

Université des sciences et technologies de Lille

École Doctorale Sciences pour l'ingénieur

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des sciences et technologies de Lille

Microondes et Microtechnologies, option Nanocomposants et Microsystèmes

Présentée et soutenue publiquement par

MILLE Vianney

le 28 novembre 2007

Conception et réalisation de BioMEMS Térahertz dédiés à la spectroscopie de solutions biologiques.

Président:	M. Francis Mollot	Directeur de recherches CNRS, IEMN, Villeneuve d'Ascq
Directeur de thèse:	M. Bertrand Bocquet	Professeur, Université de Lille
Co-directeur de thèse	:M. Nour-Eddine Bourzgui	Maître de conférences, Université de Lille
Rapporteurs:	Mme Chantal Khan Malek	Chargée de recherches CNRS, FEMTO-ST, Besançon
	M. Christian Bergaud	Chargé de recherches CNRS, LAAS, Toulouse
Examinateurs:	M. Jean Durand	Directeur de recherches CNRS, IEM, Montpellier
	M. Christophe Cardinaud	Directeur de recherches CNRS, IMN, Nantes
	M. Philippe Supiot	Professeur, Université de Lille

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN). Je remercie Messieurs les professeurs Alain Cappy et Paul Alain Rolland, respectivement directeur de l'IEMN et responsable du Département Hyperfréquences et Semi-conducteurs (DHS), pour m'avoir accueilli à l'IEMN.

Monsieur Bertrand Bocquet, professeur à l'université de Lille 1, est à l'origine de ce travail qui me fut proposé. Je l'en remercie ainsi que Monsieur Nour-Edine Bourzgui, maître de conférences à l'université de Lille 1. Ce travail a débuté lors de mon stage de DEA dans le groupe Circuits Systèmes et Applications des Micro-Ondes (CSAM), puis s'est poursuit dans le groupe Microcapteurs Thermiques, Microfluidiques et THz (MICFUT), parallèlement à la création de l'équipe Microsystème Microfluidique et Térahertz (M²T). Je les remercie vivement pour tout l'enthousiasme qu'ils ont su me transmettre à propos de notre thématique, leurs aides et leurs soutiens, mais surtout pour leurs confiances qu'ils m'ont accordées tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur Francis Mollot, Directeur de recherches CNRS, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury afin de juger l'ensemble de ce travail.

Je remercie Madame Chantal Khan Malek, chargé de recherches CNRS à l'institut FEMTO-ST située à Besançon et Monsieur Christian Bergaud, chargé de recherches CNRS au Laboratoire d'Analyses et d'Architectures des Systèmes (LAAS) situé à Toulouse, pour l'honneur qu'ils me font de rapporter et juger ce travail.

Je remercie également Monsieur Jean Durand, Directeur de recherches CNRS à l'Institut Européen des Membranes à Montpellier ainsi que Monsieur Christophe Cardinaud, Directeur de recherches CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes pour leurs participations à mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur Philippe Supiot, professeur à l'université de Lille 1 et responsable du Laboratoire GéPiFREM situé sur l'université, ainsi que Madame Céline Vivien, Maître de conférences à l'USTL, pour leurs collaborations sur un des aspects essentiels de ce travail qu'est le dépôt polymère, mais surtout pour leur accueil chaleureux durant les nombreuses heures de dépôt. Monsieur Jean Michel Mallet pour la réalisation et les ajustements des bancs de flexion 3 points et la « presse ».

Je remercie Madame Carine Vanoverschelde, Maître de conférences et membre de l'équipe M²T, à titre personnel.

Je remercie Michael Bocquet et Loic Le Cloirec avec qui j'ai partagé le bureau 235 puis 245 du laboratoire durant toutes ces années et je leur exprime toute ma reconnaissance et mon amitié. Sentiments exprimés également pour Anthony Treizebré et Damien Jambon. Je remercie également Thomas Dargent dont j'ai eu le plaisir de participer à l'encadrement technologique lors de son stage de master et Damien Debuisson.

Je remercie également Denis Descois avec qui j'ai eu aussi le plaisir de participer à son encadrement technologique lors de son stage de master ainsi que pour sa sympathie.

Je remercie également Marius Rayar, ancien doctorant du GéPiFREM pour sa sympathie, mais également Abdennour Abbas et Sami Abourich, actuels doctorants du GéPiFREM.

Je remercie aussi Messieurs les Maîtres de conférences Ali Soltani, et Michel Fryziel pour leurs aides qui sont arrivées à point nommé au début de ma thèse, ainsi que Monsieur Jean Claude Van De Velde, mais aussi Karim Talbi, maître de conférences à l'école Centrale de Lille.

Je remercie également Pierre Armand pour sa disponibilité ainsi que le personnel de la DAO de l'IEMN et du P3 notamment Madame Jocelyne Louchard pour la reproduction des exemplaires provisoires de la thèse.

Je remercie aussi tous les collègues, doctorants ou non, qui m'ont exprimé un jour ou l'autre leurs sympathies au cours de cette thèse et dont j'aurais, malgré moi, omis de citer leurs noms.

Je remercie Monsieur Didier Guillochon, professeur à l'université de Lille1 et directeur du laboratoire ProBioGEM pour sa collaboration sur les aspects biologiques de la thèse. Je remercie également Madame Dominique Vercaigne-Marko, professeur à l'université de Lille1.

Je tiens à remercier Monsieur Farid Medjoub pour m'avoir formé aux techniques de microélectroniques lors de ma première année de thèse, ainsi que Monsieur Yannick Guel.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le personnel de la salle technologique III-V, notamment Madame Christiane Legrand, Messieurs André Leroy, Pascal Tilmant pour leur aide durant ce projet, et plus récemment Monsieur Thomas Géhin, mais aussi Messieurs Marc François, Michel Muller pour la réalisation des masques ainsi que Monsieur Christophe Boyaval, que je remercie également pour les images MEB insérées dans ce manuscrit. Je remercie Monsieur David Troadec pour la partie FIB de cette étude. Je remercie également le personnel de la salle silicium : Monsieur Roger Ringot pour son aide notamment sur le STS, madame Patricia Lefebvre -Legry et Monsieur Bernard Verbecke.

Je remercie également Madame Sylvie Lepilliet pour la partie caractérisation hyperfréquence.

Je remercie également Monsieur Yves Deblock pour son aide pour les mesures par ellipsométrie. Je remercie également Madame Sylvie Godey pour son aide pour les mesures par spectroscopie par rayon X.

Je remercie également Monsieur Paul Dhamelincourt[†] pour ses mesures par spectroscopie par effet Raman qui m'ont bien aidé dans l'étude du polymère.

Je remercie aussi le groupe Epitaxie et Physique des hétérostructures (EPIPHY) Epitaxie dirigé par Xavier Wallart, notamment Monsieur Jean François Lampin, chargé de recherches, pour l'aspect caractérisation térahertz. Je le remercie vivement pour les discussions que nous avons eues et pour sa disponibilité. Je remercie également Ludovic Desplanque pour les reports de patch nécessaire à ces mesures.

Je tiens également à remercier Monsieur Didier Vandermoere pour les opérations micromécaniques que je lui ai demandées mais aussi pour sa bonne humeur. Je remercie aussi l'équipe de l'atelier mécanique du P3 notamment Monsieur Christophe Thimonier, ainsi que

Résumé

La spectroscopie térahertz (THz), domaine électromagnétique peu exploité, est susceptible d'apporter des informations intéressantes sur les fonctions biologiques. La très forte absorption des ondes THz dans les milieux aqueux a cantonné les investigations sur des milieux biologiques préparés en phase solide. Nous montrons que l'investigation en phase liquide est néanmoins possible sur des microvolumes. Cette thèse est consacrée à la conception et à la fabrication de BioMEMS (Biological Micro-Electro-Mechanical Systems) originaux, couplant des fonctions THz et microfluidiques. Nous développons une nouvelle filière technologique basée sur un polymère déposé par plasma « froid » en post décharge lointaine et baptisé pTMDS (Plasma polymerized TetraMethylDisiloxane). Nous garantissons la compatibilité THz et microfluidique ainsi que la préservation du greffage d'éventuelles fonctions biologiques. Le dépôt du pTMDS est optimisé pour garantir une faible rugosité de surface. La réalisation des lignes planaires sur substrat de pTMDS nous a permis d'obtenir des mesures jusque 1THz. Ses caractéristiques diélectriques ont été déterminées et montrent que le pTMDS constitue un très bon diélectrique, équivalent aux meilleures résines microélectroniques. La gravure profonde et le collage à froid du pTMDS entrant dans la fabrication du BioMEMS THz final sont étudiés. Enfin, nous montrons que la permittivité complexe du liquide n'est accessible que par une méthode d'inversion numérique des mesures, compte tenu de la complexité du dispositif. Ce sujet interdisciplinaire a été rendu possible par la collaboration de trois laboratoires de nanotechnologie, de physico-chimie et de biologie.

Mots clés:

BioMEMS, Microfabrication, Microfluidique, Térahertz, Guides d'onde planaire, RPECVD, Polymère organosilicié, Spectroscopie diélectrique, Biomolécules, Biocapteur, Microsystèmes, Microtechnologie

Abstract

Terahertz (THz) spectroscopy is now more accessible and could bring new interesting information about biological functions. The very strong THz absorption inside aqueous solutions has limited the measurements on solid state biological samples. We demonstrate that investigations on biological solutions are possible if we work on microvolumes. This thesis is devoted to the design and fabrication of innovative BioMEMS (Biological Micro-ElectroMechanical Systems) integrating THz and microfluidic functions. We developpe a new technological process based on a polymer deposited by a "cold" plasma in the remote afterglow named pTMDS (Plasma polymerized TetraMethylDisiloxane). We obtain a well compatibility of the THz propagation and the microfluidic flow on the same chip, as well as the preservation grafting of possible biological functions. We optimize the surface roughness of pTMDS. The planar waveguide realizations allow measurements up to 1 THz. We determine the dielectric characteristics showing that pTMDS is at the best level of the microelectronic resins. We have studied the deep etching and cold sealing for obtaining the final version of the THz BioMEMS. Finally we show that the dielectric permittivity of liquids is only obtained through a numerical method due to the complex structure. This interdisciplinary research was made possible through a collaborative project between three laboratories of nanotechnology, physico-chemistry and biology.

Key words:

BioMEMS, Microfabrication, Microfluidic, Terahertz, Planar waveguides, RPECVD, Organosilicon polymer, Dielectric spectroscopy, Biomolecules, Biosensors, Microsystems, Microtechnology

Table des matières

I.	INT	NTRODUCTION.		
II.	INV	/ESTI	GATION TERAHERTZ DES PHASES LIQUIDES ET CHALLENGE	
TEC	CHNC	DLOG	IQUE	15
Π	[.1.	Inte	RET DES TERAHERTZ EN BIOLOGIE.	15
	II.1.	.1)	Les biocapteurs	15
	II.1.	.2)	Principales transductions utilisées en biologie	16
	II.1.	.3)	Potentialité des ondes électromagnétiques térahertz.	19
IJ	.2.	Limi	TATION TECHNOLOGIQUE ACTUELLE.	21
	II.2.	.1)	Investigation de biomolécules par ondes térahertz.	21
	II.2.	.2)	Mesure de biomolécules en milieu liquide	23
IJ	[.3.	L'AF	PORT DES BIOMEMS	27
	II.3.	.1)	Technologie des MEMS et BioMEMS issue de la microélectronique	28
	II.3.	.2)	Intégration de fonctions d'actionnements, sondes, lien avec le monde macro	32
I	[.4.	TECH	HNOLOGIE MIXTE SILICIUM/POLYMERE	34
	II.4.	.1)	Intérêt et utilisation du silicium en microélectronique	34
	II.4.	.2)	Intégration de fonctions électromagnétiques et microfluidiques	36
I	[.5.	CON	CLUSION	39
III.	N	NOUV	ELLE TECHNOLOGIE MIXTE POUR BIOMEMS TERAHERTZ	41
I	I.1.	рТМ	DS (PLASMA POLYMERIZED TETRAMETHYLDISILOXANE) SUR SILICIUM	42
	III. I	1.1)	Méthodes de dépôt de polymères sur silicium.	42
	III. I	1.2)	Nouveau polymère pour la microtechnologie : le pTMDS	44
I	I.2.	CAR	ACTERISATION DU PTMDS	49
	<i>III.2</i>	2.1)	Structure du dépôt	49
	III.2	2.2)	Etude physico chimique	53
	III.2	2.3)	Mesures ellipsométriques.	58
	III.2	2.4)	Mesures topographiques par AFM	60
	III.2	2.5)	Conclusion	64
I	I.3.	CAR	ACTERISATION DIELECTRIQUE JUSQU'AUX FREQUENCES TERAHERTZ	65

III.3	3.1)	Elaboration des guides planaires térahertz	65
I	II.3.1.a)	Modélisation et influence du substrat	65
I	II.3.1.b)	Métallisation du substrat polymère	71
I	II.3.1.c)	Méthode de gravure	
III.3	3.2)	Mesures jusque 220GHz	75
III.3	3.3)	Mesures térahertz	77
III.3	3.4)	Extraction des permittivités diélectriques	79
III.4.	Con	CLUSION	86
IV. E	ELABO	DRATION ET EXPLOITATION DU BIOMEMS TERAHERTZ	87
IV.1.	Elab	BORATION DES FONCTIONS MICROFLUIDIQUES (CANAUX).	88
IV.1	.1)	Réalisation des demi canaux par gravure profonde d'organosilicé	89
IV.1	.2)	Assemblage de deux couches de pTMDS	90
IV.1	.3)	Réalisation des premiers canaux mixtes silicium/pTMDS	98
IV.2.	MISE	EN ŒUVRE DU MICROSYSTEME	102
IV.2	2.1)	Simulation de la sonde électromagnétique	102
IV.2	2.2)	Conception du microsystème/dispositif de mesure	108
IV.2	2.3)	Procédé de fabrication du BioMEMS	110
Г	V.2.3.a)	Niveau inférieur : substrat de connexion capillaire	111
Г	V.2.3.b)	Niveau central : étage sonde électromagnétique	113
Г	V.2.3.c)	Encapsulation des canaux. Assemblage final.	115
IV.3.	MET	HODOLOGIE D'EXTRACTION DES SPECTRES TERAHERTZ	118
IV.3	8.1)	Inversion numérique de permittivité diélectrique	118
IV.3	8.2)	Inversion numérique de permittivité diélectrique appliquée à la sonde du BioMEMS	122
V. CO	NCLU	SION	125
VI. A	ANNEX	XES	129
VI.1.	Ann	EXE 1 : MODELISATION DE L'EAU PAR UN MODELE DE DEBYE DU SECOND ORDRE	129
VI.2.	Ann	EXE 2 : CALCULS ANALYTIQUES SUR LES GUIDES COPLANAIRES	130
VI.3.	Ann	EXE 3 : CARACTERISATION MECANIQUE DU COLLAGE	132
VI.4.	Ann	exe 4: Liste des publications	135

I. INTRODUCTION.

L'investigation de la matière vivante en vue de mieux comprendre ses mécanismes d'interaction et de communication est aujourd'hui la base de recherches fondamentales en biologie. Elle passe par un développement très important d'instruments de mesure et de visualisation. Un grand nombre de principes physiques est mobilisé pour atteindre cet objectif. Bien entendu, le spectre électromagnétique joue un rôle non négligeable dans cette orientation, essentiellement dans le domaine de l'optique infrarouge, visible ou ultraviolet. On connaît également les apports de l'imagerie dans les hautes énergies que sont les rayons X ou bien, en basse énergie, l'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire.

Un domaine spectral très vaste allant des hyperfréquences aux térahertz (ou infrarouge lointain) est très peu exploité aujourd'hui. On peut distinguer deux limitations qui ont freiné son exploitation. D'une part, dans la partie basse de ce domaine spectral, les études ont surtout concerné les effets de l'interaction des microondes sur la santé, avec une connotation plutôt négative. De plus, les phénomènes de relaxation qui caractérisent les interactions à ces fréquences, sont peu spécifiques et peu sensibles. Il en résulte des mesures difficiles à interpréter dans les milieux complexes. D'autre part, la partie haute de ce spectre n'est facilement accessible que depuis quelques années. Les investigations se sont en quelque sorte « démocratisées » par la fabrication de lasers femtosecondes permettant la génération et la détection jusque des fréquences de quelques térahertz. Il en résulte une activité de recherche importante dans le domaine de la spectroscopie. Plus particulièrement, beaucoup de grands laboratoires internationaux s'intéressent à la caractérisation de la « matière vivante ». L'intérêt principal des térahertz est lié leurs propriétés d'apporter des informations sur des liaisons chimiques de faible énergie. Elles peuvent être obtenues de façon non invasives et sans manipulation particulière de la matière. Par exemple, l'examen des ponts hydrogènes, largement présents dans les biomolécules telles que des protéines, peut renseigner sur leurs états de conformation. Lorsque l'on sait que l'activité d'une protéine dépend beaucoup, non seulement de leur composition chimique, mais également de sa structuration spatiale, on mesure toute l'importance de l'obtention d'une telle information en situation réelle. Cet aspect sera présenté de façon plus exhaustive au cours du premier chapitre.

La plupart de ces investigations se font sur des préparations de matériel biologique en phase solide. Ce type de préparation est déjà pratiqué par exemple pour l'examen de la cristallisation de protéines par rayons X. Bien entendu, une demande forte des biologistes est formulée pour avoir des instruments d'analyses en phase liquide, généralement à forte teneur en eau, pour suivre des processus d'interaction en condition biologique la plus réelle possible. Ce mode d'investigation en phase solide a été privilégié, d'une part parce que l'absorption des ondes térahertz dans l'eau est extrêmement élevée et d'autre part, la propagation des ondes térahertz en espace libre ne permet pas de compenser la désadaptation d'impédance lors de l'arrivée sur l'échantillon.

Nous avons voulu contribuer, dans ce travail, à la caractérisation de solutions biologiques en milieux aqueux. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes tournés vers une approche de type BioMEMS. En effet, nous assistons actuellement à un profond renouvellement du secteur de l'intégration de l'électronique en biologie et en biomédical. Nous dépassons l'approche biocapteur « passif » dédié surtout à l'analyse pour une approche dynamique. La possibilité de la mise en mouvement de fluides à l'aide d'actionneurs, étend les fonctions à la fabrication de produits, la préparation des échantillons ou la délivrance de médicaments directement sur une seule puce électronique.

L'idée générale qui sous-tend ce mémoire est donc de montrer la faisabilité du couplage ondes térahertz – circuits microfluidiques dans des puces de silicium, en vue de pouvoir faire à grande échelle, et de façon redondante, à la manière des études statistiques des puces ADN, de la détection et de la caractérisation d'entités biologiques dans les milieux naturels. Les premiers essais que j'avais déjà présenté lors de mon mémoire de master, ont montré rapidement qu'une approche nouvelle, aussi bien en terme de conception de circuit qu'en terme de matériau employé, devait être nécessaire. C'est la raison pour laquelle nous présentons ici essentiellement les développements technologiques basés sur une approche mixte polymère sur silicium pour garantir :

- la compatibilité d'une bonne propagation térahertz et d'une bonne circulation microfluidique

- la possibilité d'une fabrication de masse pour réaliser des composants jetables garantissant la stérilité biologique et/ou la redondance des mesures

- la biocompatibilité

- la possibilité de développements futurs autour de l'autonomisation des BioMEMS térahertz incluant auto alimentation et télécommunication

- le traitement du signal au plus prés des détecteurs pour éviter une dégradation des rapports signaux à bruit d'un traitement déporté

Bien entendu, les succès de l'industrie microélectronique sont très certainement liés à la faculté de fabrication de masse. Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation massive d'une technologie microélectronique dans la réalisation de nos BioMEMS térahertz, et en particulier des techniques « Plasma ». Nous avons travaillé en étroite collaboration avec le GéPIFRéM, laboratoire de chimie – physique spécialisé en dépôt plasma de polymères. Nous détaillons au chapitre III, notre nouvelle technologie centrée autour d'un siloxane polymérisé par plasma. Nous le caractérisons et le structurons afin de réaliser les lignes de propagation térahertz planaires et les canaux microfluidiques. Dans le dernier chapitre, nous discuterons de la mise en œuvre des premiers microsystèmes et de la méthodologie d'extraction des données pertinentes d'une analyse biologique, à savoir la valeur complexe de la permittivité. Nous montrerons en particulier qu'une approche numérique est rendue nécessaire compte tenu de la relative complexité du microsystème.

II. INVESTIGATION TERAHERTZ DES PHASES LIQUIDES ET CHALLENGE TECHNOLOGIQUE.

II.1. INTERET DES TERAHERTZ EN BIOLOGIE.

II.1.1) Les biocapteurs.

En général, un biocapteur est constitué d'un composant biologique immobilisé appelé biorécepteur et d'un transducteur (Fig. II-1) [1]. Le biorécepteur transforme localement une entité biologique présente dans l'échantillon à caractériser de manière la plus sélective possible en une substance détectable par le transducteur (réaction biochimique). Les biorécepteurs peuvent être des enzymes utilisées seules ou accompagnées de leur environnement naturel. En effet, la stabilité de ces substances est améliorée si leur environnement est le plus naturel possible, et donc des substances supplémentaires, voire des tissus ou des organismes peuvent y être ajouter. Des reconnaissances antigène/anticorps ou de monobrins d'ADN complémentaires peuvent aussi être mis à contribution dans l'élaboration de biocapteurs. Dans ce cas, aucune transformation n'est subit par la substance à analyser.

L'immobilisation du biorécepteur sur le transducteur est une problématique importante dans l'élaboration d'un biocapteur. Cette opération est nécessaire afin de pouvoir éventuellement réutiliser le biocapteur et doit se faire au plus proche du transducteur afin d'obtenir un couplage maximum entre biorécepteur et transducteur. L'immobilisation peut être physique (membrane) ou chimique, par exemple, par liaison covalente à l'aide d'une fonctionnalisation de surface.



Fig. II-1 Schéma de principe d'un biocapteur.

II.1.2) Principales transductions utilisées en biologie.

Face à la multitude de réactions possibles entre la substance à analyser (analyte) et le biorécepteur, il existe de nombreux types de transducteur adaptés pour exploiter au mieux cette réaction biochimique (Tableau II-1) [1, 2].

On distingue, dans un premier temps, les transducteurs électrochimiques. Ce sont les transducteurs basés sur des mesures potentiométriques (mesure du potentiel électrochimique), ampérométriques (sensible au courant électrolytique) ou sur des mesures conductimétriques. Ces transducteurs couplés généralement avec des enzymes utilisés comme biorécepteur, produisant une réaction physico-chimique avec un ligand ciblé. Ce sont les transducteurs les plus couramment fabriqués et commercialisés. Les capteurs basés sur ce type de transduction ont bénéficié de l'intégration électronique pour se miniaturiser. Les ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) utilisés en mesure potentiométrique en sont sans doute le meilleur exemple avec des longueurs de grille aujourd'hui nanométriques constitués de nano fils fonctionnalisés [3].

Viennent ensuite les transducteurs de type mécanique ou électromécanique comme les transducteurs piézoélectriques à onde acoustique de surface ou les microbalances à quartz. Dans ce dernier cas, une substance présentant une interaction spécifique avec le composé analysé est préalablement déposée à la surface du cristal piézoélectrique. La fréquence de résonance mesurée du cristal est liée à la quantité déposée et la nature du composant. Une autre voie possible pour ce type de transducteurs mécaniques en relation avec les nouvelles possibilités microtechnologiques, utilise des microleviers fonctionnalisés. Ils exploitent la

déflection ou la variation de la fréquence de résonance de la poutre qui dépend de la réaction chimique produite à la surface du levier.

Enfin, les transducteurs de type optique. Ils exploitent la variation des propriétés optiques apportées par une réaction chimique. Ce sont d'abord des capteurs basés sur une variation du coefficient de réflexion due à une variation d'indice induite ou non par un indicateur coloré fixé sur l'embout. Les mesures en transmission peuvent faire appel à l'interférométrie de type Mach-Zender par exemple, où la variation de la figure d'interférence est modifiée par une variation d'indice. Dans ce cas, la sensibilité des mesures est grandement améliorée [4]. Les dernières avancées en recherche sur ce type de transducteur utilisent les plasmons de surface. Ils présentent l'avantage de pouvoir se passer de marquage fluorescent. Néanmoins, ce sont actuellement les méthodes optiques utilisant le marquage luminescent qui sont les plus largement utilisées. Une activité de recherche et des réalisations commerciales utilisent les phénomènes de luminescence telle que la fluorescence. Par exemple, les puces ADN reposent sur l'appariement de deux brins d'ADN complémentaires. Des séquences connus de monobrins d'ADN sont « spottés » sur une lame en verre et permettent de reconnaître des brins d'ADN cibles, marqués par des fluorophores, présentes dans la solution biologique analysée. La réponse est obtenue par une mesure quantitative de la fluorescence sur chaque spot.

Un engouement très fort en recherche se focalise sur l'un ou l'autre de ces transducteurs afin d'améliorer les caractéristiques du biocapteur c'est-à-dire la sensibilité, le temps de réponse, la spécificité de la réaction de l'ensemble biorécepteur-transducteur (important pour l'investigation de milieux complexes) et la stabilité à long terme, nécessitant parfois de nouveaux concepts. L'utilisation ou non de marqueurs est aussi un critère essentiel pour l'utilisation d'un biocapteur en permettant une mesure quantitative directe de la réaction biochimique. L'état de l'art dans la détection utilisée dans les BioMEMS est décrite dans [5].

Type		Principe, grandeurs d'intérêt
Iransduction		
Electrochimique	Ampérométrie	Mesure du Courant à tension constante
	(continu)	
	Potentiomètrie	Mesure du potentiel chimique, par accumulation de
	(rampe de tension)	ions due à la réaction biochimique
	Conductimètrie ou	Mesure d'impédance
	impédancemètrie	
	(tension	
	sinusoïdale)	
Optique	Réflectométrie	Ondes évanescentes. Sous catégorie : méthode SPR :
		mesure directe par résonance plasmon de surface
		(utilisation des ondes évanescentes d'une couche fine
		métallique).
	Interférométrie	
	luminescence	Photo émission lors de la réaction
		analyte/biorécepteur. Nécessité de marqueurs.
mécanique	Microlevier	Déflection (changement énergie de surface).
		Masse (Fréquence de résonance du levier)
	Calométrie	Température dans le cas de réactions biochimiques
		exothermiques
	Piézoélectricité	Masse (Fréquence de résonance du quartz)
	Ondes acoustiques	Propagation d'une onde électroacoustique de surface.
	de surface	

Tableau II-1 Transducteurs les plus couramment utilisés dans les biocapteurs actuels.

II.1.3) Potentialité des ondes électromagnétiques térahertz.

