

Titre: Détection multi-gas avec interféromètre de Fabry-Perot sur puce de silicium
Title: silicium

Auteur: Régis Guertin
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Guertin, R. (2019). Détection multi-gas avec interféromètre de Fabry-Perot sur puce de silicium [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/3993/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3993/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Yves-Alain Peter
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Détection multi-gas avec interféromètre de Fabry-Perot sur puce de silicium

RÉGIS GUERTIN
Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie physique
Août 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Détection multi-gas avec interféromètre de Fabry-Perot sur puce de silicium

présenté par **Régis GUERTIN**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Jolanta-Ewa SAPIEHA, présidente

Yves-Alain PETER, membre et directeur de recherche

Clara SANTATO, membre

DÉDICACE

À ma famille et à Fannie

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche Yves-Alain Peter de m'avoir accepté dans son groupe de recherche en tant que stagiaire et de m'avoir permis de continuer sur ce projet au cycle supérieur. Il a su me soutenir dans mes idées et aussi fait confiance dans la direction que j'ai voulu donner au projet.

J'aimerais aussi remercier mes collègues de laboratoires Marc-Antoine Bianki, Cédric Lemieux-Leduc, Antoine Leblanc-Hotte et Leandro Acquaroli pour les belles discussions sur la science ainsi que de l'entraide apportée pour la réalisation des projets. J'aimerais aussi remercier Ugo Mahue, Violaine Godet, Oumar Touré et Coralie Bellemare, mes collègues qui ont été de court passage au laboratoire.

Je remercie Yves Drolet pour la fabrication du montage de gaz ainsi que tous les dispositifs qu'il a su faire efficacement. Je remercie le personnel du LMF, Christophe Clément et Marie-Hélène Bernier qui m'ont aidé dans la fabrication en salle blanche du dispositif.

Un gros merci à l'équipe de EsonOptiX, Alexe Corbeil-Courchesne, Olivier Maher, Hind Belakrouf et Marc-Antoine Bianki pour l'énergie mise dans le début d'une future startup.

Je veux aussi remercier ma famille ainsi que ma copine Fannie pour tout le support apporté au cours de ce projet.

Finalement, merci au jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

RÉSUMÉ

La réplique d'un nez biologique est depuis longtemps un sujet sur lequel les chercheurs travaillent, car l'odorat est l'un des derniers sens à avoir son équivalent artificiel. Ce sens nous permet d'identifier des millions d'espèces chimiques dans l'environnement qui nous entoure et agit à la fois comme dispositif de santé-sécurité ainsi que d'identification de substances dont l'on se sert tous les jours. Les nez artificiels voient plusieurs applications potentielles telles que la détection du cancer, la détection de méthane et de gaz irritants chez les bovins, la sécurité minière ainsi que les contrôles de qualité.

Inspiré du nez humain, ce projet se base sur une matrice de senseurs fonctionnalisés avec des polymères non sélectifs pour faire l'analyse de mélanges gazeux et ainsi en déterminer les concentrations. Le senseur est fabriqué sur puce de silicium en gravant verticalement deux miroirs de Bragg formant une cavité Fabry-Perot. Il est fonctionnalisé en remplissant la cavité de différents polymères tels que le PDMS, le PEG et le SU8. Lorsqu'exposés à des gaz, ces polymères prennent de l'expansion et déforment les cavités Fabry-Perot ce qui entraîne un changement de la fréquence de résonance de la cavité. Les décalages en longueur d'onde sont ensuite corrélés avec les concentrations de gaz auxquelles le senseur est exposé.

Le projet vise à montrer la possibilité de déterminer les concentrations de mélanges gazeux. Les gaz mélangés sont le butanol, l'IPA, des vapeurs d'eau ainsi que l'acide valérique. Il sera montré que la limite de détection, dans un cas de mélange, atteint 8,1 ppm pour l'acide valérique. Il sera aussi montré que les polymères, de manière individuelle, n'offrent aucune sélectivité pour un mélange de gaz. Toutefois, l'ensemble de leurs signaux permet de faire les mesures de concentrations avec des erreurs relatives 7,7 % et de 21 % pour un mélange d'eau et d'IPA respectivement. D'autres propriétés du senseur, telles que la sensibilité aux différents gaz, la sélectivité, les limites de détections ainsi que le temps de réponse seront présentés.

ABSTRACT

The replication of a biological nose is one of the last sense that we are not able to fully achieve. Smell allows us to identify million different chemical species in our surroundings and can be used as a safety and an identification organ that we rely on every day. Artificial noses could have a great impact on applications such as cancer detection, increase security in mines and quality control of industrial processes.

Inspired by the human nose, this project is based on a non-selective polymer optical sensor array to analyse gas mixtures and to predict their concentrations. The sensor is made of two silicon air Bragg mirrors etched vertically on a silicon chip to form a Fabry-Perot cavity. The cavities are filled with different polymers such as PDMS, PEG and SU8 as their sensitive elements. When exposed to a gas, swelling of the polymers can be observed, which widens the Fabry-Perot cavity causing a shift of the resonant frequency. This change in frequency is then directly correlated to gas concentrations.

This project will demonstrate the possibility to predict the individual concentrations of different gas mixtures such as IPA, butanol, water vapors and valeric acid. Even though polymers are sensitive to a wide variety of gas, it will be shown that by combining multiple signals it is possible to get selectivity between two gases. Limits of detection as low as 8,1 ppm for valeric acid is obtained while being in a mixture. Relative errors of concentrations as low as 7,7 % and 21 % are obtained for water vapors and IPA mixture respectively. Finally, other properties of the sensor such as sensitivity, selectivity, limit of detection and time response will be presented.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xii
LISTE DES ANNEXES	xiv
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Différents types de senseurs de gaz	2
1.2.1 Mécaniques	2
1.2.2 Électriques	3
1.2.3 Optiques	4
1.3 Objectifs de recherche	5
1.4 Plan du mémoire	5
 CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES	7
2.1 Théorie Optique	8
2.1.1 Fabry-Pérot	8
2.1.2 Miroir de Bragg	8
2.1.3 Développement mathématique	9
2.2 Absorption des gaz	15
2.3 Apprentissage machine	16
 CHAPITRE 3 FABRICATION	18

3.1	Design	18
3.1.1	Mécanique	18
3.1.2	Optique	18
3.1.3	Simulations de la flexibilité des miroirs	20
3.2	Procédé de fabrication	21
3.2.1	Préparation de l'échantillon	21
3.2.2	Lithographie	22
3.2.3	Évaporation par faisceau d'électrons	23
3.2.4	Décollement	23
3.2.5	Gravure sèche DRIE	23
3.3	Insertion de polymères	30
3.3.1	Assemblage du dispositif	32
3.4	Conclusion	32
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE		34
4.1	Montage optique	34
4.2	Montage d'injection de gaz	34
4.3	Analyse des données	36
4.4	Détermination de la sensibilité	38
4.5	Mesure de la sélectivité	39
4.6	Détermination des concentrations de gaz	39
4.7	Conclusion	40
CHAPITRE 5 CARACTÉRISATION ET RÉSULTATS		41
5.1	Caractérisation optique	41
5.2	Réponses des senseurs avec polymères	42
5.2.1	Mélanges de gaz	42
5.2.2	Performance du senseur	46
5.3	Sources de bruits	53
5.4	Conclusion	54
CHAPITRE 6 CONCLUSION		55
6.1	Synthèse des travaux	55
6.2	Améliorations futures	55
RÉFÉRENCES		57
ANNEXES		67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Résumé des types et technologie des senseurs de gaz	3
Tableau 3.1	Liste des senseurs fabriqués	19
Tableau 3.2	Détails des étapes du procédé BOSCH DRIE. Ces étapes ont été répétées un nombre de 748 étapes.	25
Tableau 5.1	Sensibilités \hat{S} mesurées pour plusieurs gaz avec 3 polymères différents. Les sensibilités sont en nm/ppm.	44
Tableau 5.2	Sélectivité du senseur par rapport à différents gaz. Les valeurs entre parenthèses sont des mesures directes. Les autres valeurs ont été calculées en utilisant les valeurs de deux expériences différentes.	46
Tableau 5.3	Identification des gaz en pair ainsi que leur erreur moyenne μ et l'écart-type de l'erreur σ selon différentes expériences. L'erreur relative (E(%)) est aussi présentée.	50
Tableau 5.4	Résumé des limites de détection (LOD) et des limites de quantification (LOQ) pour quelques gaz.	51
Tableau 5.5	Temps de réponse pour différents gaz en utilisant le temps de montée τ	52
Tableau 5.6	Comparaison des temps de réponse avec la littérature	53
Tableau A.1	Liste des analytes utilisés	67
Tableau A.2	Liste des polymères utilisés	67
Tableau C.1	Concentrations minimales et maximales capables d'être envoyées par le montage à 21 °C	69
Tableau C.2	Coefficients d'Antoine pour les calculs de concentrations. Les valeurs sont tirées de [1].	69

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Senseur de gaz FP avec des fibres optiques	7
Figure 2.2	Champs à une interface	10
Figure 2.3	Simulation du spectre du senseur Fabry-Pérot pour des murs de silicium de $2,78 \mu\text{m}$, des espacements d'air de $3,48 \mu\text{m}$ ainsi qu'une cavité de $36 \mu\text{m}$ de long. La courbe verte est le résultat de la méthode matricielle. La courbe orange est le résultat de la méthode matricielle avec l'optique ondulatoire. La courbe rouge est le résultat de la méthode matricielle, de l'optique ondulatoire ainsi que de la rugosité sur les murs de Si de 35 nm	14
Figure 3.1	Vue du senseur avec les composantes clés telles que la cavité Fabry-Perot, les réservoirs ainsi que les rainures à fibre	19
Figure 3.2	Simulation avec le logiciel <i>Coventor Ware</i> sur la déformation des cavités avec une déformation du polymère. La direction \vec{y} est fixe et le polymère est libre de se déformer en \vec{x} et \vec{z}	20
Figure 3.3	Procédé de fabrication	21
Figure 3.4	Résultat de la lithographie. Les plus petits motifs, soit les miroirs de Bragg sont bien définis par la lithographie. La résolution est autour de $1,5 \mu\text{m}$	22
Figure 3.5	Résultats de l'évaporation d' Al_2O_3 et du décollement. Le masque de gravure est bien inscrit sur l'échantillon.	24
Figure 3.6	Différents effets des problèmes rencontrés lors de la fabrication avec la technique de DRIE BOSCH.	25
Figure 3.7	Angle de gravure selon l'ouverture sur le masque	27
Figure 3.8	Profondeur de gravure et taux de gravure dans une gaufre de Si pour la gravure DRIE selon les paramètres du tableau 3.2 pour 750 cycles.	28
Figure 3.9	Phénomène d'encoche qui a percé le bas des miroirs. Les polymères insérés dans le canal peuvent s'écouler dans les encoches à fibres.	29
Figure 3.10	Silicium noir dans un fond de gravure	30
Figure 3.11	Divers polymères étant entrés dans des cavités microfluidiques. Ils peuvent être utilisés dans le senseur de gaz.	31
Figure 3.12	Support à fibres permettant le déplacement de l'échantillon avec 8 fibres à bord. Il permet aussi d'intégrer facilement le senseur à l'intérieur d'une boîte de mesure.	32

