

# Lutte contre les menaces NRBC : développement d'une plateforme multi-capteurs pour la détection de gaz toxiques

Marie H el ene Nadal<sup>a</sup>, Mathieu Macaud<sup>a</sup>, Ga el Thuillier<sup>a</sup>,

Jean-Baptiste Sanchez<sup>b</sup>, Franck Berger<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Commissariat à l'énergie Atomique, Centre de Valduc, Département de Recherches sur les Matériaux Nucléaires, F-21120, Is-sur-Tille, France.

<sup>b</sup>Laboratoire de Microanalyses Nucléaires Alain Chambaudet, UMR CEA E4, UFR Sciences et Techniques, 16 route de Gray, F-25030 Besançon, France.

[Marie-helene.nadal@cea.fr](mailto:Marie-helene.nadal@cea.fr) ; [mathieu.macaud@cea.fr](mailto:mathieu.macaud@cea.fr) ; [gael.thuillier@cea.fr](mailto:gael.thuillier@cea.fr) ;  
[jbsanche@univ-fcomte.fr](mailto:jbsanche@univ-fcomte.fr) ; [franck.berger@univ-fcomte.fr](mailto:franck.berger@univ-fcomte.fr)

## Résumé

Afin de mettre au point des démonstrateurs de détection de substances gazeuses nocives, nous concevons et développons des briques technologiques élémentaires avant de les intégrer. L'objectif est d'obtenir un démonstrateur compact, éventuellement portable, de faible consommation d'énergie. Après avoir introduit les objectifs et la démarche, l'article est scindé en trois parties principales. La première précise les développements dans le domaine de la séparation obtenue par réalisation d'un chromatographe en phase gazeuse de dimensions micrométriques. La seconde expose les trois métrologies de détection développées afin d'obtenir une mesure fiable et robuste de la cible. En ce sens, plusieurs options ont été retenues qui peuvent notamment faire appel à la synthèse de matériaux identifiés comme réactifs aux cibles à détecter. La dernière partie de l'article est consacrée aux développements de démonstrateurs et aux résultats de détection, avec pour fil conducteur la détection de concentrations sub-ppm de fluorure d'hydrogène et de diméthyl m thylphosphonate (DMMP, simulant du sarin)   l'aide d'un démonstrateur portable et autonome.

## Abstract

In order to set demonstrators of harmful gas sensors, we design and develop some elementary technological blocks before performing their integration. The main goal is to obtain a compact and portable demonstrator of low energy consumption. We first present the objectives and the chosen strategy in the NRBC threat to health. The first step concerns the development of micro scale gas chromatograph to ensure the selective separation of the gas species by using synthetic reactive materials to targets. The detection step is based on various approaches: Surface Acoustic Waves, Micro cantilever and SnO<sub>2</sub> sensors. Those approaches were validated using two gases as models, hydrogen fluorine (HF) and dimethyl methylphosphonate (DMMP) as a simulant of a toxic nerve agent (Sarin), with sub-ppm concentration. Integration in terms of portable and off-line demonstrator is finally discussed.

Dans le cadre de la sécurité globale, l'enjeu est de se doter de systèmes de détection de gaz nocifs. Dans l'ensemble des cas, l'objectif est de réaliser une métrologie capable de mesurer de très faibles quantités de gaz dans des environnements non confinés et d'obtenir un appareil sensible, mais surtout sélectif et robuste. Au-delà des recherches et développements nécessaires, l'objectif est de fournir un démonstrateur compact, portable et autonome, ce qui nécessite un travail technologique complémentaire. Vis-à-vis de l'objectif nominal, le marché n'offre que très peu de solutions. Nous avons choisi une approche système : l'appareil est défini à partir d'une analyse

fonctionnelle ce qui permet d'isoler la conception et la réalisation de « briques technologiques élémentaires » qui assurent chacune une fonction particulière. Le démonstrateur présenté ici s'apparente à un *micro-Total Analysis System (micro-TAS)*, qui réunit des compétences en chimie (interaction gaz-solide) et en métrologie (*optique et acoustique physique*).

Les résultats obtenus sont le fruit du travail commun de l'UMR CEA E4 Alain Chambaudet (*groupe capteur, CEA et université de Franche-Comté*), de la fédération de recherche FR M3 (*groupe nanosciences de l'université de Bourgogne*), et du Laboratoire de physique et de

métrologie des oscillateurs (*Institut FEMTO-ST*) de Besançon.

## 1. Une approche système

Nous concevons un capteur de détection de gaz sous la forme d'une « architecture système » de quatre briques élémentaires (FIG. 1) :

- en amont, un *sélecteur* de type micro-colonne chromatographique sépare les espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère à tester. Les travaux de recherche sont menés avec le LMNAC (*Jean-Baptiste Sanchez, Franck Berger, Michel Fromm*) ;
- un détecteur à *ondes de surface* (SAW – *Surface Acoustic Waves*), sensible à la variation de masse à la surface du capteur. Notre partenaire privilégié pour ces travaux est le LPMO (*Sylvain Ballandras, Virginie Bondeau-Patissier, Gilles Martin*) ;
- un détecteur *semi-conducteur* ( $SnO_2$ ) dont la variation de conductance dépend de la nature du gaz. Ce mode de détection reste la voie privilégiée par le LMNAC ;
- un *micro-levier* dont les variations de déflexion régies par les contraintes de surface dépendent de la nature du gaz. Ce mode de transduction est conçu et développé dans le cadre de la fédération de recherche FR M3 entre le CEA et l'Université de Bourgogne (*Eric Finot, Alain Dereux*).