Les ondes électromagnétiques térahertz se situent entre les microondes et la partie basse des fréquences de l'optique (infrarouge lointain) situées dans la bande de fréquence approximative de 100GHz à 10THz (1THz=10¹² Hertz) (Fig. II-2). Parmi les moyens de transduction évoqués précédemment, on peut considérer que les transducteurs électrochimiques opèrent en basse fréquence, tandis que les moyens de transduction optique font partis des applications hautes fréquences. Or la partie térahertz du spectre électromagnétique est très peu exploitée dans le domaine de la transduction. C'est vrai également pour les mesures physiques en général. C'est la raison pour laquelle cette bande est souvent qualifiée de « terahertz gap ». L'intérêt pour les ondes térahertz a débuté il y a seulement une trentaine d'année [6]. D'un point de vue microonde, les développements technologiques récents, essentiellement basés sur l'électronique et la microélectronique, sont portés par le secteur des télécommunications et les besoins en radar dont les fréquences de travail ne cessent d'augmenter. Ils permettent aujourd'hui d'envisager des systèmes intégrés regroupant les fonctions de génération et de détection d'ondes millimétriques. Néanmoins, audelà de plusieurs centaines de gigahertz, dans la partie basse du domaine térahertz, nous nous plaçons à des fréquences sub-millimétriques (une longueur d'onde de 1mm correspond à une fréquence de 300GHz en espace libre). Nous faisons alors face à des limites technologiques pour les sources et les détecteurs solides. D'un point de vue optique, c'est-à-dire en se plaçant plus haut dans le spectre électromagnétique, dans le domaine de l'infrarouge lointain, la majorité des sources et détecteurs optiques ne descendent que difficilement en dessous de quelques térahertz. Les mesures sont surtout effectuées à l'aide d'instruments lourds et coûteux, difficile à mettre en oeuvre et n'ont pas permis d'investigations larges sur la matière vivante faute de moyens technologiques viables pour la génération et la détection de ces ondes. Mais ce sont les progrès considérables de l'optique infrarouge lointain et de l'optoélectronique pour la partie haute du « trou térahertz » qui ont permis l'investigation de la bande térahertz. La création de sources et de détecteurs térahertz est faite à partir de plusieurs étages composés de laser et de conversion de fréquence non linéaire. Les sources térahertz font l'objet d'une importante recherche pour réduire leurs tailles et rendre plus accessible leurs utilisations [7, 8, 9, 10]. D'un point de vue théorique, ce spectre occupe une position intermédiaire entre les disciplines de l'électronique hyperfréquence et de l'optique. En conséquence, les interactions de ces ondes avec la matière sont frontières à des phénomènes de relaxation moléculaire (notion de permittivité diélectrique) et des phénomènes d'absorption d'énergie de rotation ou de vibration (niveau d'énergie moléculaire). L'originalité de ce spectre électromagnétique réside dans les énergies des photons de 10^{-20} à 10^{-22} J (0.4 à 40meV, longueur d'onde 30µm à 3mm) qui correspondent à des niveaux d'énergie de liaison intramoléculaire [11, 12] et peuvent apporter de ce fait des informations de conformation de biomolécules. En effet, la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge est très utilisée pour étudier les mouvements individuels d'atomes ou petites molécules de quelques atomes. Les biomolécules qui sont de taille beaucoup plus importante sont susceptibles de comporter dans leurs spectres, des modes de résonances intra (structure et conformation) ou inter (vibration et torsions autour des liaisons hydrogénés) moléculaires collectives. Plus les forces mises en jeu sont faibles et plus les masses sont importantes, plus les fréquences de résonance sont faibles, ce qui amène les phénomènes dans l'infrarouge lointain. La nature collective des modes de résonance étant observée dans la bande térahertz, les spectres d'absorption sont sensibles à la structure, à la conformation des biomolécules ainsi qu'à leur environnement.



Fig. II-2 Représentation du spectre électromagnétique.

II.2. LIMITATION TECHNOLOGIQUE ACTUELLE.

II.2.1) Investigation de biomolécules par ondes térahertz.

L'intérêt scientifique est attesté actuellement par un grand nombre de publications faisant état d'interaction d'ondes térahertz avec des biomolécules [13]. Les méthodes de spectroscopie térahertz dans le domaine temporel ou par tranformée de Fourier s'appuient principalement sur la génération d'impulsions ultra courtes de quelques centaines de femtosecondes. Elles ont permis un plus grand nombre d'investigation de la matière. Malgré le faible rendement de ces sources, elles permettent néanmoins de couvrir une bande spectrale de quelques térahertz. La mise en œuvre d'une détection cohérente permet d'obtenir les caractéristiques du matériau sondé en terme d'absorption et de dispersion de l'onde électromagnétique. Les mesures sur les biomolécules évoquées dans la littérature consistent généralement à les sonder en modifiant un paramètre du milieu de manière chimique ou physique, par exemple, en changeant la conformation d'une protéine. Les biochimistes fournissent des procédures pour obtenir ces résultats. L'addition de sel dans une solution de protéines lysozymes permet d'obtenir le dépliage de cette protéine et de récupérer le précipité de protéine ainsi formé afin d'effectuer les mesures de lysozyme dépliée. Le sel est ensuite retiré du précipité de protéine par une centrifugation pour obtenir le pliage de la protéine et effectuer les mesures des lysozymes repliées. Le dépliage peut être obtenu également par chauffage de la solution de protéine suivie d'une brusque congélation afin de fixer la structure de lysozyme dépliée. Par conséquent, les différents états de la protéine peuvent être observés par mesure térahertz.

Des acides aminés, des peptides, des protéines ont été examinés. Tout d'abord, des mesures effectuées entre 0.2 et 2THz sur des poudres lyophilisées d'ADN, d'albumine de sérum de bovin (protéine) et de collagène (protéine structurale constituée de trois polypeptides). La différence de transmission est mise en évidence à température ambiante et en fonction de la conformation de protéines [14] dont on connaît aujourd'hui tout l'intérêt dans leurs activités [15]. D'autres études ont mis en évidence la sensibilité de la spectroscopie térahertz à la conformation des biomolécules [16]. L'auteur a montré qu'il était possible de différencier des molécules différentes seulement d'un point de vue conformation, telles que l'acide benzoïque (conservateur pour les aliments) et l'aspirine, par leur seule réponse spectrale dans la bande térahertz à des températures cryogéniques avec des concentrations de l'ordre de 5.10⁻⁸ M (Fig. II-3). Il semble en effet que les processus de liaison résultent en un changement d'indice

optique facilement discernable dans la bande térahertz. De ce fait, la distribution des liaisons hydrogènes qui stabilise les grosses molécules, typiquement les biomolécules, avec leur environnement est discernable en bande térahertz comme semble le montrer la publication de Fischer et al [17].



Fig. II-3 A gauche, spectres d'absorption de 4 substances ayant des structures moléculaires très similaires : les acides : a) benzoïque, b) 2-hydrobenzoïque, c) 3-hydrobenzoïque, d) 4-hydrobenzoïque. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure lecture. A droite, spectres d'absorption de l'acide acétylsalicylique (aspirine) avec l'acide benzoïque comme référence à une température de 10K [16].

L'ADN a fait aussi l'objet de recherches importantes. En effet, l'état de l'ADN selon qu'il est hybridé ou dénaturé peut être distingué en observant les paramètres de transmission des ondes THz [14, 18].



Fig. II-4 Transmission normalisée mesurée dans le domaine temporel de molécules d'ADN dénaturées thermiquement (simple brin) et hybridées (double brin) entre 0.4 et 2.5Thz [18].

Les phénomènes mis en cause lors de l'excitation de biomolécules par une onde térahertz sont encore mal connus. Les mesures sont de plus en plus nombreuses mais il reste encore beaucoup de zones d'ombre notamment pour décorréler les phénomènes intra et intermoléculaires.

II.2.2) Mesure de biomolécules en milieu liquide.

La plupart des mesures effectuées dans le domaine spectral des THz concernent des substances sèches (phase solide) ou gazeuses. La raison principale est sans doute le manque de sensibilité d'une mesure en espace libre nécessitant des quantités d'échantillons plus conséquents. En effet, l'inconvénient majeur des THz est son absorption considérable dans l'eau qui, conjuguée avec une impossibilité d'adaptation de la propagation, crée un facteur de transmission faible. Il s'ensuit que les signaux en sortie de l'échantillon ne permettent pas toujours une analyse quantitative sur des détecteurs qui ne sont pas encore aux meilleures performances. Quelques mesures ont été effectuées sur des milieux liquides en mesurant le coefficient de réflexion. Les résultats sont intéressants mais présentent elle aussi une faible sensibilité [19]. En effet, la plupart des protéines nécessite un milieu aqueux à base d'eau afin qu'elles soient structurellement stables. De plus, une grande majorité de ces protéines sont solubles dans l'eau, d'où l'intérêt d'effectuer l'investigation de biomolécules en solution. D'un point de vue électromagnétique, l'eau est donc prise en référence. Des mesures dans le domaine térahertz montrent que l'évolution fréquentielle de la permittivité diélectrique de l'eau obéit à un modèle de Debye du deuxième ordre jusque 1THz [20]. Plus récemment, il a été mis en évidence des signatures résonantes particulières selon l'état plié ou déplié d'une protéine [21]. Une orientation intéressante est de combler ce manque de sensibilité par des méthodes de mesure intégrée où l'onde est guidée. Par exemple [22], le seuil de sensibilité d'une mesure d'ADN lyophilisé à partir de mesures avec un résonateur en ligne microruban est mille fois plus sensible qu'en espace libre. Le seuil de sensibilité est d'environ 1.1 femtomole de molécule d'ADN (1 film d'ADN disposé sur environ 265x50µm²) se mettant ainsi au niveau des systèmes commerciaux standard basé sur la fluorescence. D'autre part, la mesure THz contient une information spectrale susceptible de caractériser la nature des molécules. Nous donnons en Fig. II-5a), les paramètres de transmission en structure guidée d'un filtre passe bande chargé ou non, par de l'ADN dénaturée (simple brin), et hybridé (double brins). Nous pouvons voir un décalage de la fréquence centrale du filtre ainsi qu'un élargissement de la bande passante. Ce principe de mesure permet de caractériser la conformation de l'ADN. L'auteur a réitéré ce type de mesure avec trois fragments d'ADN pour détecter des mutations d'un fragment d'ADN simple brin, fragment qui, selon l'auteur, mute fréquemment lors de maladies génétiques communes. Les échantillons consiste à réhybrider, après dénaturation du fragment double brins d'ADN non mutés « oligo wt » sur le graphe, avec des fragments d'ADN dont une base est modifiée (« oligo mut » sur le graphe), totalement modifié mais de taille et de composition moyenne comparable (« oligo control ») (Fig. II-5b). Le graphe montre le décalage de la fréquence du filtre en réponse à ces différents fragments, ce qui montre la capacité à donner une information sur l'ADN et même à en détecter les défauts.



Fig. II-5 Mesures sur résonateurs microrubans fonctionnalisés [22]. (a) pour différentes conformations d'un brin d'ADN et (b) pour différentes mutations du gène codant le brin d'ADN.

Cette voie d'investigation est également intéressante pour la phase liquide. Ainsi, plusieurs auteurs ont caractérisés des fluides biologiques par la création de microvolumes en PDMS ou par la circulation sur des lignes microrubans ou coplanaires [23, 24, 25]. Les caractéristiques de propagation de l'onde électromagnétique sont modifiées en fonction de la nature de ces substances. De cette façon, des protéines et des acides nucléiques sont caractérisés à partir des paramètres de transmission de la ligne mesurés jusque 10 GHz, en amplitude et en phase, à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel. Les concentrations utilisées sont de l'ordre de quelques dizaines de picomoles. Par ces méthodes, des solutions d'hémoglobine et d'ADN avec des concentrations respectives de 100µg/mL et 500µg/mL ont été caractérisées avec des volumes de 10µl. L'évolution de membranes artificielles imitant des membranes cellulaires,

réalisées par circulation de solutions peptidiques, a aussi été caractérisée de cette manière [25]. Nous pouvons aussi citer la possibilité d'utilisation des matériaux à bandes interdites photoniques pour la réalisation de dispositifs permettant la caractérisation de biomolécules circulant dans des canaux microfluidiques [26].

Enfin, plus récemment, nous pouvons aussi ajouter les travaux effectués sur un microsystème THz [27 et 28]. Ces travaux sont menés en parallèle à nos propres travaux, mais avec une ligne de propagation microruban. Un réservoir en polyéthylène est placé sur la ligne et sert à la caractérisation d'une solution eau/biomolécule. Le dispositif est représenté sur la Fig. II-6 ci-dessous. Un substrat en quartz, transparent à une impulsion laser femtoseconde, est utilisé comme support de l'ensemble. La génération se fait à l'aide de « patchs » composés d'une couche en arséniure de gallium, épitaxiée à basse température (AsGa -BT) collé sur la ligne microruban. Les résultats entre 50GHz et 1 THz de deux solutions protéiniques BSA/eau et L-arginine/eau sont présentées Fig. II-7. Le point intéressant ressortant de ces mesures est, que pour des fréquences particulières, l'évolution de l'absorption avec la concentration de protéine ne semble pas suivre une loi de Beer-Lambert. Notons que les auteurs indiquent que des mesures complémentaires restent nécessaires. Néanmoins, ces mesures regroupent celles issues de Khurgin et al [29] expliquant la violation de la loi par un phénomène d'hydratation des molécules. Ce point est particulièrement intéressant car il montrerait une spécificité du spectre THz par rapport aux autres mesures électromagnétiques.



Fig. II-6 Dispositif de mesure THz pour réaliser la spectroscopie de solutions biologiques. Un réservoir est collé au niveau de la sonde [27].



Fig. II-7 Evolution fréquentielle du rapport entre absorptions de la structure contenant de l'eau sur la même structure mais contenant de la solution BSA/eau et L-Arginine/eau pour plusieurs concentrations de biomolécules [28].

Il s'agit d'apporter grâce à ce travail, une contribution originale à l'étude de biomolécules en phase liquide dans ce spectre de fréquence peu exploité. Les voies possibles d'étude de biomolécules sont résumées et représentées Fig. II-8. Cet aspect fait l'objet de discussions et d'une collaboration avec le professeur Didier Guillochon de l'université de Lille, spécialiste en enzymologie, en biochimie et en physico-chimie des biomolécules au laboratoire ProBioGEM¹. Il comprend les réponses aux fréquences THz des biomolécules en milieu aqueux, issues de l'interaction de la molécule d'eau, libre ou liée, avec les biomolécules plus faiblement diélectriques. Pour cela, il s'agit d'observer et d'étudier différents effets sur la réponse des biomolécules aux ondes THz en modifiant la concentration d'eau ou d'autres liquides physiologiques en changeant la conformation de ces biomolécules par modification du solvant. Les mesures seront réalisées aussi sur des biomolécules de différentes tailles, allant des peptides à des protéines de poids élevés. Enfin, un changement de concentration des

¹ Laboratoire de Procédés Biologiques, Génie Enzymatique et Microbien, EA (n° 1026).

sels dans une solution de biomolécules, qui joue un rôle important sur la solubilité des protéines dans un solvant, sera aussi analysé.



Fig. II-8 Différentes possibilités d'exploration pour les mesures de biomolécules en milieu liquide.

II.3. L'APPORT DES BIOMEMS.

Les capteurs ont bénéficié de l'intégration électronique pour se miniaturiser et gagner en temps de réponse ou en redondance. Cette intégration s'est encore accrue par l'émergence de la microtechnologie, qui, combinée avec les procédés microélectroniques, permet la réalisation de capteurs sophistiqués à base de MEMS (MicroElectroMechanical Systems). Aujourd'hui, ces microcapteurs sont dédiés principalement aux mesures physiques. Un travail de recherche important se développe autour des biocapteurs pour également intégrer ce type de fonctionnalités. Compte tenu du domaine spécifique des biosciences, qui s'intéresse beaucoup aux phases liquides, le secteur de la microfluidique doit également pouvoir apporter sa contribution. Par extension, les BioMEMS (Biological MEMS) désigne donc cette spécificité. C'est un réel challenge et une chance pour les biocapteurs d'améliorer largement leurs caractéristiques métrologiques ainsi que d'étendre les fonctions incluses sur la puce telle

que des fonctions de préparation, de séparation, de mélange des fluides avant leur analyse sur les sondes de mesure [30].

L'élaboration de BioMEMS nécessite des compétences en biotechnologie pour l'intégration de biomatériaux nécessaires à l'élaboration de biorécepteurs spécifiques pour les sondes et les microréacteurs, mais aussi en microtechnologie pour la microstructuration des circuits microfluiques et des transducteurs. Les bioMEMS permettent donc la miniaturisation des outils afin qu'ils aient une taille comparable aux entités biologiques, et par conséquent, facilitent leur investigation et rendent possible la parallélisation de tâches redondantes pour certaines applications en génomique par exemple. Les tailles des canaux des BioMEMS sont typiquement micrométriques et les volumes mis en jeu sont de l'ordre du nanolitre, voire du picolitre. Les faibles volumes permettent d'accroître les cinétiques des réactions biochimiques et aussi de réduire les échantillons prélevés pour les analyses. En effet, le rapport surface/volume est beaucoup plus grand. Les effets de surface y sont prépondérants conduisant à une augmentation notable des sensibilités. Cependant, la réduction des tailles de ces systèmes n'est pas sans poser des problèmes d'un point de vue technologique et système.

II.3.1) Technologie des MEMS et BioMEMS issue de la microélectronique.

L'apport de la microélectronique et de la microtechnologie est essentiel pour la fabrication de MEMS. Par conséquent, les matériaux dominant le secteur des MEMS sont le silicium, le verre et les polymères [31]. Le silicium est bien maîtrisé pour la réalisation des circuits microélectroniques [32]. Il possède de bonnes qualités mécaniques. Il est donc naturellement utilisé pour la fabrication de MEMS et ensuite pour la fabrication de systèmes microfluidiques. Le verre et le quartz sont aussi utilisés dans la conception de systèmes microfluidiques pour leurs caractéristiques optiques et diélectriques. Le verre a l'avantage d'être meilleur isolant électrique que le silicium, caractéristique nécessaire pour le déplacement des liquides par électrocinétique. De plus, il est transparent dans le domaine du visible. Pour obtenir des structures planaires, les étapes technologiques peuvent se résumer à une suite d'étapes de dépôts, de lithographies et de gravures. Le silicium, avec par exemple le KOH – hydroxyde de potassium – ou le TMAH – TetraMethylAmmonium Hydroxide –, permet d'obtenir des canaux de forme trapézoïdale ou rectangulaire suivant l'orientation des plans cristallins. La gravure du verre est généralement réalisée par voie humide de manière

isotropique avec des solutions à base d'acide fluorhydrique. La gravure anisotropique par plasma du verre est plus difficile à obtenir à cause des faibles vitesses et de sa sélectivité insuffisante. En effet, le verre qui est une silice, contient plus ou moins d'impuretés qui ont une grande influence sur la vitesse de gravure. La gravure par voie sèche telle que la RIE (Reactive Ion Etching) permet d'obtenir une gravure anisotrope sous conditions appropriées. Cette technique expose l'échantillon à un plasma réactif obtenu à partir de gaz fluoré. Avec les besoins des MEMS, la méthode RIE s'est beaucoup améliorée en modifiant la source du plasma et/ou en ajoutant des cycles de passivation. A l'aide de ces réacteurs, certains auteurs obtiennent des vitesses de gravure du verre, de l'ordre de 0.8 à 1.2µm/min selon le verre utilisé, avec des réacteurs ICP et du gaz SF6 [33].

Les polymères sont aussi très bien adaptés pour des applications BioMEMS et sont largement employés dans la fabrication de microsystèmes. L'intérêt des polymères est la fabrication à bas coût, en grande quantité, la rapidité de mise en œuvre (prototypage rapide) et un large panel de caractéristiques. On trouve ainsi des polymères hydrophobes/hydrophiles, conducteurs/isolants, photosensibles, thermoformables, etc... Ce champ de recherche est très important et un résumé de l'utilisation de cette filière applicable notamment pour les puces microfluidiques est donné dans l'article [34]. Les polymères sont microstructurés par ablation laser, par moulage, par chauffage ainsi que par plasma. Les polymères de type organique ont d'abord été utilisés en raison de la facilité du carbone à former de longues chaînes. Ensuite apparurent les polymères inorganiques et hybrides tel que les organosilicés.

Toutes ces techniques ont pour but de microstructurer la surface et permettent la réalisation des microcanaux, brique de base des systèmes microfluidiques. La finalisation des microcanaux, nécessite souvent le scellement ou le collage étanche. Ici encore, les techniques pour encapsuler sont assez nombreuses et dépendent du matériau utilisé. Le collage anodique s'effectue grâce à la migration des ions calcium dans le verre. Il permet d'obtenir le collage verre/silicium ou verre/verre avec une couche intermédiaire en silicium, silice ou autre. Quelques procédés de fabrication de microcanaux sont donnés Fig. II-9. Ce collage s'effectue en appliquant une tension d'environ 1000V, à une température minimale de l'ordre de 400°C. Cette procédure peut être très limitante dans les applications spécifiques BioMEMS, en particulier à cause de la fonctionnalisation éventuelle des microcanaux.



Fig. II-9 Exemples de procédés de fabrication pour la réalisation de microcanaux en filière silicium et verre (a) Différentes étapes technologiques pour l'obtention de mirocanaux dans du verre, par gravure et assemblage par thermocompression, (b) Par gravure du silicium et collage anodique. [31].

Par conséquent, l'utilisation d'une couche polymère pour capoter les microcanaux permet d'effectuer cette opération par thermo compression à basse température c'est-à-dire entre 100 et 200°C. Ici encore, il existe plusieurs méthodes qui utilisent des thermoplastiques (lamination) ou des résines photosensibles (PMMA, BCB, SU8). Quelques méthodes de réalisation de microcanaux en polymère sont données Fig. II-10, Fig. II-11 et Fig. II-12. Les méthodes de collage à froid de polymère, notamment le PDMS, assisté par plasma fonctionnent parfaitement pour la réalisation de microcanaux [35].



Fig. II-10 (a) Utilisation d'une couche sacrificielle, (b) Utilisation d'une couche sacrificielle en SU8 non développée protégée avec une couche de métal, (c) par révélation de la SU8 puis par lamination [34].



Fig. II-11 Etapes technologiques pour la réalisation de microcanaux par réplication sur du PDMS [36].



Fig. II-12 Etapes technologiques pour la réalisation de microcanaux en polymère, par gravure plasma et scellement par lamination [36].

Les techniques plasma offrent des possibilités importantes pour la gravure, la fonctionnalisation de surface et le collage à froid des polymères, notamment pour la fabrication de masse de BioMEMS [37]. En effet, la gravure plasma des polymères permet d'obtenir des flancs de microcanaux droits, qui ne tient pas compte de la structure du matériau. Les propriétés de surface des polymères peuvent être modifiables par un traitement plasma pour obtenir en surface des liaisons appropriées, une modification de l'énergie de surface sur une large plage propice au collage et à une fonctionnalisation de surface. Les collages à froid des polymères, par les techniques plasma ont aussi l'avantage d'être compatibles avec la fonctionnalisation de surface préalable, d'un point de vue température, et sera privilégiée dans l'élaboration de notre BioMEMS.

II.3.2) Intégration de fonctions d'actionnements, sondes, lien avec le monde macro.

La microtechnologie a très vite permis l'intégration d'un réseau microfluidique composé de fonctions microfluidiques généralement planaires implantées sur une puce. La substance à investiguer, stockée dans des microchambres, est acheminée d'un bout à l'autre de la puce grâce à des microcanaux, aiguillée à l'aide de vannes, mue par des actionneurs. Nous pouvons

citer, comme exemple de réalisation, une biopuce en PDMS [38]. Elle est constituée d'un réseau de 2056 microvalves contrôlées par pression pneumatique et par des microcanaux de contrôle qui permettent d'adresser individuellement 256 réacteurs (Fig. II-13).



Fig. II-13 Exemple d'intégration en technologie PDMS de fonctions microfluidiques telles que des valves, des réacteurs. Le liquide d'intérêt circule dans les canaux bleus tandis les valves sont commandées par les canaux pneumatiques en rouge et vert. Cette puce est utilisée comme comparateur microfluidique pour l'expression d'une enzyme particulière [38].

Il est également possible d'intégrer des fonctions électriques (électrodes), du chauffage (résistances chauffantes), de la mesure de température (thermocouple) et/ou de la détection électrochimique.

L'actuation peut être obtenue par électrocinétique (électrophorèse ou électro-osmose) ou par électrohydrodynamique à l'aide de microélectrodes intégrées dans le microcanal [39]. Un champ électrique transverse est formé par une multitude de microélectrodes, alimentées de manière séquentielle dans le cas des pompes électrodynamiques, dans la direction longitudinale du canal, permettant d'induire des forces motrices dans la solution ionique. Dans le cas d'une pompe osmotique, le champ électrique est formé le long du canal pour induire un déplacement de la solution. Le déplacement peut être obtenu également grâce à un gradient de pression de part et d'autre du canal. Néanmoins, la différence de pression augmente avec l'inverse de la puissance quatrième du rayon à débit d'eau constant, ce qui peut être un inconvénient pour les canaux de très faibles dimensions. Le gradient de pression peut être obtenu de manière mécanique à l'aide de micropompes intégrées sur la puce. Une dépression et une surpression de part et d'autre de la pompe, obtenues par le déplacement d'une membrane aspirent et refoulent le liquide. Un système de valves anti-refoulement permet de rendre le pompage continu. L'actionnement de la membrane peut faire appel à différents principes tels que la piézo-électricité. L'actuation peut également être obtenue par chauffage localisé du liquide toujours avec un système de microvalves. La fabrication de telles pompes utilise les techniques de microtechnologie telles que les gravures par plasma.

La fonction mélange est une autre problématique qui se complique lors de la diminution des tailles des systèmes. En effet, il est difficile d'obtenir des régimes turbulents en microfluidique du fait de la viscosité de l'eau et des débits mis en jeu. Le mélange s'effectue sur de longue distance par diffusion. Pour palier ce phénomène, la géométrie du canal est modifiée en ajoutant des obstacles, des coudes ou d'autres géométries pour forcer le mélange [40] ou de manière active, par exemple, en ajoutant des canaux transverses disposés régulièrement le long du canal principal, alternativement mis sous pression/dépression [41].

II.4. TECHNOLOGIE MIXTE SILICIUM/POLYMERE.

II.4.1) *Intérêt et utilisation du silicium en microélectronique.*

Le premier intérêt de l'association du polymère/silicium est de pouvoir intégrer la sonde de mesure et le circuit microfluidique prés de l'électronique servant au futur traitement des signaux, améliorant nettement le rapport signal sur bruit, notamment lors de mesures sur des faibles concentrations [42]. De même, les dernières avancées de la microtechnologie silicium notamment la gravure profonde assistée par plasma, technique compatible avec la microélectronique, en font un matériau de choix pour l'élaboration de microstructures ayant des dimensions avec des grands rapports d'aspect.

Les plasmas utilisés prennent une part de plus en plus importante dans les procédés de fabrication de microsystèmes lors des étapes de microstructuration de matériau et les processus de dépôt. Ceux-ci ont contribué au développement des microtechnologies pour l'élaboration de MEMS. Les processus de dépôts assistés par plasma seront développés au chapitre III.1.1). Nous nous focaliserons ici essentiellement sur les techniques de gravures par plasma. En effet, les avantages des plasmas pour la gravure sont : 1- La directivité du flux d'ions des plasmas pour l'obtention d'une anisotropie de gravure sans l'utilisation des plans cristallins des cristaux tels que le silicium, le germanium et l'arséniure de gallium. C'est aussi un avantage pour les autres types de matériaux tels que les matériaux amorphes. 2- La capacité de transférer fidèlement des motifs définis par lithographie à des couches inférieures. 3- La propreté et la compatibilité avec les technologies de procédés sous vide rendant les procédés plasma compatibles avec ceux de la microélectronique [43].