Figure 3.13	Visualisation d'une vue en coupe du dispositif sur silicium sur isolant (SOI) en tenant compte des effets d'ARDE et d'encoche. La position du laser ainsi que le ménisque du polymère y sont illustrés.	33
Figure 4.1	Montage optique et d'injection de gaz pour effectuer les mesures. Le laser, les photodiodes et les débits mètres sont contrôlés par un ordinateur.	36
Figure 4.2	Boîte d'injection de gaz fabriquée en acide polylactique (PLA). La géométrie lui permet de diriger le flux de gaz directement sur le senseur en limitant les volumes morts.	36
Figure 4.3	Comparaison entre le maximum du pic et la régression de second degré	37
Figure 4.4	Position d'un pic de résonance dans le temps pour une concentration de gaz quelconque ainsi que les régions d'intérêts.	38
Figure 5.1	Spectres expérimentaux	41
Figure 5.2	Plusieurs spectres du SU8 pour différentes valeurs de concentrations. La courbe bleue est le senseur au repos. La courbe verte présente un décalage avec un mélange de 1350 ppm d'IPA et de 350 ppm H ₂ O. La courbe orange présente un décalage avec un mélange de 2400 ppm d'IPA et de 480 ppm H ₂ O. Le maximum des pics est montré à l'aide des lignes verticales.	43
Figure 5.3	Exemple d'expérience de mesures de mélanges d'IPA et d'H ₂ O	44
Figure 5.4	Décalages des pics prédicts en fonction des pics mesurés pour des mélanges d'H ₂ O et d'IPA allant de 0 ppm à 945 ppm et de 0 ppm à 4260 ppm respectivement. Les régressions linéaires ont une pente de 1 et passent par (0,0).	45
Figure 5.5	Visualisation des vecteurs de sensibilités	47
Figure 5.6	Modèle de régression linéaire. Les droites ont une pente de 1 et passent par (0,0) à titre de référence.	48
Figure 5.7	Erreur moyenne selon le degré du polynôme utilisé pour des données d'entraînement et des données de validation pour l'expérience avec l'IPA et l'H ₂ O.	49
Figure 5.8	Modèle de régression linéaire avec un polynôme de degré 7. Les droites ont une pente de 1 et passe par (0,0) à titre de référence.	50
Figure B.1	68

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ARDE	Gravure dépendante du rapport d'aspect
BOX	Oxide enfouit
ChemFET	Chemical field effect transistor
COV	Composé organique volatil
DRIE	Gravure ionique réactive profonde (<i>Deep Reactive Ion Etching</i>)
EDI	Eau dé-ionisée
FET	Field effect transistor
FP	Fabry-Perot
δ	Finesse
FSR	Free spectral range
FWHM	Full width half maximum
IPA	Isopropanol
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
MOSFET	Metal oxide field effect transistor
N/A	Non applicable
PCA	Analyse en composantes principales (<i>Principal component analysis</i>)
PLC	Planar lightwave circuit
ppb	Partie par milliard
ppm	Partie par million
ppt	Partie par billion
QCM	Micro balance de quartz
RPM	Rotation par minute
RSS	Somme des carrés des résidus
SAW	Onde acoustiques de surface
Si	Silicium
sccm	Standard cubic centimeters per minute

sLm	Standard liters per minute
SOI	Silicium sur isolant
SPR	Résonance plasmonique de surface

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Information sur les produits utilisés	67
Annexe B	Distribution des débits de gaz	68
Annexe C	Caractéristiques du montage	69

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Les caméras pour la vue, les micros pour l'ouïe, et les senseurs de température et de pression pour le toucher sont tous des dispositifs qui peuvent imiter les sens chez les humains et qui ont été démocratisés par l'électronique et les techniques de fabrication du 20e siècle. Cependant, il reste toujours le goût ainsi que l'odorat qui n'ont pas encore trouvé de technologies assez performantes et économiques pour être déployés à grande échelle. Concentrons-nous plus spécifiquement sur l'odorat. Ce sens est à la fois important et intéressant puisqu'il nous permet d'avoir accès au contenu chimique des substances volatiles et aussi de recueillir beaucoup d'informations sur notre environnement. Par exemple, d'une simple inspiration, nous pouvons déterminer si des fruits sont encore frais, différencier plusieurs espèces de fleurs et même détecter la présence de situations dangereuses telles que les feux. Notre appareil olfactif est donc un instrument tant de contrôle de qualité, d'identification que de santé et sécurité dont on se sert tous les jours.

Pour faire la détection d'odeurs, une substance doit émettre des molécules volatiles qui ensuite entreront dans notre nez, soit notre détecteur d'odeurs (et de gaz). Les molécules excitent ensuite les 100 millions de récepteurs olfactifs de notre nez. Ces récepteurs olfactifs sont fonctionnalisés par environ une centaine de protéines différentes ayant des limites de détections dans l'ordre des partie par million (ppm) et qui sont peu spécifiques à des molécules en particulier [2]. Les signaux sont transités par les neurones vers le cerveau où l'information y est traitée. La faible spécificité des protéines olfactives nous donne l'avantage de pouvoir détecter plusieurs centaines de milliers de différentes odeurs avec leurs subtilités et peut-être même jusqu'à 1 billion [3].

Pour répliquer un appareil aussi complexe, les nez électroniques ont commencé à voir le jour en 1961 par Moncrieff [4] et depuis, ils fonctionnent tous sous un même principe qui est similaire à notre nez. Premièrement, les molécules volatiles entrent en contact avec les éléments d'une matrice de senseur. Ensuite, à l'aide de modèles mathématiques, les signaux sont analysés puis passés dans des algorithmes de reconnaissances de forme tels que les analyse en composantes principales (PCA) ou les réseaux de neurones pour n'en citer que deux. L'ingénierie derrière ces nez artificiels se retrouve surtout au niveau des éléments sensibles de la matrice.

Les nez artificiels, ou plus simplement des senseurs multi gaz, sont conçus pour des applications spécifiques et doivent fonctionner selon les contraintes d'un milieu. Par exemple, certains

milieux, tels que les mines, nécessitent des senseurs adaptés aux risques d'incendie. D'autres milieux nécessitent de travailler à des températures extrêmes ou même à de très haut taux d'humidité ce qui est le cas pour des mesures de taux de contaminants en milieu urbain ou le contrôle d'odeurs [5, 6]. Comme les bactéries sont de grandes émettrices de gaz, les nez artificiels peuvent être utilisés pour faire leur identification pour des applications de contrôle qualité en agroalimentaire [7, 8]. De plus, dans le domaine de la santé, ces nez pourraient être utilisés pour détecter certaines formes de cancer [9, 10]. Finalement, ces senseurs ont aussi un grand potentiel dans les milieux agricoles pour mesurer les émissions de méthane des bovins à des fins d'optimisation de diètes [11, 12]. Chez les bovins, les porcs et les volailles, ils pourraient aussi trouver leur utilité pour la mesure de gaz irritants tels que le NH₃ et le H₂S afin de prévenir les maladies pulmonaires [13].

La section suivante a pour but de faire une revue des types de senseurs intégrés existants ainsi que d'expliquer brièvement leur principe de fonctionnement.

1.2 Différents types de senseurs de gaz

Présentement, la méthode la plus utilisée pour faire de la détection multi gaz est la méthode par chromatographie gazeuse [14]. Elle a l'avantage d'être très précise et sélective. Cependant, son coût et sa complexité d'utilisation rendent la technologie peu envisageable pour des applications en temps réel déployée en masse. Cette revue se concentrera sur des technologies qui sont intégrables et qui ont une certaine versatilité afin de détecter plusieurs gaz à la fois. Le tableau 1.1 présente un résumé des types de senseurs de gaz ainsi que leur technologie associée. Des mentions sur les limites de détections obtenues par ces technologies sont aussi données.

1.2.1 Mécaniques

Les senseurs de gaz mécaniques sont beaucoup étudiés, car ils permettent une fabrication en matrice et peuvent être facilement fonctionnalisés avec des polymères, des oxydes ou des métaux. Ces types de senseurs absorbent les molécules de gaz ce qui fait varier la masse de la partie sensible. Ce changement de masse fait alors changer une propriété du dispositif tel que la fréquence de résonance ou provoque des déflexions. Par exemple, les poutres en porte-à-faux ont la partie suspendue fonctionnalisée. Lorsque ce dispositif absorbe du gaz, le changement de masse déforme la poutre. Cette flexion peut être mesurée optiquement ou à l'aide d'un élément piézorésistif [17, 28]. Les micros balances au quartz (QCM) sont des dispositifs composés de deux électrodes et d'un piézoélectrique en sandwich. Lorsqu'un

Tableau 1.1 Résumé des types et technologie des senseurs de gaz

Type	Technologie	Limite de détection
Mécaniques	Onde acoustiques de surface (SAW)	25 ppm(Éthanol) [15]
	Micro balance de quartz (QCM)	50 ppb(O ₃) [16]
	Poutre en porte-à-faux (Canteliver)	10 ppm(COV) [17]
Optiques	Absorption	ppb-ppm [18]
	Coloriométrie	1 ppt(NH ₃) [19]
	Interférence	5 ppb (Nitrobenzene) [20]
Électriques	Oxides métalliques	1 ppm(NH ₃) [21], 5 ppb(C ₆ H ₆) [22]
	Résistifs	1 ppb(DMMP) [23],100 ppt(NH ₃) [24]
	FET	10 ppm(COV) [25] 0,1 ppm(Amines et Sulphides) [26] 53 ppb(NO ₂) [27]

analyte s'absorbe ou s'adsorbe à la partie sensible, le changement de masse fait varier la fréquence de résonance du résonateur en quartz. Ainsi, cette variation est directement corrélée à la concentration de gaz [29]. Les senseurs à onde acoustique de surface (SAW) consistent à poser des électrodes interdigitées à la surface d'un piézoélectrique. En appliquant un champ alternatif, une onde acoustique se propage dans le matériau et la fréquence de résonance est mesurée [30, 31]. Comme les QCMs, le changement de masse fait varier la fréquence de résonance. Les senseurs utilisant des piézoélectriques sont très sensibles à l'humidité et à la température, car ceux-ci font varier les fréquences de résonances du piézoélectrique [32]. En somme, ces senseurs ont des temps de réponse rapides et ont la possibilité d'identifier plusieurs gaz ce qui les rend intéressants pour des applications de nez artificiels portables [28, 33–35].

