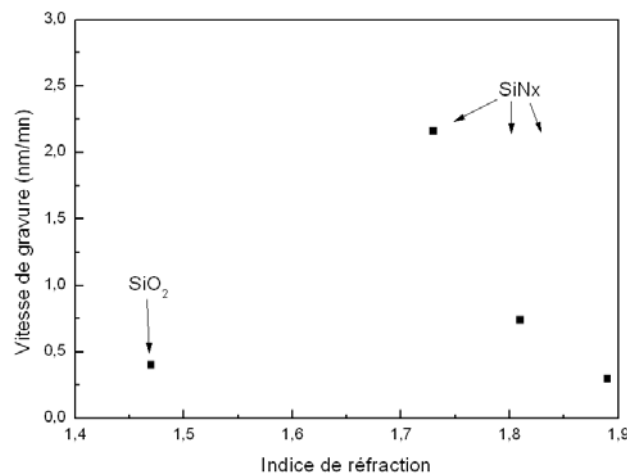


Figure 4.10: Vitesse de gravure en TMAH en fonction d'indice de réfraction.

D'après les résultats du tableau 4.2, on remarque que :

- La vitesse de gravure de la couche du nitrure de silicium diminue lorsque la température du dépôt augmente, ce qui a été expliqué par la densification de la couche de nitrure sous l'effet de la température pendant le dépôt, mais aussi

par une diminution de la quantité d'hydrogène dans la couche (en effet, à ces températures, l'hydrogène se volatilise et ne reste pas dans la couche).

- La vitesse de gravure de la couche de nitrure déposée à 250°C est pratiquement similaire à la vitesse de gravure de la couche d'oxyde déposé par pulvérisation cathodique 0.3 nm/min.

De ce fait, le choix de la couche protectrice s'est porté sur l'oxyde déposé par pulvérisation cathodique, car le dépôt de cette couche offre un gain en quantité (3 wafers par dépôt), d'autant que l'uniformité d'épaisseur sur cette couche est bien meilleure que celle de la couche de nitrure PECVD.

La couche déposée est de 200 nm, d'après les calculs, elle est suffisamment épaisse pour protéger la face avant lors de la gravure par le TMAH.

### II – 1.9. Finalisation de la gravure des ouvertures et libération du canal

Après le dépôt de la couche de protection, le second temps de gravure du silicium (environ 100  $\mu\text{m}$ ) est réalisé dans le but d'atteindre la couche sacrificielle par la face arrière.

Cependant, il reste une couche de 1,2  $\mu\text{m}$  d'oxyde de silicium, sous la couche sacrificielle, qu'il faut graver dans une solution HF. Cette étape est précédée de l'enduction de résine S1818 pleine plaque sur la face avant afin de la protéger. Une fois cette couche d'oxyde humide gravée, la dernière étape consiste à libérer le canal. Pour cela, la gravure de la couche sacrificielle (Germanium) se fait par voie humide ( $\text{H}_2\text{O}_2$  à 90°C). La cinétique de gravure est de 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  environ.

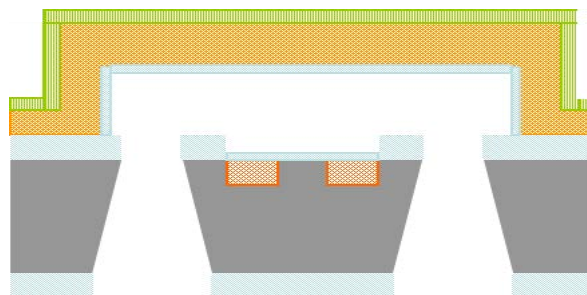


Figure 4.11 : Finalisation de la gravure des ouvertures et libération du canal.

La figure 4.12 représente des photos MEB montrant les ouvertures inlets / outlets se trouvant dans la face arrière ainsi que le design du canal microfluidique avec une épaisse couche de cuivre sur la face avant du système.

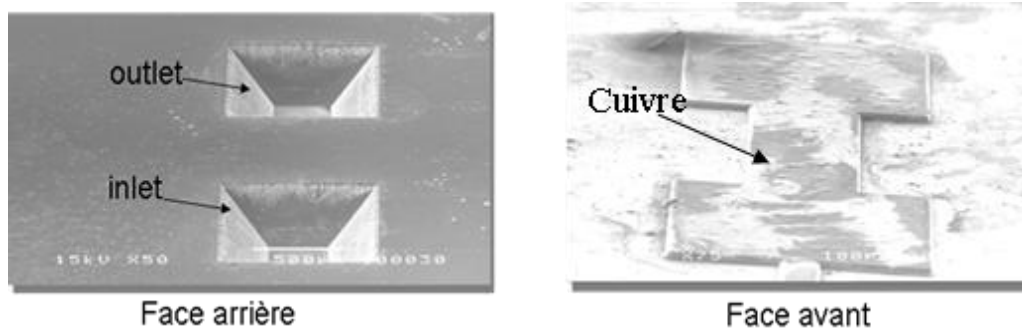


Figure 4.12 : Photographies MEB de la face arrière et de la face avant du wafer.

Les photos MEB présentées ci-dessous sont celles d'une cellule contenant un FET à canal microfluidique intégré réalisé par procédé face arrière, clivée au milieu.

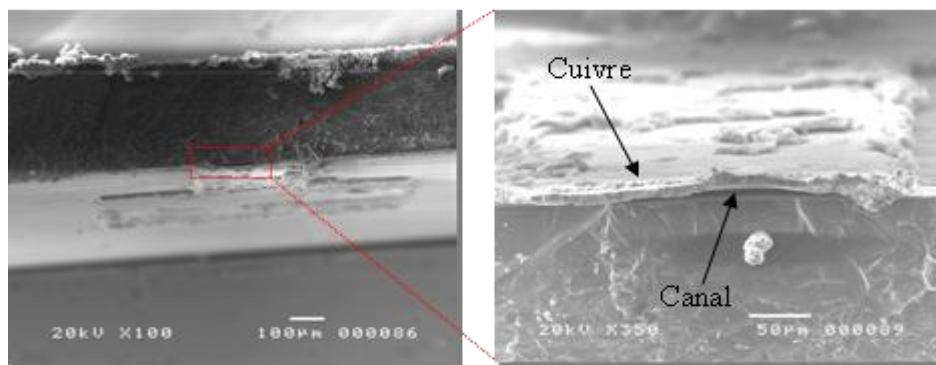


Figure 4.13 : Photo MEB d'un canal microfluidique utilisant le Ge comme couche sacrificielle.

Ces photos démontrent la réussite de la libération le long et sur toute la largeur du canal microfluidique. La couche sacrificielle en germanium est bien gravée et un bon maintien mécanique du canal est obtenu en utilisant une épaisse couche de cuivre comme couche structurale.

## II – 2. Tests électriques

Les tests électriques des transistors réalisés ont montré un grand courant de fuite. Ceci était dû au design des cellules. En effet, toutes les grilles ont été reliées entre elles afin de déposer le

cuivre par électrodéposition. Cette méthode privilégie les courants de fuites dans les transistors.

Malgré les fuites, ces composants ont été utilisés pour des tests de passage du liquide. Les tests du collage du PDMS sur la face arrière ont été un succès. Cependant, lors de l'injection, le décollement de la grille en cuivre sur la face avant a été observé. Ce décollement est dû à la pression d'injection, sous laquelle la grille en cuivre cède et se décolle.

### **Conclusion**

La faisabilité des canaux microfluidiques par des ouvertures situées sur la face arrière du wafer a été démontrée, le canal est bien libéré avec un bon maintien mécanique. Néanmoins, des inconvénients se sont présentés. La longue durée nécessaire à la gravure du germanium engendre la corrosion du cuivre. La dernière étape de gravure par TMAH à 90°C, qui nécessite une protection de la face avant du wafer, élimine toute possibilité d'utilisation de la résine S1818 comme couche sacrificielle et la SU8 en encapsulation, comme cela a été fait pour le procédé face avant, car la SU8 se grave dans le TMAH et la résine S1818 se détériore.

Après l'acquisition d'une machine de gravure DRIE (Deep Reaction Ion Etching), une adaptation du procédé a été réalisée et permet de faire les ouvertures de la face arrière de manière plus simple et efficace. Avec ce nouveau procédé, le choix des différents matériaux a été revu ainsi que le procédé en lui-même.

## **III. Deuxième procédé de fabrication**

Ce procédé de fabrication est similaire au précédent avec deux étapes de gravure du wafer de silicium. La première étape consiste à graver le silicium jusqu'à avoir une membrane la plus fine possible, et qui sera gravée lors de la deuxième étape par voie sèche. Cette dernière ne nécessite pas une couche de protection sur la face avant et offre la possibilité d'utiliser la résine S1818 comme couche sacrificielle et la SU8 en encapsulation.

### **III – 1. Description du procédé**

#### **III – 1.1. Gravure du silicium monocristallin**

Après avoir formé 1.2  $\mu\text{m}$  d'oxyde humide et défini les ouvertures par la face arrière avec un premier masquage, une gravure de silicium est réalisée par voie humide (TMAH à 90°C).

Comme pour le premier procédé, cette gravure est faite en deux temps. En premier lieu, une épaisseur de 210  $\mu\text{m}$  de silicium est gravée (plus importante que pour le premier procédé où l'épaisseur gravée était environ de 150  $\mu\text{m}$ ).



Figure 4.14 : Ouverture et gravure du silicium par la face arrière.

### III – 1.2. Dopage

Le dopage du silicium au bore est réalisé avec des plaquettes de nitrure de bore (BN) réactivées à 1050°C.

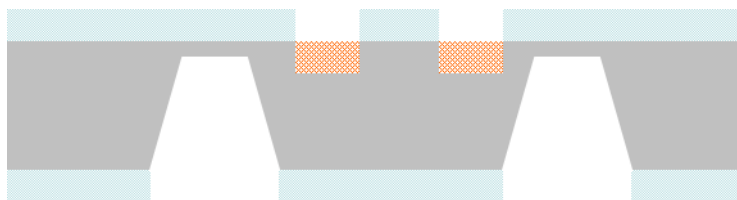


Figure 4.15 : Dopage.

### III – 1.3. Retrait d'oxyde humide+ oxydation sèche

Après le dopage, l'oxyde humide est gravé, dans une solution HF au niveau des zones actives des transistors. Un nettoyage RCA est effectué pour assurer la propreté de la surface du canal. Après cette étape, une oxydation sèche sous oxygène à 1100°C pendant 30 minutes est effectuée, cette couche d'oxyde de 70 nm servira comme couche isolante.

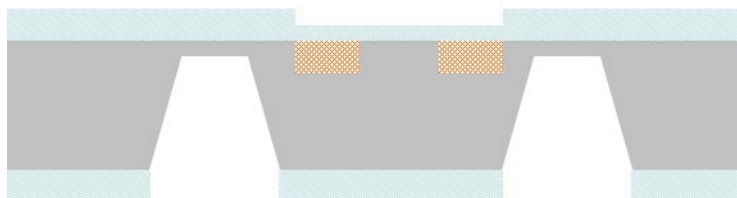


Figure 4.16 : Formation d'une couche d'oxyde de silicium.

### III – 1.4. Dépôt de la couche sacrificielle

Pour ce procédé dont la température a été limitée à 70°C, il est tout à fait possible d'utiliser la résine S1818 comme couche sacrificielle. Cette dernière est enduite à la tournette et déposée



en plusieurs étapes, comme expliqué au chapitre 3, afin d'obtenir une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  aux extrémités du microcanal et une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  au centre. Les conditions d'enduction sont identiques à celles utilisées auparavant dans la fabrication des transistors à microcanal intégré avec des ouvertures créées sur la face avant.

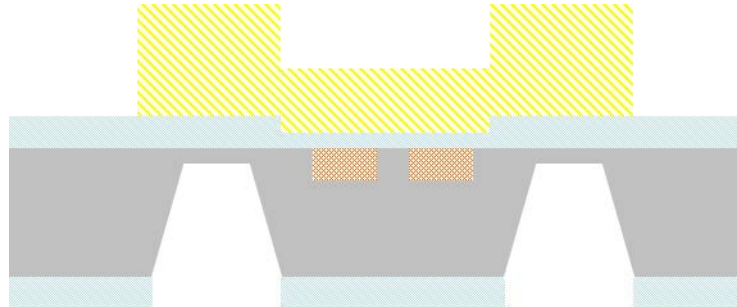


Figure 4.17 : Dépôt de la couche sacrificielle.

### III – 1.5. Dépôt d'une couche isolante et ouverture

Une couche d'oxyde de silicium de 100 nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique. Ceci permet d'isoler la grille du liquide et d'éviter des fuites à travers cette dernière. La gravure de cette couche est faite par une gravure humide avec la solution HF.

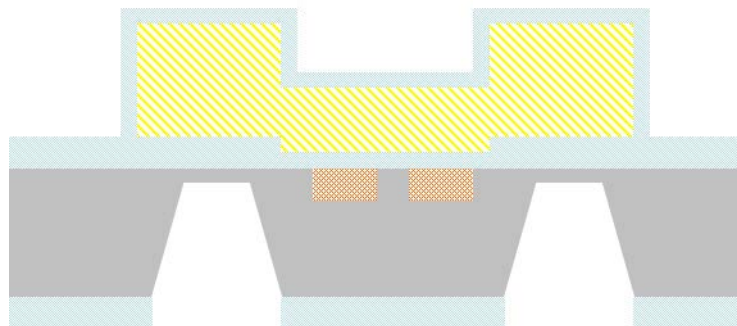


Figure 3.18 : Dépôt d'isolant.

### III – 1.6. Dépôt de la couche structurale

Afin d'assurer le maintien mécanique, une couche d'aluminium de 1.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposée par évaporation thermique, suivie d'une couche de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de résine SU8 2075 déposée à la tournette. Ces deux matériaux constituent la couche structurale qui garantira le bon maintien mécanique des microcanaux formés.

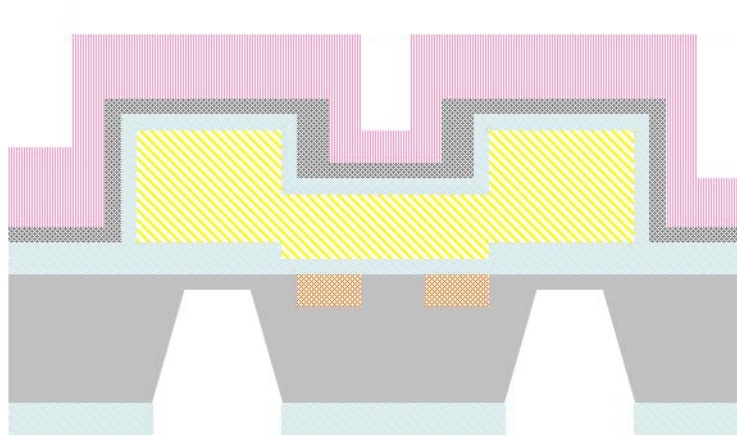


Figure 4.19 : Dépôt de la couche structurale (Aluminium+ SU8 2075).

### III – 1.7. Finalisation de la gravure du silicium et libération du canal

Après le dépôt de la couche structurale, le second temps de gravure du silicium (30  $\mu\text{m}$  environ) sur la face arrière se fait par voie sèche cette fois-ci (DRIE).

Les conditions de gravure sont résumées dans le tableau suivant :

gaz	débit	puissance	pression	cinétique
SF <sub>6</sub>	10 sccm	80W RF, 320W LF	1 mTorr	0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$

Tableau 4.3 : Conditions de gravure sèche du silicium par DRIE.

Une fois le silicium monocristallin entièrement gravé, la couche d'oxyde de silicium sous la couche sacrificielle est gravée, par voie humide dans une solution HF. Ainsi la couche sacrificielle est atteinte, il reste à libérer le canal en dissolvant la résine S1818 dans l'acétone pendant 30 min.

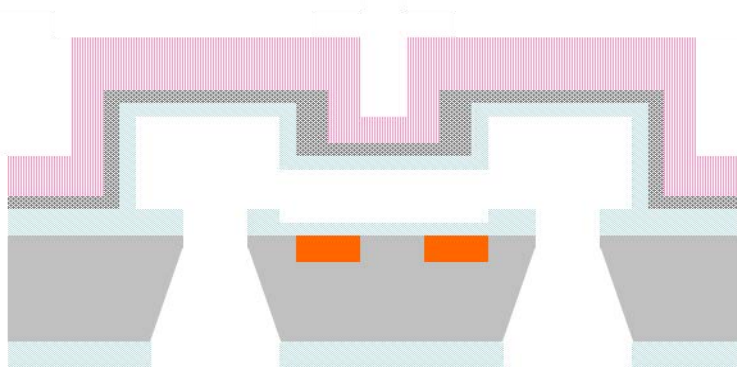


Figure 4.20 : Finalisation de la gravure et libération du canal.