La gravure assistée par plasma consiste à utiliser une décharge pour dissocier et ioniser des molécules formant des espèces ioniques et chimiquement réactives en choisissant la chimie de telle façon que ces espèces réagissent avec le matériau destiné à être gravé pour former des produits volatils. Néanmoins, l'inconvénient des plasmas sont leur sensibilité à de nombreux paramètres propres à l'étape de gravure : température du substrat (due à la source, bombardement ionique,...), propreté du réacteur (contamination de la chambre), surface du matériau à graver, matériau du masque utilisé,...

Le premier type de gravure est la RIE (Reactive ion etching). Celui-ci est généralement obtenu par couplage capacitif de la source radiofréquence entre deux électrodes qui constitue le réacteur sous une pression généralement d'une centaine de millitorrs. L'usage des radiofréquences permet d'accélérer les électrons afin d'obtenir des radicaux et des ions rentrant en chocs avec les molécules du gaz. Le réglage de la pression de travail et/ou de la puissance injectée dans le plasma par la source permet de privilégier soit l'action mécanique (bombardement ionique), soit l'action chimique des radicaux. En général, plus la pression de travail est faible pour un débit de gaz constant, plus la gravure est anisotrope en favorisant l'action mécanique sur la surface à graver.

Une amélioration de cette méthode est la gravure profonde dRIE (Deep RIE) qui permet d'obtenir une gravure avec des grands rapports d'aspect en densifiant le plasma. La densification du plasma peut être obtenue par couplage inductif (ICP : Inductance Coupled Plasma) qui permet de séparer la création d'espèces actives indépendamment de la polarisation et par conséquent, de contrôler le bombardement du substrat dont le porte substrat est alimenté par un autre générateur. La pression de travail est de l'ordre de quelques dizaines de millitorrs et les vitesses de gravure sont plus importantes que celles obtenues par RIE. La gravure du silicium et de son oxyde est généralement obtenue à partir de plasmas fluorés avec des gaz très réactifs tels que l'hexafluorure de soufre (SF₆) ou le tétrafluorométhane (CF₄) mélangés éventuellement avec de l'oxygène. Pour obtenir une bonne anisotropie, idéalement des flancs à 90°, la pression de travail est abaissée pour favoriser l'action physique (bombardement ionique). Néanmoins, la rugosité dans le fond des motifs augmente très fortement et la sélectivité entre le masque et le silicium est réduite limitant la profondeur de gravure. Pour palier cet inconvénient, des solutions ont été trouvées. Sous conditions de gravure isotrope, l'ajout de gaz polymérisant tels que le trifluorométhane (CHF₃) ou l'octafluorocyclobutane (C₄F₈) permet d'obtenir une compétition entre polymérisation et gravure. La finalité est de passiver les flancs de la gravure tout en gravant le fond du motif, ce qui permet d'obtenir un profil de gravure finalement anisotrope. Des procédures pour la gravure de silicium sont décrites dans la littérature pour calibrer les bâtis de gravure [44]. Une deuxième méthode consiste à graver le silicium à température cryogénique pour améliorer l'anisotropie de la gravure des gaz SF6/O2, comme décrit dans l'article [45]. Enfin, une troisième et dernière méthode est le procédé Bosch consistant à passiver et à graver le substrat de manière cyclique. Cette dernière méthode permet d'obtenir des gravures à fort rapport d'aspect (1:30) et une bonne sélectivité avec le masque de gravure (1:200).

Cependant la difficulté des gravures plasma est due au fait que chaque bâti ne possède pas les mêmes caractéristiques et nécessite une « calibration » comme évoquée précédemment. De même, la température peut être problématique si elle n'est pas contrôlée lors de la gravure. La dimension des profils (rapport d'aspect et surface exposée au plasma), leur position par rapport au centre font évoluer les vitesses de gravure.

II.4.2) Intégration de fonctions électromagnétiques et microfluidiques.

L'analyse THz de solutions biologiques nécessite la fabrication d'un BioMEMS spécifique capable de coupler la propagation électromagnétique et la circulation microfluidique. Une technologie mixte est là encore, le moyen pour réussir cette compatibilité. Le choix des matériaux, autre que le silicium semblent particulièrement bien adapté à cette compatibilité. Différents polymères sont disponibles à l'IEMN pour la fabrication de microsystèmes.
Le PDMS (PolyDiMéthySiloxane) est un élastomère très utilisé pour la fabrication de systèmes microfluidiques et en fait un bon candidat pour le prototypage rapide. Il n'est pas photosensible. La faible énergie de surface de ce polymère permet d'obtenir des liaisons réversibles avec de nombreux matériaux, ce qui le rend propice au moulage. Il nécessite donc la fabrication d'un moule en silicium, en résine SU8 ou en téflon pour le microstructurer. Les vitesses de gravure par voie humide ou sèche de ce polymère sont relativement lentes. Par contre, la métallisation du PDMS est difficile sans utilisation de son promoteur d'adhérence : le CYTOP.

La résine SU8 est une résine époxy photosensible négative très visqueuse. Cela permet la réalisation de structure avec un rapport d'aspect pouvant atteindre 1/50, sur des épaisseurs maximales de quelques centaines de micromètres en une seule couche. Elle est aussi utilisée pour des systèmes microfluidiques. Néanmoins, le dépôt de résine épaisse sur un wafer de silicium est délicat en raison des contraintes importantes qui apparaissent lors des recuits de la résine et des effets de bords importants du fait de la grande viscosité lors de l'enduction.

La résine à base de BCB (BenzoCycloButhène) est de plus en plus employée en microélectronique à cause de ses excellentes caractéristiques hyperfréquences (faible permittivité et faibles pertes), ce qui n'est pas le cas pour les deux résines précédentes. C'est une résine disponible en version photosensible ou non. La gravure par plasma est assez rapide. L'inconvénient de cette résine est la hauteur maximale du dépôt en une seule couche qui est limitée à 20µm et la température de recuit aux alentours de 200°C. Elle nécessite des conditions particulières de recuit avec des rampes de température pour limiter les contraintes mécaniques et éviter les craquelures et les microfissures. La limitation est donc ici d'ordre microtechnologique.

D'autres polymères sont également utilisés mais ne permettent pas de dépôt épais, ou bien le report sur silicium est critique comme la PMMA (PolyMethylMetaAcrilate), le polyimide, le PET (PolyEthylène Téréphthalate),...

Nous avons envisagé dans ces conditions l'utilisation nouvelle d'un polymère par l'intermédiaire d'une collaboration avec un laboratoire de physico-chimie, afin d'obtenir des caractéristiques électriques et microfluidiques acceptables. Compte tenu des bonnes propagations térahertz sur des matériaux à base de silice, l'utilisation de polymères organosiliciés est une bonne alternative.

37

Les données de permittivité diélectrique des polymères utilisables en microtechnologie dans la littérature sont quasiment inexistantes dans les bandes de fréquences supérieures aux gammes millimétriques. Quelques mesures de permittivité diélectrique pour les polymères les plus fréquemment utilisés en microtechnologie sont rassemblées dans le Tableau II-2.

Polymère/fabricant, fournisseur	Er	Tan δ	Méthode de mesure/ Publication
PDMS (Sylgard 184 TM de la société	2,65	10 ⁻³ à F=100kHz	donnée Dow Corning
Dow Corning)	2,67	~0,04 à 77GHz ()	mesure quasi-optique en espace libre par réflexion/transmission [46]
SU8 (MicroChemCorp)	~ 3,25	~0,03 à 60GHz	mesure par guide coplanaire à plan de masse en face arrière [47]
BCB référencé sous	~ 2,65	~0,0008-0.002	données du
par la société DOW	~ 2,65	~0.012 (jusqu'à 220GHz)	thèse de Six Gonzague [48], ces valeurs ont été
			extraites par inversion des mesures (ligne microruban, 20um
			d'épaisseur de BCB).

Tableau II-2 Permittivité diélectrique de quelques polymères fréquemment utilisés en microtechnologie.

II.5. CONCLUSION

Nous proposons de réaliser et tester un nouveau moyen d'observation et d'analyse d'entités biologiques dans le spectre des fréquences THz. L'intérêt principal de cette méthode est l'absence de marquage des molécules. Le biocapteur spécifique à concevoir est destiné à l'étude des interactions de biomolécules en solution, c'est-à-dire entre un ligand et un analyte. Les informations obtenues vont de la reconnaissance moléculaire au dosage, en passant par l'étude de la stoechiométrie ou de la cinétique d'une réaction.

Nous avons montré qu'il est préférable d'envisager une mesure à l'aide d'un système intégré. La conception du biocapteur doit être envisagé en technologie BioMEMS permettant un meilleur contrôle de l'échantillon pour la mesure THz tant physique (géométrique, évaporation) que biologique (contamination extérieure), avec des préparations possibles de l'échantillon (bioréacteur, mélange,...). Dans cette orientation, le couplage entre la propagation THz et la circulation microfluidique doit être particulièrement bien défini. Il semble que les matériaux polymères, par leurs faibles permittivités et leurs pertes modérées aux fréquences qui nous intéressent soient des bons candidats.

La filière choisie est une combinaison Silicium-polymère. Le polymère est choisi pour l'aspect microfluidique (canaux, réacteur,...) et pour la possibilité d'un collage à froid préservant les fonctionnalisations biologiques ultérieures, le traitement de surface (contrôle hydrophile/hydrophobe, fonctionnalisation biologique) ainsi que pour l'aspect propagation électromagnétique (faibles pertes en hyperfréquences). Le silicium permettra d'inclure l'ensemble de l'électronique nécessaire au traitement du signal au plus prés des détecteurs et sera susceptible de permettre le développement industriel éventuel de BioMEMS à coûts modérés.

III.NOUVELLE TECHNOLOGIE MIXTE POUR BIOMEMS TERAHERTZ.

es bioMEMS suscitent un grand intérêt depuis la réussite de la miniaturisation de systèmes d'analyse génétique telles que les puces ADN. En effet, la miniaturisation permet de diminuer le volume d'échantillon prélevé, et rend possible une multitude de tests simultanés. Cette miniaturisation donne d'autres avantages aux BioMEMS comme la diminution du temps de « mesure » et l'amélioration des sensibilités. D'autres champs de recherche se développent tels que l'intégration de véritables laboratoires sur puce. Néanmoins, rendre ce type de microsystèmes accessibles au monde de l'analyse et du diagnostique demande une grande qualité et un bas coût de fabrication. L'utilisation de polymères pour la fabrication de ces systèmes est bien adaptée à ces critères. Les techniques simples de microstructuration telle que le moulage (PDMS) ou l'ablation laser et les techniques de collage (thermiques ou par lamination) sont bien maîtrisées aujourd'hui. De même, elles sont parfaitement accessibles au prototypage rapide. Cependant, l'utilisation de ces technologies est actuellement problématique lorsque la production de masse est envisagée. Ce chapitre présente une nouvelle technologie mixte polymère/silicium susceptible de répondre à ces critères de fabrication, mais également de répondre à la problématique du chapitre précédent concernant la compatibilité électromagnétique et microfluidique. Le polymère utilisé pour remplir ce rôle est un polymère organosilicié déposé par RPECVD. Après un bref aperçu des méthodes de dépôt de polymères sur silicium, nous verrons les différentes étapes qui nous ont permis une bonne optimisation d'un dépôt plasma. Nous donnons également les caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et électriques de ce polymère. Enfin, nous terminons par la méthodologie d'élaboration des fonctions microfluidiques simples.

III.1. PTMDS(PLASMAPOLYMERIZEDTETRAMETHYLDISILOXANE) SUR SILICIUM

III.1.1)Méthodes de dépôt de polymères sur silicium.

Les polymères composant les résines photosensibles sont indissociables des procédés de lithographies optiques ou électroniques de la microélectronique/microtechnologie. Les progrès de ces secteurs sont corrélés au progrès de la synthèse des polymères. Les chimistes parviennent à synthétiser de nombreux polymères formés de longues chaînes de molécules pour obtenir des diélectriques [49, 50]:

(1) ayant la plus faible constante diélectrique possible pour diminuer les temps de propagation dans les circuits microélectroniques,

(2) des diélectriques de faibles pertes.

- (3) stables thermiquement lors des procédés technologiques
- (4) possédant de bonnes propriétés mécaniques.

Les épaisseurs de dépôt vont de quelques centaines d'Angström à plusieurs centaines de micromètres pour les résines les plus épaisses. Deux méthodes principales de dépôt polymère sont décrites ici.

La première, très développée et bien maîtrisée car issue de la microélectronique, est le dépôt à l'aide d'une centrifugeuse. La résine est un mélange polymère/solvant/agent photosensible. L'équilibre entre la force centrifuge et l'évaporation des solvants qui augmente avec la vitesse donne l'épaisseur de dépôt. Des recuits sont généralement nécessaires à l'évaporation des solvants résiduels pour stabiliser la résine et obtenir la polymérisation. La technique offre la possibilité d'effectuer des dépôts épais monocouche ou multicouches par dépôt successifs. Elle permet, dans certains procédés technologiques multicouches, une planarisation des structures. Une autre méthode, non disponible à l'IEMN, basée sur les mêmes résines, est le dépôt à l'aide d'un spray. La résine est vaporisée sur l'échantillon et permet d'obtenir une couche de manière uniforme sur des échantillons dont la surface n'est pas plate. Les chaînes de polymère obtenues par ce type de dépôt sont dites « linéaires », c'est-à-dire que les motifs moléculaires élémentaires sont répétés les uns à la suite des autres.

Ce sont des résines de type époxy photosensible comme la SU8 [51], des polysiloxanes comme le PDMS (PolyDimethylSiloxane) très utilisé pour le façonnage de systèmes microfluidiques et le Benzocyclobuthène (BCB) utilisé comme diélectrique de faible constante diélectrique (matériaux Low K) pour supporter les lignes de transmission en microélectronique hyperfréquence [48].

La deuxième méthode est le dépôt en phase vapeur chimique, plus spécifiquement, assisté par plasma (PECVD). C'est un des procédés majeurs pour la fabrication des films de polymère à basse permittivité diélectrique [52]. Les molécules d'un gaz précurseur sont dissociées dans un milieu actif (plasma) à basse pression pour obtenir des radicaux qui vont réagir et se lier à la surface du substrat et/ou avec eux-mêmes afin d'obtenir la croissance du film par activation thermique. L'intérêt des méthodes plasma est la plus grande mobilité des chaînes moléculaires évoluant dans une atmosphère sous vide. Ce qui permet d'obtenir une réticulation des chaînes accrues contrairement aux méthodes par centrifugation évoluant en phase liquide. Les plasmas sont généralement obtenus par couplage capacitif ou inductif (ICP -Inductive Coupled Plasma) entretenu par un générateur de type radiofréquence à 13,56MHz. Des générateurs de type microonde opérant à une fréquence de 2,45GHz peuvent être aussi employés. Le plasma est produit par couplage avec une antenne ou par une cavité résonante, avec éventuellement une superposition d'un champ magnétique dans le cas des réacteurs de type ECR -Electron Cyclotron Resonance. Les monomères organosiliciés souvent utilisés en microélectronique sont le TeOS (le tétraéthoxysilane de formule chimique Si(OC₂H₅)₄), le HDMS (l'hexaméthyldisiloxane de formule chimique (CH₃)₃)SiOSi(CH₃)₃) dont on peut obtenir de la silice ou des polysiloxanes selon les conditions de dépôt. Le substrat baignant dans le plasma subit le bombardement ionique, électronique et le rayonnement UV.



Fig. III-1 Différents types de couplage générateur/plasma utilisés dans les dépôts de polymère.

III.1.2)Nouveau polymère pour la microtechnologie : le pTMDS.

En PECVD, le substrat baignant dans la décharge subit le bombardement ionique, électronique et le rayonnement UV émis par le plasma dans cette zone. De plus, les chemins réactionnels dans ce type de dépôt sont multiples et difficilement contrôlables, ce qui altère le film par des liaisons indésirables.

En RPECVD – Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition –, les réactions de polymérisation sont faites sous écoulement, en aval du plasma de la décharge. L'intérêt principal de cette méthode est la température modérée obtenue lors du dépôt. En effet, il s'effectue en post-décharge lointaine à une température proche de la température ambiante. De plus, le fait d'éloigner le réacteur de la décharge permet un meilleur contrôle de la réaction chimique en éliminant les espèces chargées. Seules les espèces neutres subsistent dans la post-décharge, ce qui limite considérablement la compétition entre la croissance et la gravure du film. Par conséquent, les vitesses de dépôt en post décharge lointaine sont bien plus élevées que des dépôts effectués en décharge.



Fig. III-2 Différentes zones d'un plasma sous écoulement.

Le réacteur expérimental nécessaire au dépôt du monomère TMDS (TétraMethylDiSiloxane) est réalisé en coopération avec le laboratoire GéPIFRéM². Ce matériau a été utilisé pour la réalisation d'antennes sur AsGa dans le cadre de la thèse d'Eric Vestiel [53] et pour le recouvrement de polyamides comme agent retardant au feu [54]. La

² Laboratoire de Génie des Procédés d'Interaction Fluides Réactifs- Matériaux UPRES-EA 2698 - USTL

polymérisation du monomère a lieu dans le bâti schématisé en Fig. III-3 et donne des films polymères baptisés pTMDS (Plasma polymerized TétraMethylDiSiloxane).

Un plasma est généré à l'aide d'une cavité résonante (2450MHz) dans un débit d'azote de 1,8 slpm (Standard Liter Per Minute) à une pression de l'ordre de 500 à 700 Pa. La puissance microonde délivrée à la décharge est de 200W à une fréquence de 2,45 GHz (Fig. III-3). Les espèces neutres excitées ou non sont alors extraites à l'aide d'une pompe primaire Alcatel ayant un débit de 33m³/h. L'intérêt de la post-décharge d'azote est de générer des atomes N, N₂ qui apporteront l'énergie de manière chimiquement neutre (vecteur d'énergie). Le monomère TMDS, dont la formule semi développée est donnée Fig. III-4, est introduit avec un débit régulé à 5sccm (Standard Cubic Centimeter per minute). Il est pré mélangé avec l'oxygène dont le débit est de 25sccm. Ce mélange est injecté dans l'enceinte et réagit avec les espèces réactives d'azote (N principalement) extraites de la cavité (Fig. III-5 et Fig. III-6) pour donnant des fragments du TMDS de haute énergie réagissant les uns avec les autres et forment une couche plus ou moins réticulée sur le substrat de silicium. La polymérisation du précurseur TMDS est obtenue en aval d'une décharge microonde dans l'azote en écoulement. Cette décomposition partielle (Fig. III-7) conduit à la croissance d'un film polymère dit plasma (Fig. III-8). Notons que le substrat a été au préalable traité par le plasma d'azote seul durant cinq minutes.

L'étude de l'optimisation des conditions de dépôt de matériaux adaptés à notre problématique résulte de notre collaboration avec le GéPIFRéM dans le cadre d'une ACI (Action Concertée Incitative)³. Elles ont été menées sur un réacteur dit de première génération présenté Fig. III-9. Ces études nous ont conduit au développement d'un nouveau bâti conçu au GéPIFRéM, en inox et de plus grand volume, avec des hublots en verre protégés du dépôt par des flux d'azote (Fig. III-10).

³ ACI NMAC « Nouvelles Méthodologies Analytiques et Capteurs », intitulée « Micro-Biocapteur multifonctionnalisé pour l'analyse de Biomolécules par Hyperfréquences » pour un montant de 117 k€ de 2003 à 2006.





Fig. III-5 Vue de la décharge microonde suivie de la post-décharge d'azote dépourvue d'espèces chargées.

Fig. III-6 Cône réactionnel au niveau de l'injecteur où le flux de gaz de la post décharge d'azote entre en contact avec le mélange TMDS/O₂.



Le système de pompage va être remplacé par un système de pompage « Roots » mieux adapté. Une chambre additionnelle et un sas sont en cours d'installation pour expérimenter le collage de deux couches de polymère. La manipulation possède dorénavant une mesure par interférométrie réflective laser pour permettre la mesure d'épaisseur et contrôler le dépôt. De plus, un travail sur la géométrie de l'injecteur est en cours afin de réduire le gradient d'épaisseur entre le centre et le pourtour des wafers. Les paramètres de dépôt relatifs au bâti de seconde génération, sont donnés dans le Tableau III-1.



Fig. III-9 Réacteur de première génération fabriqué au GéPIFRéM d'un diamètre 100/225mm et d'une hauteur 400 mm.



Fig. III-10 Réacteur de seconde génération d'un diamètre 300mm et d'une hauteur 500mm, avec la chambre annexe en construction sur la droite.

Paramètres de dépôts	Valeurs				
Pression résiduelle	2 à 4.10 ⁻² mbar				
Pression de marche	7 mbar en augmentation durant le dépôt				
Gaz plasmagène	1.8 slpm (Standard Liter per minutes)				
Gaz de transport	25 sccm (Standard Cubic Centimeter per minutes)				
Précurseur	5 sccm TMDS				
Puissance transférée au plasma	200 W				
Temps prétraitement/traitement	5 min/dépend de l'épaisseur désirée, vitesse de dépôt ~14-15nm/s.				

Tableau III-1 Paramètres de dépôt du pTMDS.

La collaboration que nous avons avec le GéPIFRéM se poursuit actuellement par un projet ANR (Agence National de la Recherche)⁴ qui devrait voir aboutir l'installation à l'IEMN d'un nouveau bâti financé sur ce projet. Le bâti sera disponible à l'ensemble de la communauté microsystème.

III.2. CARACTERISATION DU PTMDS.

Le matériau déposé sur le silicium est nouveau pour les applications de l'électronique térahertz et en microtechnologie pour les circuits microfluidiques. Il convient donc dans un premier temps, de le caractériser aussi bien mécaniquement qu'électriquement. Les études mécaniques passent par les caractérisations de rugosité et d'hydrophilie. Des caractérisations physicochimiques complémentaires, menées conjointement avec les laboratoires GéPIFRéM et LASIR, sont nécessaires afin de connaître l'influence des traitements microélectroniques sur la nature du matériau.

III.2.1)Structure du dépôt.

Les premiers dépôts ont été réalisés dans le bâti de la Fig. III-9. Les conditions de dépôt n'étant pas optimales, nous obtenons une rugosité relativement importante (Tableau III-2). De plus, des « îlots parasites » apparaissent d'une hauteur comprise entre 15 et 20 microns, qui sont répartis localement et irrégulièrement sur toute la surface du matériau (Fig. III-11a et b). Ces îlots affaiblissent la surface du polymère et s'effondrent au contact de l'acétone pour former des « cratères » profonds allant jusqu'au substrat de silicium (Fig. III-12a et b).

⁴ Projet Blanc n°015-BLAN-0221-01 intitulé « Contrôle des propriétés de films minces ou épais organosilicés déposés et modifiés par plasma pour un usage multifonctionnel » notifiée le 1 décembre 2005 pour 3 ans avec un budget de 130k€.

Hauteur de pTMDS mesurée au profilomètre	Rugosité (valeur crête à crête)	Hauteur des îlots	
8µm	20 à 40 nm	15-20µm	
28.5µm	40 à 200nm	15-20µm	
40µm	100 à 250nm	15-20µm	
50µm	900 à 1200nm	15-20µm	
100µm	2000 à 3000nm	15-30µm	

Tableau III-2 Caractéristiques topologiques obtenues au profilomètre de couches de pTMDS déposées dans l'ancien réacteur.



Fig. III-11 Ilots sur la surface du pTMDS (a) et détail (b).

⁵ Microscopie Electronique à Balayage



Fig. III-12 Effondrement des îlots après immersion dans l'acétone/alcool.

Il s'agissait ici de comprendre comment ces « îlots » apparaissaient. Les études en microspectroscopie Raman effectuées en collaboration avec le LASIR⁶ n'ont pas montré de différence entre la nature chimique des vésicules et la couche d'intérêt. Les résultats sont présentés au paragraphe III.2.2). Nous avons réalisé des coupes transversales des îlots sur des dépôts de pTMDS plus épais, à l'aide d'un usinage ionique FIB - Focused Ion Beam, faisceau d'Ions Focalisés – (Fig. III-13a à d). Les images du FIB ont montré que l'origine de ces vésicules était issue de l'interface. Elle est due à des molécules d'eau piégées dans l'oxyde de silicium natif d'une épaisseur d'environ 1.5nm. En effet, l'oxyde natif du silicium est poreux et capte aisément l'humidité de l'air ambiant. Néanmoins, cet oxyde est nécessaire à la croissance du polymère pour créer des liaisons covalentes avec le substrat. La première solution fut de créer un oxyde sec sur un silicium démuni de son oxyde natif dans un four LPCVD - Low Pressure Chemical Vapor Deposition (dépôt en phase vapeur à basse pression). L'état de la surface du polymère s'est nettement amélioré par la disparition des îlots. La rugosité obtenue est sensiblement la même. Des résultats comparables ont été obtenus en chauffant le substrat de silicium à 110°C durant 5 minutes. C'est cette deuxième solution, plus rapide et plus simple qui a finalement été retenue.

⁶ Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman – UMR CNRS 8516, université de Lille 1, Pr. Paul Dhamelincourt[†].



Fig. III-13 Découpe au FIB d'un îlot à la surface de la couche de pTMDS.

Nous avons poursuivi ce travail d'optimisation par l'étude de la rugosité intrinsèque de la couche de pTMDS. Elle dépend directement de la hauteur de matériau déposé et de son mode de réticulation. Dans un premier temps, cette rugosité trop importante de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, était diminuée à l'aide d'une étape d'amincissement et de polissage. Cette solution, longue et assez délicate a été abandonnée au profit d'un effort sur les conditions de dépôt. La vitesse de dépôt du bâti de première génération est de l'ordre de 0.33 µm/minute, ce qui est nettement supérieur aux systèmes PECVD. Les paramètres des dépôts

sont la puissance microonde entretenant la décharge, la pression dans l'enceinte, la distance injecteur-échantillon et les débits du précurseur TMDS, du gaz de transport d'oxygène et du gaz plasmagène d'azote. Les paramètres ont été optimisés dans le cadre de l'action concertée pour obtenir un maximum de masse déposée et une homogénéité de l'épaisseur du film. Les valeurs de rugosité obtenues sont présentées Tableau III-3.

Nous avons également poussé la méthode pour obtenir des dépôts très épais de 140 μ m. Ils ont été obtenus après 7 heures de dépôt sur le premier réacteur. Cette valeur limite nous a été imposée par le volume du conteneur de TMDS. Il est intéressant de noter que les couches obtenues ne présentent pas de craquelures ni de micro-fissures. Il semblerait que des couches encore plus épaisses soient possibles. Notons que nous avons procédé au dépôt de couches de 100 μ m d'épaisseur sur le nouveau réacteur. Les conclusions sont identiques mais avec une durée de dépôt de deux heures. La vitesse de dépôt du nouveau bâti est de 0.84 à 0,9 μ m/minute.

