

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri-Constantine

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département d'Electronique

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN ÉLECTRONIQUE

OPTION : Capteurs semiconducteurs en biomédecine

Etude Des Potentialités Des Films

De SiNx Pour Le Développement

De Capteurs De Type ISFET

Soutenu le 31/10/2006

Par

BOUKAOUS Chahra

Devant le jury composé de :

Présidente : Mme. F. MANSOUR Prof. Université de Constantine.

Rapporteur : M. R. MAHAMDI M.C. Université de Batna.

Examineurs : M. M.S. AIDA Prof. Université de Constantine.

M. A. CHAABI Prof. Université de Constantine.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Madame Farida MANSOUR Professeur au Département d'Electronique Université Mentouri, Constantine, pour m'avoir intégré dans son Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales (LEMEAMED), pour la confiance qu'elle m'a témoigné en me proposant ce sujet dans le cadre de la continuité des travaux de recherche de l'équipe, pour avoir accepté de présider mon jury, ainsi pour le soutien et les conseils qu'elle ma prodigué tout au long de ce travail de mémoire.

Je veux aussi remercier mon encadreur de mémoire, Monsieur MAHAMDI Ramdane, Maître de Conférences au Département d'Electronique, Université de Batna, membre de laboratoire LEMEAMED, pour sa patience ainsi que sa disponibilité qui ont fortement contribué à mener à bien mon travail et à faire de cette année de mémoire une période très enrichissante.

Je tiens à remercier également mon jury de mémoire :

- Monsieur M.S. AIDA, Professeur au Département de Physique Université Mentouri, Constantine, pour avoir accepté de faire partie du jury et son aide et ses précieux conseils.
- Monsieur A. CHAABI, Professeur au Département d'Electronique Université Mentouri, Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail.

Mes plus vifs remerciements sont également adressés à :

- Tous les enseignants du Département et en particulier ceux qui nous ont assuré l'année théorique du DEA.
- Monsieur S. SAHLI, Professeur au département d'Electronique, Université Mentouri, Constantine pour ses précieux conseils et surtout son aide pour la réalisation des expérimentations FTIR.
- Les membres du Laboratoire de Physique de l'Université de Skikda.
- Tous les membres de notre laboratoire LEMEAMED, pour leur aide scientifique précieuse et leur sympathie et disposition et surtout :
 - Madame H.Touidjen pour son aide et conseils.
 - Melle L. Saci amie pour son aide et soutien.

Enfin, mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci

Sommaire

Introduction générale	2
------------------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique sur les capteurs ISFETs

I. INTRODUCTION.....	6
II. DÉFINITION ET CARACTERISTIQUES D'UN BIOCAPTEUR.....	6
II.1 Définition.....	6
II.2 LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES D'UN CAPTEUR.....	7
III. LES PRINCIPALES FAMILLES DES CAPTEURS CHIMIQUES :	8
III.1 Les capteurs chimiques à base de fibres optiques :	8
III.2 Les Capteurs Ampérométriques :	8
III.3 Les capteurs Potentiométriques :	9
III.4 Les capteurs conductimétriques :	10
IV. LES CAPTEURS CHIMIQUES ISFETS	11
IV.1 Principe du MOSFET.....	11
IV.2 Principe de fonctionnement du capteur ISFET	15
IV.3 La structure Electrolyte- Oxyde-Semiconducteur	16
IV.4 La structure de la double couche électrique à l'interface électrolyte-solide	18
IV.5 Théorie de la double couche électrique de Gouy-Chapman.....	18
IV.6 L'interface électrolyte-solide	20
IV.7 Expression du potentiel ψ_0 à l'interface électrolyte-oxyde en fonction du pH.....	22
IV.7.1 Calcul des constantes de dissociation k_a et k_b	23
IV.7.2 Calcul du potentiel ψ_0	25
V. INTEGRATION DES COUCHES IONOSENSIBLES	30
V.1 Détection du pH.....	30
V.2 Détection d'ions en solution	32
V.2.1 Détection des ions Na^+	33
V.2.2 Détection des ions K^+	33
V.2.3 Détection de calcium Ca^{2+}	34
VI. COMPATIBILITE DE L'ISFET AVEC LA TECHNOLOGIE CMOS	34
VII. NON IDEALITE DE CAPTEUR CHIMIQUE ISFET	35
VII.1 Dépendance d'ISFET à la température	35
VII.2 Dépendance de la lumière.....	37
VII.3 Dérive temporelle.....	39
VIII. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DES ISFETS	39
IX. CONCLUSION	40

Chapitre II : Elaboration des Films minces et techniques de caractérisations

I. INTRODUCTION.....	42
II. STRUCTURE DU SILICIUM.....	42
II.1 Silicium monocristallin.....	42
II.2 Silicium Amorphe.....	43
II.3 Silicium Polycristallin	44
III. METHODE D'ELABORATION LPCVD	45
III.1 Définition de la technique LPCVD	45

III.2 Présentation de four LPCVD.....	45
III.3 Avantages et inconvénients de la technique.....	46
IV. MODES DE DOPAGE.....	46
IV.1 Mode de dopage in-situ.....	46
IV.2 Mode de dopage par implantation ionique.....	47
V. RECUITS THERMIQUES.....	48
V.1 Généralités.....	48
V.2 Fours de recuit utilisés.....	48
V.2.1 Le four CARBOLITE MTF 12/38/250.....	48
V.2.2 Le four “EUROTHERM 91e”.....	49
VI. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES.....	50
VI.1 Films minces de SiNx dopés Bore.....	50
VI.2 Films minces de SiNx non dopés bore.....	51
VI.3 Traitement thermique des films.....	51
VII. METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS.....	51
VII.1 Caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes.....	52
VII.1.1 Principe.....	52
VII.1.2 Préparation des échantillons.....	54
VII.2 Caractérisation physico-chimique par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.....	54
VII.2.1 Principe.....	55
VII.2.2 Interprétation d’un spectre infrarouge.....	56
VIII. CONCLUSION.....	58

Chapitre III : Caractérisations électrique et physico-chimique des films minces

I. INTRODUCTION.....	60
II. ÉTUDE EXPERIMENTALE DE RECUIT.....	60
II.1 Etude du cycle de recuit.....	60
II.2 Application numérique.....	62
III. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS MINCES DE SiNx DOPES BORE.....	63
III.1 Effet de la température de recuit sur la résistivité.....	63
III.2 Effet de la durée de recuit sur la résistivité.....	65
III.3 Effet de la teneur en azote sur la résistivité.....	68
IV. PROFILS SIMS EXPERIMENTAUX.....	71
V. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DES FILMS MINCES DE SiNx DOPES BORE.....	72
VI. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS MINCES DE SiNx NON DOPES BORE.....	76
VI.1 Effet de la température de recuit sur la résistivité.....	76
VI.2 Effet de la durée de recuit sur la résistivité.....	79
VI.3 Effet de la teneur en azote sur la résistivité.....	82
VII. CONCLUSION.....	85

Chapitre IV : Proposition d’une structure d’ISFET compatible avec la technologie CMOS

I. INTRODUCTION.....	87
II. PRESENTATION DES STRUCTURES RECENTES D’ISFET.....	87
II.1 Structure réalisée par J. Baussel et al.....	87
II.2 Structure réalisée par P. Bohuslav.....	89
II.3 Structure réalisée par C. G. Jakobson et al.....	91
II.4 Structure réalisée par J. Milgrew et al.....	92
III. RESULTATS DE CARACTERISATION ET STRUCTURES PROPOSEES.....	93
III.1 Résultats de caractérisation.....	93
III.1.1 Les films de SiNx dopés bore.....	93

III.1.2 Les films de SiNx non dopés bore.....	94
III.2 Structures proposées.....	95
III.2.1 Structure à base de SiNx dopé bore.....	95
III.2.2 Structure à base de SiNx non dopé bore.....	97
IV. COMPARAISON ENTRE LES STRUCTURES PROPOSEES ET LES STRUCTURES CITEES	99
V. CONCLUSION	100
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	102
BIBLIOGRAPHIE	106

Liste des figures

Fig.I- 1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur [3].....	7
Fig.I- 2 : photo d'un capteur chimique à base de fibres optiques [5].	8
Fig.I- 3: Principe d'un capteur ampérométrique [2].	9
Fig.I- 4 : a- principe d'un capteur ampérométrique, b- photo d'un capteur ISFET [2].	10
Fig.I- 5 : (a) : principe d'un capteur conductimétrique, (b) : photo d'un capteur conductimétrique [2].	11
Fig.I- 6 : (a) : Schéma d'un transistor MOSFET, (b) : Schéma électrique d'un transistor MOSFET [2].	12
Fig.I- 7 : Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain V_D	14
Fig.I- 8 : Variation du courant de drain I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} [2].	15
Fig.I- 9 : Schéma d'un capteur ISFET [2].	15
Fig.I- 10 : Schéma simplifier des structures MOS et EOS.	17
Fig.I- 11 : Schéma de la structure EOS [16].	17
Fig.I- 12 : Représentation schématique du double coucheÉlectrique.....	19
Fig.I- 13 : Représentation schématique du «site Binding » modèle [19,20].	22
Fig.I- 14 : Profil des charges dans le système électrolyte-SiO ₂ -silicium [18].	28
Fig.I- 15 : Représentation schématique d'un MOSFET et d'un ISFET [39].	34
Fig.I- 16 : Variation de I_{DS} en fonction de V_{GS} d'un capteur ISFET	37
Fig.I- 17 : Variation de I_{DS} en fonction de V_{GS} d'un capteur ISFET pour différentes intensités de lumière [50].	38
Fig.I- 18 : Variation de I_{DS} en fonction de V_{DS} d'un capteur ISFET pour différentes intensités de lumière [50].	38
Fig.II- 1 : Réseau du silicium et sa cellule élémentaire	43
Fig.II- 2 : le silicium amorphe [56].	44
Fig.II- 3 : Structure de silicium polycristallin [58].	44
Fig.II- 4 : Schéma de principe du réacteur LPCVD [59].	46
Fig.II- 5 : Photo d'un four MTF 12/38/250].	49
Fig.II- 6 : Photo d'un four EURO THERM 91e.....	50
Fig.II- 7 : Montage expérimental d'une mesure par les quatre pointes [62].	53
Fig.II- 8 : Photo d'un spectromètre infrarouge de type Thermo Nicolet Avatar 360 [63].	54
Fig.II- 9 : Schéma d'un spectromètre a transformée de Fourier [66].	56
Fig.III- 1 : Représentation d'un cycle de recuit.	61
Fig.III- 2 : Cycle de recuit à 1000°C.	62
Fig.III- 3 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 1%.	63
Fig.III- 4 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 2%.	64
Fig.III- 5 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 4%.	64
Fig.III- 6 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 8%.	65

Fig.III- 7 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 1%.	66
Fig.III- 8 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 2%.	66
Fig.III- 9 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 4%.	67
Fig.III- 10 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 8%.	67
Fig.III- 11 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour t = 60min.	68
Fig.III- 12 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour t = 120min.	69
Fig.III- 13 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour t = 180min.	69
Fig.III- 14 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour t = 240min.	70
Fig.III- 15 : Superposition des profils SIMS avant et après traitement pour X = 0%.	71
Fig.III- 16 : Superposition des profils SIMS avant et après traitement pour X = 1%.	71
Fig.III- 17 : Superposition des profils SIMS avant et après traitement pour X = 2%.	72
Fig.III- 18 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit à 1000°C.	73
Fig.III- 19 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit pour 1200°C.	73
Fig.III- 20 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit pour 60 min.	74
Fig.III- 21 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit pour 240 min.	75
Fig.III- 22 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X=1%.	76
Fig.III- 23 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X= 2%.	77
Fig.III- 24 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 4%.	77
Fig.III- 25 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 8%.	78
Fig.III- 26 : Évolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 12%.	78
Fig.III- 27 : Évolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 16%.	79
Fig.III- 28 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 1%.	79
Fig.III- 29 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 2%.	80
Fig.III- 30 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 4%.	80
Fig.III- 31 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 8%.	81
Fig.III- 32 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 12%.	81
Fig.III- 33 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 16%.	82
Fig.III- 34 : Évolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour T = 1000°C.	83
Fig.III- 35 : Évolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour T=1100°C.	83
Fig.III- 36 : Évolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote Pour T = 1200°C.	84
Fig.IV- 1 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par J. Baussels.	88
Fig.IV- 2 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par P. Bohuslav.	89
Fig.IV- 3 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par C. G. Jakobson.	91
Fig.IV- 4 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par J. Milgrew.	92
Fig.IV- 5 : Structure d'un ISFET proposé avec le SiNx dopé bore.	96
Fig.IV- 6 : Structure finale d'un ISFET proposé avec le SiNx dopé bore.	97
Fig.IV- 7 : Structure d'un ISFET proposé avec le SiNx non dopé bore.	98
Fig.IV- 8 : Structure finale d'un ISFET proposé avec le SiNx non dopé bore.	98

Liste des tables

Tableau.I- 1 : Caractéristiques des couches ionosensibles pour la détection du PH d'un capteur ISFET [39].....	32
Tableau.I- 2 : La sensibilité d'un capteur ISFET avec et sans illumination de lumière [50].....	39
Tableau.I- 3 : Avantages / Inconvénients des capteurs chimiques ISFETs [4].....	40
Tableau.IV- 1 : Les épaisseurs des différentes couches de grille de ISFET [39]	90

Introduction générale

Durant ces dernières années, le domaine des capteurs chimiques à effet de champ ou CHEMFETS (*Chemically Modified Field Effect Transistors*) a connu un développement remarquable. Ceci étant le résultat de trois facteurs principaux qui ont à la fois vivement animé la recherche dans ce domaine et fortement incité à développer de nouveaux capteurs. Le premier de ces facteurs est le besoin très vif en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines à savoir : environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle, monitoring médical, etc. Le second facteur est lié à la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés. Quant au troisième facteur, celui-ci fait appel à l'intrusion récente en force des méthodes de micro fabrication de l'électronique dans la technologie de réalisation des capteurs. Ce dernier point est sans doute le plus notable car il donne accès au domaine des fabrications collectives avec les avantages qui lui sont liés de bas coût d'où les capteurs jetables deviennent envisageables, de gain en fiabilité et d'adaptation aux microcircuits. Ces avantages ont naturellement orienté la conception des capteurs vers la miniaturisation à l'échelle micro / millimétrique.

Plus particulièrement, pour le secteur biomédical, les capteurs chimiques génèrent des attentions et des investissements considérables, car ils sont caractérisés par : leur compacité, leur simple conception technologique, un faible coût, en plus d'une petite taille et d'une faible consommation d'énergie permettant leur utilisation dans ce domaine. Ces capteurs sont associés à des temps de réponse aussi brefs que possible, qui les rendent aptes dans une utilisation en temps réel.

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons aux capteurs chimiques à ion sélectif à effet de champ ou ISFETs (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*) développés en 1970 par P. Bergveld [1]. Ces derniers pourront remporter un grand succès par leurs applications dans le domaine médical, afin d'assurer la surveillance de certains paramètres dans le sang (pH, pK, pCa, pCO₂,etc), de l'urine ou des tissus prélevés.

Rappelons que L'ISFET est un transistor MOS à effet de champ ou MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) à grille métallique isolé dans une solution dont le principe est basé sur une détection des espèces chimiques dans un milieu liquide. Les ISFETs sont d'autant plus avantageux par rapport aux électrodes de mesures de pH en verre

(la méthode la plus courante utilisée pour mesurer le pH) vu leur petite taille, leur réponse rapide, leur production en volume élevée et une basse impédance de sortie. En plus, de la possibilité d'intégration de l'électronique avec le capteur sur la même puce. Tous ces avantages sont réunis pour rendre ces capteurs largement utilisables dans le domaine biomédical.

Ce mémoire s'inscrit dans les travaux de recherche du laboratoire LEMEAMED (*Laboratoire d' Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales*) au Département d'Electronique, Université de Constantine, dans le domaine des matériaux à base de silicium. Nous nous intéressons dans cette étude à deux séries de films de polysilicium :

- La première série de films minces de polysilicium codopés azote par mode in-situ et bore par implantation ionique. Ces films sont connus sous le nom SiNx dopé bore.
- La deuxième série de films minces de polysilicium dopés uniquement azote par mode in-situ est appelée SiNx non dopé bore.

L'objectif principal de ce travail est de caractériser ces matériaux afin de pouvoir proposer des structures d'ISFETs compatibles avec la technologie CMOS (*Complementary Metal Oxyde Silicon*). Notons que ces matériaux sont élaborés au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS) de Toulouse dans le cadre d'un accord programme scientifique.

Le manuscrit est articulé autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est un travail de recherche bibliographique portant sur les capteurs chimiques de type ISFET tout en décrivant leur principe de fonctionnement. Ce principe étant basé sur le développement des formules moyennant deux principales théories (Nernst et Site Binding). Eventuellement, nous traitons l'intégration des couches ionosensibles, la compatibilité des ISFETs avec la technologie CMOS.

Le second chapitre est consacré à la description de la méthode d'élaboration des films de polysilicium : dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ou LPCVD (*Low Pressure chemical Vapor Deposition*) étudiés et à la présentation des fours de recuits utilisés dans les traitements thermiques. Enfin, nous présentons les diverses méthodes de caractérisation électrique et physico-chimique.

Les résultats de caractérisation sont présentés dans le troisième chapitre. Des caractérisations électriques et physico-chimiques ont été réalisées sur les deux séries d'échantillons après un traitement thermique à différentes températures variant de 1000°C à 1200°C et des temps de recuit allant de 60 à 240minutes, tout en estimant quelques paramètres optimaux.

Nous concluons par le quatrième chapitre où nous proposons deux structures de capteur ISFET à base de films minces de polysilicium LPCVD étudiés. Nous entamons cette étude par la présentation de quelques ISFETs récentes cités dans la littérature, puis nous présentons les deux structures proposées tout en se basant sur les résultats de caractérisation obtenus.

Enfin, nous donnons une conclusion générale dans laquelle nous reprenons l'essentiel des différents résultats obtenus au cours de la caractérisation, tout on citons les paramètres optimaux du traitement thermique et technologique, ce qui nous permettra par la suite de proposer deux structures du dispositif en question. Ceci ne nous empêche pas de prévoir quelques perspectives éventuelles à la continuation de nos travaux de recherche.

VIII. INTRODUCTION

Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce (bio) chimique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. De plus, les phases de préparation des échantillons, d'incubation, et d'exploitation des résultats augmentent souvent très fortement la durée totale d'analyse.

Depuis des années, ces instruments font face à l'avènement des capteurs chimiques appelés plus couramment biocapteurs. Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal (bio) chimique en un signal électrique facilement exploitable. Ils sont pour la plupart issus des techniques de la microélectronique. Ils sont en général seulement constitués d'une partie biosélective (couche sensible), et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par la reconnaissance dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation permettant le traitement électrique des signaux [2].

L'utilisation des techniques de la microélectronique dans le domaine des biocapteurs permet en particulier d'envisager des productions massives à faible coût. Cependant, l'intense activité de recherche n'a induit à ce jour que peu de réalisations mais ceci n'empêche pas le développement d'équipements d'analyse de taille réduite, permettant des tests simples et rapides, et nécessitant une préparation limitée des échantillons.

II. DÉFINITION ET CARACTERISTIQUES D'UN BIOCAPTEUR

VI.1 Définition

Un capteur chimique est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable. Il combine un composant biologique appelé "biorécepteur" et un "transducteur" représentant le mode de détection.

La figure I-1 présente le principe de fonctionnement d'un capteur permettant d'obtenir, à partir de l'espèce à détecter dans un échantillon, toute information utile à son évaluation. Cette donnée pourra être traitée, enregistrée et stockée pour une utilisation ultérieure.

Le biorécepteur (enzymes, organites cellulaires, cellules, tissus...) catalyse des réactions biochimiques de substrats, ou interagit avec des structures complémentaires (antigène, anticorps, ADN ou récepteur-hormones) conduisant à des changements de propriétés physiques, chimiques ou optiques des substrats.

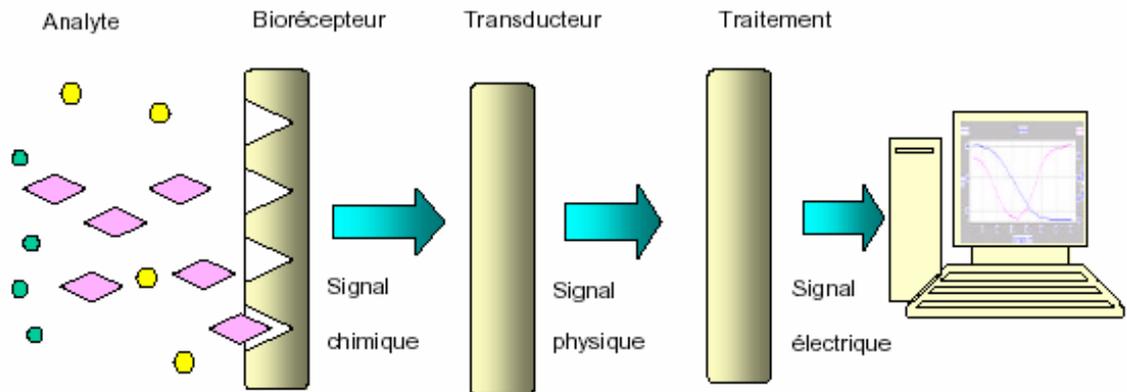


Fig.I- 1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur [3].

Quant au transducteur, il convertit ce changement en signaux électriques mesurables. Enfin, les signaux électriques sont amplifiés et traités par des circuits électroniques.

Dans le cadre de cette étude, nous avons présenté un capteur de type ISFET qui n'est qu'un capteur potentiométrique facilement adaptable à une large gamme de mesures chimiques, biochimique et biologique. Son fonctionnement est basé sur les mécanismes d'absorption de charges à l'interface solide-électrolyte où entraînant la modulation de sa tension de seuil. Les caractéristiques de généricité, compatibilité avec la technologie silicium, faible coût, solidité et bonne sensibilité sont les point attractifs pour son application en biomédecine.

II.2 Les principales caractéristiques d'un capteur

Pour bien qualifier un bon capteur, on se base sur les critères suivants :

- ✓ la sensibilité de détection ;
- ✓ la sélectivité de détection représentant la capacité du capteur à pouvoir détecter un ion bien déterminé parmi d'autres espèces contenus dans un milieu liquide ;
- ✓ la stabilité qui traduit la reproductibilité dans le temps et dans les conditions identiques de la réponse du capteur ;
- ✓ la durée de vie qui est le pouvoir de résister aux agressions multiples du milieu à tester ;
- ✓ le temps de réponse dépendant du phénomène à mesurer ;
- ✓ la compatibilité de la conception de la membrane avec la technologie microélectronique.

Notons que cette liste de critères n'est pas exhaustive.

III. LES PRINCIPALES FAMILLES DES CAPTEURS CHIMIQUES :

VI.1 Les capteurs chimiques à base de fibres optiques :

Les années 70 ont été marquées par le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques. Grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles, ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques. Le capteur à fibres optiques (fig.I-2) se compose de trois parties : un émetteur (laser, LED...), un optrode et un détecteur (photodiode). L'optrode est la partie principale du capteur, elle sert d'indicateur de niveau de changement des propriétés optiques (absorption, fluorescence, intensité, réflexion, effet Raman,...) en solution [4]. Une large gamme d'espèces chimiques peut être mesurée en utilisant ces capteurs à fibres optiques (pH, pCO₂, pNH₄, glucose, sodium, cation des métaux...). Néanmoins, les capteurs à fibres optiques reste toujours coûteux par rapport aux capteurs traditionnels. Les principales applications des capteurs chimiques à fibres optiques sont :

- ✓ détection des substances illicites et/ou dangereuses;
- ✓ odorat optique;
- ✓ détection de produits chimiques divers;
- ✓ reconnaissance et classification d'odeurs;
- ✓ diagnostic (haleine).



Fig.I- 2 : photo d'un capteur chimique à base de fibres optiques [5].

VI.2 Les Capteurs Ampérométriques :

L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Elle est fonction de la concentration des corps électroactifs qui seront oxydés ou réduits à une électrode indicatrice,

la seconde étant en général une électrode de référence. Il est donc possible, après étalonnage, de déterminer la concentration de certains corps présents, par la mesure de l'intensité (Fig.I-3).

Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, de la concentration des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [4]. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement [6,7]. La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol, etc. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité. Par contre, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle.

L'ampérométrie est le mode le plus utilisé pour les biocapteurs enzymatiques [8]. De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode, la miniaturisation des capteurs (ultramicroélectrodes) et leurs intégrations dans des systèmes fluidiques.

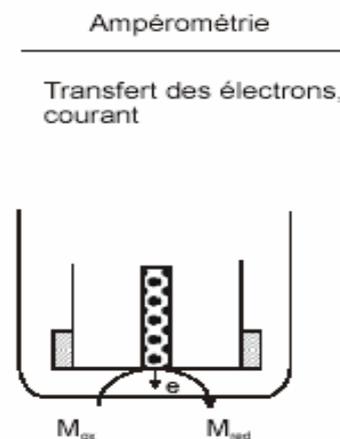


Fig.I- 3: Principe d'un capteur ampérométrique [2].

VI.3 Les capteurs Potentiométriques :

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence (Fig.I-4). La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst [9].

Deux méthodologies sont utilisées. *La première* se sert d'une électrode de travail ou électrode à ion sélectif ou ISE (Ion Selective Electrode) sur laquelle est fixé un biorécepteur et aussi d'une électrode de référence (une électrode au calomel par exemple). Le potentiel de l'électrode de mesure varie lorsque l'analyte réagit avec le biorécepteur. Les différents transducteurs sont l'électrode conventionnelle pour la mesure du pH, l'électrode à membrane sensible aux ions et les électrodes sélectives aux gaz -pCO₂, pNH₃ [2, 10, 11].

Les ISEs ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO₃, pNH₄, pF, pPO₄, silice,...) dans de large gamme de concentration. Néanmoins, elles sont fragiles, relativement chères, non intégrables d'un point de vue monolithique. Elles ont enfin besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée.

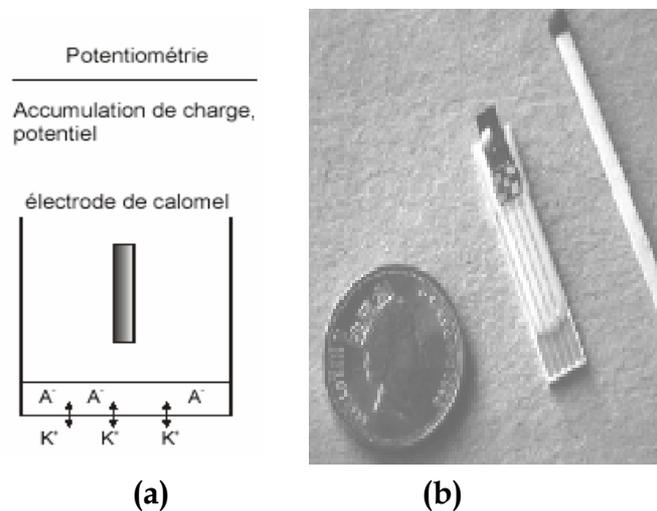


Fig.I- 4 : a- principe d'un capteur ampérométrique, b- photo d'un capteur ISFET [2].

VI.4 Les capteurs conductimétriques :

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie [2]. Ces capteurs mesurent la conductance d'un électrolyte en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes (Fig.I-5). La conductivité est mesurée soit à l'aide d'un pont Wheatstone, soit en courant alternatif (de fréquence appropriée) afin d'éviter la polarisation des électrodes [4,12]. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. La mesure de conductance est considérée comme relativement non-sélective.

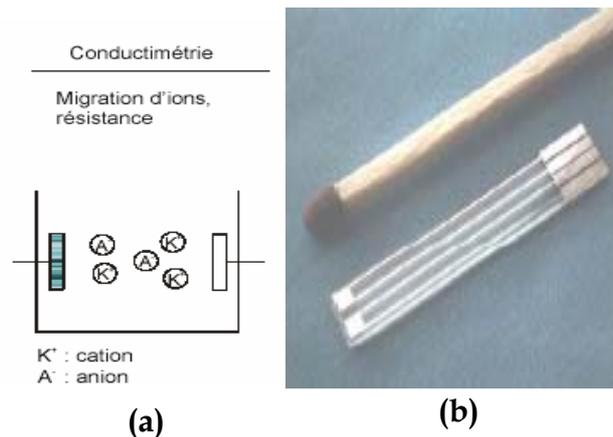


Fig.I- 5 : (a) : principe d'un capteur conductimétrique, (b) : photo d'un capteur conductimétrique [2].

Cependant, de nombreux brevets récents montrent de nouvelles approches dans le développement des biocapteurs conductimétriques notamment dans le domaine biomédical pour la détermination du glucose dans le sang et l'urine. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leurs simplicités, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer. Ils sont efficacement utilisés dans les systèmes d'analyse dit « à seuil ».

IV. LES CAPTEURS CHIMIQUES ISFETS

Depuis plusieurs années, la technologie microélectronique se développe et les produits fabriqués s'emploient aussi bien dans la vie quotidienne que pour des applications spécialisées. L'avantage le plus remarquable de cette technologie est la haute résolution obtenue grâce à la photolithographie qui est souvent utilisée pour définir des motifs à l'échelle du micron/ou inférieur dans le substrat permettant la diffusion des dopants, la métallisation, la gravure, ...,etc.

Le premier ISFET fut développé par Piet Bergveld en 1970 [1], c'était un procédé électronique qui permet de mesurer l'activité des ions dans un milieu électrochimique ou biochimique. L'idée de Bergveld est d'utiliser le transistor MOS avec la grille métallique isolée dans une solution.

VI.1 Principe du MOSFET

Pour mieux comprendre le principe de fonctionnement d'un ISFET, nous commençons d'abord par rappeler le principe de fonctionnement du transistor MOSFET.

Comme le nom MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) le suggère, le transistor MOSFET consiste en un substrat semi-conducteur sur lequel repose une fine couche d'oxyde isolant (SiO_2), d'épaisseur tox . Une couche conductrice (métal ou

polysilicium fortement dopé) appelée électrode de grille est aussi déposée sur l'oxyde. Enfin, deux régions fortement dopées de profondeurs X_j , appelées source et drain, sont formées dans le substrat de part et d'autre de la grille (Fig.I-6).

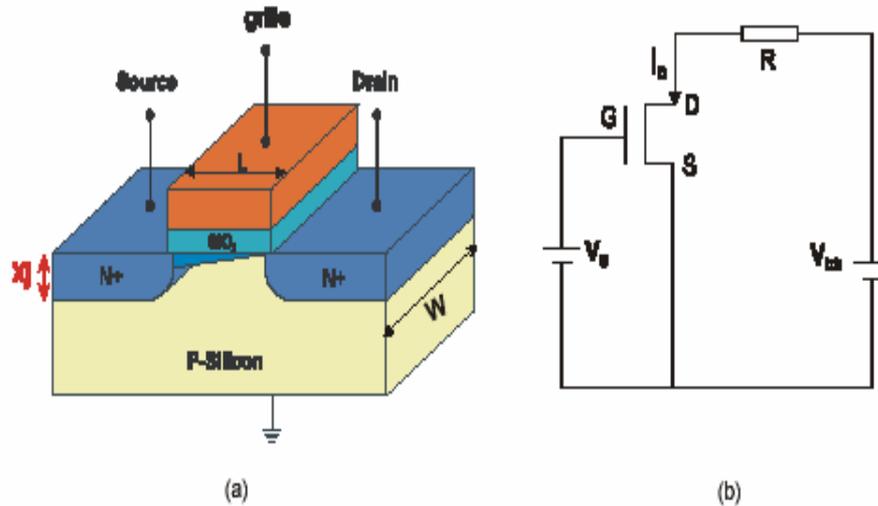


Fig.I- 6 : (a) : Schéma d'un transistor MOSFET, (b) : Schéma électrique d'un transistor MOSFET [2].

La tension appliquée sur l'électrode de grille fait varier la conductance entre les deux régions source-drain ce qui fait varier le courant dans le canal situé en dessous. La source et le substrat dans le circuit électronique sont portés au même potentiel, en général la masse. Selon la valeur de la tension de grille V_G on peut définir plusieurs zones de fonctionnement :

- 1) $V_G=0$: le canal est saturé en porteurs majoritaires, les trous. Aucun courant ne peut circuler entre la source et le drain.
- 2) $0 < V_G < V_T$ (V_T = tension de seuil) : les trous sont repoussés vers le substrat. C'est le régime de déplétion. Aucun courant ne peut circuler dans le canal entre la source et le drain.
- 3) $V_G > V_T$: les trous du substrat dans le canal seront repoussés pour laisser la place aux porteurs minoritaires, les électrons. Si maintenant le drain est porté à un potentiel V_D supérieur à la source, alors les électrons s'écoulent de la source vers le drain en créant un courant de drain I_D . La tension de seuil, V_T , est donnée par formule :

$$V_T = W_M - W_S - \frac{Q_{SS} + Q_{OX}}{C_{OX}} - \frac{Q_b}{C_{OX}} + 2\Phi_f \quad (I-1)$$

Où W_M, W_S représentent respectivement le travail de sortie du métal et du semi-conducteur,

ϕ_f : La différence de potentiel entre le niveau de Fermi E_F du silicium dopé et son niveau intrinsèque E_i .

Q_b : la charge de la couche de déplétion.

Q_{OX} : la charge fixe dans l'isolant.

Q_{SS} : l'état de charge à l'interface semiconducteur-oxyde de silice.

C_{OX} : est la capacité de l'isolant de grille par unité de surface.

Selon V_D , on distingue deux régimes de fonctionnement :

a) $V_D < V_G - V_T$: le régime est dit linéaire, le courant de drain est donné par la formule (I-2)

$$I_D = \mu_n C_{OX} \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] (1 + \lambda V_{DS}) \quad (I-2)$$

Où μ_n : représente la mobilité des électrons dans le canal.

C_{OX} : Capacité de l'isolant.

W : largeur du canal.

L : longueur du canal.

