Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association suisse des électriciens, de l'Association des entreprises électriques suisses

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

Band: 74 (1983)

Heft: 9

Artikel: Micro-capteurs basés sur le silicium et éléments électroniques sensibles aux espèes chimiques

Autor: Rooij, N. F. de / Haemmerli, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-904792

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Micro-capteurs basés sur le silicium et éléments électroniques sensibles aux espèces chimiques

N. F. de Rooij et A. Haemmerli

Le monde actuel est confronté à un besoin croissant de capteurs miniaturisés compatibles avec la technologie micro-électronique. Ceci a pour résultat le développement de micro-capteurs basés sur le silicium pour la détermination de grandeurs physiques et chimiques. On traite en particulier les micro-capteurs pour la détermination de grandeurs chimiques en se concentrant sur le transistor à effet de champ sensible aux ions. La structure, le principe de fonctionnement, les applications ainsi que les avantages de ces micro-capteurs sont examinés.

Der Bedarf an miniaturisierten Messfühlern, die mit der Mikroelektronik kompatibel sind, nimmt stetig zu. Entsprechend werden Mikrosensoren für physikalische und chemische Grössen auf Siliziumbasis entwickelt. In diesem Aufsatz werden speziell Mikrosensoren zur Bestimmung chemischer Grössen behandelt, insbesondere ionenempfindliche Feldeffekttransistoren. Aufbau, Funktionsprinzip, Anwendungsmöglichkeiten sowie die Vorteile dieser Mikrosensoren werden untersucht.

Conférence présentée à la Journée d'information ASE «Les capteurs – base de l'automatique de demain», le 8 mars 1983 à l'EPFL à Ecublens.

Adresse des auteurs

N. F. de Rooij, Institut de Microtechnique (IMT), Université de Neuchâtel, Maladière 71, 2000 Neuchâtel 7.
A. Haemmerli, Fondation Suisse pour la Recherche en Microtechnique (FSRM), Jaquet-Droz 7, 2000 Neuchâtel 7.

1. Introduction

Il existe aujourd'hui un très grand intérêt pour la recherche et le développement de capteurs miniaturisés basés sur le silicium (Silicon Micro-Transducers, SMT) [1; 2; 3]. Ceci s'explique par le fait que le rapport prix/performance des composants de traitement du signal électronique tels que les microprocesseurs, les mémoires, les convertisseurs A/D et autres, a énormément diminué durant la dernière décennie, tandis que celui des capteurs est resté relativement constant. Cela signifie qu'à l'heure actuelle le coût total de systèmes de mesure et de contrôle, consistant en un transducteur d'entrée (capteur), un modificateur (traitement du signal) et un élément de sortie (affichage, actuateur) peut de loin excéder le coût de la partie traitement de signal du système. Le résultat en est que l'utilisation à large échelle de la micro-électronique dans les produits de consommation nécessitant des capteurs bon marché et de haute qualité a été retardée. L'utilisation de SMT pourrait être une solution à ce problème.

La technologie du silicium, initialement développée pour la production de circuits intégrés et permettant de fabriquer de grandes quantités d'éléments simultanément, est maintenant aussi utilisée dans la recherche, le développement et la fabrication de SMT. L'application du silicium et des procédés de fabrication de la micro-électronique au domaine des SMT offre l'avantage de pouvoir utiliser le savoir faire, la technologie des matériaux et les équipements hautement sophistiqués nécessaires à la réalisation de structures de grande précision à l'aide de principes de production avantageux et de fiabilité éprouvée.

Le tableau I présente une vue générale de différents types de SMT en fonction des différents types d'énergie d'excitation (radiation, énergie méca-

Effets, transducteurs et modificateurs dans la technologie silicium (adapté de [3])

Tableau I

Transducteur / Energie d'excitation	Self-Générateur	Modulateur R, C, L	Modulateur Diode	Modulateur Transistor	IC Transducteur
Radiation	Cellule Solaire	Photo Conducteur	Photo Diode	Photo Transistor	Photo IC
Mécanique	–	Piézo Résistance	Piézo Jonction	Piézo Transistor	Pression IC
Thermique	Effet Seebeck	$R = f(T)$	$I_{rev} = f(T)$	$U_{BE} = f(T)$	Température IC
Magnetique	–	Magnéto Résistance	Magnéto Diode	Hall MOSFET	Hall IC
Chimique	–	–	ICD	ISFET	–

nique, thermique, magnétique et chimique). Il faut noter qu'il existe une différence de principe entre les transducteurs self-générateurs qui génèrent un signal électrique de sortie sans l'apport d'une source d'énergie auxiliaire, et les transducteurs modulateurs qui ne peuvent convertir un signal d'entrée en un signal électrique de sortie que lorsqu'une source d'énergie auxiliaire est disponible [3].

On présentera ici le transistor à effet de champ sensible aux espèces chimiques (Chemically Sensitive Field Effect Transistor, CHEMFET) qui est un représentant de la classe des SMT. En particulier, on abordera différents aspects du transistor à effet de champ sensible aux ions (Ion-Sensitive Field Effect Transistor, ISFET) [4].

