

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 985 813**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**12 03452**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **G 01 N 27/414** (2013.01)

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.12.12.

③0 Priorité : 16.01.12 GB 1200626.8.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.07.13 Bulletin 13/29.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : EFFICIENCE MARKETING — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ANDREEV STEFAN KIRILOV, RAN-  
GELOW IVO et IROULART CLAUDE.

⑦3 Titulaire(s) : EFFICIENCE MARKETING.

⑦4 Mandataire(s) : EFFICIENCE MARKETING.

⑤4 CAPTEUR D'ESPECES CHIMIQUES ET PROCEDE DE DETECTION D'UNE ESPECE CHIMIQUE.

⑤7 La présente invention concerne un capteur pour la détection d'espèces chimiques une ou plusieurs espèces chimiques présentes sous forme de gaz, de liquide ou en phase vapeur, le capteur comprenant une couche de matériau semiconducteur formant un canal de conduction, une couche d'un matériau de grille recouvrant la couche semiconductrice et agissant comme une couche de collecte de gaz, au moins une première et une seconde électrodes espacées au niveau des extrémités respectives de la chaîne, une alimentation de tension alternative ou peut être reliée à ladite première et deuxième électrodes, lesdites première et seconde étant capable d'agir en tant que source et de drain électrodes, et un circuit pour faire varier la fréquence de la tension alternative, un analyseur pour déterminer si une espèce chimique est présent à la matière de grille à partir de la réponse en fréquence du capteur. Est également revendiqué un procédé de détection d'espèces chimiques à l'aide d'un tel capteur.

FR 2 985 813 - A1



## Titre de l'invention

Capteur d'espèces chimiques et procédé de détection d'une espèce chimique

## Domaine de l'invention

La présente invention concerne un capteur pour détecter la présence d'un produit chimique et de quantification de la concentration de celui-ci dans le voisinage du capteur

## Contexte de l'invention

Brevet Bulgare: BG50700 publié le 15-10-1992 concerne un transistor à effet de champ sensible à un gaz avec un oxyde de grille conductrice. Des documents supplémentaires en relation avec les capteurs de gaz comprennent:

L. I. Popova, S. K. Andreev, V. K. Gueorguiev, N. A. Tomajova, G. D. Beshkov, Conductive-oxide-gate FET as a gas sensor, *Sensors and Actuators B* 3 (1991), 273-277;

S. K. Andreev, L. I. Popova, V. K. Gueorguiev, N. D. Stoyanov, Characteristics of diode humidity sensors, based on SnO<sub>2</sub>-sensing properties, *Sensors and Actuators B* 19 (1994), 457-459;

L. I. Popova, S. K. Andreev, V. K. Gueorguiev, N. D. Stoyanov, Pulse mode of operation of diode humidity sensors, *Sensors and Actuators B* 37 (1996), 1-5;

S. K. Andreev, L. I. Popova, V. K. Gueorguiev, Tz. E. Ivanov, G. Beshkov, Gas-sensitivity of SnO<sub>2</sub> layers, treated by RTA process, *Mat. Sci. Eng. B* 83 (2001), 223-226;

S. K. Andreev, L. I. Popova, V. Gueorguiev, N. D. Stoyanov, Modeling the gas-sensing behaviour of SnO<sub>2</sub>-gate FET, *Sensors and Actuators B* 19 (1994), 540-542;

L.I. Popova, S.K. Andreev, V.K. Gueorgiev, Tz.E. Ivanov, Voltage vs time dependent current response of MOSFET humidity gas sensor, Microelectronics Journal Volume 31, Issue 2, February 2000, Pages 135-138; et

US Patent application US 2005/0235735 A1 Published 27-10-2005 - "Micro-structured gas sensor with control of gas sensitivity properties by application of an electric field".

Divers produits issus de la recherche sont de petits appareils monolithiques et certains produits commerciaux existent également. Ceux-ci peuvent être résumés comme étant des capteurs de gaz micro-structurés qui collectent les ions du gaz à identifier dans des couches poreuses. Ces dispositifs reposent sur l'auto-ionisation de certains types de gaz et la mesure est basée sur l'effet direct des ions collectés sur la résistivité de la couche. De tels dispositifs peuvent utiliser différents types d'oxydes métalliques ou de matériaux organiques pour créer un certain degré de sélectivité entre les gaz pour être un capteur ad hoc, ou application spécifique. Ils ont l'avantage d'être simples, petits et peu coûteux.

Les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs sont également connus. Ils s'appuient sur l'absorption directe sur une grille de semi-conducteurs pour créer des facteurs d'amplification en interférant directement avec, c'est à dire agissant sur un canal semi-conducteur sous-jacent. Ils sont aussi simples et peu coûteux, mais sont généralement instables et non sélective.

Les capteurs basés sur l'adsorption / désorption ont également été étudiés et démontrés pour la première fois par L. Popova, S. Andreev dans les années 90 avec un brevet BG50700A suivi d'articles montrant l'influence de l'amplitude du champ et sa durée sur la surface de couches poreuses d'adsorption. En particulier, la réversibilité et la non réversibilité de désorption ont été mis en évidence par la mesure du courant de canal d'un transistor FET commandé dynamiquement par la détection / couche adsorbante sous-jacente. US 2005/0237735A1 décrit l'influence de l'amplitude du champ sur l'équilibre d'adsorption et de désorption pour différents gaz ionisés.

Plus récemment, des modèles dynamiques d'adsorption / désorption de différents gaz ionisés ont été démontrés et théorisés par S. Andreev comme extension de la structure poreuse originelle plus amplification FET, ce qui introduit une dimension nouvelle et très utile pour la discrimination des gaz.

#### Résumé de l'invention

La présente invention est basée sur l'objet principal de fournir un capteur à base d'ions capable de discriminer les types très divers d'espèces chimiques tels que des éléments et des molécules dans les gaz ou les liquides.

Il est un autre objet de l'invention qui est de fournir un capteur qui peut être utilisé pour la détection d'une variété de différentes espèces chimiques qui signifie soit qu'un détecteur peut être vendu pour la détection de l'une quelconque d'une variété d'espèces chimiques dans une application particulière ou qu'une sonde peut être utilisée pour la détection d'une grande variété d'espèces chimiques dans une seule application / opération.

Un autre objet encore de la présente invention est de fournir un capteur qui peut être utilisé pour détecter non seulement si une ou plusieurs espèces chimiques est ou sont présents dans un environnement donné, mais aussi la concentration locale de l'espèce chimique dans l'environnement du capteur.

Un autre objet de la présente invention est de créer un moyen peu coûteux, à échelle nanométrique, dispositif entièrement intégré qui peut être utilisé dans des domaines très divers.

Pour satisfaire ces objets, il est prévu, dans sa forme de base, un capteur d'espèces chimiques pour détecter une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un gaz, un liquide ou en phase vapeur, le capteur comprenant une couche de matériau semi-conducteur formant un canal de conduction, un couche d'un matériau de grille recouvrant la couche semi-conductrice et servant de couche de collecte d'espèces, au moins une première et une seconde électrodes espacées, au niveau des extrémités respectives de la chaîne, une alimentation de tension alternative connectée ou connectable à ladite première et seconde électrodes,

ladite première et deuxième électrodes étant capable d'agir comme des électrodes de source et de drain, et un circuit pour faire varier la fréquence de la tension alternative, un analyseur destiné à déterminer si une espèce chimique est présente sur le matériau de grille à partir de la réponse en fréquence du capteur.

En utilisant une alimentation de tension alternative pour faire fonctionner le capteur et par le balayage de la fréquence de la tension alternative dans une gamme de fréquence appropriée, il s'est avéré possible de prévoir un détecteur photosensible qui est non seulement capable de détecter avec précision la présence ou l'absence d'une ou plusieurs espèce chimique, mais aussi d'obtenir des informations sur la concentration des espèces détectées dans le voisinage immédiat de la sonde. Le processus de détection est très rapide et l'acquisition de données peut normalement être atteint dans un délai de moins de cinq secondes et, en fonction de la demande et le nombre et le type d'espèces chimiques à détecter et souvent, beaucoup plus vite que cela. Par ailleurs, le capteur peut être rapidement "nettoyé" et le processus de détection répété dans un court espace de temps, de sorte qu'un capteur conformément à la doctrine actuelle est bien adapté à des fins de contrôle en ligne. En ce sens, le nettoyage signifie l'expulsion des ions présents dans le matériau de grille entièrement ou au moins en partie avant une nouvelle mesure, de sorte que la nouvelle mesure est concerné par les ions de l'espèce chimique alors présents sur ou dans le matériau de grille, c'est à dire dans l'environnement local du matériau de grille.

La gamme de fréquence qui a été trouvé la plus approprié pour la modification ou la "wobulation" de la tension d'alimentation alternative est de 1 Hz à 500 kHz. Il est possible que pour certaines espèces chimiques, des gammes de fréquences différentes soient nécessaires. Il convient de noter que, si un seul ou un nombre limité d'espèces chimiques doit être détecté, alors il est tout à fait possible de limiter la plage de variation de fréquence de la gamme dans laquelle un saut de courant a lieu. Par exemple, si le détecteur est destiné à s'assurer que du chlore n'est jamais présent et déclencher une alarme si le chlore est détecté, alors il peut être suffisant de ne faire varier la fréquence que sur une petite plage de fréquence de par exemple 100 Hz. Dans ce cas, le processus de détection peut

être répété avec une fréquence supérieure parce que la plage de fréquences est limitée.