1.2.2 Électriques

Les senseurs électriques sont une famille très variée qui se base sur la mesure de la variation de résistivité, de la capacité ou de tension de seuil pour les transistors. Les senseurs résistifs ont la particularité d'avoir des matériaux dont la résistance ou la conductivité varient selon l'exposition à des gaz. Ces variations de résistances peuvent être dues à de l'absorption, à des réactions chimiques, catalytiques ou de gonflement. Ils peuvent être fonctionnalisés avec des polymères conductifs ou dopés [36, 37] ainsi que des oxydes métalliques [38, 39]. Ces derniers doivent cependant être chauffés à des températures à plus de 300 °C ce qui les rend énergivores et moins pratiques en présence de gaz explosifs. Ensuite vient la catégorie des

transistors à effets de champ dont la grille est fonctionnalisée. Lorsque celle-ci est en contact avec des gaz, la tension de seuil du transistor ou sa capacitance varient. Il existe plusieurs types de transistors tels que les MOSFETs (*Metal Oxide Field Effect Transistor*) [26, 40], les OTFTs (*Organic Thin Film Transistor*) [25, 41] et les ChemFET (*Chemical Field Effet Transistor*) [42]. D'autres technologies exploitent des nanotubes de carbone en les recouvrant de plusieurs métaux différents [43].

Les senseurs utilisant des oxydes métalliques ont des problèmes d'intégration en matrice dus à des contraintes de fabrication [25]. Toutefois, certains réussissent à en faire des senseurs de gaz multiple à des fins de nez électroniques [25, 40, 44–46].

1.2.3 Optiques

Les senseurs optiques sont basés sur des principes d'interaction lumière matière et est probablement une des catégories ayant le plus de méthodes de détections différentes. Ils sont surtout basés sur des principes de détections tels que l'absorption, l'interférence, la fluorescence ainsi que des réactions chimiques.

Dans la catégorie des senseurs non intégrés, une des technique qui est largement utilisée est la colorimétrie [47]. Cette méthode à l'avantage d'être rapide à utiliser et permets de détecter des traces d'une multitude d'espèces de gaz. Toutefois, cette méthode est peu réversible rendant le détecteur non réutilisable. D'autres technologies utilisent des couches minces, telles que le Si_3N_4 , sur substrat de Si [48] pour effectuer des mesures par transmission. Quoique ces derniers ne sont pas intégrés, ils ont un avenir prometteur.

Pour des applications plus portatives et à moindres coûts, les solutions intégrées sont plus intéressantes. Un type de senseur intéressant est celui fonctionnant avec le principe d'onde évanescante. Lorsque la lumière est confinée dans un guide d'onde, une petite partie de l'énergie est située à l'extérieur. Lorsque l'onde évanescante interagit avec les molécules de gaz, une partie de l'intensité est absorbée suivant la loi de Beer-Lambert. Plusieurs géométries de ce type de senseurs existent telles que les guides d'onde sur puce [49, 50], des fibres optiques [51–53] ainsi que des résonateurs à modes de galeries [54]. Une autre technique de détection de gaz est l'utilisation des résonance plasmonique de surface (SPR). Par exemple, une fibre optique donc le cœur est recouvert de cuivre et de nanocomposite permet d'avoir une résonance plasmonique dont la fréquence dépend de la concentration de gaz [55].

Pour avoir un peu plus de variabilité dans la détection de gaz, des senseurs optiques fonctionnalisés avec des polymères sont utilisés. Comme la majorité des polymères ont des affinités avec certains gaz, les senseurs optiques sont utilisés pour mesurer des variations de parcours

optique, soit l'indice de réfraction ainsi que la longueur. Par exemple, des polymères peuvent être installés au bout d'une fibre optique afin de former des cavités Fabry-Perot [20, 56, 57]. Pour mesurer le gonflement des polymères, certaines technologies ont recourt à de l'insertion de polymères dans des canaux micros fluidiques [58], à l'utilisation de micro anneaux [59], la fabrication de micros disques suspendus [60] et l'étalement de couches minces sur Si [61].

Les senseurs optiques intégrés offrent de nombreux avantages comparativement aux autres types de senseurs. Ils sont intrinsèquement plus sécuritaires en milieux dangereux, car aucune électronique n'est requise. De plus, ils peuvent être utilisés à distance dus à la faible absorption dans les fibres optiques et ils peuvent fonctionner de manière distribuée. Cependant, l'équipement de mesure optique à un coût généralement plus élevé que les autres types de senseurs. De nombreuses avenues sont explorées afin de fabriquer un nez optique artificiel [62, 63].

1.3 Objectifs de recherche

Plusieurs senseurs de gaz, basés sur des polymères, se sont montrés de bons candidats pour la mise au point de nez artificiels intégrés sur puce. Les tentatives déjà effectuées se basaient surtout sur des méthodes mécaniques et électriques. Une approche intéressante pour atteindre de meilleurs résultats est de se baser sur des méthodes optiques par interférence, qui sont dans les plus sensibles qui existent. Pour ce faire, des cavités Fabry-Perot gravées verticalement sur puce de silicium ont été développées par St-Gelais [64] et le principe de fonctionnement a été démontré. Ces cavités ont l'avantage de pouvoir être fonctionnalisées avec n'importe quel polymère dont les sensibilités à plusieurs gaz sont variées et différentes [65]. Enfin, il a été montré que des éléments individuellement non sélectifs ont le potentiel d'être sélectif en collectivité, au même titre que le nez humain, afin de fabriquer un nez artificiel [66, 67]. Les objectifs de recherche sont définis par les points suivants :

1. Améliorer le procédé de fabrication afin d'en augmenter son rendement pour intégrer plus de 1 senseur par puce
2. Démontrer qu'il est possible de mesurer les concentrations d'un mélange d'au moins 2 gaz.

1.4 Plan du mémoire

Le chapitre suivant explique la théorie optique derrière le senseur de gaz présenté dans ce mémoire. Une dérivation de l'expression reliant les concentrations de gaz au décalage en

longueur d'onde en incluant les propriétés des polymères y sera présentée. Par la suite, la méthode de fabrication et d'encapsulation sera présentée au chapitre 3. Au chapitre 4, le montage expérimental, afin de déterminer la sensibilité des senseurs, sera décrit. De plus, une méthode pour déterminer la sélectivité du senseur face à différents gaz sera présentée. Finalement, une caractérisation optique ainsi que la réponse du senseur face aux différents mélanges de gaz seront évaluées. Aussi, des prédictions sur des concentrations de gaz seront calculées afin d'évaluer la performance en situation réelle.

CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES

Dans cette section, les fondements théoriques derrière le mécanisme de détection du senseur de gaz seront décrits. En premier lieu, il sera question de résonateur Fabry-Perot (FP) suivi par l'utilisation de miroirs de Bragg. Ensuite, une démonstration mathématique des FP avec une approche matricielle sera effectuée. Le modèle sera bonifié avec l'implication d'un faisceau gaussien afin de tenir compte de la divergence. En dernier lieu, les parties élémentaires de l'apprentissage machine quant aux régressions linéaires à une sortie et à multiples sorties seront abordées.

Le système est un empilement de couches air-silicium gravé verticalement dans une gaufre de Si avec un polymère au centre tel que montré à la figure 2.1.

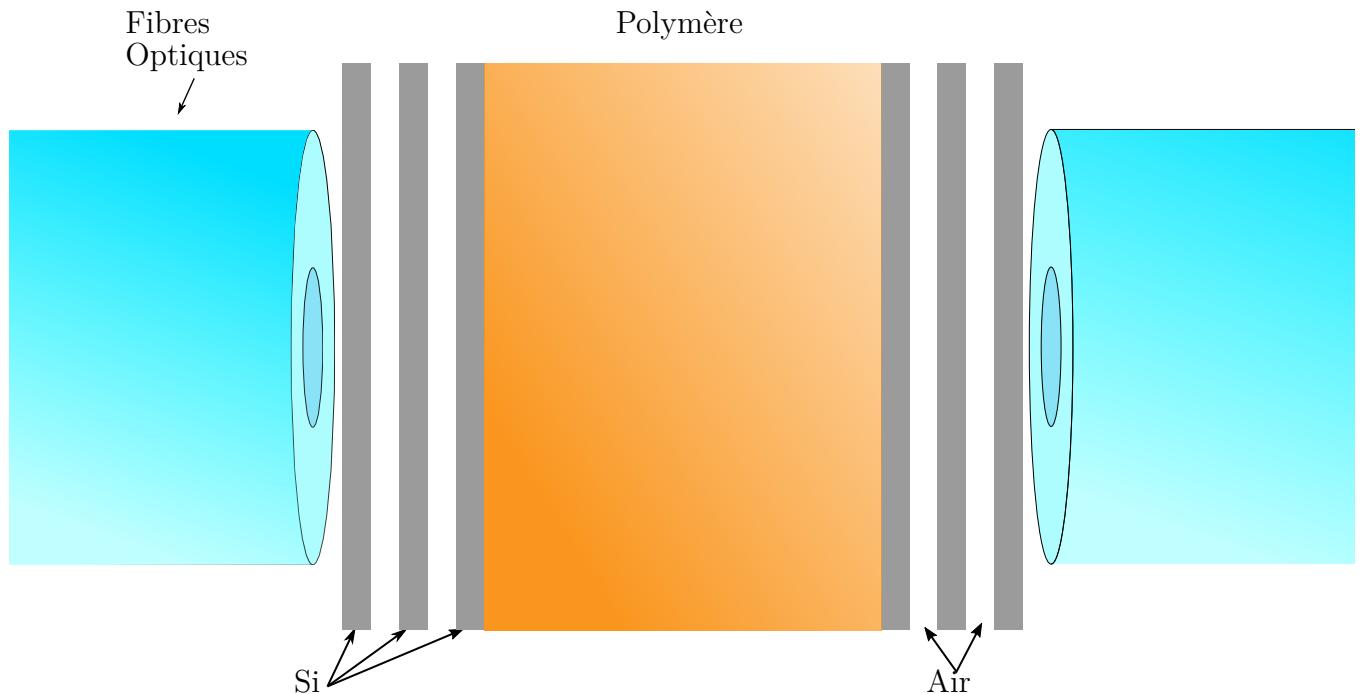


Figure 2.1 Senseur de gaz FP avec des fibres optiques

2.1 Théorie Optique

2.1.1 Fabry-Pérot

L'interféromètre de type Fabry-Perot a été inventé en 1899 par Charles Fabry et Alfred Perot [68]. Le résonateur est fabriqué en plaçant 2 plaques semi-réfléchissantes parallèles à une distance d l'une de l'autre. Lorsqu'une onde lumineuse de longueur d'onde λ entre dans le résonateur avec un angle θ , elle y est piégée et résonne si elle présente les conditions de résonances suivantes.

$$m\lambda = 2nL \cos \theta \quad (2.1)$$

où m est un entier positif et n est l'indice du milieu entre les deux miroirs. Si cette condition de résonance est respectée, il n'y aura que les longueurs d'onde ayant cette caractéristique qui pourront être transmises par le résonateur. À incidence normale, il faut avoir une longueur de cavité L_c respectant la relation (2.2) suivante pour avoir une résonance centrée à λ_0 .

$$L_c = \frac{m\lambda_0}{2n_c} \quad (2.2)$$

Les principales caractéristiques de ces pics sont la Largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'Intervalle spectral libre (FSR). Le FWHM est la largeur du pic à -3 dB. Dans le cas d'un senseur de gaz, minimiser ce paramètre permet d'avoir une meilleure résolution sur la position du pic. Le FSR est la distance spectrale entre deux pics adjacents. Ces deux paramètres sont directement liés à la finesse \mathfrak{F} du résonateur.

$$\mathfrak{F} = \frac{FSR}{FWHM} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.3)$$

La finesse d'un résonateur pour des applications de senseur de gaz est directement liée à la performance de celui-ci.