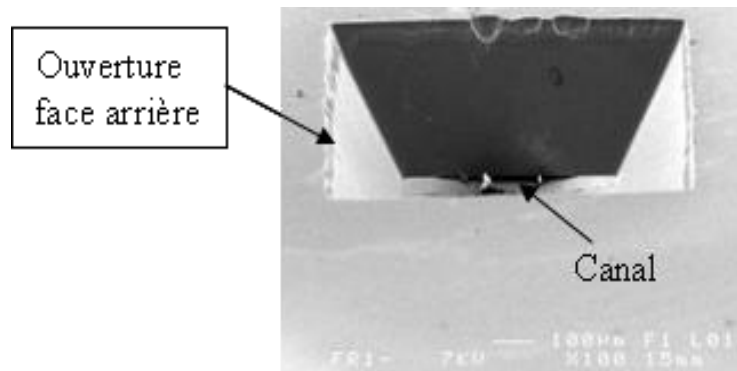


Figure 4.21 : Photo MEB d'une ouverture face arrière.

La photo MEB de l'ouverture face arrière montre que la couche sacrificielle a été bien atteinte et que de la libération du canal sur les extrémités est bien faite.

Afin de vérifier la libération tout le long du canal, des cellules ont été clivées sur les zones où le gap est de  $10\ \mu\text{m}$ . La figure 4.22 (a) montre le microcanal et la couche structurale ( $1\ \mu\text{m}$  d'aluminium et  $100\ \mu\text{m}$  de SU8 2075). Sur la figure 4.16 (b) est donnée l'image d'un canal à gap de  $1\ \mu\text{m}$ . Pour réaliser cette photographie MEB et afin de pouvoir cliver le wafer précisément au milieu du canal, la couche structurale n'était composée que de  $1.5\ \mu\text{m}$  d'aluminium.

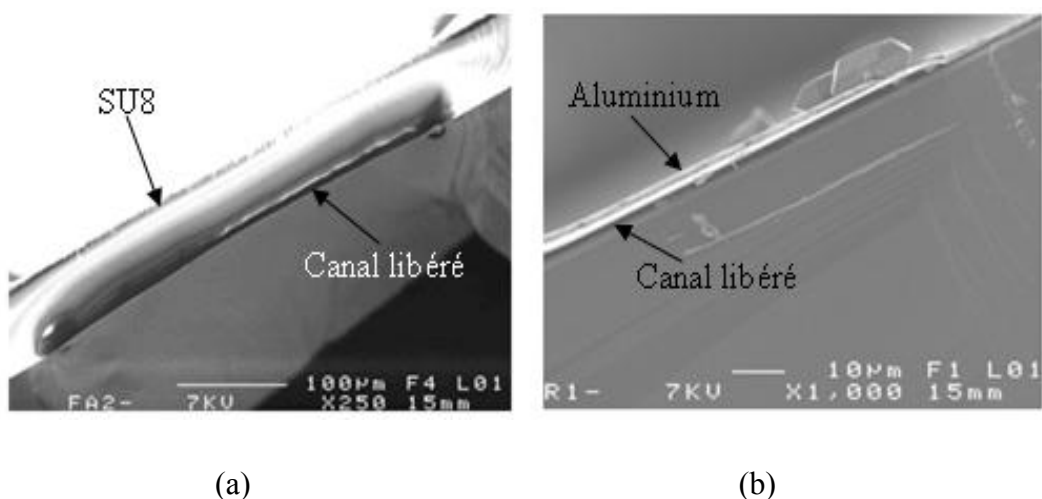


Figure 4.22 : Photos MEB montrant la libération du canal dans différents endroits du wafer.

Les photos MEB montrent que les canaux sont bien libérés, la couche sacrificielle en résine S1818 est bien gravée. Le choix de l'aluminium avec la SU8-2075 comme couche structurale

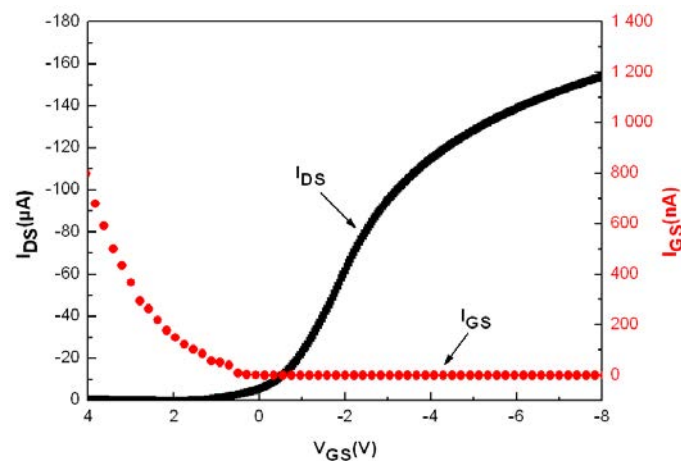
s'est avéré bon, car un bon maintien mécanique est constaté et ce pour les canaux à gap de  $10\ \mu\text{m}$  ou de  $1\ \mu\text{m}$  de hauteur.

### III – 2. Résultats électriques

#### III – 2-1. Caractérisation de transfert

Après la libération, une caractéristique de transfert est prise sur les transistors avec un canal microfluidique rempli d'air pour vérifier le bon fonctionnement de ces transistors.

La caractéristique de transfert du transistor à microcanal rempli d'air montre un bon fonctionnement malgré une tension de seuil qui se situe dans les tensions positives, avec un faible courant de grille  $I_G$ , de l'ordre de quelques nA.



**Figure 4.23** : Caractéristique de transfert du transistor avec microcanal intégré rempli d'air à  $V_{DS} = -2\text{V}$  ( $W/L = 40/40$ ).

Après avoir vérifié le bon fonctionnement des transistors à l'air, un test électrique avec un canal rempli d'eau est fait. L'eau a été introduite dans le canal par capillarité, en utilisant une piscine en PDMS. Lors du passage de l'eau dans le canal, les tests électriques ont montré une mauvaise isolation de grille qui se traduit par un courant de grille  $I_G$  non négligeable dans nos transistors.

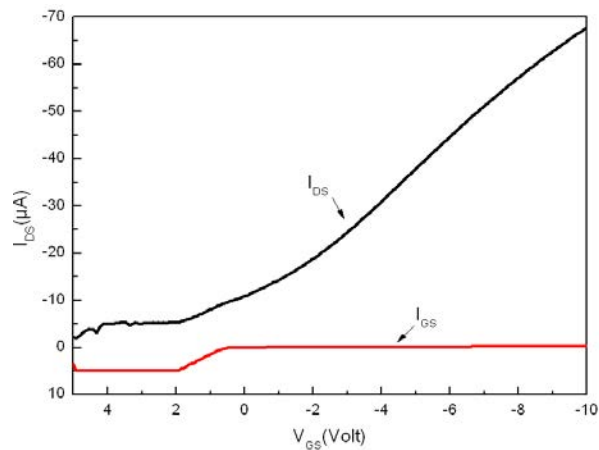


Figure 4.24 : Caractéristique de transfert du transistor

avec microcanal intégré rempli d'eau à  $V_{DS} = -2V$  ( $W/L = 40/40$ ).

Le courant de grille est de l'ordre de la dizaine de micro-ampères, ce qui est très élevé. Les isolants utilisés (oxyde sec et oxyde déposé par pulvérisation) dans ce procédé (face arrière) sont les mêmes que pour la série de transistors avec ouvertures en face avant. Pourtant, ces derniers ont présenté un faible courant de grille. Donc la qualité de ces isolants n'est pas mise en cause. Après avoir revérifié les étapes du procédé, le problème a été cerné et l'effet du design a été mis en cause. En effet, dans le cas de ce procédé, lors de l'étape -10- un défaut du masque fait que la résine de la face avant est légèrement décalée par rapport aux ouvertures de la face arrière, la suite des alignements, corrects par rapport aux ouvertures de la face arrière, crée des zones vides dans le canal sensé être complètement rempli de résine (Figure 4.25). A la gravure de l'oxyde humide pour atteindre cette couche sacrificielle (12 min), la solution de HF attaque l'oxyde déposé par pulvérisation (pour 100 nm d'épaisseur le temps de gravure est de 15 secondes) de la face avant.

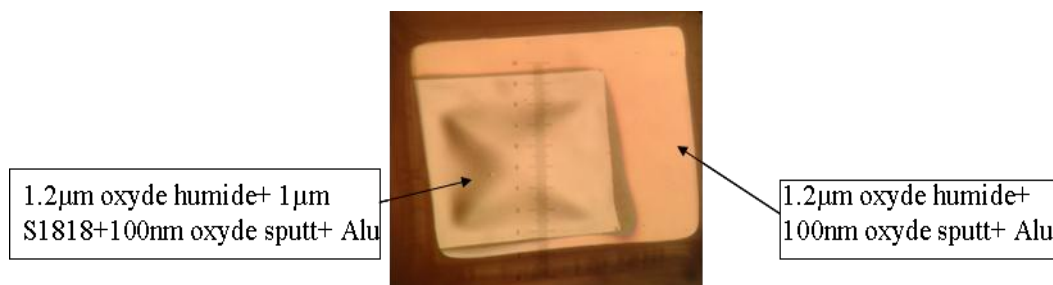


Figure 4.25 : Photo d'une ouverture par la face arrière agrandie montrant les deux zones avec les différents matériaux qui les constituent.

### III – 3. Amélioration du procédé

Pour cette raison, lors du fonctionnement du transistor avec l'eau dans le canal, ce dernier se trouve directement en contact avec la couche de grille en aluminium et un courant de grille important est généré. Afin d'éviter ce problème, une couche de nitrure de silicium d'épaisseur 50 nm est déposée par LPCVD, après l'oxydation sèche, et protégera la couche d'oxyde de silicium déposé par pulvérisation cathodique lors de la gravure de l'oxyde humide de la face arrière.

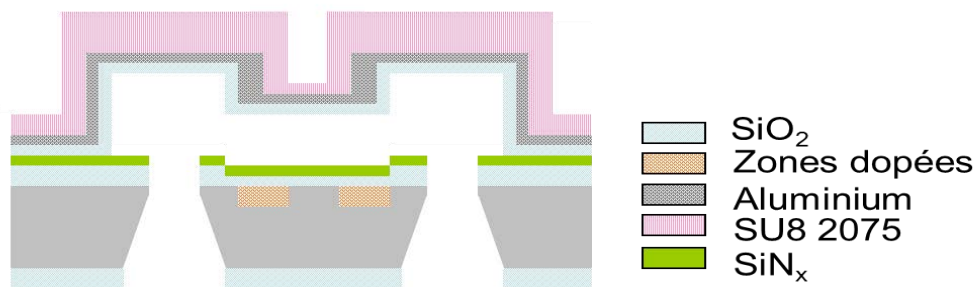


Figure 4.26 : Structure finale des transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré par procédé face arrière.

#### III – 3-1. Tests de libération

Des tests électriques avant la gravure de la couche sacrificielle et après la gravure (à l'air) ont été faits pour vérifier électriquement la libération du canal. Des caractéristiques de transfert à  $V_{DS} = -2$  Volts pour ces deux milieux ont été tracées et sont présentées en figure 4.27.

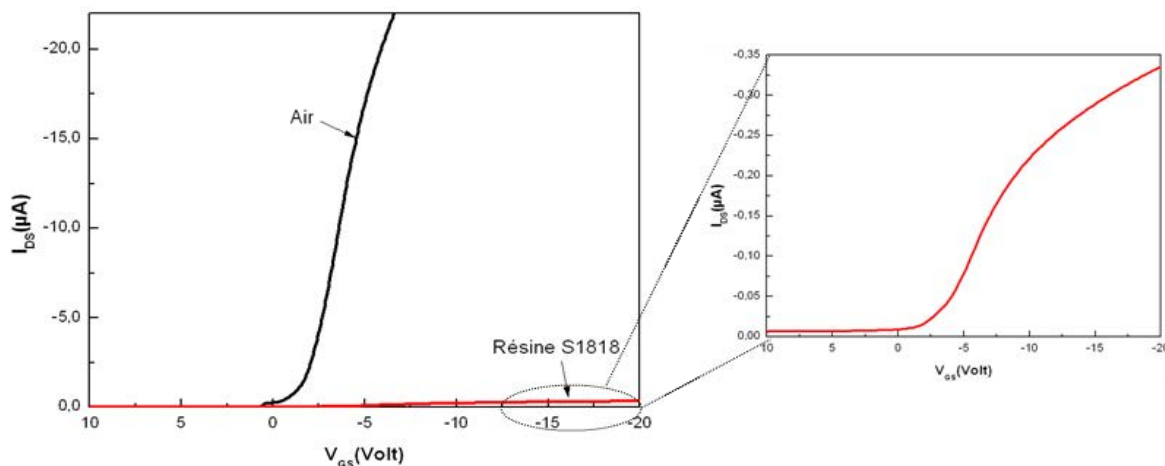


Figure 4.27: Caractéristique de transfert avant la gravure de la couche sacrificielle et après la gravure (canal rempli d'air)  $W/L = 40/40$  à  $V_{DS} = -2V$ .

Avant la gravure de la couche sacrificielle, la courbe présente une tension de seuil  $V_{th} = -2,5V$  et un courant direct  $I_{on}$  très faible ( $-0.3 \mu A$ ). Ce dernier est expliqué par l'épaisse couche d'isolant qui se trouve entre la grille et la zone de canal (70 nm d'oxyde sec +50 nm de nitrure de silicium + 1  $\mu m$  de résine S1818 + 100 nm d'oxyde déposé par pulvérisation cathodique). Après la gravure de la couche sacrificielle, ce qui revient à l'introduction d'air dans le canal, la tension de seuil a peu diminué ( $V_{th} = -1,9 V$ ) et s'accompagne d'une augmentation du courant direct  $I_{on}$ . Par contre, le courant de grille  $I_{GS}$  est très petit dans les deux milieux de mesure (de l'ordre de  $10^{-10} A$  pour les transistors avant la gravure de la couche sacrificielle, et de  $10^{-7}$  dans l'air), ce qui montre que le problème de courant de fuite précédent a été résolu. Le tableau suivant regroupe les paramètres extraits des caractéristiques de transfert et ceci avant la gravure de la couche sacrificielle ainsi que dans l'air pour le transistor de la figure 4.27.

	$V_{th}$ (Volt)	S (V/dec)	$I_{on}/I_{off}$	$g_{max}$ (A/V)
Avant gravure	-2,6	5	47	$0,4*10^{-7}$
Après gravure	-1,9	0,8	$6*10^3$	$6*10^{-6}$

Tableau 4.4 : Paramètres électriques pour un transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré ( $W/L = 40/40$ ).

### III – 3-2. Caractéristiques de sorties

Sur la figure 4.28 suivante nous donnons la caractéristique de sortie des transistors à effet de champ avec un canal microfluidique intégré rempli d'air ( $W / L = 40 \mu m / 40 \mu m$ ).

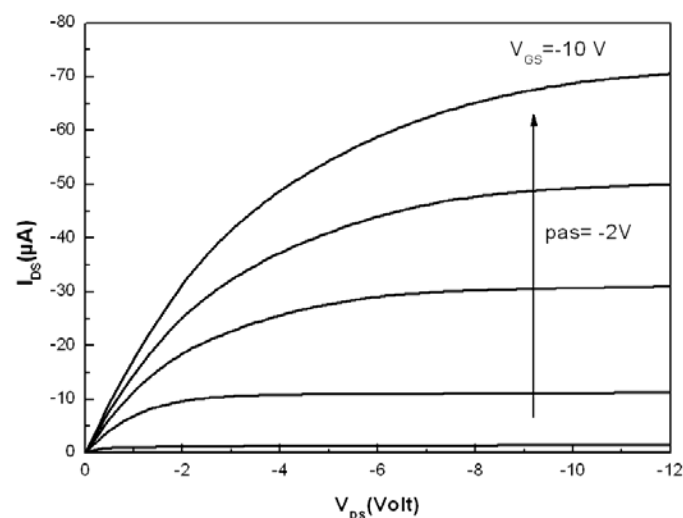


Figure 4.28 : Caractéristique de sortie avec un canal rempli d'air  $W/L = 40/40$ .