Il convient de noter que la séparation des paires de première et seconde électrodes, équivalente à la longueur du canal conducteur doit être choisie en tenant compte de la longueur de Debye qui permet d'influencer les processus d'adsorption / désorption du matériau de grille formant le collecteur de gaz. Le capteur permet d'obtenir efficacement l'amplification dans le canal semi-conducteur sous-jacent qui est sensible à des charges accumulées dans le collecteur de gaz. Les longueurs de canal sont généralement choisies dans la plage de 50 nm à 5  $\mu\text{m}$ , mais cette plage ne doit pas être interprétée comme une restriction.

Le capteur comprend en outre de préférence une source d'ionisation pour les espèces chimiques. Ce mode de réalisation reconnaît que certaines espèces chimiques sont présentes sous forme non ionisée et doivent être ionisés pour être détectés. Si les espèces chimiques (une ou plusieurs) à détecter est ou sont habituellement présentes sous forme ionisée alors une source d'ionisation séparée n'est pas nécessaire. Toutefois, si les espèces chimiques à détecter ou certaines d'entre elles ne sont normalement présentes sous forme ionisée alors une source d'ionisation sera nécessaire.

La source d'ionisation est de préférence une source d'électrons telle qu'un filament chauffé, par exemple, de platine, éventuellement avec des électrodes associées ou une source froide d'électrons comme une pointe. Le platine est préféré car il est chimiquement inerte lorsqu'il est chauffé.

Capteur a de préférence une pluralité de canaux conducteurs et une pluralité de paires de première et seconde électrodes associées chacune à un canal conducteur. Une source de courant d'ionisation est avantageusement associé à au moins certains des dits canaux conducteurs. En utilisant une pluralité de canaux conducteurs de plus on peut se fier aux résultats des mesures individuelles et plus de redondance peut être atteint si un canal échoue pour une raison quelconque. Également différents canaux peuvent être associés à différentes

espèces ou dédiés à la détection d'espèces chimiques spécifiques. Cela permet au matériau de grille du «gaz ou collecteur d'ions" d'être jumelé à des espèces différentes pour une détection optimale, même si ce n'est pas essentiel. De plus, le circuit de lecture de l'analyseur peut être simplifié.

En d'autres termes différents canaux conducteurs et les paires associées de première et deuxième électrodes sont associées à différentes espèces chimiques et le matériau de grille des canaux conducteurs peut être sélectionné en fonction de l'espèce chimique à détecter. En outre, si une pluralité de canaux conducteurs est présente pour détecter des espèces chimiques différentes, le matériau de grille recouvrant les canaux conducteurs respectifs est choisi en fonction de la mobilité des ions de l'espèce chimique à détecter. Le matériau de grille est une option d'un matériau poreux et un matériau non poreux et est de préférence un matériau d'oxyde métallique.

La tension d'alimentation alternative peut être réalisée sous la forme d'une forme d'onde rectangulaire ou toute autre technique de modulation positive / négative alternative appliquée à l'électrode de champ. La tension d'alimentation alternative crée équilibre d'adsorption / désorption des ions pour une partie des molécules ionisées ou les espèces tandis que d'autres sont extraits de la surface en fonction de la vitesse de modulation.

Des techniques de wobulation en fréquence sont donc utilisées pour identifier ces limites de vitesse, pour différencier chacune des espèces chimiques pour lesquels le détecteur est destiné. Naturellement, ces limites de vitesse et les gammes de fréquences associées doivent être identifiées par des techniques d'étalonnage en utilisant une atmosphère connue dans l'environnement du capteur.

L'analyseur est conçu pour analyser la réponse en fréquence sous la forme du courant circulant dans le canal en fonction de la fréquence appliquée en alternance.

Par exemple, si l'atmosphère utilisée pour l'étalonnage contient une concentration connue d'une espèce chimique unique, éventuellement dans l'atmosphère d'un autre matériau connu, la réponse du capteur avec les espèces chimiques présentes dans l'atmosphère et la réponse connue pour l'atmosphère seule peuvent être comparées et la gamme de fréquences pour les espèces chimiques peut être identifiée de manière unique par la comparaison des deux réponses.

L'analyseur est de préférence adapté pour détecter la concentration d'une ou plusieurs espèces chimiques à partir d'une variation de courant se produisant sur une plage de fréquence caractéristique de la ou chaque espèce.

Le changement de courant associé à l'espèce chimique est proportionnel à la concentration locale de l'espèce chimique dans l'atmosphère d'étalonnage. En conséquence, la concentration de l'espèce chimique dans une atmosphère d'essai, durant une mesure réelle, peut être reliée à une concentration connue de l'espèce dans une atmosphère d'étalonnage. Si nécessaire les étalonnages nécessaires peuvent être réalisés avec plusieurs concentrations différentes de l'espèce chimique dans l'atmosphère pour permettre le calibrage des mesures de concentration avec une résolution plus fine dans cette atmosphère, à savoir lors des mesures réelles, par opposition aux mesures d'étalonnage.

Ainsi, une fois les courbes d'étalonnage établies pour les espèces chimiques particulières, des changements de courant sur des plages de fréquences spécifiques peuvent être identifiés de manière unique et utilisés pour identifier des espèces chimiques différentes.

L'analyseur est commodément réalisé au moyen d'un FPGA (réseau de portes programmables) ou en utilisant la technologie ASIC. C'est un moyen simple et moderne de réaliser des fonctions complexes sur une seule puce. Le FPGA peut être programmé pour réaliser les fonctions souhaitées à l'aide d'un DDS (synthétiseur numérique direct). Cela permet la réalisation de tout appareil nécessaire / fonctions telles qu'un amplificateur dit lock-in, un microprocesseur pour de types sélectifs de mesure telles que la mesure de la température et de la

mesure du courant, un circuit de commande de régulation de température, un circuit de commande d'ionisation, les systèmes de reconnaissance des formes, c'est à dire les différents types de circuits logiques et de régulation qui peuvent être utilisés pour commander, réguler et surveiller les différents types d'électronique, de mémoire et les fonctions de lecture sur une seule puce. En outre, la fourniture de tension alternative de fréquence variable et / ou d'amplitude est réalisée au moyen d'un FPGA qui peut être alimenté en courant continu par une batterie ou une autre source de courant continu adapté, ou à partir d'une source alternative redressée et transformée.

Les éléments du capteur sont de préférence intégrés sur une puce commune. Cela permet une fabrication rationnelle et veille à ce que tous les capteurs aient la même conception et les mêmes paramètres d'exploitation. S'il est nécessaire d'utiliser le capteur sous une forme adaptée à différentes applications, alors une conception commune de la puce peut être configurée pour l'application prévue en changeant simplement le logiciel utilisé pour programmer le FPGA soit pour l'analyse ou pour la tension d'alimentation alternative (ou pour les deux à la fois).

Des aimants peuvent être prévus pour augmenter le libre parcours moyen des électrons dans le capteur améliorant ainsi l'ionisation et qui permet davantage de canaux conducteurs d'être associé à une source d'ionisation.

Le dispositif de chauffage est de préférence prévu pour augmenter la température du capteur pour au moins une d'une phase de détection et une phase de désorption d'ions. Ainsi, dans certains modes de réalisation du chauffage de la sonde, qui est avantageusement réalisé à partir de la face arrière de la puce sur laquelle les circuits conducteurs sont formés, on peut améliorer la réponse de détection par ionisation ou favoriser la mobilité des ions. Elle peut également favoriser la désorption d'ions du matériau de grille, par exemple dans un cycle de purge, dans lequel le détecteur est nettoyé et préparé pour une nouvelle exposition à l'environnement local pour des mesures répétées.

L'invention concerne également un procédé de détection d'une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un gaz, un liquide ou en phase vapeur, le

procédé comprenant les étapes consistant à exposer un matériau de grille recouvrant un canal conducteur d'une espèce chimique à détecter par l'application d'une tension en alternance aux extrémités opposées du canal, faire varier la fréquence de la tension alternative appliquée à la chaîne et à analyser la réponse en fréquence du capteur.

Le procédé comprend de préférence l'étape supplémentaire d'ionisation des espèces chimiques présentes sur ou dans l'environnement du matériau de grille.

Une version préférée du procédé comprend en outre l'étape supplémentaire consistant à chauffer le capteur afin d'améliorer la détection des espèces chimiques et / ou pour améliorer la désorption des espèces chimiques comme expliqué ci-dessus.

Le procédé fonctionne de préférence par détermination de la présence d'une ou plusieurs espèces chimiques par le changement dans le flux de courant le long du canal en fonction de la fréquence alternative appliquée qui varie sur une gamme présélectionnée de fréquences ou dans des plages présélectionnées.

Le procédé comprend également de préférence l'étape consistant à déterminer la concentration d'une ou plusieurs espèces chimiques à partir d'une variation de courant se produisant sur une plage de fréquence caractéristique pour l'espèce ou chacune d'elles.

En outre, le procédé peut également inclure les étapes consistant à utiliser un auto-apprentissage, la reconnaissance des formes ou les techniques de réseaux neuronaux pour améliorer la sensibilité de détection d'une ou plusieurs espèces chimiques.

Le capteur peut être facilement utilisé pour une vaste gamme d'objectifs tels que:

- Contrôle de matériaux bruts et optimisation des processus continus et discontinus
- Applications de surveillance en milieu fermé, le dégazage, la sécurité, l'environnement sanitaire et le confort dans les logements privés, les

bâtiments publics, dans le domaine de l'automobile, les aéronefs et dans toute sorte de situations climatiques et environnementales.