Durée	/Hauteur	du	dépôt	Valeurs de rugosité au milieu			Valeurs de rugosité au bord				
(minute	es/µm)			du	dépôt:	crête	à	du	dépôt:	crête	à
				crête/	'moyenne/l	RMS (nm)		crête/	'moyenne/I	RMS (nm)	
10'/9µı	n			40/3,2	3/4,1			/1,	9/2,3		
20'/18µ	ım			80/9,:	5/12,1			85/7,	6/9,7		
56'/50µ	ım			1400/	/200/254,3			850/1	35,3/165,5	5	

Tableau III-3 Valeurs de rugosité pour différentes épaisseurs de pTMDS, déposé dans le nouveau réacteur sur un wafer de deux pouces en silicium haute résistivité de 10000 Ω .cm.

III.2.2) Etude physico chimique.

De nombreuses mesures ont été effectuées sur le polymère afin d'en déterminer sa nature. Les résultats de ces mesures ont été publiés dans [55]. Les spectres IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier)⁷, montrés Fig. III-14, sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer. Les observations sont effectuées sur le monomère TMDS et sur une couche de $15\mu m$ d'épaisseur de pTMDS. L'assignation des pics est affectée principalement à l'aide de la

⁷ Les spectres IRTF sont obtenus à partir de l'absorption infrarouge d'un matériau (vibration de molécule).

littérature (Tableau III-2)⁸. Les différences entre les spectres du monomère et de la couche montre que les groupements principaux du film sont Si(CH3)x, Si-O-Si , Si-H et des groupements -OH. La bande v(CH3) symétrique et asymétrique est localisée respectivement à 2960 et 2910cm⁻¹, les δ (CH3) apparaissent à 1412 et 1260cm⁻¹. La bande de v(Si-H) est trouvée autour des 2135cm⁻¹. D'autres bandes telles que ρ (CH3) et v(Si-C) sont observées entre 900 et 700cm⁻¹. La quantité de carbone contenue dans la couche reste importante (au moins 1 carbone par atome d'oxygène). L'élongation asymétrique des groupements v(Si-O-Si) située dans la bande 1200-1000 cm⁻¹ est l'une des plus fortes absorptions. Ce groupement chimique est préservé et sa densité est améliorée par l'addition d'oxygène dans le milieu réactif. L'étirement v(OH) est clairement situé dans la bande 3600-3400cm⁻¹. Un épaulement apparaît autour des 3650cm⁻¹ attribué à la présence des groupements Si-OH. La bande d'absorption situé à environ 3400-3300cm⁻¹ peut être due à la fois à l'absorption de l'eau (H-O-H) et des vibrations d'étirement v(NH). Les éléments OH sont fortement corrélés avec les dipôles permanents contribuant à la polarisation orientationnelle. Ce qui peut être un point important pour les propriétés diélectriques. D'autres contributions possibles notamment dues à l'inclusion d'azote peut être considérées mais des analyses ont montré à posteriori que de faibles quantités sont présentes. Ce film est clairement un polymère organosilicé, très fortement réticulé comme ceux généralement obtenus par des procédés plasmagènes.



Fig. III-14 Spectre infrarouge du monomère TMDS et du polymère pTMDS [55].

⁸ Les différentes vibrations sont décrites par (v) pour une vibration d'élongation (stretching), (δ) pour une vibration de déformation (bending), (ρ) pour une vibration de balancement dans le plan (rocking), (ω) pour une vibration de balancement en dehors du plan (wagging), avec un indice (_a) qui définit un mode asymétrique et (_s) pour définir un mode symétrique.

TMDS		pTMDS			
Positions des	Assignations	Positions des	Assignations		
raies (cm ⁻¹)		raies (cm^{-1})			
		3600 - 3400	v(O-H), Si-OH terminale et H-		
			lié avec OH		
		3343	ν(N-H)		
2961	v _a (C-H), Si-CH ₃	2969	v _a (C-H), Si-CH ₃		
2901	ν _s (C-H), CH ₃	2907	ν _s (C-H), CH ₃		
2122	v(Si-H)	2135 - 2220	v(Si-H)		
		1725	ν(C=O)		
		1665	C=C		
		1443	$\delta_a(CH_2)$, Si-CH ₂ -CH ₂ -Si		
1419	δ _a (CH ₃), Si-CH ₃	1412	δ _a (CH ₃), Si-CH ₃		
		1352	δ _a (CH ₂), Si-CH ₂ -Si		
1254	δ _s (CH ₃), Si-CH ₃	1260	δ _s (CH ₃), Si-CH ₃		
		1160	δ(N-H), Si-NH-Si		
1050	ν_a (Si-O-Si)	1100 - 1000	ν_a (Si-O-Si), ν_a (Si-O-C)		
		1030	ω(CH ₂), Si-(CH ₂) _n -Si, n=1, 2		
903	δ(Si-H)	917	v _a (Si-N-Si), Si-NH-Si		
872, 828	ρ(CH ₃), Si-(CH ₃) ₂	885 - 750	$\rho(CH_3)$ et $\nu(Si-C)$, $Si-(CH_3)_n$,		
770 - 650	v(Si-C)		,n = 1, 2, 3		
		440	ρ(Si-O-Si)		

Tableau III-4 Détails des nombres d'ondes caractéristiques des pics d'absorptions du monomère et du polymère.

Les études en microspectroscopie Raman⁹ ont été réalisées en collaboration avec le professeur Paul Dhamelincourt au LASIR¹⁰ sur le monomère TMDS (Tableau III-5 et Fig. III-15) et sur les couches de pTMDS vierges et ayant subies les procédés technologiques servant à la réalisation des lignes de propagation coplanaires décrites au paragraphe III.3.1).

Nous trouvons sur le spectre Raman du TMDS, les vibrations symétriques de groupements déjà décrits dans le spectre IRTF ; le double pic à environ 2960 et 2900 cm⁻¹ des groupements méthyles ; les pics à 1258, 1409 cm⁻¹, groupés de manière significative avec un atome de Silicium au vue de l'importance de la raie à 689 cm⁻¹ (Fig. III-15). Les groupements Si-H, composant les extrémités de la molécule de monomère, sont aux alentours de 2120 cm⁻¹ et en plus faible importance à 903 cm⁻¹, complétés d'une liaison avec un atome de carbone provenant sans doute d'une liaison méthyle. Enfin, nous trouvons en quantité moindre mais significative, les raies issues de la vibration du groupement C-Si-C et des liaisons doubles Si-O et Si-C.

Ces études ont montré qu'il n'y avait pas de différence entre les spectres des îlots précédemment décrits et de la couche d'intérêt. De même, les couches ayant subies les étapes technologiques décrites plus loin pour la réalisation des lignes coplanaires, n'ont pas non plus montré de différences de structure chimique.

⁹ Spectroscopie de vibration de l'effet Raman (décalage fréquentiel symétrique du rayon incident) produit par la diffusion d'un rayon lumineux monochromatique dans le matériau. La spectroscopie Raman sous microscope, communément appelée micro spectrométrie Raman, permet de réduire la zone d'étude.

¹⁰ Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman – UMR CNRS 8516, université de Lille 1.

TMDS	Positions des pics (cm ⁻¹)	Assignations	
	194.3	δ(C-Si-C)	
	547.2	v(Si-O)/ v(Si-C)	
	625.7 et 652.2	v(Si-C)/ v(Si-O)	
	689.3	$v_s + v_a(Si-CH_3)$	
	835	δ(H-C-Si)	
	903	δ(H-Si-C)	
	1258.7	δ _s (CH ₃)	
	1409.3	δ _a (CH ₃)	
	2129.3	v _s (Si-H)	
	2902.8	v _s (CH ₃)	
	2965.2	$v_a(CH_3)$	

Tableau III-5 Détails des nombres d'ondes caractéristiques des pics d'absorption du monomère par spectroscopie Micro Raman (Fig. III-15).



Fig. III-15 Spectroscopie Micro Raman du monomère TMDS.



Fig. III-16 De haut en bas: Spectroscopie MicroRaman d'une portion de surface vierge d'îlot, d'un îlot, du polydiméthylsiloxane pour comparaison (PDMS) et du monomère TMDS comme référence. Les courbes sont décalées verticalement pour une meilleure lisibilité.

III.2.3)Mesures ellipsométriques¹¹.

Des mesures ellipsométriques ont été effectuées sur un échantillon avec une hauteur de dépôt de pTMDS de 1 μ m. Ces mesures nous donnent un indice optique d'environ 1,4 pour le pTMDS et un faible coefficient d'extinction, à la limite de résolution de l'ellipsomètre, compris entre 2.10⁻⁴ et 4.10⁻⁵. Ces valeurs peuvent être attribuées à une faible proportion de liaison Si-H dans la couche. L'intérêt de la mesure est de connaître l'indice et l'absorption dans les longueurs d'ondes des rayons ultraviolets fréquemment utilisés lors des insolations des résines en microélectronique, notamment à 365nm et 400nm.

¹¹ L'ellipsométrie consiste à mesurer la modification de la polarisation et de l'amplitude d'un champ électrique d'une onde électromagnétique incidente, suite à une réflexion à la surface du matériau à analyser.



Fig. III-17 Mesures obtenues par un ellipsomètre (points) et régression obtenue par le modèle (traits continu).



Fig. III-18 Indice optique et coefficient d'extinction du pTMDS obtenu à l'aide des mesures ellipsométriques.

III.2.4)Mesures topographiques par AFM^{12} .

La forte vitesse de croissance (14-15 nm/s) du procédé peut également induire l'apparition de particules ayant pris naissance dans la phase gazeuse. Leur chute sur le substrat est la cause de l'apparition de sites de nucléation tridimensionnels générant ainsi des nodules de grande taille (plusieurs centaines de nanomètres) préjudiciables à une bonne qualité d'interface, notamment avec les lignes métalliques déposées ultérieurement.

Une première série de mesures topographiques par AFM (Atomic Force Microscopy) – Microscope à Force Atomique – à divers endroits sur le polymère sur une surface de dix micromètres carrés, montrent la présence de ces sites de nucléation sur des épaisseurs de dépôt de 0.5µm (Fig. III-19 et Fig. III-20). Leur répartition est aléatoire et leurs tailles peuvent être grossièrement estimées à un diamètre d'environ 200nm pour une hauteur comprise entre 83nm et 140nm respectivement au centre et au bord de l'échantillon (substrat de silicium deux pouces). Nous avons également investigué des surfaces plus petites de 1µm x 1µm afin d'estimer la rugosité « intrinsèque » du matériau (Fig. III-21 et Fig. III-22). Nous pouvons l'estimer à une valeur crête de 78 à 88 nm pour ce dépôt.

¹² Mesure de la hauteur, par asservissement des forces inter-atomiques entre micro pointe et la surface du matériau. La pointe est montée sur un micro levier dont on mesure le déplacement.



Fig. III-19 Carte topologique 2D et 3D de la surface obtenues par mesure AFM réalisée sur le centre de la couche de pTMDS d'une épaisseur de 0.5µm déposé à l'aide du nouveau bâti sur silicium avec un balayage de 10µm par 10µm.



Fig. III-20 Carte topologique 2D et 3D de la surface située sur le bord du même échantillon avec un balayage de 10µm par 10µm.



Fig. III-21 Mesure AFM effectuée sur le centre d'un échantillon (Balayage de 1µm sur 1µm). L'échelle des couleurs représentant la différence de hauteur est donnée à droite de l'image.



Fig. III-22 Même type de mesure effectuée sur le même échantillon mais au bord du dépôt.

Des améliorations sont possibles pour réduire la rugosité intrinsèque du matériau. Nous avons procédé ainsi à des post-traitements en post-décharge d'un plasma N_2/O_2 afin de réduire le caractère carboné du dépôt et favoriser une réticulation de la surface [56]. Le cas idéal est l'obtention d'une fine couche de silice en surface. Nous avons réalisé cette opération sur des films minces de 500nm dans l'ancien bâti. La teneur en liaison Si-C a été réduite de 30%. La rugosité de surface (RMS) est passée de quelques nanomètres à moins de 0,1 nm (Mesures AFM Fig. III-23). Toutefois, ce post-traitement présente l'inconvénient de générer du stress dans le film et de fragiliser l'interface, ce que l'on peut voir sur les images MEB d'une couche de pTMDS d'épaisseur 15µm (Fig. III-24). Les développements futurs permettront d'optimiser ces post-traitements.



Fig. III-23 A gauche, image AFM d'un film non traité (épaisseur : 500 nm) : rugosité 2,4 nm. A droite, image AFM d'un film traité en post-décharge N_2/O_2 (épaisseur : 500 nm) : rugosité 0,12 nm.



Fig. III-24 Vue (a) et zoom (b) sur la surface de d'une couche de pTMDS d'une épaisseur de $20\mu m$ après un post-traitement plasma (N₂O) de 30 minutes.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses mais les trois suivants nous semblent prépondérants :

Le suivi de la croissance du film a pu être opéré par la mise au point d'un dispositif de mesure interférométrique en réflectométrie (Fig. III-25). Ces développements ont été rendus possibles par la fabrication d'un réacteur de dépôt adapté à ces mesures. Les vitesses de dépôt ont ainsi pu être directement déterminées. La méthode a été validée jusqu'à des épaisseurs de films allant jusqu'à environ 40 microns (interférogramme montré sur la Fig. III-25). Au delà de cette épaisseur, le signal est fortement atténué par la perte de transparence du film. La proportionnalité de l'épaisseur avec la durée du procédé de dépôt a pu être vérifiée dans ce nouveau réacteur (Fig. III-26).

Un dispositif de mesure de croissance de film sur différents points du substrat permettrait l'étude de conditions de dépôt pour des substrats de dimensions supérieures à trois pouces. La maîtrise de l'homogénéité de l'épaisseur sur des substrats de grande taille est un pré requis à une industrialisation du procédé. Nous sommes actuellement à la recherche d'un laser équipé de microlentilles permettant de générer un pinceau de longueur de l'ordre de 20 mm afin de recueillir le signal sur un détecteur 1D.



Les propriétés superficielles des films peuvent être améliorées par des changements de conditions de dépôt dans les derniers instants du procédé. Une structure plus proche de la silice sera recherchée. Différentes voies sont encore possibles: l'utilisation de précurseurs de nature différente (TEOS, TMS...) en présence de fortes proportions d'atomes d'oxygène ou alterner dépôt et post-traitement en post-décharge d'un plasma N_2/O_2 .

III.2.5)Conclusion.

Différents aspects ont été abordés afin de contrôler la croissance du film. La nature des films (teneur en carbone d'environ 35% hors hydrogène) analysées par RBS¹³ (non présentées ici), les groupements chimiques, la longueur des chaînes et la réticulation (mesures IRTF et

¹³ Rutherford Backscattering Spectroscopy, étude en énergie des ions rétrodiffusés d'hydrogène (collision élastique) bombardant le matériau à analyser.

Raman) l'indice (autour de 1,4) et la densité de 1,1 mesurée par ellipsométrie, ont été étudiés pour de faibles épaisseurs (500 nm) afin de comprendre son comportement diélectrique. La faible densité du matériau est en accord avec son degré de réticulation par l'oxygène relativement faible (chaînes polymères de l'ordre de 2 à 3 groupements Si-O-Si) et participe à son relativement bon comportement diélectrique (constante diélectrique invariante sur le domaine 100-800 GHz). La faible absorption du matériau dans le domaine optique va dans ce sens. Des études ont également été menées sur des films plus épais (5-10 µm). Les analyses en IRTF par réflexion spéculaire ont alors montré la présence de groupements Si-OH, une possible réticulation par le carbone (liaisons Si-CH2-Si, Si-O-C...) et la présence de liaison Si-H. Ces contributions peuvent avoir une influence sur l'absorption du matériau. Ces études, menées dans un cadre plus large que le groupe de l'ACI du fait de technique (RBS, ERDA, ellipsométrie...) non disponible sur place, ont permis des avancées sur la connaissance du pTMDS.

III.3. CARACTERISATION DIELECTRIQUE JUSQU'AUX FREQUENCES TERAHERTZ.

L'utilisation de polymères pour l'élaboration de circuits térahertz passifs semble une bonne solution compte tenu des faibles valeurs de permittivité réelle et des pertes diélectriques modérées. Pour modéliser des circuits, il est nécessaire de connaître la permittivité diélectrique complexe des matériaux utilisés comme substrat. Nous n'avions que quelques valeurs de cette permittivité pour la partie basse du spectre microonde [53]. Une partie de ces mesures (non exhaustive) sont rassemblées dans [57]. Pour obtenir le comportement diélectrique fréquentiel du pTMDS nécessaire à l'élaboration du BioMEMS, des mesures hyperfréquences jusque 0.22 THz ont été effectuées à l'aide d'un guide coplanaire (CPW – Coplanar Waveguide) et des mesures jusque 1THz sur des lignes à rubans coplanaires (CPS – Coplanar Strips).

III.3.1)Elaboration des guides planaires térahertz.

III.3.1.a) Modélisation et influence du substrat.

Les lignes CPW sont fréquemment utilisées comme support de transmission dans le domaine hyperfréquence du fait de leurs caractéristiques électromagnétiques et technologiques. En effet, elles supportent un mode de propagation peu dispersif si elles sont bien conçues avec des pertes plus faibles que celles de la ligne microruban. De plus, les lignes, les composants passifs et actifs sont situés dans un même plan simplifiant ainsi les étapes technologiques. Les lignes coplanaires sont composées d'un substrat diélectrique sur lequel nous déposons les 3 rubans métalliques de manière symétrique. D'un point de vue électromagnétique, le mode recherché pour la propagation est un mode fondamental, impair quasi TEM (composantes longitudinales de champs électrique et magnétique quasi nulles). Ce mode est privilégié par les caractéristiques géométriques du guide, les autres modes étant parasites et très dispersifs, ils peuvent néanmoins apparaître lorsque la ligne présente, par exemple, des discontinuités. Ils sont atténués soit naturellement, soit par ajout de ponts reliant électriquement les plans de masse.



Fig. III-27 Mode de propagation que l'on désire obtenir sur guide coplanaire.

La conception des lignes coplanaires a été réalisée dans un premier temps à partir d'une approche quasi-statique de la ligne pour obtenir une impédance caractéristique de la ligne centrée autour de 50 Ohms. Pour le dimensionnement des guides coplanaires, le logiciel TXline2001 de Applied Wave Research a été utilisé. Une couche diélectrique et des plans de masse semi infinis sont considérés avec ce logiciel. Les précautions pour obtenir l'évanescence des modes parasites sont obtenues à partir de considérations simplificatrices et sont décrites dans la thèse de Samuel Boret [58], notamment au niveau des plans de masse de dimensions finies.



Fig. III-28 Représentation du guide coplanaire et les principales caractéristiques géométriques.

Ces plans de masse ont été dimensionnés pour éviter l'apparition de modes de substrat comme décrit par F. Schnieder et al [59]. En effet, les plans de masse de nos lignes ne sont pas semi-infinis, introduisant des modes supérieurs dit modes de substrat dans la bande de fréquences supérieures (notamment dans la bande 140-220GHz). L'apparition de ces modes supérieurs est inévitable et ceux-ci définissent la fréquence maximale d'utilisation du guide coplanaire. Les critères les plus sévères pour les limiter sont :

$$\max\{w + 2s + 2wg\} = \frac{2}{f_{MAX} \times \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0 (\varepsilon_r - 1)}}$$
 Équation III-1

qui donne f_{MAX} ~740 GHz pour une largeur totale de 466µm. Les caractéristiques géométriques retenues et calculées à une fréquence de 220GHz sont un ruban central de largeur w=50µm, des fentes de largeur s=8µm et les rubans extérieurs formant les masses de largeur wg=200µm pour une hauteur de diélectrique hs=100µm, une épaisseur de métallisation t=3µm et les caractéristiques diélectriques évaluées à priori ϵ r=4 et tan δ =0,03. La valeur de permittivité diélectrique et l'angle de pertes du pTMDS ont été obtenus à partir d'estimation des précédents travaux [60].

Pour les mesures térahertz, nous utilisons des lignes à fentes coplanaires, mieux adaptées à la montée en fréquence et représentées en coupe Fig. III-29.



Fig. III-29 Représentation de la ligne à rubans coplanaires et les principales caractéristiques géométriques.

Pour ces mesures, les dimensions sont fixées à 10/10/10µm soit respectivement les largeurs ruban/fente/ruban. D'un point de vue électromagnétique, l'impédance caractéristique de la ligne n'est pas critique pour les mesures térahertz, seule la dimension transverse totale de la ligne limite, comme le guide coplanaire, la fréquence maximale d'utilisation où les modes de substrat apparaissent. La seule contrainte qui apparaît est liée au report des patchs de mesures. En effet, des difficultés pour coller le patch sur la ligne apparaissent si la surface des rubans en or est trop importante vis-à-vis de la surface de collage du patch sur le substrat de pTMDS.



Fig. III-30 Représentation de la carte des champs électrique (a) et magnétique (b) du mode fondamental supporté par la ligne CPS sur susbtrat de pTMDS (ɛr=4).

Dans un deuxième temps, ces deux types de lignes ont été simulés à l'aide du logiciel MWS (Microwave Studio®) de CST (Computer Simulation Technology). Ce logiciel, destiné à sa création, aux calculs dans les accélérateurs de particules, simule dans le domaine temporel les champs électromagnétiques par la technique des intégrations finies. A partir des équations de Maxwell en tension et en courant discrétisées sur les bords de deux domaines

cubiques imbriqués, cette technique permet l'utilisation du calcul matriciel et de sous programmes pré-calculés aux interfaces. Il permet de calculer les champs électromagnétiques dans une structure en trois dimensions et d'obtenir les signaux temporels de l'onde électromagnétique ainsi que ses paramètres de propagation dans la structure avec des temps de calcul intéressants [61].

L'influence de l'épaisseur du polymère (notée Hdiel sur la Fig. III-31) sur le calcul de la permittivité a été étudiée pour la ligne CPW par l'intermédiaire de la permittivité effective de la structure à partir de différentes simulations pour des hauteurs variant de 5µm à 50µm (avec les permittivités diélectriques fixées précédemment) sur substrat de silicium haute résistivité (er=11.9, résistivité 10000 Ohms.cm). La résistivité intervient sur les paramètres de la ligne tels que l'impédance caractéristique, la constante de propagation complexe et donc les paramètres [S]. La permittivité diélectrique effective rend compte de l'influence de la topologie géométrique, c'est-à-dire la disposition et le dimensionnement des différents rubans métalliques mais aussi, l'influence de la disposition et le dimensionnement des différentes couches diélectriques de la ligne de transmission. Ce paramètre est tracé en fonction de la fréquence et pour différentes hauteurs de pTMDS (Fig. III-32). Nous voyons clairement apparaître l'influence de la hauteur du diélectrique. Nous pouvons extraire facilement la valeur de permittivité effective à l'aide de MWS. Son tracé à 220GHz en fonction de l'épaisseur du diélectrique montre que l'influence du substrat de silicium devient négligeable au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur du polymère (Fig. III-33). L'écart de la permittivité effective entre 40 et 50µm est estimé à 3%. Deux hauteurs de dépôts de pTMDS sont choisies 20µm et 50µm (compromis durée du dépôt/ précision de la mesure de permittivité diélectrique).



Fig. III-31 Topologie de ligne CPW simulées par MWS : w=50μm, s=8μm, wg=200μm, t=1μm, L=6400μm sur pTMDS/silicium haute résistivité.



Permittivitté effective

Fig. III-32 Evolution de la permittivité effective en fonction de la fréquence pour la ligne CPW décrite ci-dessus.



Permittivitté effective (F=220GHz)

Fig. III-33 Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la hauteur de diélectrique à une fréquence de 220GHz.

III.3.1.b) Métallisation du substrat polymère.

Les premiers essais de métallisation en or ont été effectués sur le pTMDS de 50µm par évaporation avec une couche d'accrochage en titane. L'adhérence de ces couches n'était pas assez importante pour rester insensible aux étapes de lithographies optiques nécessaires à l'élaboration des lignes coplanaires. Du fait de la rugosité importante des premières couches de polymère déposé sur l'ancien bâti (paragraphe III.2.1), la pulvérisation cathodique s'est révélée plus adaptée. De nombreux essais de métallisation du pTMDS ont été effectués par pulvérisation magnétron dans un bâti Plassys MP450S, notamment pour le chrome (cible deux pouces) et malgré la plage de paramètres balayés tels que la puissance, le débit et la durée de dépôt, aucune couche satisfaisante (non fissurée) n'a été obtenue. Le porte substrat non refroidi et la densification du plasma par magnétron pourraient être la cause de cet échec, le polymère étant porté à une température trop élevée.

Les dépôts ont ensuite été effectués sur un bâti Alcatel (Fig. III-34) avec des cibles deux pouces dont le générateur est de marque CIT ARF600. Le porte substrat est refroidi par un circuit d'eau.



Fig. III-34 Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique Alcatel.

Avant la métallisation, un prétraitement par plasma d'argon de 15 minutes est rendu nécessaire afin de réactiver la surface du polymère et permettre ainsi une bonne adhérence de la couche d'accrochage métallique. Ce procédé est décrit dans la littérature pour des surfaces d'autres polymères qui, en augmentant l'énergie de surface, permet d'obtenir cette meilleure adhérence [62]. Des dépôts de couches métalliques telles que le nickel, le chrome et le titane ont aussi été effectués et ont présenté une bonne accroche avec le polymère durant les étapes technologiques. Nous retenons le chrome comme couche d'adhérence. Les paramètres de

dépôts sont donnés dans le Tableau III-6 ci-dessous. Néanmoins, avec le bâti Alcatel, il n'a pas été possible de déposer de l'or plus de 50 minutes car les couches se fissurent au delà de cette durée. Notons que le dépôt d'une couche d'aluminium fissure aussi à la surface du pTMDS. Nous ne pouvons donc pas utiliser de telles couches comme masque, classiquement employées en microtechnologie silicium.

Ma	Prétraitement	Puissance	Pression	Durée	Epais.	Remarque
téri	d'Argon	(W)	(mbar)	(min)		
aux						
Ni	160V/15'	150	10 ⁻²	17'	~500 Á	1000 Å possible, mais
						sensible à la température
Ti	160V/15'	150	10-2	25'	~500Å	
Cr	160V/15'	250	10 ⁻²	4'	~400Å	Meilleure accroche que
						le titane et le nickel.
Au		125	4.10 ⁻²	50'	0,9µm	Pour une durée de 56',
						apparition de fissures à la
						sortie du bâti de dépôt.

Tableau III-6 Paramètres de dépôts métalliques dans le bâti Alcatel.

III.3.1.c) Méthode de gravure.