2.1.2 Miroir de Bragg

Un miroir de Bragg est un empilement de couches diélectriques périodiques ayant des indices de réfraction différents. Par exemple, pour fabriquer le senseur de gaz, l'empilement de couches sera de type air-silicium. L'avantage d'utiliser ces deux couches est le grand contraste d'indice de réfraction qui permet d'avoir une meilleure réflexivité. Les conditions devant être

respectées afin d'avoir une résonance centrée à longueur d'onde λ_0 sont les suivantes :

$$L_{Si} = \frac{m_{Si}\lambda_0}{4n_{Si}} \quad (2.4)$$

$$L_{air} = \frac{m_{air}\lambda_0}{4n_{air}} \quad (2.5)$$

Ici, les valeurs de m_{Si} et m_{air} doivent être des entiers impairs. Dans le cas d'un senseur de gaz de type FP, pour optimiser les performances des miroirs de Bragg, il faut augmenter la plage de réflexion ainsi que la valeur de la réflexion. En général, en minimisant m_{Si} et m_{air} on augmente la largeur de la bande de réflexion et en augmentant le nombre d'empilements, on augmente le coefficient de réflexion du miroir [69].

2.1.3 Développement mathématique

Méthode matricielle

Pour résoudre un système d'empilement de couches diélectriques, il est intéressant d'utiliser la méthode matricielle. Celle-ci est facile à utiliser et requiert seulement de connaître les indices de réfraction ainsi que l'épaisseur des couches. Cette méthode donne une bonne approximation sur les performances d'un empilement de couches diélectriques. La théorie sur la méthode matricielle est décrite dans [70].

Commençons par une onde plane ayant les composantes électriques et magnétiques suivantes :

$$E = A e^{-wt} \quad (2.6)$$

$$H = B e^{-wt}. \quad (2.7)$$

Ici, on néglige le terme de phase commune. En étudiant les ondes à l'interface, tel que montré à la figure 2.2, on peut donner la résultante des champs E et H en une somme de champs allant vers la droite (+) et vers la gauche (-). À l'interface a , les composantes de E et H , dans le milieu η_1 , sont les suivantes :

$$E_a = E_{1a}^+ + E_{1a}^- \quad (2.8)$$

$$H_a = H_{1a}^+ - H_{1a}^- \quad (2.9)$$

À l'équation (2.9), le signe (-) du champ H apparaît pour conserver la direction de propa-

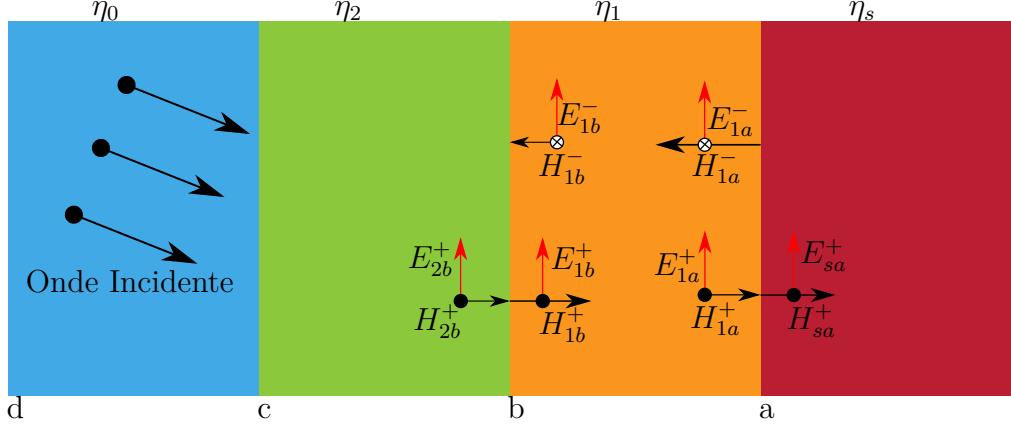


Figure 2.2 Champs à une interface

gation. L'admittance η_m d'un milieu diélectrique est décrite à l'équation (2.10).

$$\eta_m = \frac{H_m}{E_m} \quad (2.10)$$

En utilisant l'admittance (2.10), on peut réécrire les champs (2.8) et (2.9) en fonction du champ électrique total à l'interface.

$$E_a = E_{1a}^+ + E_{1a}^- \quad (2.11)$$

$$H_a = \eta_1 E_{1a}^+ - \eta_1 E_{1a}^- \quad (2.12)$$

Ensuite, on réécrit les champs allant vers la gauche et vers la droite en fonction des champs totaux à l'interface en utilisant les équations (2.11) et (2.12).

$$E_{1a}^+ = \frac{1}{2}(E_a + \frac{H_a}{\eta_1}) \quad (2.13)$$

$$E_{1a}^- = \frac{1}{2}(E_a - \frac{H_a}{\eta_1}) \quad (2.14)$$

$$H_{1a}^+ = \eta_1 E_{1a}^+ = \frac{1}{2}(\eta_1 E_a + H_a) \quad (2.15)$$

$$H_{1a}^- = \eta_1 E_{1a}^- = \frac{1}{2}(\eta_1 E_a - H_a) \quad (2.16)$$

$$(2.17)$$

Maintenant qu'on a les 4 champs à l'interface a , on veut savoir ce qu'il se passe lorsque ceux-ci traversent une couche diélectrique d'indice n ayant une épaisseur d . Pour ce faire, un terme de déphasage $e^{i\phi}$ est ajouté à l'onde à l'interface a . Le terme de phase ϕ est décrit à

l'équation (2.18) où $\cos \theta_r$ est le cosinus de l'angle de propagation.

$$\phi = \frac{2\pi n d \cos \theta_r}{\lambda} \quad (2.18)$$

Suivant la figure 2.2, les 4 vecteurs de champs à l'interface b pourront donc s'écrire en fonction des champs à l'interface a sous la forme des équations (2.19) à (2.22).

$$E_{1b}^+ = E_{1a}^+ e^{i\phi} = \frac{1}{2} (E_a + \frac{H_a}{\eta_1}) e^{i\phi} \quad (2.19)$$

$$E_{1b}^- = E_{1a}^- e^{-i\phi} = \frac{1}{2} (E_a - \frac{H_a}{\eta_1}) e^{-i\phi} \quad (2.20)$$

$$H_{1b}^+ = H_{1a}^+ e^{i\phi} = \frac{1}{2} (\eta_1 E_a + H_a) e^{i\phi} \quad (2.21)$$

$$H_{1b}^- = H_{1a}^- e^{-i\phi} = \frac{1}{2} (\eta_1 E_a - H_a) e^{-i\phi} \quad (2.22)$$

En réutilisant les équations (2.8) et (2.9) pour l'interface b , on trouve le champ total à cette interface en fonction des champs totaux à l'interface a .

$$\begin{aligned} E_b &= E_{1b}^+ + E_{1b}^- \\ &= \frac{1}{2} (E_a + \frac{H_a}{\eta_1}) e^{i\phi} + \frac{1}{2} (E_a - \frac{H_a}{\eta_1}) e^{-i\phi} \\ &= E_a \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} + \frac{H_a}{\eta_1} \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2} \\ &= E_a \cos \phi + \frac{H_a}{\eta_1} i \sin \phi \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} H_b &= H_{1b}^+ - H_{1b}^- \\ &= \frac{1}{2} (\eta_1 E_a + H_a) e^{i\phi} + \frac{1}{2} (\eta_1 E_a - H_a) e^{-i\phi} \\ &= \eta_1 E_a \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2} + H_a \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} \\ &= i \eta_1 E_a \sin \phi + H_a \cos \phi \end{aligned} \quad (2.24)$$

Les équations (2.23) et (2.24) mettent en relation les champs de l'interface b ayant effectués une propagation dans la couche d'admittance η_1 en fonction des champs à l'interface a . On

peut réécrire le système d'équations sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi & \frac{i}{\eta_1} \sin \phi \\ i\eta_1 \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

Cette forme matricielle permet de facilement propager une onde d'une interface à l'autre en connaissant les propriétés de la couche. Or, on peut généraliser la méthode matricielle pour un empilement de l couches. Les champs sont normalisés afin que la matrice et le vecteur ne dépendent pas de l'amplitude des champs H et E .

$$\begin{bmatrix} \frac{E_b}{E_a} \\ \frac{H_b}{E_a} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^l \begin{bmatrix} \cos \phi_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \phi_j \\ i\eta_j \sin \phi_j & \cos \phi_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Ici, η_s est l'admittance de la couche la plus à droite. Enfin, on a l'admittance η_l du système de l couches avec l'équation (2.27) suivante.

$$\eta_l = \frac{C}{B} \quad (2.27)$$

Finalement, l'amplitude de transmission et de réflexion du système peut s'écrire sous les formes suivantes :

$$r = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \quad (2.28)$$

$$t = \frac{2\eta_0}{\eta_0 B + C} \quad (2.29)$$

Un exemple de spectre de transmission FP utilisant la méthode matricielle est présenté à la figure 2.3.

Optique ondulatoire

Afin de mieux représenter le système, il est intéressant d'utiliser une autre approche afin d'y inclure les fibres optiques ainsi que la divergence du faisceau gaussien qui entraîneront des pertes supplémentaires. Ce développement mathématique a été développé originellement par Lipson [71] et St-Gelais [64] l'a amélioré en apportant une correction à l'intégration.