- Détection et suppression des sources invisibles de pollution et des sources d'allergies.
- Gestion active et passive de décontamination  
Matériel portatif de suivi personnalisé (par exemple, la qualité des aliments, la surveillance de la santé)
- Nez artificiels pour la détection de la contrefaçon de marque  
La détection de gaz intégrée dans les smart-phones

L'invention peut utiliser les techniques suivantes:

- effets dynamiques de l'adsorption / désorption activés par le contrôle de champ alternatif à fréquence variable
- une combinaison de ressources sur puce afin de créer les conditions d'ionisation des molécules,
- techniques de reconnaissance des formes, l'intelligence artificielle et des techniques d'auto-apprentissage

La base physique est la disponibilité d'un canal conducteur d'un haut degré de non-uniformité, tel que le canal d'un transistor FET, qui permet aux charges situées au-dessus de la partie de haute résistivité du canal, au voisinage du-point de pincement, d'être identifiées. L'effet des ions dans la zone de conductivité élevée de la chaîne est négligeable. Quand un ion positif est transporté le long du canal, repoussé par le potentiel positif sur le drain, l'effet maximum sur le canal en courant est obtenu quand il a atteint le point de pincement du canal. Le temps pour atteindre cette zone est représentatif de la mobilité de surface de l'ion spécifique. L'effet des ions dans la zone de conductivité élevée de la chaîne est négligeable.

La couche mince d'oxyde métallique sur le matériau de grille peut avoir une grande capacité de désorption, par exemple en raison de sa structure poreuse et présente une surface développée équivalente élevée pour l'adsorption. Pour les particules ionisées adsorbées, le processus de transport d'ions peut avoir lieu sur la surface sous l'influence du champ électrique existant transversal et

longitudinal en même temps que les processus d'adsorption / désorption. Avec les particules ionisées adsorbées le processus de transport et d'adsorption / désorption peut être contrôlé et analysé dans un mode de fonctionnement dynamique par l'application de tensions drain-source pulsées.

La technologie gaz/ion qui est présentée permet une détection abordable mais très sophistiquée des polluants et représente une avancée majeure par rapport aux capteurs de gaz existants. En particulier, cette technologie permet un fonctionnement à très faible puissance, la détection à température ambiante, ainsi que dans des environnements difficiles avec une gamme jamais atteinte de sensibilité, la sélectivité et le coût d'un tel dispositif puissant monolithique.

En outre toute une variété de solutions est possible, comme l'utilisation de

- couches de détection (tout type de couche d'oxyde de métal poreux ou polymère)
- champ électrique modulé x, y, z
- contrôle de la température afin d'enrichir le motif du gaz, pour obtenir une référence stable ou pour nettoyer la surface
- types d'ioniseur (tous types appropriés pour l'intégration sur un dispositif monolithique, avec des émissions à froid ou à chaud)
- modes de commande, y compris amplitude, modulation de fréquence, des électrodes de polarisation
- approche multi-capteur sur une puce (réseaux de capteurs) avec différentes couches sensibles pour enrichir les motifs de gaz ou pour configurer différentes gammes de sensibilité.

L'invention permet la mise à disposition d'un détecteur de gaz, avec propriétés sélectives multi-gaz, sur une nano-structure monolithique, capable de discriminer différents gaz ou des combinaisons de molécules. Il utilise une combinaison de:

- une couche de collecte d'ions, de préférence avec le facteur de multiplication de surface (poreux)
- une électrode de champ ou une combinaison x, y et z des électrodes pour commander les forces d'adsorption / désorption sur le collecteur d'ions

- un dispositif d'amplification sous-jacent contrôlé par le collecteur d'ions utilisé comme transistor à grille flottante
- un ioniseur local pour créer des ions à partir des molécules présentes dans le proche environnement
- une option de réglage de la température du collecteur d'ions pour changer les paramètres d'adsorption d'ions
- une électronique de commande pour alterner positivement et négativement le champ fourni par une ou plusieurs électrodes de champ une amplitude et des techniques de modulation de fréquence pour la commande de champ
- une technique de balayage et wobulation pour la modulation
- un système logiciel pour recueillir et analyser le motif créé par les techniques ci-dessus pour assurer la reconnaissance de formes exacte des différents gaz ou molécules

La présente invention va maintenant être décrite plus en détail en référence aux modes de réalisation spécifiques et aux dessins annexés, sur lesquels sont indiqués:

#### Brève liste des figures

- Fig. 1 est une vue en perspective d'une éventuelle topographie générale d'une puce utilisée dans un détecteur à semi-conducteur conformément à la présente invention,
- Les figures 2A à 2G une série de dessins pour expliquer la fabrication du capteur de la Fig. 1,
- Les figures 3A et 3B deux graphiques pour illustrer le principe de détection, avec des incrustations dans les dessins montrant deux formes d'onde possible,
- Fig. 4 un dessin montrant la puce de la figure 1 en combinaison avec deux autres puces l'une générant les alternances de la tension d'alimentation et l'autre un analyseur, et
- Fig. 5 un schéma similaire à la Fig. 4, mais montrant la topologie du capteur de la figure 1 et l'alimentation en

tension alternative et l'analyseur de la Fig. 4 intégrés dans une seule puce.

### Description des modes de réalisation préférés

S'agissant tout d'abord de la Fig. 1, il peut y être vu une topographie générale d'un premier mode de réalisation d'un capteur d'espèces chimiques 10 pour détecter une ou plusieurs espèces chimiques présentes sous forme gazeuse, liquide ou en phase vapeur. Le capteur 10 comprend une couche de matériau semi-conducteur illustré de manière générale par la référence 12. Cette couche de matériau semiconducteur peut être un type p ou une couche de silicium de type n illustrée par une couche isolante sur une tranche de silicium formant un substrat 14. Ce n'est pas indiqué sur la figure. 1, mais sera discuté en relation avec les figures. 2A à 2G. La couche semi-conductrice 12 ne doit pas nécessairement être de silicium, il peut être de n'importe quel matériau semi-conducteur et il n'y a pas de limitation particulière de la matière de substrat. Le substrat devra toutefois généralement être séparé de la couche semi-conductrice par un matériau isolant.

Sur le dessin de la Fig. 1 une tranchée carrée 20 (carrée lorsque vu dans le plan) avec une base généralement plate et des côtés inclinés 22 24, 26, 28 et 30 est gravé dans la couche semi-conductrice 12. Le matériau de base 12A est donc une couche de matériau semi-conducteur plus mince que le matériau semi-conducteur 12 qui entoure la tranchée carré. Il convient de noter que la tranchée 20 n'a pas à être de forme carrée, mais pourrait avoir une forme différente. En effet une tranchée n'est pas nécessaire du tout, il est cependant un moyen pratique de réaliser la topographie de la présente invention en utilisant une plaquette dite SOI comme point de départ, ce qui est une conception préférée. La tranche SOI dans ce mode de réalisation est une plaquette de Si de type n et la couche 12 a une conductivité de 12ohmcm. La tranchée 20 a typiquement des dimensions de largeur et de longueur dans la plage allant de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$ . Encore une fois tous les indications précitées ne doivent pas être comprises comme des restrictions, mais sont simplement à titre d'exemple.

Au centre de la tranchée carrée de 20 il y a une autre tranchée carrée ou rectangulaire 32 également avec des côtés en pente, même si ce n'est pas non plus indispensable. Un fil résistant ou filament de platine 34 s'étend, librement suspendu, en travers de la tranchée 32 et est relié à deux électrodes 36, 38 de platine qui permettent à un courant de s'écouler à travers le filament de platine pour le chauffer par chauffage résistif. Les filaments chauffants 34 agissent comme source d'électrons qui peut être utile pour aider à ioniser les espèces chimiques présentes dans la tranchée 20, c'est à dire une espèce chimique à détecter. A gauche et à droite du fil de platine sont deux anodes 40, 42, qui sont à là aussi de préférence en platine et qui servent à s'assurer que les électrons libérés à partir du filament chauffé s'écoulent vers la gauche et à droite pour interagir avec les espèces chimiques ionisées présentes dans la tranchée. Le platine est choisi de préférence car il est chimiquement inerte à l'état chauffé de manière que la réaction de corrosion ou chimique due à l'interaction avec les espèces chimiques présentes dans la tranchée 20 et la tranchée 34, c'est à dire dans l'environnement local du capteur, n'a pas besoin d'être craint.

Une telle source d'ionisation est seulement nécessaire pour la détection d'espèces chimiques qui ne sont pas normalement ionisées. De plus, le filament de platine est un type parmi d'autres de sources d'ionisation qui pourraient être utilisés. Une autre possibilité serait une source dite froide à l'aide d'une électrode en forme de pointe et, finalement, d'autres sources comme une source de micro-ondes serait envisageable.

Deux paires d'électrodes de source et de drain sont déposées dans le fond de la tranchée 20, une paire S1, D1 première et une seconde paire S2, D2, elles sont toutes de la même conception et les sources S1 et S2 peuvent agir comme des drains et les drains D1 et D2 peuvent constituer des sources. Ici, il est fait usage d'une terminologie généralement utilisée dans le domaine du FET, mais il convient de noter que le dispositif ne doit pas nécessairement être considéré comme un FET, mais pourrait être de n'importe quel élément ayant la structure générale représentée sur la Fig. 1 ou comparable à celui-ci. En outre, il convient de noter que pour réaliser l'invention une seule paire de première et deuxième électrodes est nécessaire par exemple S1 et D1 mais de nombreux autres couples

plus peuvent être fournis sur une seule puce, que ce soit dans différentes tranchées 20 ou dans la même tranchée 20.