Après métallisation pleine plaque d'une couche de chrome (300Å) et d'or (1µm), les lignes coplanaires sont obtenues après lithographie optique, par gravure ionique de l'or. Cette méthode de gravure appelée IBE (Ion Beam Etching) utilise un plasma de gaz inerte (ici de l'argon) dont les ions sont accélérés électrostatiquement par une grille pour bombarder et graver le matériau sous une basse pression de travail pour éviter les re-dépositions. Cette technique est bien adaptée pour graver les métaux nobles. Le bâti Plassys MU350 est utilisé pour cette étape. Différentes vitesses de gravure sont données dans le Tableau III-7. Le débit d'argon est fixé à 5,3sccm pour travailler sous une pression de 2,2.10⁻⁴mbar. Le courant du filament et la puissance RF sont également fixés respectivement à 3,4A et 500W. Le chrome, du fait de sa faible vitesse de gravure, est préférentiellement utilisé ici comme couche d'accroche de l'or mais sert aussi à limiter le bombardement ionique de la couche polymère en fin de gravure de l'or. Toutefois, la vitesse de gravure des polymères par ce type de
gravure est relativement faible et il est possible de graver l'ensemble des couches métalliques durant cette étape. Le masque de résine, fortement bombardé durant l'étape de gravure, est supprimé à l'aide d'une gravure par plasma d'oxygène. Le chrome restant, si il existe, est gravé chimiquement par une solution d'Honeywell à base d'acide perchlorique, de cérium et d'ammonium pour éviter le bombardement de la couche diélectrique par le flux d'ions d'argon. Des images optiques et d'autres prises par MEB (Microscopie Electronique à balayage –Fig. III-35, Fig. III-36 et Fig. III-37) montrent des lignes réalisées sur substrats de pTMDS pour différentes épaisseurs de polymère (20µm et 50µm). Les différentes largeurs mesurées des lignes CPW sont de 48µm pour le ruban central, 10µm pour les fentes et 198µm pour les rubans latéraux. La longueur des lignes est de 6400µm. Les différentes images des lignes montrent la granulosité qui augmente en fonction de l'épaisseur de pTMDS déposée, participant à l'augmentation de la rugosité de la surface. C'est une des raisons pour laquelle le procédé de gravure par usinage ionique de l'or a été préféré aux techniques de lift-off pour la réalisation des rubans.

Matériaux	Vitesse d'attaque Å/min
Au	410
NiCr 20/80	178 à 206
Ni	150
Cr	58
Si/ SiO ₂ PECVD	168/48
AZ1518	60

Tableau III-7 Vitesse de gravure de différents matériaux pour un débit d'Ar/5.3sccm, $2.2.10^{-4}$ mbar, P_{rf} =500W, I=3.4A.



Fig. III-35 Vue et détail d'une ligne coplanaire réalisée sur une couche de pTMDS de $20\mu m$ d'épaisseur sur silicium, déposée dans le nouveau réacteur. L'épaisseur de la métallisation d'or est de $1\mu m$.



Fig. III-36 Vue et détail d'une ligne coplanaire réalisée sur une couche de pTMDS de $50\mu m$ d'épaisseur sur silicium, déposée dans le nouveau réacteur. L'épaisseur de la métallisations d'or est de $1\mu m$.



Fig. III-37 Détail des flancs de la métallisation obtenus par attaque ionique à l'argon (pour une épaisseur de pTMDS de 20µm, déposée dans le nouveau réacteur).

III.3.2)Mesures jusque 220GHz.

Les mesures hyperfréquences sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel 8510XF d'Agilent dans la bande 0,5-110GHz et à l'aide d'un Anritsu 37147C associé à des multiplieurs de fréquence, de référence V05VNA2-T/R d'OML (Oleson Microwave Laboratories), pour travailler dans la bande 140-220 GHz. Les mesures sont effectuées sous pointes coplanaires espacées de 150µm pour le XF et 50µm pour le banc 140-220GHz. Pour la calibration des mesures, nous utilisons une calibration standard LRM (Line-Reflect-Match) à l'aide d'un kit de Cascade Microtech pour le banc XF et CS15 de Picoprobe pour le banc 140-220GHz. Les analyseurs de réseau vectoriels fournissent les paramètres de transmission et de réflexion associés à un port d'entrée et de sortie selon la théorie des quadripôles appelés aussi paramètres de répartition [S] – Scattering en anglais – du quadripôle.

Les caractéristiques des lignes sont celles décrites au paragraphe III.3.1.a). Les mesures ont été faites pour les deux épaisseurs de polymère soit 20 et 50 μ m. Le substrat utilisé comme support du pTMDS est du silicium de résistivité 10000 Ohms.cm. Les paramètres [S] mesurés par le banc XF et Anritsu sont présentés ci-dessous. La mesure d'une ligne réalisée sur substrat d'alumine du kit de calibration Picoprobe d'une longueur de 6600 μ m est incluse pour comparaison. Ses dimensions sont w=24 μ m, s=14 μ m et wg=160 μ m avec une épaisseur de métallisation en or de 3 μ m.

Les caractéristiques de propagation de la ligne coplanaire c'est-à-dire la constante de propagation et l'atténuation linéique sont présentées Fig. III-39. Nous obtenons une « bonne »



propagation électromagnétique. En effet, il n'y a pratiquement pas de dispersion et les pertes sont estimées à environ 0.7dB/mm à 50Ghz et environ 2.4dB/mm à 200Ghz.

Fig. III-38 Paramètres [S] de guides coplanaires pour deux épaisseurs de pTMDS 20 et 50 μ m et un substrat d'alumine. Les lignes CPW sur substrat pTMDS/Silicium sont de dimensions w=48 μ m, s=10 μ m, wg=198 μ m, t=1 μ m, L=6400 μ m. La ligne d'alumine provenant du kit CS15 de calibration Picoprobe est de dimensions w=24 μ m, s=14 μ m et wg=160 μ m, t=3 μ m, L=6600 μ m.



Fig. III-39 Constante de phase et constante de pertes des guides coplanaires définis ci-dessus.

III.3.3)Mesures térahertz.

Les mesures térahertz s'effectuent en collaboration avec Jean François Lampin du groupe EPIPHY (EPItaxie et PHYsique des hétérostructures) à l'IEMN. Le principe de mesure est décrit dans la thèse de Ludovic Desplanque [63]. Ces mesures se différencient de celles effectuées par les analyseurs de réseau par leur caractère temporel et non fréquentiel. Le schéma de principe est donné en Fig. III-40a. Les mesures s'effectuent par échantillonnage en temps équivalent. La valeur instantanée du signal est prélevée en incrémentant l'instant du signal d'un pas temporel grâce à une ligne à retard motorisée permettant de reconstruire l'impulsion. De ce fait, le signal est obligatoirement répétitif. Une impulsion électrique subpicoseconde est générée sur une ligne à rubans coplanaires grâce à la disposition sur la ligne d'un patch semiconducteur pompé par un système constitué d'un laser femtoseconde. Le premier laser de la chaîne, non représenté sur la figure, est un Nd : YVO₄ doublé en fréquence qui fournit une puissance de 10W à une longueur d'onde de 532nm. Celui-ci vient pomper un laser Titane : Saphir pour obtenir une impulsion laser de durée réglable entre 80-120fs à une longueur d'onde comprise entre 700 et 1000nm et avec une fréquence de répétition de 75MHz. La puissance optique moyenne de 5 à 10 mW constitue le signal de pompe du patch. Les matériaux formant les patchs de pompe et de sonde sont choisis de manière à obtenir l'effet de photoconduction de l'AsGa-BT pour la génération et l'effet d'électro-absorption (effet Franz-Keldysh) de l'AlGaAs-BT pour la détection à une longueur d'onde commune, ici de 810nm. En effet, l'incorporation d'aluminium dans l'arséniure de gallium permet de décaler l'énergie de bande interdite de l'AsGa de 1,42eV (875nm) à 1,55eV (800nm). L'AsGa-BT épitaxié par jet moléculaire à Basse Température (200 à 300°C, recuit 40 secondes à 580°C) permet d'obtenir une durée de vie des porteurs de l'ordre de 200fs à quelques picosecondes compatible avec l'utilisation de ce matériau comme émetteur et détecteur THz, contrairement à l'AsGa épitaxié à plus haute température dont la durée de vie des porteurs est de quelques nanosecondes. L'impulsion électromagnétique femtoseconde générée couvre un spectre jusqu'aux fréquences térahertz. La ligne à rubans coplanaires est caractérisée grâce au report de trois patchs [64]: un premier pour la génération et deux autres pour caractériser la transmission, en déplaçant le point d'impact du laser sur ces patchs en deux positions de la ligne (Fig. III-40b). La ligne a des largeurs de ruban/fente/ruban respectivement de 10/10/10µm avec une épaisseur de métallisation d'un micromètre. De plus, une disposition adaptée des patchs permet d'éviter les échos dus aux extrémités des lignes. Ainsi, la longueur de la ligne est de huit millimètres. Sur l'une des extrémités de la ligne, des plots de 100µm x 100µm sont dessinés pour pouvoir y connecter une polarisation externe nécessaire à l'obtention des effets électro-optiques. Les patchs sont de dimensions 500x500x2µm. Les mesures réalisées sont données Fig. III-41.



Fig. III-40 (a) le système optique nécessaire pour la génération et la réception de l'onde téraherz et (b) Principe de caractérisation de la propagation de la ligne à rubans coplanaires avec le patch d'AsGa comme générateur et les deux patchs d'AlGaAs comme sondes.



Fig. III-41 Signaux temporels de l'impulsion incidente (z=0) et après une propagation (longueur z=2.455mm) sur la CPS de dimensions $10/10/10\mu$ m déposée sur un multicouche de pTMDS de 47 μ m et silicium dopé N (résistivité 5-10 Ohms.cm).

III.3.4) Extraction des permittivités diélectriques.

L'extraction de la permittivité diélectrique s'effectue de manière différente selon que l'on fait les mesures sur les analyseurs de réseaux ou sur le banc térahertz.

De nombreuses méthodes existent dans la littérature pour extraire la permittivité diélectrique complexe des substrats sur lesquels sont déposés des guides coplanaires [65, 66].

Nous avons développé une méthode pour obtenir les paramètres de permittivité diélectrique du substrat à partir du modèle de W. Heinrich [67]. Ce modèle semi analytique et quasistatique est basé sur la théorie des lignes. Il permet d'obtenir les paramètres linéiques R, L, C, G de la ligne CPW. Celui-ci permet de prendre en compte la dispersion fréquentielle des lignes de transmission en intégrant dans le modèle une évolution fréquentielle des paramètres R, L (modification des pertes métalliques et de l'inductance en fonction de la fréquence d'utilisation) dans les calculs. La propagation de l'onde sur la ligne coplanaire s'établie sur le mode fondamental coplanaire et quasi-TEM comme nous l'avons vu précédemment. Les paramètres [S] obtenus par les deux bancs Agilent et Anritsu sont transformés en paramètres chaînes [Ch] pour permettre l'identification avec les paramètres chaînes standards d'une ligne de transmission à pertes. Nous avons alors accès à l'impédance caractéristique et la constante de propagation complexe de la ligne par les relations suivantes:

$$Zc = 50 \cdot \sqrt{\frac{ch_{12}}{ch_{21}}} = Rc + jXc$$
 Équation III-2

et

$$\gamma \times l = \operatorname{Arg\,sinh}(\sqrt{\operatorname{ch}_{12} \cdot \operatorname{ch}_{21}})$$
 Équation III-3

Le rapport de l'impédance caractéristique Zc sur la constante de propagation complexe γ est identifié avec les composantes parallèles de la ligne de transmission, soit G la conductivité linéique et C la capacité linéique:

$$\frac{\gamma}{Zc} = G + jC\omega$$
Équation III-4

Cette relation permet de séparer les composantes parallèles (G et C) du modèle d'une ligne de transmission à pertes. Les valeurs de permittivité complexe sont retrouvées à partir des paramètres C et G du modèle quasi-statique de W. Heinrich par les relations :

$$\mathbf{C} = 2 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \left(\mathbf{F}_{up} + \boldsymbol{\varepsilon}_{rsubstrat} \cdot \mathbf{F}_{low} \right)$$
 Équation III-5

$$G = 2 \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{rsubstrat} \cdot tan \,\delta_{substrat} \cdot F_{low}$$
 Équation III-6

Flow et Fup sont des paramètres géométriques de la structure établie dans le modèle de Heinrich à partir d'intégrales elliptiques (voir annexe VI.2). Ce modèle considère une ligne coplanaire avec des largeurs de plan de masse finies, une hauteur de substrat semi infinie et une épaisseur de métallisation non nulle. Ce modèle a été appliqué à la ligne d'alumine dont les valeurs de permittivités sont bien connues et sert de comparaison. Les résultats obtenus sont présentés Fig. III-42 et Fig. III-43. Des pics de résonance apparaissent pour tous les multiples entiers de la demi longueur d'onde dus aux erreurs sur les paramètres [S]. Ce problème est amplement décrit dans la littérature lors d'extraction de permittivité diélectrique à partir de mesures hyperfréquences avec des guides rectangulaires ou coaxiaux à faibles pertes. Dans notre cas, le niveau des paramètres de réflexions à ces points de fréquences étant très faible, il est difficile pour les VNA d'apprécier la phase des ondes réfléchies. Pour notre calcul, cette imprécision se reporte aussi sur le calcul d'impédance. Le calcul sur la constante de propagation est épargné grâce à l'utilisation de l'argument du sinus hyperbolique d'un produit et non d'un rapport. Des solutions mathématiques existent pour palier ces effets de résonances; soit on ajoute une étape dans les calculs en exprimant la capacité et la conductivité linéique de la ligne de transmission en fonction de la permittivité diélectrique effective complexe, soit on rétrécit la longueur de la ligne de manière à ne pas obtenir de résonance mais dans ce cas la précision est moindre. La première solution, décrite dans [68] est choisie et adaptée pour obtenir, à partir de la constante de propagation, la permittivité diélectrique complexe effective. Celle-ci permet d'obtenir le calcul de capacité et de permittivité diélectrique complexe grâce aux formulations suivantes:

$$\gamma = \omega \cdot \sqrt{\varepsilon_0 \cdot \mu_0} \cdot \sqrt{\varepsilon r_{eff}}^*$$
Équation III-7
G + jC ω = 2 $\omega \varepsilon_0 \cdot \varepsilon r_{eff}$ "+C_{air} $\cdot \varepsilon r_{eff}$ 'Équation III-8

Les valeurs calculées par cette dernière méthode, nettement plus stable, de la permittivité complexe de l'alumine mesurée à l'aide de CPW sont ϵ r~10,4 et tan δ ~0,013 à f=200GHz.



Fig. III-42 Impédance caractéristique complexe du guide coplanaire sur alumine (caractéristiques décrites Fig. III-38).



Fig. III-43 Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe et du facteur de pertes brutes (ϵ ', tan δ) et corrigés (ϵ '_{cor}, tan δ _{cor}) en fonction de la fréquence pour le guide sur alumine.

La méthode est appliquée aux mesures des CPW sur substrat de pTMDS sur silicium pour les deux épaisseurs de pTMDS définies au paragraphe III.3.2) (Fig. III-44). Les valeurs de la permittivité complexe du pTMDS varient avec l'épaisseur, montrant à posteriori l'influence du susbtrat de silicium sur la partie réelle de la permittivité du pTMDS. Nous obtenons $\epsilon r \sim 3,11$ et tan $\delta \sim 0,06$ à f=200GHz pour l'épaisseur de 50µm et $\epsilon r \sim 3,91$ et tan $\delta \sim 0,059$ à f=200GHz pour l'épaisseur de 20µm.



Fig. III-44 Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe corrigés en fonction de la fréquence pour deux épaisseurs de pTMDS sur substrat de silicium haute résistivité.

Les valeurs de la permittivité complexe du pTMDS obtenues pour une épaisseur de 20 μ m nécessitent un modèle composé d'une bicouche pTMDS sur silicium. On utilise un modèle multicouche issu de la littérature à partir de transformations conformes. En effet, les méthodes quasi-statiques consistent à modifier le plan de section droite du guide coplanaire par transformations conformes successives pour se ramener à un condensateur plan dont on sait calculer la capacité. La méthode proposée par quelques auteurs, notamment E. Chen & S.Y. Chou [69], consiste à calculer les capacités partielles liées à chaque couche, disposées en parallèle. Néanmoins, les méthodes de calcul de capacités partielles en parallèle sont erronées pour le cas où $\epsilon 1 < \epsilon 2$, $\epsilon 1$ étant la permittivité diélectrique de la couche prés de la métallisation et $\epsilon 2$, la permittivité diélectrique du substrat. Dans ce cas, le substrat doivent être modélisée

sous forme de capacités partielles disposées en série [70]. Par conséquent, le modèle utilisé est celui décrit par G. Ghione & al [71] qui reprend la formulation de W. Heinrich en modifiant l'expression de la demi capacité et celle de la conductance du demi plan inférieur. Les valeurs des permittivités diélectriques complexes sont représentées Fig. III-45. Le modèle est appliqué aux deux lignes d'épaisseurs de pTMDS différentes. Les calculs sont effectués sur la ligne dotée d'une épaisseur de 50µm. Nous remarquons que la valeur de ɛr n'a pratiquement pas évoluée (ɛr=3.3). Par contre, la valeur du facteur de pertes du pTMDS a diminué vers la valeur tan δ =0,004 par rapport aux résultats précédents pour une fréquence de 200GHz. La valeur du facteur de perte est à prendre avec précaution car elle est du même ordre de grandeur que le facteur de pertes approximé du silicium haute résistivité (>10000 Ohms.cm), c'est-à-dire tan δ_{si} HR~1.10⁻⁴ [72]. La solution pour obtenir l'évolution correcte du facteur de pertes serait d'effectuer des mesures sur des lignes CPW sur du silicium issu des mêmes wafers que ceux utilisés pour la réalisation des lignes CPW sur substrat de pTMDS. Malgré tout, les calculs sont effectués sur la ligne CPW avec une épaisseur de 20µm. Les valeurs obtenues sont un peu différentes des mesures réalisées avec une épaisseur de 50µm: ϵ r=4,85 et tan δ =0,00085 à une fréquence de 200GHz.



Fig. III-45 Permittivités diélectriques complexes extraites avec un modèle multicouche pour deux épaisseurs de pTMDS.

Pour le banc térahertz, la propagation du signal électrique est écrite sous la forme :

$$V(f,L) = V(f,0)e^{-(\alpha(f)+j\beta(f))L}$$
Équation III-9

avec V(f, L) la transformée de Fourier du signal après une longueur de propagation L sur la ligne. $\alpha(f)$ est l'atténuation fréquentielle et $\beta(f)$ est la constante de phase fréquentielle. La partie réelle de la permittivité diélectrique effective de la structure est obtenue en prenant le rapport des transformées de Fourier de l'impulsion à la génération sur celle après la propagation sur la ligne CPS. Ces signaux temporels sont représentés au paragraphe III.3.3). La vitesse de phase obtenue à partir de l'argument de ce rapport permet de calculer la permittivité diélectrique de la ligne par la relation :

$$\upsilon_{\Phi}(\mathbf{f}) = \frac{2\pi \mathbf{f}}{\beta(\mathbf{f})}$$
Équation III-10

$$\varepsilon_{\rm reff}(f) = \left(\frac{\beta(f)c_0}{2\pi f}\right)^2$$
Équation III-11

La permittivité diélectrique effective obtenue est représentée Fig. III-46 et montre que le mode de propagation est très faiblement dispersif. La permittivité diélectrique effective ε_{eff} est approximativement la moyenne des permittivités diélectriques des couches supérieures et inférieures. La permittivité du substrat est déduite de ε_{reff} (Fig. III-47). L'atténuation linéique de la ligne CPS, calculée à partir du module des rapports des modules des transformées de Fourier des impulsions après génération et après propagation, est représentée Fig. III-48. La courbe de régression permet d'obtenir le facteur de pertes diélectriques tan δ , évalué à environ 0,04 à une fréquence de 200GHz.



Fig. III-46 Permittivité diélectrique effective de la ligne CPS de dimensions $10/10/10\mu m$ sur une couche pTMDS de 47 μm de hauteur, déposé sur substrat silicium dopé N, de résistivité 5-10 Ohms.cm.



III.4. CONCLUSION

Nous avons inversé les données de mesures issues d'annalyseurs de réseaux vectoriels jusque 220GHZ et de données issues d'un banc électro-optique temporel jusque 1THz. Nous avons utilisé des méthodes annlytiques à partir de transformations conformes. Ces modéilisations sont bien adaptées aux guides coplanaires (CPW) et aux lignes à fentes coplanaires (CPS). Les valeurs de permittivité diélectrique complexe du pTMDS sont de l'ordre de 3,3 pour la partie réelle et de l'ordre de 4.10⁻³ pour l'angle de perte à la fréquence de 200GHz. Pour le banc électro-optique, les valeurs pour la permittivité diélectrique sont 4 pour la partie réelle et 4.10⁻² pour l'angle de perte à 200GHz. Ces valeurs sont obtenues à partir d'approximation et nécessitent des méthodes plus précises. Néanmoins, nous obtenons un bon recouvrement des valeurs sur la bande 100-220GHz entre les deux méthodes. Les mesures montrent que le polymère est très faiblement dispersif sur toute la gamme 0,1-1THz. C'est une très bonne nouvelle pour la suite du projet. Les valeurs vont maintenant nous servir pour modéliser le BioMEMS.

IV.ELABORATION ET EXPLOITATION DU BIOMEMS TERAHERTZ.

investigation directe d'ondes térahertz, de détecter et de caractériser des solutions de biomolécules en phase liquide. Le challenge est de palier la très forte absorption aux fréquences THz des biomolécules en solutions aqueuses (atténuation de l'eau environ 240cm⁻¹ à 1THz) par une réduction des volumes investigués en utilisant des canaux microfluidiques. Les technologies microsystèmes sont bien adaptées à cette orientation.

Le schéma de principe du BioMEMS est décrit sur la Fig. IV-1. Il comporte deux étages. L'étage supérieur est destiné à la réalisation de fonctions microfluidiques (séparation, mélange, réaction...), tandis que l'étage inférieur est la partie sonde électromagnétique, dédiée à la mesure THz sur des lignes de propagation coplanaires. Dans un premier temps, il est envisagé d'analyser des solutions, mais aussi de suivre une réaction biochimique telle qu'une réaction enzymatique aux cours du temps. Cette orientation est rendue possible par l'intégration d'une architecture en trois dimensions et par la fonctionnalisation de la surface des réacteurs.

L'assemblage des BioMEMS est assez délicat comparativement aux puces de la microélectronique classique, notamment pour les parties fonctionnalisées (biorécepteur) du système [73]. En effet, l'encapsulation doit éviter le contact entre les matériaux non biocompatibles et le biorécepteur ou l'analyte. D'autre part, les composés chimiques utilisés ne doivent pas interférer avec le biorécepteur. C'est un véritable challenge pour l'intégration poussée de biocapteurs. De même, la température des procédés doit être modérée pour éviter la dénaturation des éléments de détection des bioréacteurs. Nombreuses sont les protéines qui se dénaturent au dessus de 40°C. Par comparaison, l'ADN se dénature aux alentours de 95°C. De ce fait, il est nécessaire de retarder le plus loin possible dans la séquence de fabrication, l'intégration des substances biologiques constituants le biorécepteur.

Nous étudions dans ce chapitre les conditions de réalisations des canaux microfluidiques par gravure plasma. Nous envisagerons aussi de montrer la possibilité d'un « collage à froid »

du microsystème, condition nécessaire pour la fonctionnalisation localisée en structure ouverte.



Fig. IV-1 Schéma de principe d'un BioMEMS composé de deux niveaux : niveau 1 : préparation de la solution biologique par une fonction microfluidique. Niveau 2 : étage de mesure composé d'une ligne coplanaire qui constitue la sonde électromagnétique.

IV.1. ELABORATION DES FONCTIONS MICROFLUIDIQUES (CANAUX).

Nous trouvons dans la littérature de nombreuses études sur la confection de microstructures en résine, déposée par centrifugation tel que la PMMA, la SU8, le PDMS. Ce dernier est un polysiloxane, voisin du pTMDS. Il posséde des propriétés très intéressantes notamment d'élastomère pour une utilisation en microfluidique [74]. Le PDMS apparaît aussi en technologie MEMS pour la confection de valves ou de capteurs d'accélération. Par exemple, de nouvelles structures de capteurs combinant microfabrication en polymère et micro usinage silicium font leurs apparitions. La structure du PDMS, formant la masse du capteur, est reporté sur un wafer en silicium pour obtenir un capteur en trois dimensions [75]. De même, nous trouvons sur le PDMS, habituellement microstructuré par moulage, une littérature détaillée sur sa gravure [76], le collage assisté par plasma [77] et une tendance générale pour rendre cette filière compatible avec les techniques microélectroniques.

IV.1.1)Réalisation des demi canaux par gravure profonde d'organosilicé.

Deux bâtis sont disponibles à l'IEMN pour graver le pTMDS : un bâti de gravure RIE Plasmalab 80plus de la société OXFORD et un bâti de gravure profonde par ICP (Inducted Coupled Plasma) avec le système Oracle de la société Trion. Celui-ci comporte deux chambres : une chambre pour les gaz Cl₂, BCl₃, CF₄, O₂ et Hélium et une chambre comportant les gaz SF₆, CHF₃, Argon, O₂, CH₄ et H₂. La puissance délivrée par le générateur radiofréquence 13,56MHz alimentant le porte substrat est de 300W maximum. Les sources ICP sont d'une puissance de 600W pour la première chambre et 1200W pour la deuxième chambre. La solution choisie pour graver le pTMDS est le système Oracle. C'est une amélioration de la RIE (Reactive Ion Etching) qui, avec des conditions appropriées, densifie le plasma par couplage inductif.

Le polymère, d'une densité voisine de 1, est principalement composé d'une matrice formée de chaînes de 2 à 3 groupements Si-O-Si, avec la présence de groupements Si-OH, une possible réticulation par le carbone (liaisons Si-CH₂-Si, Si-O-C...) et la présence de liaison Si-H. Les gaz typiques pour graver les matériaux à base de silicium, sont les gaz fluorés. Les gaz disponibles à l'IEMN sont l'hexafluorure de soufre SF₆, le trifluorométhane CH₃ et le tétrafluorométhane CF₄. Des essais de gravures ont été effectués avec un mélange CF₄/O₂ avec un masque de nickel de 1000Å. La puissance ICP et RIE sont respectivement fixées à 200 et 150W. La vitesse de gravure au CF₄/O₂ est de l'ordre 0,4µm/min avec une vitesse latérale de 0,24µm/min à 20/5sccm à une pression de 50mT et 0,22µm/min avec une vitesse latérale de 1 la Fig. IV-2-a est le résultat d'une gravure de deux motifs espacés de 3,6µm sur le masque de nickel. Néanmoins, le masque de nickel, suspendu à cause de la sous gravure (Fig. IV-2-b), se désagrège au bout d'une vingtaine de minutes, donnant un plateau à mi hauteur (Fig. IV-2-c et d) pour les gravures plus longues. L'ajout d'un masque en résine optique peut améliorer la résistance du masque.



Fig. IV-2 Gravure ICP du pTMDS avec un masque en nickel. Images a) et b) gravure avec un mélange de gaz CF_4/O_2 40/5 à une pression de 70mT durant 20 minutes. Sur l'image b), le masque de nickel est conservé. Images c) et d) : vue en coupe et de face d'un motif gravé avec un mélange de gaz CF_4/O_2 20/5sccm à une pression de 50mT durant t=55 minutes.

Nous obtenons à l'aide de cette méthode, une rugosité non négligeable que nous n'avons pas évaluée. Néanmoins, l'écoulement au sein des microcanaux est fortement laminaire, et donc la rugosité des parois n'est pas un facteur trop limitant pour avoir un écoulement correct du fluide. Des tests restent à effectuer pour diminuer la rugosité par des conditions de gravure plus isotropes en fin de processus mais augmentant la sous gravure.

IV.1.2) Assemblage de deux couches de pTMDS.