Commençons par prendre un faisceau gaussien se dirigeant en z ayant un étranglement ω_0 ,

un nombre d'ondes k ainsi qu'un paramètre de faisceau $q(z)$.

$$\hat{E}(k, x, y, z) = \frac{q_0}{\omega_0 q(z)} e^{-i(k \frac{x^2+y^2}{2q(z)} + kz)} \quad (2.30)$$

$$q(z) = z + q_0 = z + i \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (2.31)$$

Pour simplifier le calcul au travers d'un système multicouche, on décompose le faisceau gaussien en une distribution d'ondes planes avec des nombres d'ondes transverses k_x et k_y par transformée de Fourier.

$$E(k, k_x, k_y, z) = \int \int \hat{E}(k, x, y, z) e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy \quad (2.32)$$

$$= \frac{-q_0 2\pi i}{\omega_0 k} e^{\left(-iq(z) \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{k} - ikz \right)} \quad (2.33)$$

Comme on a une symétrie circulaire en x et y , on remplace alors $k_t^2 = k_x^2 + k_y^2$. Pour avoir le spectre en sortie du Fabry-Pérot, on utilise le coefficient de transmission (2.29) où

$$\cos \theta_r = \sqrt{1 - (k_t \lambda_0 / 2\pi n)}. \quad (2.34)$$

est une autre représentation de l'équation de Snell-Descartes. Le champ \hat{E}_{sortie} à la sortie du FP est alors

$$\hat{E}_{\text{sortie}}\left(\frac{2\pi}{\lambda}, k_t, 0\right) = \hat{E}_{\text{fibre}}\left(\frac{2\pi}{\lambda}, k_t, 0\right) t(\lambda, k_t) \quad (2.35)$$

$$(2.36)$$

où \hat{E}_{fibre} est le champ dans une fibre optique en $z = 0$, car les fibres sont à une distance presque nulle du FP. Pour évaluer le champ entrant dans la fibre de sortie, on calcule le recouvrement des 2 champs.

$$\hat{E}_{\text{fibre sortie}}\left(\frac{2\pi}{\lambda}, k_t, 0\right) = 2\pi \int_0^k \hat{E}_{\text{sortie}} \hat{E}_{\text{fibre}}^* k_t dk_t \quad (2.37)$$

Le spectre de transmission est alors calculé à l'aide de l'équation suivante

$$T(\lambda) = \frac{2\pi \int_0^k \hat{E}_{\text{sortie}} \hat{E}_{\text{fibre}}^* k_t dk_t}{2\pi \int_0^k \hat{E}_{\text{fibre}} \hat{E}_{\text{fibre}}^* k_t dk_t}. \quad (2.38)$$

L'équation (2.38) est utilisée afin de simuler les cavités FP. La fibre utilisée pour modéliser le phénomène est une Corning® SMF-28. Un exemple de spectre en utilisant un faisceau

gaussien ainsi que les 2 fibres (entrée et sortie) est présenté à la figure 2.3. Une simulation

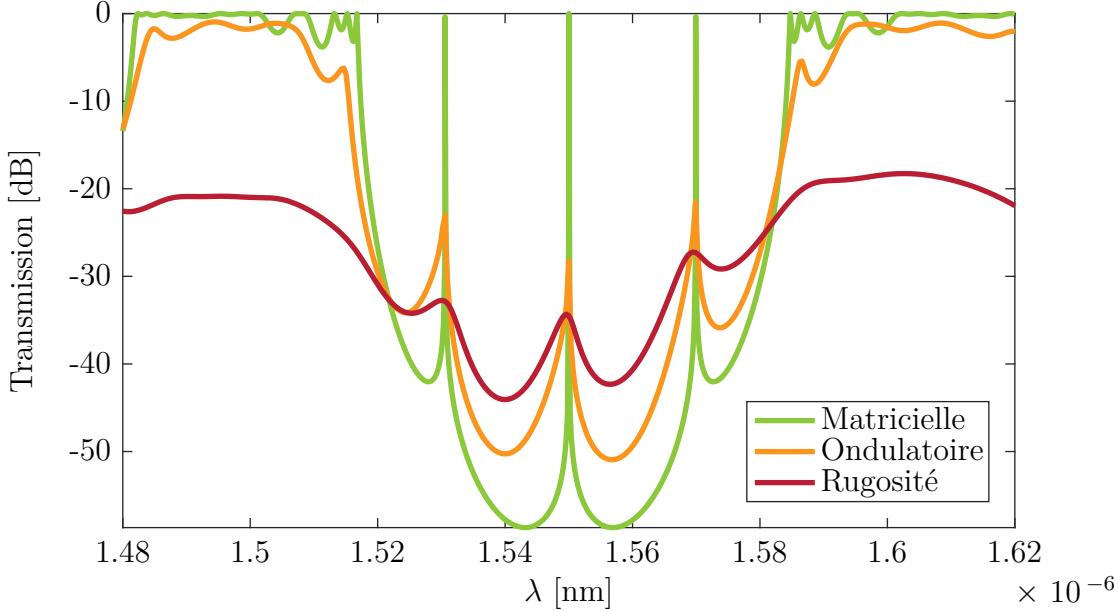


Figure 2.3 Simulation du spectre du senseur Fabry-Pérot pour des murs de silicium de $2,78 \mu\text{m}$, des espacements d'air de $3,48 \mu\text{m}$ ainsi qu'une cavité de $36 \mu\text{m}$ de long. La courbe verte est le résultat de la méthode matricielle. La courbe orange est le résultat de la méthode matricielle avec l'optique ondulatoire. La courbe rouge est le résultat de la méthode matricielle, de l'optique ondulatoire ainsi que de la rugosité sur les murs de Si de 35 nm .

plus détaillée a été effectuée pour inclure l'effet de la rugosité σ_r sur le spectre FP afin de tenir compte des aspects de fabrication. L'ajout au modèle consiste à inclure une couche absorbante d'épaisseur $d_R = 2\sigma_r$ ayant un indice effectif n_{eff} tel que montré à l'équation (2.39) [64].

$$n_{eff} = \sqrt{\frac{n_{Air}^2 + n_{Si}^2}{2}} - i \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \frac{(n_{Air} - n_{Si})^2(n_{Air} + n_{Si})}{\sqrt{n_{Air}^2 + n_{Si}^2}} \frac{d_R}{\lambda_0} \quad (2.39)$$

À la figure 2.3, on remarque que la description matricielle donne des pics de résonance très fins avec une grande amplitude. Lorsqu'on ajoute le faisceau gaussien au modèle, le FWHM augmente légèrement. Avec l'ajout d'une rugosité de 35 nm au modèle, on vient augmenter de beaucoup le FWHM. Il est aussi à remarquer que les pics de résonances sont toujours aux mêmes endroits. Donc, la géométrie du résonateur nous donne la position des pics tandis que les effets de rugosité et de faisceau divergent influencent le FWHM, soit la finesse du résonateur.

2.2 Absorption des gaz

La théorie décrite précédemment explicite la réponse optique du résonateur FP. Afin d'avoir un senseur de gaz, il faut s'intéresser à la fonctionnalisation du résonateur. Dans le cadre de ce projet, la fonctionnalisation du FP est effectuée en insérant un polymère dans la cavité. En contact avec un analyte, le polymère absorbe celui-ci par diffusion en fonction de la concentration C_{air} d'analyte dans l'air. Les travaux de St-Gelais [58] ont permis de mettre en évidence la contribution ΔC_{air} sur la variation du pic de résonance $\Delta\lambda$ vu à la section 2.1. Cette variation est due en partie au gonflement du polymère, qui change la longueur de la cavité, ainsi qu'au changement d'indice de réfraction de la cavité.

Pour commencer, on doit s'intéresser à Φ_a , soit la concentration d'analyte absorbée par le polymère

$$\Phi_a = K_{p-a} \frac{PV_m}{RT} C_{air}. \quad (2.40)$$

À l'équation (2.40), K_{p-a} est le coefficient de partition du polymère avec son analyte, V_m est le volume molaire de l'analyte en phase liquide, T est la température, R la constante des gaz parfaits et P est la pression. Le changement de longueur d'onde est causé par 3 mécanismes principaux, soit la variation de longueur ΔL , le changement d'indice Δn dans le polymère et le changement d'indice dû aux contraintes dans le polymère Δn_σ

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \alpha \frac{\Delta L}{L} + \beta \frac{\Delta n + \Delta n_\sigma}{n} \quad (2.41)$$

Selon l'article de St-Gelais [58], les termes de l'équation (2.41) sont les suivants.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta L}{L} &= \frac{\Delta\Phi_a}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \\ \frac{\Delta n + \Delta n_\sigma}{n} &= \Delta\Phi_a \left(\frac{n_a - n_p}{n_p} + \frac{2}{9} \frac{(n_p - 1)E}{n_p(1-\nu)B} \right) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Comme il a été montré que la variation d'indice est négligeable [58], on simplifie donc le modèle à l'équation suivante

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \alpha \frac{K_{p-a} PV_m}{3RT} \frac{1+\nu}{1-\nu} \Delta C_{air} \quad (2.43)$$

qui dépend principalement du coefficient de partition K_{p-a} entre le polymère et l'analyte ainsi que de la concentration de l'analyte dans l'air. Dans le cas d'un résonateur FP où seulement le premier mur de silicium est mobile, α a une valeur d'environ 0,75. Typiquement, la variation

de la longueur de la cavité ΔL se situe dans l'ordre des nm.

2.3 Apprentissage machine

Dans le but de caractériser le senseur face à plusieurs gaz, il est intéressant de se tourner vers les méthodes de régression multi variables. Comme les senseurs ont une réponse linéaire aux gaz, il est pertinent d'utiliser ces méthodes linéaires afin de déterminer les sensibilités des polymères avec les gaz ainsi que pour faire des prédictions sur les concentrations. La démonstration de la régression multi variable est explicité dans le livre de *The Elements of Statistical Learning* de Hastie [72].

Imaginons qu'on a un ensemble de données $\mathbf{X}^T = (\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_p)$ et que nous voulons faire la prédiction sur \mathbf{Y} . Le modèle de régression aura la forme de l'équation (2.44) suivante

$$f(x) = \beta_0 + \sum_{j=1}^p x_j \beta_j \quad (2.44)$$

où les coefficients β_j sont des coefficients à déterminer. Pour les déterminer, nous voulons minimiser la somme des carrés des résidus (RSS) tel que vu à l'équation (2.45). Pour faciliter le calcul, on réécrit l'équation sous la forme matricielle (2.46).

$$RSS(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2 \quad (2.45)$$

$$= (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \quad (2.46)$$

Pour trouver $\boldsymbol{\beta}$ qui minimise RSS, on utilise la dérivée

$$\frac{dRSS(\boldsymbol{\beta})}{d\boldsymbol{\beta}} = 0 \quad (2.47)$$

$$-2\mathbf{X}^T (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) = 0 \quad (2.48)$$

Les valeurs de $\boldsymbol{\beta}$ qui minimisent $RSS(\boldsymbol{\beta})$ ont la forme suivante.

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}. \quad (2.49)$$

Pour faire des prédictions, $\hat{\mathbf{Y}}$ est calculé à l'aide de l'équation suivante.