Les références 44, 46, 48 et 50 portent sur les contacts de source et de drain de S1, S2, D1 et D2. Les régions de la couche semi-conductrice 10 s'étendent entre les paires d'électrodes respectives en S1, D1 et S2, D2 et forment des canaux conducteurs respectifs illustrés généralement par C1 et C2 sur des côtés opposés de la tranchée 32. Il est à noter que les canaux conducteurs C1 et C2 ne sont pas expressément définis par lithographie ou par une autre technique, comme l'implantation ionique. Ce n'est tout simplement pas nécessaire, le courant circulant entre les paires respectives d'électrodes et de S1 D1 et D2 et S2 prend simplement le chemin le plus court et définit efficacement les canaux conducteurs dans les couches 12A semi-conductrices. Toutefois, il serait également possible de définir précisément les canaux conducteurs dans le matériau semi-conducteur par lithographie, l'implantation d'ionique ou l'utilisation des rayonnements ionisants si on le désire. Il faut comprendre que la couche semi-conductrice 12, 12A est généralement recouverte par une couche de SiO<sub>2</sub> agissant comme un isolant. La source et le drain réels sont les petits carrés aux extrémités des contacts plus larges marquées 44, 46, 48 et 50 sur la figure. 1. S'étendant au-dessus de la zone générale de C1 et C2 sont des canaux des première et seconde couches d'un matériau de grille 52, 54 recouvrant généralement la couche semi-conductrice 12A et agissant respectivement en tant que couches collectrices de gaz ou d'ions.

Il est à noter que le matériau de grille agissant comme couche de collecte de gaz est généralement constitué d'un oxyde de métal et a pour fonction de permettre aux ions présents dans le gaz, liquide ou en phase vapeur de s'y rassembler, ce qui a souvent lieu dans une couche nanométrique d'eau qui s'accumule au niveau de la surface du matériau de grille. Le matériau de grille est avantageusement poreux, mais ne doit pas nécessairement être poreux. Il peut être choisi en référence à l'espèce chimique à détecter mais ce n'est pas essentiel. Par exemple des oxydes métalliques tels que ITO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO peut être utilisé (sans aucune restriction particulière à ces oxydes). Les oxydes métalliques sont préférés car ils sont intrinsèquement auto-passivé

contre l'oxygène.  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont de bons isolants et sont presque passifs contre tous les gaz normaux. Les autres oxydes cités sont de nature semi-conducteur et il y a une tendance générale de la sensibilité gaz d'augmenter avec la diminution de la bande interdite. Pour les oxydes métalliques de transition la sensibilité au gaz est liée à la réactivité des d-électrons. Les espèces chimiques ne doivent pas nécessairement être un élément mais peuvent aussi être moléculaires par exemple  $\text{NH}_3$  ou  $\text{CO}_2$ . Pour ces molécules le matériau de grille peut être  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

En général, on peut dire que le matériau de grille agissant comme une couche de collecte de gaz est de préférence, mais pas nécessairement un oxyde métallique tel que  $\text{SnO}_2$  en raison de son comportement semi-conducteur et de sa structure poreuse et est très développé en surface d'adsorption permettant aux ions présents dans le gaz, liquide ou en phase vapeur de rassembler là. Cela a souvent lieu dans une couche nanométrique de l'eau qui s'accumule au niveau de la surface du matériau de grille. D'autres matériaux peuvent être utilisés en référence aux espèces chimiques à détecter.

Il est important que les espèces chimiques aient accès à la surface du matériau de grille 40 et 42. Ainsi, il est préférable que la surface supérieure du matériau de grille 40 et 42 soit totalement exposée à l'atmosphère dans la tranchée 20, c'est à dire non recouvert. Elle sera en général une couche mince isolante entre la face inférieure du matériau de grille et la surface supérieure de la couche semi-conductrice 12A formant les canaux C1 et C2.

Dans la description suivante, les mêmes numéros de référence seront utilisés comme dans la Fig. 1 et seront compris comme ayant la même signification ou désignant des éléments ayant la même fonction, à moins que quelque chose de différent soit spécifié. Par conséquent, la description de ces éléments ne sera pas répétée inutilement.

Passons maintenant aux dessins des figures 2A à 2G ou le procédé de fabrication de la topographie du capteur de la Fig. 1 va maintenant être décrit.

Comme le montre la Fig. 2A le point de départ pour la fabrication de la topographie du capteur de la Fig. 1 est une plaquette SOI comprenant un substrat de silicium 60 d'environ 400 microns épaisseur avec une couche isolante 62 en SiO<sub>2</sub> de 1 micron d'épaisseur et une couche supérieure de semi-conducteur de silicium 12 de 10 microns d'épaisseur. La plaquette est recouverte sur tous les côtés exposés d'une couche 64 épaisse de SiO<sub>2</sub> natif.

Dans la Fig. 2B la plaquette de la figure. 2A est représentée avec la couche de silicium 12 à plus grande échelle et avec le substrat 60 à une échelle beaucoup moins élargie. La plaquette de la figure. 2B est ensuite soumise à une lithographie et gravure pour former la tranchée 20. La tranchée 20 à 4µm de profondeur pour que la couche de semi-conducteur entre la couche isolante 62 SiO<sub>2</sub> et le fond de la tranchée soit de 6 microns d'épaisseur.

La puce de la figure. 2B est ensuite soumise à une oxydation de telle sorte que les surfaces libres de la tranchée et de la puce sont recouvertes d'une couche de SiO<sub>2</sub>. Elle est suivie, comme illustré dans la Fig. 2C par une lithographie et une gravure pour ouvrir quatre fenêtres correspondant à la source et le drain des zones de S1, D1, S2 et D2 dans lesquelles des ions sont implantés suivie d'un recuit thermique pour définir la source et le drain S1, D1, S2 et D2. Il convient de noter que les diagrammes de la figure. 2 tels que Fig.2C ne sont pas de vraies sections transversales à travers la puce de la figure. 1, mais plutôt un type de vue composite regardant généralement dans le sens de la flèche 66 sur la figure. 1 mais avec les plans des électrodes de silicium, S1, D1 S2 et D2, tous présentés dans le même plan pour le besoin d'une illustration simple.

La puce est ensuite soumise à une oxydation de la tranche pour déposer une couche d'épaisseur 200 nm de SiO<sub>2</sub> sur la tranche de la Fig. 2C suivi du dépôt par pulvérisation cathodique de platine sur le SiO<sub>2</sub> et lithographie et de gravure pour former le filament Pt 34 et les anodes 40 et 42 sur la figure. 2D (ainsi que les contacts 36, 38 et 44, 46, 48 et 50 (qui ne sont pas représentés sur la Fig. 2D pour des raisons de simplicité).

Suite à la préparation de la puce de la figure. 2D la puce est ensuite soumise à la lithographie sélective et dépôt de film d'électro-adsorption pour déposer le matériau de grille 52, 54 comme représenté sur la Fig. 2E. Le matériau de grille est habituellement de 150 à 300 nm d'épaisseur, mais ces valeurs sont simplement à titre d'exemple et ne doivent pas être considérées comme étant restrictives. Puis la résine photosensible utilisée pour l'étape de lithographie est supprimée.

La puce de la figure. 2E est ensuite soumise à une lithographie et une gravure isotrope locale pour former la tranchée 32 et laisser le filament 34 Pt librement suspendu au-dessus de la rainure comme indiqué sur la figure. 2F. Ceci permet d'éviter une perte de chaleur inutile du filament chauffé vers la puce et accélère le chauffage rapide et le refroidissement du filament 34.

La puce de la figure. 2F est ensuite soumise à une lithographie 'arrière, de gravure de la rainure et déposition métal suivie par une autre lithographie pour former une plaque de micro plaque-chaude (chauffage) 70 sur la face arrière de la puce comme représenté sur la Fig. 2G. Le dispositif de chauffage est à nouveau un dispositif de chauffage résistif avec des contacts appropriés pour l'alimentation en énergie de chauffage (non représentés).

Passons maintenant à la Fig. 3A on peut voir un graphique de circulation du courant  $I$  à travers un canal conducteur tel que C1 ou C2 de la figure. 1 en fonction de la fréquence  $f$  de la tension alternative appliquée illustré dans l'encadré de la Fig. 3A par une forme d'onde rectangulaire ou carré. La fréquence  $f$  peut varier dans une large gamme, par exemple balayé sur une plage de fréquences de 1 Hz à 500 kHz.

Comme l'illustre la figure 3A, le tracé actuel montre deux changements majeurs à des fréquences  $f_1$  et  $f_2$ , soit une baisse d'une région avec plateau  $r_1$  à une région de plateau  $r_2$ , puis une nouvelle chute de la région du plateau  $r_2$  à une région de plateau supplémentaire  $r_3$ . La première baisse est d'une amplitude  $d_1$  et la seconde baisse est d'amplitude  $d_2$ . La fréquence  $f_1$  indique que l'espèce chimique spécifique est présente dans l'environnement du matériau de grille 52

et 54, par exemple ions  $\text{NH}_3$  alors que la fréquence  $f_2$  signifie qu'une autre espèce chimique est en outre présente par exemple des ions  $\text{O}_2$ . Les baisses  $d_1$  et  $d_2$  donnent des informations sur la concentration des deux espèces chimiques, c'est à dire dans cet exemple  $\text{NH}_3$  et  $\text{O}_2$ . Ces fréquences et les concentrations effectives des deux espèces chimiques peuvent être mises en corrélation pour le capteur particulier avec des valeurs calibrées pour le capteur, obtenu à partir d'échantillons d'essai de composition connue et de concentration, de telle sorte que la sécurité existe en ce qui concerne la corrélation de la fréquence  $f_1$  et  $f_2$  avec les espèces chimiques qui les causent et que les concentrations peuvent être exprimées en valeurs absolues. Il n'y a en principe pas de limite pour le nombre d'espèces différentes qui peuvent être détectés en un seul balayage de la fréquence de la tension d'alimentation alternative.