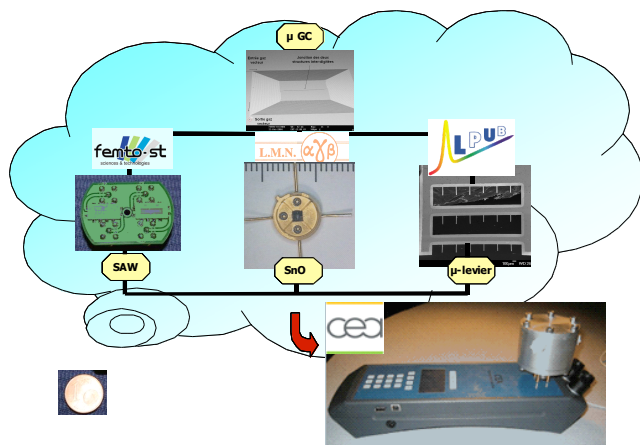


FIG. 1 : Représentation schématique de la plate-forme multicapteurs, avec les acteurs et les partenaires. Le démonstrateur résultant est ici le démonstrateur SAW.

L'enjeu est de développer une démarche générique, à partir de la définition d'un système global de détection. Il faut en faire l'analyse fonctionnelle, avec ses différents composants, leurs interfaces et leurs performances. Au final, les briques élémentaires doivent faire l'objet d'une intégration, et répondre à différents objectifs de détection de gaz nocifs, à l'aide, en particulier, de réactivité et de sélectivité spécifiques (FIG. 2). La priorité de nos développements est donnée au développement de la micro-colonne chromatographique et à son couplage aux systèmes de détection, pour gagner en sélectivité. Pour avancer par étapes, on vise d'abord de coupler la micro-colonne chromatographique et chaque détecteur, avant d'envisager un couplage global (comme le suggère la FIG.

1). Dans l'état actuel de nos travaux, le couplage le plus abouti correspond à celui de la micro-colonne chromatographique et le détecteur  $SnO_2$ . L'objectif final à moyen terme, selon la cible à détecter, peut être de croiser l'information délivrée par chaque brique technologique. En particulier, chaque détecteur a une dynamique et un temps de réponse différents du fait de leur sensibilité spécifique aux variations de pression ou de température.

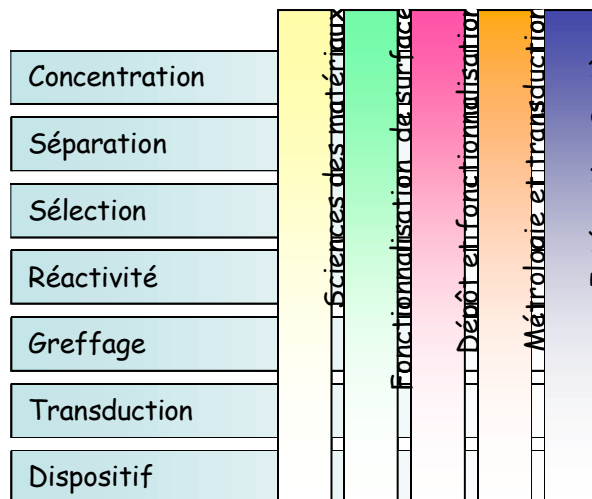


FIG. 2 : Total Analysis System (TAS) du projet.

L'analyse fonctionnelle du capteur permet d'identifier ses différentes fonctions (lignes) et les compétences requises pour réaliser ces fonctions (colonnes)

## 2. Une micro-colonne chromatographique pour assurer une sélectivité extrinsèque [1]

Une micro-colonne séparative [1] est réalisée en trois étapes :

- conception et réalisation d'un micro-canal;
- identification d'une phase stationnaire adaptée pour la séparation des gaz cibles ;
- dépôt de cette phase stationnaire dans le micro-canal.

Pour réaliser une micro-colonne séparative, il faut transposer ces étapes à l'échelle des micro-technologies. La première étape consiste à identifier le meilleur protocole technologique pour réaliser un micro-canal de quelques dizaines de microns ( $50 \mu m$ ) par différents procédés de gravure sur silicium. Le rôle de la connectique est fondamentale, afin d'éviter, en micro-fluidique, les fuites et les pertes de charge. La FIG. 3 présente un exemple de micro-sillons usinés sur un substrat de silicium, avec les positions des orifices d'entrée et de sortie du gaz. La structure finale est obtenue par la soudure anodique de deux wafers entre eux, afin de garantir l'étanchéité du système. La qualité de la soudure dépend de l'état de surface des wafers.

La FIG. 4 montre 6 clichés séquentiels pris lors du remplissage de la micro-structure par un fluide coloré.

L'obtention d'une micro-colonne chromatographique passe par les étapes suivantes : identification puis dépôt de la phase stationnaire. Dans le cas spécifique de la détection du fluorure d'hydrogène (*HF*), il faut considérer la polarité élevée de cet acide (*1,8 Debye* [2]), et son caractère agressif envers de nombreux matériaux. Ceci impose le développement d'une phase stationnaire inerte chimiquement, et polaire. La solution envisagée ici consiste à formuler une phase stationnaire présentant une chaîne hydrocarbonée et fluorée similaires à celles du Téflon®, connu pour sa grande inertie chimique. Ceci nous a conduit à sélectionner des précurseurs possédant des groupements spécifiques de types fluorés. Pour le DMMP, la même phase stationnaire est d'abord étudiée avant d'envisager des modifications de paramètres (*cycle en température*).

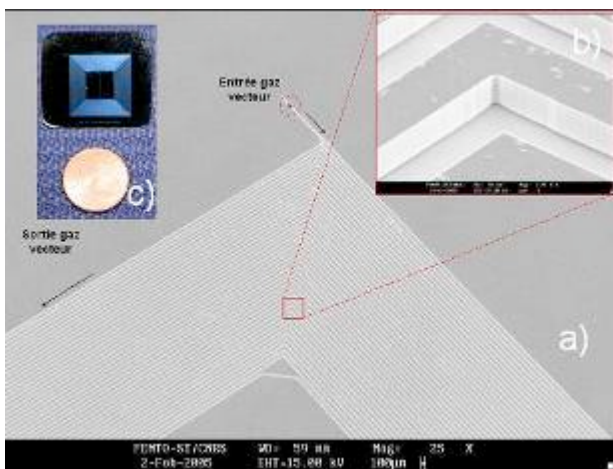


FIG. 3 : Exemple de réalisation d'une micro-colonne. a) double enroulement ; b) détail précisant la qualité de gravure des flancs verticaux sur 50  $\mu\text{m}$  ; c) photographie du dispositif complet.