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{Y}} &= \mathbf{X}\hat{\boldsymbol{\beta}} \\ &= \mathbf{X}(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Enfin, on généralise la méthode de régression linéaire à plusieurs sorties. On veut avoir des prédictions de la forme $\mathbf{Y} = (\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_k)$ avec \mathbf{X} de la même forme que précédemment. Encore une fois, on veut minimiser RSS qui est maintenant de la forme suivante

$$\begin{aligned} RSS(\boldsymbol{\beta}) &= \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N (y_{ik} - f_k(x_i))^2 \\ &= \text{tr} \left((\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \right) \end{aligned} \quad (2.51)$$

où l'équation de $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ qui minimise $RSS(\boldsymbol{\beta})$ est

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}. \quad (2.52)$$

C'est la même forme de solution que l'équation (2.49) à une variable en sortie. Pour trouver les $\hat{\boldsymbol{\beta}}$, il est important que les colonnes de \mathbf{X} soient linéairement indépendantes. Dans le cas contraire, une infinité de solutions sont possibles.

CHAPITRE 3 FABRICATION

Dans le cadre du projet, le but quant à la fabrication est d'augmenter le rendement de fabrication. Ce but est atteint si plusieurs senseurs côté à côté ont des structures fonctionnelles. Les précédentes générations de senseurs [65] souffraient d'un problème majeur, soit les bris de miroirs durant la lithographie des grosses ouvertures. Ce procédé permettait d'avoir en général un rendement de 3 % à 4 %. De plus, suivant les recommandations de Jubinville [65], plusieurs aspects de design ont été ajoutés afin d'améliorer l'encapsulation du senseur. Cette section a pour but de décrire les étapes de fabrication ainsi que des étapes d'encapsulation afin d'avoir un rendement d'au moins 25 %.

3.1 Design

3.1.1 Mécanique

Le design a été basé sur l'architecture des travaux précédents de St-Gelais [73] et de Jubinville [65]. Le design du dispositif est présenté à la figure 3.1. Ils sont regroupés par 8 sur une puce et ont un réservoir d'injection et un réservoir de collecte de part et d'autre de la cavité FP. La cavité FP est composée de deux miroirs de Bragg ayant 2.5 périodes Si-air opérant en transmission. Des rainures à fibres optiques sont gravées en U afin de faciliter l'alignement des fibres. Ces rainures ont 80 μm de profondeur. Les senseurs sont fabriqués sur puce de Si. Ce matériau est principalement utilisé pour ses propriétés optiques telles que la transparence dans l'infrarouge ainsi que le grand contraste d'indice de réfraction avec l'air. De plus, comme il est largement utilisé dans l'industrie, plusieurs procédés sont disponibles pour le travailler. Les réservoirs de polymères ont été conçus afin de prendre plus le de place possible sur la puce. Cela permet de faciliter l'injection de polymère de façon manuelle (voir section 3.3). Ainsi, moins de senseurs seront détruits en effectuant des manipulations. En ce qui concerne le canal micro fluidique, il a été raccourci afin de réduire la résistance fluidique ainsi que le temps de parcours [74]. Cela a pour but d'éviter que le solvant s'évapore avant que le polymère soit bien entré dans la cavité FP.

3.1.2 Optique

En ce qui concerne la partie optique, les fibres sont insérées dans des rainures en U de 80 μm de profondeur. Le mode sortant de la fibre optique SMF-28 sera à environ 17,5 μm sous la surface. En ce qui concerne les résonateurs, leurs dimensions doivent respecter quelques

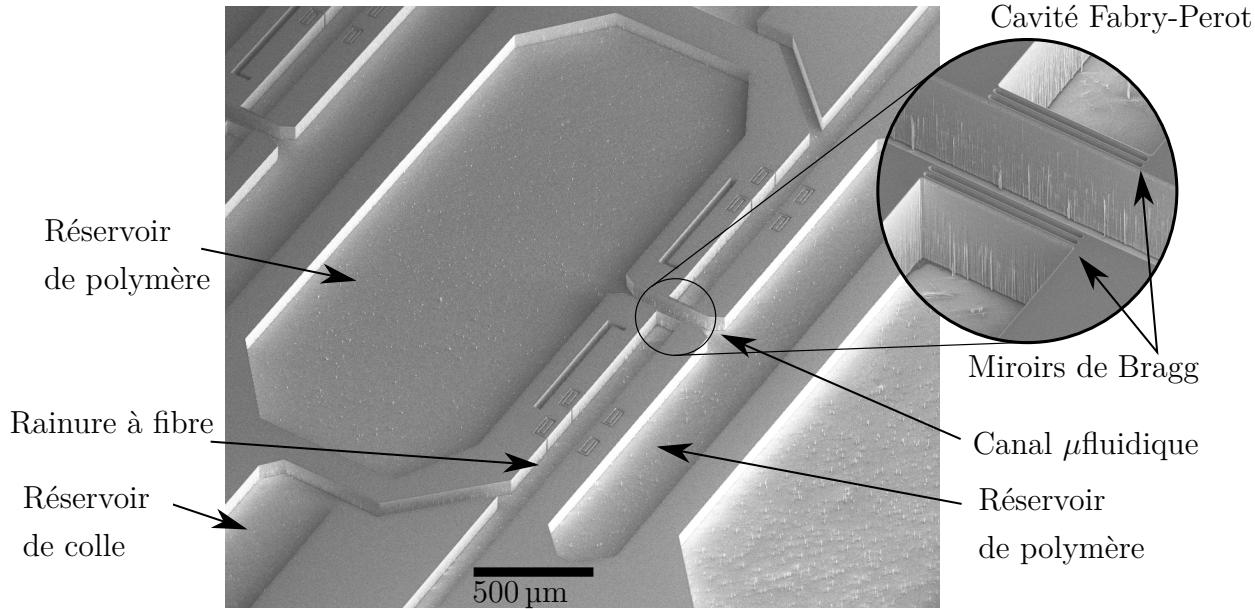


Figure 3.1 Vue du senseur avec les composantes clés telles que la cavité Fabry-Perot, les réservoirs ainsi que les rainures à fibre

conditions telles que vues à la section 2.1. Entre autres, les murs de silicium (Si) doivent respecter la condition (2.4) et la distance d'air entre chaque mur doit respecter la condition (2.5). Pour la distance entre chaque miroir de Bragg, soit la cavité FP, elle doit respecter la condition de résonance (2.2). Le tableau 3.1 présente la liste des senseurs fabriqués. En tout, neuf types de senseurs ont été fabriqués. Les plus petites dimensions de Si fabriquées sont de

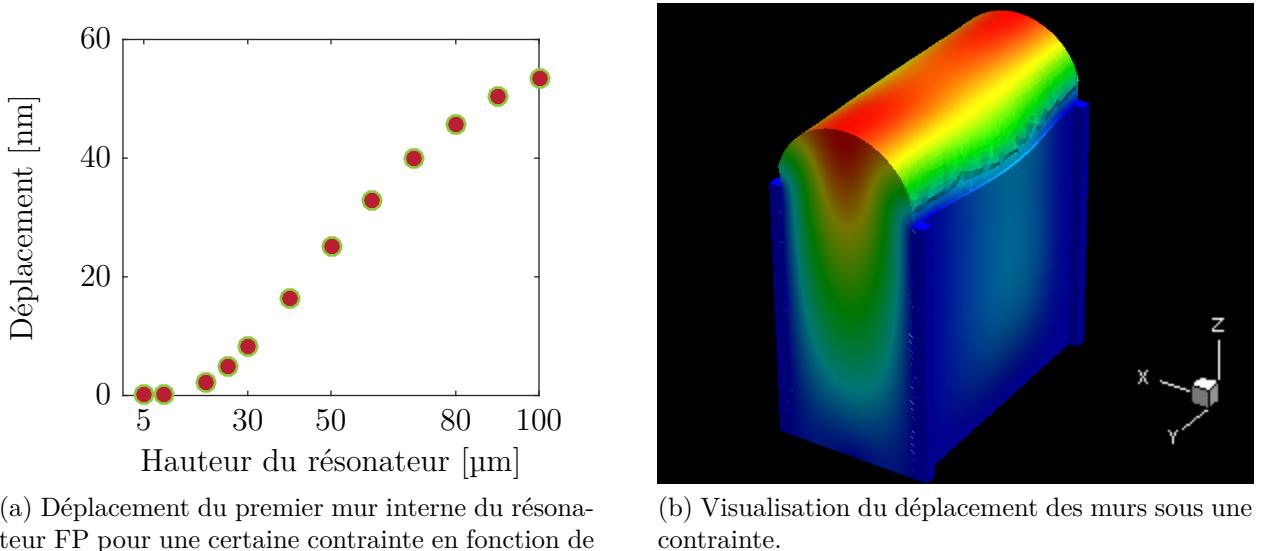
Tableau 3.1 Liste des senseurs fabriqués

# Senseur	m_{Si}	m_{air}	m_c	L_{Si}	L_{air}	L_c
1-3	13	9	Variable	1,45 μm	3,5 μm	36 μm-54 μm-72 μm
4-6	25	9	Variable	2,79 μm	3,5 μm	36 μm-54 μm-72 μm
7-9	29	9	Variable	3,23 μm	3,5 μm	36 μm-54 μm-72 μm

1,45 μm. Cela est motivé par la limite de résolution qui est d'au minimum de 1 μm. Pour les espacements en air, la seule valeur fabriquée est 3,5 μm en raison du rapport d'aspect de la gravure ainsi qu'à la gravure dépendante du rapport d'aspect (ARDE). Le rapport d'aspect maximal atteint par les techniques de DRIE est d'environ 30 : 1, ce qui limite la taille des ouvertures. Pour ce qui est du ARDE, des détails seront donnés à la section 3.2.5.

3.1.3 Simulations de la flexibilité des miroirs

La hauteur des miroirs du résonateur FP est une valeur importante dans le design du senseur de gaz. En effet, il est important d'avoir les murs les plus flexibles possible afin d'avoir le plus grand déplacement de ceux-ci. Avoir une plus grande amplitude de déplacement permet d'avoir un plus grand décalage du pic de résonance. Une simulation par éléments finis avec le logiciel *Coventor Ware* a été réalisée. En utilisant le module de déformation thermique, le gonflement du polymère a été simulé et le déplacement des murs a été observé en fonction de la hauteur de ceux-ci. Les résultats de la simulation sont présentés à la figure 3.2. À



(a) Déplacement du premier mur interne du résonateur FP pour une certaine contrainte en fonction de la hauteur du FP.