Le diagramme de la figure. 3B est généralement similaire à celle de la Fig. 3A mais ici le tracé montre une augmentation plutôt qu'une diminution. Cela peut se produire si les ions des espèces chimiques ont une charge négative plutôt que d'une charge positive. L'encart dans la figure 3B montre une forme d'onde en alternance de remplacement, ici avec une modulation en alternance positive / négative.

La Fig. 4 montre maintenant une mise en œuvre d'un capteur basé sur la topographie de la Fig. 1. Ici, le capteur état solide est illustré ici par la référence générale 20, Fig.1, mais n'utilise pas le détail de la figure. 1 (qui est toutefois présent) est commandé par un FPGA configuré de manière appropriée sur une puce séparée 82. Le numéro de référence 84 indique un bloc d'alimentation de base pour le FPGA, telle qu'une batterie. A partir de cette alimentation de base le FPGA génère la tension alternative, qui peut balayer la bande de fréquence sélectionnée ou plage, qui est appliquée au capteur à l'état solide 20, Fig. 1, comme illustré schématiquement par la référence 86. En pratique le potentiel alternatif est appliqué à une des électrodes de source et les drains sont connectés à la masse de sorte que le courant circule dans des directions opposées à travers les canaux conducteurs C1 et C2 en fonction de la phase de la tension alternative d'alimentation 86, c'est à dire du fait que les sources S1 et S2 sont positives ou négatives par rapport aux drains D1 et D2

Les numéros de référence 88, 90 et 92 font symboliquement référence à des lignes électriques qui vont des anodes 40 et 42 aux contacts 36, 38 pour le filament de platine 34 et le chauffage arrière 70. Le chiffre de référence 94 symbolise un dispositif de mesure du courant, ce qui est effectivement mis en œuvre en utilisant le FPGA et fait partie de l'analyseur 102 configuré dans le FPGA, ce qui permet aux données actuelles d'être mesurées comme indiqué sur la figure. 3A ou 3B. Non illustré dans la Fig. 4 (ou à la Fig. 5) sont des installations à la sortie du FPGA permettant de sortir le résultat de la détection, c'est à dire présenter les résultats de mesure en sortie. Il convient de noter que le balayage de fréquence ne signifie pas nécessairement que la fréquence varie en permanence - même si cela est possible - mais inclut la notion que la fréquence est dotée d'une pluralité de valeurs discrètes à des points individuels dans le temps avec une fréquence qui augmente ou diminue par étapes. Les courbes des figures 3A et 3B peut alors être considéré comme une pluralité de points de mesure distincts reliés par une ligne. Dans la réalisation de la Fig. 4 le circuit FPGA 82 est ainsi relié à la puce du capteur à semi-conducteurs 80 par des conducteurs discrets, p.ex. tracés sur une carte de circuit imprimé.

Le mode de réalisation de la figure. 5 diffère de celui de la Fig. 4 en ce que le FPGA et le capteur 20 sont intégrés sur la même puce 100. Sinon, la conception est équivalente à celle de la Fig. 4, ce qui explique pourquoi les mêmes numéros de référence ont été utilisés.

Non représenté sur les dessins, mais également possible est l'utilisation de deux FPGA séparés pour la tension alternative et les fonctions d'alimentation électrique et l'autre pour la fonction analyseur illustré schématiquement comme une boîte séparée 102 en traits pointillés sur la Fig. 4 et 5.

Ce qui est revendiqué est:

1. Capteur d'espèces chimiques (10) pour détecter une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un gaz, un liquide ou en phase vapeur, le capteur comprenant une couche (12A) de matériau semi-conducteur formant un canal conducteur (C1, C2), une couche de matériau de grille (52, 54) recouvrant la couche semi-conductrice (122A) et agissant comme une couche de collecte d'ions, au moins première et seconde électrodes espacées (S1, D1, S2, D2) à des extrémités respectives de la chaîne (C1, C2), une alimentation en tension alternative (86) connectée ou connectable à ladite première et seconde électrodes (S1, D1, S2, D2), ladite première et seconde électrodes étant capables d'agir comme des électrodes de source et de drain (S1, D1, S2, D2), un circuit pour faire varier la fréquence de la tension alternative, et un analyseur (102) pour déterminer si une espèce chimique est présente sur la matière de grille (52, 54) à partir de la réponse en fréquence du capteur (10).
2. Capteur selon la revendication 1 et comprenant en outre une source d'ionisation (34, 40, 42) pour les espèces chimiques
3. Capteur selon la revendication 2, dans lequel ladite source d'ionisation est une source d'électrons telle qu'un filament chauffé (34), par exemple de platine, éventuellement avec des électrodes associées ou une source froide d'électrons comme une pointe.
4. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une pluralité de canaux conducteurs (C1, C2) et une pluralité de paires de première et seconde électrodes (S1, D1, S2, D2) associées chacune à un canal conducteur (C1; C2) sont présents et ayant éventuellement une source commune d'ionisation (34, 40, 42) associé à au moins certains desdits canaux conducteurs (C1, C2).
5. Capteur selon la revendication 4, dans lequel différents canaux conducteurs (C1, C2) et des paires associées de première et deuxième

électrodes (S1, D1, S2, D2) sont associés à des espèces chimiques différentes.

6. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le matériau de grille (52, 54) des canaux conducteurs (C1, C2) est choisie en fonction de l'espèce chimique à détecter et, si une pluralité de canaux conducteurs sont présents pour détecter des espèces chimiques différentes, le matériau de grille (52, 54) recouvrant les canaux conducteurs respectifs (C1, C2) est choisi en fonction de la mobilité des ions de l'espèce chimique à détecter, et dans lequel le matériau de grille (52, 54) est éventuellement un parmi des matériaux poreux et des matériaux non poreux et est de préférence un matériau d'oxyde métallique.
7. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'analyseur (102) analyse la réponse en fréquence sous la forme du courant circulant dans le canal (C1, C2) en fonction de la fréquence alternative appliquée (f).
8. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'analyseur (102) est adapté pour détecter la concentration d'une ou plusieurs espèces chimiques à partir d'un changement de courant (d1, d2) se produisant dans une plage de fréquence caractéristique pour la ou chaque espèce.
9. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'analyseur (102) est réalisé au moyen d'un FPGA.
10. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'alimentation de tension alternative de fréquence variable (f) et / ou l'amplitude est réalisée au moyen d'un FPGA.

11. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les éléments du détecteur (10, FPGA, 102) sont intégrés sur une puce commune (100).
12. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle des aimants sont prévus pour augmenter le libre parcours moyen des électrons dans le capteur.
13. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la source de tension alternative a la forme d'une onde rectangulaire (figure 3A, en médaillon) et une onde ayant une alternance positive / négative de modulation (Fig. 3B, encadré).
14. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle un dispositif de chauffage (70) est prévu pour augmenter la température du capteur pour au moins une phase de détection et une phase de désorption d'ions.
15. Procédé pour détecter une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans une phase gazeuse, liquide ou vapeur, comprenant les étapes consistant à exposer un matériau de grille (52, 54) recouvrant un canal conducteur (C1, C2) à une ou plusieurs espèces chimiques à détecter, appliquer une tension alternative (86) à des extrémités opposées du canal, faire varier la fréquence (f) de la tension alternative appliquée au canal (C1, C2) et l'analyse d'une réponse en fréquence du capteur.
16. Procédé selon la revendication 15, comprenant en outre l'étape consistant d'ionisation des espèces chimiques présentes sur le matériau de grille.
17. Procédé selon la revendication 15 ou la revendication 16, comprenant en outre l'étape de chauffage de la sonde pour améliorer la détection des espèces chimiques et / ou pour améliorer la désorption des espèces chimiques.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 15 à 17 et comprenant l'étape consistant à déterminer la présence d'une ou plusieurs espèces chimiques par une modification du flux de courant (I) le long du canal en fonction de la fréquence alternative appliquée (f).
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 15 à 18, comprenant l'étape consistant à déterminer la concentration d'une ou plusieurs espèces chimiques à partir d'un changement de courant ( $dI$ ;  $dI_2$ ) se produisant dans une plage de fréquence caractéristique pour une ou chaque espèce.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 15 à 19, comprenant les étapes consistant à utiliser auto-apprentissage une reconnaissance de motif, ou les techniques de réseaux neuronaux pour améliorer la sensibilité de détection d'une ou plusieurs espèces chimiques.