Ces caractéristiques de sortie ont une forme classique, un régime linéaire pour les faibles tensions  $V_{DS}$ , un régime de saturation au-delà du point de pincement du canal et enfin une bonne modulation du courant de drain avec la tension de grille.

### III – 3-4. Mesure en milieu liquide

Pour le test avec l'eau, quelques gouttes sont mises entre les ouvertures du canal (inlet et outlet) sur la face arrière du transistor (Figure 4.29). Après une attente de quelques minutes (5 mn max) pour que le canal se remplisse par capillarité, un test électrique est effectué.

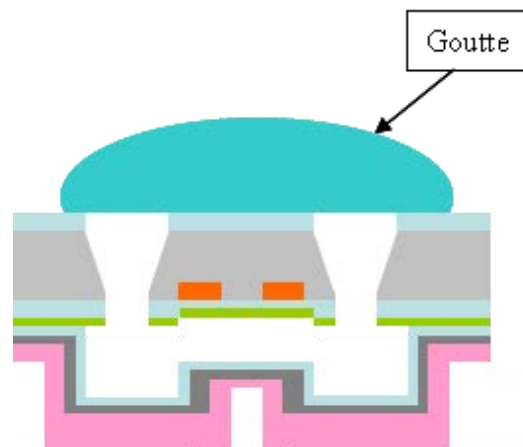


Figure 4.29 : Schéma représentatif illustrant la méthode de test en milieu liquide pour les transistors procédé face arrière.

Les tests électriques sont présentés dans la figure 4.30. D'après ces tests, une augmentation du courant  $I_{ON}$  avec une augmentation de la transconductance  $g_{max}$  par rapport à l'air a été observé. Ceci est expliqué, comme dans la partie précédente, par la grande densité de charges électriques qui existent dans l'eau ainsi que l'importante permittivité électrique de l'eau. Une légère diminution de la tension de seuil est remarquée, lorsque le canal microfluidique est rempli d'eau ( $V_{th} = -1,6$  Volt) par rapport à un canal rempli d'air ( $V_{th} = -1,9$  Volt).



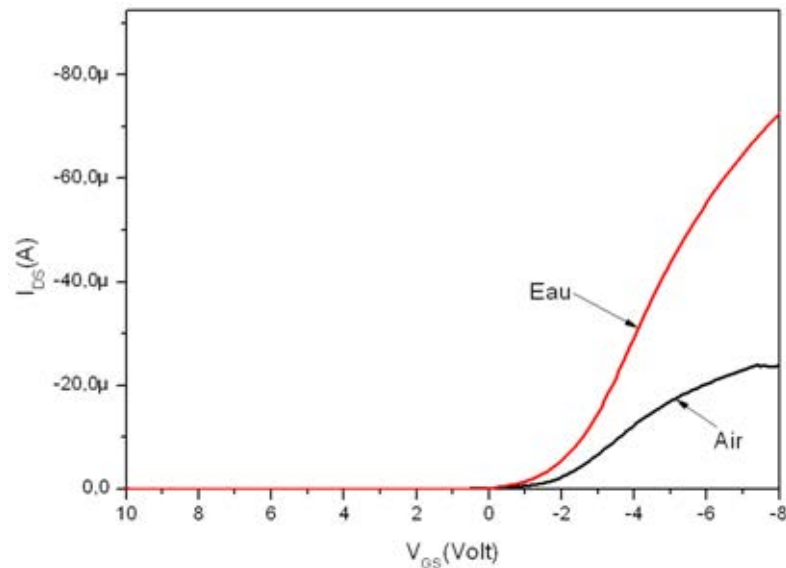


Figure 4.30: Caractéristique de transfert avec air et eau dans le canal ( $W/L = 40/40$ ).

Le courant de grille  $I_{GS}$  est faible (à l'air et dans l'eau), de l'ordre de  $10^{-7}$  pour les deux milieux. Ceci démontre la possibilité d'utiliser ces transistors avec le canal microfluidique intégré en milieu liquide.

Les paramètres extraits de ces caractéristiques de transfert avec air et eau dans le canal microfluidique sont présentés sur le tableau 4.5.

	$V_{th}$ (Volt)	S (V/dec)	$I_{on}/I_{off}$	$g_{max}$ (A/V)
Air	-1,9	0,8	$>10^3$	$6*10^{-6}$
Eau	-1,67	0,25	$>10^6$	$1,6*10^{-5}$

Tableau 4.5 : Paramètres électriques pour un transistor à effet de champ à canal microfluidique intégré ( $W / L = 40/40$ ).

### III – 3-4.1. Comparaison des paramètres extraits entre le procédé face avant et le procédé face arrière

La comparaison des paramètres des différents transistors des deux configurations (face avant et face arrière) a mis en évidence une différence de la tension de seuil  $V_{th}$  et des niveaux de courant  $I_{DS}$ . Le tableau 4.6 illustre ces différences.

Procédé	Milieu	$V_{TH}$ (Volt)	$g_{max}$ (A/V)
Face avant	Air	-13,5	$0,44 \cdot 10^{-6}$
	Eau	-8,5	$8 \cdot 10^{-6}$
Face arrière	Air	-1,9	$6 \cdot 10^{-6}$
	Eau	-1,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Tableau 4.6 : Comparaison des tensions de seuil et la transconductance pour les deux procédés, les caractéristiques sont réalisées à  $V_{DS} = -2V$  pour ( $W/L = 40/40$ ).

Pour le procédé face avant, les résultats obtenus pour la tension seuil  $V_{th}$  et la transconductance  $g_m$ , dans l'air et dans l'eau sont raisonnables, par ailleurs les valeurs de  $V_{th}$  de la face arrière sont anormalement basses.

Pour un même principe de fonctionnement, les résultats devraient être comparables, mais ce n'est pas le cas, ceci pourrait être lié au procédé spécifique à la face arrière qui induit un dopage non intentionnel du canal. En effet, le procédé face arrière commence par une étape de gravure de silicium dans une solution de TMAH à 90 °C pendant 3 heures tout en ayant une couche de protection sur la face avant de 1,2  $\mu m$  d'épaisseur d'oxyde de silicium humide. A la suite du procédé lors de la gravure de cette couche de protection après le dopage, le temps de gravure noté est de 6 à 7 min, alors que pour une couche de 1,2  $\mu m$  d'épaisseur 12 min de temps sont nécessaires, cette gravure rapide indique que l'épaisseur de la couche après la gravure de TMAH diminue jusqu'aux alentours de 600 à 700 nm, cette épaisseur relativement faible n'empêche pas la diffusion de Bore lors du dopage à 1100°C et de ce fait induit un dopage non intentionnel du canal, qui devrait être intrinsèque. Les faibles  $V_{th}$  relevés et les forts courants  $I_{DS}$  sont la conséquence de ce dopage du canal.

### III – 3-5. Test de pH

Des solutions de pH différents (5,1 / 7 / 9) ont été testées pour vérifier la sensibilité des transistors. Quelques gouttes de cette solution sont mises entre les ouvertures du canal (inlet et outlet) sur la face arrière du transistor. Une caractéristique de transfert est par la suite relevée à  $V_{DS} = -2 V$  (figure 4.31). Afin d'assurer la fiabilité des résultats, un bon rinçage à l'eau est effectué après chaque mesure pour éliminer toutes charges électriques provenant de la mesure antérieure.

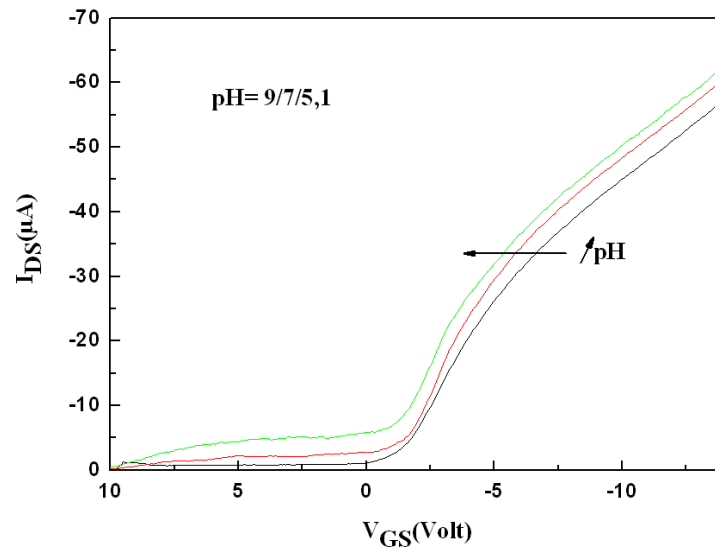


Figure 4.31 : Caractéristiques de transfert dans différentes solutions

de différents pH à  $V_{DS} = -2V$  ( $W / L = 40 / 80$ ).

L'évolution de la caractéristique de transfert du transistor avec le pH des solutions est bien observée (figure 4.31). Cette caractéristique est translatée vers les faibles tensions lorsque la valeur du pH augmente. Ce phénomène est expliqué, dans le chapitre précédent, par la diminution de la quantité d'ions mobiles positifs  $H_3O^+$  et l'augmentation de la quantité d'ions mobiles négatifs  $OH^-$  dans la solution test. Cette augmentation de la quantité d'ions négatifs va créer à la surface du nitrure de silicium un potentiel négatif proportionnel à la valeur du pH de la solution, qui permettra de diminuer la tension grille nécessaire pour créer le canal.

Afin de déterminer la sensibilité chimique  $S$  du transistor, nous avons fixé le courant  $I_{DS}$  à  $-35 \mu A$  sur la courbe de transfert dans différentes solutions de pH. Les différentes valeurs de  $V_{GS}$  correspondantes à ce courant sont tracées en fonction de la valeur du pH, pour une tension de drain  $V_{DS} = -2 V$  (Figure 4.32).

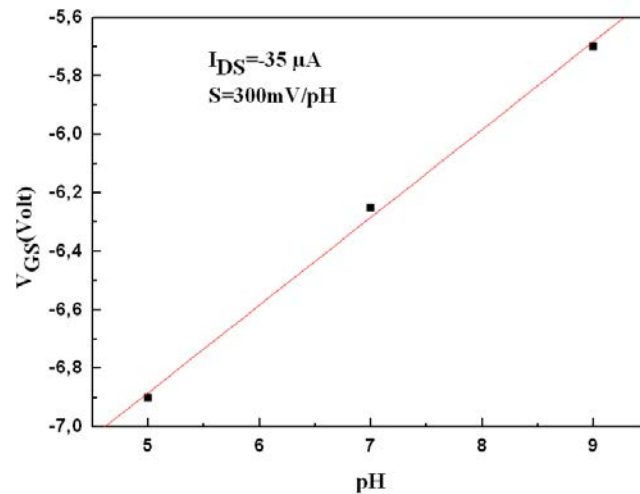


Figure 4.32 : Evolution de la tension  $V_{GS}$  à courant constant ( $-35 \mu A$ ) en fonction du pH.

Une sensibilité de  $300 \text{ mV/pH}$  a été obtenue. Cette sensibilité est presque la même trouvée dans les transistors à canal microfluidique intégré procédé face avant.

### III – 3-6. Stabilité des capteurs (Air/Eau)

Afin de vérifier la reproductibilité des performances des transistors procédé face arrière, plusieurs caractéristiques de transfert pour le même état de canal microfluidique (air ou eau) ont été prises à différents intervalles de temps.

Pour un canal rempli d'air, les caractéristiques de transfert prises à chaque intervalle de temps de deux minutes montrent un petit décalage de la tension de seuil,  $V_{TH}$ , vers les tensions positives, ceci est dû à l'accumulation des charges lors d'une polarisation précédente, la caractéristique se stabilise au bout de la 6<sup>ème</sup> minute (figure 4.33).

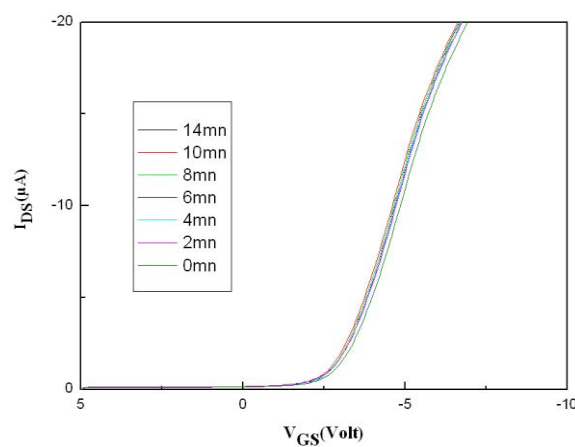


Figure 4.33: Décalage de la caractéristique de transfert avec un canal rempli d'air à  $V_{DS} = -2V$  ( $W/L=40/80$ ).

Afin de généraliser cette étude de stabilité sur le procédé face arrière, plusieurs cellules ont été testées. La figure 4.34 présente l'évolution de la tension de seuil, moyennée sur toutes les cellules, en fonction du temps de mesure. La variation maximale de la tension de seuil  $\Delta V_{TH} = 0,6 \text{ V}$  est comparable à la valeur trouvée pour le procédé face avant ( $\Delta V_{TH} = 0,7 \text{ V}$ ) tout en étant toujours inférieure à celle trouvée pour les SGFET ( $\Delta V_{TH} = 2\text{V}$ ).

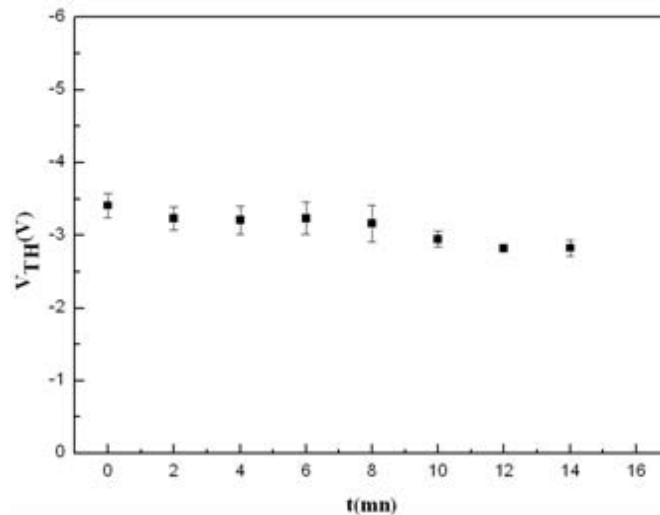


Figure 4.34: Variation de la tension de seuil en fonction du temps mesure de différentes cellules à  $V_{DS} = -2\text{V}$ .

Pour le cas du canal rempli d'eau, il est très difficile de réaliser une étude de stabilité sur le procédé face arrière, car le problème d'évaporation de la solution se pose, une fois ce canal rempli par capillarité à environ  $3 \cdot 10^{-4} \mu\text{L}$  de solution. Pour le procédé face avant le problème ne se posait pas car une piscine en PDMS était utilisée pour les solutions.

### III – 4.Intégration circuit microfluidique

Dans tous les tests électriques effectués sur les transistors procédé face arrière en milieu liquide, le passage du liquide se fait par capillarité. Afin d'injecter le liquide dans le canal, des tests en utilisant le PDMS, comme intermédiaire pour accéder aux ouvertures, ont été faits (figure 4.35). Le collage du PDMS est réalisé après un traitement au plasma  $\text{O}_2$ .

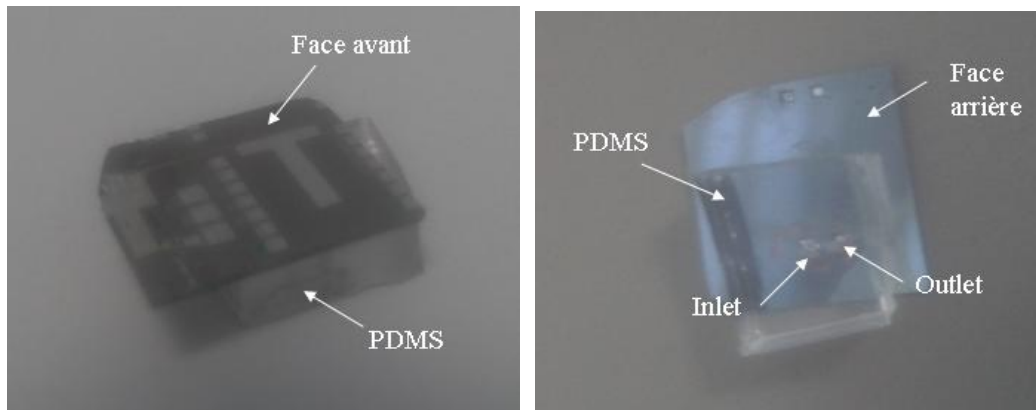


Figure 4.35: Collage du PDMS avec les transistors procédé face arrière.