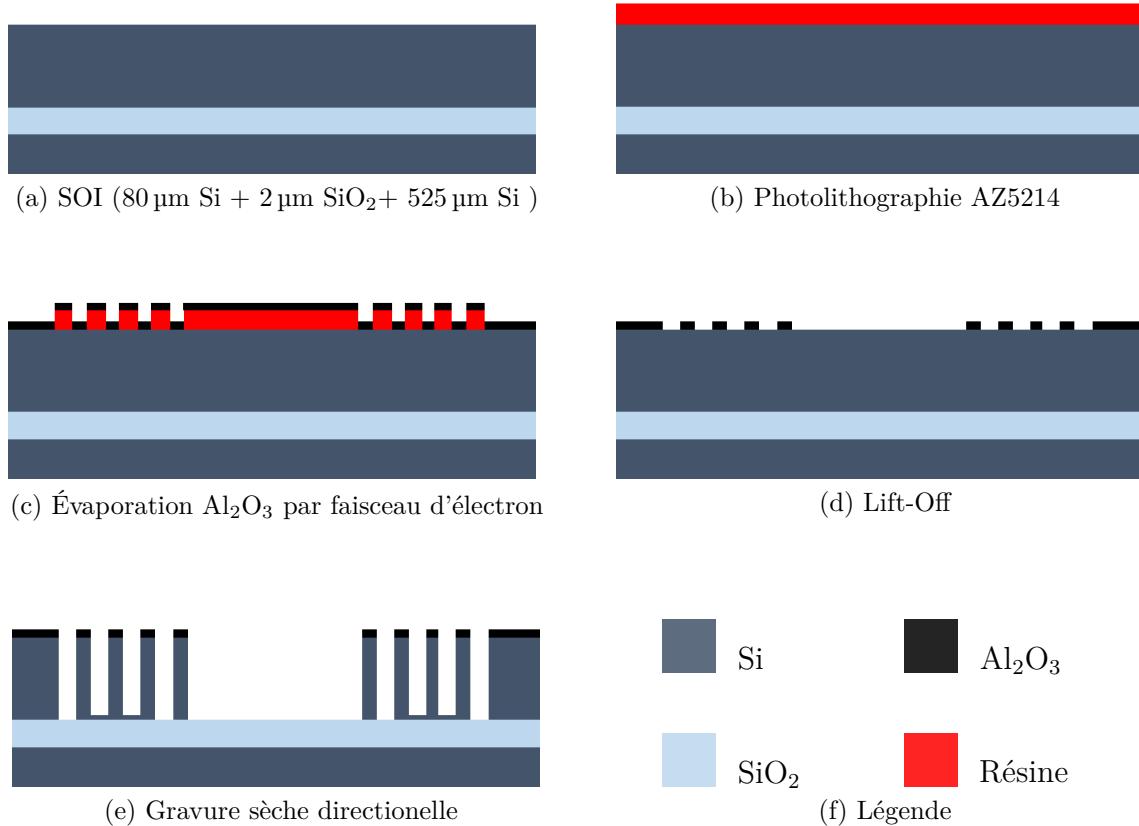
(b) Visualisation du déplacement des murs sous une contrainte.

Figure 3.2 Simulation avec le logiciel *Coventor Ware* sur la déformation des cavités avec une déformation du polymère. La direction \vec{y} est fixe et le polymère est libre de se déformer en \vec{x} et \vec{z} .

la figure 3.2a, on voit que le déplacement semble être linéaire pour des hauteurs allant de $30 \mu\text{m}$ à $80 \mu\text{m}$. Au-delà de $80 \mu\text{m}$, la pente diminue et cela est dû au fait que le mur ne peut pas se déplacer indéfiniment avec une même contrainte appliquée. Aussi, entre une hauteur de résonateur de $50 \mu\text{m}$ et $80 \mu\text{m}$, une perte d'environ 40 % de déplacement pour une même contrainte est observée. À la figure 3.2b, on voit que c'est surtout le haut du résonateur qui se déplace parce que c'est la seule partie non attachée au substrat.

3.2 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication est présenté à la figure 3.3. Le procédé débute avec une gaufre de type silicium sur isolant (SOI) (figure 3.3a) et les motifs sont définis par lithographie (figure 3.3b). Ensuite, une couche d' Al_2O_3 est évaporée par faisceau d'électrons (figure 3.3c). Un procédé décollement de résine est ensuite effectué (figure 3.3d). À cette étape-ci, le masque de gravure est posé sur la gaufre de SOI. Finalement, une gravure sèche DRIE est effectuée pour graver 80 μm de Si (figure 3.3e). Les techniques de fabrication seront vues plus en détail aux sous-sections suivantes.



3.2.1 Préparation de l'échantillon

Premièrement, on débute avec une gaufre de SOI < 100 > dopé n. Le SOI a une épaisseur d'environ 525 μm avec une partie dispositif de 80 μm ainsi qu'un oxyde enfouit (BOX) de 2 μm .

La première étape à effectuer est le nettoyage de la gaufre. Il permet entre autres de retirer toute matière organique qui se trouverait à la surface. Ces contaminants peuvent nuire au résultat final ainsi qu'au rendement de la fabrication. Pour nettoyer la gaufre, on la plonge pendant 10 minutes dans une solution de piranha ($2 : 1 \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$). On la rince ensuite pendant 10 minutes dans un bain d'eau dé-ionisée (EDI). Cette solution de piranha oxyde la gaufre sur quelques nm. Pour retirer l'oxyde, la gaufre est plongée dans une solution de $6 : 1 \text{ HF} + \text{NH}_4\text{F}$ pendant 30 secondes. La gaufre est rincée dans l'EDI pendant un autre 10 minutes.

3.2.2 Lithographie

L'étape de lithographie permet le transfert de motifs d'un masque de chrome vers l'échantillon à l'aide de rayonnement UV et de résine photosensible. Pour faire l'étape de photolithographie, on commence par déshydrater l'échantillon dans un four YES à 120°C pendant 10 min. Ensuite, une couche de HMDS sous forme gazeuse est appliquée sur l'échantillon à 120°C . Cette couche d'HMDS permet d'améliorer l'adhésion de résines photosensibles. On laisse ensuite l'échantillon thermaliser à température pièce.

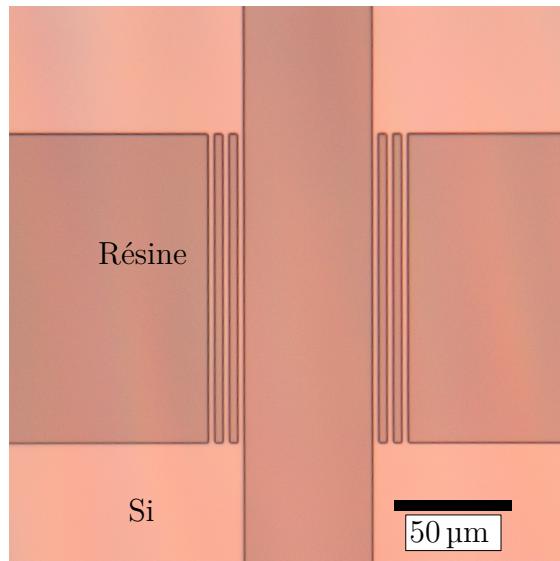


Figure 3.4 Résultat de la lithographie. Les plus petits motifs, soit les miroirs de Bragg sont bien définis par la lithographie. La résolution est autour de $1,5 \mu\text{m}$.

Une résine photosensible négative de type *AZ-5214* est étendue par une tournette de type *Brewer* à 4000 RPM pendant 30 s pour former une couche de $1,7 \mu\text{m}$. La résine est recuite à 110°C pendant 60 s pour faire évaporer le solvant et durcir la résine.

Les motifs sont ensuite définis par l'exposition au travers d'un masque de chrome avec une lumière UV à 365 nm. Une dose de 55 mJ/cm est illuminée sur l'échantillon. L'équipement utilisé est une aligneuse de type *MA-6 Karl Süss*. Un recuit à 104 °C pendant 1 min est effectué. L'illumination UV couplée au recuit à 104 °C fait réticuler la résine à certains endroits afin de rendre insoluble la résine exposée. Enfin, une dose d'UV à 365 nm de plus de 200 mJ/cm est illuminée sur la gaufre afin de rendre tous les endroits non réticulés solubles.

Pour développer les motifs, la résine est trempée dans le *AZ726*, développeur de résine photosensible, pendant 60 s en agitant. La gaufre est ensuite bien rincée pour laver tout le développeur.

Le résultat de la lithographie est présenté à la figure 3.4. La résolution obtenue est entre 1 µm et 1,5 µm. À ce stade, la gaufre est prête à subir les prochaines étapes de fabrication.

3.2.3 Évaporation par faisceau d'électrons

L'étape d'évaporation par faisceau d'électrons va permettre de déposer le masque de gravure. À l'étape précédente, la résine couvrait certaines parties du Si et en laissait d'autres exposées à l'air libre. Durant le procédé d'évaporation, du matériel sera déposé sur le Si ainsi que sur la résine telle que montrée à la figure 3.3c. Le masque déposé est 60 nm d' Al_2O_3 . Ce matériel à la particularité d'être très résistant à la gravure par plasma de SF_6 [75].

3.2.4 Décollement

Après avoir fait l'évaporation d' Al_2O_3 , on veut retirer tout le matériel déposé sur la résine et garder ce qui a été déposé sur le Si. Pour ce faire, on plonge la gaufre dans un bain de *Microposit Remover 1165* pendant 30 min. Après ce bain, la majorité de la résine sera retirée. Pour aider au décollement de la résine restante, la gaufre est placée dans un bain d'ultrasons avec une nouvelle solution de *Microposit Remover 1165* pendant 20 min. Les résultats de l'évaporation ainsi que du décollement sont présentés à la figure 3.5.

Cette étape est assez critique et peut affecter le rendement. En effet, si le décollement n'est pas complété, plusieurs résonateurs auront encore de la résine entre les murs de Si.

3.2.5 Gravure sèche DRIE

Maintenant que le masque de Al_2O_3 est déposé sur la gaufre, on peut passer l'étape de la Gravure ionique réactive profonde (DRIE). Cette étape permettra de graver l'ensemble des

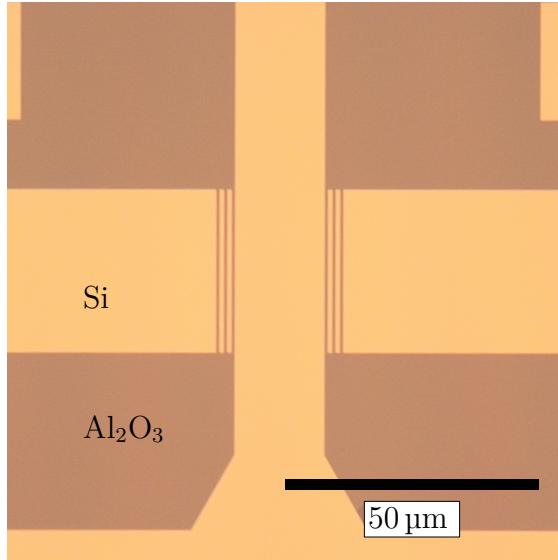
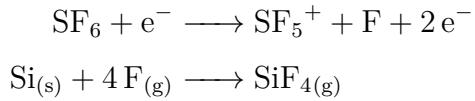


Figure 3.5 Résultats de l'évaporation d' Al_2O_3 et du décollement. Le masque de gravure est bien inscrit sur l'échantillon.