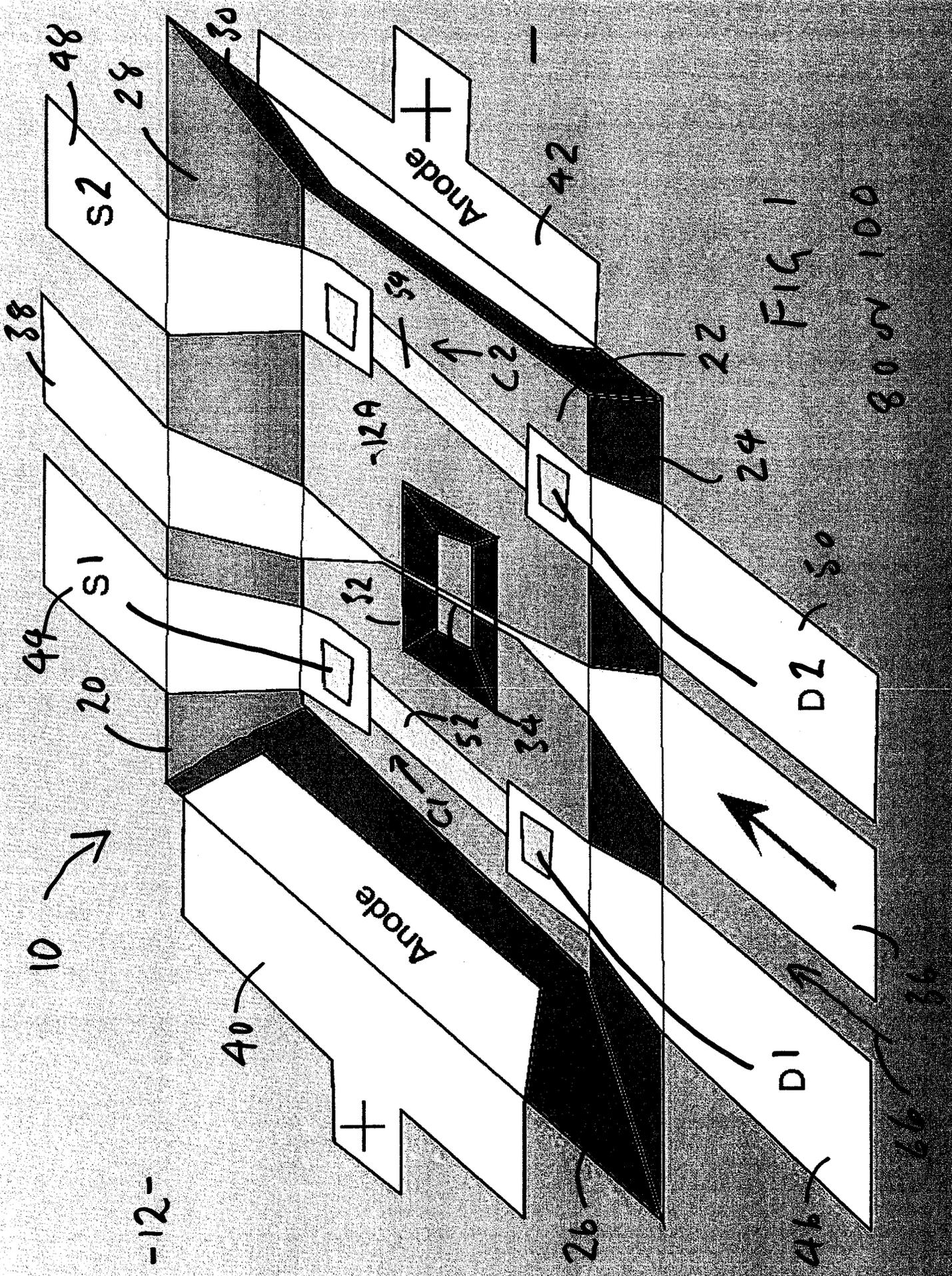
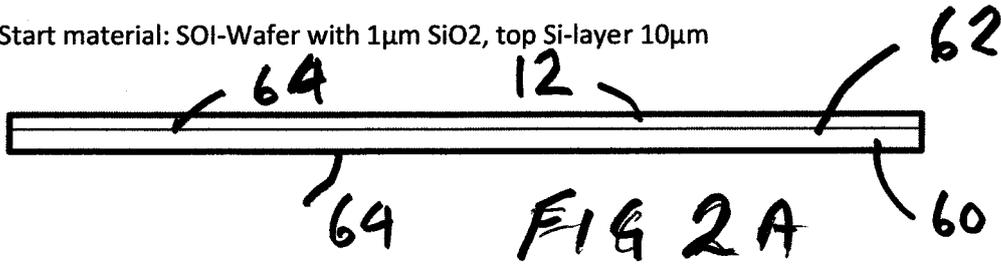


FIG. 1

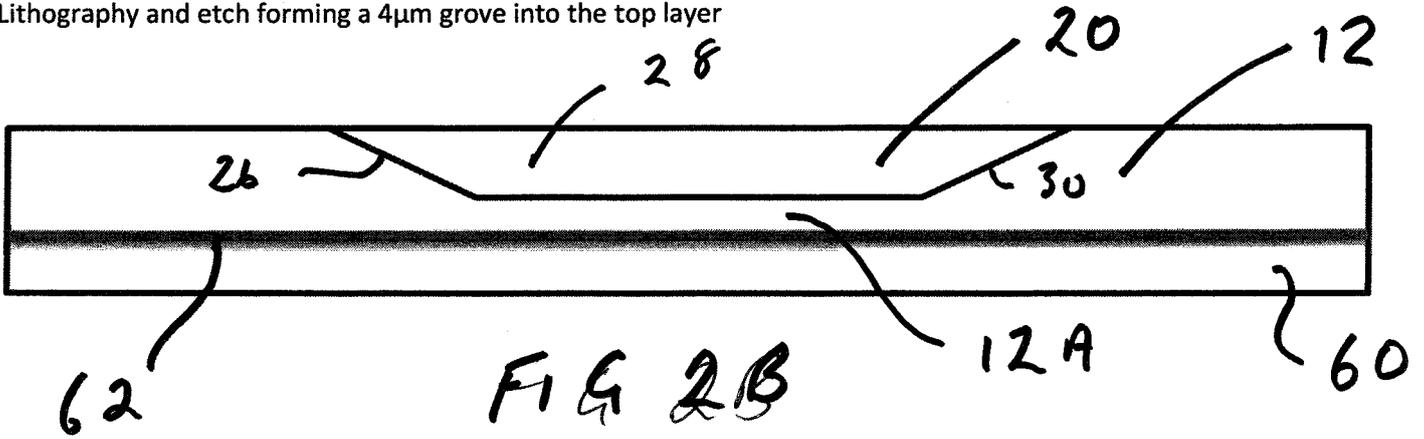
8000100

2

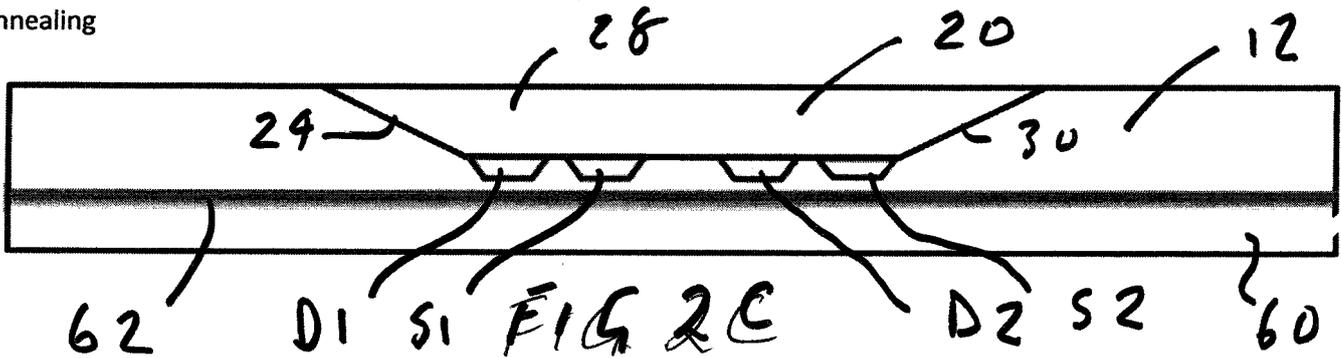
Start material: SOI-Wafer with 1 $\mu$ m SiO<sub>2</sub>, top Si-layer 10 $\mu$ m



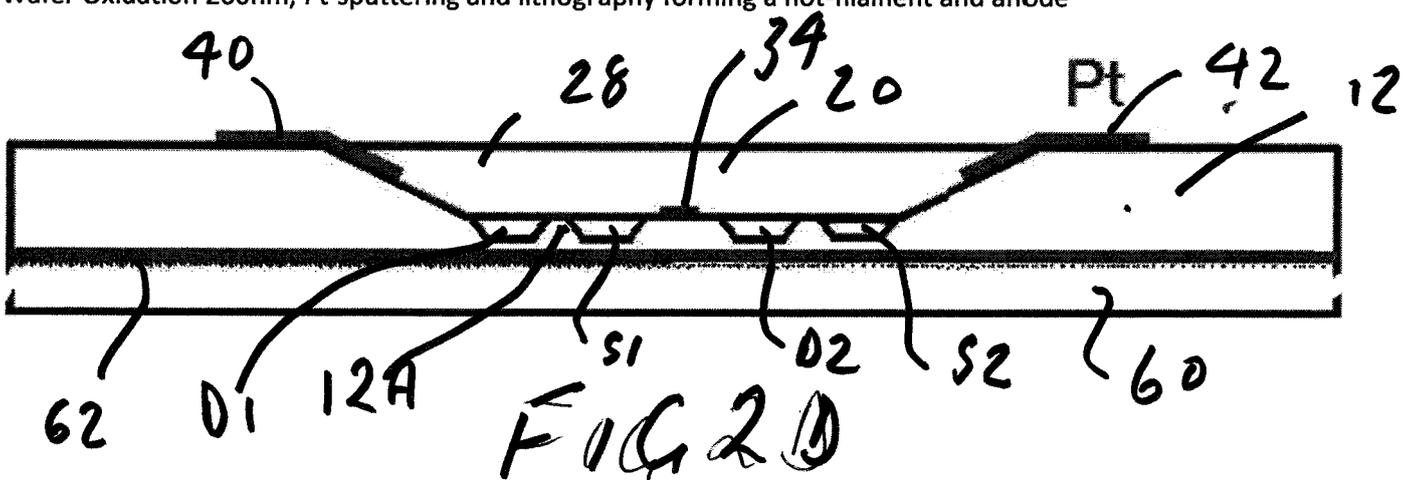
Lithography and etch forming a 4 $\mu$ m groove into the top layer