2. Principe de l'ISFET

Le développement de l'ISFET peut être, dans une large mesure, attribué à la popularité des électrodes sélectives aux ions (Ion-Selective Electrodes, ISE) [4]. Les ISE sont utilisées pour la détermination de l'activité (elle-même directement liée à la concentration) d'espèces ioniques en solution.

La figure 1a montre l'arrangement conventionnel utilisé pour la détermination potentiométrique sélective de l'activité ionique avec une ISE. *R* représente l'électrode de référence tandis que *M* est la membrane sélective de l'ISE. L'ISE est connectée au transistor à effet de champ à grille isolée (Insulated Gate Field Effect Transistor, IGFET) d'entrée d'un électromètre au moyen d'un câble. L'ISFET est, en fait, une évolution de l'ISE et de l'IGFET. Cette évolution est illustrée par la figure 1. Dans la figure 1b, la longueur du câble de connexion entre l'ISE et l'électromètre est réduite, tandis que dans la figure 1c, la membrane *M* est placée directement sur la partie isolante de l'IGFET et le transistor d'entrée dans la solution à mesurer. La figure 1d montre l'ISFET de manière schématique; il est extrêmement petit en comparaison de l'ISE d'origine.

Ainsi, en première approximation, la différence principale entre l'ISE et l'ISFET réside dans la longueur du câble de connexion entre la membrane sélective et l'entrée de l'électromètre ainsi que dans les dimensions extrêmement réduites de l'ISFET par rapport à celles de l'ISE. En considérant la situation d'un autre point de vue, on peut dire que l'ISFET est similaire à l'IGFET conventionnel, à la différence près que la métallisation de grille de l'IGFET est remplacée, dans le cas de l'ISFET, par un système composé d'une électrode de référence, d'un électrolyte et d'une membrane électro-active. La figure 2 montre la structure de l'ISFET à canal *n*. Dans les conditions de fonctionnement que nous verrons plus loin, un canal conducteur existe entre les diffusions de source et de drain. La conductance de ce canal est modulée par la variation de potentiel existant à l'interface entre la membrane et l'électrolyte, résultant ainsi en une modulation du courant de drain I_D. Les variations de potentiel sont elles-mêmes dues aux variations de l'activité d'un ion d'intérêt dans l'électrolyte. Il est donc possible de mesurer les variations d'activité ionique par l'intermédiaire des variations du courant de drain.

L'ISFET présente de nombreux avantages par rapport à l'ISE. En premier lieu, la résistance élevée (typiquement 10^6–10^{10} Ω) de la membrane électro-active est transformée «in situ» en une basse impédance de sortie. Cela signifie qu'il n'est pas nécessaire de procéder à un blindage des connexions entre la membrane et l'électromètre afin de minimiser les interférences électriques. De plus, ce type de capteur peut être fabriqué en utilisant la technologie des circuits intégrés permettant ainsi la réalisation de grandes quantités de capteurs sur une seule plaquette de silicium. La technologie des circuits intégrés ouvre également la voie à la réalisation de multi-capteurs permettant la détection simultanée de plusieurs espèces chimiques, ainsi qu'à la combinaison de capteurs chimiques et physiques sur un même «chip», sur lequel il sera également possible d'intégrer l'électronique nécessaire au traitement du signal de sortie du capteur. Finalement, un grand avantage de l'ISFET réside dans ses faibles dimensions et sa bonne résistance mécanique.

Les applications possibles de ce type de capteurs sont nombreuses. Jusqu'à maintenant, l'accent principal a été mis sur les applications biomédicales, pour la mesure continue «in vivo» d'ions d'importance physiologique, où les faibles dimensions du capteur sont d'une importance considérable. Cependant, d'autres champs d'application existent, comme par exemple dans le domaine industriel pour le contrôle de procédés chimiques ou dans le domaine du contrôle de l'environnement pour la surveillance des eaux usées.

3. Théorie de fonctionnement de l'ISFET

L'ISFET peut fonctionner en régime non saturé ou en régime saturé [4]. Pour un ISFET à canal *n*, le courant de drain I_D en régime non saturé ($V_{DS} < V_{GS} - V_T$) est donné par (fig. 2)

$$I_D = \mu_n \frac{W}{L} C_i (V_{GS} - V_T - \tfrac{1}{2} V_{DS}) V_{DS} \qquad (1)$$

et en régime saturé ($V_{DS} \geqslant V_{GS} - V_T$) par

$$I_D = \tfrac{1}{2} \mu_n \frac{W}{L} C_i (V_{GS} - V_T)^2 \qquad (2)$$

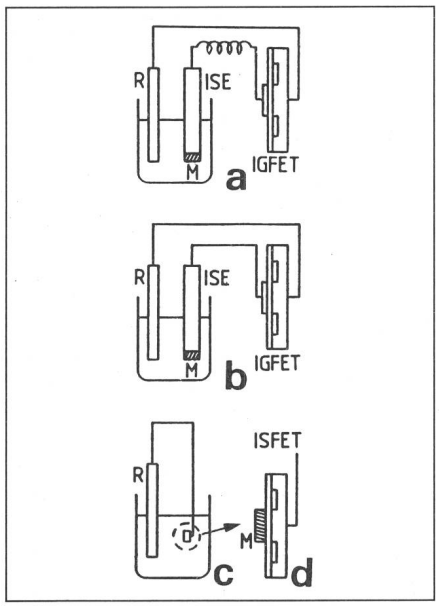

Fig. 1 Evolution de l'ISFET à partir de l'ISE et de l'IGFET [4]