D'une manière générale, les phénomènes d'adhésion ne sont pas totalement clarifiés. De même, l'adhérence est un domaine encore fortement basé un certain nombre de règles empiriques. La tenue d'un collage est mesurée par un essai de séparations d'où l'on en déduit les forces. Celles-ci dépendent de la géométrie des structures et des conditions de l'expérience [78]. Les recherches actuelles progressent sur le sujet, surtout depuis le développement de

l'AFM – Atomic Force Microscopy – qui permet de mesurer aussi les forces d'adhésion. Les traitements de surface sont propices au collage mais il est difficile de les quantifier.

Dans le cadre de ce travail, nous sommes amenés à faire l'étude de l'assemblage par collage de 2 niveaux composés tout deux d'un wafer silicium sur lequel est déposée une couche de pTMDS. Pour coller deux matériaux, des groupements fonctionnels sont nécessaires à la surface des deux couches pour permettre un « ancrage » par échange physicochimique. Un traitement de surface doit être pratiqué afin de les rendre actives le plus uniformément possible. Le but du traitement de surface est d'augmenter l'énergie de la surface en créant des radicaux très réactifs pour permettre l'adhésion avant que l'énergie de surface ne revienne à son niveau de repos. Il se fait par un réarrangement des radicaux au cours du temps et par un échange physicochimique entre la surface et l'atmosphère.

La principale difficulté pour l'étude du collage assisté par plasma est le nombre élevé de paramètres : la puissance, le débit des gaz, la pression de travail et le temps. A cela s'ajoute la puissance de l'ICP si le réacteur possède cette ressource et les paramètres de la colleuse. Notre étude est restreinte au collage obtenu par un traitement plasma d'oxygène. Le collage consiste à mettre en contact deux échantillons de pTMDS préalablement oxydés. Le collage est rendu possible par les liaisons polaires O-H, instables en surface du pTMDS, pour permettre la formation de liaisons covalentes Si-O-Si entre deux couches de polymère. Par conséquent, des liaisons fortes et stables de type SiH, CH sont prohibées. L'obtention des sites de liaisons OH est faite par élimination du carbone. Les essais de collage ont débuté à l'aide de paramètres plasmagènes permettant le collage du PDMS. Si le résultat est satisfaisant sur le PDMS, ces paramètres ne permettent pas le collage de deux couches de pTMDS. Divers essais ont été effectués et les meilleurs résultats ont été obtenus sur le TRION pour une puissance ICP de 200W, une puissance RIE de 70W et une pression de 150mT durant 15 secondes. La durée du traitement est courte pour ne traiter que la surface du polymère, sous pression assez élevée pour favoriser l'action chimique et non mécanique. La composante ICP assure la densification du plasma afin d'augmenter l'action par rapport à un plasma réalisé avec une RIE seule. La qualité du collage est déterminée qualitativement et la pression est effectuée manuellement de même que l'appréciation de l'adhérence. Néanmoins, cette approche n'est pas suffisante à cause du manque de répétitivité dans la mise en œuvre et le manque de critères quantitatifs.

L'énergie de surface est un paramètre très important pour assurer une bonne adhérence entre les films de pTMDS. En effet, pour une même géométrie de la surface, plus l'énergie de surface est élevée, plus le collage, ici hydrophile, sera performant : l'énergie de surface est l'image du nombre de liaisons que la surface peut créer lors de sa mise en contact avec une autre surface, multiplié par l'énergie de ces liaisons. On comprend donc qu'une forte énergie de surface puisse être un gage de qualité de l'adhésion.

Nous considérerons que l'angle de contact d'une goutte d'eau est un bon indicateur de la variation de l'énergie de surface. Pour faciliter l'étude et permettre de comparer différents traitements, l'angle de contact est mesuré à l'aide du goniomètre Digidrop de la société GBX sur la surface de pTMDS traité. Une baisse de l'angle d'une goutte d'eau traduit une augmentation de l'énergie de surface du substrat : nous ne nous intéressons ici qu'aux variations de l'énergie de surface afin d'obtenir une énergie la plus forte possible. Partant des essais précédents, des études ont été menées pour quantifier l'action du plasma d'oxygène. L'angle de goutte d'eau évolue d'environ 93° pour une couche de pTMDS non traitée à environ 6° pour une couche traitée. Le plasma est réalisé avec le bâti Plasmalab 80plus avec une puissance RIE de 50W, un débit d'oxygène de 50sccm, une pression de 150mTorr et une durée de 15 secondes. Celles-ci semblent conforter les principaux paramètres du plasma (temps, pression et puissance). Le relevé de l'évolution temporelle de l'angle de goutte (Fig. IV-3) pour des temps inférieurs à 10 secondes est difficile. En effet, la régulation de la puissance réfléchie par la valeur des condensateurs de la boite d'accords du bâti n'est pas suffisamment rapide vis-à-vis de la durée du traitement. L'action chimique du plasma d'oxygène progresse jusqu'à un minimum d'angle de goutte, la surface devient de plus en plus oxyder jusqu'à ce minimum. Au-delà, c'est l'effet physique qui prend le dessus et va rendre la surface de plus en plus hydrophobe en brisant les liaisons en surface.

L'action du traitement par plasma n'est pas permanente et l'angle de goutte finit par remonter à la valeur initiale. Quelques séries de mesures dans les mêmes conditions de puissance, débit des gaz et pression permettent d'obtenir cette évolution en fonction du temps après traitement et de la position de la mesure par rapport au centre du dépôt. L'étude réalisée montre que le vieillissement du traitement par plasma O₂ diffère, non seulement en fonction de la zone du wafer (Fig. IV-4), mais également d'un essai à l'autre. Sur ces figures, les courbes foncées correspondent aux zones les plus proches du centre du dépôt, les plus claires représentant celles qui sont proches du bord du wafer. D'autres essais, non représentés sur cette même figure dans un souci de clarté, ont des résultats comparables. L'évolution de

l'angle de goutte parait parfois non monotone ce qui pourrait être dus à l'apparition d'espèces transitoires en surface, qui provoqueraient une élévation de l'angle de goutte et donc une baisse de l'énergie de surface. Ces composés n'étant pas stables, l'angle de goutte baisse à nouveau par la suite.



Fig. IV-3 Evolution de l'angle de goutte en fonction du temps de traitement par plasma d'oxygène.



Fig. IV-4 Evolution de l'angle de goutte en fonction du temps après traitement par plasma d'oxygène d'une couche de pTMDS de 15µm d'épaisseur avec en paramètre, différentes zones du centre du dépôt (zone 1) vers le bord du wafer trois pouces (zone 4).

Nous avons commencé des études mécaniques pour évaluer l'adhésion de deux couches de pTMDS. Afin de qualifier l'adhérence, un banc de flexion trois points ainsi qu'une presse ont été fabriqués dans le but d'étudier plus en détail l'adhérence de deux couches de pTMDS traitées par plasma de manière systématique. A cet effet, deux éprouvettes en silicium de 400µm d'épaisseur, calibrées en dimensions de 5 x 25mm et recouvertes d'une couche de pTMDS de 15µm d'épaisseurs traitée par un plasma d'oxygène, sont mis en contact sous pression pour obtenir le collage. L'étude, à partir de laquelle nous obtenons des premiers résultats intéressants, est plus amplement décrite en annexe I. Tout défaut de la surface implique un défaut de collage. Par exemple, les nodules dus à l'humidité, comme ceux décrits au paragraphe III.2.1), ont une influence directe sur la formation de vide indésirable à l'interface : étant plus hauts que la surface, ils entreront préférentiellement en contact avec la surface en regard. Ce phénomène est visible sur la Fig. IV-5. La présence d'un nodule, au centre de l'image, a amoindri les forces de pression sur les zones environnantes. Les zones foncées sur l'image sont des zones où des arrachements de matière ont eu lieu lors du décollage. Elles n'apparaissent pas autour du nodule. Notons que l'adhésion de couches de pTMDS collées semble bonne d'après les images obtenues après décollement des deux couches (Fig. IV-6a et b). Certains endroits semblent remettre en cause l'intégrité même du pTMDS ou bien d'autres positions affectent l'adhérence de l'oxyde de silicium avec le pTMDS.



Fig. IV-5 Vue au microscope optique de la surface du pTMDS après décollement. Au centre, un nodule ayant apparu lors de la phase de dépôts du pTMDS, nous montre clairement un défaut d'adhérence autour de cet îlot.



Fig. IV-6 Surfaces de pTMDS décollées et observées par microscopie optique. Nous pouvons voir des arrachements de matière sur chacune des figures, révélant une bonne résistance mécanique de l'interface.

Enfin, nous avons commencé à évaluer l'influence des étapes technologiques sur la tenue du collage. La fabrication des lignes de propagation électromagnétique et les canaux microfluidiques nécessitent des étapes de dépôt métallique et de gravure. La couche métallique, ici du nickel, est gravée chimiquement à l'aide d'une solution de HNO₃/H₂O puis rincée à l'eau distillée. Sécher directement l'échantillon sans rincer à l'eau désionisée (EDI) semble améliorer sensiblement la tenue de collage sans être pour autant satisfaisant. Des mesures XPS¹⁴ ont été effectuées sur des échantillons où l'étape de dépôt de nickel et celle de sa gravure ont été réalisées. Les mesures XPS permettent de déterminer la présence de nickel ou non. Le spectre XPS d'un échantillon de pTMDS déposé sur silicium est présenté Fig. IV-7. Pour limiter les effets de charge du polymère, l'épaisseur de pTMDS est d'un micron. Le spectre montre la présence d'oxygène, de carbone et de silicium dans le polymère. L'inconvénient de la mesure XPS est de ne pas pouvoir observer l'hydrogène. Par contre, l'oxydation est parfaitement observable : diminution du pic de carbone avec une augmentation de la contribution de l'oxygène. D'autre mesures ont été faites sur des échantillons de 10µm de pTMDS pour se rapprocher de la hauteur caractéristique propre aux microsystèmes. Les mesures XPS ne donnent ici qu'une indication qualitative des constituants intéressants étant donné que le pTMDS se charge de manière trop importante durant la mesure. Ensuite, le traitement plasma d'oxygène est réalisé sur deux couches, l'une vierge et l'autre ayant subie les étapes de métallisation-gravure du nickel. Les spectres de la première

¹⁴ Spectroscopie d'électron émis par des rayons X, réalisée sous ultra vide (<1.10⁻⁸mbar).

couche montrent le caractère oxydé de la surface du pTMDS par la diminution de la teneur en carbone des méthyles et de l'augmentation du pic d'oxygène. Sur la deuxième couche, le spectre montre la présence de nickel, vraisemblablement issu de la saturation de l'attaque acide. Nous pouvons dire que les résidus de nickel tendent à dégrader la tenue du collage.



Fig. IV-7 Spectre en énergie des électrons émis par excitation aux rayons X (XPS) d'une couche de pTMDS vierge de tout traitement. L'épaisseur de dépôt est d'environ 1µm. L'effet de charge est estimé à une dizaine d'eV.



Fig. IV-8 Autre couche de pTMDS traitée avec un plasma d'oxygène. L'épaisseur de dépôt est d'environ 10µm. L'effet de charge, plus important que l'étude précédente, est estimé à 60 eV.



Fig. IV-9 Autre couche de pTMDS sur laquelle est déposée une couche de nickel qui est gravée chimiquement puis traitée avec un plasma d'oxygène. L'épaisseur de dépôt est d'environ 10µm. L'effet de charge est estimée à 31 eV.

IV.1.3) Réalisation des premiers canaux mixtes silicium/pTMDS.

Le but de cette étude est de tester le collage par plasma du pTMDS sur un dispositif simple permettant de capoter une structure de microcanaux. Cette étape est nécessaire pour la réalisation du biocapteur définie dans le paragraphe IV.2.

Les microcanaux ont été gravés dans le silicium à l'aide d'un bâti de gravure de la société Surface Technology System (STS) avec un procédé appelé Advanced Silicon Etch (ASETM). Il effectue des séquences de passivation/gravure permettant d'obtenir des rapports de forme important (>25:1). La sélectivité est importante (de l'ordre de 100:1 pour la résine), les flancs restent droits en gardant des vitesses de gravure importantes (plusieurs micromètres de silicium gravés par minute). La seule limitation inhérente à la gravure plasma est l'évolution de la vitesse de gravure en fonction du rapport de forme vertical du motif à graver. Le bâti utilisé, dénommé Multiplex ICP-ASE^{HRM}, est conçu pour les gravures de type Bosch. Pour cela, le plasma est créé à partir d'une source ICP pouvant aller jusque 3000 Watt avec une fréquence de 13.56MHz et une polarisation du plateau obtenu par un générateur de puissance maximale de 50 watt, opérant à une fréquence de 450kHz ou 13,56MHz. La pression à vide est de l'ordre de 10⁻⁷mTorr et la pression de travail est de l'ordre d'une dizaine de mTorr. Les circuits d'adaptation ainsi que les vannes d'alimentation des gaz ont des temps de réponses très courts nécessaires pour ce type de gravure cyclique. Les gaz employés sont du SF₆/O₂ pour la gravure et C₄F₈ pour la passivation. Le porte substrat peut être refroidi jusque -40°C et est rainuré pour que l'hélium puisse refroidir le substrat qui est maintenu en place par application d'un champ électrostatique. Des bobines sont disposées autour de la chambre pour dévier éventuellement les ions issus de la décharge, généralement alimentées avec un retard après le début des cycles de gravure.

Les microcanaux sont réalisés en deux parties : les microcanaux proprement dits réalisés dans un wafer de silicium standard trois pouces poli des deux cotés et le capot réalisé en pTMDS. Ces deux parties sont ensuite collées pour obtenir la structure finale.

La première partie consiste à fabriquer les microcanaux puis des accès capillaires dans un wafer de silicium poli deux faces d'orientation cristalline (100). Le masque permettant la gravure à l'aide du bâti STS sur deux niveaux (accès capillaires et microcanaux) est réalisé par un double composé d'aluminium/résine épaisse AZ9260 (Clariant). Dans un premier temps, l'aluminium est ouvert pour réaliser le masque des microcanaux. Dans un deuxième

temps, le masque de résine est fabriqué pour la gravure des accès capillaires. Ce masque est ensuite retiré pour ne laisser que le masque en aluminium servant à la gravure des microcanaux. Les images de la gravure de tels canaux sont présentées Fig. IV-10. Cette partie est recouverte ensuite par une couche de pTMDS d'une épaisseur de trois microns pour permettre le collage Fig. IV-11.



Fig. IV-10 Microcanaux réalisés par gravure profonde du silicium a). Détails sur la jonction capillaire-microcanal en b) et c). Détails des flancs composés de stries caractéristiques des cycles de la gravure du procédé Bosch (d).



Fig. IV-11 Mêmes microcanaux mais après dépôt de pTMDS d'une épaisseur de 3µm.

La seconde partie est la fermeture des microcanaux pour assurer l'étanchéité lors de l'écoulement du liquide sous pression. Cette étape consiste à encapsuler les microcanaux à l'aide de capots. La difficulté est de les disposer de manière assez précise pour couvrir les microcanaux. La fabrication des capots utilise une couche sacrificielle en résine optique (Fig. IV-12). Une enduction et une lithographie de résine optique AZ9260 d'une épaisseur de 60µm sont réalisées sur un wafer de silicium standard trois pouces. Une couche de pTMDS d'une épaisseur de 30µm est alors déposée et la résine est ensuite insolée « pleine plaque » au travers du pTMDS. En effet, nous avons montré que le pTMDS est transparent aux UV, comme nous l'avons vu avec les analyses par ellipsométrie.



Fig. IV-12 Etapes technologiques de l'assemblage de la partie supérieure constituant les capots et la partie inférieure constituant les microcanaux.

La conformation du dépôt de pTMDS est mise à profit dans l'étape de préparation des capots. En effet, lors d'un dépôt de pTMDS, l'épaisseur déposée sur la surface par rapport à celle des flancs est environ deux fois moindre (Fig. IV-13a et b).



Fig. IV-13 Dépôt de pTMDS sur résine AZ9260 d'une épaisseur d'environ 40µm pour la fabrication des capots.

Les deux parties sont ensuite exposées au plasma d'oxygène, réalisé ici avec le bâti Plasmalab 80plus avec une puissance RIE de 50W (diamètre électrode 240mm), un débit d'oxygène de 50sccm, une pression de 150mTorr et une durée de 15 secondes. Les deux parties sont alignées et mises en contact. Ces deux étapes sont effectuées grâce au système double aligneur et colleuse MA6 et SB6 de Suss MicroTec. Le système MA6 permet l'alignement de deux wafers par les faces arrières lors de la lithographie. Un module remplace le porte masque comportant un plateau en fer et le porte substrat comportant un disque en pyrex. Le wafer supérieur est chargé avec la face à coller vers le bas. Les marques d'alignement sont prises en photo et gardées en mémoire. Il est ensuite déplacé vers le haut du module et maintenu grâce à un vide effectué au niveau du plateau en fer. Des lamelles métalliques d'une épaisseur de 200µm sont placées sur les bords de ce wafer pour éviter le contact avec le wafer inférieur. Ce dernier est ensuite chargé et aligné avec les marques d'alignement photographiées précédemment. L'ensemble est finalement mis en contact avec les lamelles métalliques. L'ensemble solidaire composé du plateau, des deux wafers et du disque de pyrex est chargé dans la colleuse SB6. Ce système permet un collage par thermocompression sous vide primaire. Il comporte deux mâchoires métalliques avec lesquelles la mise en pression est effectuée par un vérin pneumatique. L'ensemble plateau-les deux wafers- disque de pyrex est placé entre ces deux mâchoires, lamelles métalliques retirées. La colleuse comporte différents paramètres telle que la pression, la température et différentes durées (temps de mise en contact, durée de la rampe de température, de la pression, etc...).

L'ensemble est ensuite placé dans le révélateur AZ351b pour développer la résine insolée de la partie inférieure pour ne laisser que la couche de pTMDS. Le révélateur est préféré à l'acétone pour supprimer la résine. Néanmoins, la pénétration du révélateur dans la structure entre les deux wafers de trois pouces est très lente. De plus, l'inhomogénéité de l'épaisseur du dépôt de pTMDS sur un wafer trois pouces augmente la surface des zones non assemblées.

Un autre aspect problématique du collage concerne la contamination éventuelle par l'air ambiant et le retour à l'état initial durant le temps nécessaire à l'alignement des deux wafers. En effet, le traitement de surface par plasma d'oxygène et l'assemblage ne sont pas effectués dans la même pièce. Notons que le temps impartit à l'assemblage participe aussi à diminuer l'effet du traitement de surface. L'idéal serait d'effectuer le traitement plasma dans le bâti de la colleuse pour un meilleur rendement.

Finalement nous pouvons conclure que l'étape de collage assisté par plasma est une étape délicate et finalement compliquée dans la réalisation de microcanaux. En effet, les paramètres de mise au point sont nombreux et l'environnement influence cette étape de manière aléatoire. La possibilité d'incorporer le traitement de surface dans la machine de collage serait un plus non négligeable. A cela s'ajoute la difficulté de caractériser de manière simple un « bon » collage d'un point de vue tenue mécanique et d'étanchéité.

IV.2. MISE EN ŒUVRE DU MICROSYSTEME.

IV.2.1)Simulation de la sonde électromagnétique.

Dans ce travail, nous cherchons à caractériser des biomolécules en solution dans une très large bande de fréquence allant de 0,5GHz à 1THz. Dans la littérature, il y a très peu de données sur les valeurs de permittivité diélectrique des biomolécules à ces fréquences.

De ce fait, nous avons opté pour une caractérisation à l'aide d'une ligne de propagation plutôt que d'utiliser un résonateur ou une cavité à réponse étroite en fréquence. L'étage « sonde électromagnétique » est composé d'une partie de ligne de propagation couplée aux canaux et l'autre partie est consacrée aux accès de mesure. En effet, les canaux comporte une partie supérieure étanche. Pour la portion de ligne CPW couplée avec les microcanaux (Fig. IV-14), le dimensionnement des lignes est réalisé entièrement avec Microwave Studio (MWS). L'évolution de la permittivité complexe est modélisée par un modèle de Debye du second ordre dont les coefficients sont donnés par J.T. Kindt & *al* [79]. L'obtention d'une impédance caractéristique de ligne de 50 ohms pour la configuration comportant les microcanaux remplis d'eau donne un ruban central de 70µm de large pour une fréquence de 140GHz. La longueur de sonde est fixée à un millimètre afin d'obtenir une absorption acceptable donnant une valeur mesurable avec l'analyseur de réseaux, de l'ordre de -20dB à 220GHz (Fig. IV-15).



Fig. IV-14 Partie simulée avec MWS du guide coplanaire couplé avec les microcanaux placés dans les fentes du guide.



La ligne coplanaire dépasse de part et d'autre du capot supérieur afin de permettre l'accès à l'analyseur de réseau vectoriel pour la bande 0,5-220GHz. Ces portions de ligne ont un ruban central de 50µm et des fentes de 8µm, compatibles avec l'écartement des pointes de la stations de mesure de 50µm et 150µm. Ces lignes d'accès, qui sont des CPW sur substrat de pTMDS, sont dimensionnées comme au chapitre précédent pour obtenir une impédance caractéristique de 50 Ohms (w=60µm, s=8µm, wg=200µm) avec une longueur de 100µm. Une transition progressive, d'une longueur de 100µm, est utilisée pour ajuster la largeur des guides coplanaires.

L'encapsulation des canaux est effectuée à l'aide d'un capot en pTMDS dont l'assise s'étend sur 400µm de part et d'autre des canaux et dépasse latéralement des plans de masse de la CPW. Ces portions de lignes ayant une partie supérieure en pTMDS sont de mêmes dimensions que la partie sonde (chargée par les canaux). Par contre, l'inconvénient de la géométrie de cette structure est que l'on ne peut pas modéliser de manière analytique simple cette topologie de ligne. Les résultats de simulations réalisées par MWS de la structure Fig. IV-17, avec les canaux vides et remplis d'eau d'une hauteur de 20µm, sont présentés Fig. IV-18. L'extraction de permittivité nécessite la mise au point d'un moyen faisant appel à la modélisation électromagnétique numérique réalisée elle aussi par Microwave Studio, ce qui est décrit dans le paragraphe IV.3.



Fig. IV-17 Représentation en 3D et dimensions de la structure de la sonde électromagnétique avec les accès coplanaires. Caractéristiques du guide coplanaire d'accès: Waccés=60µm, Saccés=8µm, Wgaccés=200µm, La=200µm (transition progressive comprise). Caractéristiques du guide coplanaire encapsulé: Wc=70µm, Sc=30µm, Wgc=184µm, Lc1=400µm, Lsonde=1000µm.



Fig. IV-18 Paramètres [S] de la structure simulée avec des microcanaux vides (bleu) et remplis d'eau (rouge).

Pour la bande THz, le dimensionnement est effectué avec les mêmes outils. Les caractéristiques géométriques de la CPS de la partie réservée aux accès, sont : $10/10/10\mu$ m. La longueur des transitions progressives fait 100µm. La longueur du canal est par contre fixée à 500µm du fait de la plus grande absorption aux fréquences supérieures. Au niveau du canal, les dimensions rubans/fente/rubans sont de 10/30/10µm. L'assise du capot de part et d'autre du canal est de 400µm et les CPS de ces parties sont de mêmes dimensions rubans/fente/rubans que le tronçon de CPS avec le canal. La longueur patch-capot est 2100µm, transitions comprises. Par contre, la longueur de la ligne CPS située derrière le capot est de 600µm, transition comprise. La longueur de ligne est réduite par rapport aux lignes utilisées pour mesurer le pTMDS afin de pouvoir disposer de plusieurs structures sur un wafer. La longueur de l'ensemble est de 6000µm. La modélisation de cette structure est donnée Fig. IV-19 et Fig. IV-20, à l'aide de MWS en utilisant l'évolution temporelle du champ électrique en z=0 et z=L=2500µm, l'axe z étant l'axe de propagation. Les résultats de cette simulation sont présentés Fig. IV-21 avec les canaux de 20µm vides et remplis d'eau. Nous pouvons observer une atténuation modérée de l'impulsion du champ électrique après propagation dans la structure remplie d'eau. L'extraction de permittivité sera traitée au paragraphe IV.3.



Fig. IV-19 Structure CPS de la sonde électromagnétique pour la bande Térahertz.



Fig. IV-20 Structure CPS simulée sous MWS.



Fig. IV-21 Résultat de la simulation MWS de la structure de la sonde électromagnétique formée par une ligne CPS pour les mesures THz.

IV.2.2) Conception du microsystème/dispositif de mesure.

La sonde électromagnétique étant dimensionnée, il est nécessaire de connecter l'alimentation en solution biologique.

Les capillaires en silice fondue utilisés pour les accès microfluidiques ont des diamètres intérieurs de 20, 30 et 40µm et extérieur de 150µm. La connexion des capillaires est réalisée sur le flanc de la structure. En effet, les mesures sur les VNA nécessitent de poser les pointes des sondes avec précision grâce à une binoculaire (Fig. IV-22). Le rayon de courbure minimum des capillaires en silice fondue et la hauteur du plan de travail de l'objectif ne permettent pas la connexion de ces capillaires par le dessus, perpendiculairement à la structure, d'où la nécessité d'utiliser le niveau inférieur en silicium.



Fig. IV-22 Analyseur de réseau vectoriel 140-220GHz avec l'objectif au centre de l'image permettant de poser avec précision les pointes de mesure.

Le biocapteur (Fig. IV-23) consiste en un empilement de niveaux formés de couches polymère/silicium. Cet ensemble est réalisé à l'aide d'un alignement et d'un collage à froid par traitement du polymère, suivi de son alignement. Le niveau central renferme la sonde, le niveau inférieur amène et refoule le fluide à analyser dans la sonde comme représenté Fig. IV-23. Les canaux sont de taille 30x20µm. L'encapsulation des canaux est réalisée au moyen d'un capot transparent en pTMDS (Niveau 3 sur la Fig. IV-24) afin d'observer dans un premier temps, la circulation du fluide biologique.


Fig. IV-23 Vue de l'assemblage final du BioMEMS montrant la CPW pris en sandwich entre deux couches de pTMDS et l'ensemble des canaux. Le liquide circule au moyen de capillaires et de microseringues connectés au BioMEMS.



Fig. IV-24 Vue éclatée du même microsystème de mesure qui est constitué d'un assemblage de couche de pTMDS et de couches Silicium+pTMDS. Le pTMDS est la couche qui permet le collage à froid (plasma) de deux niveaux.

Une calibration de type TRL in situ, est effectuée dans le plan situé au niveau du capot pour une meilleure précision. Elle consiste en un jeu de deux accès successifs en transmission (Thru), d'un élément en court circuit ou en circuit ouvert (Reflect) et une longueur de ligne de propagation placée entre deux accès. Cette dernière amène un déphasage centré autour de 90°. L'importance de la bande de fréquence investiguée dans cette étude, nécessite un jeu de lignes de différentes longueurs. Tout écart éloigné de cette valeur de déphasage 90°, augmente l'erreur de mesure. Ce type de calibration a pour avantage de prendre en compte les transitions progressives des accès ainsi que le couplage sonde de l'analyseur de réseaux/ligne coplanaire de la structure.