Puis, au fur à mesure que la tension de drain augmente, la densité des électrons dans la couche d'inversion diminue, l'épaisseur de la couche d'inversion se réduit à zéro, et la conductivité du canal va jusqu'à s'annuler au voisinage du drain. On parle de pincement (Pinch-off) du canal au niveau du drain. Dans ce cas, la tension de drain $V_D = V_G - V_T$. La tension de drain et le courant de drain sont donc appelés respectivement tension de saturation et courant de saturation (Fig.I-7).

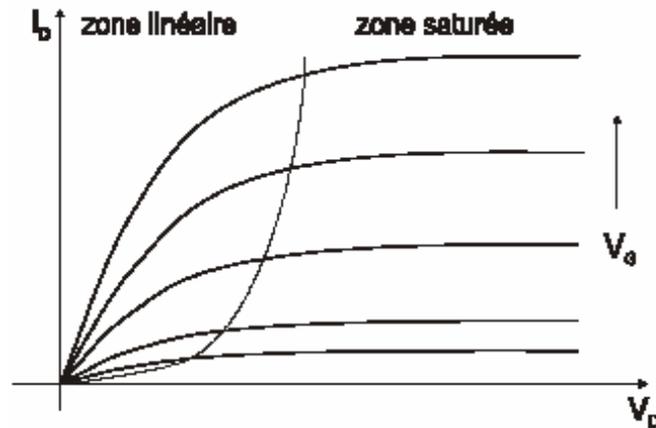


Fig.I- 7 : Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain V_D à tension de grille V_G constante [2].

b) $V_D > V_G - V_T$: lorsque la tension de drain augmente au-delà de la tension de saturation ($V_D > V_G - V_T$), le point de pincement se déplace vers la source et le courant de drain reste quasiment constant. Dans cette région, on est en régime dit de saturation, et l'expression du courant de drain est donnée par la formule (I-3)

$$I_D = \mu_n \frac{W C_{ox}}{2L} (V_{GS} - V_T)^2 (1 + \lambda V_{DS}) \quad (I-3)$$

Où μ_n est la mobilité moyenne des électrons dans le canal.

La figure (Fig.I-8) présente d'une façon différente la relation courant de drain-tension de grille. Lorsque la tension de grille est très petite par rapport à V_D ($V_D > V_G - V_T$), le courant de drain se situe dans la zone saturée. Puis, une augmentation de la tension de grille fait que le courant de drain devient linéaire ($V_D < V_G - V_T$).

Nous observons une dérive de la linéarité pour une forte tension de grille V_G . Celle-ci proviendrait d'une part de la modification de la mobilité des électrons dans le canal sous l'action d'un champ électrique important à la surface du semiconducteur et d'autre part, une partie de la tension de drain appliquée ne se retrouve pas totalement aux bornes du canal, mais serait perdue aux bornes des résistances séries de la source et du drain.

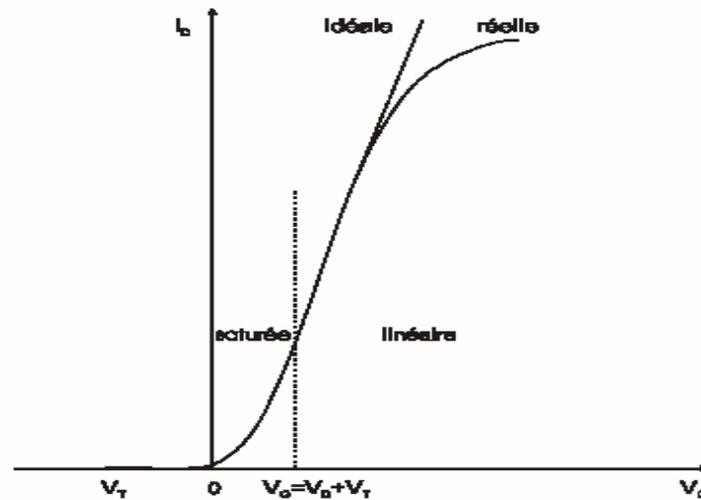


Fig.I- 8 : Variation du courant de drain I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} [2].

Dans le cas d'un ISFET nous travaillons dans un régime linéaire ce qui permet d'avoir des variations linéaires de I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS}

VI.2 Principe de fonctionnement du capteur ISFET

Le capteur ISFET est, en fait, un transistor MOSFET dont l'électrode de grille est remplacé par une combinaison d'une membrane sélective d'ions ou ISE dans une solution analytique et d'une électrode de référence (Fig.I-9). L'ISE peut être SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 ou Ta_2O_5 dans le cas de détection des variations de pH.

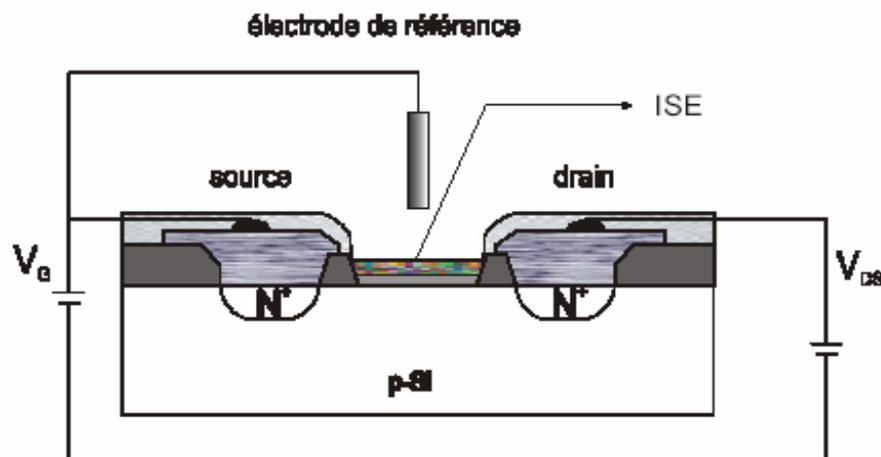


Fig.I- 9 : Schéma d'un capteur ISFET [2].

Après avoir évoqué la structure de l'ISFET, il reste toujours à répondre et ou à résoudre la question "comment mesurer la concentration de protons dans une solution ou pH en

utilisant un ISFET? ". Pour cela plusieurs théories existent et permettent d'expliquer ce phénomène. Dans ce qui suit nous présenterons deux théories: celle de Nicolosi et Eisenman [13] et celle de Siu et Cobbold [14].

Dans la première théorie dite d'échange d'ions, les auteurs ont utilisé une extension de l'équation de Nernst. Cette méthode est adaptée à des électrodes conventionnelles, en polymère ou en verre dont les membranes sont épaisses. En revanche elle semble moins bien adaptée au cas des ISFETs pour lesquels les membranes sont fines.

Siu et Cobbold ont expliqué le mécanisme de réponse de l'ISFET en utilisant le modèle de liaison par sites ('site binding theory'). Selon ces auteurs, la réponse de l'ISFET aux variations de pH n'est pas causée par la diffusion des ions d'hydrogène dans la couche isolante car cette diffusion nécessiterait trop de temps (ordre de grandeur par secondes comme ce que étaient observées dans les électrodes conventionnelles) par rapport aux temps de réponse de l'ordre de millisecondes observés dans le cas des ISFETs.

Dans ces conditions, la tension de seuil, dans le cas de l'ISFET, se calcule par [2,14] :

$$V_T = (E_{ref} - \psi_0 + \chi_{sol}) - \Phi_s + \frac{Q_b}{C_{ox}} - \frac{Q_{ss} + Q_f}{C_{ox}} + 2\Phi_f \quad (I-4)$$

Par rapport à l'équation classique d'un MOS, la tension de seuil du capteur ISFET tient compte du potentiel qui se développe à l'interface électrolyte – membrane et qui dépend de l'acidité de la solution [1].

E_{ref} : le potentiel absolu de l'électrode de référence.

χ_{sol} : la chute de potentiel due aux dipôles situés à l'interface isolant/solution.

ψ_0 : la chute de potentiel à l'interface isolant/électrolyte.

A partir de cette observation, ils ont supposé que les réactions des protons et de la membrane inosensible n'ont lieu qu'à l'interface oxyde – électrolyte.

VI.3 La structure Electrolyte- Oxyde-Semiconducteur

Les structures métal-oxyde-semiconducteur (MOS) peuvent être caractérisées expérimentalement au moyen de la mesure de leur capacité en fonction de la tension appliquée.

L'analyse théorique des variations de cette capacité repose sur la loi de poisson et l'équation d'équilibre des charges dans toute la structure [15]. Il est possible d'étendre la même procédure au cas des structures EOS (Electrolyte-Oxyde- Semi conducteur).

Dans les structures EOS, la métallisation de grille a été remplacée dans les structures MOS par une solution électrolytique dont il est imposé un potentiel au moyen d'une électrode de référence, (Fig.I-10). Cela introduit par rapport aux structures MOS deux nouvelles interfaces de type liquide-solide, (Fig.I-11).

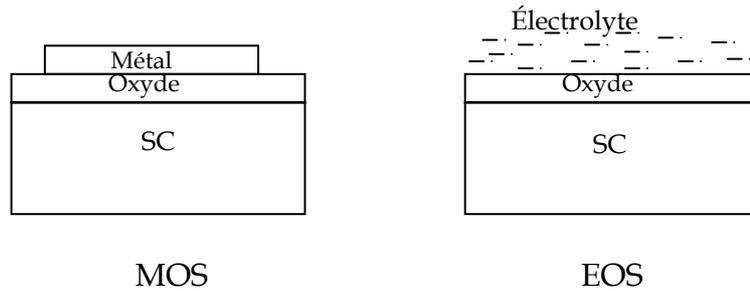


Fig.I- 10 : Schéma simplifier des structures MOS et EOS.

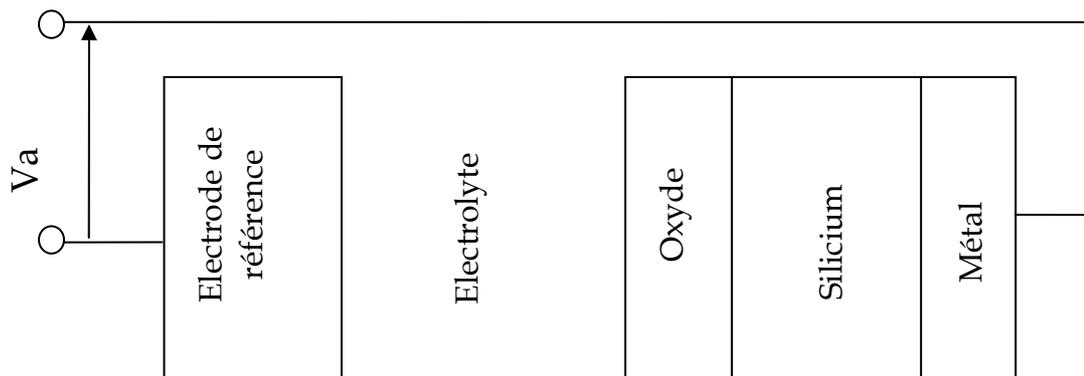


Fig.I- 11 : Schéma de la structure EOS [16].

Afin d'éviter les confusions dans l'utilisation des définitions et des symboles propres à chaque matière, nous allons définir les différents potentiels utilisés par la suite.

Le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ est une quantité qu'il convient de décomposer en deux termes, l'une électrique ϕ et l'autre chimique μ donc on peut écrire le potentiel électrochimique sous la forme suivante :

$$\bar{\mu} = q\phi + \mu \quad (I-5)$$

Il est d'usage aussi, de distinguer deux sous-composantes électriques : le potentiel électrostatique ψ et le potentiel de surface χ

$$\phi = \psi + \chi \quad (\text{I-6})$$

En physique des solides, l'énergie est définie par rapport au niveau du vide, tandis que dans une solution électro-chimique, elle est donnée par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH) [17].

VI.4 La structure de la double couche électrique à l'interface électrolyte-solide

Lorsque deux phases de propriétés électrochimiques différentes sont amenées en contact, une redistribution de charge apparaît à l'interface, ce qui entraîne l'apparition d'une différence de potentiel (ddp). Cette redistribution de charge et cette ddp à l'interface sont caractéristiques des propriétés électrochimiques du système électrolyte-solide. La région de l'interface solide-liquide est appelée la double couche électrique, (Fig.I-12), le côté de la double couche situé dans la solution et qui est le plus près du solide est appelé couche interne, elle contient les molécules de solvants et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette couche interne est aussi appelée couche de Stern ou couche de HelmHotz. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de HelmHotz (PIH), tandis que le lieu des centres des ions solvatés les plus proches du solide est appelé plan externe de HelmHotz. L'interaction des ions solvatés avec le solide met seulement en jeu des forces électrostatiques. Ces ions sont dits non spécifiquement adsorbés en raison de l'agitation thermique dans la solution. Les ions non spécifiquement adsorbés sont situés dans une région tridimensionnelle appelée couche *diffuse* qui s'étend du plan PEH jusqu'au sein de la solution

VI.5 Théorie de la double couche électrique de Gouy-Chapman

La distribution de potentiel et de charge dans la couche diffuse est décrite par la théorie de Gouy-Chapman [16, 18]. Il est à noter que les équations de base sont analogues à celles utilisées en physique de semiconducteur. La relation entre le potentiel électrique $\psi(x)$ à une distance x du plan PEH et la densité de charge d'espace $\rho(x)$ est donnée par l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_w} \quad (\text{I-7})$$

Où ϵ_w : la permittivité de l'eau.

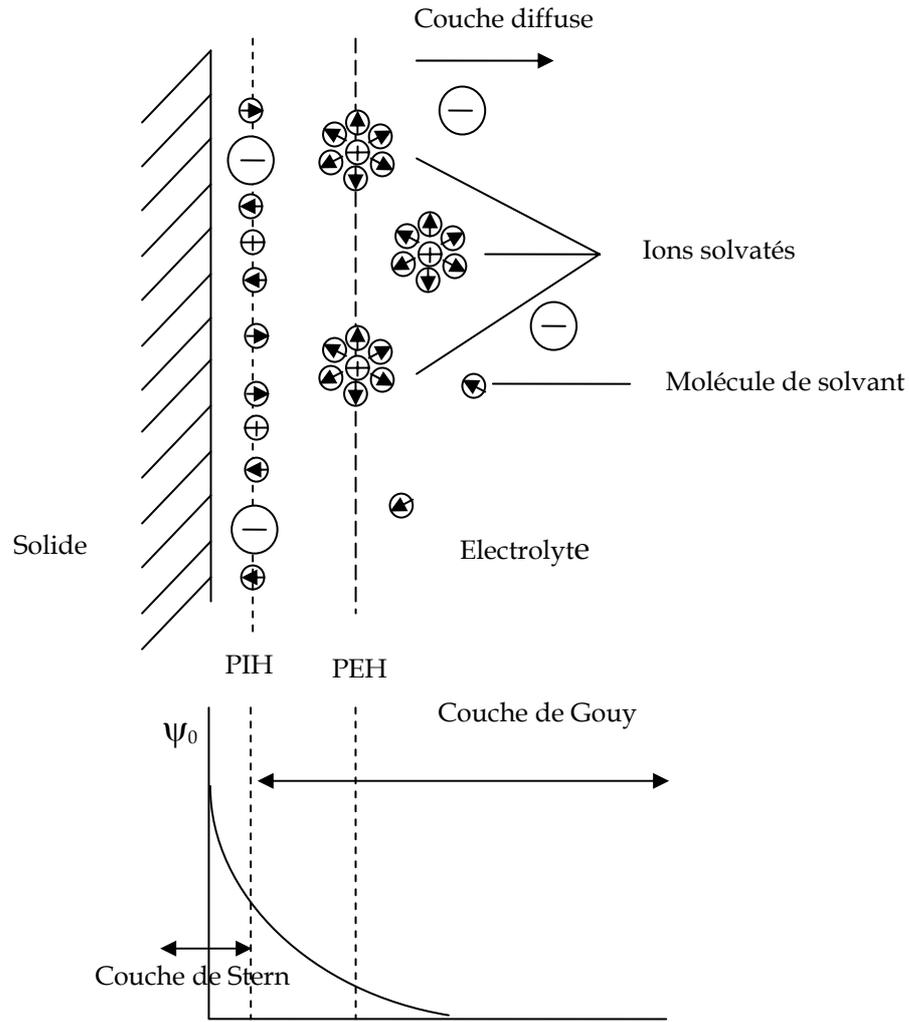


Fig.I- 12 : Représentation schématique du double couche Électrique à l'interface solide-électrolyte [4,18].

La distribution des ions dans la double couche est décrite par le statistique de Boltzman

$$c_i(x) = c_{i0} \exp\left(-\frac{q_i \psi(x)}{kT}\right) \quad (I-8)$$

Où c_i et q_i sont respectivement la concentration et la charge de l'ion i .

La densité de charge est donnée par :

$$\rho(x) = \sum_i c_i q_i = \sum_i c_{i0} q_i \exp\left(-\frac{q_i \psi(x)}{kT}\right) \quad (I-9)$$

La combinaison des équations (1-7) et (1-9) conduit à l'équation de Poisson-Boltzman

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_w} \sum_i c_{io} q_i \exp\left(-\frac{q_i \psi(x)}{kT}\right) \quad (\text{I-10})$$

Pour un électrolyte symétrique où les ions ont une charge de valeur absolue :

$$q_+ = -q_- = q$$

$$c_+ = c_- = c$$

Il est possible d'intégrer l'équation (I-10) avec les conditions aux limites suivantes :

$$\psi(x) = \psi_d \quad \text{à} \quad x = 0$$

$$\psi(x) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad \text{à} \quad x = \infty$$

La solution de cette équation est donnée par [17]

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -\left[\frac{8kTc}{\epsilon_w}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh\left[\frac{q\psi}{2kT}\right] \quad (\text{I-11})$$

En utilisant la loi de Gauss, on obtient la charge de la couche diffuse.

$$\sigma_d = -(8 \epsilon_w kTc)^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh\left[\frac{q\psi_d}{2kT}\right] \quad (\text{I-12})$$

En différentiant l'équation précédente on obtient la capacité différentielle de la couche diffuse.

$$C_d = -\frac{d\sigma_d}{d\psi_d} = \left[\frac{2q^2 \epsilon_w c}{kT}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \cosh\left[\frac{q\psi_d}{2kT}\right] \quad (\text{I-13})$$

VI.6 L'interface électrolyte-solide

La réponse chimique des capteurs EOS est liée au potentiel qui se développe à l'interface oxyde-électrolyte. La différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte est déterminée par l'égalité du potentiel électrochimique de l'espèce en commun aux deux phases. L'égalité des potentiels conduit à la loi de Nernst [19] :

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln a_i \quad (\text{I-14})$$

Avec R : constante de gaz.

T : température absolue en (°K).

F : constante de Faraday.

$$\frac{RT}{F} = \frac{kT}{q} \text{ Dans le cas des états physiques solides.}$$

a_i : l'activité de l'espèce i , avec $a_i = f_i \cdot c_i$

f_i : le coefficient d'activité et c_i : la concentration des espèces.

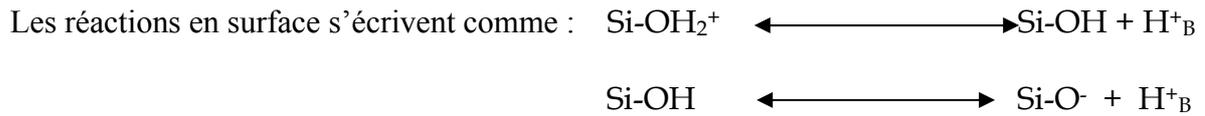
Cette relation montre que la réponse de l'électrode varie linéairement avec le logarithme de l'activité de l'ion.

Pour expliquer la réponse chimique des structures EOS, la théorie se limitait à l'application de la loi de Nernst. Or, dans le cas d'une électrode avec une couche de SiO₂ ou de Si₃N₄ comme membrane sensible au pH, la sensibilité est comprise respectivement entre (28 et 50 mV/pH) et (45 et 56 mV/pH) c'est-à-dire plus faible dans tous les cas que la valeur prédite par la loi de Nernst, 59,2 mV/pH à la température de 25° C.

Pour comprendre le phénomène qui a lieu à l'interface diélectrique-électrolyte, plusieurs mécanismes ont été proposés. La théorie de « site Binding » [20] est à l'heure actuelle la théorie qui semble la mieux convenir pour expliquer le fonctionnement de ces structures. Dans ce modèle, la surface d'oxyde est considérée comme amphotère c'est-à-dire, que les groupes d'hydroxyles de la surface (groupement silonal SiOH) peuvent être neutres, chargés positivement ou chargés négativement suivent le pH de la solution Figure (Fig.I-13).

Le pH dépend de la charge de surface. Le modèle « site binding » a été adapté par Bousse et al pour les CHEMFETs avec la grille en SiO₂ [21]. Ils ont également développé une théorie dans laquelle intervienne le pH au point de charge nulle ou pH_{pcn}, ce dernier est un pH particulier qui correspond à l'état de charge électrique nul à la surface de membrane.

Les mécanismes d'accumulation de la charge en surface du diélectrique se présente comme un équilibre thermodynamique entre les groupes SiOH en surface et les ions H⁺ en électrolyte.



Avec H^+_B représentent les protons dans le volume de la solution.

De ces réactions chimiques il est clair qu'un emplacement extérieur à l'origine neutre d'hydroxyle puisse lier un proton de la solution en volume, devenant un emplacement positif aussi bien que donnent un proton à la solution, laissant un emplacement négatif sur la surface d'oxyde. Pour cette raison il s'appelle emplacement amphotère.

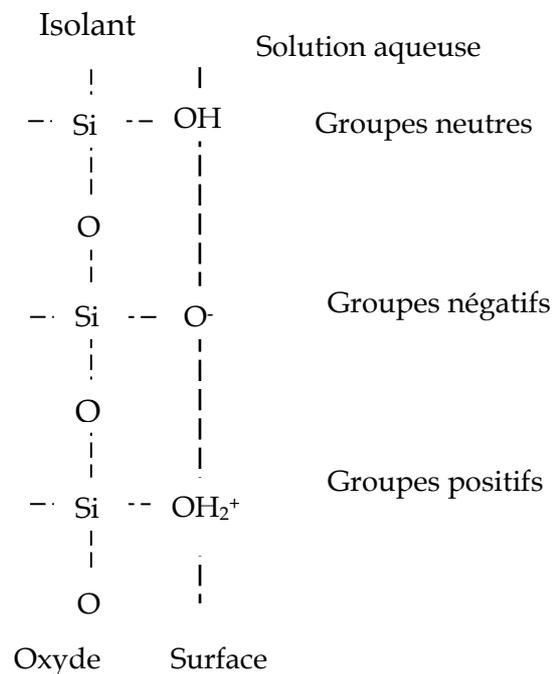


Fig.I- 13 : Représentation schématique du «site Binding» modèle [19,20].

VI.7 Expression du potentiel ψ_0 à l'interface électrolyte-oxyde en fonction du pH

Dans la théorie de «site binding», la valeur d'interface ψ_0 est déterminée essentiellement par l'état de charge des sites amphotères SiOH. Le caractère acide ou basique de ces sites est caractérisé par deux constantes d'équilibre ou de dissociation k_a et k_b [19].

IV.7.1 Calcul des constantes de dissociation k_a et k_b

Pour les réactions d'équilibre, l'ensemble suivant d'équations thermodynamiques est valide:

$$\overline{\mu}_{S_iOH} = \overline{\mu}_{S_iO^-} + \overline{\mu}_{H_B^+} \quad (I-15)$$

$$\overline{\mu}_{S_iOH_2^+} = \overline{\mu}_{S_iOH} + \overline{\mu}_{H_B^+} \quad (I-16)$$

Avec $\overline{\mu}_i$, $\overline{\mu}_j$ représentant respectivement le potentiel chimique et électrochimique de l'espèce i et j.

Les potentiels électrochimiques peuvent être écrits comme :

$$\overline{\mu}_{H_B^+} = \mu_{H_B^+} + q\psi_B \quad (I-17)$$

$$\overline{\mu}_{S_iH_2^+} = \mu_{S_iH_2^+} + q\psi_s \quad (I-18)$$

$$\overline{\mu}_{S_iO^-} = \mu_{S_iO^-} - q\psi_s \quad (I-19)$$

Avec ψ_B et ψ_s sont les potentiels électriques dans le volume de la solution et sur la surface d'oxyde, respectivement

$$\mu_x = \mu_x^0 + kT \ln a_x \quad (I-20)$$

Où le μ_x^0 est le potentiel chimique standard des espèces x et a dénote l'activité sans dimensions des protons en volume H_B^+ ou le nombre de sites en mole par unité de surface d'un des groupes extérieurs, dans ce cas a_x est remplacée par ν_x .

En combinant avec les équations (I-17) (I-19) et en substituant le résultat de cette combinaison dans les équations (I-15) et (I-16), nous obtenons :

$$\mu_{S,OH}^0 + kT \ln \nu_{S,OH} = \mu_{S,O^-}^0 + kT \ln \nu_{S,O^-} - q\psi_s + \mu_{H_B^+}^0 + kT \ln a_{H_B^+} + q\psi_B \quad (I-21)$$

$$\mu_{S,OH_2^+}^0 + kT \ln \nu_{S,OH_2^+} + q\psi_s = \mu_{S,OH}^0 + kT \ln \nu_{S,OH} + \mu_{H_B^+}^0 + kT \ln a_{H_B^+} + q\psi_B \quad (I-22)$$

Dans l'équation (I-4) ψ_0 a été présenté comme différence entre le potentiel de la surface d'oxyde et de la solution en volume.

$$\psi_0 = \psi_s - \psi_B \quad (I-23)$$

Avec ψ_0 et l'équation de Boltzmann, l'activité des protons en volume $a_{H_B^+}$ peut être lié à l'activité des protons à proximité directe de la surface d'oxyde par :

$$a_{H_s^+} = a_{H_B^+} \exp\left(\frac{-q\psi_0}{kT}\right) \quad (I-24)$$

Par l'introduction des constantes intrinsèques de dissociation sans dimension

$$k_a = \exp\left(\frac{\mu_{S,OH}^0 - \mu_{S,O^-}^0 - \mu_{H_B^+}^0}{kT}\right) \quad (I-25)$$

$$k_b = \exp\left(\frac{\mu_{S,OH_2^+}^0 - \mu_{S,OH}^0 - \mu_{H_B^+}^0}{kT}\right) \quad (I-26)$$

Les équations (I-21) et (I-22) peuvent être simplifiées avec les équations (I-24) (I-26)

$$k_a = \frac{\nu_{S,O^-} \cdot a_{H_s^+}}{\nu_{S,OH}} \quad (I-27)$$

$$k_b = \frac{\nu_{S,OH} \cdot a_{H_s^+}}{\nu_{S,OH_2^+}} \quad (I-28)$$

Les K-valeurs sont des quantités intrinsèques, parce qu'ils sont seulement valides pour l'équilibre chimique à l'interface et pas pour la réaction en volume.

Compte tenu des équations (I-25) et (I-26) on peut conclure que ces constantes intrinsèques de dissociation sont des constantes réelles, et ne dépendent pas de l'état d'ionisation de la surface d'oxyde.

Sur la surface d'oxyde, il y a un nombre fixe de sites à la surface par unité de surface N_s :

$$N_s = \nu_{S,OH^+} + \nu_{S,O^-} + \nu_{S,OH_2^+} \quad (I-29)$$

Selon l'équilibre chimique de sites de surface, une densité de charge surfacique $[C/m^2]$ existe:

$$\sigma_0 = q(\nu_{S,OH_2^+} - \nu_{S,O^-}) = -qB \quad (I-30)$$

Où B est le nombre de groupes négativement chargés moins le nombre de groupes positivement chargés en mole par unité de surface. La combinaison des équations (I-27), (I-28) et (I-30) donne :

$$\sigma_0 = q N_s \left(\frac{a_{H_s^+}^2 k_a k_b}{k_a k_b + k_b a_{H_s^+} + a_{H_s^+}^2} \right) \quad (I-31)$$

L'équation (I-31) montre la relation entre l'activité des protons sur la surface d'oxyde $a_{H_s^+}$ et la densité de charge surfacique en fonction de nombre total de sites disponibles N_s et des constantes intrinsèques de dissociation k_a et k_b .

IV.7.2 Calcul du potentiel ψ_0

Les équations (I-24) et (I-27) à (I-30) permettent d'obtenir une relation entre ψ_0 , σ_0 et le pH. Une autre relation entre ψ_0 et σ_0 peut être obtenue à partir de la théorie de la double couche électrique.

En introduisant les grandeurs sans dimension suivantes :

$$\alpha_+ = \frac{\nu_{S,OH_2^+}}{N_s} \quad \alpha_- = \frac{\nu_{S,O^-}}{N_s} \quad \alpha_n = \frac{\nu_{S,OH}}{N_s}$$

$$\alpha_0 = \frac{\sigma_0}{q N_s} \quad y_0 = \frac{q \psi_0}{kT}$$

Et en posant $k = (k_a k_b)^{-1}$ et $\Delta pK = \log K$

Les équations (I-28) à (I-31) s'écrivent plus simplement

$$\alpha_n + \alpha_+ + \alpha_- = 1 \quad (\text{I-32})$$

$$\alpha_+ + \alpha_- = \alpha_0 \quad (\text{I-33})$$

$$k_a = \frac{\alpha_-}{\alpha_n} a_{H_s^+} \quad (\text{I-34})$$

$$k_b = \frac{\alpha_+}{\alpha_n} a_{H_s^+} \quad (\text{I-35})$$

En combinant les deux dernières équations, on obtient :

$$\alpha_n^2 = k \alpha_- \alpha_+ \quad (\text{I-36})$$

A partir de (I-24), (I-34) et (I-35), on tire:

$$a_{H_b^+} = a_{H_s^+} \exp(y_0) = \left(\frac{k_a}{k_b} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(y_0) F(k, \alpha_0) \quad (\text{I-37})$$

Où $F(k, \alpha_0) = \left[\frac{\alpha_+}{\alpha_-} \right]^{\frac{1}{2}}$ peut être exprimée uniquement en fonction de k et α_0 en

résolvant le système des équations (I-32), (I-33) et (I-36), on trouve :

$$F(k, \alpha_0) = \left[\frac{\alpha_+}{\alpha_-} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{k}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\alpha_0 + \left[\frac{4}{k} + \alpha_0^2 \left(1 - \frac{4}{k} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{(1 - \alpha_0)} \quad (\text{I-38})$$

Dans le cas $y_0 = 0$ et $\alpha_0 = 0$, nous avons

$$F(k, \alpha_0) = 1 \quad \text{et} \quad a_{H_b^+} = \left[\frac{k_a}{k_b} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Ceci est la concentration d'hydrogène pour que la surface soit électriquement neutre.

$$\text{Posons } V = \ln a_{H_B^+} - \ln \left[\frac{k_a}{k_b} \right]^{\frac{1}{2}} = 2.303 \left(pH_{pcn} - pH \right) \quad (\text{I-39})$$

L'équation (I-37) devient:

$$V = y_0 + \ln F(k, \alpha_0) \quad (\text{I-40})$$

La fonction $F(k, \alpha_0)$ donne la déviation de la réponse chimique de la surface par rapport à la réponse nernstienne qui est $V = y_0$, la relation entre V et y_0 est symétrique autour du point de charge nulle pH_{pcn} car : $F(k, \alpha_0) = \left[F(k, \alpha_0) \right]^{-1}$

En tenant compte de ce que k est très grand devant 1 pour les isolants tel que SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , k varie entre 10^3 à 10^8 [18], on peut alors faire l'approximation que $1 - \frac{4}{k} \approx 1$ dans l'expression (I-38) dans ce cas V peut être écrit comme suit :

$$V = y_0 + \sinh^{-1} \left[\alpha_0 \frac{k^{\frac{1}{2}}}{4} \right] - \ln(1 - \alpha_0) \quad (\text{I-41})$$

Cette équation relie le pH avec ψ_0 et σ_0 respectivement le potentiel et la charge à la surface de la membrane sensible.

Pour obtenir la caractéristique ψ_0 / pH , il nous faut une autre relation entre ces trois variables. Elle nous est fournie par la théorie de la double couche électrique.

En adoptant le modèle de Gouy-Chapman, la densité de charge σ_d de la couche diffuse est liée au potentiel ψ_d du plan PEH par l'équation citée ci avant

$$\sigma_d = -(8 \epsilon_w kTc)^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh \left[\frac{q\psi_d}{2kT} \right]$$

Par ailleurs, on sait que ψ_0 et ψ_d sont liés par

$$\psi_0 - \psi_d = -\frac{\sigma_d}{C_{stern}} \quad (I-42)$$

Où C_{stern} est la capacité de la couche de stern.

La figure I-14 représentant l'équilibre des charges dans toute la capacité EOS, nous donne :

$$\sigma_s + \sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (I-43)$$

Où σ_0 est la densité de charge de surface de l'oxyde

σ_s est la densité de charge dans la partie oxyde-semiconducteur.

La quantité de charge σ_s a pour effet d'immobiliser un certain nombre de sites à l'interface isolant-électrolyte, qui ne pourront plus participer aux réactions chimiques.

L'équation (I-43) se réduit donc à :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (I-44)$$

La combinaison des trois équations (I-12), (I-42) et (I-44) conduit à :

$$\psi_0 = 2\left(\frac{kT}{q}\right) \sinh^{-1} \left(\frac{\sigma_0}{(8\epsilon_w)kTc^-} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{\sigma_0}{C_{stern}} \quad (I-45)$$

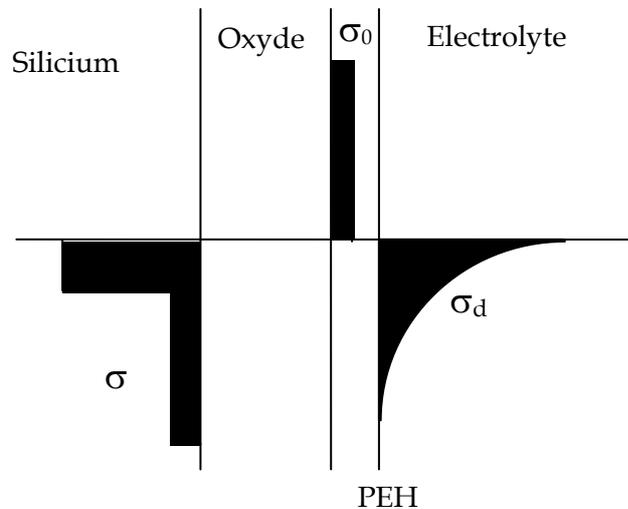


Fig.I- 14 : Profil des charges dans le système électrolyte-SiO₂-silicium [18].