M membrane sélective
R électrode de référence

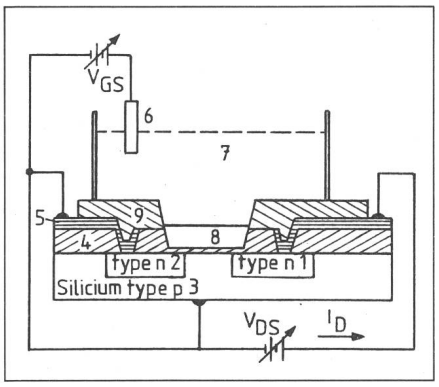

Fig. 2 Vue schématique de l'ISFET

1 drain
2 source
3 substrat
4 isolant
5 métal
6 électrode de référence
7 électrolyte
8 membrane
9 encapsulant

où μ_n est la mobilité des électrons, W la largeur et L la longueur du canal conducteur, C_i la capacité par unité de surface de l'isolant de grille, V_{GS} la tension de grille par rapport à la source, V_{DS} la tension de drain par rapport à la source et V_T la tension de seuil. Cette tension de seuil V_T est donnée par l'expression suivante:

$$V_T = \frac{1}{q}(\Phi_M - \Phi_{Si}) - \frac{Q_i}{C_i} + 2\Phi_F - \frac{Q_B}{C_i} \quad (3)$$

où q est la charge élémentaire, Φ_M l'énergie d'extraction du métal de grille, Φ_{Si} l'énergie d'extraction du silicium, Q_i la charge par unité de surface de l'isolant de grille, Φ_F le potentiel de Fermi et Q_B la charge par unité de surface dans la zone d'appauvrissement du canal. La tension de seuil V_T peut être considérée comme la variable d'entrée de l'ISFET.

Afin d'obtenir des capteurs sélectifs pour un type d'ions particulier, des couches additionnelles doivent être déposées sur le bioxyde de silicium obtenu par croissance thermique. On distingue actuellement deux types principaux de couches additionnelles:

1. Isolants inorganiques tels que Si_3N_4, Al_2O_3 et Ta_2O_5 obtenus par déposition chimique en phase vapeur [5; 6].
2. Membranes sélectives aux ions, déposées sur la surface d'isolants tels que Si_3N_4 qui sont d'excellentes barrières à la migration de cations. Ces membranes sont déposées par des méthodes d'évaporation, de «casting» et de «dip coating» [4].

Dans le cas des isolants organiques, l'expression de la tension de seuil devient

$$V_T = E_R - \Psi_0 + \chi - \frac{1}{q}\Phi_{Si} - \frac{Q_i}{C_i} + 2\Phi_F - \frac{Q_B}{C_i} \quad (4)$$

Le potentiel d'extraction du métal y est remplacé par le potentiel de l'électrode de référence E_R, la différence de potentiel ψ_0 entre la surface de l'isolant et l'électrolyte, ainsi que le potentiel χ dû au dipôle existant à l'interface électrolyte/isolant résultant de la polarisation et de l'orientation de molécules.

Des variations de composition de l'électrolyte d'intérêt, par exemple une variation du pH, ont une influence directe sur ψ_0. La variation de ψ_0 en fonction du pH de l'électrolyte peut être décrite par le modèle de la dissociation des sites [6; 7]. Selon ce modèle, des groupes hydroxyles de caractère amphotérique existent à la surface de l'isolant et peuvent être caractérisés par les deux réactions d'équilibre suivantes:

$$SOH_2^+ \overset{K_1}{\rightleftarrows} SOH + H_s^+ \text{ avec } K_1 = \frac{[SOH]\,[H_s^+]}{[SOH_2^+]} \quad (5)$$

et

$$SOH \overset{K_2}{\rightleftarrows} SO^- + H_s^+ \text{ avec } K_2 = \frac{[SO^-]\,[H_s^+]}{[SOH]} \quad (6)$$

En introduisant le paramètre $\Delta pK = pK_2 - pK_1$, avec $pK = -\log K$, on voit aisément que ΔpK caractérise la réactivité de la surface, puisque K_2 et $1/K_1$ deviennent grands lorsqu'un site de surface neutre réagit de manière considérable avec l'électrolyte. Une surface réactive aura donc une faible valeur ΔpK tandis qu'un isolant relativement inerte sera caractérisé par une valeur ΔpK élevée. Le nombre de sites par unité de surface N_s à la surface de l'isolant ainsi que la charge par unité de surface σ_0 sont donnés par les équations (7) et (8) respectivement.