Le tridécylfluoro-1, 1, 2, 2-tétrahydrooctyl-1-triéthoxysilane (*F13-TEOS*), répond à ces conditions. Ainsi, en le combinant au tétraéthoxysilane (*TEOS*) nous produisons une phase stationnaire possédant des groupements fluorés [3]. Précisons que les fonctions terminales du tétraéthoxysilane vont permettre le greffage de cette phase stationnaire sur les parois de la colonne. En comparaison avec le *TEOS*, la molécule de *F13-TEOS* présente un groupement éthoxy substitué par une chaîne fluorée. La présence des fonctions  $-CH_2$  intermédiaires dans cette chaîne fluorée s'explique par la difficulté de former la liaison directe  $Si-CF_2$  en raison de la forte électronégativité des atomes de fluor [4].

La formation d'un film mince de phase stationnaire sur les parois de la micro-colonne provient de la polycondensation des fonctions silanols sur le substrat, qui s'effectue par la formation de liaisons hydrogène [5]. Il faut imaginer qu'à la fin de l'opération, nous allons mettre en forme des espèces de plus en plus condensées, qui conduisent à la création d'un réseau de « type silice » qui

sera fonctionnalisé par la présence du deuxième alcoxyde utilisé, le *F13-TEOS*.

La FIG. 5 montre une évolution de la première géométrie de micro-colonne avec un double enroulement circulaire et planaire.

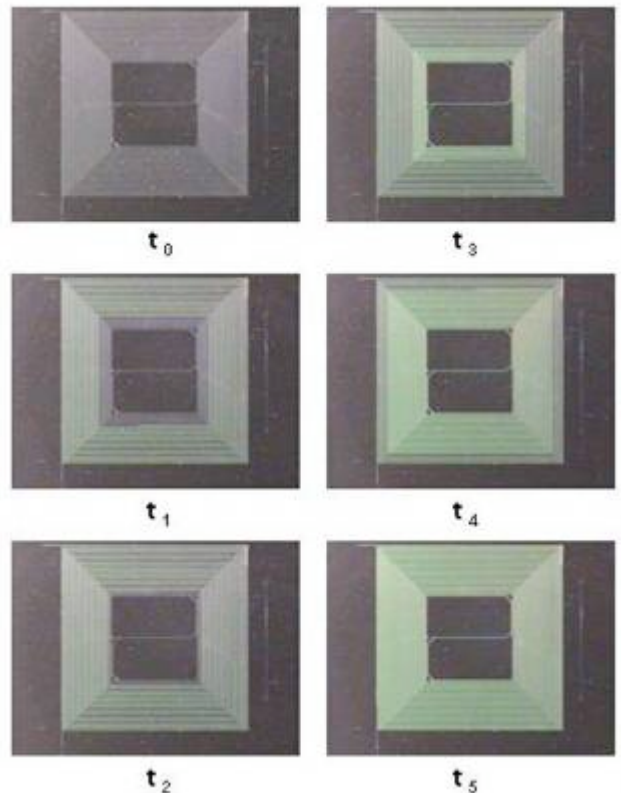


FIG. 4 : Séquences de remplissage d'une micro-colonne chromatographique.  $t_0$  : début du pompage ;  $t_1 - t_2$  : remplissage du premier sillon ;  $t_3 - t_4$  : remplissage du deuxième sillon (double enroulement),  $t_5$  : fin de remplissage de la micro-colonne.

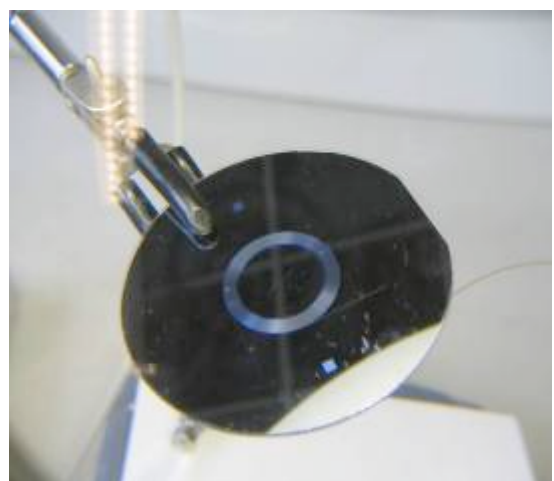


FIG. 5 : Cliché d'une micro-colonne circulaire à double enroulement planaire.

### 3. Les différentes métrologies de détection

#### 3.1 Un dispositif à ondes de surface

Une onde de surface voit ses caractéristiques principales (*amplitude, vitesse*) altérées par les modifications mécaniques de son support de propagation. C'est le principe de base exploité dans les systèmes à ondes de surface [6-8] qui sont de différents types. Dans le domaine de la détection, les dispositifs à ondes de surface sont communément nommés Surface Acoustic Waves (SAW).

En particulier, les ondes de surface transverses sont des ondes de polarisation purement transversale pouvant être excitées par couplage piézoélectrique sur des substrats d'orientations cristallines particulières, telles que les coupes de quartz à simple rotation. Dans notre cas, les ondes se propagent en surface d'une plaque de quartz de coupe spécifique et adaptée à la génération d'ondes cisailantes, sous un réseau de bandes d'or ou d'aluminium. Le pas du réseau est égal à  $5\ \mu\text{m}$  dans nos expériences.

Les résonateurs à ondes de surface transverses sont constitués d'une cavité résonante (*réseau central*) encadrée par deux miroirs servant à piéger l'énergie électro-acoustique dans la cavité centrale.

Lorsque nous ajoutons une couche isotrope sur les électrodes, dont les propriétés élastiques sont telles que les ondes transverses présentent une vitesse de propagation plus petite que dans le substrat, ce sont alors des ondes de Love qui se propagent dans la structure composite. La couche supérieure joue donc le rôle de guide d'ondes, ces dernières présentant un caractère évanescents dans le substrat.