La combinaison des l'équations (I-38), (I-40) et (I-45) donne une relation directe entre ψ_0 et le pH [21]. En rappelant que

$$V = -2.303 \left(pH - pH_{pcn} \right) \quad \text{et que} \quad y_0 = \frac{q\psi_0}{kT}, \text{ cette relation est donnée par :}$$

$$V = y_0 + \sinh^{-1} \left(\frac{y_0}{\beta} \right) \quad (\text{I-46})$$

$$\text{Où } \beta = \left(2q^2 N_s \right) / \left(k^{\frac{1}{2}} c_{eq} kT \right) \quad (\text{I-47})$$

$$\text{Et } c_{eq}^{-1} = 2 \left(\frac{kT}{q} \right) \left(8 \mathcal{E}_w kTc \right)^{\frac{1}{2}} + c_{stern}^{-1} \quad (\text{I-48})$$

On sait que la réponse chimique de la membrane isolante est d'autant meilleure que β est grand [18]. Ce qui correspond à N_s grand ou à un $\Delta pk = \log k$ petit. Donc dans le cas ou $y_0 \ll \beta$ on peut développer linéairement le Sinh^{-1} et l'équation (I-46) devient :

$$V = y_0 + \left(\frac{y_0}{\beta} \right) \quad (\text{I-49})$$

Ecrite avec ψ_0 et le pH, elle devient :

$$\psi_0 = 2.0303 \frac{kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} \left(pH_{pcn} - pH \right) \quad (\text{I-50})$$

Ce comportement linéaire apparaît pour les membranes avec un paramètre β élevé.

Dans la théorie de « site Binding » présentée ici, le potentiel d'interface oxyde-électrolyte peut être décrit par deux paramètres seulement β et pH_{pcn} . Tous les paramètres caractérisant la réactivité de la surface de l'oxyde sont groupés en un seul paramètre β , qui est suffisant avec le pH_{pcn} pour caractériser la réponse chimique de l'oxyde. Parce que, dans l'expression de β , il y'a la capacité de l'interface qui dépend aussi de l'électrolyte utilisé, en particulier, sa concentration. La sensibilité du capteur pH ISFET est donc finalement définie comme la variation de ψ_0 par rapport à variation du pH de la solution :

$$S = \frac{\partial \psi_0}{\partial (pH_{pcn} - pH)} = 2.3 \left(\frac{kT}{q} \right) \alpha \quad (I-51)$$

$$\text{Avec } \alpha = \frac{\beta}{\beta + 1}$$

Quand β est grand, c'est-à-dire α proche de 1, la sensibilité du capteur est maximale de l'ordre de 59,2mV/pH à 298 K : on parle alors d'une réponse nernstienne.

V. INTEGRATION DES COUCHES IONOSENSIBLES

VI.1 Détection du pH

Pour un fonctionnement d'un capteur ISFET, le matériau constituant la grille ionosensible doit posséder les propriétés suivantes [22] :

- ✓ être sensible et sélectif à l'ion à détecter.
- ✓ être passivant à la surface du silicium pour cela il faut isoler et protéger le canal du transistor de la solution à analyser.
- ✓ présenter une bonne barrière à la diffusion et à la migration des ions.

Il est difficile de trouver un seul matériau qui possède ces trois propriétés en même temps. En pratique, le matériau de grille est généralement constitué par la combinaison de plusieurs diélectriques. Donc l'amélioration des propriétés des capteurs ISFETs passe par l'investigation et l'optimisation des matériaux de détection et de leurs dépôts sur la grille de SiO₂. De nombreuses membranes sensibles aux ions d'hydrogène ont été élaborées afin d'améliorer la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la durée de vie. Les principales membranes sensibles aux ions hydrogène et leurs caractéristiques sont:

- ✓ L'oxyde de silicium (SiO₂) fut le premier isolant étudié mais ce matériau a rapidement montré ses limites [1]. S'il est bien adapté en tant qu'isolant de grille, par sa bonne tenue au claquage et ses qualités d'interface, son utilisation pour la mesure du pH est très moyenne. Il présente une réponse non nernstienne (25-48 mV/pH) et même non linéaire [23], un temps de réponse très long et souffre de fortes dérives ainsi que l'effet d'hystérésis peut atteindre 10 à 20% de la réponse totale. La théorie de la dissociation des sites de surfaces (site-binding) a expliqué l'ensemble de ces phénomènes par la présence de groupes silanols SiOH à la surface de l'isolant [20] mais aussi par la diffusion des ions hydroxyles OH⁻ dans la couche d'oxyde [24].

- ✓ Le nitrure de silicium (Si_3N_4) a été parmi les premiers matériaux utilisés dans les capteurs chimiques [25], ce matériau est maîtrisé dans la technologie des circuits intégrés. Généralement, il est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [26, 27]. Le capteur ISFET avec la grille diélectrique $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ est caractérisé par un court temps de réponse, un faible courant de fuite et une sensibilité quasi-nernstienne (autour de 50-56mv/pH).
- ✓ L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est habituellement obtenu par dépôt chimique en phase vapeur. Cependant il existe une technique alternative de dépôt par laser pulsé (LPD) qui est chargée d'améliorer la sensibilité du capteur ainsi que sa stabilité temporelle par une meilleure qualité des couches obtenue [28]. La sensibilité de cette membrane est autour de 53-56mV/pH, néanmoins les capteurs ISFETs avec la couche $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ possèdent une importante dérive temporelle.
- ✓ L'oxyde de tantale (Ta_2O_5) est déposé soit par pulvérisation radiofréquence RF [29], soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [30]. Cette couche diélectrique est prometteuse pour la détection des ions d'hydrogène. Elle possède une bonne sensibilité de 58-59mv/pH et une petite dérive temporelles de 0,03-0,05pH/jour. Les membranes Ta_2O_5 ne sont pas sélectives aux ions potassium K^+ , calcium Ca^{+2} et sodium Na^+ .

Ces deux derniers oxydes présentent l'inconvénient de ne pas être totalement compatibles avec les technologies des circuits intégrés mais sont naturellement caractérisés par des réponses au pH quasi-nernstienne.

- ✓ L'oxyde d'étain (SnO_2) est déposé soit par évaporation thermique soit par pulvérisation [31]. La structure amorphe de SnO_2 assure la meilleure sensibilité aux ions d'hydrogène de 58mv/pH par rapport à la structure polycristalline mais elle présente des faibles dérives et hystérésis [32], Jusqu'à présent, le dioxyde d'étain reste le matériau le plus utilisé et le plus employé pour les capteurs de gaz ampérométriques [33].
- ✓ L'oxyde de tungstène (WO_3) est déposé par pulvérisation radiofréquence. Le capteur ISFET avec la grille SiO_2/WO_3 possède une rapidité élevée mais par contre sa sensibilité est autour de 50mv/pH [34].
- ✓ L'oxyde de zirconium (ZrO_2) déposé par CVD, n'a pas trouvé d'utilisation pratique à cause de sa faible sensibilité [35].
- ✓ Le silicium amorphe hydrogéné ($\text{Si} : \text{H}$) déposé par PECVD où la sensibilité de ce type de pH-ISFETs augmente avec la température du milieu analysé. A température ambiante de 25°C elle est de 50mv/pH et à température de 65°C la sensibilité atteint la valeur de 59mv/pH [36] ;
- ✓ Le carbone structure diamant (DLC) est une bonne solution pour analyser les milieux agressifs grâce à ses propriétés chimiques et mécaniques excellentes [37]. Sa sensibilité

- au pH est autour de 54-59 mV/pH [38], mais malgré cette bonne sensibilité et stabilité, le procédé de fabrication reste coûteux par rapport au pH-ISFET avec la grille $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$;
- ✓ L'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) est déposé par LPCVD où la sensibilité de ce type de membrane dépend de rapport $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ [38]. Par exemple, pour $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O} = 0,2$ la sensibilité est autour de 39 mV/pH et pour $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O} = 2$ la sensibilité atteint la valeur de 53 mV/pH.

Le tableau I-1 donne un sommaire des couches ionosensibles utilisées dans le capteur ISFET.

Caractéristiques	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	ZrO_2	Ta_2O_5
Intervalle de pH	4-10	1-13	1-13	0-8	2.5-13
Sensibilité [mv/pH]	25-46	46-56	53-56	50-56	55-57
Temps de réponse [95%]	< 1min	<1s	< 1s	>1min	<1s
Stabilité [mv/h, pH]	unstable	1.0	0.8	0.2	0.5

Tableau.I- 1: Caractéristiques des couches ionosensibles pour la détection du PH d'un capteur ISFET [39].

Pour aller plus loin, notons que les matériaux conducteurs tels que Pt [40], TiN [4] sont également sensibles aux ions hydrogène. On peut citer ici d'autres types d'oxydes sensibles aux ions hydrogène : TiO_2 , PtO_2 , Ir_2O_3 , OsO_2 [2]. Ces couches sont déposées sur une grille diélectrique par pulvérisation. Leur sensibilité au pH est autour de 55 mV/pH. Cependant, elles n'ont pas trouvé une large utilisation pratique.

VI.2 Détection d'ions en solution

Le caractère principal du capteur ISFET est d'être universel. Il peut détecter plusieurs ions autres que le proton H^+ en utilisant tout simplement une membrane ionosensible appropriée. La difficulté consiste à les intégrer au sein de la structure de l'ISFET. La détection des cations et anions, comme K^+ , Na^+ , Ca^+ , NH_4^+ , NO_3^- , etc, est habituellement basée sur des membranes organiques [4]. Néanmoins, l'aspect économique du développement des capteurs nécessite leur intégration à l'aide des techniques de fabrication collective afin d'assurer un bon niveau de reproductibilité.

On constate donc que le caractère générique de la structure pH-ISFET permettra leur adaptation à la détection d'autres types de cations et d'anions. Dans le domaine des analyses médicales, il est intéressant de savoir détecter les ions Na^+ et K^+ .

V.2.1 Détection des ions Na^+

Plusieurs membranes inorganiques ont été envisagées pour la détection des ions Na^+ . Elle peuvent être obtenues soit par l'incorporation des ionophores sélectives dans des membranes plastifiées ou valinomycine (PVC) [41] soit par la formation des verre non organiques à base de borosilicate B $(\text{OCH}_3)_3$ ou d'aluminosilicate Al $(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ déposées par CVD. La sensibilité de ce type de capteur est autour de 55 mV/pNa dans la gamme de pNa = [1-3] à pH = 8.

Malgré la potentialité de détection de la première catégorie des membranes, les contraintes essentielles de ces membranes sont liées à leur adhérence sur le diélectrique de l'ISFET, à leur grande résistance, à leur dérive temporelle et à leur durée de vie.

L'adjonction d'ionophores obtenue synthétiquement qui sont plus souples, offre la possibilité de modifier les propriétés chimiques des couches sensibles.

Il est à signaler l'existence d'autres méthodes pour la fabrication des membranes sensibles à l'ion de sodium Na^+ , à savoir [4] :

- ✓ les membranes à base de couches ultraminces de type LB (Langmuir-Blodgett) possédant une faible sensibilité de 19 mV /pNa pour la gamme de pNa = [2-6] ;
- ✓ les membranes à base de PI (PolyImide) adhèrent bien en surface mais leur sensibilité sont relativement faibles par rapport aux membranes PVC ;
- ✓ les membranes PSX (PolySiloxane) caractérisées par une bonne adhérence en surface silanisée, une bonne compatibilité avec la technologie silicium et une bonne sensibilité.

V.2.2 Détection des ions k^+

Les membranes composites PVC pour la détection de potassium sont introduites pour la première fois par Moss et al [42]. Ce type de membrane présente quelques inconvénients en particulier les problèmes d'adhérence sur la surface.

Baccar et al ont proposé d'utiliser l'implantation ionique de potassium K^+ et d'aluminium Al^{+3} de faible énergie dans la grille isolante SiO_2 [43]. Par cette technique de fabrication qui est compatible avec la technologie des circuits intégrés la membrane sensible présente, au contraire des polymères, une grande stabilité, une bonne sélectivité et une grande durée de vie. La réponse optimale de 41-44 mV/pK a été obtenue pour des doses de 5×10^{15} et 10^{16} ions/cm² respectivement pour les ions potassium et aluminium. Dans la bibliographie [44] on trouve des capteurs pK-ISFETs basés sur les matrices de PVC, de polyuréthane et de

PXS, ils montrent une bonne sensibilité de 56 mV/pK et une faible interférence avec des ions Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

V.2.3 Détection de calcium Ca^{2+}

Pour rendre les capteurs pH-ISFET sensibles aux ions calcium, on dépose sur la grille de SiO_2 des membranes polymériques. La sensibilité de ces capteurs est autour de 28 mv /pCa quelle que soit la matrice [4].

VI. COMPATIBILITE DE L'ISFET AVEC LA TECHNOLOGIE CMOS

La compatibilité totale de la fabrication d'ISFET avec la technologie CMOS sub-micronique devra être due possible du fait que le dépôt des couches sensibles d'un certain pH peuvent être obtenus par le processus submicronique standard de la technologie CMOS.

L'ISFET est basé sur la structure de dispositif de transistor MOSFET, donc, il peut être manufacturé en utilisant un CMOS comme processus, cette technologie est la plus utilisée pour les microsystèmes. Les capteurs chimiques sont habituellement fabriqués en utilisant le processus modifié de CMOS sur des substrats de silicium type p, (Fig.I-15).

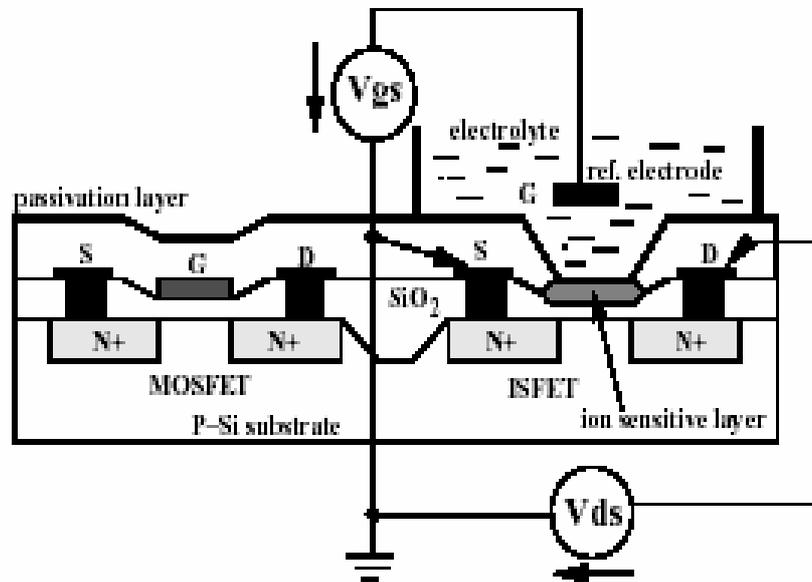


Fig.I- 15 : Représentation schématique d'un MOSFET et d'un ISFET [39].

Notons que les différentes méthodes de fabrication des ISFETs sur la base du processus standard modifié de CMOS ont été réalisées dans la littérature [45, 46, 47] avec des étapes supplémentaires du processus de fabrication.

L. Bousse et al [46] ont fabriqué des ISFETs avec une grille de polysilicium pour résoudre l'autoalignement des régions source et drain, ils proposent de laisser le polysilicium sur l'ISFET comme grille flottante, alors que C. Cané et al proposent le déplacement de polysilicium de grille par gravure [39]. La technologie CMOS de 2.5 μm a été présentée par C. Cané et al [45] pour la fabrication d'ISFETs utilisant trois étapes de processus supplémentaires. D'autres auteurs [47] ont étendu le processus CMOS de 1.2 μm en appliquant quatre étapes de processus supplémentaires pour l'ISFET.

Quand au processus CMOS non modifié est également employé pour fabriquer un ISFET dont la couche de polysilicium doit être laissée dans la région de grille pour bien définir les régions source et drain [39].

VII. NON IDEALITE DE CAPTEUR CHIMIQUE ISFET

Bien que le concept d'ISFET ait existé pendant plus de 30 années, l'application pratique émerge toujours seulement très lentement. Dans cette section, on adressera quelques problèmes pratiques qui demeurent limitants des facteurs dans la découverte commerciale des ISFETs.

VI.1 Dépendance d'ISFET à la température

On peut observer la similitude dépendance de transistor MOSFET et d'ISFET à la température [48,49]. Les paramètres dépendants de la température dans les équations de courant de drain (I-2) et (I-3) sont seulement les termes β et V_T . Le paramètre β de l'ISFET est proportionnel à la mobilité μ des porteurs dans le canal.

La mobilité est une fonction inverse de la température absolue T selon l'expression empirique [39],

$$\mu(T) = \mu(300K) \left(\frac{300}{T} \right)^a \quad (\text{I-52})$$

Où l'exposant "a" est compris entre 1,0 et 1,5.

Le potentiel de Fermi de l'équation de V_T de transistor MOSFET dépend aussi de la température; en outre, on assume que la concentration intrinsèque de porteur est donnée par :

$$n_i = B T^{1.5} \exp\left(\frac{-q E_g(0)}{2kT}\right) \quad (\text{I-53})$$

Avec B une constante qui dépend de la température T.

$E_g(0)$ est l'énergie de gap à 0°K qui dépend aussi de la température selon la relation suivantes :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\gamma + T} \quad (\text{I-54})$$

Pour le silicium, $\alpha = 7.02 \cdot 10^{-4}$, $\gamma = 1108$, et $E_g(0) = 1.16\text{eV}$.

Maintenant nous analyserons l'influence de la température sur la tension de seuil V_T de la structure ISFET [39] équation (I-4) :

- (i) La tension de l'électrode de référence E_{ref} dépend de la température selon :

$$E_{ref} = 4.7 + 0.205 + 1,4 \cdot 10^{-4} (T - 289.16) \quad (\text{I-55}).$$

- (ii) Le potentiel électrolyte-isolant ψ_0 dépend également de la température par la présence des termes β , k_a et k_b . La dépendance du terme β est exprimé par l'équation (I-47) tandis que k_a et k_b varient en fonction de la température selon l'équation suivante :

$$k_{a,b} = k (300)^{\frac{300}{T}} \quad (\text{I-56})$$

- (iii) De même, le potentiel de surface de l'électrolyte χ_{sol} est varié avec la température par :

$$\chi_{sol} = 0.05 [1 - \exp(-0.86 pI)] [1 - 0.008(T - 298.16)] \quad (\text{I-57})$$

Avec $pI = -\log_{10}(FI)$, avec FI indique la concentration ionique.

Les équations de (I-52) à (I-57) définissent le comportement thermique de l'ISFET.

Les études faites par Jung-Lung CHIANG et al [50] ont démontré que les ISFETs ont une grande instabilité thermique, ce qui mène à l'inexactitude de mesure, donc il est très important d'étudier le comportement thermique d'ISFETs et de déterminer des méthodes pertinentes pour améliorer leurs stabilités thermiques. Ces auteurs sont effectué des mesures

de I_{DS} en fonction de V_{GS} à différentes températures ambiantes : 5, 25, 45 et 65 °C dans une solution tampon de pH = 3. Des séries de courbes I_{DS} – V_{GS} ont été obtenues, comme montré sur la figure I-16.

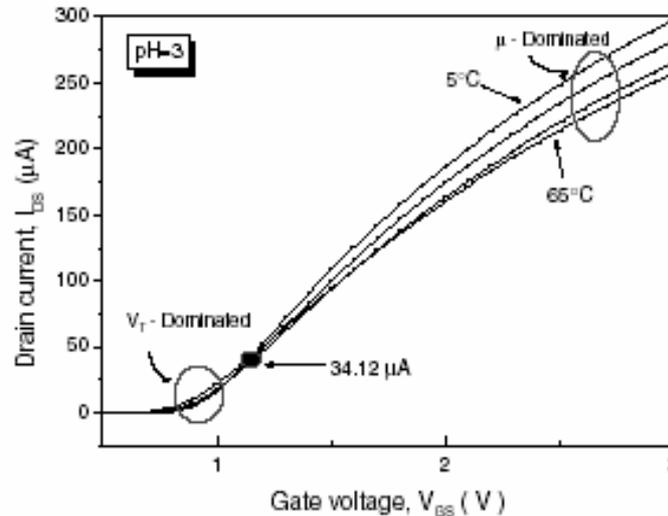


Fig.I- 16 : Variation de I_{DS} en fonction de V_{GS} d'un capteur ISFET

pour différentes températures [50].

VI.2 Dépendance de la lumière

L'ISFETs, aussi bien que les MOSFETs, sont sensibles à la radiation optique. Deux régions photosensibles peuvent être distinguées [51] :

- ✓ les jonctions p-n de la source et de la grille (augmentation des courants de saturation).
- ✓ le canal d'ISFET (changement de la tension de seuil V_T).

Les résultats obtenus par ces auteurs prouvent que la lumière a pratiquement une petite influence sur la tension de seuil d'ISFET, seulement les courants de saturation en volume de source et de drain augmentent.

De même Jung-Lung CHIANG et al confirment l'effet de la lumière sur les capteurs ISFETs [50], ils montrent que l'exposition à la lumière est très critique pour des applications d'ISFET. L'influence de la lumière sur le comportement d'ISFET sous diverses intensités de la lumière (0 –4000 lx) est examinée. La lumière incidente produit des paires trou-électron dans le substrat. Cet effet a comme conséquence une augmentation de courant et un décalage dans la tension de seuil. On peut observer cet effet sur les figures (I-17, I-18).

La figure (I-17) montre la variation de I_{DS} en fonction de V_{GS} d'un capteur ISFET avec et sans l'illumination de lumière.

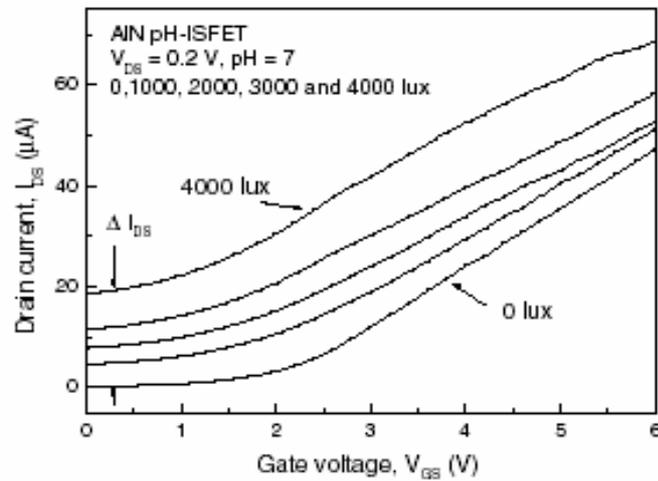


Fig.I- 17 : Variation de I_{DS} en fonction de V_{GS} d'un capteur ISFET pour différentes intensités de lumière [50].

La figure (I-18) montre les caractéristiques I_{DS} - V_{DS} de ce capteur sous l'illumination du 0 à 4000 lx.

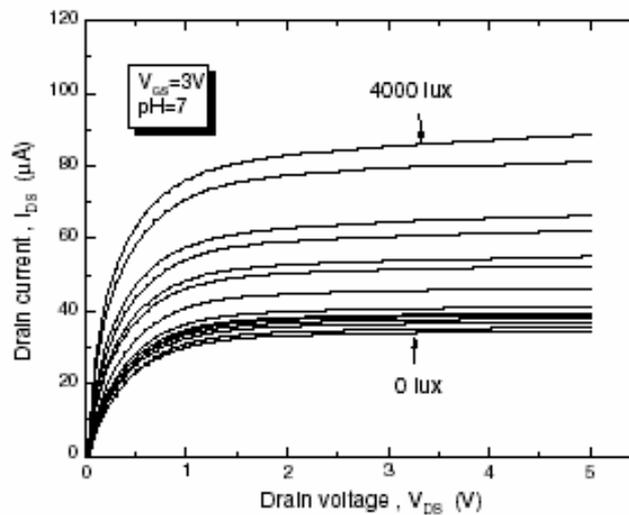


Fig.I- 18 : Variation de I_{DS} en fonction de V_{DS} d'un capteur ISFET pour différentes intensités de lumière [50].

Les variations de la sensibilité avec et sans exposition à la lumière sont montrées dans le tableau suivant. Les résultats expérimentaux prouvent que ces variations sont affectées par différentes intensités de la lumière.

Intensité de la lumière (lx)	La sensibilité mV/pH
0	57.3
200	56.8
400	57.1
600	38.6
800	57.1
1000	26.4

Tableau.I- 2 : La sensibilité d'un capteur ISFET avec et sans illumination de lumière [50].

Sur la base de ces résultats, on peut conclure qu'une augmentation d'intensité de la lumière augmente le nombre de porteurs minoritaires dans l'ISFET, produisant une augmentation du courant de fuite. Cet effet produit des dommages instables pendant la mesure. Par conséquent, dans les applications de biodétecteur de pH-ISFET, l'utilisation est réduite à des intensités de la lumière non élevées.

Plusieurs techniques sont proposées pour réduire la sensibilité à la lumière :

- ✓ deux ISFETs avec des sensibilités au pH différentes peuvent être utilisés dans une configuration d'interface d'un capteur différentielle [52].
- ✓ couvrir la grille d'ISFET par une couche flottante de Pt [53].

De plus, les régions source et drain devraient être aussi petites que possible ou soient couvertes par une couche non transparente protectrice afin d'éliminer la sensibilité de la lumière de courants de saturation de jonction p-n.

VI.3 Dérive temporelle

La dérive signifie un décalage temporel de la tension de sortie dans des conditions constantes comme la température, la valeur de pH et la concentration de la solution tampon [54]. Cet effet limite l'applicabilité d'un tel capteur ISFET, particulièrement dans le domaine médical. La dérive peut être modérée et corrigée dans certaines limites [39], l'ISFET a été couplé à un amplificateur et à des circuits de contrôle et de correction pour mettre à jour la tension source-drain de l'ISFET à un potentiel constant et pour corriger des effets de dérive du microcapteur de pH.

VIII. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DES ISFETS

Le tableau I.3 regroupe les avantages et les inconvénients des capteurs chimiques ISFETs.

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

Tableau.I- 3 : Avantages / Inconvénients des capteurs chimiques ISFETs [4].

IX. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à un état de l'art sur les capteurs chimiques de type ISFET. En premier lieu nous avons commencé par un aperçu sur les capteurs chimiques en générale tout en précisant les principales familles. En second lieu une synthèse bibliographique sur le principe de fonctionnement des ISFETs a été détaillée par le développement des formules, cette étude est basée sur les deux théories principales (Nernst et Site Binding). Pour mettre en évidence l'amélioration de la sensibilité de ces capteurs, de nombreuses couches ionosensibles ont été intégrées ce qui nous a amené à présenter de manière générale quelques couches et pour terminer nous avons jugé utile de récapituler les avantages et inconvénients des capteurs chimiques de type ISFET.

I. INTRODUCTION

La microélectronique est un domaine particulièrement exigeant, mais malgré les barrières technologiques qui freinent son évolution. Ce domaine est toujours distingué par son aptitude à produire régulièrement de nouvelles générations de dispositifs et par une réduction importante de ses composants. Le matériau utilisé principalement pour la fabrication de ces composants est le silicium. Ce matériau présent en abondance sur la terre possède d'excellentes propriétés mécanique et thermique [55] et on le retrouve sous forme de trois structures différentes : amorphe, polycristallin et monocristallin qu'on présentera dans ce chapitre. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des matériaux à base de silicium, ces matériaux sont élaborés par la technique LPCVD et dopés par deux modes différents. Des traitements thermiques de ces films sont réalisés à l'aide de fours de type LTA. Pour caractériser ces films, nous avons utilisé deux méthodes, l'une est électrique et l'autre est physico-chimique. Pour la caractérisation électrique, nous avons mesuré la résistivité par la méthode de quatre pointes alors que pour la caractérisation physico-chimique, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour identifier les liaisons chimiques existant dans le film.

II. STRUCTURE DU SILICIUM

En cristallographie, la structure d'un cristal est complètement décrite par les paramètres de réseau : sa maille élémentaire, son groupe d'espace et la position des atomes. Le silicium comme beaucoup d'autres éléments peut exister sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état cristallin et l'état amorphe.

VI.3 Silicium monocristallin

Dans un cristal idéal de silicium les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance inter-atomique $d = 2.35\text{\AA}$ (fig.II-1). La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent [56]. A ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dont le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permise et interdite pour les électrons. La bande interdite séparant la bande permise supérieure appelée bande de valence de la bande permise au-dessus appelée bande de conduction qui est égale à $E_g = 1.12\text{eV}$ à la température ambiante.

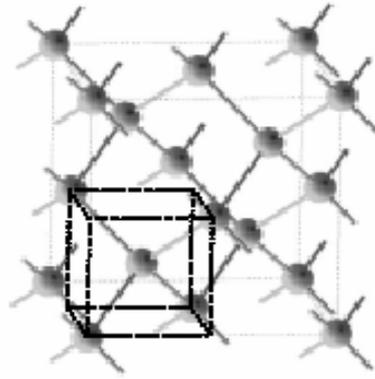


Fig.II- 1 : Réseau du silicium et sa cellule élémentaire
(En pointillé noir) [57].

VI.4 Silicium Amorphe

Le silicium amorphe est une forme non cristalline du silicium. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin. Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité des charges électriques.

A cause d'une certaine distribution de la distance inter-atomique et de l'angle de liaison, des distorsions apparaissent dans le réseau, induisant une distribution des états électroniques, ce qui se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction. Ils forment ce que l'on appelle les queues de bande.

D'autre part, ces distorsions peuvent devenir suffisamment importantes pour empêcher une liaison de se former et ainsi donner lieu à des liaisons insatisfaites que l'on appelle également liaisons pendantes (Fig.II-2). Ces dernières ont une très grande influence sur les propriétés électroniques du silicium amorphe. Elles sont caractérisées par la présence d'un électron célibataire de l'atome concerné. Un second électron peut aisément s'y fixer, pour former une paire d'électron, le centre est alors chargé négativement. Les liaisons pendantes constituent de ce fait des pièges à électrons très efficaces. L'électron célibataire peut aussi éventuellement quitter l'atome, laissant un centre chargé positivement.

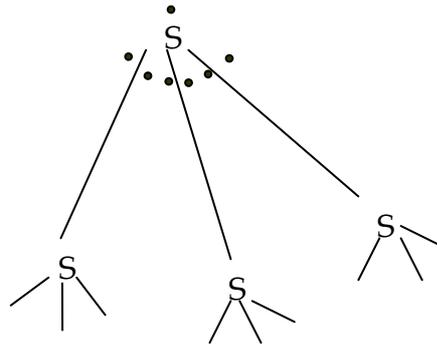


Fig.II- 2 : le silicium amorphe [56].

VI.5 Silicium Polycristallin

Le silicium polycristallin ou le polysilicium est la structure intermédiaire entre les deux états extrêmes (monocristallin et amorphe), ce matériau est constitué de grains monocristallin séparés entre eux par des zones désordonnées et riches en défauts cristallins, que l'on peut assimiler à du silicium amorphe et que l'on appelle joint de grains. Chacun de ces deux composants de silicium polycristallin, grains et joints de grains, possède des caractéristiques propres que nous rappelons brièvement :

- ✓ Le grain peut être défini par sa taille et par sa qualité cristalline.
- ✓ Les caractéristiques essentielles du joint de grain sont : l'épaisseur et la densité de défauts.

Le type de silicium polycristallin est défini selon certains critères :

- ✓ Texture et taille des grains.
- ✓ Densités de défauts intra granulaire et inter granulaire.
- ✓ Rapport du volume cristallin sur le volume amorphe.
- ✓ Porosité.

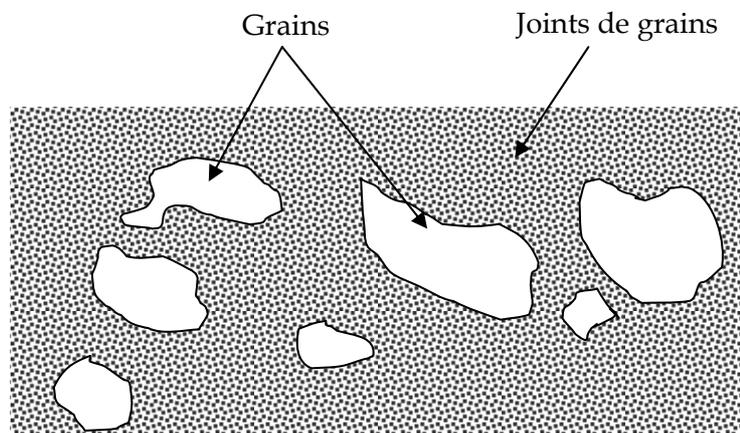


Fig.II- 3 : Structure de silicium polycristallin [58].

III. METHODE D'ELABORATION LPCVD

Il existe un grand nombre de méthodes de dépôt de silicium en couche mince telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide ainsi que les techniques du type CVD (Chemical Vapor Déposition : décomposition chimique en phase vapeur), cette dernière comprend :

- L'APCVD (Atmospheric Pressure CVD : CVD à pression atmosphérique) ;
- La PECVD (Plasma Enhanced CVD : CVD assisté par plasma) ;
- La LPCVD (Low Pressure CVD : CVD à basse pression).

VI.1 Définition de la technique LPCVD

L'apparition des nouvelles technologies de la miniaturisation a fait émerger un développement important de méthodes de dépôts en films minces ; le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, dépôt dit LPCVD est aujourd'hui la méthode la plus répandue dans l'industrie micro électronique et s'effectue dans un réacteur tubulaire. Dans cette technique de dépôt les molécules du gaz réactif sont décomposées à basse pression ($\leq 2\text{mbar}$) par voie thermique. Les caractéristiques physiques des films déposés telles que taille de grains et la structure cristalline (orientation et forme de grains) dépendent aussi bien des conditions de pression, de température de débit, des réactions de dissociation ou de formation de molécules qui se produisent.