$$N_s = [SOH] + [SO^-] + [SOH_2^+] \quad (7)$$

$$\sigma_0 = q([SOH_2^+] - [SO^-]) \quad (8)$$

La concentration d'ions d'hydrogène à la surface $[H_s^+]$ est liée à la concentration dans le volume de la solution $[H^+]$ selon la statistique de *Boltzmann:*

$$[H^+] = [H_s^+] \exp\left(\frac{q\psi_0}{kT}\right) \quad (9)$$

où q/kT est le voltage dû à l'agitation thermique. A l'aide de ces équations, on peut arriver à une relation liant ψ_0 et le pH avec N_s, σ_0 et ΔpK comme paramètres. Pour arriver à cette relation, on doit encore tenir compte de la théorie de *Gouy-Chapman-Stern* qui décrit la différence de potentiel ψ_0 à l'aide de la capacité C_{eq} de la double couche électrique à l'interface isolant électrolyte, et de la charge de surface σ_0. Ceci conduit à $\psi_0 = \sigma_0 C_{eq}^{-1}$ [6; 8]. Un dernier paramètre d'intérêt est le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) pour lequel la charge σ_0 devient nulle; pH_{pzc} est donné par:

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \quad (10)$$

Finalement, l'expression liant ψ_0 et pH, et ne dépendant que des propriétés de l'isolant de surface (ΔpK, N_S) et de la capacité de charge d'espace (C_{eq}) est la suivante:

$$\psi_0 + \frac{kT}{q}\sinh^{-1}\left(\frac{q\psi_0}{kT\beta}\right) = 2.303\,\frac{kT}{q}(pH_{pzc} - pH) \quad (11)$$

On voit qu'un nouveau paramètre β a été introduit. Ce paramètre, appelé paramètre de sensiblité est donné par:

$$\beta = \frac{2q^2 N_s}{C_{eq}\,kT\,10^{\Delta pK/2}} \quad (12)$$

Pour de faibles valeurs de $q\psi_0/kT\beta$, l'équation (11) se réduit à

$$\psi_0 = 2.303 \cdot \frac{\beta}{\beta+1} \cdot \frac{kT}{q} \cdot (pH_{pzc} - pH) \quad (13)$$

Cette expression montre que, pour de grandes valeurs de β, la différence de potentiel ψ_0 a un comportement quasi Nernstien, tandis que, plus la valeur de β diminue, plus on dérive de ce comportement. Pour obtenir l'équation (13) les approximations suivantes ont été faites:

1. La charge par unité de surface dans le semiconducteur et dans l'isolant est beaucoup plus petite que la charge de surface σ_0 et peut donc être négligée.
2. La dissociation complète ($\sigma_0 = -qN_s$) ou la saturation ($\sigma_0 = +qN_s$) des sites pour des valeurs de pH extrêmes ne va pas se réaliser dans le cas d'isolants inorganiques ayant des valeurs de N_s de l'ordre de 10^{14} à 10^{15} sites/cm^2.

La figure 3 montre des courbes théoriques de ψ_0 en fonction de $pH_{pzc} - pH$ pour différentes valeurs des paramètres considérés. On voit très bien que pour de grandes valeurs de β, le comportement de *Nernst* est très bien suivi.

Jusqu'ici, la possibilité d'avoir une interaction des sites avec des ions de charge opposée a été négligée. Ceci devrait en effet se produire lorsque la surface de l'isolant est hautement chargée, c'est-à-dire pour des valeurs de pH très différentes de pH_{pzc}. Dans une telle situation, les conditions énergétiques deviennent favorables pour une adsorption des ions de charge opposée sur la surface. Il a cependant été démontré que ce phénomène a un effet beaucoup plus petit sur les caractéristiques ($\psi_0 - pH$) que sur celles ($\sigma_0 - pH$). Ainsi, il est justifié de négliger ce phénomène dans une théorie de premier ordre [6]. Des résultats expérimentaux pour différents matériaux isolants sont présentés dans la tableau II. On peut voir que Al_2O_3 et Ta_2O_5 semblent être des matériaux particulièrement attrac-