Les résonateurs à ondes de Love sont constitués par des électrodes en aluminium, montées sur un substrat de quartz et possédant les caractéristiques suivantes : épaisseur =  $200\ \text{nm}$  ; largeur =  $2,5\ \mu\text{m}$ , pas =  $5\ \mu\text{m}$ . Les ondes se propagent à travers une couche de passivation de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur  $500\ \text{nm}$ , déposée par projection plasma à  $200\ ^\circ\text{C}$ .

Cette couche gouverne les caractéristiques de la propagation des ondes guidées. Elle peut aussi être considérée comme active : pour la détection du *HF*, la couche de  $\text{SiO}_2$  est attaquée par l'acide, ce qui a pour conséquence de modifier son épaisseur, donc les fréquences modales du résonateur. Pour la détection d'autres composés volatils, nous réalisons une structure multicouche en déposant sur le résonateur une couche active dont les affinités chimiques sont connues vis-à-vis du gaz cible [8].

La FIG. 6 montre le calcul de la courbe de dispersion des ondes de Love dans le cas d'une couche de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de quartz [8]. La FIG. 7 montre une photographie du dispositif complet, monté en différentiel (*une référence, un capteur de mesure*) sur sa plaquette de montage prête à être connectée sur le démonstrateur.

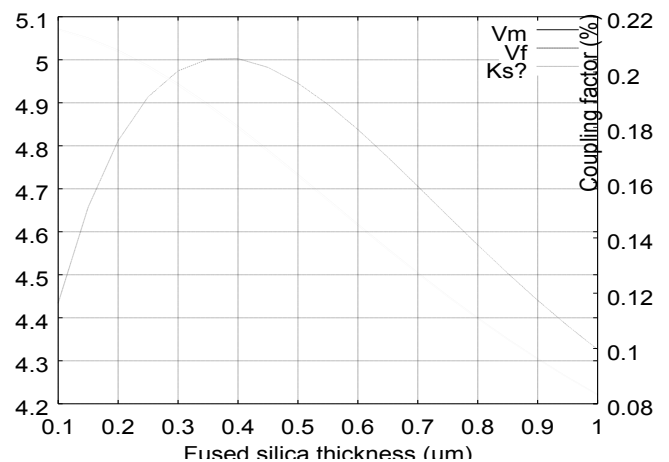


FIG. 6 : Courbe de dispersion du premier mode du guide d'onde  $\text{SiO}_2/\text{quartz}$ .

Un capteur de référence a été introduit afin d'améliorer la stabilité du dispositif et d'atteindre la détection de concentrations sub-ppm. Les signaux de référence et de mesure sont mélangés afin de supprimer des perturbations. Le signal mélangé est supposé être sensible uniquement au HF par usinage de la couche  $\text{SiO}_2$  qui recouvre le capteur.

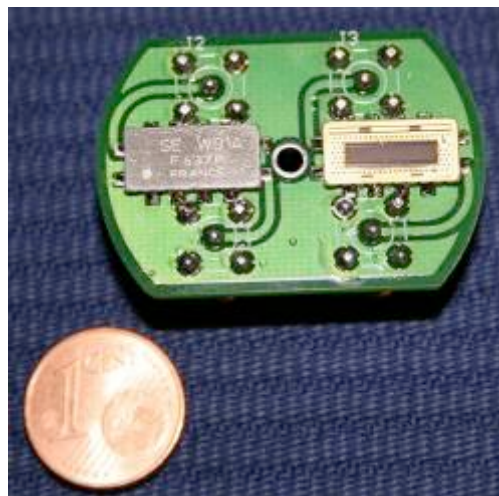


FIG. 7 : Montage différentiel de résonateurs SAW, de fréquence centrale proche de  $500\ \text{MHz}$ .

Dans la constitution du démonstrateur de détection, ce résonateur est considéré comme une brique élémentaire pouvant être fonctionnalisée spécifiquement en fonction de la cible à détecter. De plus, la mise en réseau de ces dispositifs, avec différentes fonctionnalisations, permet une analyse croisée des résultats et rend le système global sélectif.

#### 3.2 Micro-levier

La microscopie à force atomique a montré les capacités des micro-leviers pour la mesure de la vibration ou des contraintes de surface d'un micro-levier [9] est un élément sensible de transduction. Pour concevoir ce microTAS,

nous nous sommes orientés vers les nanotechnologies pour réaliser des micro-leviers de silice ( $SiO_2$ ) ou de nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ).

La FIG. 8 montre un exemple de réalisation. Il faut noter que la dissolution du silicium ne provoque pas de flexion importante des micro-leviers ainsi libérés de la contrainte existant entre le film diélectrique et le substrat. Une couche d'or de 60 nm est finalement déposée sur une des faces du micro-levier afin d'obtenir une bonne réflectivité optique [10].

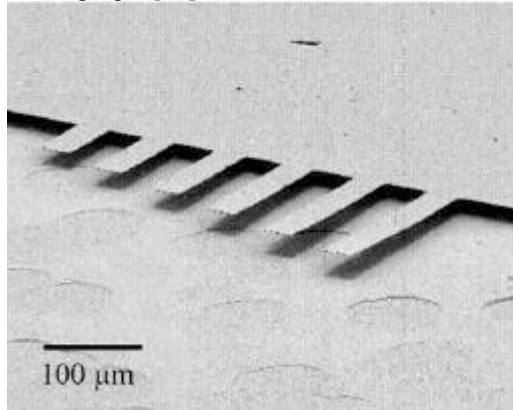


FIG. 8 : Image d'un réseau de micro-leviers dédiés à des mesures de contraintes de surface.

L'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) d'échantillons micro-structurés a permis de quantifier et de comprendre les mécanismes de réactivité du HF à très faible concentration vis-à-vis de substrats diélectriques de silice ou de nitrure de silicium en particulier :

- l'influence de la géométrie des motifs
- la réactivité chimique responsable de la gravure préférentielle par des espèces, notamment le fluor, sur des structures et des substrats de compositions chimiques différentes.

Les motifs lithographiés en silice d'une dimension latérale de 50 µm compatibles avec la résolution latérale du SIMS ont été déposés sur un substrat de silicium, dans les mêmes conditions d'évaporation que celles utilisées pour la fabrication des microleviers. (FIG. 9).