VI.2 Présentation de four LPCVD

Le réacteur LPCVD est de type "TEMPRESS" illustré sur la figure (Fig.II-4). Il est utilisé pour accueillir des plaquettes de 4 pouces de diamètre, d'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$ et antérieurement oxydées. Ce réacteur est équipé d'un système de régulation de température et des débitmètres massiques pour la régulation des gaz réactants telle que le silane (SiH_4), le disilane (Si_2H_6) et l'ammoniac (NH_3).

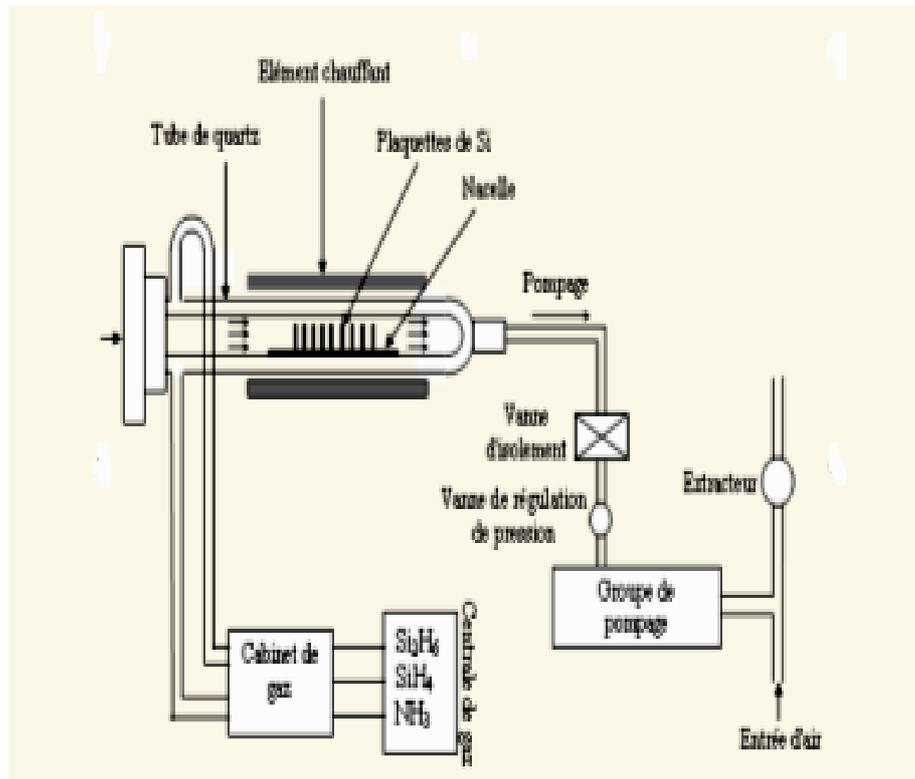


Fig.II- 4 : Schéma de principe du réacteur LPCVD [59].

VI.3 Avantages et inconvénients de la technique

Cette technique traite un grand nombre de plaquettes lors d'un même cycle de dépôt en obtenant des couches de bonne qualité et d'épaisseur uniforme sur toutes les plaquettes avec une réduction de température et une faible consommation de gaz mais son inconvénient majeur est la limitation de température car certains réacteurs chimiques ont besoin de très hautes températures qui dépassent la température que le substrat doit supporter, ce qui peut entraîner la détérioration de ce dernier ou la modification des propriétés physique du matériau.

IV. MODES DE DOPAGE

VI.1 Mode de dopage in-situ

Le dopage in-situ se produit lors le dépôt de silicium pendant la formation même du film polycristallin. Le procédé consiste à introduire deux gaz vecteurs dans le four de dépôt, l'un véhiculant les atomes qui constitueront le film de silicium et l'autre véhiculant l'atome dopant. Nous pouvons obtenir une distribution homogène des impuretés sur toute l'épaisseur de dépôt c'est-à-dire un profil de concentration presque plat [60]. Donc un dopage à l'azote par le mode in-situ présente plusieurs avantages :

- ✓ Ce mode de dopage s'effectue pendant la phase de dépôt de la couche de silicium, donc l'étape de l'implantation ionique n'est plus nécessaire, si on veut obtenir un mono dopage d'azote.
- ✓ Ce mode permet d'obtenir une distribution plus homogène des impuretés en utilisant qu'une seule étape technologique.

VI.2 Mode de dopage par implantation ionique

Le dopage par implantation ionique consiste à introduire des atomes ionisés projectiles avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible [61]. Cette pénétration ne s'effectue que dans des régions de surface. Les atomes dopants sont en générale : le bore, le phosphore, l'arsenic, l'azote, etc.

Les énergies des atomes ionisés peuvent être dans la gamme 3 à 50 keV en fonction de la nature du matériau implanté, la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération.

Ce mode de dopage est largement utilisé en technologie de fabrication des composants et des circuits intégrés car il présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- ✓ L'utilisation d'un budget thermique moins important en évitant la diminution de la durée de vie des porteurs ou la déformation du profil d'implantation.
- ✓ Une technique souple dans le contrôle du profil de dopant désiré qui la rendra comme une méthode indispensable dans la réalisation des dispositifs semiconducteurs avec un degré de plus en plus élevé d'intégration.
- ✓ La concentration de dopants introduits n'est pas limitée par leur solubilité dans le matériau cible.
- ✓ L'efficacité du dopage par le contrôle de la distribution des dopants et l'endommagement du matériau cible.
- ✓ Le contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés (dose d'implantation) et du profil de concentration du dopant.

Après avoir vu les modes de dopages, on verra dans ce qui suit les traitements thermiques ou recuits qu'on peut réaliser sur les structures dopées.

V. RECUITS THERMIQUES

VI.1 Généralités

Le recuit est un traitement thermique à différentes températures. Il existe sous plusieurs formes à savoir le recuit thermique lent (classique) ou LTA (Low Thermal Annealing) et le recuit thermique rapide ou RTA (Rapid Thermal Annealing), etc.

Les recuits thermiques sont réalisés pour plusieurs raisons telles que :

- ✓ L'activation des dopants après implantation ionique c'est-à-dire une redistribution des atomes dopants par le phénomène de diffusion afin de minimiser la concentration des défauts.
- ✓ La cristallisation de matériau, c'est-à-dire un réarrangement de la structure cristalline.
- ✓ La contribution à la redistribution des dopants à l'intérieur d'une région de silicium pour délimiter une profondeur de jonction.
- ✓ Le traitement des échantillons semiconducteurs à des températures relativement élevées pour voir leurs comportements et leurs propriétés électriques et physiques (résistivité, mobilité, structure cristalline,.....).

Les fours de recuits LTA que nous avons utilisés dans ce modeste travail seront décrits dans les paragraphes suivants.

VI.2 Fours de recuit utilisés

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé deux fours de recuits classiques LTA dont dispose notre laboratoire qui permet d'effectuer des traitements isochrones (même durée de recuit et à température variable) ou isothermes (même température et à durée variable).

V.2.1 Le four CARBOLITE MTF 12/38/250

C'est un four électrique composé des résistances de chauffage autour desquelles est enroulé un corps isolant. Ces résistances sont arrangées de façon à générer une température uniforme autour du tube de travail. Le corps est fabriqué par des matériaux bons isolants de température (céramique), de telle façon que la température générée ne sera pas diffusée à l'extérieur ; il est aussi perforé sur deux cotés par des trous de diamètre ($D = 38\text{mm}$).

Ce four est équipé d'un contrôleur E201, fabriqué pour CARBOLITE par EURO THERM CONTROLLER ; ce contrôleur est un instrument numérique à haute précision.

Un générateur de gaz azote modèle NG250A fabriqué par Peak Scientific, a été utilisé pour effectuer les recuits des échantillons sous atmosphère neutre pour éviter leur oxydation qui risque de se produire lorsqu'on réalise des recuits à atmosphère ambiante.

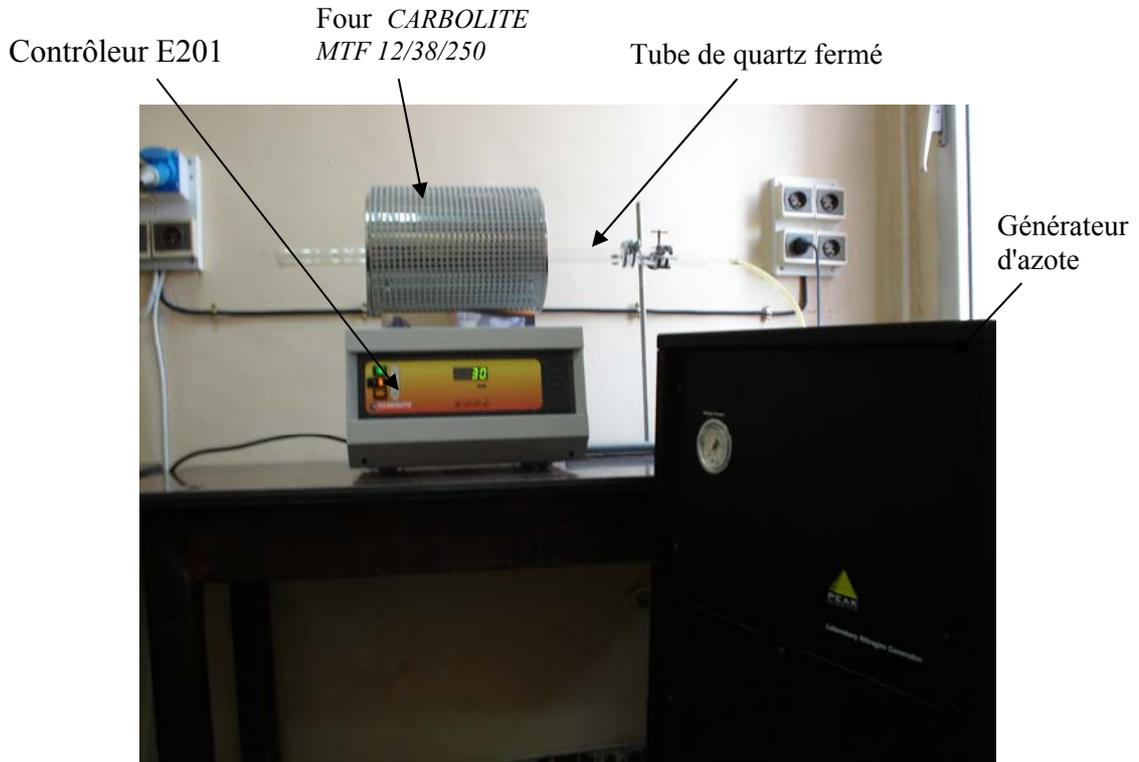


Fig.II- 5 : Photo d'un four MTF 12/38/250].

V.2.2 Le four "EUROTHERM 91e"

Ce four de recuit est constitué d'un appareil de type EUROTHERM 91e et d'un générateur d'azote de modèle 600A. Le four est équipé d'un système automatique permettant la programmation et la détermination des paramètres des conditions de recuit (température de recuit, vitesse de montée et de descente,...). Il est menu d'un tube fermé nécessaire aux recuits sous atmosphère neutre. Ce tube est en quartz de haute pureté de longueur 74 cm et de diamètre 3 cm avec les divers accessoires (caches, embouts, nacelle porte échantillon et canne d'enfournement) adaptables à notre four, permettant de tels recuits en évitant les risques de contamination chimique

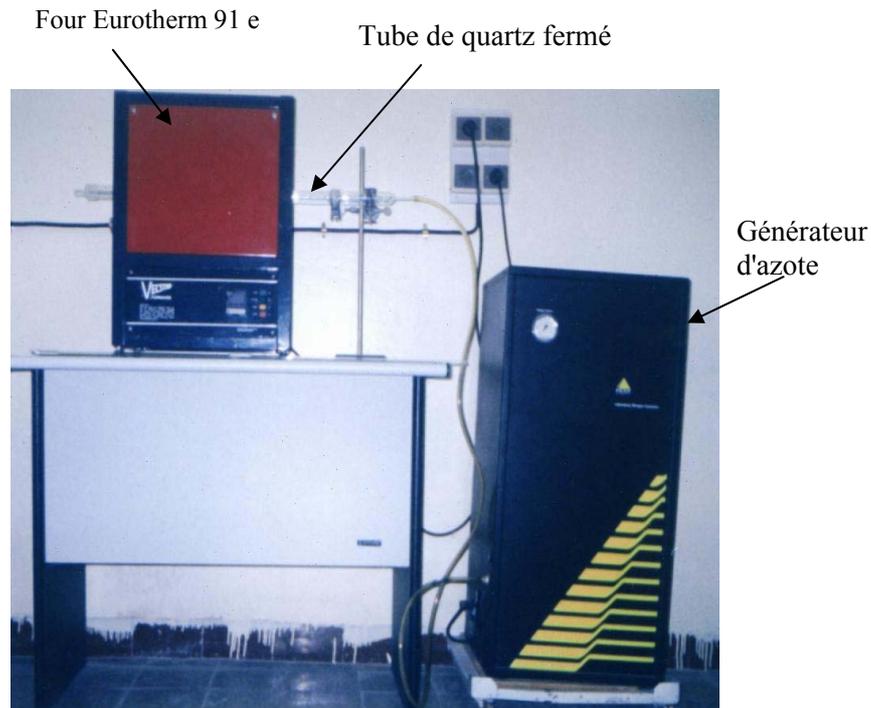


Fig.II- 6 : Photo d'un four EURO THERM 91e

Pour réaliser des recuits, il faut en premier lieu commencé par l'étape de purge qui consiste à faire évacuer l'air de tube pour maintenir une atmosphère neutre dans le four pendant une durée de deux heures pour pouvoir assurer une pureté d'oxyde de 99%, puis la seconde phase est la programmation du four par initialisation d'un ensemble de paramètres (température et durée de recuit, vitesse de montée,...).

VI. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

Les deux séries d'échantillons utilisées dans notre étude sont élaborées au LAAS (laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes) du CNRS de Toulouse dans le cadre d'une convention de coopération DRS/CNRS. Ces deux variantes sont décrites comme suit.

VI.1 Films minces de SiNx dopés Bore

La première série de films minces de silicium dopés azote par le mode in-situ et implantés bore ioniquement ou SiNx dopés bore. Ces films d'épaisseur 200nm sont déposés par la technique LPCVD (pression ≈ 200 millitorrs, température de dépôt $T_d = 480^\circ\text{C}$), à partir d'un mélange disilane (Si_2H_6) ammoniac (NH_3), sur des substrats de silicium monocristallin de type P faiblement dopés (10^{15} at/cm³), d'orientation cristallographique $\langle 111 \rangle$, et

préablement oxydés (couche de l'ordre de 120 nm d'oxyde thermique SiO_2). Ces dépôts sont suivis d'une implantation ionique de bore avec une dose de 5.10^{15} at/cm³ avec une énergie de 15 keV. La teneur en azote est contrôlée par le débit des gaz Si_2H_6 et NH_3 de telle sorte $X = [\text{N}] / [\text{Si}] \%$. Ces taux d'azote varient de 0 à 16%.

VI.2 Films minces de SiN_x non dopés bore

Cette deuxième série d'échantillons se différencie de la première série par l'absence de l'étape de l'implantation ionique de bore. Ces films de silicium sont dopés uniquement à l'azote par le mode in-situ d'où l'appellation SiN_x non dopé bore.

VI.3 Traitement thermique des films

Il est bien connu que le traitement thermique, indépendamment du dopage, permet des réarrangements atomiques par diminution des contraintes internes conduit normalement à un accroissement de la taille de grains, et ainsi à une amélioration de la conductivité des films. Les mesures de la résistivité des films étudiées en fonction des paramètres de recuit (température et durée) et des taux d'azote dans les films, permettra de mettre en évidence l'influence des niveaux de dopage et de budgets thermiques utilisés pour les caractérisations électriques et physico-chimiques des films.

Ces paramètres de recuit ont été choisis convenablement, suite à l'étude expérimentale des films similaires par l'équipe de notre laboratoire.

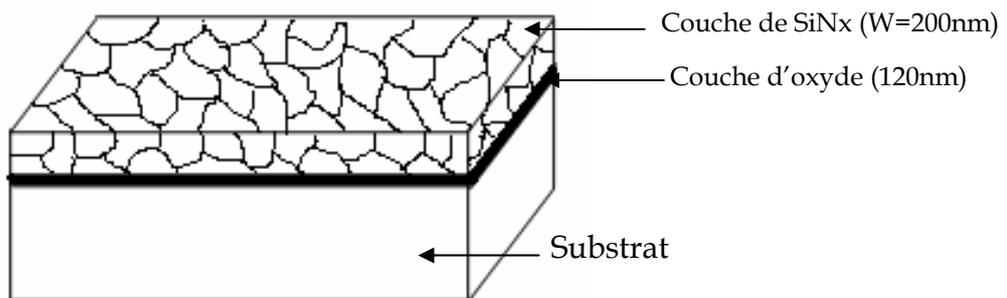


Fig.II- 7 : Schéma d'un film mince de SiN_x déposé sur un substrat oxydé.

VII. METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS

Il existe une variété de méthodes de caractérisation des films minces de différents types : électrique, optique, structurale, physicochimique, etc. Dans ce travail nous avons utilisé deux méthodes, l'une électrique et l'autre physico-chimique.

VI.1 Caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes

VII.1.1 Principe

La mesure de la résistivité d'un film permet de caractériser ses qualités conductrices. C'est par la méthode classique des quatre pointes en ligne régulièrement espacés que les mesures sont effectuées par le biais d'un résistivimètre de type "EPS-08 alessi" disponible dans notre laboratoire. La figure (II-8) montre une photo du montage expérimentale d'une mesure par les quatre pointes.



Fig.II- 8 : photo du montage expérimentale d'une mesure par les quatre pointes.

Le principe de cette méthode est simple et il est schématisé sur la figureII-8, il s'agit de faire passer un courant continu I entre les deux pointes externes à l'aide d'une source de courant et mesurer la tension résultante entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre.

Pour mieux expliquer la procédure de mesure, nous donnerons le montage expérimental de la méthode utilisée. Dans notre cas, nous avons utilisé une source de courant et un multimètre digital comme voltmètre dont les précisions respectives sont de l'ordre de 10^{-3} mA et 10^{-3} mV.

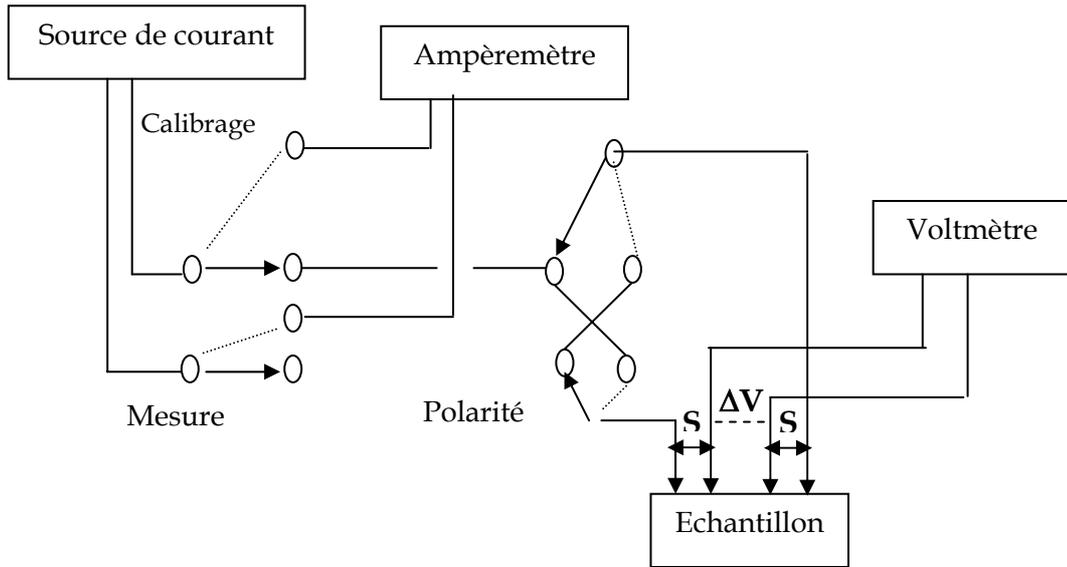


Fig.II- 7 : Montage expérimental d'une mesure par les quatre points [62]

La mesure de la tension, nous a permis de mesurer plusieurs grandeurs en se basant sur les hypothèses suivantes [62] :

- ✓ Le diamètre du contact des pointes sur l'échantillon est petit devant S.
- ✓ L'épaisseur de la couche W est très inférieure à la distance entre les pointes S.
- ✓ La vitesse de recombinaison à l'interface pointes-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

On considère que l'échantillon est bidimensionnel, les équipotentielles du courant injecté en I sont cylindriques (couche isolé de substrat et $W \ll S$).

(i) La résistance carrée R_{\square} :

La résistance carrée est donnée par la relation suivante [62] :

$$R_{\square} = 4,53 \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{II-1})$$

(ii) La résistivité :

Ce calcul suppose que le dopage est uniforme en volume, et que les longueurs et largeurs sont très grandes devant l'épaisseur de film. La résistivité s'écrit [62] :

$$\rho = W \cdot R_{\square} = 4,53 \cdot W \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{II-2})$$

(iii) La conductivité :

La conductivité est par définition l'inverse de résistivité.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-3})$$

VII.1.2 Préparation des échantillons

Les mesures sont effectuées en plusieurs points d'un échantillon, dont la surface est soigneusement désoxydée, par l'immersion de l'échantillon dans un bain d'acide hydrofluorhydrique HF (48%) dilué, durant quelques secondes (15-20s), suivie d'un rinçage à l'eau distillé et d'un séchage. Enfin, l'échantillon est nettoyé à l'aide du méthanol avant le procédé de mesure.

VI.2 Caractérisation physico-chimique par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes. La dégénérescence de ces niveaux en plusieurs niveaux vibrationnels se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption. Chacune d'elles, associée à un mode de vibration donné d'une molécule, apparaît dans un domaine particulier de nombres d'onde.

Le spectromètre que nous avons utilisé est un Nicolet Avatar disponible au laboratoire LMI (*Laboratoire Micro Instrumentation*) de notre département (Fig.II-10). Ce dernier permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.



Fig.II- 8 : Photo d'un spectromètre infrarouge de type Thermo Nicolet Avatar 360 [63].

VII.2.1 Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été souvent détaillé notamment par Bertrand et par Rouessac [64,65]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\,800\text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$). Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions.

Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. Les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques, car une liaison n'est pas parfaitement élastique. Si une liaison oscille à la même fréquence que la composante électrique de l'onde lumineuse IR, celle-ci pourra transmettre son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée pourra être absorbé ce qui conduira à l'état excité, caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques de la molécule analysée. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il n'y aura donc aucune absorption d'énergie. Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance inter-atomique.

Le spectre IR est ainsi constitué de nombreuses bandes d'absorption. Il représente pour chaque longueur d'onde (λ), le rapport entre la puissance de radiations transmises (I) et la puissance incidente sur l'échantillon (I_0) est donné par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II-4})$$

Ce rapport s'appelle la transmittance.

L'absorbance A est définie par la relation suivante :

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II-5})$$

En abscisse, la position de l'absorption IR est en générale présentée en nombre d'onde (σ) qui est relié à la longueur d'onde (λ) de radiation par :

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{II-6})$$

Dans le cadre de ce travail l'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier qui utilise un interféromètre de Michelson (Fig.II-11), séparant le faisceau issu de la source en deux faisceaux distincts, l'un dirigé vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. La recombinaison des deux faisceaux au niveau du détecteur donne lieu à une figure d'interférence, appelée interférogramme et représentant la transformée de Fourier du spectre infrarouge. L'application de la transformée inverse permet alors de récupérer le spectre attendu.

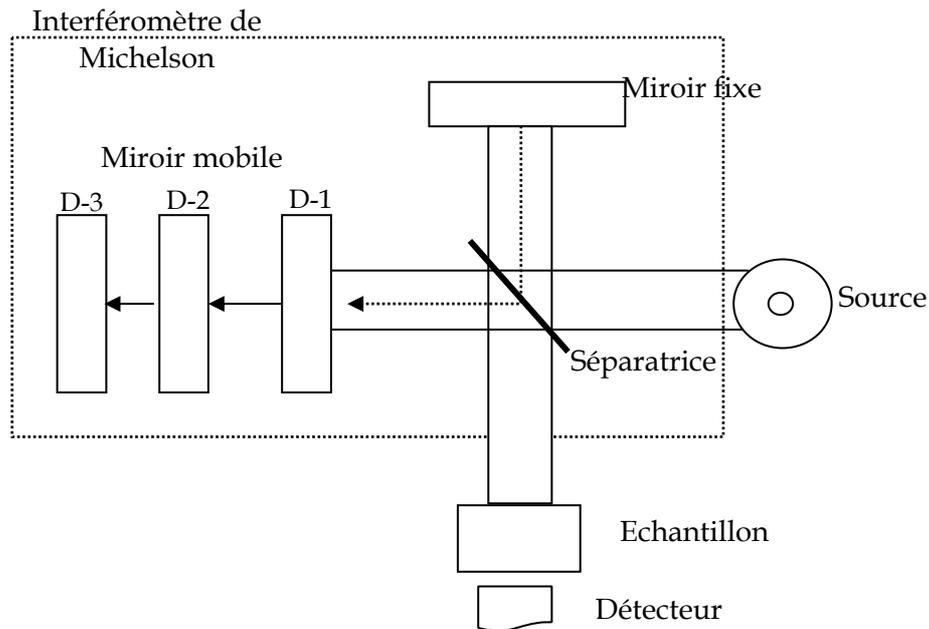


Fig.II- 9 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [66].

Pour obtenir le spectre infrarouge du film étudié, il convient au préalable d'enregistrer le spectre d'un substrat de silicium vierge qui sert comme référence (Background) et ensuite de le retrancher lors de l'analyse du film. Dans notre cas, nous avons utilisé un film de SiNx non recuit.

Suite à des interférences parasites due au système de mesure, la ligne de base n'est pas toujours plane donc nous devons faire une correction par la fonction ligne de base incluse dans le logiciel d'acquisition du spectre.

VII.2.2 Interprétation d'un spectre infrarouge

Le spectre IR est composé de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans le MIR ($400-4000\text{cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres est

empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenue avec ceux de la bibliographie.

La position d'une bande dépend de la nature du vibreur et de son environnement. Les liaisons entre les atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre les atomes plus lourds. L'intensité de la bande dépend de :

- La concentration ;
- La nature de la polarité de la liaison ;
- Des facteurs externes ou internes à la molécules : taille, électronégativité des atomes ; environnant, liaison hydrogène,.....

L'étude des spectres IR permet de tirer les types d'informations suivantes :

- *informations qualitatives* : les longueurs d'ondes pour lesquelles l'échantillon absorbe un rayonnement caractérisent des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables IR permettant d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- *Informations quantitatives* : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

L'absorption de la radiation infrarouge par la molécule met en jeu deux catégories principales de mode de vibration [67] :

(i) le mode d'élongation ou étirement

Ce mode représente une vibration de valence qui correspond à un déplacement des atomes suivant l'axe de liaison, il est symbolisé par la lettre (ν).

(ii) les modes de déformation dans et hors plan

Les molécules peuvent subir d'autres vibrations qui entraînent leur déformation, ce mode est symbolisé par (δ) et on distingue :

- Les déformations avec changement de direction des liaisons induisant une vibration de l'angle formé par ces atomes. Ces déformations peuvent être dans le plan de la liaison « torsion », ou en dehors de plan « cisaillement ».

- les déformations sans modification de l'angle de la liaison qui sont des modes de rotation ou de balancement, ces derniers sont caractérisées par l'oscillation de la liaison autour de son axe.

VIII. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'élaboration et aux techniques de caractérisation des films minces de SiNx. Nous avons présenté en premier lieu le matériau étudié suivi par un riche exposé sur les différentes étapes technologiques relatif à l'élaboration, au dopage, ainsi qu'au traitement thermique des films. Ces films sont caractérisés à l'aide de deux méthodes différentes afin d'exploité et analyser leur caractéristiques électriques et physico-chimiques pour cela un bref aperçu a été donné sur l'appareillages utilisés soit dans le recuits thermiques soit dans les techniques de caractérisations.

I. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés électriques et physico-chimiques des deux séries d'échantillons : les films de SiNx dopés et non dopés bore.

La caractérisation électrique de ces films sera réalisée à travers les mesures de la résistivité par le biais de la méthode de quatre pointes. L'évolution de la résistivité sera étudiée en fonction de différents paramètres (température, durée et teneur d'azote). Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) nous permettra d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans la structure.

II. ÉTUDE EXPERIMENTALE DE RECUI

II.1 Etude du cycle de recuit

Dans le cadre de la continuité de travaux de recherches de l'équipe de notre laboratoire, nous avons choisis des conditions de recuit des films de SiNx que nous jugeons convenables pour activer les dopants de ces films et les recristalliser. Ces paramètres de recuit sont des hautes températures allant de 1000 à 1200°C et des durées de 60 à 240 minutes.

La valeur de la température voulue sera programmée directement au moyen d'un contrôleur de température intégré dans le four. Pour obtenir la valeur réelle de la durée de recuit, il faut calculer la valeur effective de cette durée. Cette valeur sera calculée à partir d'un cycle de recuit (application du temps des montées et des descentes en fonction de la température) pour éviter l'enfournement et le défournement direct de nos échantillons.

La figure III.1 montre l'allure d'un cycle de recuit typique LTA représentant la variation de la température en fonction de la durée de recuit. Pour ce cycle la montée débute à partir d'une température initiale T_0 (préalablement fixée), pendant une durée t_m (temps de montée). Le palier est atteint à la température T_{cons} (température de consigne) et sa durée est de X_{eff} minutes, considérée comme étant la durée effective de recuit. La descente permet de revenir à la température initiale T_0 , sa durée est t_d (temps de descente), pour ce cycle les vitesses de montée et de descente sont identiques d'où $t_m = t_d$.

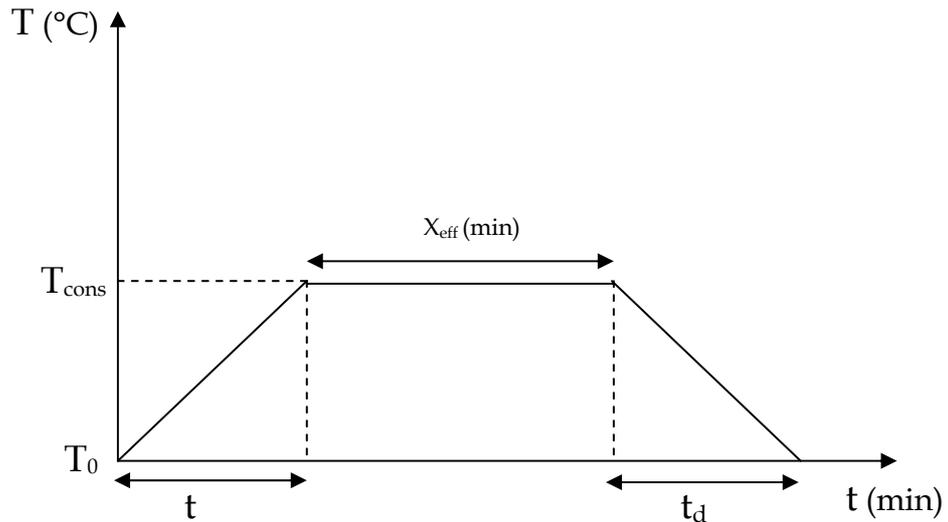


Fig.III- 1 : Représentation d'un cycle de recuit.

Afin de mieux contrôler le cycle de recuit, il faut savoir distinguer la durée réelle du recuit et la durée effective X_{eff} qui tient compte des temps de montée et de descente. En effet, les durées de montée et de descente peuvent, dans certains cas non négligeables devant la durée réelle " t ". Ceci va donc imposer la prise en compte de l'apport thermique emmagasiné par l'échantillon durant les deux phases (montée, descente) qui s'ajoutent évidemment à l'énergie thermique reçue durant la phase de palier.

Donc, si nous voulons tenir compte des trois phases du cycle typique LTA, il est nécessaire de calculer la durée effective X_{eff} du recuit à la température de consigne. Nous pouvons déjà en conclure que la durée X_{eff} va être nécessairement inférieure au temps " t " prévu initialement pour le recuit à T_{cons} .

Pour obtenir cette durée effective X_{eff} , il faut d'abord calculer le temps $t_{m,d}$. le calcul de ce temps $t_{m,d}$ prend en compte l'apport thermique reçu par l'échantillon durant les deux phases de montée et de descente, il est défini par la formule suivante[68] :

$$t_{m,d} \exp\left[\frac{-E_a}{KT_{\text{cons}}}\right] = 2 \int_0^{t_m} \exp\left[-\frac{E_a/K}{T_0 + (T_{\text{cons}} - T_0)t/t_m}\right] dt \quad (\text{III-1})$$

Avec :

E_a : énergie d'activation apparente du matériau ($E_a = 2.7$ eV pour le polysilicium).

K : constante de Boltzman.

t : variable temporelle représentant la durée de recuit.

Le facteur 2 est justifié par la montée et la descente.

A partir de la résolution de cette équation (III-1) à l'aide d'un programme que nous avons établi en MATLAB, nous pouvons calculer la valeur de $t_{m,d}$ et par conséquent l'obtention de la valeur de la durée effective de recuit X_{eff} qui s'exprime par :

$$X_{eff} = \left(t - t_{m,d} \right) \quad (III-2)$$

Où t est la durée de recuit initialement prévue.

II.2 Application numérique

Cet exemple représente l'allure d'un cycle de recuit idéal, pour une température de consigne de 1000°C pendant une durée de 60min, réalisé par le four CARBOLITE avec une vitesse de montée $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La température d'enfournement a été choisie à 500°C , voisine de la température de dépôt T_d .