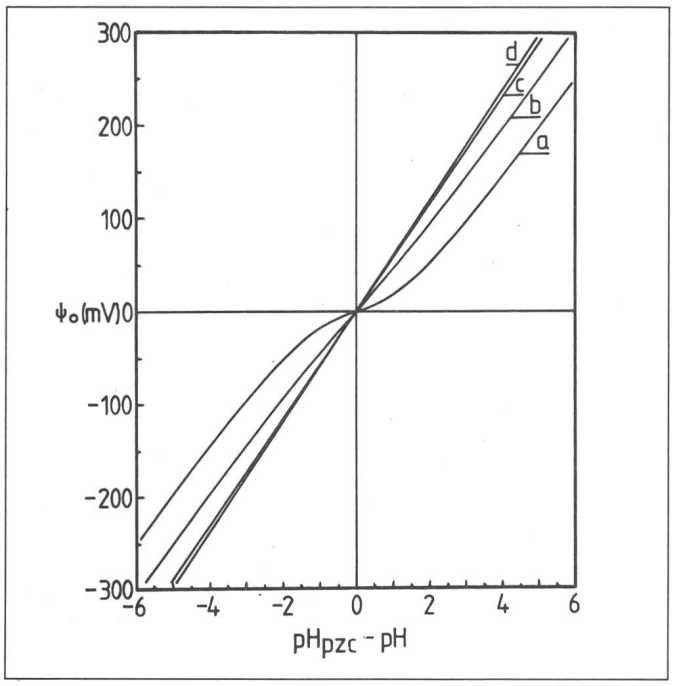

Fig. 3

Fig. 3
Courbes théoriques de ψ_0 en fonction de (pH_{pzc}-pH)
Les valeurs des paramètres utilisés sont
$N_s = 8 \cdot 10^{14}\ cm^{-2}$;
$C_{eq} = 20\ \mu F\ cm^{-2}$;
$T = 300$ K
a $\Delta pK = 6, \beta = 0{,}49$
b $\Delta pK = 4, \beta = 4{,}9$
c $\Delta pK = 2, \beta = 49$
d droite de *Nernst* = (cas idéal)

tifs pour la réalisation de senseurs de *pH*. D'autres matériaux tels que des oxydes mixtes (verres aluminosilicates, borosilicates et sodium alumino silicates) ont également été examinés. Ils exhibent une sensiblité aux ions Na^+ et K^+ de l'ordre de 55–58 mV pour une variation d'un facteur 10 de l'activité de ces ions, et ceci au-dessus d'une valeur du *pH* de l'électrolyte approximativement égale à 8 [5]. Il a été proposé que le mécanisme responsable pour la sensibilité des verres et des oxydes mixtes est basé sur des phénomènes d'échange d'ions [9]. L'échange d'ions Na^+ existant dans du verre NAS (sodium alumino silicate) avec des ions H^+ de l'électrolyte a en effet été observé lors d'études de ce matériau par spectroscopie d'électrons *Auger* [5].

On va maintenant considérer le cas où une membrane sélective aux ions (Ion Selective Membrane, ISM) est déposée sur l'isolant de grille (le plus souvent Si_3N_4) et qui constitue, jusqu'à aujourd'hui, le plus important développement dans le domaine des ISFET. Pour ce type de capteur, des membranes «solid-state» ainsi que des membranes polymériques homogènes et hétérogènes ont été utilisées.

La tension de seuil d'un ISFET recouvert d'une membrane sélective est donnée par l'expression:

$$V_T = E_R - (\Phi^{ISM} - \Phi^{el}) + \chi' - \frac{1}{q}\Phi_{Si} - \frac{Q_i}{C_i} + 2\Phi_F - \frac{Q_B}{C_i} \quad (14)$$

où ($\Phi^{ISM} - \Phi^{el}$) est la différence de potentiel existant entre l'interface isolant/membrane et l'électrolyte et où χ' est le potentiel du dipôle existant à l'interface membrane/isolant. L'équilibre thermodynamique s'établit entre les deux phases (membrane et électrolyte) pour un ion particulier *i*, pour lequel la membrane est sensible, ce qui résulte en une égalité des potentiels électrochimiques de l'ion *i* dans la membrane et dans l'électrolyte. L'expression pour le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i^{\alpha}$ de l'ion *i* dans la phase α est la suivante:

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln a_i^{\alpha} + z_i F \Phi^{\alpha} \quad (15)$$

où $\mu_i^{\alpha 0}$ est le potentiel chimique standard et a_i^{α} est l'activité de l'espèce *i* (de charge $z_i q$), *R* est la constante des gaz et *F* est la constante de *Faraday*. En utilisant cette expression, on peut écrire:

$$\Phi^{ISM} - \Phi^{el} = \frac{\mu_i^{el0} - \mu_i^{ISM}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{el} \quad (16)$$

où μ_i^{ISM} est la somme de μ_i^{ISM0} et de $RT \cdot \ln a_i^{ISM}$.

Les grandeurs μ_i^{el0} et μ_i^{ISM} étant constantes, les variations de potentiel entre la membrane et l'électrolyte sont complètement déterminées par les variations de l'activité de l'ion *i* dans l'électrolyte. Il en est donc de même pour les variations de la tension de seuil V_T. L'équation 16 représente la loi de *Nernst* qui prédit, pour un ion de valence *z*, un changement de potentiel égal à $59.16/z$ mV pour une variation d'un facteur 10 de a_i^{el} à 25 °C.

Le tableau III présente des résultats expérimentaux obtenus avec des ISFET recouverts d'une membrane sélective aux ions. On voit que la loi de *Nernst* est effectivement bien obéie.

4. Configuration classique et problèmes

L'ISFET le plus simple est fabriqué selon la technologie MOS (Metal Oxide Semiconductor) standard à grille métallique avec canal *n* ou *p*. Ce type de capteur présente un problème lié au fait que les contacts de source, drain et substrat, sont situés du même côté du circuit intégré que la grille sensible aux ions. Ceci impose des spécifications sévères en ce qui concerne l'encapsulation du capteur. En effet, les contacts de source, de drain et de substrat ainsi que les côtés et la partie postérieure du circuit intégré doivent être isolés de manière parfaite de l'électrolyte auquel le capteur sera exposé.