L'analyse élémentaire et moléculaire à très haute sensibilité par SIMS a permis de localiser les traces chimiques en surface, avant et après exposition à 13 ppm de HF à un débit fixe de 9 dm<sup>3</sup>/h pendant 30 mn. La FIG. 10 montre les résultats des espèces O<sub>2</sub> et F sur des substrats de SiO<sub>2</sub>, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de F sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [11].

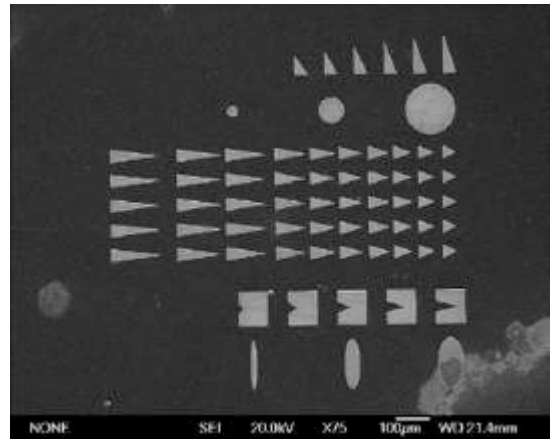


FIG. 9 : Image de microscopie électronique à balayage de structures diélectriques sur un substrat de silicium (111), avant caractérisation par SIMS. Les différentes géométries vont permettre par la suite de caractériser l'attaque des structures sous HF selon des cinétiques et des incidences privilégiées.

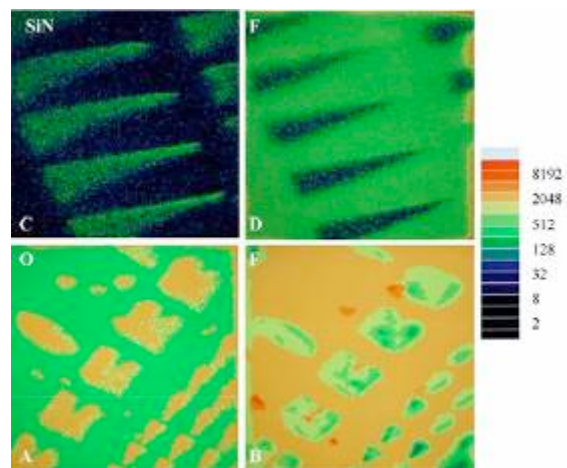
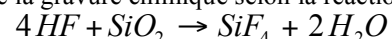


FIG. 10 : Images SIMS des espèces oxygène (a), et fluor (b) sur une structure en SiO<sub>2</sub>, et de nitrure de silicium (c) et fluor (d) sur des structures en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, après 30 mn d'exposition sous HF (13 ppm, 9 dm<sup>3</sup>/h).

Les distributions des espèces révèlent les positions de l'interface entre les structures diélectriques et le substrat Si (111). L'augmentation de la concentration de fluor à la surface du silicium provient de la liaison Si-F [12], [13]. La faible quantité de liaison F sur la structure diélectrique peut être expliquée par la formation d'espèces gazeuses SiF<sub>4</sub> lors de la gravure chimique selon la réaction :



Les structures diélectriques sont alors gravées progressivement par le HF anhydre, confirmant une adsorption chimique très faible (conformément aux analyses XPS [9]). L'adsorption d'origine essentiellement chimique ne dépend pas significativement de la géométrie des structures. La cinétique chimique reste lente de l'ordre de 1 nm/min pour 13 ppm de concentration à un flux de 200 ml/mn.

### 3.3 Semi-conducteurs SnO<sub>2</sub>

L'intérêt des oxydes semi-conducteurs [1] provient de la modulation de leur conductivité électrique de surface par de très faibles quantités de gaz (*de l'ordre du ppm*), ce qui permet d'enregistrer une variation du signal électrique. Le mécanisme de reconnaissance gazeuse est régi par un procédé de chimie de surface, où certains sites réactionnels jouent un rôle de récepteur pour les gaz.

Le dioxyde d'étain présente une tendance à être sous-stoechiométrique en oxygène, d'où la notation classique  $SnO_{(2-x)}$  [14]. Les lacunes d'oxygène entraînent ainsi la présence d'électrons libres dans le réseau cristallin de l'oxyde métallique, donc une augmentation de la concentration en porteurs libres, ce qui confère le caractère de type *n* au semi-conducteur. Par réaction avec un gaz oxydant ou réducteur, nous observons une évolution de la valeur de *x*, représentant l'écart à la stoechiométrie. Cette évolution de la densité en oxygène induit une modification de la densité des porteurs de charges libres. Ces différentes interactions sont à l'origine des modulations des propriétés électriques de ce matériau.

En atmosphère réelle, il faut tenir compte des fluctuations du taux d'humidité, avec une surface de capteur plus ou moins recouverte par des groupements hydroxyles et/ou des molécules d'eau adsorbées. Cette hydroxylation partielle peut affecter les propriétés de surface de ces dispositifs de détection, car l'adsorption de vapeur d'eau augmente la conductivité électrique du dioxyde d'étain de manière similaire à un gaz réducteur.

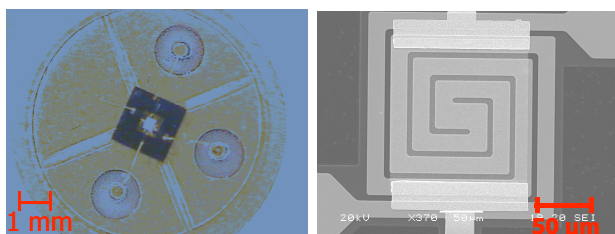


FIG. 11 : Capteur de gaz à base d'oxyde semi-conducteur (SnO<sub>2</sub>) développé par la société Silsens

## 4. Les performances de détection.

### 4.1 La réalisation de démonstrateurs

La FIG. 12 montre des essais de laboratoire en atmosphère contrôlée, réalisés avec les démonstrateurs ayant fait l'objet au préalable de développements spécifiques.