Deux méthodes ont été utilisées pour forcer le passage dans le canal, soit par injection via un pousse seringue, soit par aspiration.

Avec ces deux méthodes, le passage du liquide dans le canal microfluidique ne se réalise pas. En effet, un mauvais collage du PDMS sur la zone entre inlet et outlet conduit au passage du liquide à travers les parois du PDMS et non dans le microcanal. La seconde difficulté rencontrée est la forte proximité des ouvertures (inlets/outlets) (envi 1mm), qui rend toute manipulation délicate, en particulier l'alignement du plot de PDMS lors de son collage.

## Conclusion

Dans cette partie, des transistors à canal microfluidique intégré par procédé face arrière en utilisant une double gravure, humide et sèche, pour atteindre le microcanal ont été réalisés. Ces transistors ont montré un bon fonctionnement électrique et une bonne sensibilité en l'utilisant comme capteur de pH.

Les essais du passage du liquide dans le microcanal soit par injection soit par aspiration se sont soldés par des échecs. En effet, malgré la topographie plane de la face arrière qui privilège un bon collage du PDMS, la distance proche des ouvertures (inlet/outlet), environ 1 mm, complique les essais du passage du liquide.

Afin de résoudre ce problème deux solutions sont proposées :

- Augmenter la distance entre les ouvertures : ceci revient à augmenter la longueur du canal, ce qui d'une part, favorisera un sticking lors de la libération, et d'autre part

augmente la pression microfluidique lors de l'injection, et cause le décollement du PDMS (un collage du PDMS peut supporter une pression max de 1,5 atm).

- Proposer un nouveau design de sorte à avoir une ouverture sur la face avant et une ouverture sur la face arrière.

Cette deuxième solution a été retenue et sera détaillée dans la partie suivante.

#### IV. Design hybride

Afin d'améliorer les performances des capteurs en arrivant à injecter les solutions à tester, un nouveau design, hybride des deux procédés, est proposé au terme de ces travaux. Il consiste à réaliser une ouverture sur la face avant et une ouverture sur la face arrière. Cette nouvelle structure permet de résoudre les problèmes d'injection rencontrés avec les capteurs précédemment élaborés et de mieux contrôler le passage du liquide dans le canal, ainsi elle permet de réduire la pression utilisée pour le passage du liquide dans le canal. En effet dans cette structure, la distance latérale entre l'inlet et outlet, en d'autres termes la longueur du canal, est de 100  $\mu\text{m}$  environ, ce qui est 10 fois inférieur que pour les designs précédents (1mm environ). Ceci permet de gagner un facteur de 10 en pression (la variation de la pression étant proportionnelle à la longueur du canal), et faciliter le passage dans le canal microfluidique.

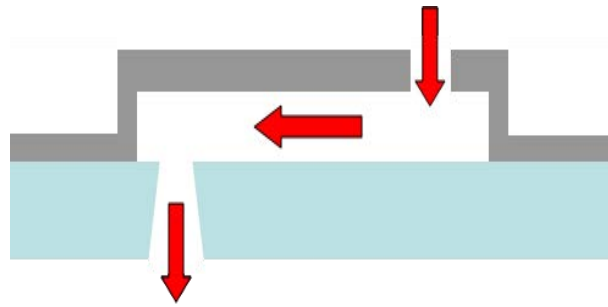


Figure 4.36: Représentation générale des microcanaux réalisés par un procédé hybride.

Afin de valider ces hypothèses, des transistors avec un procédé hybride ont été réalisés.

### IV – 1. Réalisation des transistors procédé hybride

La réalisation de ces transistors par procédé hybride se fait de la manière suivante :

#### IV – 1-1. Oxydation thermique

Une couche d'oxyde humide à  $1.2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur est formée sur les deux faces du wafer par oxydation thermique à  $1100^\circ\text{C}$ .



Figure 4.37: Oxydation humide du wafer.

#### IV – 1-2. 1<sup>ière</sup> gravure de silicium (voie humide)

Cette étape consiste à graver le silicium en volume du wafer par voie humide anisotropique en utilisant la solution TMAH chauffée à  $90^\circ\text{C}$ , à terme de cette gravure l'épaisseur du film de silicium restant est d'environ  $30\ \mu\text{m}$ .



Figure 4.38: Première étape de gravure du silicium (voie humide).

#### IV – 1-3. 2<sup>ième</sup> gravure de silicium (voie sèche)

Cette deuxième étape permet de réaliser les ouvertures pour le passage du liquide par la face arrière. Ces ouvertures sont gravées par voie sèche à l'aide de la DRIE en utilisant le gaz  $\text{SF}_6$ .



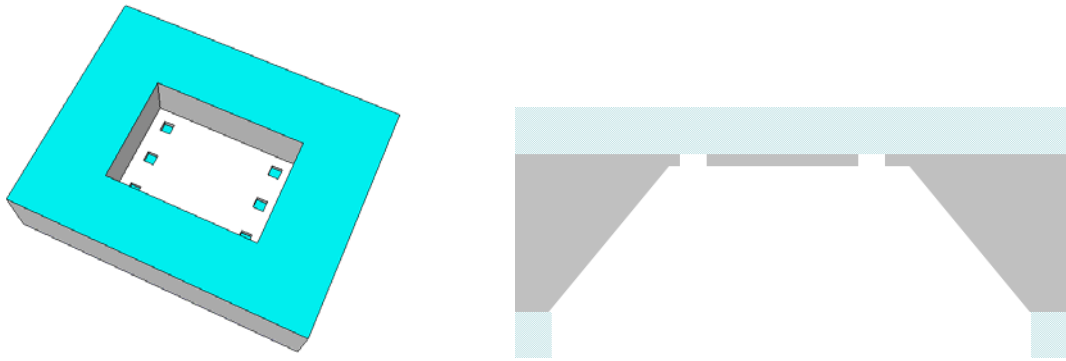


Figure 4.39: Deuxième étape de gravure du silicium (voie sèche).

La figure 4.40 montre les ouvertures réalisées lors de la première gravure (humide) et lors de la deuxième gravure (sèche) par la face arrière, avec la couche d'oxyde humide toujours présente sur les deux faces du wafer.

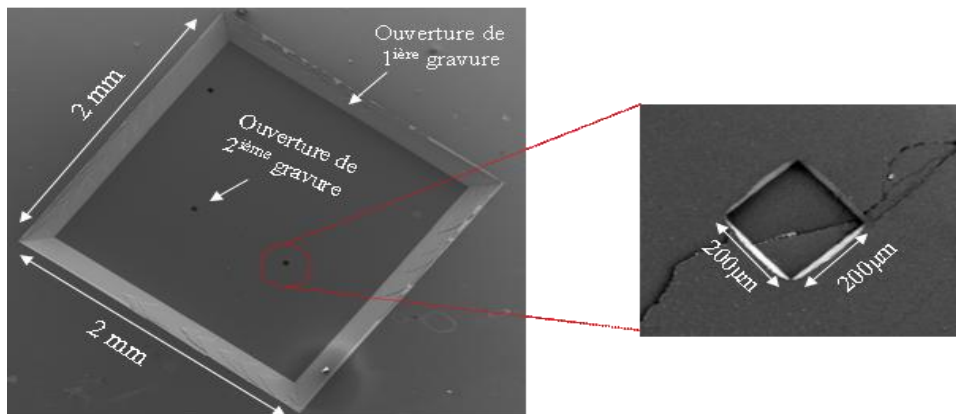


Figure 4.40: Figure MEB montrant les ouvertures situées sur la face arrière.

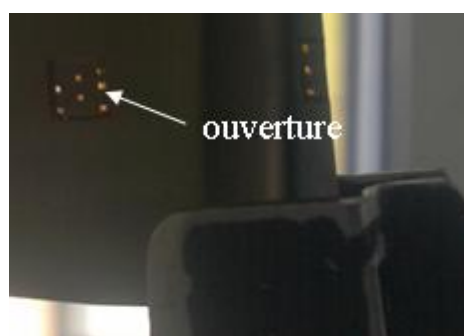


Figure 4.41: Photo optique de la face arrière du wafer montrant les ouvertures.

#### IV – 1-4. Dépôt et définition de la couche active

200 nm de silicium polycristallin intrinsèque et 150 nm de silicium polycristallin dopé sont déposés par LPCVD. Dans un premier temps, les 200 nm de silicium non intentionnellement dopé de la couche active sont obtenus en envoyant dans le réacteur seulement du silane pur, puis, sans interrompre le dépôt ni casser le vide, un gaz dopant (diborane) est introduit à son tour pour assurer le dopage des 150 nm restant à déposer. Cette couche de 350 nm est ensuite cristallisée dans ce même four à 600 °C pendant 12 heures, sans remise à l'air, afin d'éviter toute pollution. Ensuite une étape de photolithographie sur la couche dopée est réalisée afin de définir les zones sources et drains. La gravure de cette couche est réalisée par voie sèche en plasma SF<sub>6</sub>.

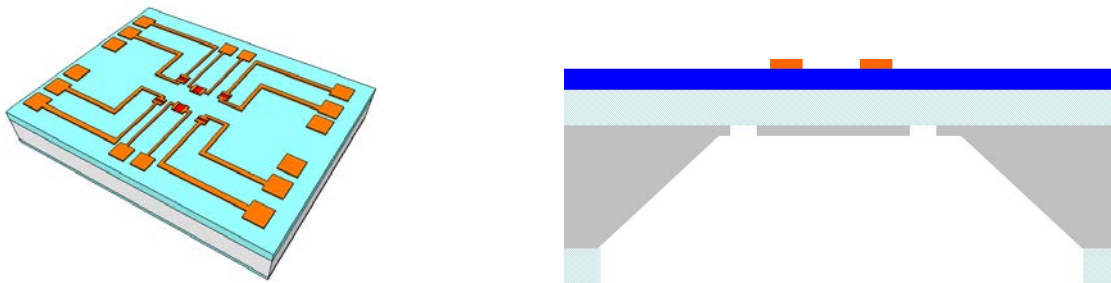


Figure 4.42 : Définition de la couche active des transistors.

#### IV – 1-5. Dépôt d'isolant de grille

Dans le cas de ce procédé hybride, les transistors réalisés sont de type TFT (Thin Film Transistors) et l'utilisation d'un isolant formé par oxydation n'est plus possible. Pour cette raison, nous utilisons en isolant de grille (100 nm) d'oxyde de silicium, déposé par APCVD à 420°C. Cette couche est par la suite densifiée à 600 °C pendant 12 h afin d'améliorer sa qualité d'isolant.

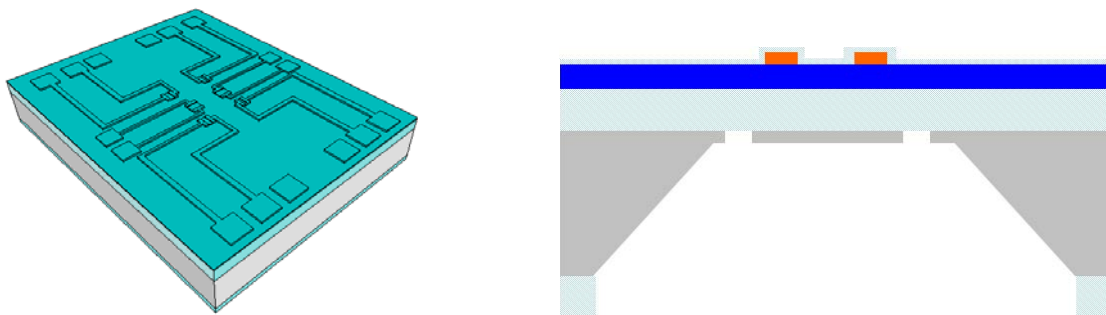


Figure 4.43 : Dépôt d'isolant de grille du transistor.

#### IV – 1-6. Dépôt de la couche sacrificielle

Une couche sacrificielle, résine S1818, de 1  $\mu\text{m}$  est enduite par sping-coating. Cette couche est gravée, après un simple procédé de photolithographie classique, par voie humide afin de définir les dimensions du canal.

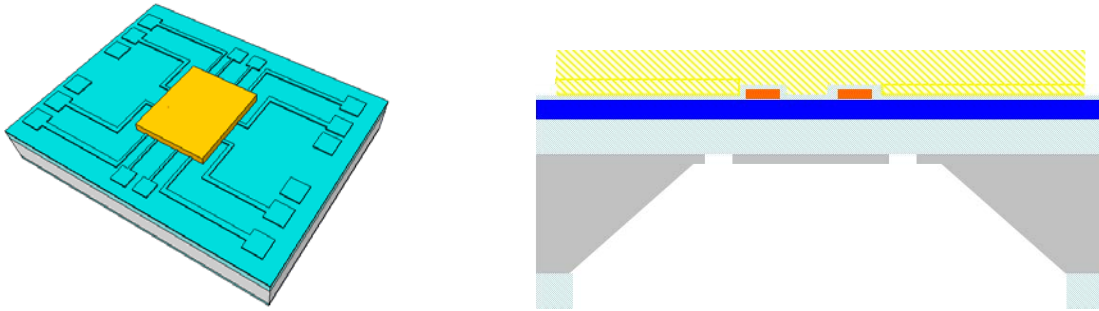


Figure 4.44: Dépôt de la couche sacrificielle.

#### IV – 1-7. Dépôt d'une couche isolante et ouverture

Dans cette étape, on dépose 100 nm d'oxyde de silicium par pulvérisation cathodique avant le dépôt de la grille. Cette couche d'oxyde permet d'isoler la grille du liquide et d'éviter d'engendrer des fuites à travers cette grille. Après une étape de photolithographie, la gravure de cette couche est faite par voie humide avec la solution HF.

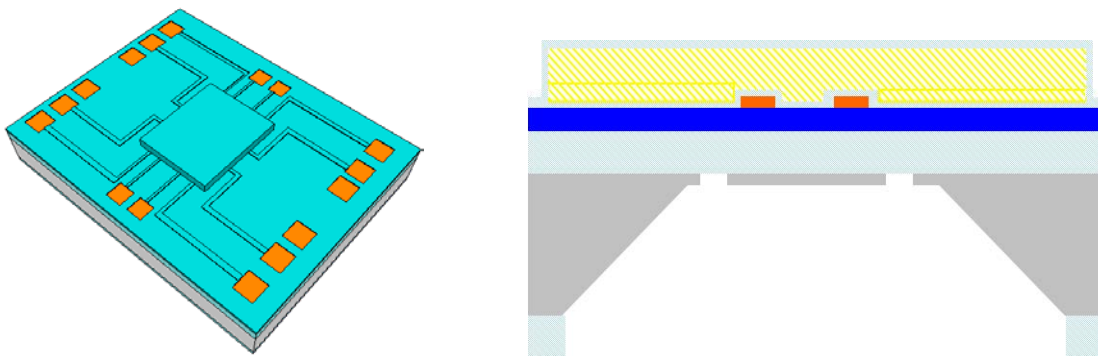


Figure 4.45 : Dépôt d'une couche isolante et ouverture des via.

#### IV – 1-8. Dépôt et définition de la grille

Une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'aluminium est déposée par évaporation thermique pour définir les contacts grille, source et drain. Cette couche servira de couche de maintien, pour cette raison 1  $\mu\text{m}$  sont nécessaires.