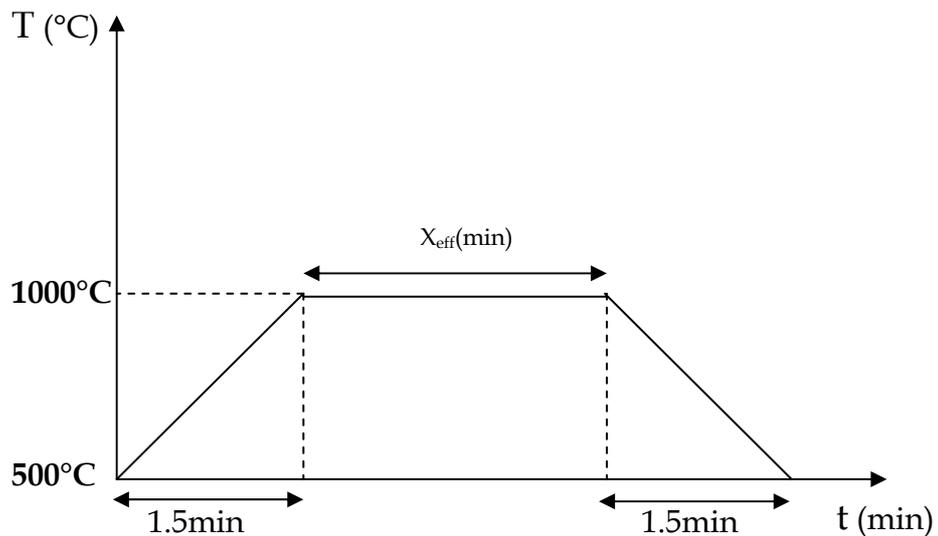


Fig.III- 2 : Cycle de recuit à 1000°C .

Le temps t_{1000} correspond à la température 1000°C et obtenu de la résolution de l'équation III-1.

$$t_{1000} \exp\left[\frac{-E_a}{KT_{1000}}\right] = 2 \int_0^{t_m} \exp\left[-\frac{E_a/K}{T_{500} + (T_{1000} - T_{500})60/t_m}\right] dt$$

L'application numérique donne : $t_{1000} = 3 \text{ min}$.

Ainsi, si nous souhaitons faire un recuit de 60min à 1000°C, nous prenons $X = 57 \text{ min}$.

III. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS MINCES DE SiN_x DOPES BORE

III.1 Effet de la température de recuit sur la résistivité

La figure (III-3) représente la variation de la résistivité des films de SiN_x dopés bore en fonction de la température pour une teneur en azote de 1%.

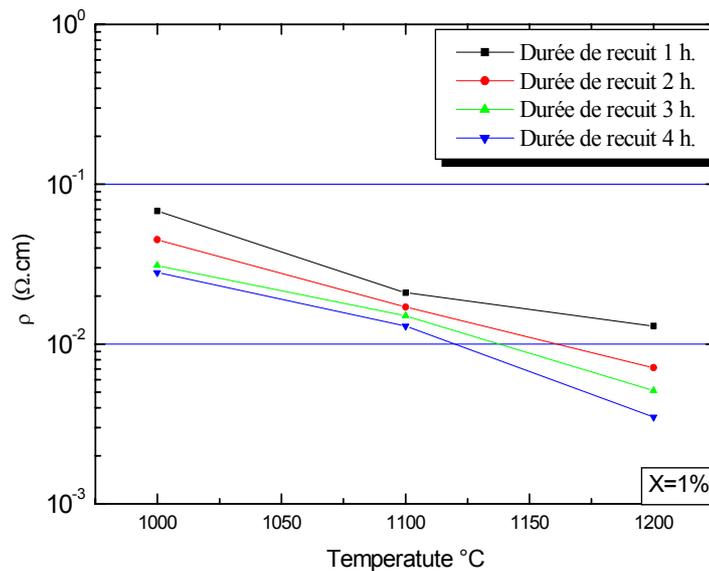


Fig.III- 3 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour $X = 1\%$.

Nous constatons que la valeur de la résistivité décroît avec l'augmentation de la température de recuit pour les différentes durées. Pour les températures 1000°C et 1100°C la valeur de la résistivité est de l'ordre de 10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$, au delà de 1100°C, la résistivité diminue jusqu'à atteindre une valeur autour de 10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$. Dans ces conditions le comportement des films est nettement conducteur.

La figure (III-4) représente la variation de la résistivité des films de SiNx dopés bore en fonction de la température pour $X = 2\%$.

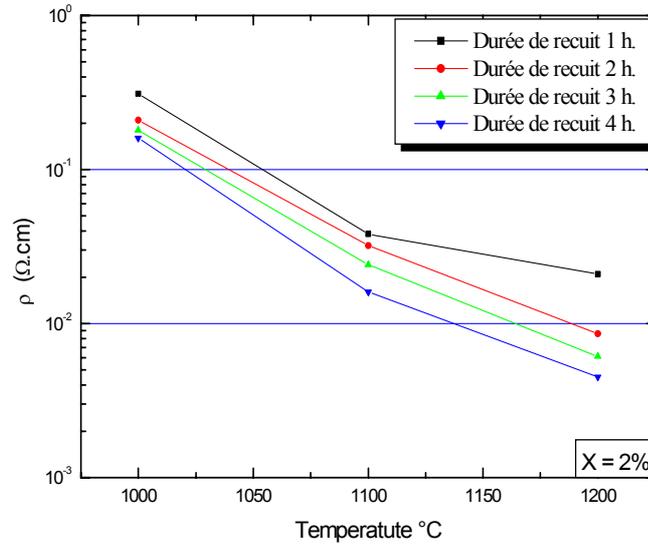


Fig.III- 4 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour $X = 2\%$.

Nous remarquons une forte diminution de la résistivité de $10^{-1}\Omega.cm$ à $10^{-2}\Omega.cm$ quand la température passe de $1000^{\circ}C$ à $1100^{\circ}C$. Au-delà de cette valeur la résistivité des films diminue jusqu'à atteindre $10^{-3}\Omega.cm$. Dans ces conditions, le comportement conducteur des films apparait à partir de la température $1100^{\circ}C$. Pour des températures supérieures la résistivité diminue et le comportement des films devient plus conducteur.

L'observation de la figure (III-5), où le taux d'azote est de 4%, nous permet de constater que la même évolution de la résistivité persiste, mais le film devient plus résistif pour les températures $1000^{\circ}C$ et $1100^{\circ}C$ en comparant avec les résultats obtenus précédemment. Par contre les films ont un comportement conducteur pour des températures au voisinage de $1200^{\circ}C$.

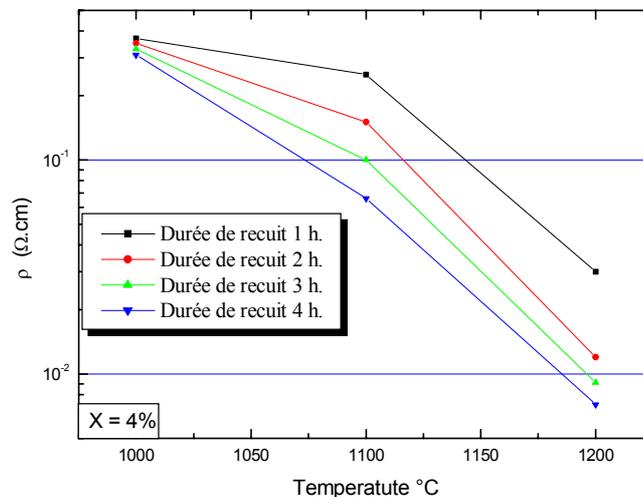


Fig.III- 5 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour $X = 4\%$.

Pour une teneur d'azote de 8% (figure III-6), tous les films prennent un comportement résistif, sauf pour un traitement thermique à une température de 1200°C pour une durée de 240min où la résistivité est de l'ordre de $10^{-2}\Omega.cm$.

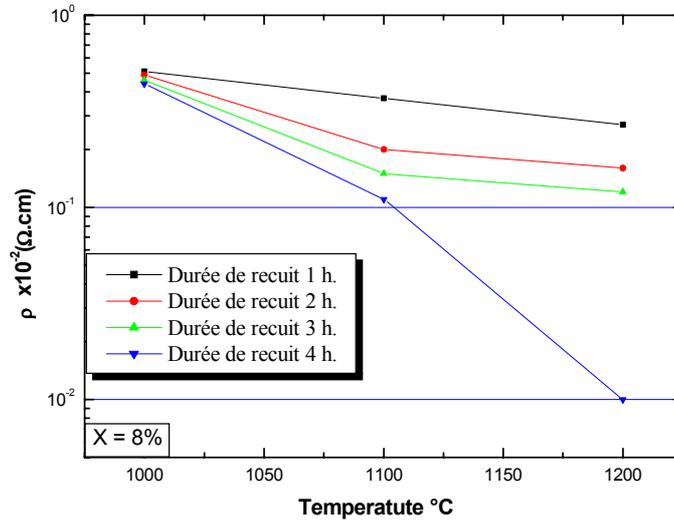


Fig.III- 6 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 8%.

A partir de cette étude, nous pouvons conclure que :

- La résistivité décroît avec l'augmentation de la température quel que soit le taux d'azote et la durée de recuit.
- Pour des faibles teneurs en azote (1%), la température 1000°C est le seuil de conduction électrique.
- Pour une teneur en azote de 2%, les films prennent un comportement conducteur à partir des recuits à 1100°C.
- Pour des teneurs en azote de 4% et de 8%, il faut un budget thermique plus grand pour atteindre la conduction, par exemple 1200°C pour une teneur en azote de 4%.

III.2 Effet de la durée de recuit sur la résistivité

La figure III-6 montre l'importance de la durée de recuit sur l'évolution de la résistivité, car cette dernière a chuté brutalement de $5.10^{-1}\Omega.cm$ à $10^{-2}\Omega.cm$ pour des durées comprises entre 180min et 240min à la température 1200°C. Donc pour détecter une durée de recuit nécessaire à un début de conduction, nous avons réalisé des recuits de longues durées (60, 120, 180 et 240min). Ces recuits sont effectués pour différentes teneurs d'azote (1, 2, 4 et 8%) et pour des températures variables (1000, 1100 et 1200°C). Les résultats obtenus sont présentés ultérieurement.

Les figures (III-7, III-8) représentent l'évolution de la résistivité en fonction de la durée de recuit pour les teneurs en azote de 1% et 2%.

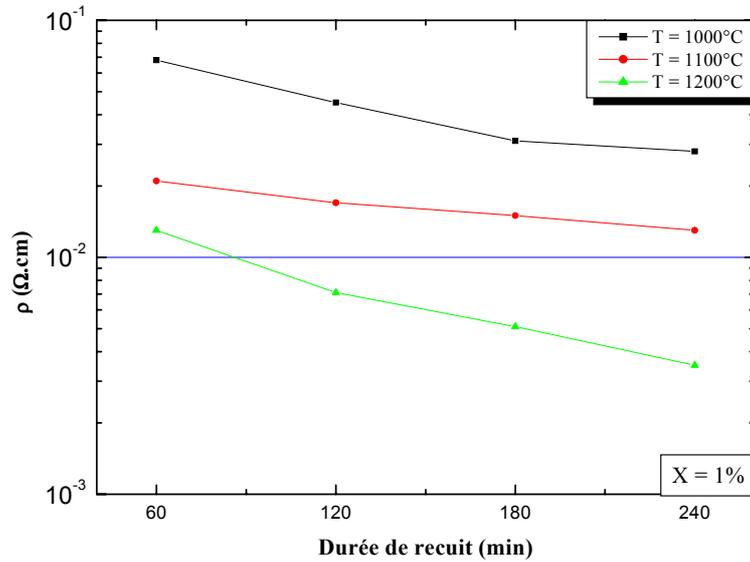


Fig.III- 7 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 1%.

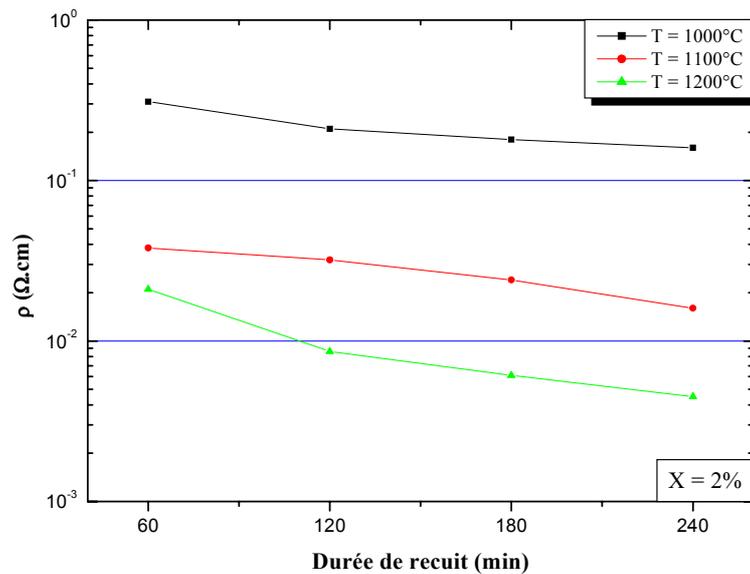


Fig.III- 8 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 2%.

Nous remarquons une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la durée de recuit. Pour une teneur en azote de 1%, les valeurs de la résistivité varient entre 10^{-3} et 10^{-2} $\Omega.cm$, alors que pour une teneur de 2%, les valeurs sont comprises entre 10^{-1} et 10^{-3} $\Omega.cm$.

La figure (Fig.III-9) illustre l'évolution de la résistivité en fonction de la durée de recuit pour une teneur en azote de 4%.

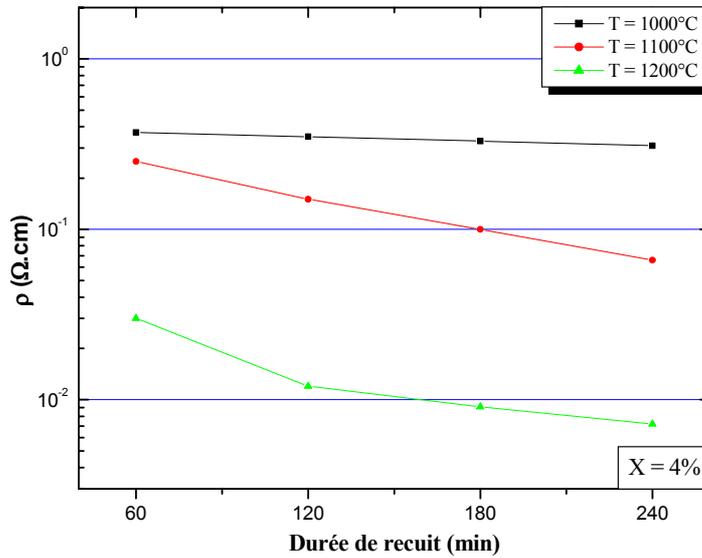


Fig.III- 9 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 4%.

Nous constatons que la valeur de la résistivité augmente par rapport aux cas précédents. Le comportement électrique de ces films est résistif sauf les échantillons recuit à une température 1200°C.

Si nous augmentons la teneur en azote à 8%, figure (III-10), nous remarquons que les films garde toujours le comportement résistif sauf pour les films recuits pour une durée de 240min à une température de 1200°C.

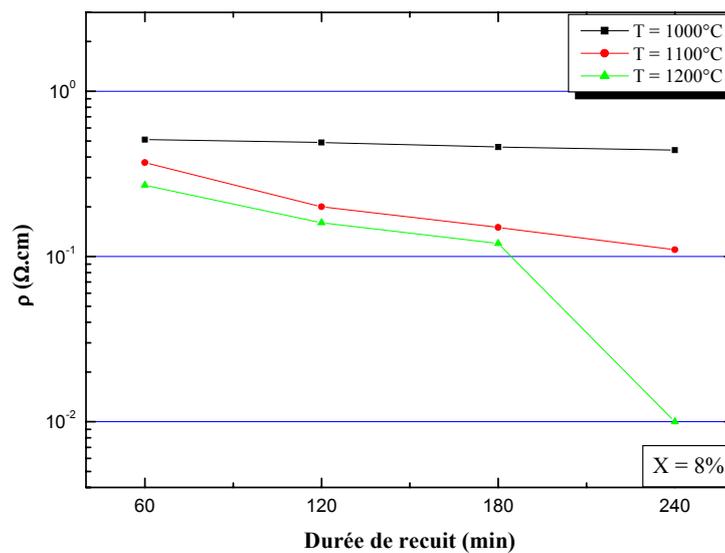


Fig.III- 10 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 8%.

Ces résultats ont montrés que la résistivité des films minces de SiNx dopés bore décroît avec la durée de recuit pour une température fixe et une teneur en azote constante, ce qui rend ces films moins résistifs. Ce résultat s'explique par le fait que, plus la durée de recuit augmente, plus le budget thermique reçu par le film va être plus important. Ceci a pour conséquence d'une part, de renforcer la recristallisation des dépôts initialement amorphes vers un état polycristallin et d'autre part, d'activer électriquement le dopant.

III.3 Effet de la teneur en azote sur la résistivité

Les figures (III-11 à III-14) représentent respectivement la variation de la résistivité en fonction du taux d'azote dans les films minces de SiNx dopés bore, pour des durées de recuit de 60min, 120min, 180min et 240min et pour différentes températures (1000°C, 1100°C et 1200°C).

Nous remarquons sur la figure (III-11), pour une teneur en azote de 1%, la résistivité est de l'ordre de 10^{-2} Ω .cm quelque soit la température de recuit. Si nous augmentons le taux d'azote nous constatons une augmentation de la résistivité. Au-delà de 4%, la résistivité tend à se stabiliser à une valeur supérieure à 10^{-1} Ω .cm. Donc ces films ont un comportement résistifs.

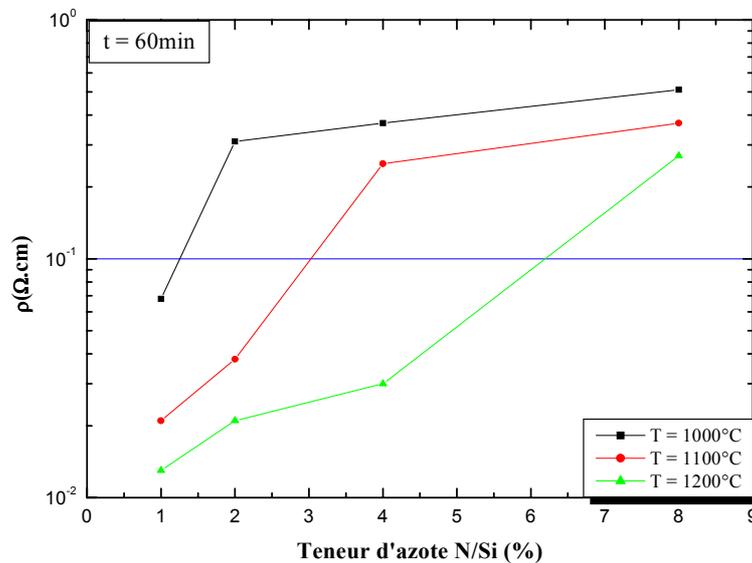


Fig.III- 11 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour t = 60min.

Les figures (III-12, III-13) montrent la même évolution de la résistivité avec le taux d'azote. La valeur de la résistivité est comprise entre $10^{-2} \Omega.cm$ et $10^{-3} \Omega.cm$ pour $X = 1\%$, alors que pour une teneur en azote de 2% elle est comprise entre $10^{-3} \Omega.cm$ et $10^{-1} \Omega.cm$. Au-delà de 2% la résistivité augmente jusqu'à atteindre $10^{-1} \Omega.cm$.

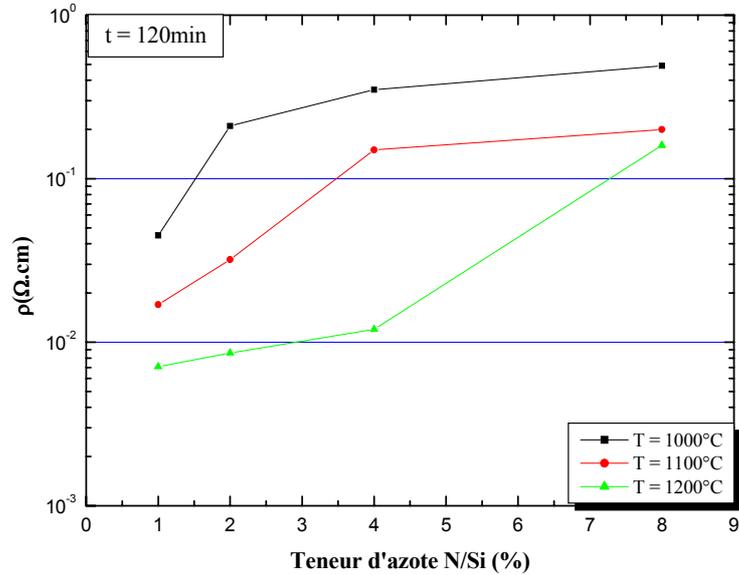


Fig.III- 12 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour t = 120min.

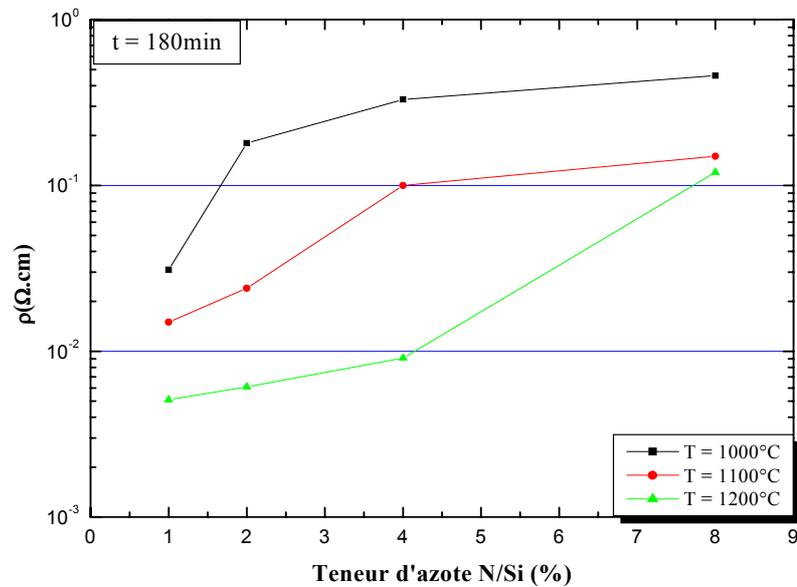


Fig.III- 13 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour t = 180min.

La figure I-14 montre la même évolution de la résistivité observée dans les deux cas précédents (figIII-12 et II-13), sauf pour la teneur en azote 8% où nous observons un comportement conducteur des films recuit à une température 1200°C et à une durée de 240min.

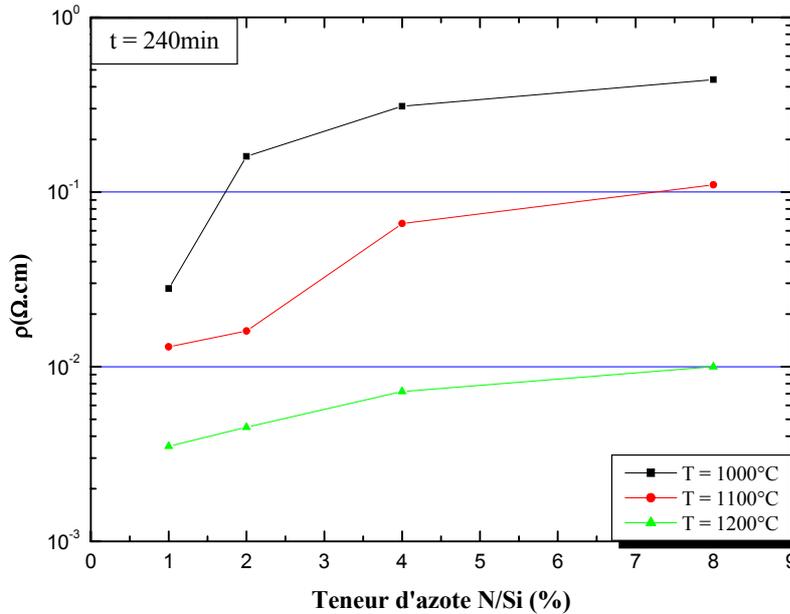


Fig.III- 14 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour $t = 240 \text{ min}$.

Finalement, nous pouvons conclure que la résistivité des films minces de SiNx dopés bore croît avec l'augmentation du taux d'azote quel que soit la température et la durée de recuit. Cette accroissement de la résistivité des films minces de SiNx dopés bore peut s'expliquer par la présence de l'azote qui joue le rôle de freinage de redistribution des atomes de bore durant le traitement thermique par la formation des complexes boro-azotés B-N. Ces complexes rendent donc son déplacement plus difficile dans le cristal en l'empêchant d'atteindre des sites substitutionnels, ce qui diminue son activité électrique. Le freinage du bore par la présence d'azote a été étudié par notre équipe au moyen d'une caractérisation physico-chimique des films de SiNx dopés bore par spectroscopie de masse d'ions secondaires ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) [69].

IV. PROFILS SIMS EXPERIMENTAUX

Les profils expérimentaux obtenus par la technique SIMS sont illustrés sur les figures (III-14, III-16, III-17). Ces profils montrent la concentration du bore en fonction de la profondeur pour différents teneurs en azote avant et après traitement thermique. Le recuit est effectué à une température de 850°C pour une durée de 15 minutes.

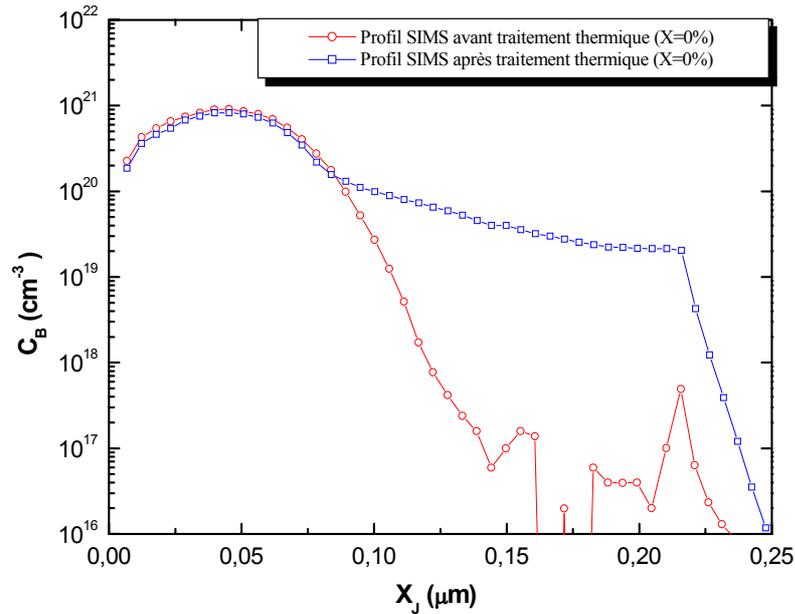


Fig.III- 15 : Superposition des profils SIMS avant et après traitement pour X = 0%.

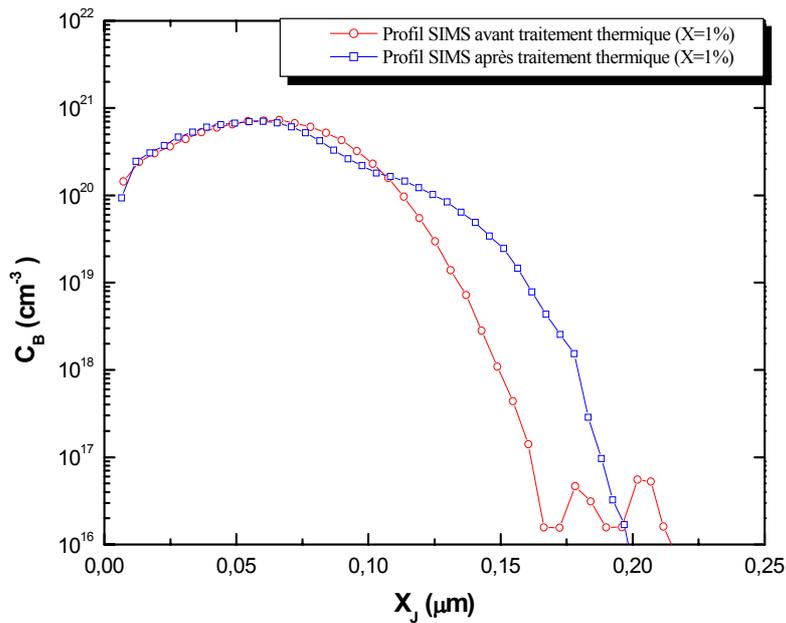


Fig.III- 16 : Superposition des profils SIMS avant et après traitement pour X = 1%.

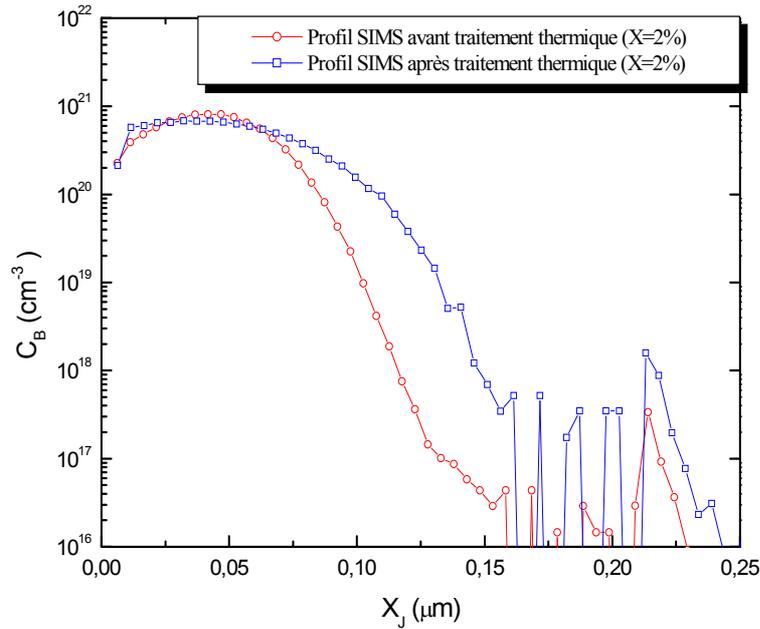


Fig.III- 17 : Superposition des profils SIMS avant et après traitement pour $X = 2\%$.

La superposition de ces profils montre que le traitement thermique accélère la redistribution de bore dans les films de SiN_x . Dans le cas où la teneur en azote est égale à 0%, c'est-à-dire sans azote figure (III-15), le bore diffuse profondément jusqu'à atteindre la couche d'oxyde. Par contre si nous introduisons l'azote dans les films de SiN_x , même avec des faible concentration 1 ou 2%, l'azote freine la redistribution de bore et l'empêche d'atteindre l'interface polysilicium/oxyde figures (III-16, III-17). Cette superposition des profils indique clairement que la diffusion du bore est d'autant plus freinée que la concentration d'azote augmente.

V. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DES FILMS MINCES DE SiN_x DOPES BORE

L'analyse des films par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, nous a permis d'identifier les liaisons chimiques pouvant se former entre les différents atomes de la structure. Pour étudier l'évolution de ces liaisons chimiques existantes dans le matériau, nous nous sommes intéressés aux effets des conditions de recuit (température et durée).

Les figures (III-18-a, III-19-a) représentent les spectres d'absorption des films minces de SiN_x dopés bore pour les deux durées extrêmes 60 et 240min.

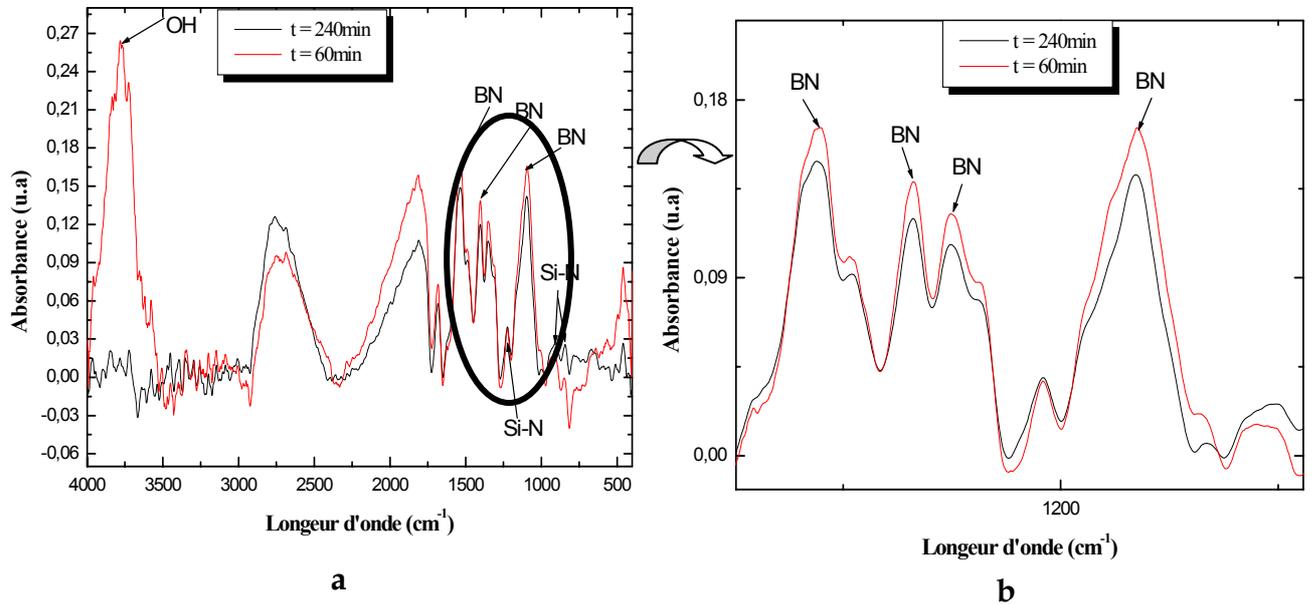


Fig.III- 18 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit à 1000°C.