Le dispositif complet composé du BioMEMS, des sondes de l'analyseur, du système de pompage extérieur composé de deux microseringues et des capillaires d'alimentation en solution biologique est représenté Fig. IV-25. La circulation du fluide biologique est réalisée à l'aide de pousses seringues automatisés. Ils sont référencés par la société KD Scientific sous l'appelation KDS100. Ils permettent des vitesses de translation du piston de seringue d'environ 2,1µm/min à 212µm/s et supportent des seringues de 10µl à 60ml. Avec une seringue de 10µl, nous obtenons des débits compris entre 0,1 à 126µl/h (resp. 1,7nl/min à 2,1µl/min). L'aiguille de la microseringue est en inox et interchangeable avec un diamètre interne de 180µm et externe de 520µm avec un embout plat. Elle est connectée au tube capillaire par un système de raccord par manchon du fabriquant Upchurch scientific.



Fig. IV-25 Schémas du système entier de caractérisation électromagnétique de solution biologique.

IV.2.3)Procédé de fabrication du BioMEMS.

Plusieurs structures de BioMEMS sont fabriquées sur un wafer de 3 pouces, soit 10 BioMEMS en guide coplanaire pour les mesures sur VNA et 4 BioMEMS pour les mesures Térahertz. Les différentes structures sont entourées par un système de poutre et point d'ancrage, sur toute la hauteur du substrat, permettant la libération des structures une fois les étapes technologiques terminées (Fig. IV-26). La fabrication du BioMEMS nécessite 3 masques pour la réalisation du niveau inférieur, 4 masques pour le niveau central et 1 masque pour le capot. De nombreux essais ont été effectués pour optimiser les étapes de masquage, notamment dans le choix des matériaux. En effet, toutes les gravures profondes par plasma sont réalisées dans le bâti Multiplex ICP-ASE de la société Surface Technology Systems et permet d'obtenir une vitesse de gravure élevée comprise entre 5 et 8µm/minute. Cependant, lors de gravure profonde de longue durée et compte tenu des fortes puissances injectées dans le plasma, l'échauffement est important pour les masques. Deux cas se produisent alors. Soit le masque est gravé avant la fin de la gravure des canaux, c'est-à-dire que le silicium est gravé pleine plaque conduisant à une augmentation plus importante de la température. Cela se traduit par une augmentation de la vitesse de gravure du silicium et une isotropie plus importante. Soit le masque de résine est calciné et il devient très difficile à enlever. De même, l'ordre de ces étapes est important pour éviter des lithographies sur motifs profonds.



Fig. IV-26 Image partielle des masques réalisés pour la fabrication des BioMEMS à base de CPW et de CPS.

IV.2.3.a) Niveau inférieur : substrat de connexion capillaire.

Le procédé de fabrication du niveau inférieur débute par un dépôt d'aluminium en face avant sur un wafer de silicium standard poli deux faces (d'orientation cristalline (100) d'épaisseur standard 380µm) d'environ 500Å par pulvérisation magnétron. Un dépôt de 500Å de chrome en face arrière par pulvérisation est effectué pour les marques d'alignement (Fig. IV-27a).

La couche d'aluminium constitue le masque pour la gravure des canaux microfluidiques. Il est réalisé par gravure de la couche d'aluminium (Fig. IV-27b). La résine est retirée avec de l'acétone.

Un nouveau masque de résine épaisse AZ9260 est réalisé pour les accès capillaires. Lors de la révélation, l'aluminium est de nouveau attaqué, laissant le silicium à nu. La gravure du silicium est effectuée dans le bâti Multiplex sur une hauteur d'environ 130µm. Le masque de résine AZ9260 est ensuite retiré pour faire apparaître le masque d'aluminium (Fig. IV-27c).

Une nouvelle gravure de type Bosch sur 20µm de hauteur permet de réaliser à la fois les canaux qui vont des capillaires jusqu'au dessous de la sonde électromagnétique et au même moment, de poursuivre la gravure des accès capillaires pour obtenir les 150µm de hauteur correspondants aux 150µm de diamètre extérieur du capillaire (Fig. IV-27d).

Une dernière gravure de type Bosch sur environ 220µm de hauteur permet de réaliser le pré découpage de chacune des structures en face arrière (Fig. IV-27e). Le masque d'aluminium est finalement retiré pour laisser le silicium nu en face avant sur lequel est déposé une fine couche de pTMDS d'épaisseur 2µm nécessaire au collage avec le niveau intermédiaire (Fig. IV-27f).



Fig. IV-27 Etapes technologiques pour la réalisation du niveau inférieur comportant les accès des tubes capillaires

IV.2.3.b) Niveau central : étage sonde électromagnétique.

Le procédé de fabrication pour la réalisation du niveau central débute par deux dépôts d'aluminium par pulvérisation magnétron d'environ 1µm en face avant et d'environ 500Å en face arrière d'un wafer de silicium intrinsèque d'orientation cristalline (100) d'une épaisseur de 100µm (Fig. IV-28a). Le but de la couche en face avant est de réaliser une membrane permettant de boucher des colonnes traversant le silicium et gravées en face arrière. De cette façon, le dépôt de pTMDS ne viendra pas boucher ces accès dans le dispositif final. Les

colonnes servent à la communication de la circulation de la solution biologique entre les deux niveaux.

Une lithographie optique est réalisée sur les deux faces pour réaliser les colonnes ainsi que les séparations de chaque BioMEMS en face arrière. La résine déposée en face avant n'est pas insolée pour protéger l'aluminium lors de la révélation de la résine. Toutes les résines sont retirées en plongeant le wafer dans l'acétone. Une double lithographie est ensuite réalisée pour graver la couche épaisse d'aluminium constituant les bouchons. Compte tenu de son épaisseur, la couche d'aluminium est gravée avec une solution H₃PO₄/HNO₃/Hac/H₂O (acide OrthoPhosphorique/acide nitrique/acide acétique/eau), chauffée à 50°C, avec des proportions respectives de 80/5/5/20 ml pour une meilleure sélectivité avec le masque ainsi qu'une vitesse de gravure plus importante de l'aluminium. Toutes les résines sont supprimées avec l'acétone (Fig. IV-28b).

Une gravure dans le bâti Multiplex est effectuée pour la réalisation des colonnes permettant la traversée du wafer en évitant l'élargissement des autres motifs plus larges. La vitesse de gravure des colonnes est d'environ 2μ m/minute en raison de leurs faibles dimensions (une vingtaine de micromètres contre une cinquantaine pour les autres motifs, ici gravé à une vitesse d'environ 7μ m/minute) (Fig. IV-28c).

Le wafer est ensuite nettoyé. Une couche de pTMDS est utilisée comme diélectrique supportant les lignes électromagnétiques, réalisées par la méthode décrite au chapitre III (Fig. IV-28d et e).

Une nouvelle couche de pTMDS est déposée, couvrant les rubans des lignes (Fig. IV-28f).

Un masque métallique/résine est réalisé dans un premier temps pour la gravure d'une partie des microcanaux et dans un deuxième temps, la seconde partie des canaux ainsi que les capots dégageant les lignes coplanaires des accès (Fig. IV-28g et h). Une fine couche de pTMDS d'épaisseur d'environ 2µm est déposée en face arrière pour le collage avec le niveau inférieur.

114



Fig. IV-28 Etapes technologiques pour la réalisation du niveau central comportant microcanaux et sondes électromagnétiques.

IV.2.3.c) Encapsulation des canaux. Assemblage final.

Le capot est fabriqué à l'aide d'un wafer de silicium de $100\mu m$ d'épaisseur sur lequel est déposée une couche sacrificielle d'aluminium et une couche de SiO₂ (Fig. IV-29a).

Un masque de résine est réalisé pour graver le silicium (Fig. IV-29b). Cette étape est nécessaire pour la libération des structures.

Une couche de pTMDS composant le capot proprement dit est déposée sur la face gravée (Fig. IV-29c). Un collage à froid des couches de pTMDS du capot sur la couche de pTMDS du niveau central des sondes, est réalisé avec alignement (Fig. IV-29c et e). Cela est rendu

possible grâce au double système MA6 (Mask Aligner)/SB6 (Substrat Bonder) de SUSS MicroTec.



Fig. IV-29 Etapes technologiques pour l'encapsulation des microcanaux qui consistent dans un premier temps, à réaliser le capot puis à coller ce niveau avec le niveau central.

Le niveau central est collé de la même manière avec le niveau inférieur comportant les accès capillaires (Fig. IV-30a à c). Le wafer sacrificiel est séparé du capot grâce à la gravure chimique de l'aluminium.



Fig. IV-30 Etapes technologiques aboutissant à la structure finale : collage du niveau central avec le niveau inférieur, gravure du wafer supérieur pour libérer les différentes structures.

IV.3. METHODOLOGIE D'EXTRACTION DES SPECTRES TERAHERTZ.

IV.3.1)*Inversion numérique de permittivité diélectrique.*

La méthode d'inversion présentée dans le paragraphe III.3.4) a l'avantage principal de déterminer avec une bonne précision, la permittivité d'une structure relativement simple. Dans la configuration BioMEMS comportant des structures microfluidiques décrites en trois dimensions, l'expression analytique des formules d'inversion devient difficile. C'est la raison pour laquelle nous avons également développé un modèle numérique d'inversion en utilisant directement le logiciel de calcul électromagnétique MWS. La méthode d'inversion consiste à utiliser les paramètres [S] de la ligne de transmission obtenus par ce logiciel et d'utiliser sa fonction d'optimisation afin de minimiser la relation suivante:

$$\min\left(\left|\mathbf{S}_{21m} - \mathbf{S}_{21c}\right|^2 + \left|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{df}}\left(\mathrm{Arg}(\mathbf{S}_{21m}) - \mathrm{Arg}(\mathbf{S}_{21c})\right)\right|^2\right) \qquad \text{Équation IV-1}$$

Où S21m et S21c sont respectivement les paramètres de transmission mesurés et calculés de la ligne. La convergence vers la solution est réalisée avec un algorithme de Quasi-Newton développé par CST dont les variables sont la partie réelle et le facteur de pertes de la permittivité diélectrique complexe de la couche à caractériser.

L'extraction de la permittivité diélectrique complexe a été effectuée sur des guides coplanaires d'un kit de calibration de Cascade® Microtech utilisant un substrat d'alumine. Cette approche a permis de valider dans un premier temps, notre procédure d'inversion. Dans un second temps, nous avons appliqué la méthode sur un substrat de pTMDS déposé sur silicium. Les structures et les paramètres géométriques sont présentés Fig. IV-31 et dans le Tableau IV-1.



Fig. IV-31 Différentes topologies de guides coplanaires pour extraire la permittivité diélectrique complexe.

Substrat	Alumine (en µm)	pTMDS/silicium (en µm)
Longueur	1025	6400
fentes	14	12
Hauteurs	250	47
Epaisseur de métallisation	3	1
Largeur du ruban central	24	47
Largeur des rubans des plans	160	200
de masse		

Tableau IV-1 Paramètres géométriques des différents guides coplanaires utilisés pour l'extraction de la permittivité diélectrique complexe.

L'extraction est effectuée sur la ligne d'alumine à une fréquence de 180 GHz. Nous obtenons une valeur finale de $\varepsilon r=9,6$ et tan $\delta=0,02$ (noté Er et Tan_D, Fig. IV-32) après une dizaine d'étape d'optimisation. Ces valeurs sont en bonnes concordances avec la littérature (noté Er(*) et Tan_D(*) sur la même figure). La durée de calcul nécessaire pour obtenir ce résultat est d'environ 30 minutes pour un point de fréquence. Quand nous appliquons ce procédé à la ligne coplanaire sur substrat de pTMDS, cette durée passe à 6 heures, probablement due aux pertes plus élevées. La valeur finale est de $\varepsilon r=3$, tan $\delta=0,1$ (Fig. IV-33).

Parameter value F=180GHz Parameter value F=180GHz 16 0,16 8 8,0 Er Er ۲ ا 0,14 🙃 ∎-Er - Tan D 0.7 Tan D (* 0,12 Tangent (Tan_ 6 0,6 Loss Tangent (Tan 0,1 0,5 0,08 0,4 0,06 0,3 Loss] 0,04 2 2 1 0,2 2 0,02 0.1 0 0 0 0 0 2 6 8 10 12 4 2 12 0 4 6 8 10 Optimizer step Optimizer step Fig. IV-32 Permittivité diélectrique complexe Fig. IV-33 Extraction de la permittivité de l'alumine extraite par optimisation de diélectrique complexe du pTMDS par Microwave studio à partir de mesure d'un optimisation de Microwave Studio. guide coplanaire à 180GHz. Les valeurs indicées les données par (*) sont constructeurs à une fréquence de 1MHz par Cascade® Microtec ($\epsilon r=10$ et tan $\delta=0,001$). S-Parameters in dB S-Parameter in dB 0 0 S1.1 → S1.1mes -0.5 S1.1 S1,1mes -10 S2,1 - S2,1mes -4 -1.5 -20 -2 -2 -2,5 -3 -2 -2,5 -8 S(dB) S11 -30 -3 -12 -3.5 -40 -4 -16 -4.5 -50 -5 -20 160 180 **F (GHz)** 200 220 140 160 180 F (GHz) 200 220 140 Fig. IV-34 Paramètres [S] mesurés dans la Fig. IV-35 Paramètres [S] mesurés dans la bande G (140-220 Ghz) du guide coplanaire bande G (140-220 Ghz) du guide coplanaire avec un substrat d'alumine de longueur de sur un substrat pTMDS de longueur de 1024µm (en foncé) et calculés après injection 6400µm (en pointillés) et calculés après de la permittivité diélectrique complexe (en injection de la permittivité diélectrique

Sur les Fig. IV-34 et Fig. IV-35, les calculs sont extrapolés autour de 180 GHz grâce à un modèle de Debye pour la permittivité diélectrique de chacun des deux substrats.

complexe.

clair).

Pour les lignes CPS, cette méthode est bien adaptée. En effet, le simulateur exécute ces calculs dans le domaine temporel qui est aussi celui des mesures térahertz. L'optimisation consiste à minimiser cette fois la différence entre le retard entre les impulsions de la mesure et celui du calcul. La même chose est réalisée pour l'atténuation subie par l'impulsion. Le retard est pris entre les deux maximums de chaque impulsion et l'atténuation est obtenue avec le rapport des amplitudes. Cette optimisation est calculée en supposant qu'il n'y a pas de dispersion supportée par la ligne CPS lors de la propagation. Il est possible de modéliser la ligne CPS munie de ces plots d'excitation et de sonde mais le nombre de mailles obtenu avec cette structure serait de l'ordre de plusieurs millions. Pour accélérer la simulation, seule la ligne située entre les deux patch est simulée.



Fig. IV-36 Représentation partielle de la ligne CPS mesurée.

Les signaux temporels, représentés Fig. IV-37, sont obtenus manuellement par ajustement successif des valeurs de permittivité du pTMDS afin de se rapprocher au plus près du retard et de l'atténuation de la Fig. III-41. L'excitation est de forme gaussienne définie par MWS en fonction de la bande de fréquence définie, entre 0 et 1THz. Les valeurs de permittivité obtenues pour le pTMDS sont ϵ r=4,3 et tan δ =0,005 pour la bande de fréquence allant jusqu'à 1THz. En perspective, cette étape pourrait faire l'objet d'une « automatisation » en utilisant la fonction d'optimisation de MWS de la même manière que la ligne CPW.

121



Fig. IV-37 Forme des signaux temporels de l'excitation et après une longueur L=2,455mm de propagation sur la CPS.

IV.3.2)Inversion numérique de permittivité diélectrique appliquée à la sonde du BioMEMS.

Nous appliquons maintenant notre méthode d'extraction à l'ensemble du BioMEMS. La structure est celle de la Fig. IV-17. L'éthanol est choisi comme liquide test de la méthode en raison de ses pertes plus modérées que celle de l'eau. La permittivité de l'éthanol est modélisée par un modèle de Debye du second ordre dont les valeurs de permittivité sont prises à 180GHz. Ces valeurs sont $\epsilon r=2,77$ (notée Er(*) sur la Fig. IV-38) et tan $\delta=0,23$ (notée $Tan_D(*)$ sur la Fig. IV-38). La structure est simulée avec de l'éthanol circulant dans les microcanaux. La permittivité définie par le matériau supposé inconnu n'est plus le substrat de la coplanaire mais celle du liquide placé dans les canaux. L'évolution des paramètres de permittivité permettant la convergence vers la solution est représentée Fig. IV-38. L'évolution de l'erreur au cours de l'optimisation est représentée Fig. IV-39. Vingt heures sont néanmoins nécessaires pour accomplir l'inversion de permittivité. Les valeurs trouvées par l'inversion sont $\epsilon r=2,76$ and $tan\delta=0,25$.



Fig. IV-38 Extraction de la permittivité diélectrique complexe de l'éthanol circulant dans les microcanaux du BioMEMS avec l'inversion de permittivité réalisée par MWS.



Fig. IV-39 Evolution de la fonction d'erreur entre les valeurs de permittivités « consignes » et les valeurs de permittivités « solutions » au cours de l'optimisation.

Nous venons de montrer la possibilité de faire des mesures de permittivité complexe de solution circulant dans les canaux de notre dispositif. Nous avons développé pour cela une méthode d'inversion de permittivité diélectrique à partir d'une méthode numérique. Cette méthode a été tout d'abord appliquée aux lignes CPW et CPS étudiées de manière analytique au chapitre III.3, et ensuite dans le cas de la structure de BioMEMS. Ces mesures peuvent être réalisées à des fréquences jusque 220GHz sur la « sonde » CPW et jusqu'à 1THz sur la sonde CPS. Ces dispositifs de mesures sont en cours de réalisations. Ils permettront de caractériser des solutions biologiques de biomolécules de grosses tailles telles que par exemple, l'albumine ou l'hémoglobine, en modifiant la concentration d'eau.

V. CONCLUSION.

Nous avons vu que les recherches en spectroscopie térahertz (THz) montrent un apport intéressant dans la reconnaissance ou la structure conformationnelle des biomolécules. Les analyses se font essentiellement en phase solide, après une préparation de l'échantillon. Une demande forte des biologistes concerne l'examen de telles biomolécules dans leur milieu naturel et de façon non-invasive. Néanmoins, l'étude de ces biomolécules en solution généralement aqueuse, est rendue difficile par une absorption aux fréquences THz.

Nous montrons que l'analyse THz sur des petits volumes permet d'avoir des mesures compatibles avec la dynamique des instruments. Nous nous sommes donc orientés vers les technologies microsystèmes, et en particulier, les BioMEMS. Nous avons opté pour le développement d'une nouvelle filière technologique compte tenu de la spécificité des mesures. Nous avons justifié le choix d'une technologie mixte polymère/silicium afin d'assurer la compatibilité de la microfluidique, de la propagation THz et du greffage éventuel de biomolécules. Nous montrons que les techniques « plasma froid » sont une bonne alternative pour assurer ces compatibilités. De plus, l'optimisation du procédé, nous a permis d'utiliser les techniques de la microélectronique pour réaliser les fonctions THz.

Des essais de microstructuration du pTMDS par des techniques de gravure profonde ont été réalisés pour obtenir les briques de base nécessaires à l'élaboration d'un système microfluidique. Des sillons permettant la réalisation de microcanaux d'une vingtaine de microns ont été obtenus et cette étape reste à optimiser. De plus, nous avons montré que la gravure de canaux dans le polymère n'affecte pas sa qualité mécanique et chimique.

Au final, l'ensemble de cette démarche donne la possibilité de voir émerger cette technologie dans le monde industriel, surtout par son aspect de production de masse. Au delà de ce premier aspect, nous nous sommes particulièrement intéressés à la détermination des caractéristiques diélectriques du polymère, préalable essentiel à la conception de circuits THz plus complexes. Les valeurs obtenues donnent un polymère très faiblement dispersif sur toute la gamme 0,1-1THz avec une permittivité diélectrique réelle de 3,3 et un angle de perte parmi les meilleurs à 5.10^{-3} à 200GHz.

Enfin, la structuration 3D des BioMEMS, et plus généralement de tout microsystème, reste la contrainte la plus difficile. Elle passe par une étape de collage des structures qui est souvent délicate. Nous avons démontré que l'assemblage de deux couches de pTMDS est possible par une réactivation des surfaces sous plasma d'oxygène. Cette phase de réalisation du BioMEMS reste à conforter, en particulier, par des études d'étanchéité.

L'ensemble des briques de base de la fabrication d'un BioMEMS spécifique à l'analyse THz de solutions biologiques est fait. La perspective la plus intéressante de ce travail est concrétisée par le développement d'un nouveau bâti opérationnel dans la salle blanche de l'IEMN. Ce bâti plasma possède toutes les fonctionnalités pour que d'autres groupes de recherche en microsystème l'utilisent. De plus, le laboratoire GéPIFREM avec qui nous avons développé cette nouvelle approche, d'abord sous forme d'une ACI, puis actuellement sous forme de projet ANR, a décidé d'intégrer l'institut comme nouveau groupe de recherche. Cette activité sera nettement renforcée.

Trois points nous semblent important de privilégier.

En premier lieu, la possibilité d'agir sur le processus de fabrication permet de structurer le dépôt. Par exemple, l'augmentation du débit d'oxygène rend le polymère plus poreux, et donc présente une permittivité et des pertes diélectriques plus faibles, mais au détriment de ses qualités microfluidiques. On peut alors envisager le dépôt final d'une couche à maillage plus dense pour assurer l'étanchéité du pTMDS.

En second lieu, nous avons montré de façon qualitative, que l'introduction d'enzymes sur un substrat dans la chambre de réaction, et son activation par un plasma d'oxygène crée une adsorption encore partielle mais significative des enzymes sur le substrat. De plus, ces enzymes sont toujours actives. Nous avons donc démontré la possibilité de déposer in situ des enzymes ou des protéines au sein d'un bâti de dépôt plasma sans altération notable de leur fonctionnalité [80]. Il reste à concevoir le moyen de nébuliser ces solutions protéiques par exemple en utilisant des nébulisateurs de spectroscopie de masse. Cette approche fait actuellement l'objet d'une thèse.

En troisième lieu, et afin de conforter encore davantage les propriétés diélectriques, nous pouvons envisager l'utilisation d'autres monomères. Les dépôts plasma de polymères constituent une nouvelle approche y compris dans le domaine de la microélectronique. L'utilisation d'une préparation de BCB permet d'obtenir un polymère de grande qualité

diélectrique pour les interconnections [81]. Nous sommes nous même en train de vérifier la possibilité d'utiliser des monomères organosiliciés autres que le TMDS afin de réduire la teneure en carbone présentant une forme autre que méthylique et améliorant la transmission des ondes THz.

Nous avons montré au cours de ce travail, que le dépôt plasma froid en post décharge lointaine de polymères est susceptible d'apporter un moyen technologique nouveau et fortement évolutif de la conception et la fabrication de BioMEMS THz. L'ensemble de cette étude peut être étendue au champ de recherche des microsystèmes.

VI.ANNEXES

VI.1. ANNEXE 1 : MODELISATION DE L'EAU PAR UN MODELE DE DEBYE DU SECOND ORDRE.

Ce modèle est valable, pour l'eau, jusqu'à 409GHz [79].Les valeurs des constantes sont :

 ϵ_{∞} =4,59 $\epsilon_{statique1}$ =77,97 $\epsilon_{statique2}$ =6,18 τ_1 =8,32ps τ_2 =1,02ps.

à inclure dans la formule de Debye :

 $\varepsilon_{r} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{statique1} - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau_{1}} + \frac{\varepsilon_{statique2} - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau_{2}}$ Équation VI-1

Les changements dans la permittivité diélectrique sont effectués à l'aide d'un coefficient k =0,9 ; 0,98 ; 1 ; 1,02 et 1,1, mis en facteur devant l'expression ci dessus (sauf pour les constantes de temps qui restent fixes).

VI.2. ANNEXE 2: CALCULS ANALYTIQUES SUR LES GUIDES COPLANAIRES.

A partir de la matrice S complexe mesurée de la ligne coplanaire, les paramètres chaînes sont calculés :

$$[ch] = \begin{bmatrix} \frac{(1+s_{11})(1-s_{22})+s_{12}s_{21}}{2s_{21}} & \frac{(1+s_{11})(1+s_{22})-s_{12}s_{21}}{2s_{21}} \\ \frac{(1-s_{11})(1-s_{22})-s_{12}s_{21}}{2s_{21}} & \frac{(1-s_{11})(1+s_{22})+s_{12}s_{21}}{2s_{21}} \end{bmatrix}$$
Équation VI-2

A partir de laquelle, par identification à la matrice chaîne d'une ligne avec pertes :

$$ch = \begin{bmatrix} ch \gamma & Zc \times sh \gamma \\ \frac{sh \gamma}{Zc} & ch \gamma \end{bmatrix}$$
 Équation VI-3

Nous obtenons l'impédance caractéristique de la ligne Zc à l'aide de :

$$Zc = 50 \times \sqrt{\frac{ch_{12}}{ch_{21}}} = Rc + jXc$$
 Équation VI-4

et

$$\gamma \times l = \arcsin h(ch_{12} \times ch_{21})$$
 Équation VI-5

De là, nous obtenons le facteur β l qui est composé du produit de la constante de propagation par la longueur de la ligne, β étant la partie imaginaire de la constante de propagation complexe de la ligne γ .



Fig. VI-1 Evolution du produit de la constante de propagation par la longueur de la ligne pour une fréquence comprise entre 140-220GHz.

Le mode coplanaire (mode quasi TEM) est supposé se propager le long de la ligne. Des créneaux d'amplitude 2π sont ajoutés au niveau des sauts d'angle afin d'obtenir une droite. Avec une régression polynomiale de type ax+b, j'ajoute –b à la courbe afin d'obtenir une droite passant par zéro (mode TEM).

Nous constituons $\gamma = \alpha + j\beta$ et nous identifions G et C selon :

$$\frac{\gamma}{Zc} = G + jC\omega$$
Équation VI-6

Avec G et C, nous calculons avec W. Heinrich [67] la permittivité diélectrique complexe :

$$\varepsilon_{\rm r}^{'} = \frac{C}{2 \times \varepsilon_0 \times F_{\rm low}} - \frac{F_{\rm up}}{F_{\rm low}}$$
Équation VI-7
$$\varepsilon_{\rm r}^{''} = \frac{G}{2 \times \varepsilon_0 \times F_{\rm low} \times \omega}$$
Équation VI-8

 F_{low} et F_{up} étant des paramètres géométriques de la structure. Ces termes sont issus des transformations conformes.

VI.3. ANNEXE 3: CARACTERISATION MECANIQUE DU COLLAGE.

Deux systèmes ont été fabriqués en aluminium de manière simple et rapide pour caractériser l'adhérence de deux couches de pTMDS dans le but d'étudier de voir l'influence sur l'adhérence de différents paramètres de la mise en contact des deux couches tel que temps de mise sous pression, temps avant collage,...