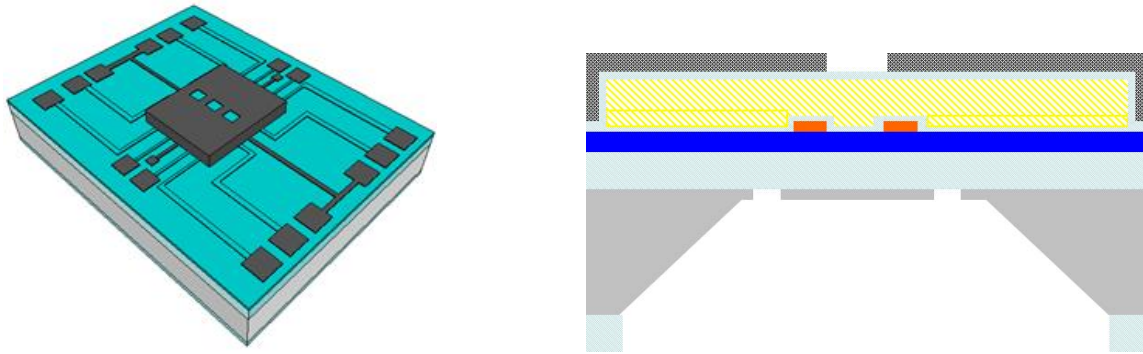


Figure 4.46 : Dépôt et définition de la grille.

#### IV – 1-9. Dépôt et définition de l'encapsulation

Une couche de 100  $\mu\text{m}$  de résine SU8 (2075) est déposée par spin-coating, ce qui permet de bien isoler électriquement les pistes des contacts, et également de protéger la grille des contraintes mécaniques, grâce aux propriétés élastiques de la SU8.

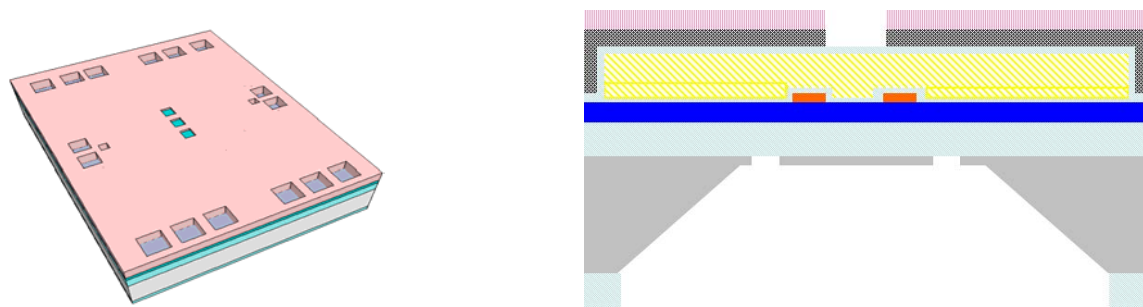


Figure 4.47 : Encapsulation du capteur.

#### IV – 1-10. Gravure des matériaux

Afin d'accéder au canal, une gravure est nécessaire sur les ouvertures situées sur la face avant (oxyde de silicium par HF) et la face arrière (oxyde de silicium par HF et silicium polycristallin par plasma  $\text{SF}_6$ ).

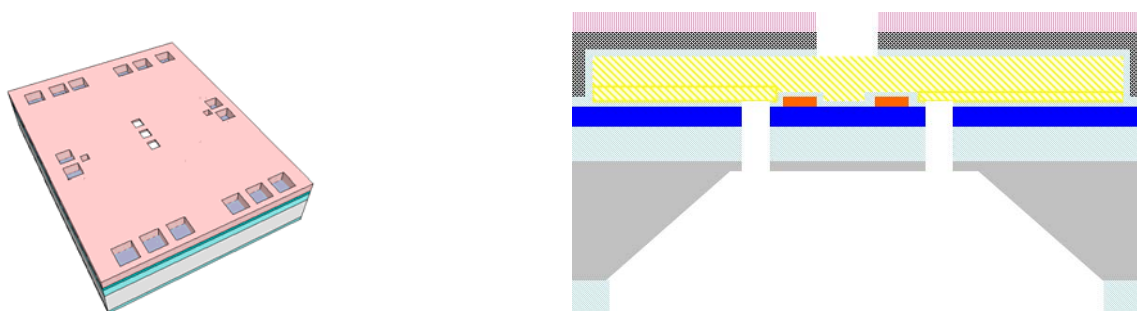


Figure 4.48 : Gravure des matériaux située dans les ouvertures.

La figure 4.48 montre le design de la face avant du capteur dans l'état final du procédé avec les différents designs de la grille (grille à 3 ouvertures et grilles à 9 ouvertures)

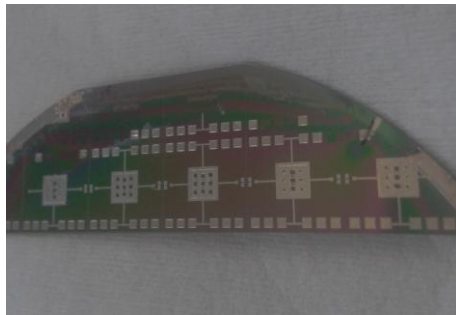


Figure 4.49: Photo optique montrant le design de la face avant.

#### IV – 1-11. Libération du canal

La dernière étape consiste à graver la couche sacrificielle, S1818, par voie humide (acétone) via les ouvertures situées sur la face avant et arrière du substrat.

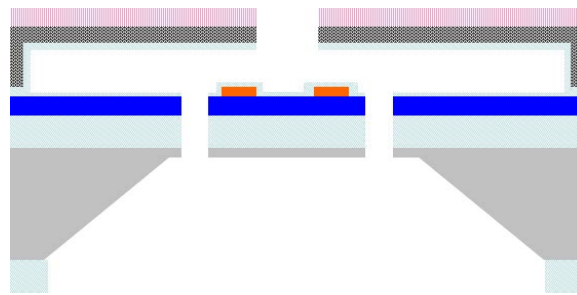


Figure 4.50 : Libération du canal.

La figure 4.51 montre le bon maintien mécanique de la couche structurale après la gravure de la couche sacrificielle.

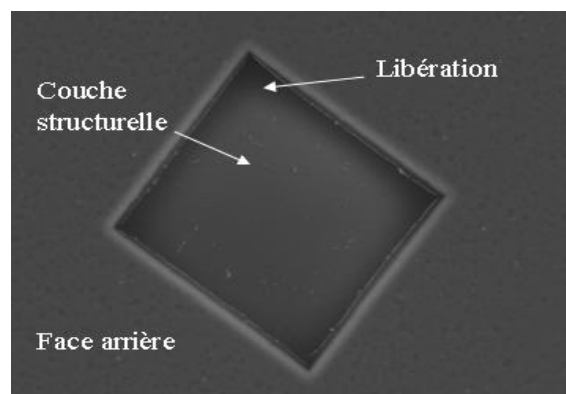


Figure 4.51 : Photo MEB montrant la libération du canal.

## IV – 2. Test d'écoulement du liquide

Afin de tester la possibilité du passage du liquide en forçant, un assemblage de ces structures avec un plot de PDMS a été réalisé après un traitement de surface au plasma O<sub>2</sub>. (figure 4.52)

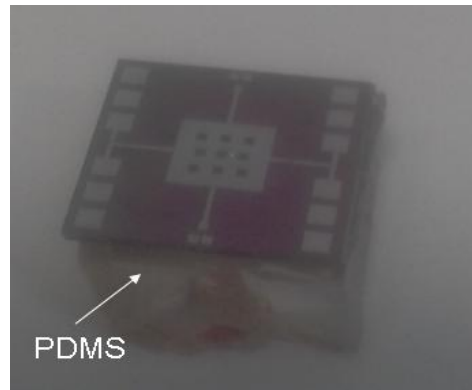


Figure 4.52 : Photo optique montrant assemblage du plot du PDMS avec la structure.

La méthode utilisée pour le passage du liquide dans cette structure est l'aspiration. Quelques gouttes sont mises sur les accès face avant du canal et la face arrière est reliée au système d'aspiration. (figure 4.53).

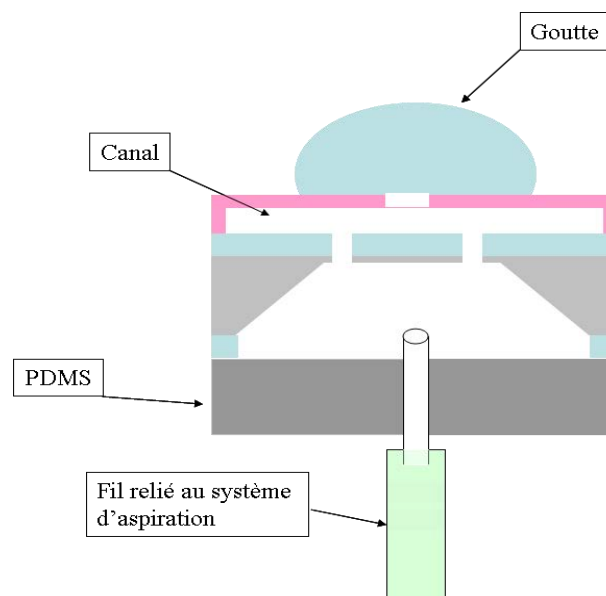


Figure 4.53: Schéma représentatif illustrant l'assemblage du plot du PDMS avec la structure.

Les tests réalisés ont montré la réussite du passage du liquide dans les microcanaux. Ce passage a été visualisé clairement par un déplacement des gouttelettes d'eau dans le fil qui est

relié au système d'aspiration. Grâce à l'architecture de cette nouvelle structure hybride, la problématique du passage du liquide est grandement facilitée.

## **V. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons optimisé un procédé de réalisation des microcanaux avec des ouvertures situées sur la face arrière par micro-usinage de surface. Ces microcanaux ont été intégrés dans des FET dédiés pour la détection. Une modification de la structure en ajoutant une couche de nitrure de silicium est faite afin d'éliminer le problème de courant de fuite lors d'une utilisation dans les milieux liquides. Ces structures ont montré un bon fonctionnement électrique, ainsi qu'une bonne détection de pH avec une sensibilité de 300 mV/pH. Cependant les tests en forçant le passage du liquide, par injection et par aspiration, ont été un échec avec cette configuration.

Afin de pallier ce problème et d'arriver à injecter le liquide dans le canal, une nouvelle structure hybride originale a été mise en œuvre, avec des ouvertures microfluidiques sur les deux faces et une longueur de canal 10 fois plus petite. Les tests d'injection du liquide ont été réalisés avec succès sur ces structures hybrides.

## *Conclusion et perspectives*

L'objectif de cette thèse était de réaliser des transistors à effet de champ à canaux microfluidiques intégrés, en utilisant une technologie MOS pour la conception des transistors, et le micro-usinage pour la réalisation des canaux microfluidiques. C'est sur la technologie de micro-usinage de surface que s'est porté notre choix pour la réalisation des microcanaux, car elle est était la plus compatible avec l'intégration de ces derniers dans un transistor à effet de champ. Les travaux menés durant cette thèse se sont déroulés en deux étapes. En premier lieu le procédé d'élaboration des microcanaux a été optimisé, en second lieu ces microcanaux ont été intégrés dans des transistors à effet de champ.

La première étape, portait sur l'optimisation du procédé technologique afin d'obtenir des microcanaux de 1  $\mu\text{m}$  de hauteur. Pour ce faire, deux techniques basées sur le micro-usinage ont été testées, la première consistait en une gravure latérale de la couche sacrificielle suivi par le rebouchage afin de former le canal, la deuxième consiste en une gravure longitudinale de la couche sacrificielle à la fin du procédé, méthode traditionnelle de micro-usinage de surface. C'est la deuxième technique qui a été retenue pour la réalisation des microcanaux intégrés car cette technique offre beaucoup plus d'avantages, en termes de simplicité du procédé, que la première, d'autant plus que les résultats obtenus avec cette technique sont satisfaisants. La couche sacrificielle étant une partie essentielle dans la réalisation des microcanaux, deux différents matériaux ont été utilisés comme couche sacrificielle. L'oxyde de silicium déposé par pulvérisation cathodique, dans des conditions optimisées, puis gravé dans une solution HF à 2% de concentration et la résine photosensible S1818 déposée par spin-coating, gravée à l'acétone à une vitesse relativement élevée ( $>30\mu\text{m}/\text{min}$ ). Dans le cas de l'oxyde de silicium c'est le silicium polycristallin déposé par LPCVD qui est utilisé en couche structurelle, l'aluminium a été utilisé dans le cas de la résine. L'importante cinétique de gravure de la résine, comparée à celle de l'oxyde de silicium, a fait que notre choix du matériau pour la couche sacrificielle s'est porté sur la résine photosensible.

La seconde étape, consiste en l'intégration de ces canaux, dont le procédé de réalisation a été optimisé, dans un transistor à effet de champ. Pour cette réalisation c'est le procédé



technologique pour transistors MOS qui a été utilisé, et adapté pour l'intégration des microcanaux. Deux structures principales ont été testées, la première se caractérise par l'accès au canal via la face avant du dispositif et la seconde, par la face arrière. Dans le cadre du procédé face avant, l'intégration a été réussie, et cette structure a prouvé son efficacité en tant que capteur en milieu liquide. La sensibilité au pH obtenue est d'environ 300 mV/pH, une sensibilité comparable à celle des SGFETs et nettement supérieure à celle des ISFETs (55mV/pH). Cependant le design réalisé a montré ses limites, car le passage du liquide n'a pu être assuré que par capillarité. Pour cette raison, nous avons procédé au changement du design de la couche sacrificielle, qui devrait faciliter le passage du liquide. Ce changement consistait à garder la hauteur du canal à 1  $\mu\text{m}$  aux bords, zone correspondant aux caissons (sources et drains), et d'augmenter la hauteur du canal à 10  $\mu\text{m}$  dans la zone comprise entre ces caissons. L'amélioration du passage du fluide par capillarité a été constatée avec la même sensibilité 300 mV/pH.

Certes la sensibilité des capteurs est une caractéristique primordiale pour leur utilisation, mais leur stabilité et la reproductibilité des performances sont aussi primordiale. L'étude de stabilité menée sur nos capteurs a démontré leur fiabilité. En effet, des décalages de  $\Delta V_{\text{th}} = 0.7 \text{ V}$  à l'air et  $\Delta V_{\text{th}} = 0.3 \text{ V}$  dans l'eau ont été obtenus. Ces décalages sont beaucoup plus faibles que dans le cas des SGFET qui ont montré des décalages  $\Delta V_{\text{th}} = 8 \text{ V}$  dans l'air et  $\Delta V_{\text{th}} = 6 \text{ V}$  dans l'eau). Cette différence de stabilité a été expliquée par le fait que dans nos capteurs, la zone de mesure est protégée par 100  $\mu\text{m}$  de SU8 qui rigidifie le canal intégré et assure sa stabilité, contrairement aux SGFETs.

Les tests de sensibilité réalisés ont été assurés par le passage de la solution par capillarité. Afin de forcer le passage du liquide, une plateforme jouant le rôle d'intermédiaire, entre les ouvertures du canal et la seringue à injecter, a été utilisée. Cette plateforme est en PDMS, et pour l'associer au dispositif, plusieurs méthodes ont été testées, telles que le coulage mais aussi le collage du PDMS sur la SU8 après un traitement de surface à l'APTES de cette dernière. Tous les essais réalisés ont été un échec, ceci est dû aux fortes pressions engendrées par l'injection forcée, qui causent inévitablement le décollage du PDMS (collé ou coulé). De plus, se présente le risque non négligeable d'écrasement du canal lors du collage, ce qui peut évidemment bloquer le liquide. C'est dans le but de pallier à ces problèmes que le procédé face arrière a été élaboré. Pour cette nouvelle structure, il était nécessaire d'optimiser les étapes d'élaboration du système. La réalisation des ouvertures sur la face arrière, pour atteindre la couche sacrificielle, se fait en deux temps de gravure du silicium. En premier lieu,

l'épaisseur du silicium au niveau des inlets/outlets est réduite à quelques  $\mu\text{m}$  suite à une gravure par voie humide. A la fin du procédé, un second temps de gravure du silicium est nécessaire. Dans le cas où cette gravure se fait pas voie humide, le choix de la couche sacrificielle se limite à l'oxyde et au germanium, les canaux obtenus ont un bon maintien mécanique. Dès l'acquisition d'une machine DRIE au sein du laboratoire, la gravure de silicium se fait par voie sèche et l'utilisation de la résine S1818 comme couche sacrificielle est possible, les microcanaux réalisés sont bien libérés et montrent un bon maintien mécanique.

La même sensibilité avec la même stabilité a été obtenue avec cette seconde structure dont le choix est justifié par le fait que l'encombrement en face avant est réduit du fait de la dissociation du réseau fluide (en face arrière) et du circuit électrique (en face avant).