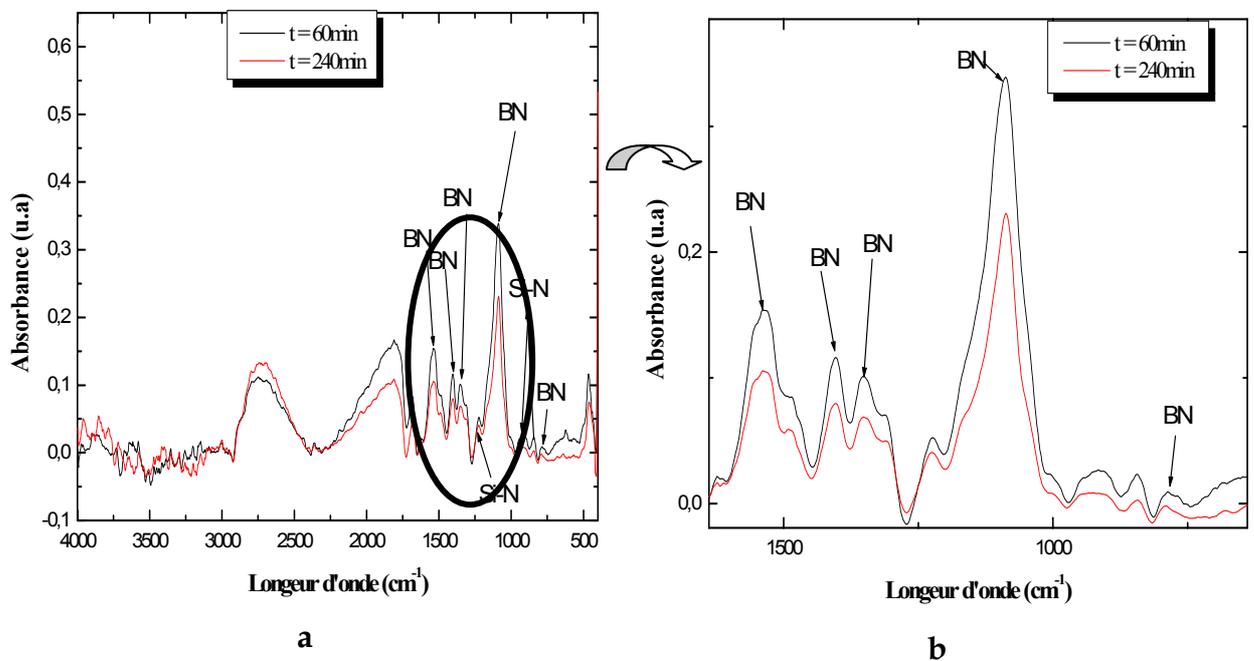


Fig.III- 19 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit pour 1200°C.

Dans notre matériau, les principaux atomes à pouvoir engager des liaisons sont : Si, B et N. Nous constatons sur ces figures des pics apparaissent autour de : 3780cm^{-1} , 2750cm^{-1} , 1800cm^{-1} , 1670cm^{-1} , 1530cm^{-1} , 1390cm^{-1} , 1340cm^{-1} , 1226cm^{-1} , 1080cm^{-1} , 900cm^{-1} , 840cm^{-1} , 780cm^{-1} et 460cm^{-1} . Les pics autour 1226cm^{-1} , 900cm^{-1} , 840cm^{-1} et 460cm^{-1} peuvent correspondre à la liaison Si-N [70,71,72], la liaison B-N se situe à 1530cm^{-1} , 1390cm^{-1} , 1340cm^{-1} , 1080cm^{-1} et 780cm^{-1} [70,73,74,75,76,77,78,79]. La zone de spectre avoisinant 3780cm^{-1} peut correspondre au groupement OH [71, 74, 80, 81, 82]. Ce qui concerne le pic 1670cm^{-1} , il est correspond a la liaison N-H [79, 81].

La zone de spectre la plus importante qui nous intéresse correspond à la liaison B-N reporté sur les figures (III-18-b, III-19-b). Cette liaison prévoit la formation des complexes boro-azotés dans la matrice. Nous remarquons une décroissance de l'intensité absorbée traduisant une diminution de la concentration de la paire B-N, avec l'augmentation de durée de recuit. Cette diminution peut s'expliquer par une dissociation de cette liaison à hautes températures. Ceci confirme les résultats obtenus dans la caractérisation électrique de ces films.

Dans un premier temps nous avons analysé l'effet de la durée de recuit et dans la seconde phase nous nous sommes intéressées à l'influence de la température qui présente un intérêt capital dans l'étude expérimental que nous avons réalisé.

Les figures (III-20-a, III-21-a), représentent les spectres d'absorption des films de SiN_x dopés bore pour les différentes températures de recuit.

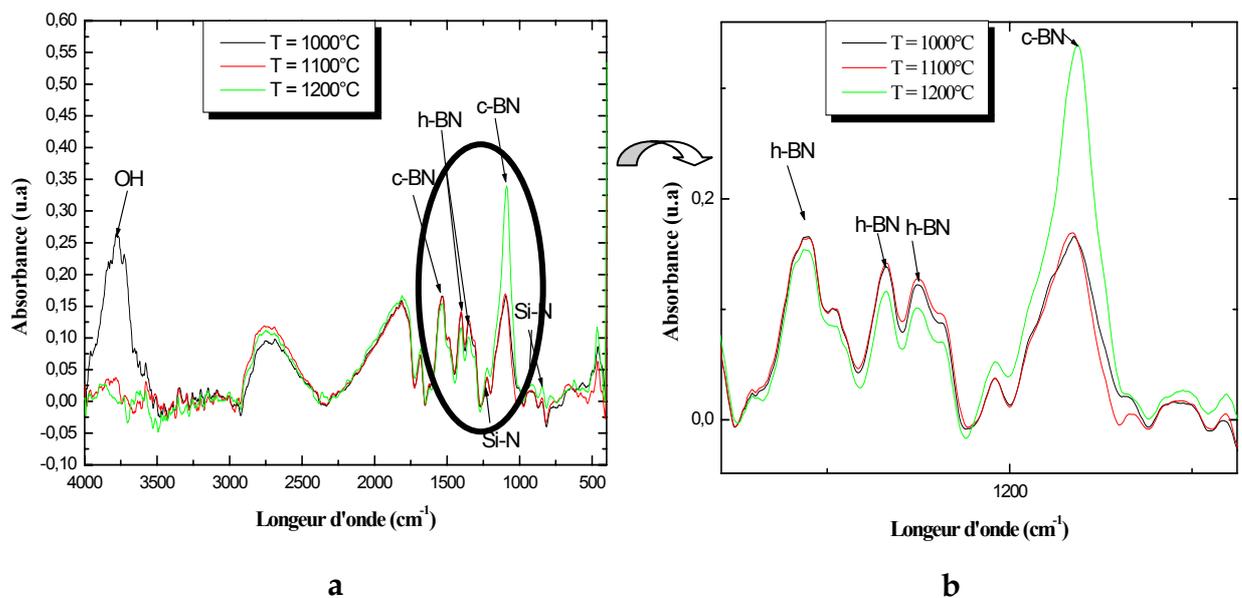


Fig.III- 20 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit pour 60 min.

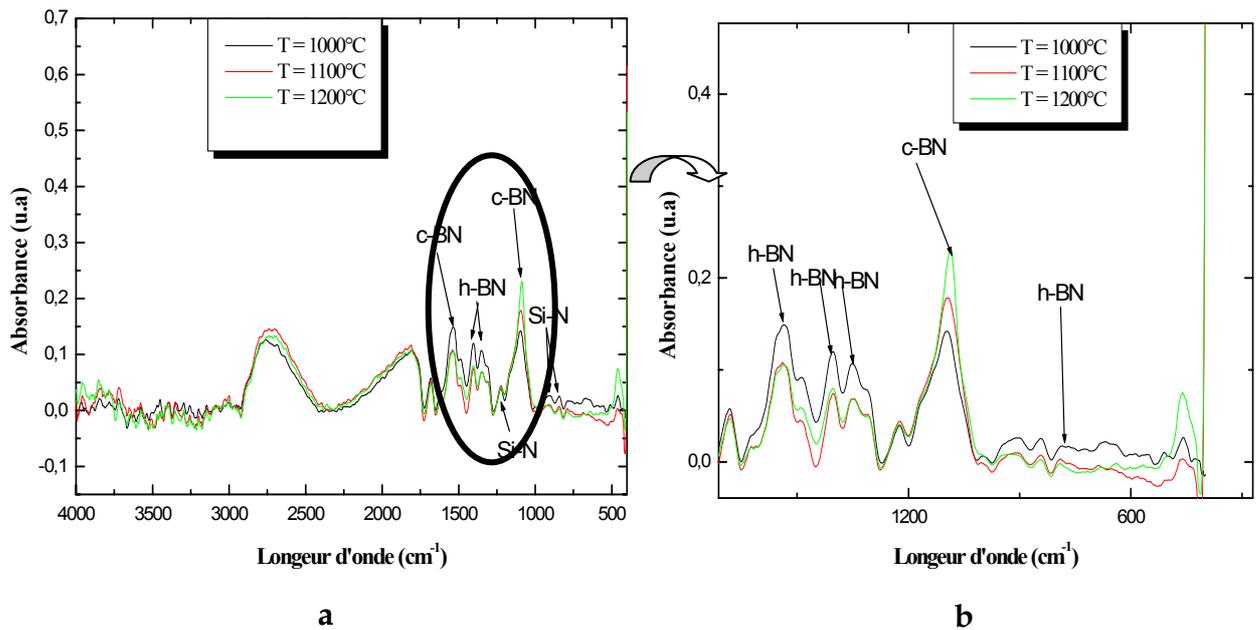


Fig.III- 21 : Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit pour 240 min.

Ces figures contiennent les mêmes pics trouvés dans l'étude associée à l'effet de la durée. Un pic intense est apparu à 1080cm^{-1} correspond à la liaison B-N dans sa phase cubique (c-BN), la liaison h-BN : nitrure de bore hexagonal est situé à 1530cm^{-1} et 780cm^{-1} [70, 73, 74, 75, 76, 77, 78].

Nous constatons sur ces figures deux phénomènes principaux :

- Une diminution de l'intensité du pic h-BN avec l'augmentation de la température.
- Une augmentation de l'intensité du pic c-BN avec l'accroissement de la température.

Ces constatations peuvent s'expliquer par la transformation de la liaison h-BN à une liaison c-BN à hautes températures [73], ce qui entraîne une amélioration des propriétés électriques et structurales des films car la liaison c-BN est moins résistive que la liaison h-BN [83, 84]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la caractérisation électrique qui ont montré une diminution des valeurs de la résistivité des films avec l'augmentation de la température de recuit.

VI. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS MINCES DE SiNx NON DOPES BORE

Nous étudions dans ce paragraphe les propriétés électriques des films de SiNx après un traitement thermique à des températures 1000°C, 1100°C et 1200°C et pour différentes durées 60min, 120min, 180min et 240min. la résistivité de ces films aura étudié en fonction des conditions de recuit et de la teneur en azote.

VI.1 Effet de la température de recuit sur la résistivité

Les figures (III-22 à III-27) représentent respectivement la variation de la résistivité des films minces de SiNx en fonction de la température de recuit pour différentes teneurs en azote : 1%, 2%, 4%, 8%, 12% et 16%.

Nous remarquons d'une façon générale que les valeurs de la résistivité de cette deuxième série des films (SiNx non dopé bore) sont plus élevée par rapport à ceux obtenus dans le cas des films de silicium dopés bore. Ceci peut expliquer par l'absence de bore dans ces films qui a une forte activité électrique par rapport à celle de l'azote.

Nous constatons sur les figures (III-22, III-23) où la teneur en azote est inférieure ou égale à 2%, que la résistivité décroît avec l'augmentation de la température. Cette valeur reste élevée autour $10^{-1}\Omega.cm$ pour des températures inférieure ou égale 1100°C. Dans ce cas le matériau à un comportement résistif. Au-delà 1100°C, la résistivité continue à décroître, ceci peut s'expliquer par l'apparition d'une très faible activité électrique de l'azote.

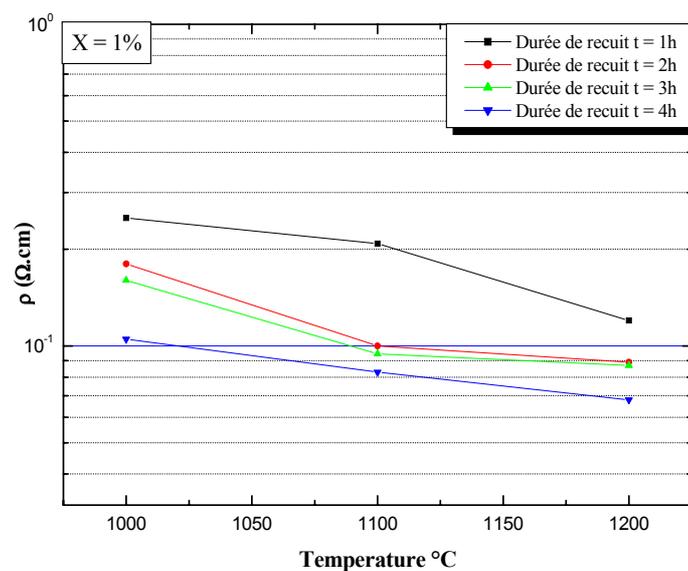


Fig.III- 22 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X=1%.

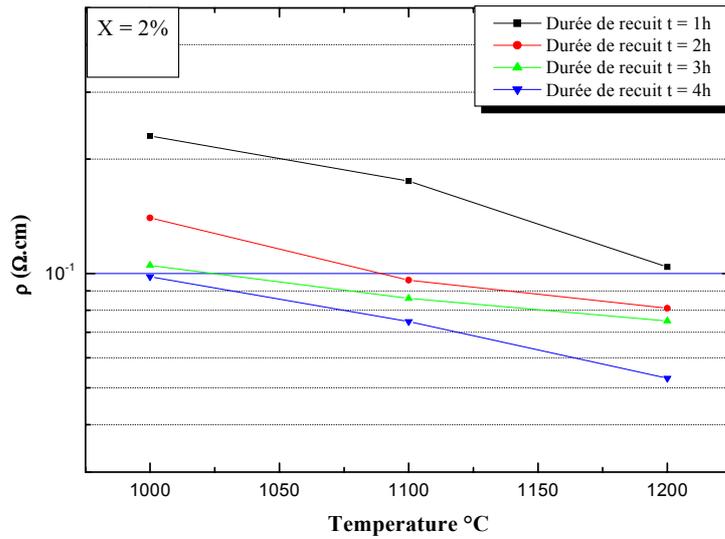


Fig.III- 23 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X= 2%.

Si nous augmentons la teneur en azote au-delà 2%, figures (III-24 à III-27), nous constatons une diminution notable de la résistivité de 10^{-1} à $10^{-2}\Omega.cm$. La diminution de la résistivité des films SiNx après le traitement thermique est probablement liée à un début d'activation électrique de la seule impureté existante dans le film.

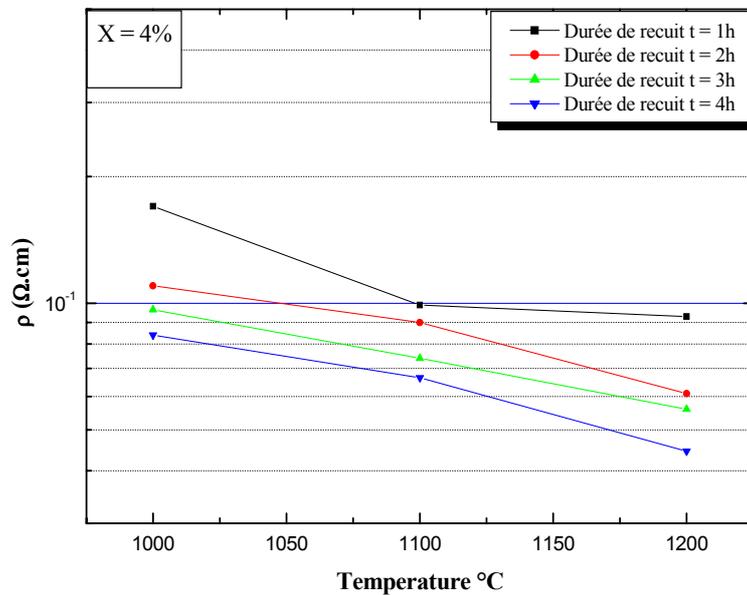


Fig.III- 24 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 4%.

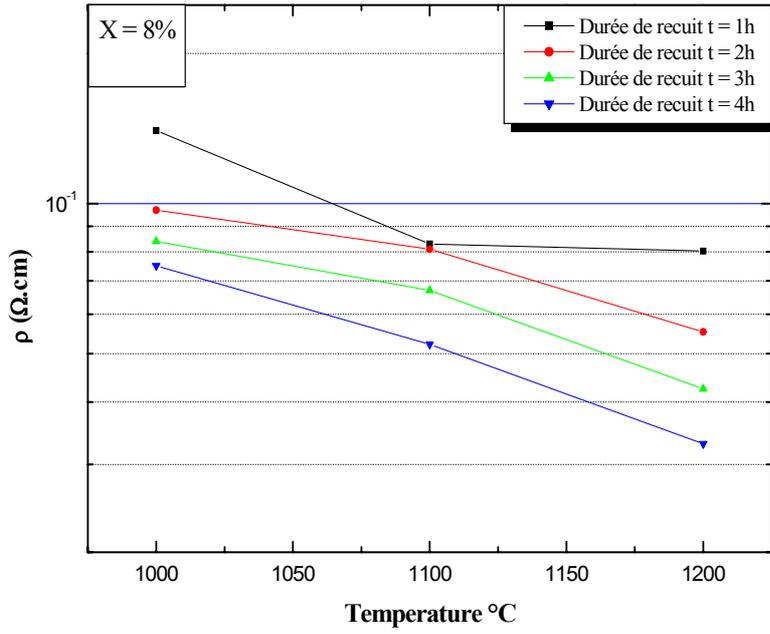


Fig.III- 25 : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 8%.

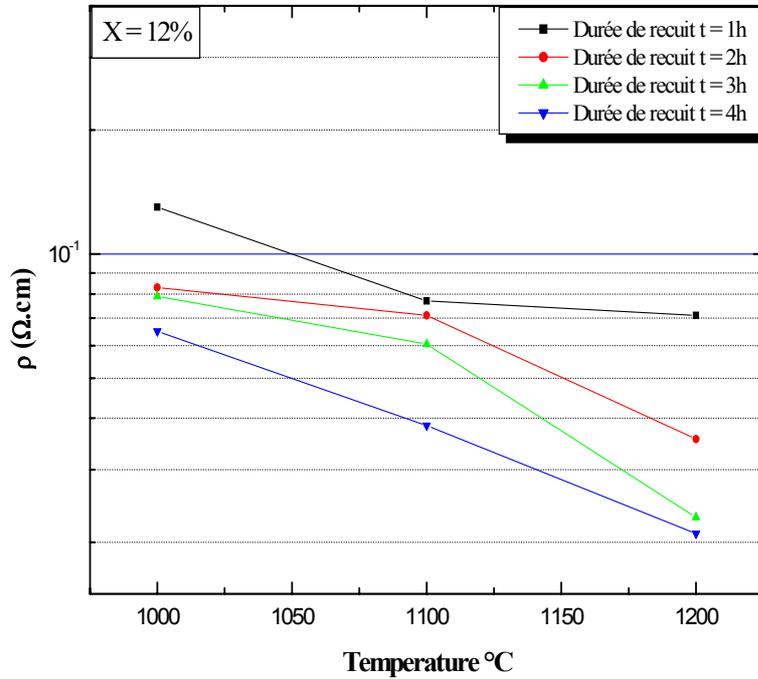


Fig.III- 26 : Évolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 12%.

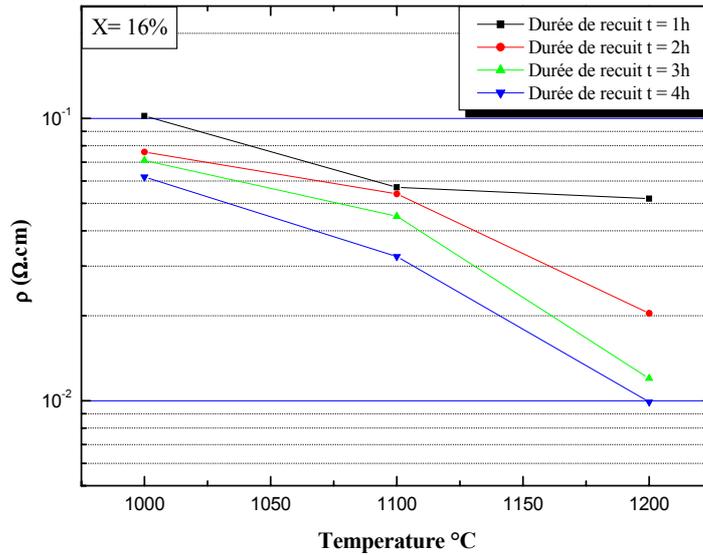


Fig.III- 27 : Évolution de la résistivité en fonction de la température pour X = 16%.

Un seuil de conduction électrique est observé à partir de 1100°C pour les films de SiNx dont la teneur en azote est comprise entre 4 et 12%, Par contre, pour les films dont la teneur en azote est égale à 16%, le seuil de conduction peut être obtenu à 1000°C.

VI.2 Effet de la durée de recuit sur la résistivité

Dans un premier temps nous avons examiné l’effet de la température, maintenant nous passons à l’étude de l’effet de la durée de recuit reporté sur les figures (III-28 à III-33).

Nous constatons sur les figures (III-28, III-29) où le taux d’azote est égal à 1 et à 2%, que la même évolution de la résistivité persiste, ces films ont un comportement résistif pour les durées inférieures à 120min.

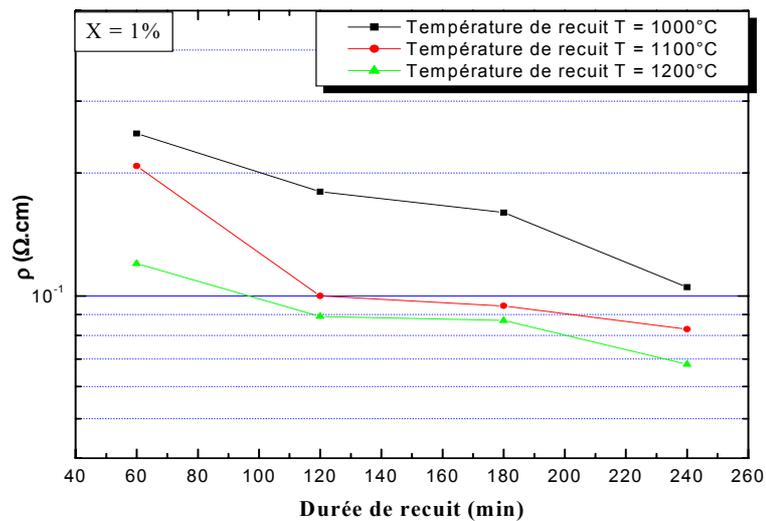


Fig.III- 28 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 1%.

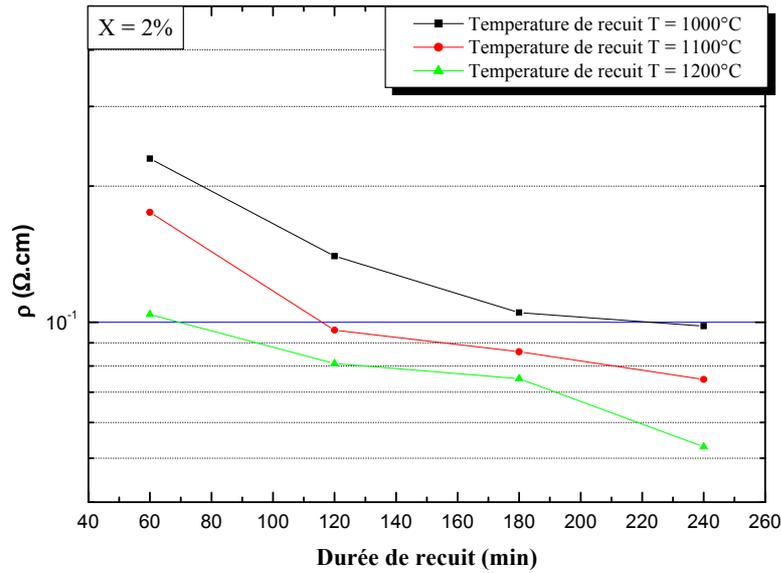


Fig.III- 29 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 2%.

Une amélioration des propriétés électriques des films est observée quand la dose d'azote est augmentée (figures III-30 à III-33). La résistivité est de l'ordre de 10^{-2} Ω.cm pour toutes les durées de recuit sauf pour une durée de 60min à une température de 1000°C. La résistivité atteint une valeur minimale $9.9 \cdot 10^{-3}$ Ω.cm pour un recuit thermique à 1200°C, et pour une durée de 240min à un taux d'azote 16% c'est-à-dire un comportement purement conducteur. Ceci peut s'expliquer par une forte activation électrique de l'azote.

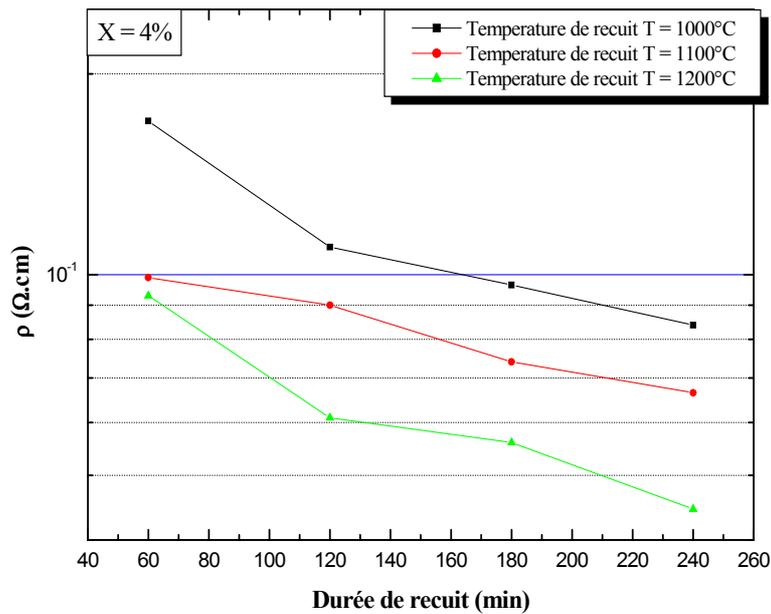


Fig.III- 30 : Evolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 4%.

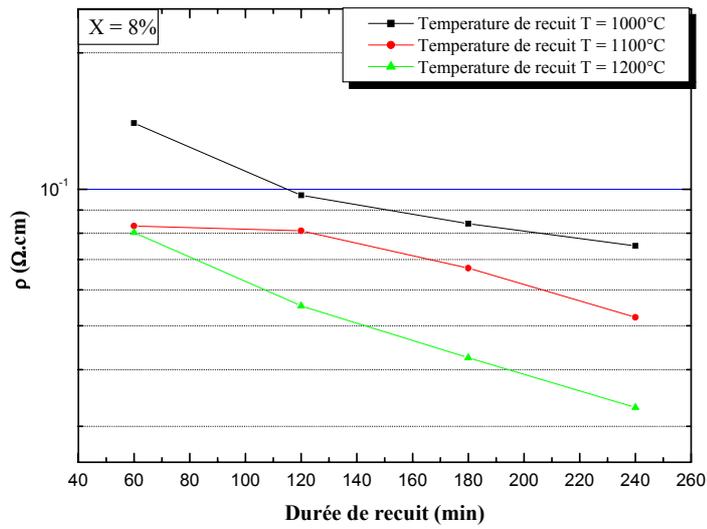


Fig.III- 31 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 8%.

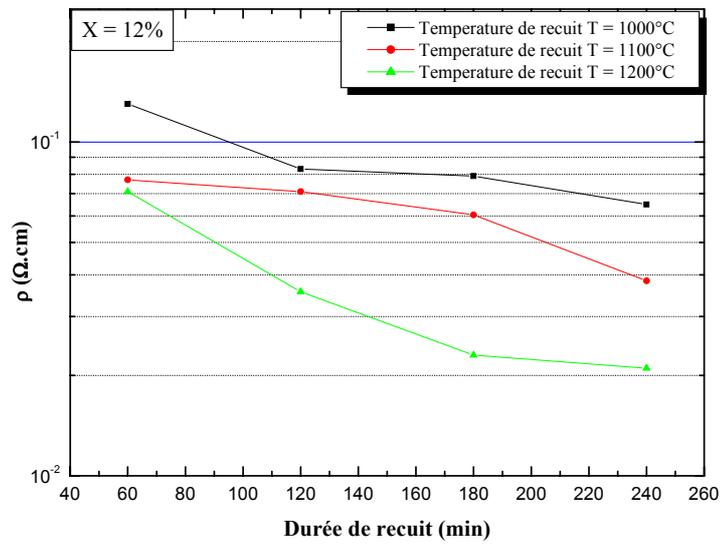


Fig.III- 32 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour X = 12%.

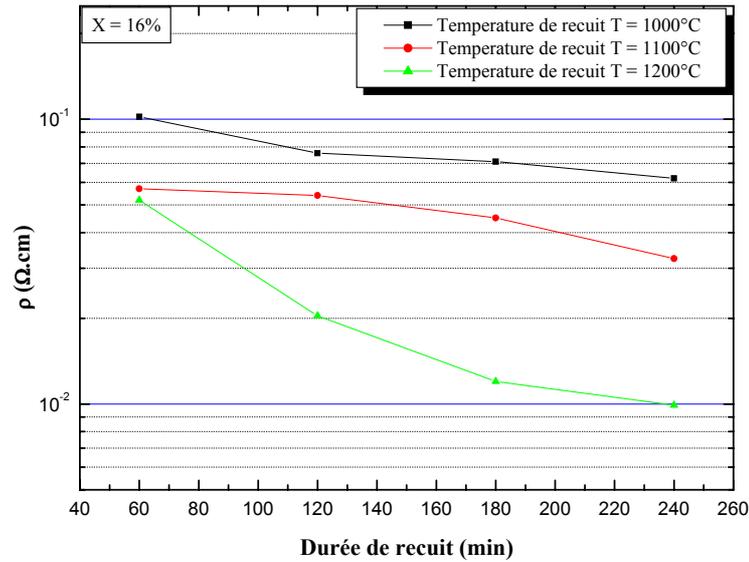


Fig.III- 33 : Évolution de la résistivité en fonction de la durée pour $X = 16\%$.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les paramètres de recuit (durée et température) ont manifesté à une amélioration remarquable des propriétés électriques des films étudiés à travers un arrangement des atomes, qui peut être interprété par une diminution des contraintes internes qui conduit à un accroissement de la taille de grains [85], et ainsi à une amélioration de la conductivité des films [85,86].

VI.3 Effet de la teneur en azote sur la résistivité

Dans le but de comprendre le comportement électrique de l'azote dans le silicium après un recuit thermique, nous avons tracé les valeurs de la résistivité en fonction des taux d'azote dans le film pour différentes températures et durées de recuit.

Sur la figure III-34, nous avons reporté la variation de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour une température de 1000° C. Nous constatons que la résistivité décroît légèrement en fonction du pourcentage d'azote. Les valeurs de la résistivité sont de l'ordre de $10^{-1}\Omega\text{cm}$ pour une durée de 60 min ; au-delà de cette durée, la valeur de la résistivité décroît jusqu'à atteindre $10^{-2}\Omega\text{cm}$.

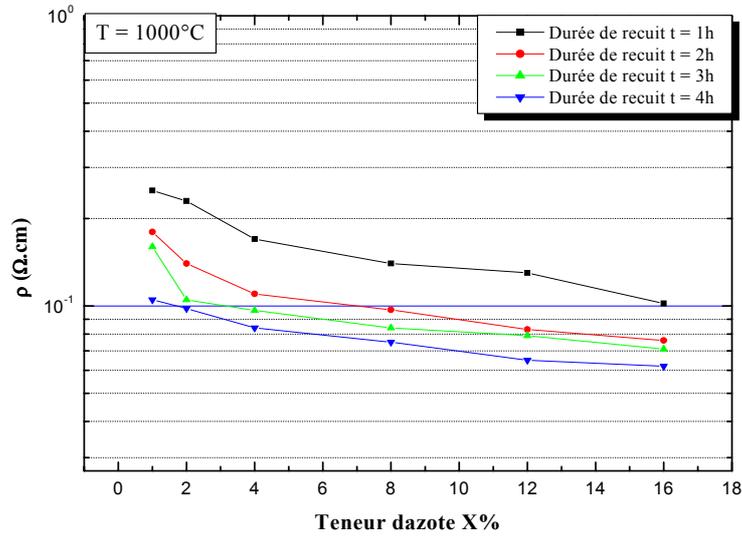


Fig.III- 34 : Évolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour T = 1000°C.

Si nous augmentons la température de recuit à 1100° C et 1200° C, figure (III-35, III-36), nous remarquons une décroissance de la résistivité et le film prend un comportement conducteur pour toutes les teneurs d'azote sauf pour 1 et 2 % à la durée de 60min.

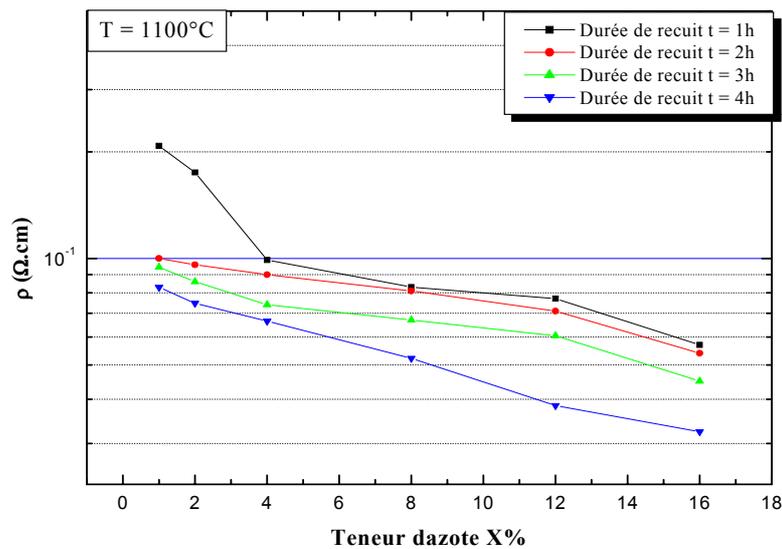


Fig.III- 35 : Évolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote pour T=1100°C.