Concernant le système de collage, la problématique principale est le bon positionnement relatif des éprouvettes : la zone collée doit être particulièrement répétable, sur le plan dimensionnel. Cependant, le positionnement des éprouvettes sera effectué à la main, ce qui ne garantit pas une grande précision. De plus, les surfaces qui seront collées doivent être préservées de tout contact avant le collage (cela polluerait les surfaces et introduirait une très grande variabilité expérimentale). C'est pourquoi un système de presse a été conçu. Il permet de priver les éprouvettes de tous les degrés de liberté nécessaires, tout en étant suffisamment simple d'utilisation. Le système a donc été réalisé grâce à une fraiseuse. On peut voir Fig. VI-2 une photo de cette presse. Afin de coller le plus précisément possible aux conditions de la machine de collage, on appliquera lors du collage une masse de 1,2kg correspondant à la pression utilisée de 5 bars lors de l'utilisation de la machine de collage. Cependant, il ne sera pas possible de travailler en haute température et dans le vide, même primaire. On supposera qu'il s'agit là d'une hypothèse défavorable. De plus, notre but est de réaliser un classement entre les différentes méthodes de traitement de surface : en première, approche, on considèrera que ce classement ne sera pas modifié par la température et la pression. Pour éviter un contact linéique dû à un petit défaut de parallélisme, il fallait rendre une petite partie de ses degrés de libertés à l'échantillon inférieur par le biais d'un empilement de fines couches textiles sous la zone de contact. Ces couches de textile sont, lors du collage, sollicitées de façon inhomogène, ce qui conduit à leur déformation : elles agissent alors comme une sorte de rotule, et permettent un contact total entre les éprouvettes. On notera que ceci introduit des forces tangentielles au niveau du contact entre les éprouvettes. Cependant, étant donné les angles considérés (de l'ordre du degré), on les considérera comme nulles. Une fois cette petite modification effectuée, nous avons pu réaliser des collages.



Fig. VI-2 Système de presse pour coller deux éprouvettes.

Le banc de flexion 3 points a été réalisé dans un cadre en aluminium (Fig. VI-4). Pouvoir détecter la force maximale supportée par l'assemblage serait le plus intéressant, cependant cela est difficile à mettre en œuvre de façon simple et dans des délais réduits. Nous nous sommes donc orientés vers une détection de la flèche à la rupture dont le principe est imagé Fig. VI-3. En effet, le laboratoire dispose de palpeurs précis au micromètre près, ce qui nous permettra d'avoir une grande sensibilité. Le déplacement sera donc imposé à l'aide d'une vis, mise en rotation à l'aide d'un papillon (la tête de la vis accueillant la tête du palpeur). La vis a été taillée en pointe à son extrémité inférieure, afin d'éviter la mise en rotation de l'assemblage (causée par la transmission d'un moment via un contact vis/ silicium de rayon trop élevé). D'habitude, on cherche à répartir les forces sur la largeur de l'éprouvette ; dans notre cas, cette tâche est assurée par le silicium, dont la rigidité est grande. Ses déformations transversales seront très faibles étant donné les forces considérées et l'épaisseur du wafer. La tête de la vis a également été percée, de façon à pouvoir guider correctement la tête du palpeur. Le cadre a été pourvu d'un alésage permettant le guidage de la vis, et de deux appuis (évidemment nécessaires pour une flexion 3 points). On peut voir Fig. VI-5 une photographie du système de mesure au complet. Le premier essai qui a été réalisé a montré que le jeu de l'alésage donnait lieu à de grandes incertitudes : lors de l'essai, le pas de vis est contact avec la partie supérieure de l'alésage. Après la rupture, elle est en contact avec la partie inférieure, la gravité étant alors la seule force subie par la vis. Il en résulte une brusque augmentation de la flèche mesurée juste après la rupture. Pour éviter ce phénomène extrêmement pénalisant pour nos mesures, un ressort (sollicité en compression) a été positionné entre la tête de la vis et l'alésage : ainsi, même lorsque la rupture a eu lieu, le pas de vis est toujours en contact avec la partie supérieure de l'alésage, et le jeu ne rentre pas en compte.



Fig. VI-3 Principe de la flexion 3 points appliqué à la caractérisation d'un collage.



Fig. VI-4 Banc de flexion 3 points, fabriqué à partir d'un bâti usiné dans l'aluminium et un système vis-écrou-ressort.



Fig. VI-5 Banc de caractérisation complet.

Le critère mécanique choisie et le banc permettant sa mesure construit, on sollicite le collage en flexion 3 points graces à deux éprouvettes en silicium (5 x 25 mm²), recouvertes de pTMDS. Elles sont collées entre elles sur une surface de 5 x 5 mm². On exerce alors une force sur le centre de la zone collée.

VI.4. ANNEXE 4: LISTE DES PUBLICATIONS

Conférences Internationales avec actes:

- 1 Bourzgui N.E., Guhel Y., Mille V., Bocquet B., Analyse par micro-biosystème hyperfréquence, 17ème Optique Hertzienne et Dielectriques, OHD'2003, 3-5 septembre, Calais, France, 2003
- 2 Bocquet B., Bourzgui N.E., Guhel Y., Mille V., Biomolecule characterizations by millimeter waves, 12th European Workshop on Heterostructure Technology, HeTec'2003, October 12-15th, San Rafael, Spain, 2003
- 3 Bocquet B., Bourzgui N.E., Guhel Y., Mille V, Vivien C., Supiot P., Design of silicon-PPTMDS bio-MEMS by cold RPECVD, Proc. Of SPIE Microfluidics, BioMEMS and Medical Microsystems II, 26-27 january 2004, Vol.5345, pp.118-129, San Jose, Californie, USA
- 4 V. Mille, N.E. Bourzgui, F. Medjdoub, B. Bocquet, Design of silicon-pTMDS bio-MEMS with millimeter and sub-millimeter waves transducers, 34th European Microwave Conference, 11-15th October, Amsterdam, 2004, pp.169-172
- 5 Mille V., Bourzgui N.E., Mejdjoub F., Desplanque L., Lampin J.F., Supiot P., Bocquet B., Technological development of THz microfluidic microsystems for biological spectroscopy, 12th IEEE International Conference on Terahertz Electronics, pp549-550, Sept. 27 – Oct. 1, Karlsruhe, Germany, 2004
- 6 N. E. Bourzgui, V. Mille, B. Bocquet, Conception d'un nouveau dispositif d'analyse hyperfréquence de biomolécules, 5ème Colloque International Télécom'05 et JFMMA, Rabat (Maroc), 23-25 Mars 2005, pp. 107-110, 2005
- 7 V. Mille, N.E. Bourzgui, C. Vivien, P. Supiot, B. Bocquet, New technology for high throughput THz BioMEMS, Proc. of the 28th IEEE Engineering in Medecine and Biology Conf., New York, USA, 29 august-3 sept., pp3505-3508, 2006.
- 8 V. Senez, A. Treizebré, E. Lennon, H. Ghandour, V. Mille, T. Heim, T. Akalin, T. Yamamoto, N. Bourzgui, D. Legrand, Y. Sakai, P. Supiot, J. Mazurier, T. Fujii, B. Bocquet, 'Ultra Wide Band Dielectric Spectroscopy of Single Cell in Microfluidic Devices', Proceedings of the 10th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2006), vol. 1, pp. 738-740, Tokyo, Japan, November 5 9, 2006.
- 9 V. Mille, N. E. Bourzgui, B. Bocquet, Nouvelle technologie de microfabrication pour BioMEMS, 6ème Colloque International Télécom'07 et JFMMA, Rabat (Maroc), 14-16 Mars 2007, pp. 169-173, 2007
- 10 B. Bocquet, V. Mille, A. Treizebre, A. Abbas, N.E. Bourzgui, THz BioMEMS for biological investigation : technology and measurements, 31th Workshop on Compound Semiconductor Devices and Integrated Circuits (WOCSDICE 2007), Venice, Italy, May 20-23, 2007

Conférences Nationales:

- 11 N. Bourzgui, V. Mille, F. Medjoub, B. Bocquet, Nouveau dispositif d'analyse hyperfréquence des biomolécules, 2^{ème} congrès Français de Microfluidique, μFlu'04, Toulouse, 14-16 décembre 2004
- 12 B. Bocquet, V. Mille, N. E. Bourzgui, Analyse biologique THz par Bio MicroFluidic System (Bio MFS), 3^{ème} Journées Térahertz, Aussois, 10-13 mars, 2005
- 13 V. Mille, Bio Microfluidic Sytem pour l'analyse de biomolécules par spectroscopie diélectrique. 8ième Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM), Paris, 10-12 mai, pp. 212-214, 2005
- 14 V. Mille, N. Bourzgui, B. Bocquet, Spectroscopie diélectrique THz de biomolécules en solution, GDR THz, 27-28 juin, 2005
- 15 V. Mille, N.E. Bourzgui, B. Bocquet, New technology for high throughput BioMEMS, 3èmes journées Française de Microfluidique μFlu'2006, Toulouse, 12-14 décembre 2006
- 16 V. Mille, N. Bourzgui, B. Bocquet, BioMEMS Térahertz pour la spectroscopie diélectrique de solutions protéiques, 15èmes Journées Nationales des Microondes, Toulouse, 23-25 Mai 2007

Bibliographie

- [1] Tran-Minh, C.; "*Les biocapteurs*", édition Masson, collection mesure physique, 1991.
- [2] Mohanty, S. P.; Kougianos, E.; "Biosensors: A tutorial review", *IEEE potentials*, Vol. 25, mars-avril 2006, pp. 35-40.
- [3] Elibol, O. H.; Morisette, D.; Akin, D.; Denton, J. P.; Bashir, R.; "Integrated nanoscale silicon sensors using top-down fabrication", *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 22, 1 December 2003, pp. 4613-4615.
- [4] Sepulveda, B.; Sanchez del Rio, J.; Moreno, M.; Blanco, F.J.; Mayora, K.; Dominguez, C; Lechuga, L. M.; "Optical biosensor microsystems based on the integration of highly sensitive Mach–Zehnder interferometer devices", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, No. 8, 2006, pp. S561–S566.
- [5] Bashir, R.; "BioMEMS: state-of-the-art in detection, opportunities and prospects", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol.56, 2004, pp.1565-1586.
- [6] Mittleman, D.; "Sensing with Terahertz Radiation", éd. Springer, Series in Optical Sciences, Vol. 85, 2003, p. 337.
- [7] Gallerano, G. P.; Biedron, S.; "Overview of Terahertz radiation sources", *Proceedings* of the 2004 FEL Conference, 2004, pp. 216-221.
- [8] Davies, A.G.; Linfield, E.H.; Johnston, M.B.; "The development of terahertz sources and their applications", *Phys. Med. Biol.*, No. 47, 2002, pp. 3679-3689.
- [9] Chamberlain, J. M.; Thorpe, J. R.; Fletcher, J. R.; Alderman, B. E. J.; Miles, R. E.; "Miniaturized vacuum technologies: do they have a future for terahertz frequency devices?", *Pulsed Power Plasma Science*, Vol.1, 2001, pp. 130-134.
- [10] Stuart, R. A.; Wright, C. C.; Al-Shamma'a, A. I.; "Compact Tuneable Terahertz Source", *Proceedings of the 36th European Microwave Conference*, Manchester, septembre 2006, pp. 322-324.
- [11] Swanberg, S.; "Atomic molecular spectroscopy", 2nd éd., Springer, Berlin, 1992, p. 407.
- [12] Smye, S. W.; Chamberlain, J. M.; Fizgerald, A. J.; Berry, E.; "The interaction between Terhartz radiation and biological tissue", *Physics in Medecine and Biology* 46, 2001,

pp. R101-R112.

- [13] Siegel, P. H.; "Terahertz technology in biology and Medecine", *IEEE transactions on microwave and techniques*, vol. 52, No. 10, October 2004, pp. 1575-1578.
- [14] Markelz, A.G.; Roitberg, A.; Heilweil, E.J.; "Pulsed Terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2THz", *Chemical Physics Letters*, Vol.320, 2000, pp. 42-48.
- [15] Koshland, D.E.; "Conformation and changes: How small is big enough?", *Nature medicine*, Vol 4, No 10, 1998, pp. 1112-1114.
- [16] Walther, M.; Plochocka, P.; Fischer, B.; Helm, H.; UHD Jepsen, P.; "Collective Vibrational modes in biological molecules investigated by terahertz time-domain spectroscopy", *Biopolymers (biospectroscopy)*, Vol. 67, 2002, pp. 310-313.
- [17] Fischer, B.; Walther, M.; Uhd Jepsen, P.; "Far-infrared spectroscopy of hydrogen bonding in nucleobases, nucleosides, and nucleotides", *Proceedings of Terahertz*, 2002, pp. 74-76.
- Brucherseifer, M.; Nagel, M.; Haring Bolivar, P.; Kurz, H.; Bosserhoff, A.; Büttner,
 R.; "Label-free probing of the binding state of DNA by time-domain terahertz sensing", *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No 24, 2000, pp. 4049-4051.
- [19] Choi, M. K.; Taylor, K.; Bettermann, A.; van der Weide, D. W.; "Broadband 10-300 GHz stimulus-response sensing for chemical and biological entities", *Physics in medicine and biology* 47, 2002, pp. 3777-3787.
- [20] Kindt, J.T.; Schmuttenmaer, C.A.; "Far-infrared dielectrique properties of polar liquids probed by femtosecond térahertz pulse spectroscopy", J. Phys. Chem., 100, 1996, pp. 10373-10379.
- [21] Globus, T.; Khromova, T.; Lobo, R.; Woolard, D.; Swami, N.; Fernandez, E.; "THz characterization of lysozyme at different conformations", *Proc. Of SPIE*, vol.5790, 2005, pp. 54-65.
- [22] Nagel, M.; Haring Bolivar, P.; Brucherseifer, M.; Kurz, H.; Bosserhoff, A.; Büttner, R.; "Integrated THz technology for label-free genetic diagnosis", *Applied Physics Letters*, Vol. 80, No 1, 2002, pp. 154-156.
- [23] Hefti, J.; Pan, A.; Kumar, A.; "Sensitive detection method of dielectric dispersions in

aqueous-based, surface-bound macromolecular structures using microwave spectroscopy", *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No. 12, 1999, pp.1802-1804.

- [24] Facer, G.R.; Notterman, D.A.; Sohn, L.L.; "Dielectric spectroscopy for bioanalysis: from 40Hz to 26.5GHz in microfabricated wave guide", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 7, 2001, pp. 996-998.
- [25] Olapinski, M.; Manus, S.; George, M.; Brüggemann, A.; Fertig, N.; Simmel, F.C.;
 "Detection of lipid bilayer and peptide pore formation at gigahertz frequencies", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, p. 013902.
- [26] Kurt, H.; Citrin, D.S.; "Coupled-resonator optical waveguides for biochemical sensing of nanoliter volumes of analyte in the terahertz region", *Applied Physics Letters*, Vol. 87, 2005, p. 241119.
- [27] Ohkubo, T.; Onuma, M.;Kitagawa, J.; Kadoya, Y.; "Micro-strip-line-based sensing chips for characterization of polar liquids in terahertz regime", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, 2006, p. 212511.
- [28] Kitagawa, J.; Ohkubo, T.; Onuma M.; Kadoya, Y.; "THz spectroscopic characterization of biomolecule/water systems by compact sensor chips", *Applied Physics Letters*, Vol. 89, 2006, p. 041114.
- [29] Khurgin, Yu. I.; Kudryashova, V.A.; Zavizion, V.A.; "Absorption Millimeter Wave Spectroscopy: Intermolecular Interactions and Hydration", *Journal of communications Technology and Electronics*, Vol. 41, No. 7, 1996, pp. 640-645.
- [30] Owen, T.; "Microfluidic based Lab-on-chip", *LabPlus international*, juin 2002, pp.12-14.
- [31] Verpoorte, E.; De Rooij, N.F; "invited Paper "Microfluidics Meets MEMS", proceeding of the IEEE, vol. 91, No. 6, juin 2003, pp. 930- 953.
- [32] Kovacs, G. T. A.; Maluf, N. I.; Petersen, K. E; "Bulk Micromachining of Silicon", Invited Paper, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 86, No. 8, August 1998, pp. 1536-1551.
- [33] Ichiki, T.; Sugiyama, Y.; Taura, R.; Koidesawa, T.; Horiike, Y.; "Plasma applications for biochip technology", *Thin Solid Films*, Vol. 435, Issues 1-2, 2003, pp. 62-68.
- [34] Becker, H.; Gärtner, C.; "Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications", *Electrophoresis*, vol. 21, issue 1, 2000, pp. 12-26.

- [35] Jo, B.-H.; Van Lerberghe, L.M.; Motsegood, K.M.; Beebe, D.J.; "Three-Dimensional Micro-channel fabrication in Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer", *Journal of Microelectromechanical systems*, vol. 9, No. 1, 2000, pp.76-81.
- [36] Rossier, J.; Reymond, F.; Michel, P. E.; "Polymer microfluidic chips for electrochemical and biochemical analyses", *Electrophoresis*, No. 23, 2002, pp. 858-867.
- [37] Rossier, J.S.; Vollet, C.; Carnal, A.; Lagger, G.; Gobry, V.; Girault, H.H.; Michel, P.;
 Reymond, F.; "Plasma etched polymer microelectrochemical systems", *Lab on Chip*, Vol.2, 2002, pp.145-150.
- [38] Thorsen, T.; J. Maerkl, S.; R. Quake, S.; "Microfluidic Large-Scale Integration", *Science*, Vol. 298, no. 5593, 18 octobre 2002, pp. 580 - 584.
- [39] Laser D. J.; Santiago, J.G.; "A review of micropumps", *J. Micromech. Microeng.*, No. 14, 2004, pp. R35–R64.
- [40] Nguyen, Nam-Trung; Wu, Zhigang; "Micromixers—a review", J. Micromech. Microeng., 15, 2005, pp. R1–R16.
- [41] Xize Niu; Liyu Liu; Weijia Wen; Ping Sheng, "Active microfluidic mixer chip", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, 2006, p. 153508.
- [42] "Toshiba has developed a new DNA chip for low concentration", The yole Developpement magazine for MEMS, Nanotechnology, Optics, Life Science Instrumentation and Semiconductors, article consulté le 19 avril 2007 à http://www.yole.fr/pagesAn/micronews/Old_Micronews/MICRONEWS_32.pdf, No.32, janvier 2005, p.22.
- [43] Jansen, H.; Gardeniers, H.; de Boer, M.; Elwenspoek, M.; Fluitman, J.; "A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology", *J. Micromech. Microeng.*, vol. 6, 1996, pp.14-28.
- [44] Jansen, H.; de Boer, M.; Legtenberg, R.; Elwenspoek, M.; "The Black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control", J. Micromech. Microeng. vol. 5, 1995, pp.115-120.
- [45] De Boer, M.J.; Gardeniers, J.G.E.; Jansen, H.V.; Smulders, E.; Gilde, M.-J.;

Roelofs, G. ; Sasserath, J.N. ; Elwenspoek, M. ; "Guidelines for etching silicon MEMS structures using fluorine high-density plasmas at cryogenic temperature", *Journal of microelectromechanical systems*, Vol. 11, No. 4, 2002, pp. 385-401.

- [46] Tiercelin, N.; Coquet, P.; Sauleau, R.; Senez, V.; Fujita ,H.; "Polydimethylsiloxane membranes for millimeter-wave planar ultra flexible antennas", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 16, 2006, pp. 2389-2395.
- [47] Mbairi, F. D.; Hesselbom, H.; "High Frequency Design and Characterisation of SU-8 based Conductor Backed Coplanar Waveguide Transmission Lines", Proc. International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, March 2005, pp. 243-248.
- [48] Six, G. ; "Optimisation d'une technologie 3D pour la réalisation de circuits intégrés millimétriques sur substrat de silicium", Thèse de Doctorat en microélectronique, Université des Sciences et Technologies de Lille, 6 octobre 2004.
- [49] Rouessac, V.; Favennec, L.; Remiat, B.; Jousseaume, V.; Passemard, G.; Durand, J.; "Precursor chemistry for ULK CVD", *Microelectronic Engineering*, Vol. 82, Issues 3-4, 2005, pp. 333-340.
- [50] Maier, G.; "The search for low-ε and ultra-low-ε dielectrics: How far can you get with polymers?", *IEEE electrical insulation magazine*, vol. 20, no2, 2004, pp. 6-17.
- [51] Carlier, J. ; "Développement technologique de composants microfluidiques intégrés à base de résine SU-8, Application à l'analyse de protéines par Spectroscopie de Masse", Thèse de Doctorat en microélectronique, Université des Sciences et Technologies de Lille, 19 novembre 2004.
- [52] Ho, P.S.; Leu, J.; Lee, W.W.; "Low Dielectric Constant Materials for IC applications", édition Springer, série "Advanced Microelectronics", 2003.
- [53] Vestiel, E.; "Antenne intégrée sur AsGa utilisant un diélectrique obtenu par RPECVD. Application aux communications point – Multi points", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 10 décembre 2001.
- [54] Quede, A. ; "Procédé de dépôt en couche mince par polymérisation assistée par plasma d'azote pour la protection ignifuge des polyamides-6", Thèse de Doctorat, U.F.R. de chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille, 26 juin 2003.

- [55] Bocquet, B.; Bourzgui, N.E.; Guhel, Y.; Mille, V.; Supiot, P.; Vivien, C.; "Design Of Silicon-PPTMDS Bio-Mems By Cold RPECVD", SPIE International Symposium, San Jose, California (USA), Proc. of SPIE Microfluidics, BioMEMS and Medical Microsystems II, Vol. 5345, 2004, pp. 118-129.
- [56] Supiot, P.; Vivien, C.; Granier, A.; Bousquet, A.; Mackova, A.; Escaich, D.; Clergereaux, R.; Raynaud, P.; Stryhal, Z.; Pavlik, J.; "Growth and Modification of Organosilicon Films in PECVD and Remote Afterglow Reactors", *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, Issue 2, 2006, pp. 100–109.
- [57] W. Lamb, J.; "Miscellaneous data on materials for millimetre and submillimetre optics", *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 17, No. 19, 1996.
- [58] Boret, S.; "Circuits intégrés monolithiques en technologie coplanaire pour des applications de réception jusque 110 GHz", Thèse de Doctorat en microélectronique, Université des Sciences et Technologies de Lille, 30 septembre 1999.
- [59] Schnieder, F.; Tischler, T.; Heinrich, W.; "Modeling Dispersion and radiation Characteristics of conductor-backed CPW with finite ground width", *Microwave theory and technics*, Vol. 51, No.1, 2003, pp.137-143
- [60] Mille, V.; "Microbiocapteur par spectroscopie diélectrique millimétrique", DEA Microondes et Microtechnologies, IEMN, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [61] Hirtenfelder, F.; "The use of 3D simulators in the time domain for phased array applications", *Microwave Engineering Europe*, juin 2004.
- [62] Yasushi Fujinami; Hiroaki Hayashi; Akinori Ebe; Osamu Imai; Kiyoshi Ogata; "Effect of sputtering-cleaning on adhesion of metallic films to polymer substrates", *Materials Chemistry and Physics 54*, 1998, pp. 102-105.
- [63] Desplanque, L.; "Caractérisation electro-optique de composants terahertz par échantillonnage Franz-Keldysh subpicoseconde", Thèse de Doctorat en microélectronique, Université des Sciences et Technologies de Lille, novembre 2003.
- [64] Desplanque, L.; Lampin, J.F.; Mollot, F.; "Generation and detection of terahertz pulses using post-process bonding of low-temperature-grown GaAs and AlGaAs", *App. Phys.*

Let., Volume 84, Issue 12, pp. 2049-2051.

- [65] Raj, A.; Holmes, W. S.; Judah, S. R.; "Wide bandwidth measurement of complex permittivity of using coplanar lines", *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, Vol. 50, No. 4, 2001, pp. 905-909.
- [66] Hinojosa, J., Lmimouni, K.; Lepilliet, S.; Dambrine, G.; "Very high broadband electromagnetic characterization method of film-shaped materials using coplanar", *Microwave and optical technology letters*, Vol. 33, No.5, juin 2002, pp. 352-355.
- [67] Heinrich, W.; "Quasi-TEM Description of MMIC Coplanar Lines Including Conductor-Loss Effects", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol.41, No. 1, 1993, pp. 45-52.
- [68] Hinojosa, J.; Lmimouni, K.; Lepilliet, S.; Dambrine, G.; "Very high broadband electromagnetic characterization method of film-shaped materials using coplanar", Microwave and optical technology letters, Vol. 33, No. 5, 2002, pp. 352-355.
- [69] Chen, E.; Chou, S.Y; "Characteristics of coplanar transmission lines on multilayer substrates: modelling and experiments", *Microwave theory and techniques*, Vol. 45, No. 6, 1997, pp.939-945.
- [70] Ghione, Giovanni; Goano, Michele; "Revisiting the Partial-Capacitance Approach to the Analysis of Coplanar Transmission Lines on Multilayered Substrates", *Microwave Theory and Techniques*, Vol. 51, No. 9, sept 2003, pp. 2007-2014.
- [71] Ghione, Giovanni; Goano, Michele; Madonna, GianLuigi; Omegna, Guido; Pirola, Marco; Bosso, Sergio; Frassati, Davide; Perasso, Aldo; "Microwave Modeling and Characterization of Thick Coplanar Waveguides on Oxide-Coated Lithium Niobate Substrates for Electrooptical Applications", *Microwave Theory and Techniques*, Vol. 47, No. 12, déc 1999, pp. 2287-2293.
- [72] Lamb, J. W.; Miscellaneous data on materials for millimetre and submillimetre optics, article consulté le 1 octobre 2005 sur http://www.ovro.caltech.edu/~lamb/ALMA/ Receivers/mmMaterialProperties1.pdf
- [73] Velten, T.; Ruf, H.H.; Barrow, D.; Aspragathos, N.; Lazarou, P.; Jung, E.; Malek, C.K.; Richter, M.; "Packaging of bio-MEMS: strategies, technologies, and applications", IEEE transactions on advanced packaging, Vol. 28, No. 4, Nov. 2005.,

pp.533-546

- [74] Tamanaha, C.R.; Whitman, L.J; Colton, R.J.; "Hybrid macro–micro fluidics system for a chip-based biosensor", *J. Micromech. Microeng.* 12, 2002, pp. N7-N17.
- [75] Tung, Y.; Kurabayashi, K.; "A single-Layer PDMS-on-Silicon Hybrid Microactuator with Multi-Axis out-of-Plane Motion Capabilities-Part II: Fabrication and Characterisation", Journal of Microelectomechanical System, Vol. 14, No.3, 2005, pp.558-566.
- [76] Szmigiel D.; Domanski, K.; Prokaryn, P.; Grabiec, P.; « Deep etching of biocompatible silicone rubber », Microelectronic engineering, Vol. 83, 2006, pp. 1178-1181.
- [77] Byung-Ho, J.; M. Van Lerberghe, L.; M. Motsegood, K.; Beebe, D.J.; "Three-Dimensional Micro-Channel Fabrication in. Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer", Journal of microelectromechanical systems, Vol. 9, No. 1, march 2000, pp. 76-81.
- [78] Cognard, J.; Science et technologie du collage, édit. Presses Polytechniques, juin 2000.
- [79] Kindt, J. T.; Schmuttenmaer, C. A.; "Far-infrared dielectrique properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy", J. Phys. Chem., 100, 1996, pp. 10373-10379.
- [80] Coutte, F. ; "Elaboration d'une méthode d'intrusion d'une enzyme dans un polymère de TMDSO déposé par plasma froid", rapport de stage de Master Recherche Bioprocédés et Biotechnologies Végétales, LTSN/GéPIFREM/IEMN, Université des Sciences et Technologies de Lille – Polytech'Lille, 2005
- [81] Kawahara, J.; Nakano A.; Kinoshita, K.; Harada, Y.; Tagami, M.; Tada, M.; Hayashi, Y.; "Highly thermal-stable, plasma-polymerized BCB polymer film", *Plasma Sources Sci.Technol.*, Vol. 12, 2003, pp. S80–S88.