Propriétés de quelques isolants inorganiques sensibles au pH — Tableau II

Isolant	Sensibilité au *pH* (mV/pH)	pH_{pzc}	β	Réf.
SiO_2	10–40	2,2	0,14	[9]
	25–35	–	–	[5]
Si_3N_4	46–56	-	–	[5]
	60	–	–	[4]
Al_2O_3	48,5–56	8,0	4,8	[9]
	52–56	–	–	[5]
Ta_2O_5	56–57	–	–	[5]

Quelques propriétés d'ISFET recouverts d'une membrane sélective aux ions — Tableau III

ISFET	Sensibilité (mV/pX)	Domaine de sensibilité (M/l)	Réf.
Na^+	56,4–58,7	10^0–10^{-5}	[10]
K^+	57	10^{-1}–10^{-5}	[4]
Ca^{++}	27	10^{-1}–10^{-9}	[4]
NH_4^+	54,6–59,7	10^0–10^{-5}	[10]
Cl^-	53–58	10^{-1}–10^{-5}	[4]
I^-	58–62	10^{-1}–10^{-7}	[4]
CN^-	62	10^{-1}–10^{-7}	[4]

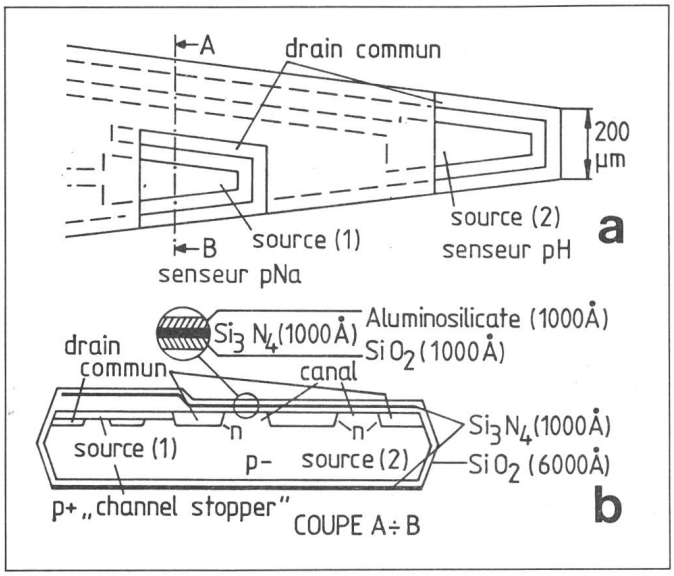

Fig. 4
ISFET double (pH et pNa) [11]

a Vue de dessus
b Coupe correspondante. L'isolation complète avec du SiO_2 est à noter en particulier

Plusieurs approches visant à minimiser ce problème d'encapsulation ont été décrites dans la littérature. En premier lieu, on a utilisé la technologie de l'attaque anisotropique, spécialement développée pour la fabrication d'ISFET en forme d'aiguille [11]. Cette procédure d'attaque est ensuite suivie d'une déposition de Si_3N_4 ou SiO_2 sur les côtés de l'ISFET. Au moyen de cette technologie, on a réalisé un ISFET double consistant en une grille recouverte de Si_3N_4 pour la mesure du *pH* et une grille recouverte d'aluminosilicate pour la mesure de *pNa*, comme le montre schématiquement la figure 4. En second lieu, afin de protéger les connexions et les plages de contact contre le milieu, on a utilisé le phénomène de thermomigration pour obtenir des connexions à travers le silicium. Par ce procédé, on a obtenu la diode contrôlée par des ions (Ion-Controlled Diode, ICD) illustrée par la figure 5 [12]. Le procédé de thermomigration permet de créer une diffusion de type *p* à travers toute l'épaisseur de la plaquette de type *n*, qui peut ainsi être contactée par sa partie postérieure. Dans ce procédé on a migration d'aluminium, déposé en un point par évaporation, à travers la plaquette de silicium sous l'effet d'un fort gradient de température perpendiculaire à la plaquette. Le montage et l'encapsulation de la diode sont maintenant très simples puisque les connexions se font sur la partie postérieure de la plaquette.

Jusqu'ici, il était question uniquement de la miniaturisation de la partie sensible du capteur. Cependant, dans ce processus de miniaturisation, on ne peut pas négliger l'électrode de référence. Plusieurs approches ont été décrites dans la littérature. On a tout d'abord procédé à la miniaturisation de l'électrode classique en l'incorporant, par exemple, dans un compartiment d'un cathéter [4]. La fabrication d'une électrode de référence sur le circuit intégré a également été proposée [4]. Dans ce cas, un compartiment situé au-dessus de la grille d'un ISFET est rempli d'un gel imbibé d'une solution tampon (*pH* constant), et ce gel est en contact avec la solution d'intérêt par l'intermédiaire d'une jonction liquide. Ainsi, l'ISFET et l'électrode de référence FET sont opérés en mode différentiel, ce qui offre l'avantage supplémentaire d'une compensation en température et en bruit. Finalement, on a testé différents matériaux polymériques hydrophobiques ayant une densité de sites très faible ou nulle. Les résultats obtenus avec des matériaux tels que le teflon [13] et le polystyrène [14] illustrent l'intérêt des Japonais dans cette approche. Cependant, le fait qu'aucune réponse n'ait été observée sur une zone étendue de *pH* ne signifie pas nécessairement que ces matériaux exhibent un potentiel d'électrode stable.