Malgré l'échec rencontré lors des essais d'injection de liquide dans le canal, les fortes sensibilités et bonnes stabilités des transistors à canal microfluidique prouvent leur efficacité et leur potentiel dans le domaine de la détection en milieu liquide. Ces études présentées ont permis de bien cerner les problèmes à résoudre pour augmenter les performances des capteurs en arrivant à injecter les solutions à tester. Au terme de ces travaux, un nouveau design, hybride des deux procédés est élaboré, il consiste à réaliser une ouverture sur la face avant et une ouverture sur la face arrière avec une distance latérale entre ces deux ouvertures, la largeur du canal microfluidique, dix fois plus faible que celle des designs précédents, permettra de gagner un facteur de dix en pression. Les tests de passage du liquide par aspiration ont été réalisés avec succès sur ces structures.

La structure hybride est la structure la plus prometteuse en vue de la réalisation d'un capteur en milieu liquide, cette structure permet le passage d'un liquide à travers le canal microfluidique, et donc d'éviter les inconvénients liés à l'évaporation de la solution ou utilisation de grands volumes tout en présentant de bonnes sensibilités. Les premiers essais électriques n'ont pas été concluants, suite à une mauvaise isolation des transistors. Dans un premier temps une optimisation de l'isolant de grille permettra de valider le fonctionnement des transistors avec des canaux remplis d'air et d'eau, suite à cela des mesures dans des solutions à différents pH en mode continu valideront leur utilisation autant que capteur de pH.

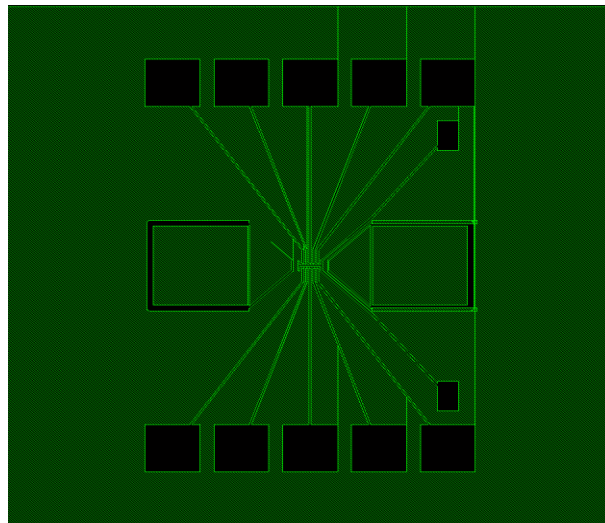
Par la suite, une étude en fonction de la hauteur du canal ( $> 1 \mu\text{m}$ ) serait intéressante à mener, en effet la hauteur optimisée permettra de faciliter plus le passage de la solution tout en gardant d'importantes sensibilités. A l'issue de cette étude un compromis entre la sensibilité

et la facilité du passage du liquide dans les canaux sera établi. Une fois cette étude réalisée les capteurs pourront être utilisés à des fins plus ambitieuses telles que les laboratoires sur puces (Lab On Chip) à base de ces transistors à canal microfluidique intégré. Ces dispositifs permettront des analyses chimiques comme la détection ou la mesures de concentration d'ions, ainsi que la détection d'espèces biologiques comme des protéines, ou l'ADN par hybridation...

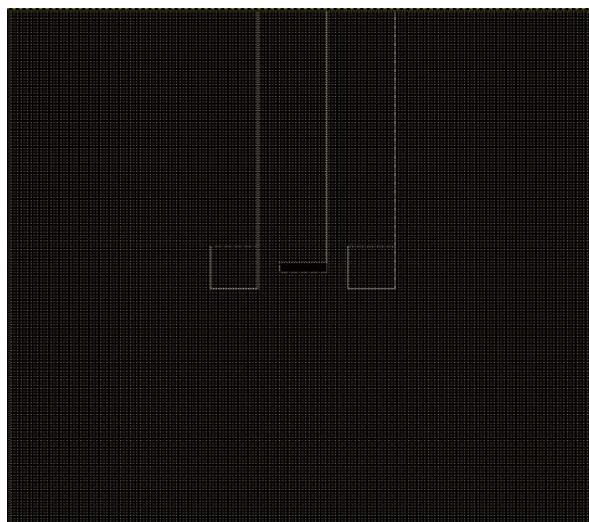
## ANNEXE

### Masques photolithographiques pour les transistors procédé face avant

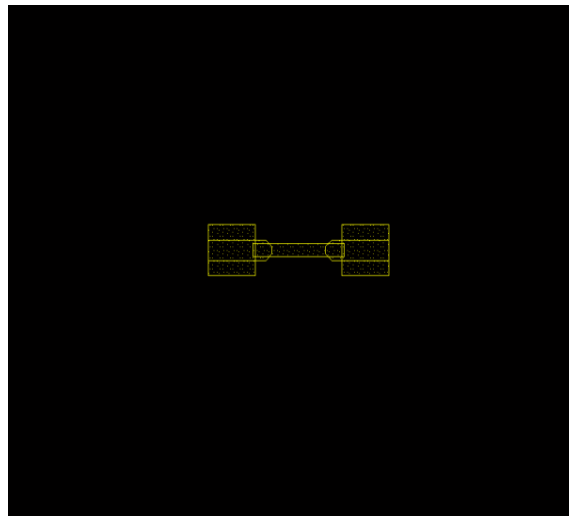
#### Masque 1 : Dopage



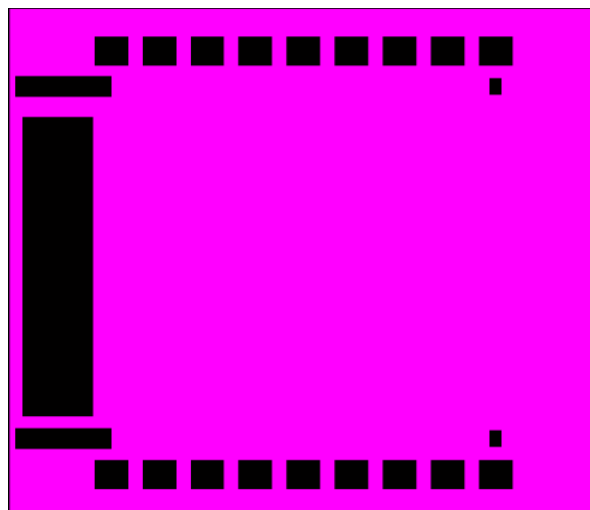
#### Masque 2 : Retrait d'oxyde humide



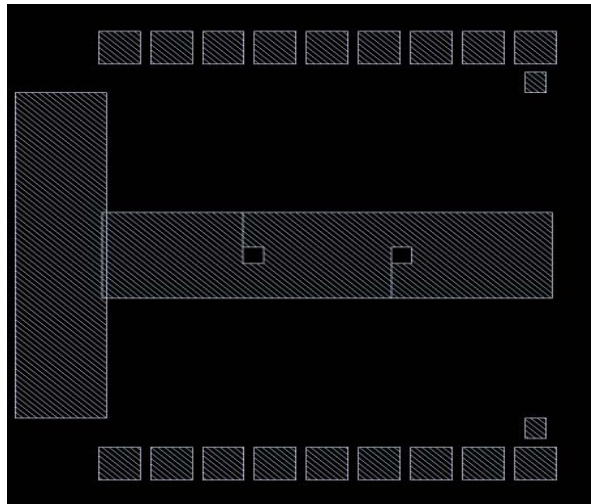
Masque 3 : Couche sacrificielle



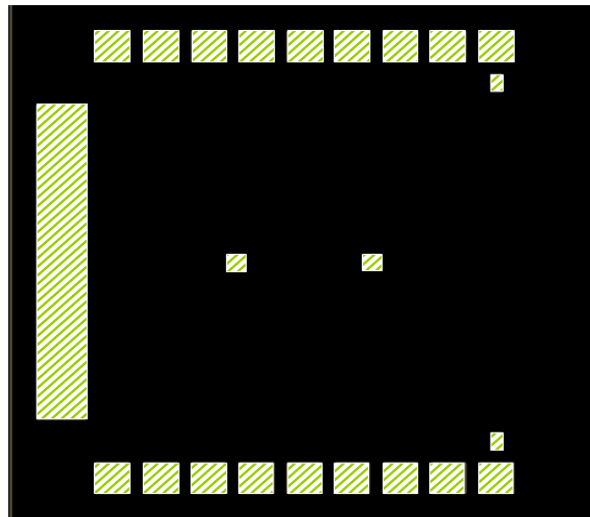
Masque 4 : Via



Masque 5 : Grille

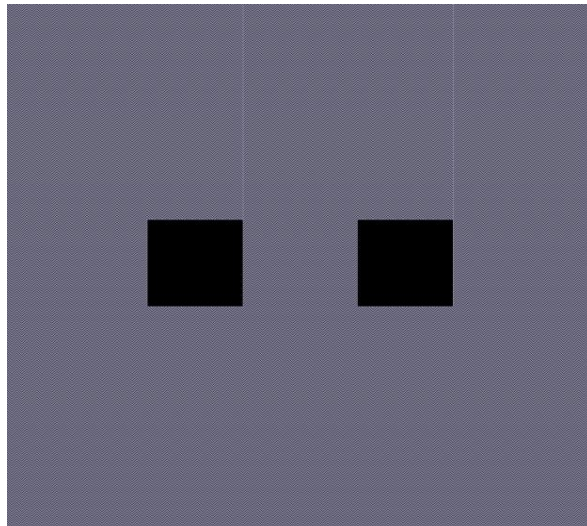


Masque 6 : Encapsulation



**Masques photolithographiques pour les transistors procédé face arrière**

Masque 1 : Ouverture face arrière



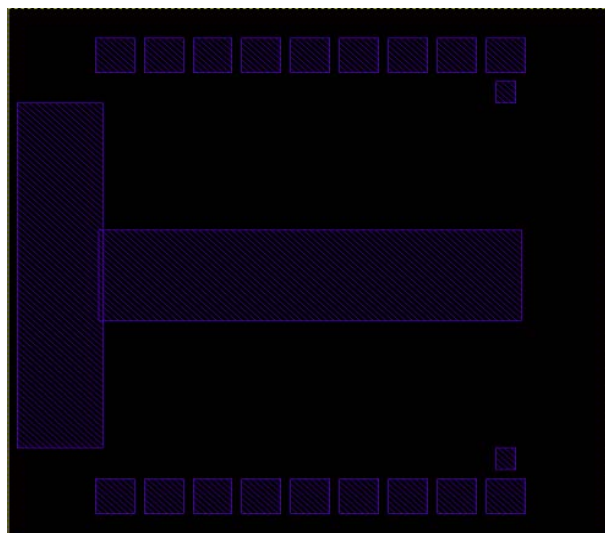
Masque 2 : Dopage (même masque utilisé dans le procédé face avant)

Masque 3 : Retrait oxyde humide (même masque utilisé dans le procédé face avant)

Masque 4 : Couche sacrificielle (même masque utilisé dans le procédé face avant)

Masque 5 : Via (même masque utilisé dans le procédé face avant)

Masque 6 : Grille



Masque 7 : Encapsulation (même masque utilisé dans le procédé face avant)

# ***BIBLIOGRAPHIE***

**Alvarez**, M, Calle A, Tamayo J, Lechuga L.M, Abad A., Montoya A, **Development of nanomechanical biosensors for detection of the pesticide DDT**, Biosensors and Bioelectronics, vol. 18, pp. 649-653, 2003.

**Bahl** et al, **Buried channel in a substrate and method of making same**, patents US 6583044 (2003).

**Baumann** M., Baxendale I. R., Martin L. J., Ley S.V., **Development of fluorination methods using continuous-flow microreactors**, Tetrahedron, vol. 65, pp 6611–6625, 2009.

**Beebe**, D.J., Mensing, G., Moorthy, J., Khoury, C.M., Pearce, T.M., **Alternative approaches to microfluidic systems design, construction and operation**. Micro Total Analysis Systems, Proceedings 5th  $\mu$ TAS Symposium, Monterey, CA, Oct. 21–25. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht the Netherlands, pp 453–455, 2001.

**Belarbi** K., **Transistors en couches minces de Silicium microcristallin fabriqués à  $T < 180^{\circ}\text{C}$ : Stabilité et mobilité**, thèse de doctorat, université de Rennes 1, 2010.

**Bendriaa** F., **Conception et fabrication de transistors à effet de champ à grille suspendue utilisables dans la détection d'espèces chimiques ou biologiques**, Thèse de doctorat, université de Rennes 1, 2006.

**Bergveld** P., **Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements**, IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-17, pp 70–71, 1970.

**Bergveld** P., Hendrikse J. and Olthius W., **Theory and application of the material work function for chemical sensors based on the field effect principle**, Meas. Sci. Technol., vol. 9, pp 1801-1808, 1998.

**Bergveld** P., **Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years**, Sensors and Actuators, B, vol. 88, pp. 1-20, 2003.



---

**Blankenstein**, G., Larsen, U.D., **Modular concept of a laboratory on a chip for chemical and biochemical analysis**. Biosens. Bioelectronics, vol. 13, pp 427–438, 1998.

**Böhm**, S., Timmer, B., Olthuis, W., Bergveld, P., **A closed-loop controlled electrochemically actuated micro-dosing system**. J. Micromech. Microeng, vol. 10, pp 498–504, 2000.

**Bouhadda** I., **Réalisation d'isolant de grille de transistor à très basse température (<180°C)**, stage de master, université USTHB, 2010

**Bousse** L.J., de Rooij N.F, Bergveld P., **Operation of chemically sensitive field effect sensors, as function of the properties of the insulator/electrolyte interface**, IEEE Trans. Electron Devices ED-30, pp 1263–1270, 1983.

**Brahmasandra**, S.N., Ugaz, V.M., Burke, D.T., Mastrangelo, C.H., Burns, M.A., **Electrophoresis in microfabricated devices using photopolymerized polyacrylamide gels and electrode-defined sample injection**. Electrophoresis, vol. 22, pp 300–311, 2001.

**Brivio**, M., Fokkens, R.H., Verboom, W., Reinhoudt, D.N., Tas, N.R., Goedbloed, M., van den Berg, A., **Integrated microfluidic system enabling (bio)chemical reactions with on-line MALDI-TOF mass spectrometry**. Anal. Chem, vol. 74, pp 3972–3976, 2002.

**Brody**, J.P., Yager, P., **Diffusion-based extraction in a microfabricated device**. Sensors Actuators A, vol. 58, pp 13–18, 1997.

**Brunet** E., Degre G., Okkels F., and Tabeling P., **Aggregation of paramagnetic particles in the presence of a hydrodynamic shear**. J. Colloid interface Sci., vol. 282(1), pp 56–68, 2005.

**Burgmair** M., Frerichs H. P., Zimmer M., Lehmann M., Eisele I., **Field effect transducers for work function gas measurements: device improvements and comparison of performance**, Sensors and Actuators B, vol. 95, pp. 183-188, 2003.

**Burns**, M.A., Mastrangelo, C.H., Sammarco, T.S., Man, F.P., Webster, J.R., Johnson, B.N., Foerster, B., Jones, D., Fields, Y., Kaiser, A.R., Burke, D.T., **Microfabricated structures for integrated DNA analysis**. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, vol. 93, pp 5556–5561, 1996.

**Burns** J. R. and Ramshaw C., **development of a microreactor for chemical production**, Chemical Engineering Research and Design, vol. 77, Issue 3, pp 206-211, 1999.

**Chanana** R. K., Dwivedi R., Srivastava S. K., **Effect of annealing and plasma precleaning on the electrical properties of N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> PECVD oxide as gate material in MOSFETs and CCDs**, Solid State Electronics, vol. 36 (7), pp 1021-1026, 1993.

**Clark Jr**, LC, Wolf R., Granger D., Taylor Z., **Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography**, Journal of applied physiology, vol. 6 (3), pp 189–93, 1953.

**Da Silva** B., **Fabrication de smartsensor à basse température utilisant des transistors à effet de champ à grille suspendue : réalisation de pHmètre de grande sensibilité pour le contrôle en continu de la qualité de l'eau potable**, Thèse de doctorat, université de Rennes 1, 2011.

**De Mello** J., **Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems**, Nature Vol. 442 ,pp 394-402, 2006.

**De Sagazan** O., Denoual M., Guil P., Gaudin D., Bonnaud O., **Horizontal buried channels in monocrystalline silicon**, Microsyst. Technol., Vol. 12, Numbers 10-11, pp 959-963 , 2006.

**Dong** S, Luo M, Peng G, Cheng W., **Broad range pH sensor based on sol-gel entrapped indicators on fibre optic**, Sens Actuators B Chem, vol. 129(1), pp 94-8, 2008.