Oxidation, lithography, etching and forming the Source and Drain of the transistor by ion implantation and thermal annealing

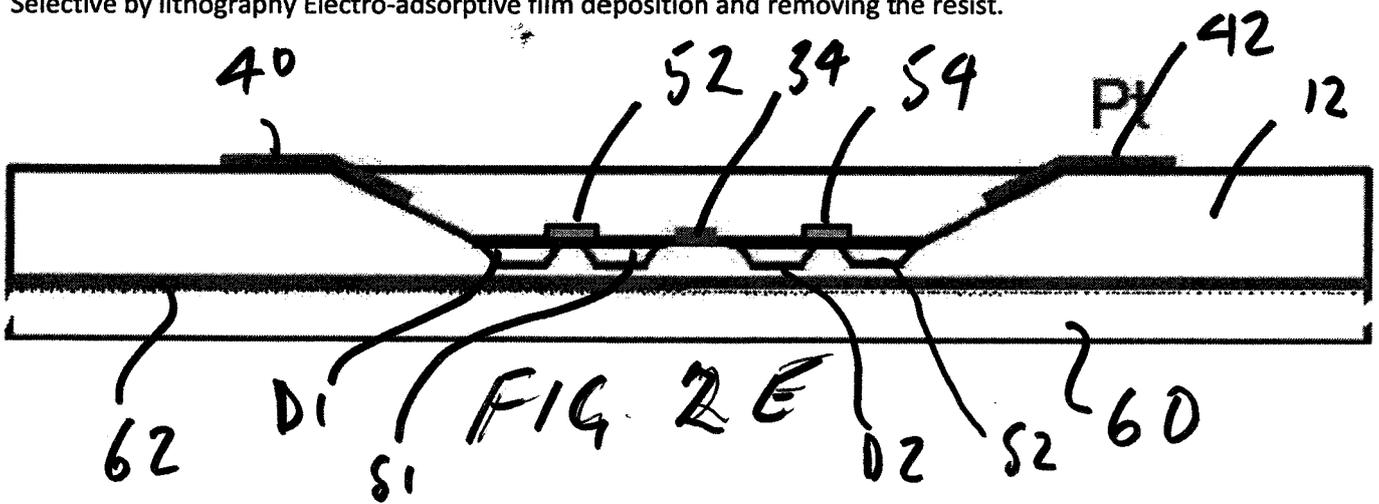


Wafer Oxidation 200nm, Pt-sputtering and lithography forming a hot-filament and anode

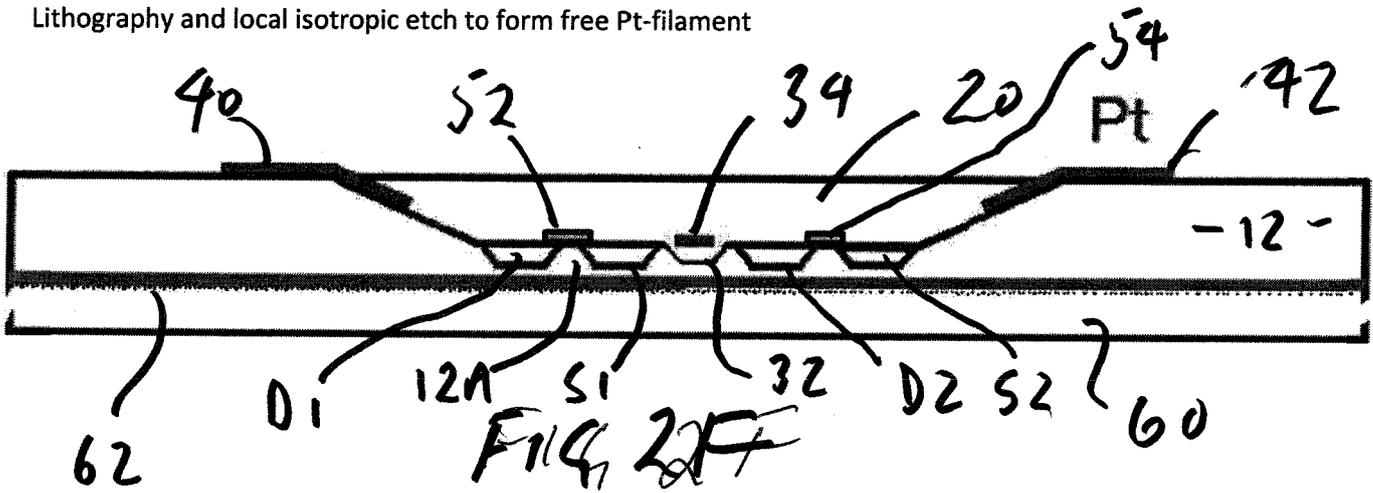


3

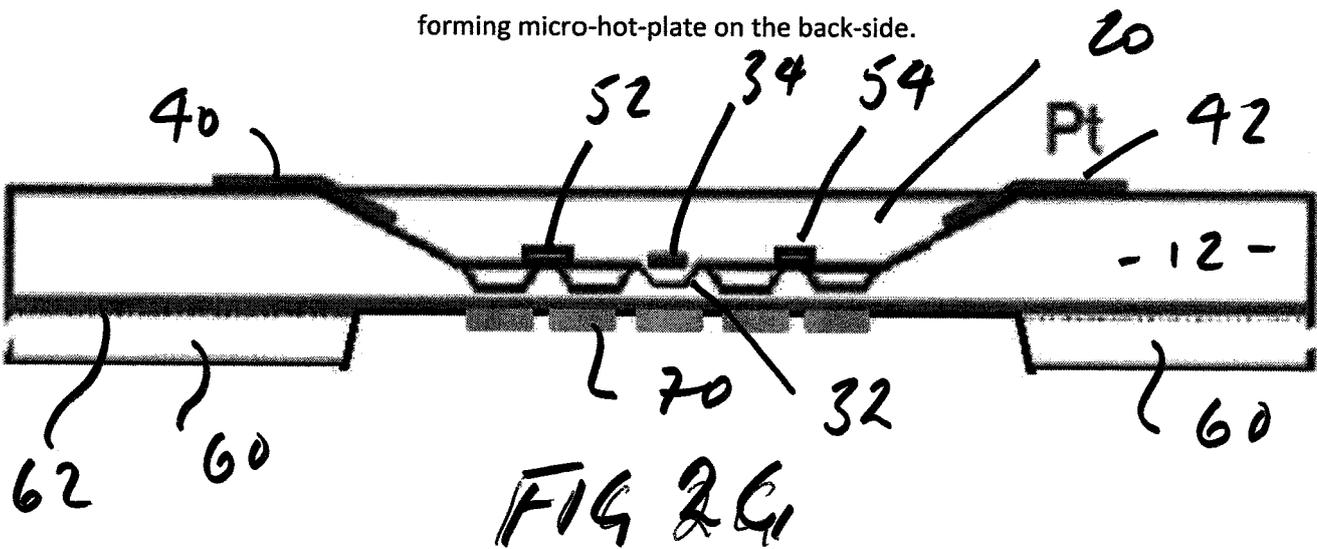
Selective by lithography Electro-adsorptive film deposition and removing the resist.



Lithography and local isotropic etch to form free Pt-filament



Back-side lithography, groove etching, metal sputtering (heater), lithography and forming micro-hot-plate on the back-side.