La FIG. 13 montre quant à elle le développement en laboratoire d'un démonstrateur qui couple une micro-colonne (avec son système d'échantillonnage du gaz prélevé) à un détecteur SnO<sub>2</sub>. Le travail réalisé correspond à l'intégration des systèmes élémentaires dans un même boîtier interfacé. Le pilotage des mesures et l'acquisition des données est géré sous Labview®. Le système n'est pas encore qualifié. Plusieurs tests en laboratoire sont en cours

avant d'engager une démarche d'optimisation du niveau d'intégration du système, de son alimentation électrique et des performances de chauffage.



FIG. 12 : Tests en laboratoire du démonstrateur SAW (Jean-Baptiste Sanchez et Marie-Hélène Nadal).

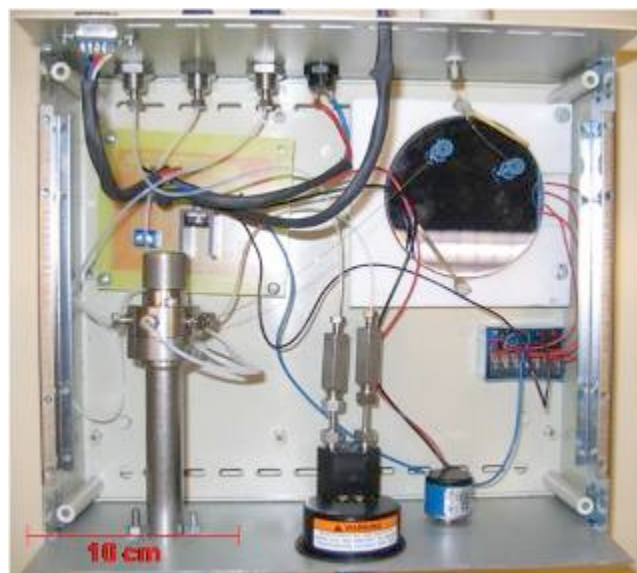


FIG. 13 : Démonstrateur de laboratoire en cours de réalisation avec le couplage d'une micro-colonne et d'un capteur SnO<sub>2</sub>.

## 4.2 Quelques résultats clés

La FIG. 14 montre des résultats de détection de HF (concentration 0,5 et 1 ppm) en atmosphère sèche avec le démonstrateur SAW. Ces conditions sont très pénalisantes car la réactivité  $SiO_2+HF$  est conditionnée par la présence d'eau. Ceci implique un temps de latence de plusieurs minutes, avant que la réaction ne démarre, pour aboutir à une détection nominale indiquée par la réponse linéaire du capteur (variation relative de fréquence en fonction du temps). La courbe nominale à la concentration 1 ppm, qui est un résultat reproductible, nous fait espérer des seuils de détection de quelques dizaines de ppb. Plusieurs résultats ont déjà été acquis à 20 ppb et 100 ppb en atmosphère contrôlée sous air avec l'instrumentation de laboratoire (avant intégration en démonstrateur, FIG. 15). La figure FIG. 15 montre uniquement la réponse du capteur SAW sous exposition de HF.

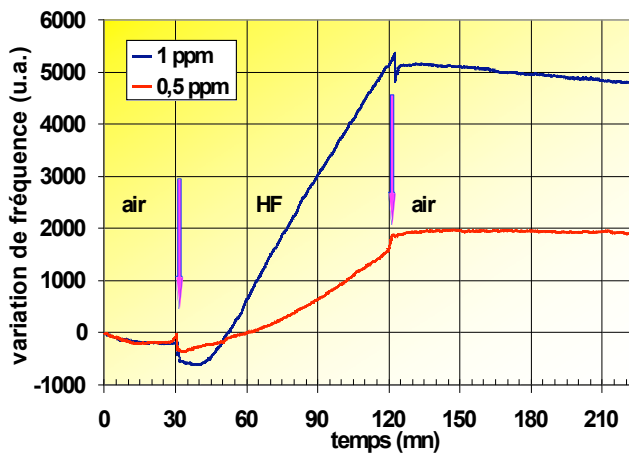


FIG. 14 : Mesure de traces de HF (1 ppm et 0,5 ppm) à l'aide du démonstrateur SAW. Les flèches violettes marquent l'instant d'injection du HF et son arrêt.

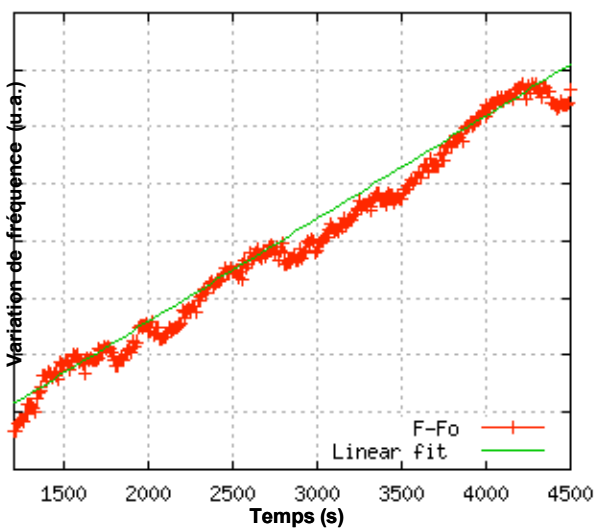


FIG. 15 : Mesure de traces de HF (0,02 ppm) à l'aide de l'instrumentation SAW de laboratoire (avant intégration en démonstrateur).

A l'aide d'un capteur à base de  $SnO_2$ , nous avons obtenu les résultats de détection de HF en atmosphère contrôlée jusqu'à une concentration de 50 ppb [1, 16]. Néanmoins, ce type de capteur n'étant pas sélectif, l'effort porte sur la réalisation d'une micro-colonne chromatographique. La FIG. 16 montre des résultats de détection, après séparation de plusieurs espèces. Pour cet essai, le micro-chromatographe gazeux fonctionne autour de la température ambiante pour séparer le HF d'un mélange de composés aromatiques. La FIG. 16 montre que les espèces benzène, toluène, ortho-xylène, et HF peuvent être séparées [1]. Les temps d'élution sont de quelques dizaines de secondes seulement. Ce résultat est important pour la réalisation d'un démonstrateur. L'ensemble est ainsi intégrable, pour aboutir à un démonstrateur.