**Doyle** P. S., Bibette J., Bancaud A., and Viovy J.-L.. **Self-Assembled Magnetic Matrices for DNA Separation in Lab on a Chip**, Science, vol. 295, pp 2237, 2002.

**Effenhäuser**, C.S., Manz, A., Widmer, H.M., **Glass chips for high-speed capillary electrophoresis separation with submicrometer plate heights**. Anal. Chem, vol. 65, pp 2637–2642, 1993.

**Elwenspoek** M., Lammerink T. S. J., Miyake R., and Fluitman J. H. J., **Toward integrated micro liquid handling systems**, J.Micromech. Microeng. vol. 4, pp. 227–245, 1994.

**Erill**, I., Campoy, S., Erill, N., Barbé, J., Aguiló, J., **Biochemical analysis and optimization of inhibition and adsorption phenomena in glass-silicon PCR-chips**. Sensors Actuators B, vol. 96, pp 685–692, 2003.

**Flietner** B., Doll T., Lechner J., Leu M, Eisele I., **Fabrication of a hybrid field-effect structure for gas detection with diverse sensitive materials**, Sensors and Actuators B, vol. 8(19), pp. 632-636, 1994.

**Fourati** N., Lazerges M., Vedrine C., Fournion J.M., Zerrouki C., Rousseau L., Lepeut P., Bonnet J.B., Pernelle C., **Surface Acoustic Waves Sensor for DNA-Biosensor Development**, *Sensors Letters*, Vol. 7, pp 1–4, 2009.

**Fu** A.Y., Chou H.P., Spence C., Arnold F.H., and Quake S.R.. **An integrated microfabricated cell sorter**. *Anal. Chem.*, 2002.

**Fu**, L.-M., Yang, R.-J., Lee, G.-B., **Electrokinetic focusing injection methods on microfluidic devices**. *Anal. Chem*, vol.75, pp 1905–1910, 2003.

**Fukuba**. T, Shitashima K., Tamai Y., Koike Y., Kyo M. and Fujii T., **Development and field evaluation of ISFET pH sensor integrated with self-calibration device for deep sea oceanography applications**, Twelfth International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, pp 1983-1985, 2008.

**Gao** J., Xu J., Locascio L. E., and Lee C. S. **Integrated microfluidic system enabling protein digestion, peptide separation, and protein identification**. *Anal.Chem.*, vol. 73 , pp 2648, 2001.

**Gao** C., Zhu X., Choi J.W., Ahn C.H., **A Disposable polymer field effect transistor (FET) for pH measurement**, The 12th International Conference on Solid State Sensors Actuators and Microsystems, Boston vol. 2 , pp 1172 – 1175, 2003.

**Gaudet** M.:” **Conception, Réalisation des micro-canaux pour les applications microfluidique**”, Thèse de doctorat de l’université de Lille, 2006.

**Girard** A., **Détection électronique par transistor à grille suspendue de marqueurs protéiques liés au métabolisme du fer. Application à la transferrine**, Thèse de doctorat, université de Rennes 1, 2008.

**Goghero** D., **Propriétés structurales et électriques de couches d'oxyde de silicium élaborées par plasma basse température d'oxygène/TetraEthoxySilane sur des alliages silicium-germanium**, Thèse de doctorat, université de Nantes, 2001.

**Gorin** A., **Amélioration et caractérisation d'un oxyde très basse température déposé par pulvérisation cathodique**, Rapport DEA à l'université Rennes I, 2003.

---

**Gray**, B.L., Lieu, D.K., Collins, S.D., Smith, R.L., Barakat, A.I., **Microchannel platform for the study of endothelial cell shape and function**. Biomed. Microdevices, vol. 4(1), pp 9–16, 2002.

**Grogan** C., Raiteri R., O'Connor G.M., Glynn J.T., Cunningham V., Kane M., Charlton M., Leech D., **Characterisation of an antibody coated microcantilever as a potential immuno-based biosensor**, Biosensors and Bioelectronics, vol.17, pp 201-207, 2002.

**Grover**, W.H., Skelley, A.M., Liu, C.N., Lagally, E.T., Mathies, R.A., **Monolithic membrane valves and diaphragm pumps for practical large-scale integration into glass microfluidic devices**. Sensors Actuators B, vol. 89, pp 315–323, 2003.

**Grzybowski**, B.A., Haag, R., Bowden, N., Whitesides, G.M., **Generation of micrometer-sized patterns for microanalytical applications using a laser directwrite method and microcontact printing**. Anal. Chem, vol. 70(22), pp 4645–4652, 1998.

**Gu** B, Yin M. J, Zhang A. P, Qian J. W, He S. L., **Low-cost high-performance fiber-optic pH sensor based on thin-core fiber modal interferometer**, Opt. Express, vol. 17, pp 22296-22302, 2009.

**Haab**, B.B., Mathies, R.A., **Single-molecule detection of DNA separations in microfabricated capillary electrophoresis chips employing focused molecular streams**. Anal. Chem, vol. 71(22), pp 5137–5145, 1999.

**Handique**, K., Burke, D.T., Mastrangelo, C.H., Burns, M.A., **Nanoliter liquid metering in microchannels using hydrophobic patterns**. Anal. Chem, vol. 72(17), pp 4100–4109, 2000.

**Handique**, K., Burke, D.T., Mastrangelo, C.H., Burns, M.A., **On-chip thermopneumatic pressure for discrete drop pumping**. Anal. Chem, vol. 73(8), pp 1831–1838, 2001.

**Hansen** C. L., Skordalakes E., Berger J. M, and. Quake S. R., **A robust and scalable microfluidic metering method that allows protein crystal growth by free interface diffusion**. PNAS, vol. 99(26), pp 16531- –16536, 2002.

**Hao** H.-C., Lin T.-H., Chen M.-C., Yao D.-J., **A Chemical Surface Acoustic Wave (SAW) Sensor Array For Sensing Different Concentration of NH<sub>3</sub>, Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)**, 2010 5th IEEE International Conference on, pp 1092 – 1096, 2010.

---

**Harame** D.L, Bouse L, **Ion sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators**, IEEE Trans. Electron devices ED, vol. 34, pp.1700-1706, 1987.

**Harnois** M., **Etude et réalisation d'un biocapteur de type transistor à grille suspendue pour la reconnaissance de l'hybridation moléculaire de l'ADN**, Thèse de doctorat, université de Rennes 1, 2008.

**Harrison**, D.J., Fluri, K., Seiler, K., Fan, Z., Effenhauser, C.S., Manz, A., **Micromachining a miniaturized capillary electrophoresis-based chemical analysis system on a chip**. Science, vol. 261, pp 895–897, 1993.

**He** L.-N., Xu J., **Properties of amorphous SiO<sub>2</sub> films prepared by reactive RF magnetron sputtering method**, Vacuum, vol. 68, pp 197-202, 2003.

**Herak** T. V, Chau T. T., Thomson D. J., Mejia S. R., Buchanan D. A., Kao K. C., **Low temperature deposition of silicon dioxide films from electron cyclotron resonant microwave plasmas**, J. Appl. Phys. Vol. 65 (6), pp2457 – 2463, 1989.

**Herak** T. V, Thomson D. J., **Effects of substrate temperature on the electrical and physical properties of silicon dioxide films deposited from electron cyclotron resonant microwave**, J. Appl. Phys. Vol. 67 (10), pp 6347 – 6352, 1990.

**Hua**, S.Z., Sachs, F., Yang, D.X., Chopra, H.D., **Microfluidic actuation using electrochemically generated bubbles**. Anal. Chem, vol. 74(24), pp 6392–6396, 2002.

**Jacobson**, S.C., Hergenröder, R., Koutny, L.B., Ramsey, J.M., **Open channel electrochromatography on a microchip**. Anal. Chem, vol. 66, pp 2369–2373, 1994.

**Jacobson**, S.C., Hergenröder, R., Koutny, L.B., Warmack, R.J., Ramsey, J.M., **Effects of injection schemes and column geometry on the performance of microchip electrophoresis devices**. Anal. Chem, vol. 66, pp 1107–1113, 1994.

**Jacobson**, S.C., Hergenröder, R., Koutny, L.B., Ramsey, J.M., **High-speed separation on a microchip**. Anal. Chem, vol. 66, pp 1114–1118, 1994.

**Jaéhnischa** K., Baernsa M., Hesselb V., Ehrfeldb W., Haverkampb V., Loéweb H., Willeb Ch., Guberc A., **Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors**, Journal of Fluorine Chemistry, vol. 105, pp 117-128, 2000.

**Jeong**, Y.W., Kim, B.H., Lee, J.Y., Park, S.S., Chun, M.S., Chun, K., Kim, B.G., Chung, D.S., **A cyclic capillary electrophoresis separator on silicon substrate with synchronized-switching**. *Micro Total Analysis Systems*, Proceedings of the 4<sup>th</sup>  $\mu$ TAS Symposium, Enschede, Netherlands, pp 375–378, 2000.

**Jeong**, Y.W., Kim, S.Y., Chun, K.J., Chang, J.K., Chung, D.S., **Methodology for miniaturized CE and insulation on a silicon substrate**. *Labchip*, vol. 1, pp 143–147, 2001.

**Jorgensen**, A.M., Mogensen, K.B., Kutter, J.P., Geschke, O., **A biochemical microdevice with an integrated chemiluminescence detector**. *Sensors Actuators B*, vol. 90, pp 15–21, 2003.

**Juarez** H, Pacio M, Diaz T, Rosendo E, Garcia G, García A, Mora F, Escalante G, **Low temperature deposition: properties of SiO<sub>2</sub> films from TEOS and ozone by APCVD system**, *Journal of Physics: Conference Series* 167, 2009, n° article 012020.

**Kato** M., Sakai-Kato K., Jin H., Kubota K., Miyano H., Toyo'oka T., Dulay M. T., and Zare R. N.. **Integration of on-line protein digestion, peptide separation, and protein identification using pepsin-coated photopolymerized sol-gel columns and capillary electrophoresis/mass spectrometry**. *Anal. Chem.*, vol. 76(7), pp1896–1902, 2004.

**Keir**, R., Igata, E., Arundell, M., Smith, W.E., Graham, D., McHugh, C., Cooper, J.M., SERRS. **In situ substrate formation and improved detection using microfluidics**. *Anal. Chem*, vol 74, pp 1503–1508, 2002.

**Kelly**, R.T., Woolley, A.T., **Thermal bonding of polymeric capillary electrophoresis microdevices in water**. *Anal. Chem*, vol 75, pp 1941–1945, 2003.

**Kherrat** A., Le Bihan F., Razan F., Coulon N., Griscom L., De Sagazan O., Crand S., Mohammed-Brahim T., **pH Micro-Sensors Associated with Micro-Fluidics for Chemical Analysis**, *ECS Transactions*, vol. 33, Issue 8, pp. 153-159, 2010.

**Kherrat** A., Le Bihan F., Razan F., Jacques E., Thomas M., De Sagazan O., Crand S., Mohammed-Brahim T., **pH sensing from frequency response of SGFET**, *IEEE SENSORS 2011 Conference Proc*, Limerick, Ireland, 2011.

**Kherrat** A., **Réalisation de micro-chambres d'analyse chimique: microcapteurs de pH et microfluidique associés**, thèse de doctorat, université de Rennes1, 2012

---

**Khoury**, C., Mensing, G.A., Beebe, D.J., **Ultra rapid prototyping of microfluidic systems using liquid phase photopolymerization**. Labchip, vol. 2, pp 50–55, 2002.

**Kim** B.H., Kern D.P, Raible S., Weimar U., **Fabrication of micromechanical mass-sensitive resonators with increased mass resolution using SOI substrate**, Microelectronic Engineering, vol. 62, pp. 947-953, 2002.

**Kotb** H., **Microstructures en silicium polycristallin déposé sur verre. Application à la réalisation et la caractérisation de transistors en couche mince à grille suspendue**, Thèse de doctorat, université de Rennes 1, 2004.

**Kotb** H.M, Salaun A.C, Mohammed-Brahim T, Coulon N, Bonnaud O, **Air gap polysilicon thin film transistors on glass substrates**, Sensors and Actuators A, vol. 113, pp 344–349 2004.

**Kroeker** C.J., Soliman H.M., Ormiston S.J., **Three-dimensional thermal analysis of heat sinks with circular cooling micro-channels**, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol 42, N° 22, pp 4733-4744, 2004.

**Janata** J., Sensors and Actuators, vol. 4, pp 255-265, 1983.

**Le Berre** F., Chauveteau G., and Pefferkorn E.. **Shear induced aggregation/ fragmentation of hydrated colloids**. J. Colloid Interface Sci., vol. 199, pp 13–21, 1998.

**Lee** H.H., Kuo, Y., **A new micro-fluidic device for protein separation fabricated on a silicon substrate**. Electrochem. Soc. Proc., pp 395–398, 2001.

**Lehmann** M., Baumann W., Brischwein M., Ehret R., Kraus M., Schwinde A., Bitzenhofer M., **Non-invasive measurement of cell membrane associated proton gradients by ion-sensitive field effect transistor arrays for microphysiological and bioelectrical applications**, Biosensors & Bioelectronics, vol. 15, pp 117-124, 2000.

**Lin**, C.H., Lee, G.B., Lin, Y.H., Chang, G.L., **A fast prototyping process for fabrication of microfluidic systems on soda-lime glass**. J. Micromech. Microeng, vol. 11, pp 726–732, 2001.

**Liu** R. H., Yang J., Lenigk R., Bonanno J., and Grodzinski P., **Selfcontained, fully integrated biochip for sample preparation, polymerase chain reaction amplification, and DNA microarray detection**, Anal. Chem., vol. 76(7), pp 1824–1831, 2004.

---

**Lob** P., Lowe H., Hessel V., **Fluorinations, chlorinations and brominations of organic compounds in micro reactors**, vol. 125, pp 1677–1694, 2004.

**Martin**, K., Henkel, T., Baier, V., Grodrian, A., Schön, T., Roth, M., Köhler, J.M., Metze, J., **Generation of larger numbers of separated microbial populations by cultivation in segmented-flow microdevices**. Labchip, vol. 3, pp 202–207, 2003.

**Martynova**, L., Locascio, L.E., Gaitain, M., Kramer, G.W., Christensen, R.G., MacCrehan, W.A., **Fabrication of plastic microfluid channels by imprinting methods**. Anal. Chem, vol.69, pp 4783–4789, 1997.

**Martinoia**, S., Bove, M., Tedeso, M., Margesin, B., Grattarola, M., **A simple microfluidic system for patterning populations of neurons on silicon micromachined substrates**. J. Neurol. Methods, vol. 87, pp 35–44, 1999.

**Matsuo** T., Wise K.D., **An integrated field effect electrode for biopotential recording**, IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-21, pp 485–487, 1974.

**Matsuo** T., Esashi M., **Methods of ISFET fabrication**, Sensors and Actuators, B, vol. 1 ,pp. 77-96, 1981.

**Meint** J. de Boer, R. Willem Tjerkstra, J. W. (Erwin) Berenschot, Henri V. Jansen, G. J. Burger, J. G. E. (Han) Gardeniers, Miko Elwenspoek, and Albert van den Berg, **Micromachining of Buried Micro Channels in Silicon**, JMEMS, vol. 9, N°1, pp 94-102, 2000.

**Michie** W. C., B. Culshaw, M. Konstantaki, I. McKenzie, S. Kelly, N. B. Graham, and C. Moran, **Distributed pH and water detection using fiber-optic sensors and hydrogels**, J. Lightwave Technol. Vol. 13(7), pp 1415–1420, 1995.

**Middelhoek** S., **Celebration of the tenth transducers conference: the past, present and future of transducer research and development**, Sens. Actuators, vol. 82, pp 2–23, 2000.

**Minc** N., Futterer C., Dorfman K. D., Bancaud A., Gosse C., Goubault, C. and Viovy J-L.. **Quantitative microfluidic separation of dna in self-assembled magnetic matrixes**. Electrophoresis, vol. 76(13), pp 3770–3776, 2004.



**Mizushima** I., Sato T., Taniguchi S., and Tsunashima Y., **Empty-space-in-silicon technique for fabricating a silicon-on-nothing structure**, Appl. Phys. Lett., vol. 77, N°20 pp 3290-3292, 2000.

**Moulin** A.M., O'Shea S.J., Welland M.E., **Microcantilever-based biosensors**, Ultramicroscopy, vol. 82, pp. 23-31, 2000.