5. Applications

Comme mentionné, beaucoup d'efforts ont déjà été consacrés à l'application de capteurs ISFET au domaine biomédical [15; 16; 17]. Dans ces études, on a mesuré «in vivo» et de manière continue l'évolution des ions K^+ et Ca^{2+} dans des animaux en état de choc. On doit insister sur le fait qu'aujourd'hui, il n'est pas possible de mesurer l'activité d'ions «in vivo» et de manière continue avec l'instrumentation biomédicale à disposition. Ainsi, l'évaluation de la situation du patient doit être faite en prélevant des échantillons de sang qui doivent ensuite être analysés dans un laboratoire de chimie clinique et, lorsque les résultats en sont connus, on peut prendre une décision quant à la situation du patient.

La figure 6 montre un enregistrement continu de l'activité du potassium veineux en réponse à un saut de ventilation minute d'un chien ayant un niveau de potassium inférieur à la normale. la trace continue a été obtenue avec un ISFET sensible à l'ion K^+; les points sont le résultat de l'analyse d'échantillons artériels par un photomètre à flamme à émission (IL143). On voit que les résultats obtenus par les deux méthodes sont en très bon ac-

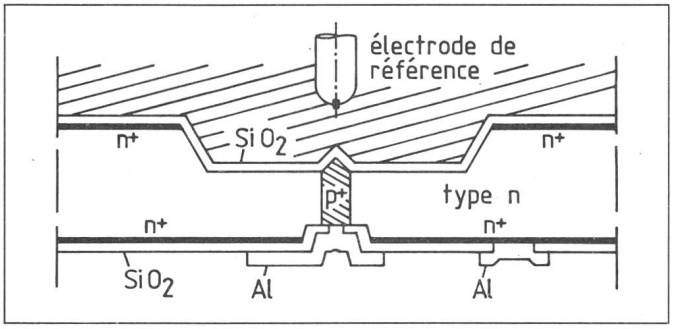

Fig. 5
Vue schématique d'une diode contrôlée par des ions [12]

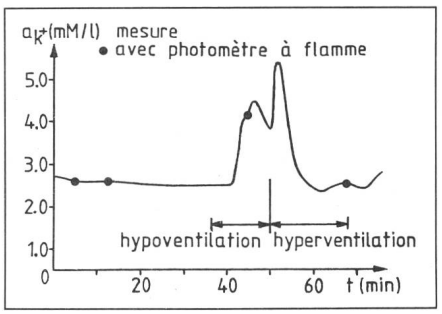

Fig. 6 Activité du potassium veineux $a_K{}^+$ mesurée par un capteur ISFET positionné dans la veine cave supérieure d'un chien [15]

Les changements rapides de $a_K{}^+$ sont dus à un saut de ventilation minute de 1 a 12 l/min.

cord. De plus, une situation du patient rapidement changeante a pu être suivie par l'ISFET, tandis qu'elle aurait pu passer inaperçue par l'autre méthode en raison de son caractère discret (prélèvement d'échantillons nécessaire). Des mesures «in vivo» continues du *pH* et de la PCO_2 (pression partielle du CO_2) dans des animaux ont également été rapportées [18]. Récemment, un capteur combiné consistant en un capteur de pression capacitif et un ISFET a été décrit [19]. Ce capteur, fabriqué en utilisant les techniques nouvelles d'usinage anisotropique du silicium et le soudage anodique, a été développé pour le diagnostic d'anomalies des fonctions motrices de l'œsophage (désordres de la déglutition) et pour la détection du reflux d'acides de l'estomac dans l'œsophage. Comme dernier exemple d'application biomédicale, on peut citer le développement d'un micro-ISFET pour la mesure de l'activité ionique à l'intérieur de cellules biologiques, permettant d'obtenir un rapport signal/bruit bien meilleur qu'avec les techniques conventionnelles [20].

Les capteurs ISFET sont aussi hautement qualifiés pour la miniaturisation dans le domaine de la chimie analytique où ils ont été utilisés avec succès comme détecteurs dans un système de «flow injection analysis» (FIA) qui est une nouvelle technique d'analyse chimique à la recherche de détecteurs miniaturisés. La combinaison de la technique FIA et des ISFET a été étudiée en premier pour la determination de l'activité des ions H^+, K^+ et Ca^{2+} dans des solutions aqueuses [21]. Finalement, un ISFET capable de mesurer la concentration d'acide sulfurique dans un domaine allant de 0,005 à 5 mole/l a été décrit [22]. Un champ d'application à grande échelle pour un tel capteur est évidemment l'industrie automobile, pour la mesure de l'état de charge des batteries au plomb dans lesquelles la molarité change d'une valeur de 5 pour une batterie complètement chargée à une valeur de 1 pour une batterie déchargée.