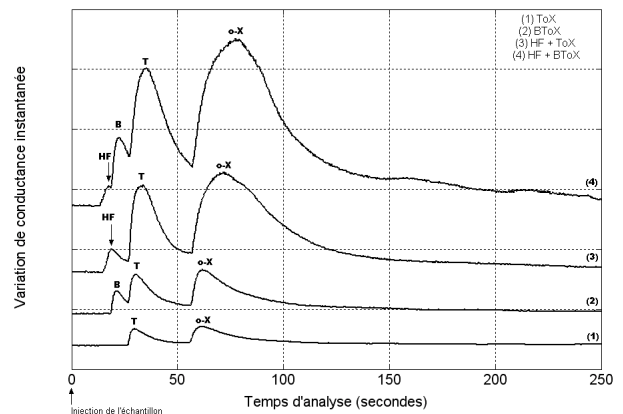


FIG. 16 : Comparaison de quatre différents chromatogrammes correspondant à l'élution et la séparation de mélanges plus ou moins complexes.

Afin de présenter un élément complémentaire à la démonstration de la démarche globale, la FIG. 17 montre un résultat préliminaire d'élution du DEMP (*dimethyl ethylphosphonate, mesure obtenue par le LMNAC*).

Ce pré-test demande encore de nombreuses études complémentaires. De plus, si DMMP et DEMP sont de formule chimique très proche, leur comportement thermique et leur volatilité sont différents. Néanmoins, ce résultat est montré ici pour illustrer la capacité à tester la micro-colonne chromatographique développée pour HF sur un autre composé. C'est ici la première étape avant d'engager une étude de fond de l'élution et de la séparation d'autres composés, afin de prendre en compte l'ensemble du retour d'expérience sur HF.

C'est le premier pas vers le développement d'un démonstrateur complet et opérationnel.

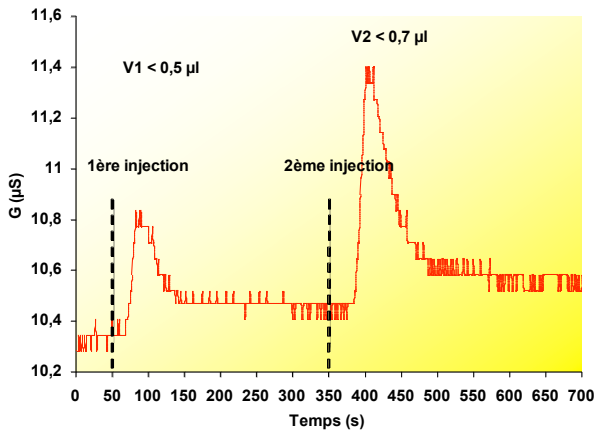


FIG. 17 : Elution du DEMP deux fois consécutives dans une micro-colonne et détecté par un capteur  $\text{SnO}_2$ .

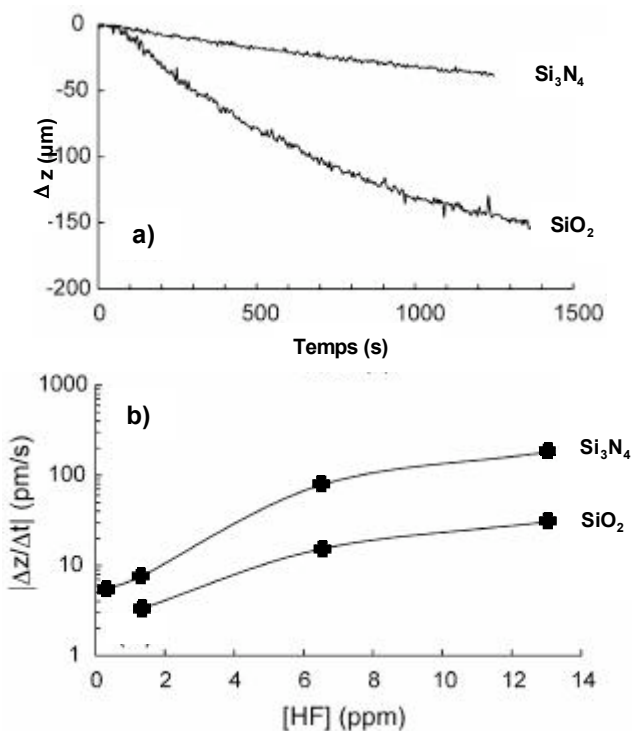


FIG. 18 : Evolution de la déflexion des micro-leviers à  $\text{SiO}_2$  et à  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction du temps, pour 13 ppm de HF et un débit de  $9 \text{ dm}^3/\text{h}$  (a) ; sensibilité de la déflexion sur  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour différentes concentrations de HF comprises entre 0,26 ppm et 13 ppm ( $9 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) (b).

La FIG. 18 montre le comportement de micro-leviers constitués d'une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de  $\text{SiO}_2$ , sous une exposition de 13 ppm, avec un débit de  $9 \text{ dm}^3/\text{h}$ . La FIG. 18.a montre que la déflexion du micro-levier au  $\text{SiO}_2$  est plus sensible au HF mais que sa réponse en fonction du temps n'est pas linéaire. Des séries successives d'exposition sous HF indiquent une grande reproductibilité de la mesure de la déflexion de ces micro-leviers. Une réduction de la déflexion n'est pas attribuée à l'adsorption à la surface de la silice, et les produits de dissolution sont

majoritairement d'origine gazeuse, comme le montrent les analyses par SIMS et XPS [9].

Les déflexions des micro-leviers revêtus d'une couche de  $\text{SiO}_2$  ont été mesurées en fonction de la concentration de HF (entre 0,260 ppm et 13 ppm). La FIG. 18.b indique que le rapport  $|\Delta z / \Delta t|$  décroît avec la concentration en HF (260 ppb, 1,3 ppm, 6,5 ppm, et 13 ppm), alors que le flux est maintenu constant ( $9 \text{ dm}^3/\text{h}$ ). Les changements de forme de la décroissance entre les couches de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont dus à deux mécanismes d'usinage différents [11], [18].