**Muck**, A., Jr., Wang, J., Jacobs, M., Chen, G., Chatrathi, M.P., Jurka, V., Vyborny, Z., Spillman, S.D., Sridharan, G., Schoning, M.J., **Fabrication of poly(methyl methacrylate) microfluidic chips by atmospheric molding**. Anal. Chem, vol. 76, pp 2290–2297, 2004.

**Namasivayam**, V., Larson, R.G., Burke, D.T., Burns, M.A., **Electrostretching DNA molecules using polymer-enhanced media within microfabricated devices**. Anal. Chem, vol. 74(14), pp 3378–3385, 2002.

**Namasivayam**, V., Larson, R.G., Burke, D.T., Burns, M.A., **Transpiration-based micropump for delivering continuous ultra-low flow rates**. J. Micromech. Microeng, vol. 13, pp 261–271, 2003.

**Nath.P**, Roy.S, Conlisk.T, Fleischman. A-J, **A System for Micro/Nano Fluidic Flow Diagnostics**, J. Biomedical Microdevices, vol. 7:3, pp 169-177, 2005

**Ocvirk**, G., Munroe, M., Tang, T., Oleschuk, R., Westra, K., Harrison, D.J., **Electrokinetic control of fluid flow in native poly (dimethylsiloxane) capillary electrophoresis device**. Electrophoresis, vol. 21, pp 107–115, 2000.

**Peroça** A., Maiola L., Bonfiglietti A., Cuscuna M., Mearini F., Mariucci L., Fortunato G., Young N. D., **Silicon dioxide deposited by ECR-PECVD for low-temperature Si devices processing**, Microelectronics Reliability, vol. 45, pp 879-882, 2005.

**Poghossian** A.S, **The super-Nernstian pH sensitivity of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gate ISFET**, Sensors and Actuators, B, vol. 7, pp 367-370, 1992.

**Pohl** R., Von Sicard O., Fleischer M., Frerichs H-P., Wilbertz Ch., Freund I., **Gate pulsed Readout of Floating Gate FET gas sensors**, Procedia Engineering, vol. 5, pp 13–16, 2010.

**Polk** B.J., **Design and Fabrication of a pH Sensitive Field-Effect Transistor for Microfluidics with an Integral Reference Electrode**, 210th ECS Meeting, Cancun, Mexico 2006.

---

**Pourciel-Gouzy** M.L., Assié-Souleille S., Mazenq L., Launay J., Temple-Boyer P., **pH-ChemFET-based analysis devices for the bacterial activity monitoring**, Sensors and Actuators B, vol. 134, pp 339-344, 2008.

**Pulak** N., Conlisk S., Fleischmam A., **A System for Micro/Nano Fluidic Flow Diagnostics**, Biomedical Microdevices, vol. 7:3, pp 169–177, 2005.

**Retajczyk** T.F.J, Sinha A.K, **Elastic Stiffness and thermal expansion coefficients of various refractory silicides and silicon nitride films**, Thin Solid Films, vol. 70, 1980.

**Rodriguez**, I., Spicar-Mihalic, P., Kuyper, C.L., Fiorini, G.S., Chiu, D.T., **Rapid prototyping of glass microchannels**. Anal. Chim. Acta, vol. 496, pp 205–215, 2003.

**Roulet**, J.-C., Volkel, R., Herzig, H.P., Verpoorte, E., de Rooij, N.F., Dandliker, R., **Fabrication of multilayer systems combining microfluidic and microoptical elements for fluorescence detection**. J. Microelectromech. Syst, vol. 10, pp 482–491, 2001.

**Russo**, A.P., Apoga, D., Dowell, N., Shain, W., Turner, A.M.P., Craighead, H.G., Hoch, H.C., Turner, J.N., **Microfabricated plastic devices from silicon using soft intermediates**. Biomed. Microdevices, vol. 4(4), pp 277–283, 2002.

**Rusu** C., Oever R., de Boer M., Jansen H., Berenschot E., **Fabrication of micromachined pipettes in a flow channel for single molecule handling of DNA**, Journal of MicroElectroMechanical Systems, vol. 10, n°. 2, 2001.

**Salaün** A.-C., Le Bihan F., Mohammed-Brahim T., **Modeling the high pH sensitivity of Suspended Gate Field Effect Transistor (SGFET)**, Sensors and Actuators B, vol. 158, pp 138-143, 2011.

**Schlautmann**, S., Besselink, G.A.J., Radhakrishna Prabhu, G., Schasfoort, R.B.M., **Fabrication of a microfluidic chip by UV bonding at room temperature for integration of temperature-sensitive layers**. J. Micromech. Microeng, vol. 13, pp 81–84, 2003.

**Slentz** B. E., Penner N. A., Lugowska E., and Regnier F., **Nanoliter capillary electrochromatography columns based on collocated monolithic support structures molded in polydimethyl siloxane**. Electrophoresis, vol. 22(17), pp 3736-3743, 2001.

---

**Srinivasan** R., Hsing I.-M., Berger P. E., Jensen K. F., Firebaugh S. L., Schmidt M. A., Harold M. P., Lerou J. J., and Ryley J. F., **Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions**, Amer. Inst. Chem. Eng. J., vol. 43, no. 11, pp. 3059–3069, 1997.

**Stemme**, G., Kittilsland, G., **New fluid filter structure in silicon fabricated using a self-aligning technique**. Appl. Phys. Lett., vol. 53, pp 1566–1568, 1998.

**Suter** M., Ergeneman O., Zurcher J., Schmid J., Camenzind A., **Superparamagnetic photocurable nanocomposite for the fabrication of microcantilevers**, J. Micromech. Microeng., vol. 21, pp 1-8, 2011.

**Tabeling** P., **Introduction à la microfluidique**, Edition Belin, 2003.

**Takamura**, Y., Onoda, H., Inokuchi, H., Adachi, S., Oki, A., Horiike, Y., **Low voltage Electro-osmosis pump and its application to on-chip linear stepping pneumatic pressure source**. Micro Total Analysis Systems, Proceedings 5th  $\mu$ TAS Symposium, Monterey, CA, Oct. vol. 25, pp230–232, 2001.

**Talaei** S., Frey O., Van Der Wal P.D., De Rooij N.F., Koudelka-Hep M., **Hybrid microfluidic cartridge formed by irreversible bonding of SU-8 and PDMS for multi-layer flow applications**, Procedia Chemistry 1, pp 381–384, 2009.

**Terry** S. C., Jerman J. J., and Angell J. B., **A gas-chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer**, IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-26, pp 1880–1886, 1979.

**Thompson**. R. B., et Lakowicz. J. R, **Fiber optic pH sensor based on phase fluorescence lifetimes**, Anal. Chem. Vol. 65(7), pp 853–856, 1993.

**Tjerkstra** R. W., de boer M., Berenschot E., Gardeniers J. G. E., van den Berg A. and Elwenspoek M. C., **Etching technology for microchannel**, Proc. MEMS , pp147- 152 , 1997.

**Tortissier**, G., **Étude et développement d'une plateforme de détection chimique à ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température**, thèse de doctorat, université de Bordeaux1, 2009.

**Tracey**, M.C., Greenaway, F.S., Das, A., Kaye, P.H., Barnes, A.J., **A silicon micromachined device for use in blood cell deformability studies**. IEEE Trans. Biomed. Eng, vol. 42(8), pp 751–761, 1995.

**Uchiyama**, K., Hibara, A., Sato, K., Hisamoto, H., Tokeshi, M., Kitamori, T., **An interface chip connection between capillary electrophoresis and thermal lens microscope**. *Electrophoresis*, vol. 24, pp 179–184, 2003.

**Vallat-Sauvain** E., Kroll U., Meier J., Shah A., Pohl J., **Evolution of the microstructure in microcrystalline silicon prepared by very high frequency glow-discharge using hydrogen dilution**, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp 3137-3142, 2000.

**Veser** G., **Experimental and theoretical investigation of H<sub>2</sub> oxidation in a high-temperature catalytic microreactor**, *Chemical Engineering Science*, vol. 56, Issue 4, pp 1265-1273, 2001.

**Vlachopoulou** M.-E., Tserepi A., Pavli P., Argitis P., Sanopoulou M. and Misiakos K., **A low temperature surface modification assisted method for bonding plastic substrates**, *J. Micromech. Microeng.*, vol.19, pp 6, 2009.

**Wei**, J., Xie, H., Nai, M.L., Wong, C.K., Lee, L.C., **Low temperature wafer anodic bonding**. *J. Micromech. Microeng.*, vol. 13, pp 217–222, 2003.

**Weiller**, B.H., Ceriotti, L., Shibata, T., Rein, D., Roberts, M.A., Lichtenberg, J., German, J.B., de Rooij, N.F., Verpoorte, E., **Analysis of lipoproteins by capillary zone electrophoresis in microfluidic devices: Assay development and surface roughness measurements**. *Anal. Chem*, vol. 74(7), pp 1702–1711, 2002.

**Weisberg** A., Bau H. M., and Zemel J. N., **Analysis of microchannels for integrated cooling**, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 35, pp. 2465–2473, 1992.

**Wenga**, G., **Mise en oeuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium**, thèse de doctorat, université de Rennes1, 2013.

**Wise** K.D., Angell J.B., Starr A., **An integrated-circuit approach to extracellular microelectrodes**, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-17 (3), pp 238, 2000.

**Whitesides** G.M., **The origins and the future of microfluidics**, *Nature*, vol. 442, n° 7101, pp 368–373, 2006.

**Xue**, Q., Foret, F., Dunayevskiy, Y.M., Zavracky, P.M., McGruer, N.E., Karger, B.L., **Multichannel microchip electro spray mass spectrometry**. *Anal. Chem.*, vol. 69, pp 426–430, 1997.

**Yamaguchi** Y., Nishimaru O., Tamura T., and Suzuki M., **Protein patterning using a microstructured organosilane layer fabricated by vuv light lithography as a template**, *Colloids and surface A*, pp 532-534, 2006.

**Yang** X. Het Wang.L.L, **Fluorescence pH probe based on microstructured polymer optical fiber**, *Opt. Express*, vol. 15(25), pp 16478–16483, 2007.

**Yates** D.E., Levine S., Healy T.W., **Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 70, pp 1807–1818, 1974.

**Yin** M.J., Gu B,Zhao Q.A, Qian J.W, Zhang A.P; An Q.F, He S.L., **Highly sensitive and fast responsive fiber-optic modal interferometric pH sensor based on polyelectrolyte complex and polyelectrolyte self-assembled nanocoating**, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 399, (10), pp 3623-3631, 2011.

**Yoswathananont** N., Nitta K., Nishiuchi Y. and Sato M., **Continuous hydrogenation reactions in a tube reactor packed with Pd/C**, *Chem. Commun.*, pp 40-42, 2005.

**Yu** H., Meyvantsson I., Shkel I., Beebe D., **Diffusion dependent cell behavior in microenvironments**, *Lab Chip*, vol. 5, pp 1089-1095, 2005.

**Zhan**, W., Alvarez, J., Crooks, R.M., **Electrochemical sensing in microfluidic systems using electrogenerated chemiluminescence as a photonic reporter of redox reactions**. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp 13265–13270, 2002.

# LISTE DES PUBLICATIONS PERSONNELLES

## Publications de niveau international

1. Bouhadda, O. de sagazan, F. Le Bihan,  
Suspended Gate Field Effect Transistor with an Integrated Micro-Fluidic Channel  
Performed by Surface Micromachining for Liquids Sensing  
Procedia Engineering 47, 754-757, **2012**.
2. Bouhadda, O. de sagazan, F. Le Bihan,  
Field Effect Transistor with integreted microfluidic channel as pH sensor.  
journal of Microsystem Technologies, 2013
3. I. Bouhadda, O. De Sagazan, F. Le Bihan,  
Electronic sensor for pH measurements in nanoliters  
Procedia Engineering, **2014**.

## Communications internationales avec comité de lecture et proceeding

1. I.Bouhadda, O. De Sagazan, F. Le Bihan,  
Suspended Gate Field Effect Transistor with an Integrated Micro-Fluidic Channel  
Performed by Surface Micromachining for Liquids Sensing  
Eurosensors XXVI, Kraków, Poland, September 9-12, **2012**.
2. I. Bouhadda, O. De Sagazan, F. Le Bihan,  
Micro-fluidic Channel Integrated Directly in a Suspended Gate Field Effect Transistor  
Structures  
MNE2012, 38th International Micro & Nano Engineering Conference, Toulouse,  
France, 16 to 20 September, **2012**.
3. I. Bouhadda, O. De Sagazan, F. Le Bihan,  
Electronic sensor for pH measurements in nanoliters  
Eurosensors XXVIII, Brescia, Italy, September 7-10, **2014**.

## Communications nationales

1. I.Bouhadda, **F. Le Bihan**, O. De Sagazan  
*Réalisation de micro-canaux sur substrats de Silicium*  
JNRDM2011, Cachan, 23-25 mai **2011**.
2. I. Bouhadda, O. De Sagazan, **F. Le Bihan**  
*Technologies pour la réalisation de microcanaux intégrés dans des dispositifs  
électroniques* JNRDM2012, Marseille, 18-20 juin **2012**.

3. I.Bouhadda, O. De Sagazan, **F. Le Bihan**  
*Transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré dédié à la détection d'espèces chimiques et biologiques*

JNRDM2013, Grenoble, 10-12 juin **2013**.





**TITRE : Elaboration et réalisation de transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré dédiés à la détection en milieu liquide.**

**Résumé :** Ce travail de recherche porte sur la réalisation de dispositifs électroniques spécifiques et originaux (Transistors à effet de champ à microcanaux) dédiés à la détection des espèces chimiques et biochimiques en milieu liquide. Ce dispositif s'appuie sur la technologie des transistors à grille suspendue (SGFET) déjà réalisés à l'IETR, en y apportant une amélioration majeure qui consiste en l'intégration au sein de la structure d'un canal microfluidique. Cette structure, nommée transistor à canal microfluidique intégré, doit permettre de conserver la forte sensibilité de détection du SGFET mais aussi de garantir le passage du liquide testé sous la grille. Cette architecture permet aussi d'augmenter sa robustesse et sa fiabilité tout en ne nécessitant que de très petits volumes de solutions.

Des microcanaux avec un bon maintien mécanique ont été réalisés par micro-usinage de surface en utilisant différents matériaux comme couche sacrificielle. Ces canaux ont été intégrés dans un FET et leurs accès microfluidiques ont été assurés en réalisant des ouvertures (inlet/outlet) par la face avant. Les tests électriques ont montré un bon fonctionnement de ces capteurs avec une grande sensibilité de mesure du pH mais le passage du liquide est alors majoritairement dû aux phénomènes de capillarité. Une amélioration sur l'architecture de la structure a été faite, en réalisant des ouvertures par la face arrière. Un bon fonctionnement avec une grande sensibilité de mesure de pH ont été présentés. Finalement, une structure hybride contenant une ouverture sur la face avant et une autre sur la face arrière, a été élaborée et les tests d'injection de la solution ont été un succès.

**Mots clés :** microcapteurs, technologies couches minces, microfluidique, pH.

**TITLE: Fabrication of field effect transistor with integrated microfluidic channel dedicated to the detection in liquid**

**Abstract:** This work presents the achievement of specific and original electronic devices (Field effect transistor with microfluidic channel), dedicated to the detection of chemical and biochemical species in liquid. This device relies on the technologies of suspended gate transistor, developed in IETR, with a major improvement in the structure by adjunction of a microfluidic channel integrated in the structure. This structure named transistor with integrated microfluidic channel must enable to guarantee the flow of liquid under the gate, while keeping the high sensitivity of the SGFET. This architecture also allows increasing its robustness and reliability while requiring only a very small amount of chemicals solutions.

Microchannels with good mechanical properties were fabricated by surface micromachining using different materials as a sacrificial layer. These channels have been integrated into a FET and microfluidic accesses (inlet / outlet) were provided by making openings via the front face. Electrical tests showed good functioning of these sensors with high sensitivity of pH measurement. However in this case, liquid flow is mainly achieved by capillarity. An improvement on the architecture of the structure was made with opening on the rear face. A good behaviour with high sensitivity of pH measurement was presented. Finally, a hybrid structure containing one opening access in the front face and one on the rear face was elaborated and the injection of the solution was successful.

**Key words:** microsensors, thin film technologies, microfluidic, pH.