

Dispositifs en diamant pour la fabrication de transducteurs pour la détection chimique et biologique.

M. Bonnauron^a, E. Scorsone^a, C. Gesset^a, V. Simic^a, S.Saada^a, J.C. Arnault^a, C.Mer^a, C. Agnès^{b, c},
P.Mailley^a, L. Rousseau^d, P. Bergonzo^a.

^a CEA, LIST, Laboratoire Capteurs Diamant, Centre d'Etudes de Saclay, 1 Gif-sur-Yvette

^b SPrAM, DRFMC/SPrAM (CEA-Grenoble), Grenoble, France

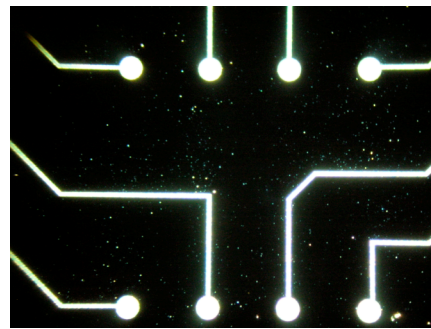
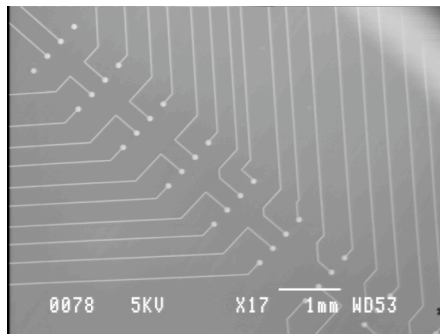
^c CNRS-Institut Néel, Grenoble 9 cedex, France

^d ESIEE-ESYCOM, Noisy-le-Grand, France.

Les dispositifs à ondes de volume QCM, à ondes de surfaces, ainsi qu'à micro-leviers couramment utilisés pour la détection biologique fonctionnent sur le principe d'une modification des propriétés de vibration, relatives à la variation de la masse des espèces réagissant sélectivement sur le dispositif. Leur sélectivité est gouvernée par le couplage des espèces à détecter avec une partie sensible spécifiquement greffée sur la surface active du capteur. En fonction du type de structure, on distingue par exemple les FBAR, structures à ondes de volumes qui présentent une structure robuste, les SAW, qui permettent d'envisager un système autonome interrogeable à distance en milieu critique, et les poutres et les membranes qui présentent une plus grande sensibilité due aux plus faibles masses de transducteur concernées, mais qui ont conséquence présentent une plus grande fragilité.

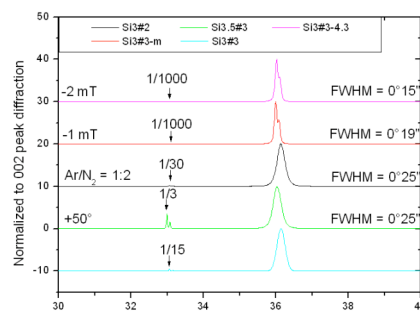
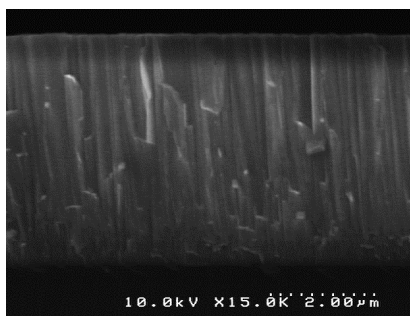
Pour chacune de ces structures, travailler à plus hautes fréquences, avec des matériaux à modules d'Young plus élevés et présentant de plus grandes résiliences mécaniques afin de réduire leur masse par rapport à la masse détectée permet toujours d'obtenir de meilleures performances. A ce titre nous avons donc proposé l'utilisation d'un matériau extrêmement innovant pour la fabrication de ces types de transducteurs : le diamant. Son utilisation permet grâce à ses propriétés mécaniques exceptionnelles l'utilisation de membranes très minces et donc de meilleures sensibilités. Le matériau présente aussi un ensemble de propriétés électriques, physico chimiques, et surtout une biocompatibilité remarquable. Enfin, la structure en carbone du diamant permet de tirer partie de la possibilité de greffer sur sa surface de manière covalente des récepteurs biologiques qui assurent la spécificité du capteur [1 2].