## CONCLUSION

L'objectif de ces travaux est de réaliser un démonstrateur portable et autonome de détection. Nous avons privilégié une approche d'analyse système pour le réaliser sur la base d'une analyse fonctionnelle. Cela nécessite une approche pluri-disciplinaire fondée sur de fortes collaborations.

Nous avons obtenu plusieurs résultats majeurs pour des concentrations inférieures au ppm dans l'atmosphère contrôlée du laboratoire. Le cas d'école pour lequel nous avons présenté de nombreux résultats est le HF. Les premiers travaux sur DEMP ont besoin d'être consolidés mais montrent ici la démarche globale de ce travail et les axes futurs qui concernent principalement la détection du DMMP.

Nous avons obtenu la séparation suivie de la détection du HF parmi plusieurs interférents, en quelques dizaines de secondes à la température ambiante, avec une micro-colonne chromatographique et un capteur semi conducteur de type  $\text{SnO}_2$ .

Avec les systèmes à ondes acoustiques de surface SAW, un démonstrateur portable (1,2 kg) de trois heures d'autonomie a été réalisé et testé (mesures hors laboratoire, en atmosphère réelle).

Les mesures avec des micro-leviers ont montré la pertinence des mesures de déflexion plutôt que de résonance.

La poursuite de ces travaux se fait selon trois axes :

- l'adaptation des systèmes développés à de nouvelles cibles ;
- l'optimisation des métrologies développées et l'accroissement de leur robustesse ;
- la recherche de nouveaux concepts de détection.

## Références

- [1] J.-B. Sanchez, "Conception d'une micro-colonne chromatographique couplée à un capteur à oxyde semi-conducteur : application à la détection sélective de HF", thèse de l'université de Franche-Comté (2005).
- [2] A. J. Stone, "The theory of intermolecular forces", Clarendon Press, Oxford (1996).
- [3] P. Narang, L. A. Colon, "Sol-gel fluorinated stationary phase for open tubular electrochromatography", *Journal of Chromatography A*, 773, p. 65-72 (1997).
- [4] T. Monde, H. Fukube, F. Nemoto, T. Yoko, T. Konakahara, "Preparation and surface properties of silica-gel coating films containing branched-polyfluoroalkylsilane", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 246, p. 54-64 (1999).
- [5] R. D. Archer, "Inorganic and organometallic polymers", Wiley-VCH (2001).
- [6] V. Blondeau-Patissier, S. Ballandras, G. Lengaigne, W. Daniau, G. Martin, P. Blind, D. Hauden, M.-H. Nadal, "High sensitivity anhydride hexafluorhydric acid sensor", *Sensors and Actuators B*, 111-112, p. 219-224 (2005).
- [7] V. Blondeau-Patissier, G. Lengaigne, W. Daniau, G. Martin, P. Blind, D. Hauden, S. Ballandras, M.-H. Nadal, *Accurate measurement of anhydride hexafluorhydric acid concentration in controlled gaseous flow with STW sensors*, IEEE UFFC Vol 54, N°8, 1687-1691, aout 2007.
- [8] V. Blondeau-Patissier, S. Ballandras, M.-H. Nadal, W. Daniau, G. Martin, V. Eyraud, G. Lengaigne, D. Hauden, B. Guichardaz, L. Hairault, B. Leuret, P. Blind, "SAW Gas sensors based on Love wave devices with specific and high sensitivity layer", 5<sup>th</sup> World Congress on Ultrasonics, 1503-1506, Paris, France (2003).
- [9] J. Mertens, "Conception d'un micro-levier et analyse de sa réactivité à un gaz : application à la réalisation d'un capteur de détection de fluorure d'hydrogène", Thèse de l'Université de Bourgogne (2003).
- [10] J. Mertens, E. Finot, M.-H. Nadal, V. Eyraud, O. Heintz, Y. Lacroute, E. Bourillot, "Detection of gas trace of fluorhydric acid using microcantilever", *Sensors and Actuators B*, 99, p. 58-65 (2004).
- [11] J. Mertens, E. Finot, O. Heintz, M.-H. Nadal, V. Eyraud, A. Cathelat, G. Legay, E. Bourillot, A. Dereux, "Changes in surface stress, morphology and chemical composition of silica and silicon nitride surfaces during the etching by gaseous Hydrofluoric acid", *Applied Surface Science*, 253, p. 5101-5108 (2007).
- [12] R. P. Socha, J. Väyrynen, « The influence of fluoride anions on the silicon carbide surface oxidation in aqueous solutions », *Appl. Surf. Sci.*, 212, p. 636 (2003).
- [13] G. F. Cerofolini, « A study of the ionic route for hydrogen terminations resulting after SiO<sub>2</sub> etching by concentrated aqueous solutions of HF », *Appl. Surf. Sci.*, 133, p. 108 (1998).
- [14] N. Croitoru, A. Seidman, K. Yassin, "Physical properties of SnO<sub>x</sub> films", *Journal of Applied Physics*, 57, p.102-104 (1985).
- [15] C. R. Helms, B. E. Deal, "Mechanisms of the HF/H<sub>2</sub>O vapor phase etching of SiO<sub>2</sub>", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(A) (1992).
- [16] J.-B. Sanchez, F. Berger, W. Daniau, P. Blind, M. Fromm, M.-H. Nadal, "Development of a gas detection micro-device for hydrogen fluoride vapors", *Sensors and Actuators B : chemical*, 113, Issue 2, p. 1017-1024 (2006).
- [17] J.-B. Sanchez, F. Berger, M. Fromm, M.-H. Nadal, "A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution", *Sensors and Actuators B : chemical*, 119, Issue 1, p. 227-233 (2006).
- [18] J. Mertens, E. Finot, T. Thundat, A. Fabre, M.-H. Nadal, V. Eyraud, E. Bourillot, "Distinguishing the effects of temperature, molecular adsorption and gas properties using microcantilevers", *Ultramicroscopy*, 97, Issues 1-4, p. 119-123 (2003).