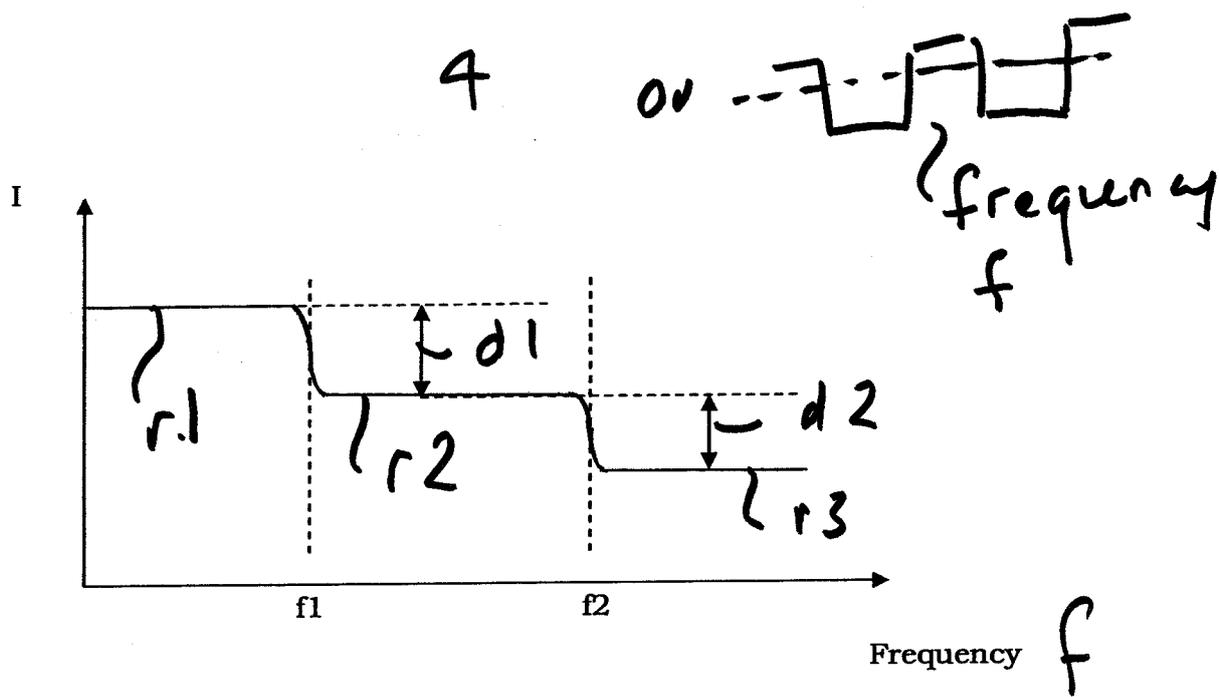


Fig. 3A

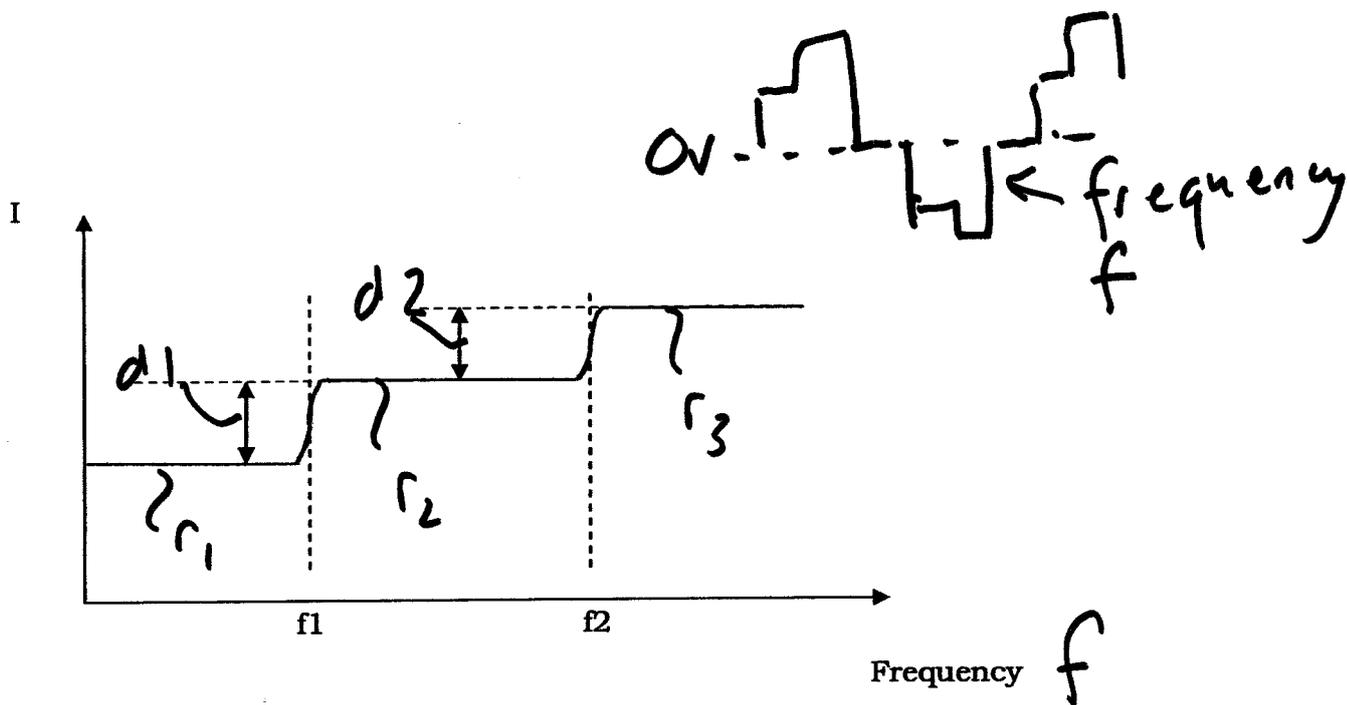
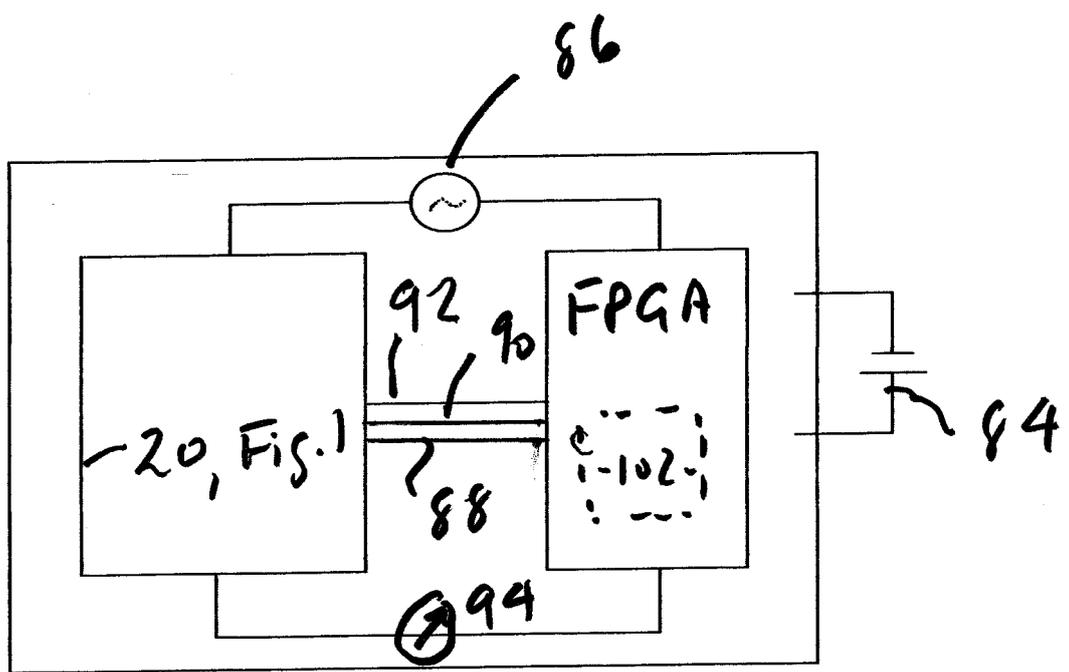


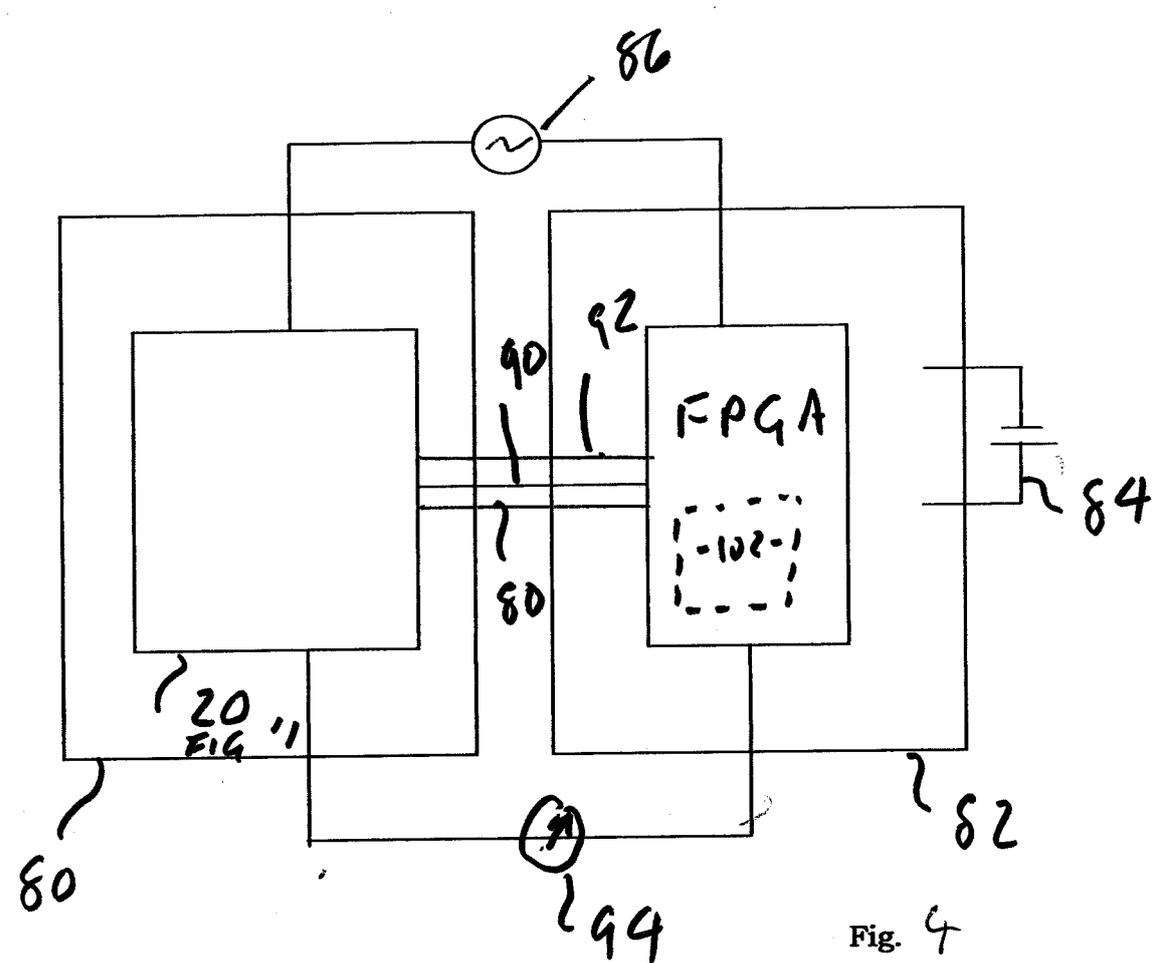
Fig. 3B

5



100

Fig. 5



80

Fig. 4