6. Conclusion

Bien que des efforts importants doivent être faits en direction d'une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques résultant dans la sensibilité des capteurs ISFET, nous estimons qu'un effort majeur doit être consacré à la miniaturisation de l'électrode de référence et à l'encapsulation du capteur. La fabrication de l'électrode de référence miniaturisée ainsi que la procédure d'encapsulation doivent avoir lieu au niveau de la plaquette de silicium pour pouvoir produire de grandes quantités de capteurs encapsulés et munis d'une électrode de référence en un seul procédé. En considérant le savoir faire considérable qui existe en Suisse dans le domaine de la microtechnique, nous pensons qu'il est possible de développer des techniques qui permettront la production rationnelle à grande échelle de capteurs ISFET et d'ouvrir ainsi la voie à l'industrialisation de ce nouveau type de capteur chimique miniaturisé.

Bibliographie

[1] *S. Middelhoek, J. B. Angell* and *D. J. W. Noorlag:* Microprocessors get integrated sensors. IEEE Spectrum 17(1980)2, p. 42...46.

[2] *R. Allan:* New applications open up for silicon sensors: a special report. Electronics -(1980)24, p. 113...122.

[3] *S. Middelhoek* and *D. J. W. Noorlag:* Silicon micro transducers. Journal of Physics E: Scientific Instruments 14(1981)12, p. 1343...1352.

[4] *J. Janata* and *R. J. Huber:* Ion-sensitive field effect transistors. Ion-Selective Electrode Reviews 1(1979)1, p. 31...79.

[5] *T. Matsuo* and *M. Esashi:* Methods of ISFET fabrication. Sensors and Actuators 1(1981)1, p. 77...96.

[6] *L. J. Bousse:* The chemical sensitivity of electrolyte/insulator/silicon structures; fundamentals of ISFET operation. Thesis TH Twente, Enschede, 1982.

[7] *W. M. Siu* and *R. S. C. Cobbold:* Basic properties of the electrolyte-SiO_2-Si-system: physical and theoretical aspects. IEEE Trans. ED 26(1979)11, p. 1805...1815.

[8] *P. Delahay:* Double layer and electrode kinetics. New York a. o., Interscience, 1965.

[9] *G. Eisenmann:* Glass electrodes for hydrogen and other cations. New York, Dekker. 1967.

[10] *U. Oesch, S. Caras* and *J. Janata:* Field effect transistors sensitive to sodium and ammonium ions. Analytical Chemistry 53(1981)13, p. 1983...1986.

[11] *M. Esashi* and *T. Matsuo:* Integrated micro multi ion sensor using field effect of semiconductor. IEEE Trans. BME 25(1978)2, p. 184...192.

[12] *C.-C. Wen, T. C. Chen* and *J. N. Zemel:* Gate controlled diodes for ionic concentration measurement. IEEE Trans. ED 26(1979)12, p. 1945...1951.

[13] *H. Nakajima, M. Esashi* and *T. Matsuo:* The cation concentration response of polymer gate ISFET. Journal of the Electrochemical Society 129(1982)1, p. 141...143.

[14] *S. Tahara, M. Yoshii* and *S. Oka:* Electrochemical reference electrode for the ion-selective field effect transistor. Chemistry Letters -(1982)3, p. 307...310.

[15] *B. A. McKinley* a. o.: In vivo continuous monitoring of K^+ in animals using ISFET probes (clinical application). Medical Instrumentation 24(1980)2, p. 93...97.

[16] *B. A. McKinley* a. o.: In vivo continuous monitoring of ionized calcium in dogs using ion sensitive field effect transistors. Critical Care Medicine 9(1981)4, p. 333...339.

[17] *B. A. McKinley, B. A. Houtchens* and *J. Janata:* Continuous monitoring of interstitial fluid potassium during hemorrhagic shock in dogs. Critical Care Medicine 9(1981)12, p. 845...851.

[18] *K. Shimada* a. o.: Application of catheter-tip ISFET for continuous in vivo measurement. Medical and Biological Engineering and Computing 18(1980)6, p. 741...745.

[19] *J. C. M. Huang* and *K. D. Wise:* A monolithic pressure-pH sensor for esophageal studies. Technical Digest of the IEEE International Electron Devices Meeting 1982, p. 316...319.

[20] *A. Haemmerli, J. Janata* and *H. M. Brown:* Ion-selective electrode for intracellular potassium measurements. Analytical Chemistry 52(1980)8, p. 1179...1182.

[21] *A. U. Ramsing* a. o.: Miniaturization in analytical chemistry—A combination of flow injection analysis and ion-sensitive field effect transistors for determination of pH, and potassium and calcium ions. Analytica Chimica Acta 118(1980)1, p. 45...52.

[22] *J. W. Haslett, H. F. Gibbard* and *H. H. Busta:* Sulfuric acid concentration monitoring using a field effect transistor. Proceedings of the Conference on Sensors and Systems. Chicago, 8...10 June, 1982. Vol. 2, p. 1...10.