Afin de pouvoir développer des structures mécaniques mobiles telles que poutres ou membranes [3], nous avons développé une méthode permettant la réalisation de structures microniques en diamant. Cette méthode basée sur le lift-off associée à la nucléation assistée par nanoparticules de diamant de détonation, nous a permis de réaliser des structures inférieures à la dizaine de micromètre ; tout en s'affranchissant d'une étape longue et couteuse de gravure du diamant [4]. Associée aux techniques de libérations classiques en microélectronique (gravure humide, DRIE) ces résultats devraient permettre d'aboutir à la réalisation de dispositifs MEMS en diamant.



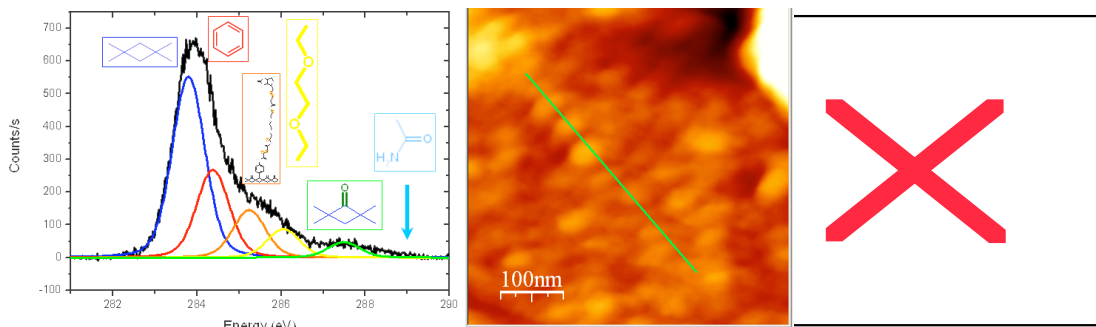
Patterning de diamant sur Si en vue MEB et Dark Field

La première étape après formation de la structure diamant consiste à optimiser le matériau qui permettra l'actionnement du transducteur. L'AIN est un matériau piézo-électrique présentant toutes les caractéristiques nécessaires à la réalisation de ces dispositifs : Il est synthétisable par pulvérisation cathodique [5], présente une vitesse acoustique élevée et un paramètre de maille proche du diamant pour un coefficient piézoélectrique raisonnable. L'optimisation de ce matériau a permis d'obtenir un matériau hautement orienté permettant la réalisation des dispositifs SAW présentant des vitesses acoustiques de l'ordre de 13 km/s.



Vue MEB d'une structure colonnaire AIN, optimisation de l'orientation 002, SAW fonctionnalisé.

Enfin, le diamant composé de carbone se prête particulièrement bien à être fonctionnalisé à partir de récepteurs biologiques qui peuvent être accrochés de manière covalente (C-C) sur la surface du transducteur. L'accrochage de sondes biologiques est opéré via une pré-fonctionnalisation individuelle ou collective des zones actives par un primaire d'immobilisation (ester activé, fonctions amine, carboxylique ou aldéhyde) suivie de l'accrochage dans des conditions chimiquement douce de la protéine sonde. Il est à noter que cette dernière étape peut être menée de manière directe ou via un bras espaceur supplémentaire qui permet d'assurer un meilleur environnement réactionnel (aspects stériques et conformationnels) à la sonde. Le fait de modifier la surface du diamant par un primaire d'immobilisation permet d'envisager des techniques de greffage diverses. La méthode développée repose sur l'utilisation de sels de diazoniums électrogreffés sur la surface [6] puis modifiés de manière chimique pour obtenir le greffage d'une biotine. La densité de greffage est ensuite évaluée en fluorescence par adsorption spécifique d'une avidine porteuse d'un fluorophore (streptavidin-R-phycoerythrin). La technique de greffage électrochimique peut en outre d'être localisée grâce à une technique dite d'électro-spotting [7] permettant de réaliser le greffage dans un volume de solution réduit à une goutte à l'extrémité d'une pipette. L'ensemble de ces modifications est suivi par déconvolution des spectres XPS à chaque étape d'une part et par AFM d'autre part.