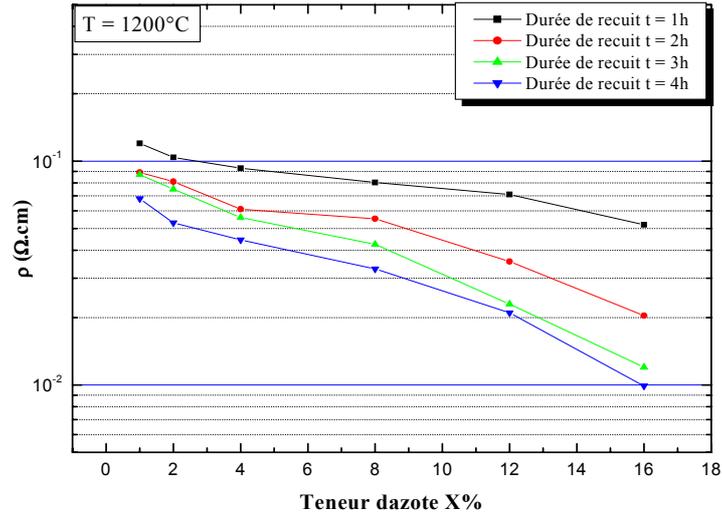


Fig.III- 36 : Évolution de la résistivité en fonction de la teneur en azote Pour $T = 1200^\circ\text{C}$.

En effet, le taux d'azote joue un rôle important sur le comportement électrique de ces films. A partir d'une teneur en azote de 4%, un seuil de conduction a été obtenu sur ces films traités thermiquement à haute température. Cette conduction croît au fur et à mesure avec l'augmentation du taux d'azote jusqu'à atteindre une valeur maximale pour les films dopés 16% d'azote.

L'ensemble de ces constatations nous mène à conclure que les paramètres de recuit et les concentrations d'azote dans les films ont amélioré les propriétés électriques de ces films. Cette amélioration met en évidence le début de l'activation électrique de l'azote dans les films suite à un recuit à haute température. Ce résultat peut être expliqué par un affaiblissement des liaisons Si-N causé par le budget thermique important mis en jeu lors d'un traitement thermique, ce qui a permis aux atomes d'azote d'acquérir suffisamment d'énergie pour diffuser dans le réseau cristallin du silicium et occuper des sites substitutionnels.

En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que la teneur en azote dans la deuxième série d'échantillons a un effet inverse par rapport à la première série des échantillons contenant une forte concentration de bore et d'azote où la résistivité augmente avec le taux d'azote (voir figure III-11 à III-14). Cet effet devient plus apparent quand la durée et la température de recuit augmentent.

VII. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation électrique et physico-chimique de films étudiés : SiNx dopé et non dopé bore. Ces films sont recuits à hautes températures durant différent temps de recuit.

Les propriétés électriques des films ont été étudiées à travers les mesures de la résistivité par la méthode de quatre pointes. Les résultats obtenus confirment que les paramètres de recuit (température et durée) ont participé à l'amélioration des propriétés électriques des deux séries des films étudiés. Alors que pour le paramètre taux d'azote, nous avons remarqué :

- Pour les films SiNx dopé bore, la résistivité augmente avec l'augmentation de la teneur en azote donc les films deviennent plus résistifs.
- Pour les films SiNx non dopé bore, la résistivité diminue avec l'augmentation de la teneur en azote donc les films deviennent plus conducteurs.

En ce qui concerne la caractérisation physico-chimique de la première série d'échantillons, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été faite pour identifier les liaisons chimiques existant dans le film. Les spectres obtenus ont montré l'apparition d'une liaison B-N à différentes longueurs d'ondes, cette liaison dépend de la variation des paramètres de recuit (température et durée). Une bonne corrélation a été observée à travers le suivi de la résistivité et la liaison B-N et leur évolution en fonction des conditions de traitement thermique.

I. INTRODUCTION

Depuis quelques années, nous constatons une évolution grandissante dans le domaine de la microélectronique, ce développement résulte en grande partie d'une maîtrise technologique de plus en plus poussée du matériau fondamental de la microélectronique : le silicium, qui est la base de fabrication des transistors MOS. Ce dernier est le composant élémentaire de cette évolution technologique, car il est l'élément essentiel dans la conception des circuits intégrés à très large et ultra large échelle. Il a mené la technologie CMOS au top des industries du semiconducteur. La technologie CMOS est une technologie planaire destinée au développement des systèmes à très haute échelle d'intégration ou VLSI (Very Large Scale Integration). Grâce aux propriétés des transistors MOS, cette technologie permet de réaliser des circuits à faible coût et à basse consommation d'énergie. Ces avantages lui ont permis d'être reconnue comme la technologie de fabrication des capteurs chimiques de type ISFET. Plusieurs structures d'ISFET ont été proposées par différents auteurs à base de la technologie CMOS dans le but d'améliorer les performances du capteur du point de vue sensibilité et détection et diminuer le coût.

Dans ce dernier chapitre, nous allons passer en revue quelques structures récentes compatibles avec la technologie CMOS, utilisées dans la conception des capteurs chimiques ISFETs. Puis nous introduisons les structures proposées par notre étude, et choisies suite aux résultats obtenus au chapitre précédent.

II. PRESENTATION DES STRUCTURES RECENTES D'ISFET

VI.1 Structure réalisée par J. Baussel et al

Cette structure a été développée en 1999 au Atmel-ES2, Rousset, France [87]. Ces auteurs ont conçu un pH ISFET dans la technologie CMOS, ce dispositif a une structure de grille compatible avec cette technologie (voir Fig.IV-1). J.Baussels a repris l'idée essentielle de cette étude à partir des autres travaux réalisés par Bousse et al [45] et Smith et al [88]. Ces auteurs ont développés des capteurs avec une grille flottante dans une technologie CMOS modifiée. La grille est constituée de trois couches : couche de polysilicium, couche de métal et une couche ionosensible de nitrure de silicium Si_3N_4 . Le nitrure de silicium est utilisé également comme couche de passivation.

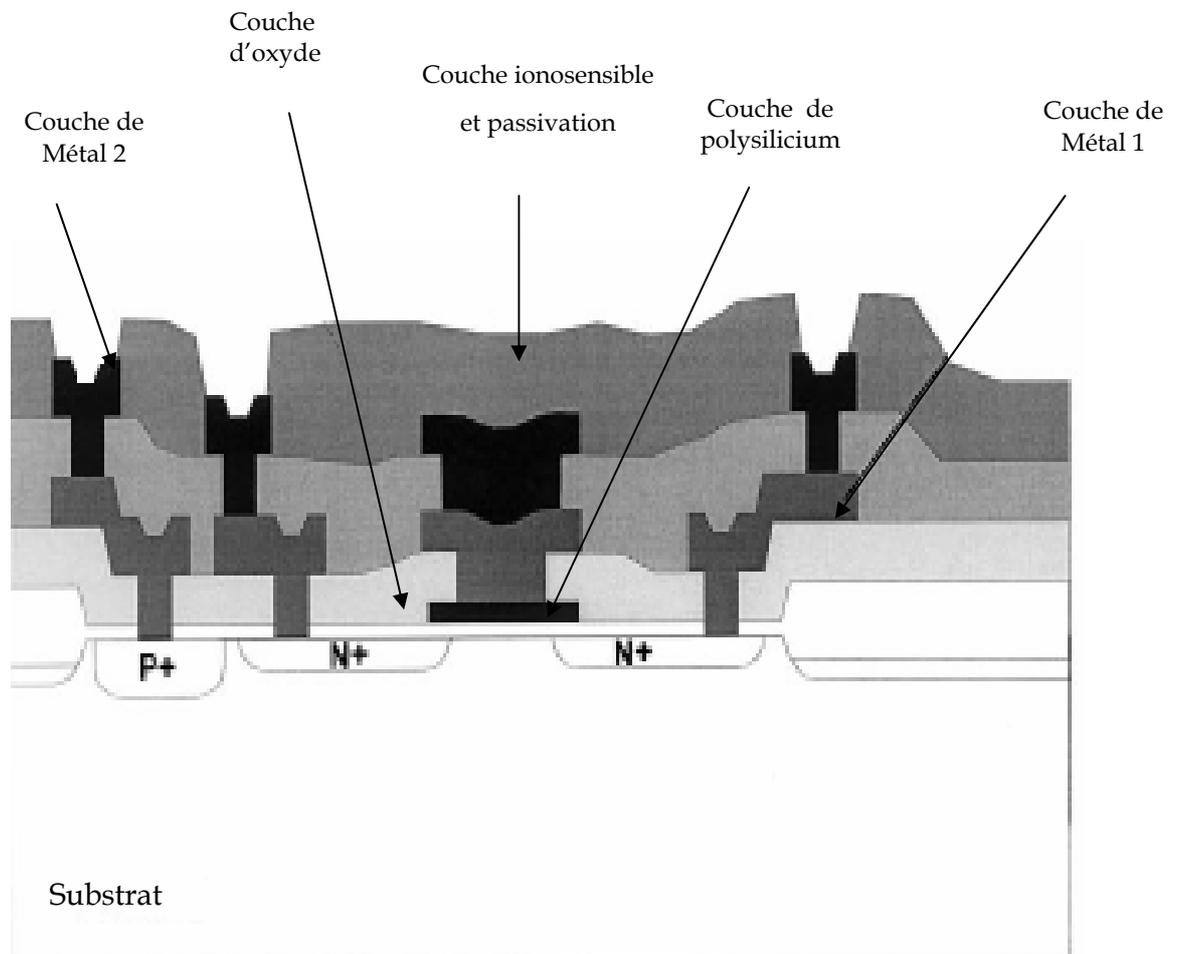


Fig.IV- 1 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par J. Baussels

Cette structure est fabriquée dans une technologie CMOS non modifiée. Les empilements des couches de grille sont :

- une couche de polysilicium a pour rôle la protection contre la lumière.
- deux couches métalliques (métal1 et métal2).
- une couche d'oxynitride : couche ionosensible et de passivation.

Cette structure a montré des bonnes caractéristiques de fonctionnement avec une sensibilité autour de 47 mV/pH.

VI.2 Structure réalisée par P. Bohuslav

Cette structure a été développée à base de la technologie CMOS au laboratoire TIMA de Grenoble en 2002, afin de réaliser un capteur chimique ISFET pour les mesures du pH [39]. P. Bohuslav a conçu plusieurs structures d'ISFETs avec des grilles composées de plusieurs couches flottantes en polysilicium, en oxyde et en métal. Suite à de nombreux essais sur l'ensemble des structures proposées pour vérifier la sensibilité au pH qui est la caractéristique la plus importante pour ce genre de capteur. A base de ces résultats P. Bohuslav a pu sélectionner la meilleure structure montrée sur la figure suivante :

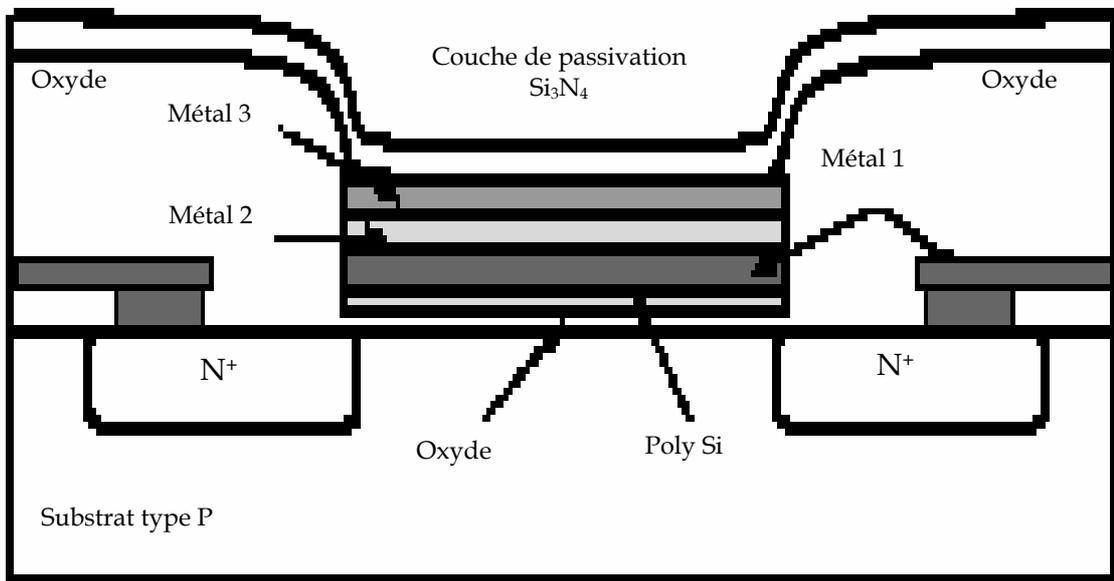


Fig.IV- 2 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par P. Bohuslav

Cette structure a donné une réponse linéaire et quasi-nernstienne dans une gamme de pH comprise entre 4 et 10 avec une sensibilité au pH autour de 50 mV/pH. Cette sensibilité est proche de la réponse nernstienne (59mV/pH). La structure choisie la fabrication d'un capteur ISFET est réalisée dans la technologie submicronique non modifié 0.6 μm CMOS pour les raisons suivantes :

- Technologie avancée et stable, approprié à la conception analogique d'interface de capteur ;
- déjà utilisée pour la conception et le développement des capteurs ;
- approprié à la conception des circuits analogiques radio fréquence, donc, future intégration possible des circuits de transmission sur la même puce ainsi que des capteurs d'ISFET pour les microsystemes implantables ;
- disponible par l'intermédiaire du service de CMP du laboratoire de TIMA.

Les empilements des couches de grille sont cités dans le tableau suivant :

Couche de grille	Epaisseur en (nm)
SiO ₂	12.5
Poly Si	250
Métal 1	720
Métal 2	650
Métal 3	940
Passivation	750

Tableau.IV- 1 : Les épaisseurs des différentes couches de grille de ISFET [39]

Les dimensions de la grille de capteur ont été fixées à $W/L = 250/30 \mu\text{m}$ pour assurer un bon contact avec le liquide et avoir une transductance d'ISFET raisonnable.

La couche de polysilicium joue un double rôle :

- La protection de la couche d'oxyde déposé ci-dessous.
- La protection de substrat contre la lumière qui influe sur la mesure.

Le nitrure de silicium est une couche ionosensible protectrice.

Mais cette structure souffre du problème de bruit c'est pour cela P. Bohuslav a proposé comme perspective la conception d'un capteur de type P au lieu de capteur de type N.

VI.3 Structure réalisée par C. G. Jakobson et al

La structure présentée par ces auteurs a été achevée dans la technologie CMOS standard en 2002 [89]. Elle inclue une grille flottante constituée d'un empilement de couches conductrices placées entre la couche d'oxyde et la couche ionosensible. Cette structure est montrée sur la figure IV-3. Elle permet de réaliser des capteurs ISFET à canal P ou à canal N.

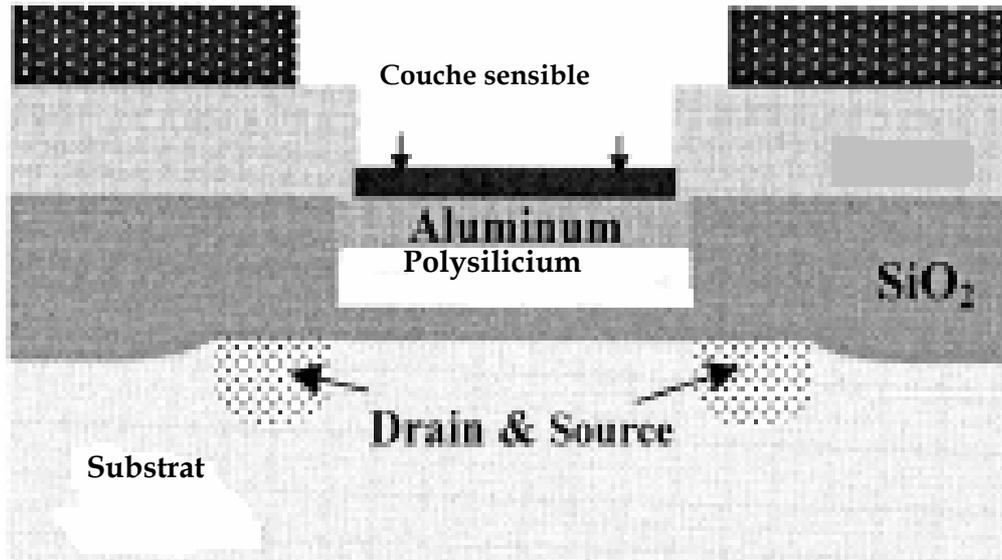


Fig.IV- 3 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par C. G. Jakobson

Les ISFETs présentés fournissent plusieurs avantages:

- 1) la capacité d'être intégré avec l'électronique de pointe, aussi bien que d'autres capteurs compatibles avec la technologie CMOS pour des applications multi-modales;
- 2) large disponibilité à prix réduit.

La grille de cette structure est constituée essentiellement de deux couches conductrices qui sont : l'aluminium et le polysilicium, la longueur du canal est $50\mu\text{m}$ et la largeur est $25\mu\text{m}$. Pour la couche sensible, ils ont utilisé deux matériaux : l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et l'oxyde de tantale (Ta_2O_5). La couche métallique en aluminium a pour rôle l'amélioration du contact électrique pour obtenir une réponse linéaire du capteur, la couche de verre est une couche protectrice des plots de connexion en aluminium.

Ces auteurs ont développé deux structures semblables, l'une à canal P et l'autre à canal N dans le but de sélectionner la meilleure structure de point de vue sensibilité et

détection. Les résultats de cette étude montrent encore une fois que l'ISFET à canal P est plus performant qu'un ISFET à canal N. Ceci confirme la proposition de P. Bouhuslav.

Cette structure a une réponse fortement linéaire avec une sensibilité autour 50mv/pH, la dérive de pH est aussi basse que 0,3 mV/h.

La difficulté principale de fabrication de ce capteur ISFET est la corrosion de la couche d'aluminium au cours de dépôt de la couche sensible par évaporation direct. Ces auteurs ont soulevés ce problème par la protection de la couche en aluminium contre la corrosion par une couche de titanique de platine.

VI.4 Structure réalisée par J. Milgrew et al

Cette structure a été développée en 2005 par Austria Microsystems [90]. J.Milgrew et al ont pris l'idée de leur travail à partir des travaux réalisés par J. Baussel et al [87]. J.Milgrew et al ont conçu une grille flottante constituée principalement de polysilicium et du métal. Cette structure est montrée sur la figureIV-4.

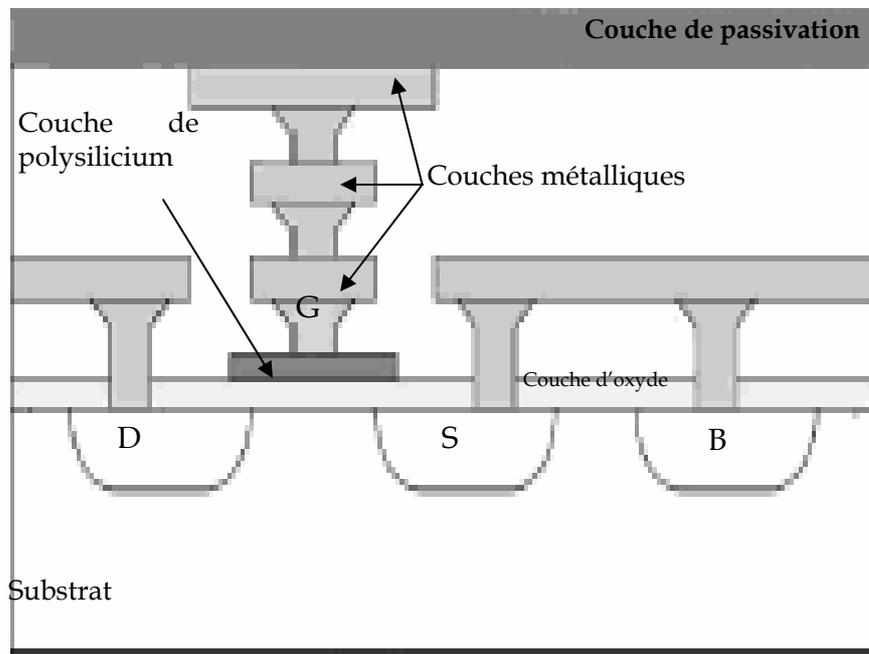


Fig.IV- 4 : Structure d'un capteur chimique ISFET réalisée par J. Milgrew

Cette structure est développée dans une technologie 0.35 μ m CMOS non modifié, un transistor à canal p (avec les dimensions de grille W/L de 1/0,35 μ m) est choisi comme ISFET

dans le but de diminuer le bruit à de basses fréquences, donc ils sont soulevés le même problème rencontré par P.Bouhuslav.

La grille réalisée par cette structure est constituée d'un empilement des couches métalliques et une couche de polysilicium, l'épaisseur totale de ces couches est $0.35\mu\text{m}$. la passivation de cette structure est assurée par une couche de Si_3N_4 avec une épaisseur de $1\mu\text{m}$, qui joue aussi le rôle d'une couche de ionosensible. La couche d'oxyde SiO_2 dans cette structure a une épaisseur de $0.9\mu\text{m}$.

Ce capteur a montré une réponse linéaire quasi-nerntisienne avec une sensibilité autour de 46mv/pH .

III. RESULTATS DE CARACTERISATION ET STRUCTURES PROPOSEES

VI.1 Résultats de caractérisation

Nous rappelons dans ce qui suit, les principaux résultats de caractérisation, qui nous aident à mieux proposer des structures d'ISFETs.

III.1.1 Les films de SiN_x dopés bore

Les résultats obtenus confirment que les films de SiN_x dopés bore deviennent conducteurs après le traitement thermique. Les seuils de conduction dépendent des conditions de recuit (température et durée) à des taux d'azote fixés.

(i) seuil de conduction en température

Pour un taux d'azote inférieur ou égal à 1%, la température 1000°C est le seuil de conduction. Par contre, si le taux d'azote est compris entre 1 et 2%, le seuil de conduction a été trouvé 1100°C , tandis que pour les taux d'azote compris entre 2 et 4% le seuil de conduction en température s'élève jusqu'à 1200°C .

(ii) seuil de conduction en durée

Pour les taux d'azote inférieurs ou égaux à 1%, la durée de recuit nécessaire pour le seuil de conduction est estimée à 60min. Alors que pour une teneur en azote comprise entre 1 et 2%, le seuil de conduction apparaît à 120min. Si nous augmentons le taux d'azote à des valeurs comprises entre 2 et 4%, le seuil

de conduction augmente jusqu'à 180min. Pour une teneur en azote égale à 8%, le seuil de conduction a été trouvé à 240 min.

Le but principal de cette étude est de préciser les valeurs optimales de la conductivité des films SiNx dopé bore pour la proposition d'une structure d'ISFET tout en montrant le rôle de l'azote par le freinage de redistribution de bore[91, 92]. De plus, la présence de l'azote a un grand intérêt dans la protection de la couche de l'oxyde contre la pénétration du bore.

Les valeurs de la résistivité des films SiNx dopés bore retenues pour la proposition de telles structures sont les valeurs optimales de la conduction cherchée, c'est-à-dire les films SiNx dopés bore traités dans des conditions qui dépassent le seuil de condition cité au paravant.

III.1.2 Les films de SiNx non dopés bore

Le nitrure de silicium non stochiométrique (SiNx) présente un caractère très résistifs. Dans le but d'améliorer la conductivité électrique de ces films, nous avons effectué des traitements thermiques à hautes températures et pour des longues durées. Des résultats très favorables ont été trouvés. Une amélioration des propriétés électriques de ce matériau a été observée avec l'augmentation des paramètres étudiés (température, durée et taux d'azote). En se basant sur les résultats de caractérisation, nous donnerons dans ce qui suit les seuils de conduction en température et en durée pour une teneur en azote fixée.

(i) seuil de conduction en température

Pour les films de SiNx dont les teneurs en azote comprises entre 8 et 16%, le seuil de conduction trouvé est 1000°C, mais dans un intervalle compris entre 4 et 8%, le seuil de conduction est estimé à 1100°C. Par contre, pour les teneurs inférieures à 4%, le seuil de conduction s'élève jusqu'à 1200°C.

(ii) seuil de conduction en durée

Pour les films de SiNx de taux d'azote égale à 16%, la durée nécessaire pour un début de conduction est évaluée à 60min. Par contre si le taux d'azote diminue jusqu'à 8%, le seuil de conduction atteint 120min. Pour des teneurs en azote

comprises entre 4 et 8%, la durée seuil de conduction s'élève jusqu'à 180min. Alors que pour des taux d'azote compris entre 2 et 4%, le seuil de conduction est obtenu à 240 min.

Les valeurs de la conduction des films SiN_x non dopés bore optimales, pour la proposition d'une structure ISFET sont celles qui dépassent le seuil de conduction cité précédemment.

VI.2 Structures proposées

Comme nous avons vu dans les paragraphes précédents de ce chapitre, plusieurs chercheurs [87, 89, 90, 39] ont travaillé dans le domaine des capteurs chimiques dans le but d'améliorer les performances de celui-ci. L'intérêt essentiel est de réaliser un dispositif avec une taille et un prix réduits, autorisant l'exploitation de ces capteurs dans différents domaines telles que : la médecine, la pharmacie, l'environnement, etc... L'objectif de ce chapitre est de proposer des structures avec les matériaux étudiés compatibles avec la technologie CMOS possédant certaines particularités par rapport à celles citées dans la littérature. Les résultats obtenus sur les deux matériaux étudiés, nous ont permis de proposer deux structures différentes.

III.2.1 Structure à base de SiN_x dopé bore

La structure proposée est constituée d'un substrat de silicium préalablement oxydé, sur lequel nous avons déposé une couche de polysilicium codopé bore et azote : dopé azote par le mode in-situ et bore par implantation ionique. De plus, un dépôt d'une couche diélectrique ionosensible (Si₃N₄) est nécessaire, le choix de ce dernier est justifié par les avantages d'utilisation dans le domaine des capteurs chimiques. Le SiN_x dopé bore joue un rôle protecteur de la couche d'oxyde contre les lignes de champs et la lumière, car ces deux éléments ont une influence majeure sur la réponse du capteur. Le nitrure de silicium (Si₃N₄) a un double rôle :

- La détection de pH, couche ionosensible.
- La passivation.

La structure proposée est montrée sur la figureIV-5.

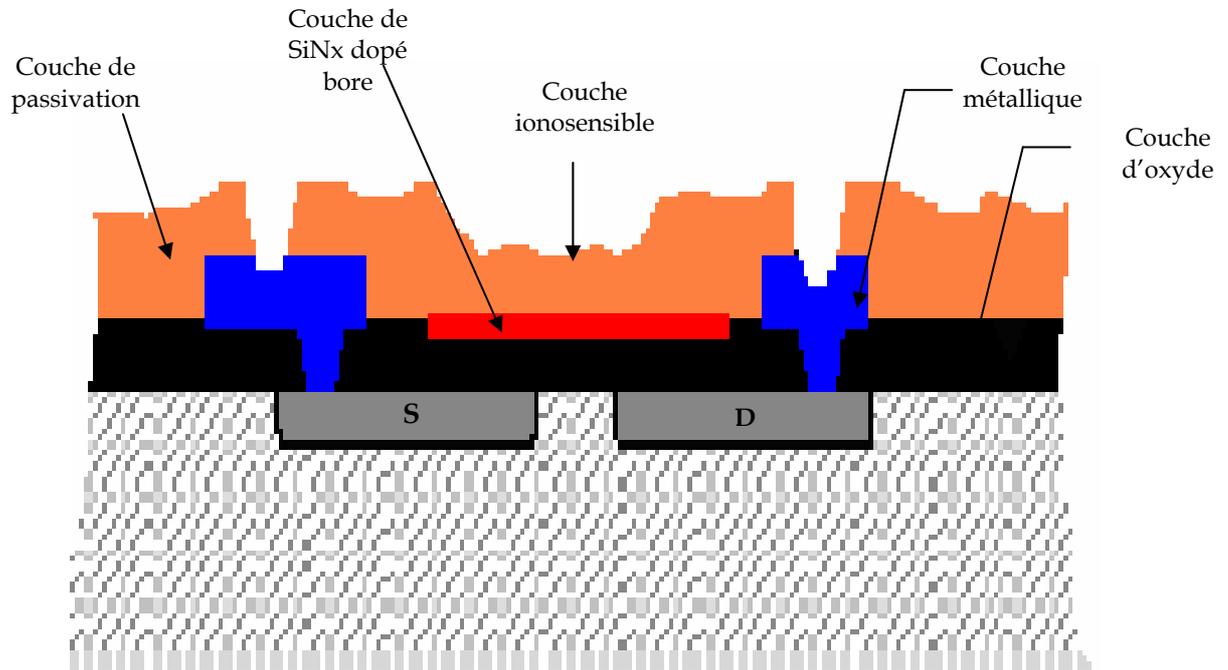


Fig.IV- 5 : Structure d'un ISFET proposé avec le SiNx dopé bore

La structure proposée est intégrée dans une technologie CMOS, les étapes principales de fabrication sont citées ci-dessous.

- Le capteur est fabriqué sur un substrat de silicium.
- Détermination de source et drain, deux régions fortement dopées.
- Dépôt d'une couche d'oxyde (SiO₂).
- Dépôt d'une couche de SiNx dopé bore, ce dépôt est réalisé dans un four LPCVD.
- Réalisation des contacts métalliques.
- Dépôt de la couche de métal.

Les deux dernières étapes sont faites en même temps dans bâti de métallisation.

- Dépôt de la couche ionosensible et de passivation (Si₃N₄).

La structure proposée est montrée sur la figure IV-7.

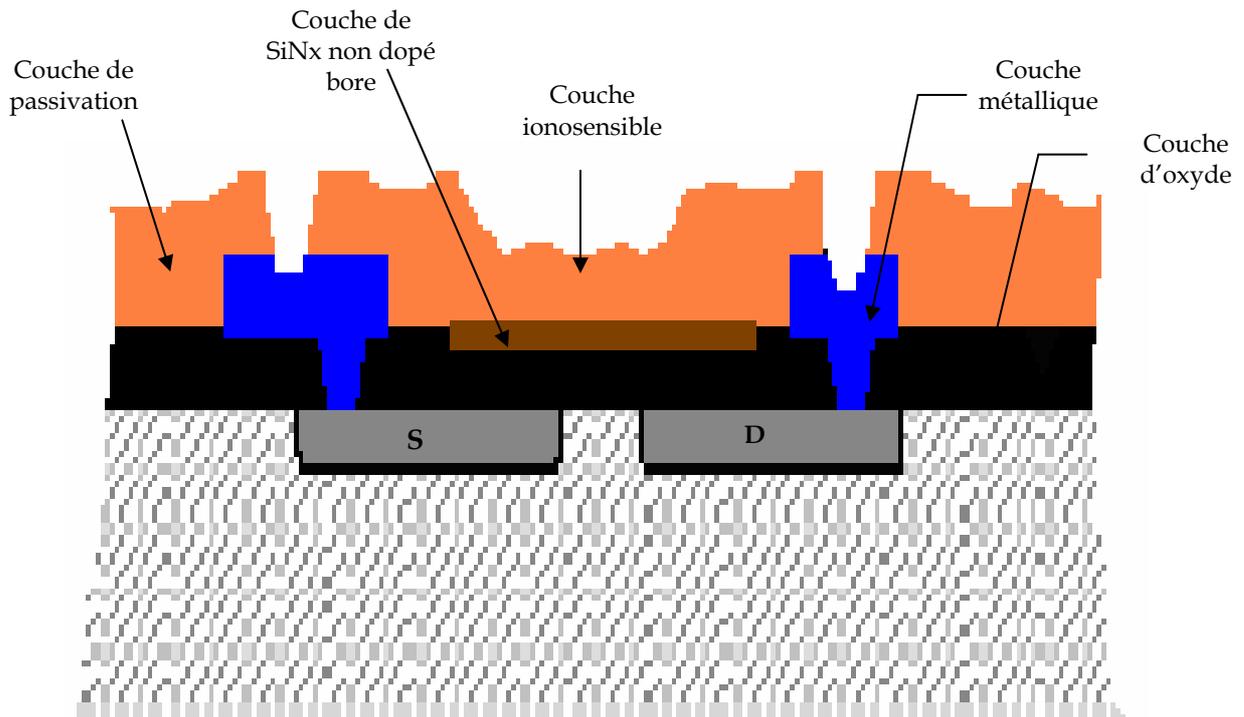


Fig.IV-7 : Structure d'un ISFET proposé avec le SiNx non dopé bore

Dans le but d'améliorer la réponse de notre capteur proposé, nous pouvons ajouter une couche facultative métallique. La structure finale proposée est illustrée sur la figure IV-8.