Relevé XPS des couches greffées, Morphologie AFM des phénylamines greffés, dépôt localisé.

Ceci permet de mettre en œuvre des étapes de synthèse aboutissant à une structure covalente chimiquement stable. Le greffage du primaire peut être mené selon quatre voies définies qui impliquent l'un des différents groupements de surfaces du diamant à l'état natif (de manière majoritaire des fonctions C-H ou C=C aux joints de grains et de façon minoritaire C-O-C, C=O, C-OH) ou après oxydation de surface (on obtient alors selon le mode d'activation, plasma oxygène ou électrochimie, une densification des fonctions oxygénées) : Ces dispositifs acoustoélectriques pour les applications transducteurs sont considérés comme des technologies émergentes pour la détection d'agents biologiques nocifs (spores bactéries, toxines...) se propageant dans les milieux environnants.

En effet, il s'agit de l'une des rares méthodes permettant une détection sans marqueur en phase liquide ou gazeuse au même titre que les dispositifs à plasmons de surface. Par exemple, des membranes à base de nitrure de silicium de grande dimension fonctionnant à basse fréquence peuvent être utilisées pour la détection de bactéries mais la structure même du capteur limite fortement la sensibilité massique du dispositif. Une réduction de la taille de la membrane grâce à l'utilisation du diamant, concomitante à une fréquence de fonctionnement plus élevée, permet d'espérer une masse détectable de 10^{-12} g contre $6 \cdot 10^{-9}$ g pour les membranes en nitrure de silicium. Une membrane de diamant offre des possibilités de greffage beaucoup plus robustes.

En conclusion, l'impédance acoustique de composants fondés sur une couche de guidage en diamant est notablement supérieure à un dispositif équivalent utilisant un matériau tel que le silicium. Les dispositifs présentent une sensibilité accrue à la modification des conditions de guidage. Généralement désavantageux pour la fabrication industrielle de composants à ondes élastiques (filtres, résonateurs), cet aspect participe ici à l'augmentation de sensibilité et peut en conséquence être exploité avantageusement.

Les auteurs remercient pour leur soutien le projet européen DREAMS (FP6-STREP NMP 033345)" et le projet ANR TecSan MeDINAS grâce auxquels une partie de ces travaux a été initiée.

1 Charles Agnès et al., JACS , Submitted July 2007.

2 Bonnauon, et al., Proceedings MRS Boston, Nov. 2006

3 Yongqing Fu*, Hejun Du, Jianmin Miao, Journal of Materials Processing Technology 132 (2003) p73

4 Takatoshi Yamada □, Hiromichi Yoshikawa, Hiroshi Uetsuka, Somu Kumaragurubaran, Norio Tokuda, Shin-ichi Shikata, Diamond & Related Materials 16 (2007) 996–999

5 T Hao Cheng*, Peter Hing Surface and Coatings Technology 167 (2003) 297–301

6 Kuo, T.-C. ; McCreery, R. L. ; Swain, G. M., *Electrochem. and Solid-State Let.* **1999**, 2(6), 288-290

7 Descamps, E. ; Leichlé, T. ; Corso, B. ; Laurent, S. ; Mailley, P. ; Nicu, L. ; Livache, T. ; Bergaud, C., *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1816-1821