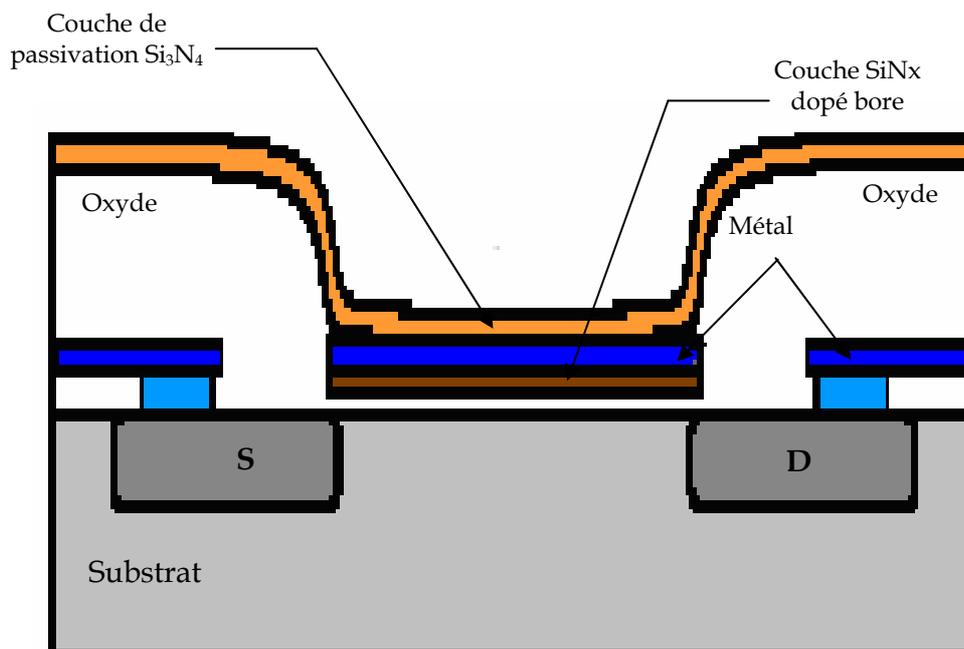


Fig.IV-8 : Structure finale d'un ISFET proposé avec le SiNx non dopé bore

IV. COMPARAISON ENTRE LES STRUCTURES PROPOSEES ET LES STRUCTURES CITEES

Pour la proposition de ces deux structures, nous nous sommes basés sur l'étude bibliographique des capteurs chimiques ISFETs et sur la caractérisation des matériaux étudiés dans ce travail. Ces matériaux sont adaptés à d'autres structures existantes dans la littérature. Les structures proposées sont en pleine compatibilité avec la technologie CMOS. Les structures proposées possèdent certaine particularité par rapport aux structures citées dans les paragraphes précédentes. Les particularités de nos capteurs proposés se présentent comme suit

- La couche de SiNx dans cette structure permet :
 - l'amélioration de la couche d'oxyde par la présence d'azote.
 - la protection contre les lignes de champ et la lumière pour assurer un bon fonctionnement du capteur.
- La couche à base de SiNx traitée est une couche conductrice ; donc nous pouvons assurer un bon contact électrique pour améliorer la réponse du capteur sans ajouter des couches métalliques comme nous l'avons vu dans les quatre structures présentées précédemment. L'inconvénient de la présence de ces couches métalliques est la contamination de la grille, problème déjà rencontré par J. Milgrew et al [89] et C. G. Jakobson et al [90]. Pour cette raison, nous avons choisi le matériau qui possède la meilleure conductivité électrique.
- La réduction du temps et coût de fabrication par l'élimination de quelques étapes technologiques.
- Le dépôt d'une couche métallique dans notre cas est facultatif, alors que pour les autres structures, ce dépôt est obligatoire pour obtenir une réponse linéaire avec une bonne sensibilité.

Notons que les épaisseurs des couches sont du même ordre de grandeur que celles citées dans la littérature.

V. CONCLUSION

Nous avons présentés de travaux récents du développement de capteurs chimiques de types ISFETs de plusieurs auteurs. Chaque auteur essaye d'améliorer les performances (sensibilité, temps de réponse, dimension) du capteur par la réalisation d'une nouvelle structure. Ces structures se différencient l'une de l'autre par les empilement des couches de grille, les dimensions, etc.

De notre part, nous essayons de donner une proposition de deux structures de grille à base de chaque matériau étudiés (SiNx dopé et non dopé bore) pour la réalisation d'un capteur chimique ISFET tout en espérant l'amélioration de ces performances.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le présent travail avait pour but l'étude des propriétés des films minces à base de silicium élaborés par le procédé LPCVD, puis traités thermiquement, afin de les utiliser comme grille d'un capteur chimique de type ISFET compatible avec la technologie CMOS.

Les films en question ont été élaborés au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS - CNRS) de Toulouse dans le cadre d'une coopération scientifique, alors que leur traitement thermique et leurs caractérisations électriques ont été effectués dans sein de notre laboratoire.

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé deux séries d'échantillons :

- Les films de la première série sont déposés par LPCVD à partir d'un mélange de disilane et d'ammoniac constituant une couche de silicium dopé azote par le mode in-situ appelée SiNx. Ensuite, ces films sont implantés ioniquement au bore à la dose de 5.10^{15} atomes/cm².
- La deuxième série des films est constituée de films de SiNx déposés par LPCVD.

La teneur en azote dans ces deux séries d'échantillons est comprise entre 1 et 16%.

Dans le but de recristalliser la structure déposée à l'état amorphe des films polysilicium puis activer les dopants dans ces films, nous avons réalisé des traitements thermiques à différentes températures de 1000°C à 1200°C pour des durées variables allant de 60 à 240 minutes.

Notre travail avait essentiellement pour objectif, la caractérisation de ces deux séries des échantillons par deux méthodes différentes, la première étant électrique, quant à la deuxième est purement physico-chimique.

Dans la caractérisation de la première série d'échantillons de SiNx dopés bore nous avons procédé, moyennant la méthode des quatre pointes, à la détermination de la résistivité de ces films, dont les valeurs varient entre 10^{-1} et 10^{-2} Ω.cm. La diminution de la résistivité en fonction en température et en durée de recuit montre bien l'effet de recuit sur les

caractéristiques électriques. Cette diminution est caractérisée par une tendance vers un comportement conducteur. En effet, nous avons pu mettre en évidence l'existence de seuils de conduction pour des températures et des durées de recuit bien déterminé, à titre d'exemple : la température 1000°C est le seuil de conduction des films contenant une teneur en azote de 1%. Cette évolution de la résistivité peut être expliquée par la dissociation des complexes boro-azotés ou des amas existants dans la matrice silicium. Néanmoins, l'effet de teneur en azote sur l'évolution de la résistivité est complètement différent, car une augmentation des valeurs de la résistivité est nettement décelée en fonction de cette teneur. Effectivement, les teneurs en azote supérieures ou égales à 8% ont montré un comportement électrique purement résistifs des films. Ce phénomène peut être expliqué par le freinage de la redistribution de bore dans le réseau cristallin en présence de l'azote, d'où la formation des complexes azotés.

Alors que la caractérisation physico-chimique de cette même série d'échantillon de SiN_x dopés bore, a été réalisée à travers une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les différents spectres obtenus, ont montré l'apparition de plusieurs liaisons de types B-N, Si-N, O-H, N-H. Nous nous sommes intéressés à la liaison B-N qui apparaît à différentes longueurs d'onde : 1080, 1340, 1390 et 1510 cm⁻¹. Cette liaison qui prévoit la formation de complexes boro-azotés dans la matrice de silicium, dépend de la variation des paramètres de recuit (température et durée). En effet, la diminution des pics semble importante en fonction de l'augmentation de la durée de recuit. Ce même phénomène a été observé lors de la caractérisation électrique de ces films par la diminution de la résistivité. En l'occurrence, la transformation des liaisons h-B (BN en phase hexagonale) aux liaisons c-BN (BN en phase cubique) a montré une diminution de la résistivité, ce résultat obtenu c'est avéré un bon accord avec la caractérisation électrique.

D'autre part, une caractérisation électrique par la méthode de quatre pointes a été réalisée sur la deuxième série des films de polysilicium dopé in-situ azote à différents teneurs, traités thermiquement dans les mêmes conditions citées précédemment. Les résultats obtenus ont révélé une diminution notable des valeurs de la résistivité de 10⁻¹ à 10⁻³ Ωcm avec l'augmentation de la température, de la durée de recuit et de la teneur en azote. Cette diminution peut être expliquée par un début d'activation de la seule impureté dopante qui est l'azote. De même nous pouvons déterminer des seuils de conduction électrique pour différents

taux d'azote. A titre d'exemple nous obtenons un seuil de conduction à 1000°C pour les films contenant une teneur en d'azote de 8%.

Les divers résultats de caractérisation obtenus sur les deux séries d'échantillons sont bien exploités dans la proposition de deux structures de grille différentes à base de silicium pour application au capteur ISFET compatible avec la technologie CMOS. Le SiNx dopé bore et le SiNx non dopé bore présentent les particularités de nos structures par rapport aux d'autres citées dans la littérature. Ces particularités se résument comme suit :

- La réduction du temps et du coût des ISFETs par l'élimination des quelques étapes technologiques lors de la fabrication.
- La bonne conduction de nos matériaux, nous a permis de réduire le nombre de couches métalliques et éviter les problèmes de contamination.
- La présence de l'azote dans le matériau SiNx dopé bore, permet le freinage du bore à l'interface SiNx/SiO₂ d'où l'amélioration de la qualité d'oxyde thermique.
- L'activation de l'azote dans le matériau SiNx non dopé bore, nous a permis de d'éliminer l'étape d'implantation du bore par rapport à la précédente.
- Le polysilicium LPCVD (SiNx dopé ou non dopé bore) permet la protection de la grille contre les lignes de champ et la lumière.

Avec tous ces avantages, nous pouvons proposer deux nouvelles structures d'un capteur ISFET compatible avec la technologie CMOS, qui sont performant et à bas coût.

En perspective, nous proposons une modélisation de ces deux structures par les logiciels ATHENA et ATLAS qui sont disponible au niveau de notre laboratoire LEMEAMED, et faire par la suite une comparaison quantitative avec les structures cités dans la littérature.

Bibliographie

- [1] **P. Bergveld**: “Development of an Ion-sensitive solid-state device for neuro-physiological measurement”, IEEE Trans Biomed Eng, 19, 1970, pp. 70.
- [2] **Anh Tuan Mai**: “Développement des biocapteurs électrochimiques pour la détection des polluants organiques”, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, 2004.
- [3] **S.Helal**, “Conception et réalisation de matériaux biofonctionels pour des dispositifs de capteurs impedimetriques” thèse de doctorat, école Centrale de Lyon, décembre 2005.
- [4] **I.Humenyuk**, “Développement des micro capteurs chimiques CHEMFETs pour l’analyse de l’eau”, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 2005
- [5] [Http://www.ino.ca/Fr/Notre_Offre/capteurs_fibre/capteurs_fibre.aspx](http://www.ino.ca/Fr/Notre_Offre/capteurs_fibre/capteurs_fibre.aspx)
- [6] **Bansi D. Malhotra, Rahul Singhal, Asha Chaubey, Sandeep K. Sharma and Ashok Kumar**: “Recent trends in biosensors”, Current Applied Physics, Vol. 5, 2005, pp. 92-97
- [7] **F.Reymond, D. Fermin, Hye Jin Lee, H. Girault**: “Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications”, Electrochimica acta, Vol. 45, 2000, pp. 2647-2662
- [8] **D. R. Thévenot, K. Toth, Richard A. Durst, G. S. Wilson**: “Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification”, Biosensors and Bioelectronics, Vol. 16, 2001, pp. 121-131
- [9] **Georges Asch**: “ Les capteurs en instrumentation industrielle ”, 5^{ème} édition, Dunod 1999.
- [10] **H. Nilsson, A.C. Akerlund and K. Mosbach**: “ Determination of glucose urea and penicillin using enzyme-pH electrode”, Biochim. Biophysics. Acta, Vol. 320, 1973, pp. 529-534
- [11] **J.J. Kulys et al.**: “Urea sensor based on differential antimony electrodes”, Biosensors, Vol 2, 1986, pp. 35-44.
- [12] **M. Cole, J. W. Gardner, A. W. Y. Lim, P. K. Scivier, J. E. Brignell** : “Polymeric resistive bridge gas sensor array driven by a standard cell CMOS current drive chip”, Sensors and Actuators B, Vol. 58, 1999, pp.518-525.
- [13] **G. Eismain**: “Cation - selective glass electrode and their mode of operation”, Biophys, 3, part 3, 1962, pp. 259
- [14] **W. M. Siu and R. S. C.Cobbold**, “Basic properties of the electrolytes - SiO₃- Si system: physical and theoretical aspects”, IEEE Trans Electron Devices, 26, 1979, pp.1805.
- [15] **S. M. Sze**: “Physics of Semiconductors Devices”, Wiley, New-Tork, 2eme edition 1981.

- [16] **A. Amari**: “*Etude de la réponse au pH de structures microelectroniques a membranes de nitrure de silicium fabriqué par LPCVD*”, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 1984.
- [17] **Luc Bousse**: “*Single electrode potentials related to Flat-Band voltage measurements on EOS and MOS structure*”, J. chem. Phys. Vol. 76, n° 10, Mai 1982.
- [18] **A. J. Bard, L. R. Faulkner**: “*Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*” Masson 1983.
- [19] **P. Bergveld**: “*ISFET, Theory and practice*”, IEEE Sensor conference Toronto, October, 2003.
- [20] **D. E. Yates, S. Levine, T. W. Healy**: “*Site binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface*”, J Chem Soc, Faraday Trans, 71, 1974, pp. 1807-1818.
- [21] **L. J. Bousse, N. F. de Rooij, P. Bergveld**: “*Operation of chemically sensitive field effect sensors as function of the properties of insulator/electrolyte interface*”, IEEE Trans on Electron Devices, ED-30, 1983, pp.1263-1270
- [22] **H. Abe, M. Esashi and T. Matsuo**, “*ISFET's Using Inorganic Gate Thin Films*”, IEEE Trans on Electron Devices, ED-26, 1979, pp.1939-1944,
- [23] **T. Matsuo and M. Esashi**, “*Methods of ISFET fabrication*”, Sensors and Actuators B, Vol. 58, 1981, pp.77-96
- [24] **L. Bousse and P. Bergveld**, “*The role of buried OH sites in the response mechanism of norganic-gate pH-sensitive ISFET's*”, Sensors and Actuators B, Vol. 6, 1984, pp. 65
- [25] **L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, N. F. de Rooij**: “*Comparaison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing insulators*”, Sensors and Actuators B, Vol. 58, 1994, pp.157-160
- [26] **D. L. Hareme, L. J. Bousse, J. D. Meindl**: “*Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators*”, IEEE Trans on Electron Devices, ED-34, 1987, pp.1700-1706
- [27] **B. D. Liu, Y. K. Su, S. C. Chen**: “*Ion sensitive field effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing*”, Int J Electron, 1989, pp. 59-63
- [28] **Abu Bakar Md. Ismail, Tetsuro Harada, Tatstuo Yoshinobu, Hiroshi Iwasaki, M. J. Schoning, H. Luth**: “*Investigation of pulsed laser-deposited Al₂O₃ as a high pH-sensitive layer for LAPS-based biosensing application*”, Sensors and Actuators B, Vol. 71, 2000, pp.169-172
- [29] **Dae-Hyuk Kwon, Byung-Woog Cho, Chang-Soo Kim and Byung-Ki Sohn**: “*Effects of heat treatment on Ta₂O₅ sensing membrane for low drift and high sensivity pH ISFET*”, Sensors and Actuators B, Vol. 34, 1996, pp.441-445

- [30] **Y. Ito**: “Long term drift mechanism of Ta_2O_5 gate pH ISFETs”, Sensors and Actuators B, Vol. 64, 2000, pp.152-155
- [31] **Li-LunChi, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun and Shen-Kan Hsiung**: “Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 63, 2000, pp. 19-23.
- [32] **Hung-Kwei Liao, Jung-Chuan Chou, Wen-Yaw Chung, Tai-Ping Sun and Shen-Kan Hsiung**, “Study of amorphous tin oxide thin films for ISFET applications”, Sensors and Actuators B, Vol. 50, 1998, pp.104-109
- [33] **B. Hajji**: “Réalisation technologique des capteurs chimiques ISFET”, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 1999
- [34] **Jung-Chuan Chou and Jung-Lung Chiang**: “ Ion sensitive field effect transistor with amorfous tungsten trioxide gate for pH sensing”, Sensors and Actuators B, Vol. 62, 2000, pp.81-87
- [35] **D. Sobczynska, W. Torbicz**: “ZrO₂ gate pH-sensitive field effect transistor”, Sensors and Actuators B, Vol. 6, 1984, pp.93-105
- [36] **Jung-Chuan Chou, Yü Fang Wang**: “Temperature Characteristics of a Si:H Gate”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 70, 2001, pp. 107-111
- [37] **R. Muller, A. Denisenko, M. Adamschik, and E. Kohn**: “On the ion-sensitivity of H-terminated surface channel devices on diamond”, Diamond and Related materials , Vol. 11, 2002, pp. 651-656
- [38] **H. Voigt, F. Schitthelm, T. Lange, T. Kullick and R. Ferreti**: “Diamond like carbon gate pH-ISFET”, Sensors and Actuators B, Vol.44, 1997, pp.441-445
- [39] **B. Pallon**: “ Conception de microcapteurs pH-ISFET faible bruit ”, these de doctorat, TIMA Grenoble, 1998
- [40] **R. Smith, R. J. Huber, J.Janata**: “Electrostatically protected ion sensitive field effect transistor”, Sensors and Actuators B, Vol.5, 1984, pp.127-136
- [41] **Y. Tsujimara, M. Yokohama and K. Kimura**, “Sensors and Actuators B”, Vol.22, 1994, pp.195
- [42] **S. D. Moss, J. Janata and C. C. Johnson**, “Potassium ion-sensitive filed-effect transistor”, Analytica Chimica acta, Vol. 47, 1975, pp. 2238-2243.
- [43] **Z. M. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, C. Matelet, H. Jaffrezic, G. Marest and A. Plantier**: “K⁺-ISFET type microsensors fabricated by ion implantation”, Materials Chemistry and Physics”, Vol. 48, 1997, pp. 56-59

- [44] **E. A. Moschou, Nikolas A. Caniotakis**: “Potassium selective CHEMFET based on an ion-partitioning membrane”, *Analytica Chimica acta*, Vol. 445, 2001, pp. 183-190.
- [45] **C. Cané, A. Gortz, A. Merlos, I. Gracia, A. Errachid, P. Laantos, E. Lora-Tamayo** : “multilayer ISFET membranes for microsystems applications “, *Sensors and Actuators B*, 35-36, 1996, pp.136-140.
- [46] **L. Bousse, J. Shott, J.D. Meindl**: “A process for the combined fabrication of ion sensors and CMOS circuits”, *IEEE Electron Device Letters*, 9, 1, 1988, pp.44-46.
- [47] **T.C.W. Yeow, M.R. Haskard, D.E. Mulcahy et al**: “A very large integrated pH-ISFET sensor array chip compatible with standard CMOS process”, *Sensors and Actuators B*, 44, 1997, pp. 434-440.
- [48] **A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Ingans**: “Field-effect mobility of poly (3-hexylthiophene)”, *Appl. Phys. Lett.* 53, 1988. pp.195.
- [49] **W. Gui-Hua, Y. Dun. W. Yao-Lin**: “ISFET temperature characteristics », *Sensors and Actuators B*, 11, 1987, pp. 221-237.
- [50] **Jung-Lung CHIANG, Jung-Chuan CHOU and Ying-Chung CHEN**: “Study on Light and Temperature Properties of AlN pH-Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Devices”, *Appl. Phys.* Vol. 44, No. 7A, 2005, pp. 4831–4837.
- [51] **W. B. Wlodarski, P. Bergveld, J.A. Voortyzen**: “Threshold voltage variations in N-channel MOS transistors and MOSFET- based sensors due to optical radiation”, *Sensors and Actuators B*, 9, 1986, pp.313-321.
- [52] **H.S.Wong, M.H. White**: “A CMOS-integrated ISFET-operational transducer employing differential sensing”, *IEEE Trans. on Electron Device*, ED-36, 1989, pp.479-487.
- [53] **P. Gimmel, K.D. Schierbaum, W. Gopel, H. H. den Vlekert, N. F.de Rooij**: “Microstructured solid-state ion-sensitive membranes by thermal oxidation of Ta”, *Sensors and Actuators B1*, 1990, pp.345-349.
- [54] **P.Hein, P. Egger**: “Drift behaviour of ISFETs with Si_3N_4 - SiO_2 gate insulator”, *Sensors and Actuators B* 13/14, 1993, pp.655-656.
- [55] **Jean-More Paret**, “Etude et mise au point de la méthodologie de conception et de fabrication collective de microsystemes sur silicium”, thèse de doctorat de l’institut national polytechnique de Grenoble 1997.
- [56] **M. Shur et M. Hack**, “Physics of amorphous silicon based alloy field effect transistors”, *Appl. Phys.* Vol.55, N°.10, 1984, pp.3831.
- [57] **Raul-Andrés Blanchi**, “Technique de conception des circuit integrés analogiques pour des applications en haute température, en technologie sur substrat de silicium », thèse de doctorat de l’institut national polytechnique de Grenoble 1999.

- [58] **T. Kamins**, “*Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays*”, Kluwer Academic publishers, second edition, 1998.
- [59] **J. J. P. Poyatos**. “*Films de silicium déposés par LPCVD à partir de disilane : mécanismes de dépôt, propriétés et aptitude à la réalisation de transistors sur films minces*”. Doctorat de l’institut national des sciences appliquées – Toulouse France (1993).
- [60] **P. Temple Boyer**, “*Nouveaux procédés pour l’obtention d’oxy-nitride de silicium*”, Thèse de doctorat de l’institut national des sciences appliquées - Toulouse France (1993).
- [61] **S. M. Zse**, “*VLSI Technology*”, 2eme édition, Murry Hill, New Jersey, 1988.
- [62] **A. Vapaille et R. Castagne**, “*Dispositifs et circuits intégrés*”, Edition 1990.
- [63] <http://www.labx.com/v2/adsearch/morepics.cfm>
- [64] **D. Bertrand et D. Dufour**, “*La spectroscopie et ses applications analytiques*“, Ed.Tec et Doc, Paris (2000), 31-74.
- [65] **F. Rouessac et A. Rouessac**, “*Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes*”, Durod, (1998), 147-171.
- [66] **J.R. Ferraro and K. KrishnnaN**, “*Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”. Acod.Press., SanDiego, (1990).
- [67] **S. Rebiai**, “*Etude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organosilicés déposés par plasma froid*”, Thèse de Doctorat de l’université de Constantine (2003).
- [68] **E. Couderc**, “*Etude de dépôt de silicium dope azote SiNx obtenus par LPCVD à partir du mélange SiH₄/NH₃*”, rapport de stage effectué au LAAS du CNRS- Toulouse. Année 1998-1999.
- [69] **R. Mahamdi, F. Mansour, P Temple-Boyer , E Scheid**. “*effect of nitrogen on the diffusion and activation of the boron implanted in polysilicon thin layers* “. 16th International conference Microelectronics, ICM decembre, 6-8 (2004) Tunis, Tunisia ICM’ 2004 IEEE Proceeding.
- [70] **Katsumitsu Nakamura and Tomoaki Sasaki**, “*Preparation of SiBN films deposited by MOCVD*”, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 542–546.
- [71] **Sabine Dreer and Peter Wilhartitz**, “*Critical evaluation of the state of the art of the analysis of light elements in thin films demonstrated using the examples of SiOxNy and AlOxNy films*”, Pure Appl.Chem, vol.76, No.6, pp. 1161-1213, 2004.
- [72] **Luyang Chen, Mingxing Huang, Tao Luo, Yunle Gu, Liang Shi, Zeheng Yang, Yitai Qian**, “*A low-temperature route to nanocrystalline boron nitride whiskers and flakes*”, Materials Letters 58 (2004) 3634–3636.

- [73] **Giovanni A. Battiston , Davide Berto , Annalisa Convertino , Dario Emiliani , Albert Figueras , Rosalba Gerbasi , Sesto Viticoli**, “PECVD of *h*-BN and *c*-BN films from boranedimethylamine as a single source precursor”, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4600–4604.
- [74] **X.W.Zhang, H.-G. Boyen, H. Yin, P. Ziemann, F. Banhart**, “Microstructure of the intermediate turbostratic boron nitride layer”, *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1474 – 1481.
- [75] **C.Y. Chan, S. Eyhusen , X.M. Meng , I. Bello , S.T. Lee , C. Ronning , H. Hofsaess**, “The effect of substrate surface roughness on the nucleation of cubic boron nitride films”, *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 55 – 60.
- [76] **R.Z. Wang, H. Zhou, X.M. Song, B. Wang, H. Wang, H. Yan**, “Effects of phase formation on electron field emission from BN films”, *Journal of Crystal Growth* 291 (2006) 18–21.
- [77] **L.B. Ruppalt , S. Sta.ord , D. Yuan , K.A. Jones , M.H. Ervin , K.W. Kirchner , T.S. Zheleva , M.C. Wood , B.R. Geil , E. Forsythe , R.D. Vispute , T. Venkatesan**, “Using a PLD BN/AlN composite as an annealing cap for ion implanted SiC”, *Solid-State Electronics* 47 (2003) 253–257.
- [78] **Weiqing Li, Guangrui Gu, Yingai Li, Zhi He, Wei Feng, Lihua Liu, Chunhong Zhao, Yongnian Zhao**, “Influence of heat treatment on field emission characteristics of boron nitride thin films”, *Applied Surface Science* 239 (2005) 432–436.
- [79] **David Franz**, “Déposition assistée par plasma à arc à haut courant continu de couches minces de nitrure de bore et de silicium microcristallin hydrogéné ”, “ thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, 1999.
- [80] **M.W. Mortensena, P.G. Sørensenb, O. Bjo rkdahlb, M.R. Jensenb, H.J.G. Gundersenc, T. Bjørnholm**a, “Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in *T* cell-guided boron neutron capture therapy”, *Applied Radiation and Isotopes* 64 (2006) 315–324.
- [81] **A. Essafti, E. Ech-chamikh, J.L.G. Fierro**, “Structural and chemical analysis of amorphous B–N–C thin films deposited by RF sputtering”, *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1663 – 1668.
- [82] **M.Y. Yu, D.L. Cui, K. Li, S.G. Chen, Q.L. Wang, Y.S. Yin, X. Wang**, “Mixed nitrogen source effect in the hydrothermal synthesis of cubic BN”, *Materials Letters* xx (2006) xxx–xxx.
- [83] **Raul Arenal de la Concha**, “ synthèse de nanotubes de nitrure de bore : ’études de la structure et des propriétés vibrationnelles et ’électroniques ”, thèse de doctorat, Université Paris-sud XI, Février 2005
- [84] **A. Essafti , C. Gomez-Aleixandre, J. L. G. Fierro , M. Fernandez et J. M. Albella** “Chemical vapor deposition synthesis and characterization of co-deposited silicon–nitrogen–boron materials”, *Journal of materials research* , June 1996.

- [85] **T. I. Kamins**, "Structure and properties of LPCVD silicon films", J.Electrochem.Soc, 127, (1980),
- [86] **M.Lemiti, S.Audisio, B.Ballaud** "Evolution de la taille des grains du silicium polycristallin pendant les traitements thermiques ou oxydation". Rev.Phys.Appl., Vol.24, (1989), p.133-41.
- [87] **J. Bausells, J. Carrabina, A. Errachid, A. Merlos a**, «Ion-sensitive field-effect transistors fabricated in a commercial CMOS technology », Sensors and Actuators B 57 (1999) 56–62.
- [88] **R. Smith, R.J. Huber, J. Janata**, "Electrostatically protected ion sensitive field effect transistors", Sensors and Actuators 5 (1984) 127–136.
- [89] **C. G. Jakobson, U. Dinnar, M. Feinsod, et Y. Nemirovsky**, " Ion-Sensitive Field-Effect Transistors in Standard CMOS Fabricated by Post Processing", IEEE sensors journal, vol. 2, no. 4, august 2002.
- [90] **M.J. Milgrew, M.O. Riehle, D.R.S. Cumming**, " A large transistor-based sensor array chip for direct extracellular imaging", Sensors and Actuators B 111–112 (2005) 347–353.
- [91] **P. Temple-Boyer, L. Jalabert, L. Massaratto, J. L Alay et J.R. Morante**, "Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low-pressure chemical vapour deposition from silane and ammonia", J. Vac. Sci. Technol. A 18, (5), (2000), p. 2389.
- [92] **Mahamdi Ramadane**. "Etude de la redistribution et de l'activation -après traitement thermique- des dopants dans des films Si LPCVD dopés bore et codopés bore –azote des fortes concentration".Thèse de Doctorat de l'université de Constantine (2003).

Abstract

In the last years, chemical sensors became important because of their ability to be used in a large number of applications in different scientific research areas.

They are used in multitude of domains such as biology, biochemistry, medicine, environment and pharmacy... However, the chemical sensor Ion Selective Field Effect Transistor or ISFET is more adapted to medical industry needs because of several advantages that it offers, compared to other sensors. These advantages allowed us to improve medical analyses techniques with a low cost. Sensors manufacturing process is compatible to micro electronics collective production technique which directed researches in this field with the aim to improve the sensor performances: sensitivity and detection. Several authors carried out some structures which differ by the number of layers and materials used to elaborate the sensor ISFET gates.

In this work, after a large overview on the chemical sensors (properties, operating mode, structure...), we were interested in two different structures made up from silicon based material to be applied in ISFETs sensors; the used materials are elaborated by Low Pressure Chemical Vapor Deposition or LPCVD. To achieve this goal, we studied two series of thin films of polysilicon: a serie of thin films polysilicon codoped nitrogen by in-situ mode and boron by ionic establishment. These films are known under the name of SiNx doped boron, and another series of thin films of polysilicon only doped nitrogen by in-situ mode which is called SiNx (un-doped boron).

Each sample series contains a rate of nitrogen ranging between 1 and 16%.

In the aim of re-crystallizing materials deposited in amorphous state and activating the doping agents, the films undergo thermal treatment was conducted at various temperatures (1000°C, 1100°C and 1200°C) and variable durations (60 min, 120 min, 180 min and 240 min). This processing is followed by electric and physicochemical characterizations of these films.

The electric characterization of thin films of SiNx doped boron showed a remarkable effect of the heat treatment on the evolution of the studied films resistivity and highlight the different thresholds of conduction of these films depending on temperature, duration and rate of nitrogen.

Considering the physicochemical characterization of this samples series, we carried out an analysis by Fourier Transform Infrared Spectrometry measurements (FTIR) to identify the different chemical bonds existing in the film. We were interested in binding B-N. This binding envisaging the formation of complexes boron-nitrogen in the matrix of silicon, depends on the variation on the parameters on annealing (temperature and duration). Through a follow-up operation concerning the resistivity and B-N binding and their evolution with the heat treatment, a good correlation was found between the electric characterization, on one hand, and the physicochemical analysis, on the other hand.

But in the contradictory, in the second category of SiNx films (un-doped boron), electric activation of the single impurity for nitrogen doping, required high temperatures and long annealing durations and also a high rate of nitrogen. The obtained results represent a contribution in chemical sensors field while suggesting two new ISFETsensor structures. The suggested structures were compared to four others, recently developed in the literature, while illustrating the advantages and the ease of elaboration of the proposals.

Keywords: ISFET, polysilicon, nitrogen, boron, annealing, resistivity, and chemical bond.

ملخص

خلال السنوات الاخيرة اصبحت الملتقطات الكيميائية ضرورية نتيجة لاستعمالها في العديد من التطبيقات العلمية في مجالات البحث. تستخدم الملتقطات الكيميائية في علم الاحياء , الكيمياء , الطب , الصيدلة و البيئة... الخ.

بينما الملتقط الكيميائي ISFET يطابق تماما لاحتياجات الصناعة الطبية لانه يحتوى عدة مزايا بالنسبة لمختلف الملتقطات الاخرى. هذه المزايا سمحت لنا بتطوير تقنيات التحاليل الطبية مع انخفاض التكلفة. ان عملية تصنيع هذه الملتقطات تتوافق مع الانتاج الجماعي المكروالكترونى مما ساعد على توجيه البحوث لتطوير اداء هذه الاجهزة من حيث الحساسية و الكشف.

عدة هياكل حققت من طرف العديد من الباحثين تختلف فيما بينها في عدد الطبقات و المواد المستخدمة لتحقيق هذه الهياكل. من خلال بحث حول الملتقطات الكيميائية (الخواص , طريقة العمل , هيكل..... الح) اهتمنا بتقديم بنيتين ذات شبكيتين لملتقطات ISFET مختلفتين مكونة من مواد تعتمد اساسا على السليسيوم.

المواد المستخدمة متحصل عليها بطريقة LPCVD.

بغرض تحقيق هذا الهدف , قمنا بدراسة نوعين من عينات رقائق البوسليسيوم : سلسله رقائق البوسليسيوم مزدوجة التطعيم بور و ازوت و سلسله رقائق البوسليسيوم مطعمة بالازوت فقط. هذه الرقائق تعرف باسم $SiNx$ مطعم بور و الاخرى $SiNx$ غير مطعمة بالبور.

كل سلسله تحتوى على نسب مختلفة من الازوت من 1 الى 16% .

بهدف بلوره هذه المواد و تنشيط المطعم , اخضنا هذه الرقائق الي معالجة حرارية في مختلف الدرجات 1000؛1100؛1200 درجة مئوية خلال ازمة مختلفة 60, 120, 180, 240 ثانية. هذه المعالجة الحرارية

اتبعت بدراسة الخصائص الكهربائية و الفيزيوكيميائية لهذه الرقائق.

الراسه الكهربائيه لرقائق $SiNx$ المطعمة بالبور بينت الاثر الملحوظ للمعالجة الحرارية من خلال متابعة تطور المقاومة الكهربائيه لهذه الرقائق و بينت مختلف غتبات النقل.

اما فيما يخص الدراسة الفيزيوكيميائية لنفس السلسله من العينات اخضعت الي مطيافية الاشعه تحت الحمراء لتحويل فورييه IRTF لتحديد مختلف الروابط الكيميائيه الموجوده في اعينه. لقد اهتمنا بالرابطة BN التي تتبؤ بتكوين المركب البور-ازوتي في السليسيوم. و تتعلق بتغيرات عوامل المعالجة (حرارة و زمن). لقد وجدنا توافق جيد بين الخواص الكهربائيه و الفيزيوكيميائيه من جهة و من جهة اخرى متابعة تطور كل من المقاومة و الرابطة BN مع المعالجة الحرارية.

اما السلسله الثانيه $SiNx$ غير مطعمة بالبور , النشاطية الكهربائيه للشائبة الوحيدة (ازوت) استلزمت درجة حرارة عالية و ازمة طويلة و نسب عالية من الازوت.

النتائج المحصل عليها سمحت باقتراح بنيات جديدة لشبكة الملتقط الكيميائي من نوع ISFET. هذه البنيات المقترحة قورنت

مع اربع بنيات ISFETs حديثه و موجودة في المنشورات العلمية مع تبيان مزايا هذه البنيات.

الكلمات المفتاحية : الملتقط الكيميائي ISFET , سليسيوم متعدد الذرات , بور , ازوت , معالجة , مقاومة , رابطة كيميائية.