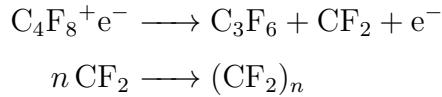
fonctionnalités du dispositif telles que les miroirs, les micros canaux, ainsi que les réservoirs de polymère. La gravure enlèvera 80 μm de Si dans la partie dispositif du SOI et le BOX agira à titre d'arrêt de gravure. L'équipement utilisé pour réaliser cette étape est de type *Plasma Lab System 100*.

Le procédé utilisé pour effectuer la gravure profonde est le procédé BOSCH qui est à la fois chimique et physique. Le procédé BOSCH alterne entre une étape de passivation et une étape de gravure. Du SF_6 gazeux est ionisé afin de créer un plasma. Ce plasma permettra de graver chimiquement le silicium selon l'équation de réaction suivante [76].



Dans le plasma, il y a aussi des radicaux de type S_xF_y^+ . Ces ions positifs sont accélérés par le champ DC vers le substrat ce qui permet de graver physiquement le Si.

Ensuite, pour l'étape de passivation, un gaz de C_4F_8 est ionisé pour former un plasma et protéger les murs verticaux de Si selon la réaction suivante [76].



Le $(CF_2)_n$ est un polymère qui est adsorbé à la surface du Si prévenant les réactions entre le fluor et le substrat en Si. Le tableau 3.2 présente tous les paramètres utilisés pour le processus de gravure DRIE.

Tableau 3.2 Détails des étapes du procédé BOSCH DRIE. Ces étapes ont été répétées un nombre de 748 étapes.

	Gravure	Passivation	Tampon
Temps	4 s	3 s	2 s
SF ₆	65 sccm	1 sccm	65 sccm
C ₄ F ₈	15 sccm	65 sccm	15 sccm
O ₂	6,5 sccm	1 sccm	6,5 sccm
Puissance RF	450 W	450 W	0 W
Accélération	25 W	10 W	0 W
Pression	17 mTorr	17 mTorr	17 mTorr
Température	0 °C	0 °C	0 °C

Lors de la gravure, plusieurs effets indésirables apparaissent tels que les scallops, des angles de gravure, de la ARDE, de l'apparition d'encoches (notching) et de silicium noir. Ces effets sont illustrés à la figure 3.6 et leurs conséquences sur la fabrication du dispositif seront discutées aux prochaines sous-sections.

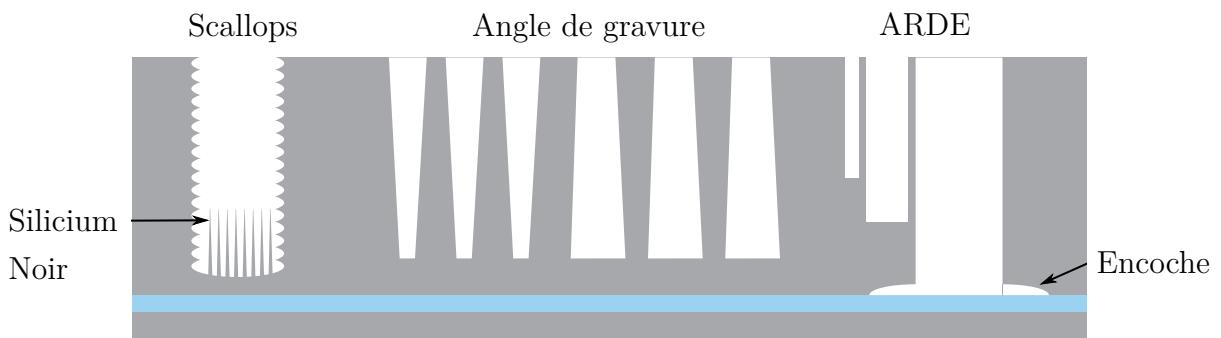


Figure 3.6 Différents effets des problèmes rencontrés lors de la fabrication avec la technique de DRIE BOSCH.

Scallops

Le premier effet indésirable de la gravure DRIE est les scallops. Les scallops sont des vaguelettes à la surface des murs verticalement gravés et sont synonymes de rugosité. Ils ap-

paraissent lors de l’alternance des cycles de gravure et dépendent de la vitesse de gravure. Moins la vitesse de gravure est rapide, moins les scallops ont de l’importance. Ce phénomène est important à considérer pour minimiser la rugosité de surface, ce qui a pour effet d’élargir les pics de résonances FP tels que montrés théoriquement à la figure 2.3. Dans ce projet, la rugosité a été évaluée à environ 35 nm.

Pour diminuer les scallops, plusieurs techniques peuvent être utilisées. Entre autres, la gravure de type cryogénique peut être employée. Cette méthode consiste à graver et à passiver en même temps ce qui procure un fini de surface lisse. Cette méthode n’a pas été utilisée pour la principale raison que la gravure cryogénique doit se faire à une température d’environ -120°C , ce qui n’était pas possible avec les installations actuelles.

D’autres méthodes peuvent être aussi employées telles que le bombardement par faisceau d’ions [77]. Cette méthode de gravure directe ne permet cependant pas de travailler sur plusieurs cavités à la fois. Aussi, pour réduire la rugosité, des gravures chimiques isotropiques [78], oxydation suivie d’une gravure au HF [79, 80], ou bien un recuit à l’hydrogène [81] sont des méthodes qui peuvent être utilisées.

Verticalité des miroirs

La verticalité des miroirs est un autre problème. L’angle est défini positivement lorsque le haut de la tranchée est plus grand que le bas de la tranchée. L’angle de gravure est directement lié au spectre obtenu et sur la position des pics FP tel que montré par Lipson [71]. Pour avoir un bon résonateur FP, l’angle de gravure doit être nul. L’angle de gravure est fortement dépendant de la puissance d’accélération ainsi que la pression dans la chambre. Plus la puissance d’accélération est grande, plus l’angle de gravure se rapprochera de 0° . De plus diminuer la pression permet aussi d’obtenir une meilleure verticalité [82].

La figure 3.7 présente l’angle de gravure selon l’ouverture dans le masque. On remarque que sur cette figure, plus l’ouverture est grande, plus l’angle est négatif et plus l’ouverture est petite, plus l’angle est positif. De plus, il y a un minimum autour de $7\text{ }\mu\text{m}$.

Le problème de ce design est qu’il va toujours y avoir un des murs qui aura un angle. Par exemple, si la recette de DRIE est optimisée pour que les grandes ouvertures soient verticales, les petites ouvertures auront un angle et vice versa. Dans notre design, les murs de Si adjacents au canal micro fluidique ainsi qu’aux tranchées à fibres sont les grosses ouvertures et les ouvertures d’air pour les miroirs de Bragg sont les petites ouvertures.

Le procédé de photolithographie contour [83] permet d’éviter le problème en gravant de petites ouvertures ainsi que le contour des grosses ouvertures puis de graver le reste des

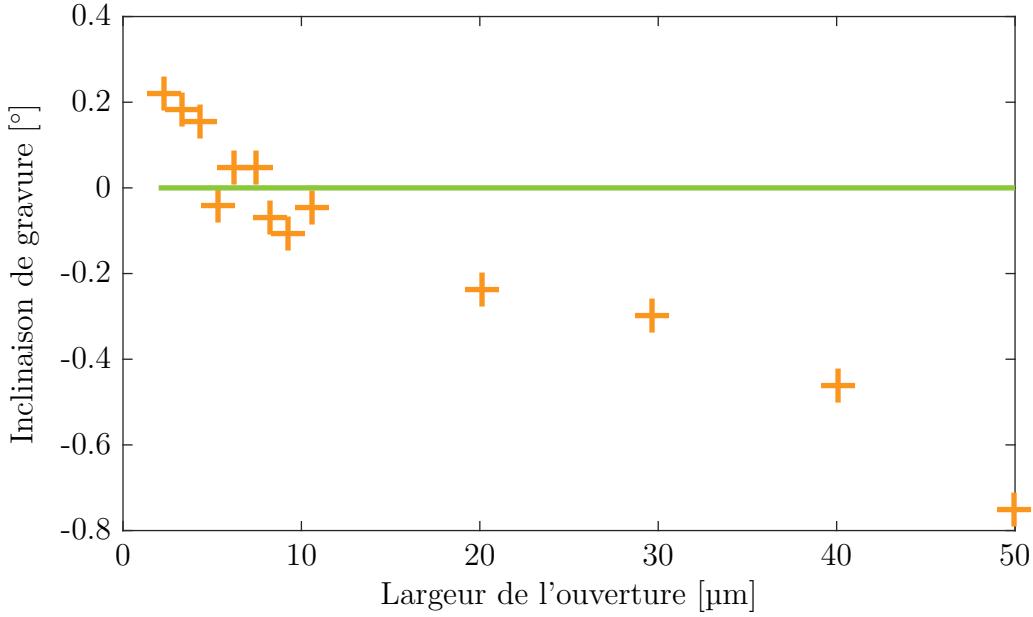


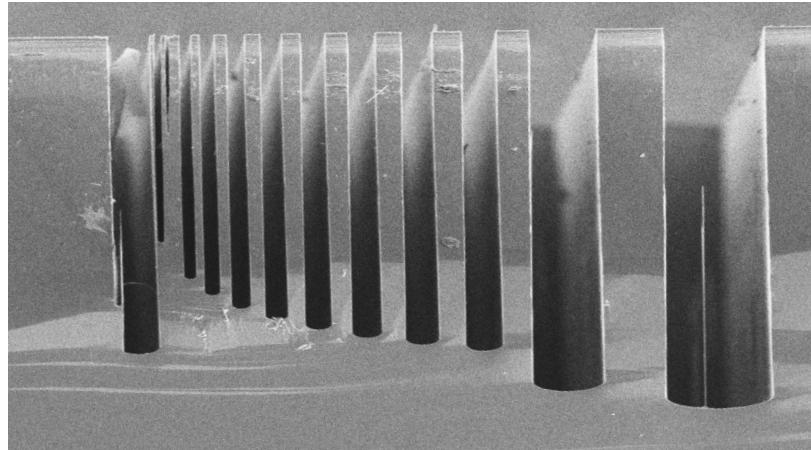
Figure 3.7 Angle de gravure selon l'ouverture sur le masque pour des ouvertures allant de 2 μm à 50 μm .

grosses ouvertures avec une seconde gravure. Cependant, comme le montre [71], il est très difficile d'avoir un angle de 0°. De plus, une gravure KOH afin de révéler les plans cristallins <111> pourrait être utilisée telle que l'a démontré Yun [84]. Cependant, il est nécessaire d'orienter la gaufre de Si avec les plans cristallins. Aussi, il a été remarqué que l'utilisation de solutions brise les miroirs rendant les dispositifs inutilisables.

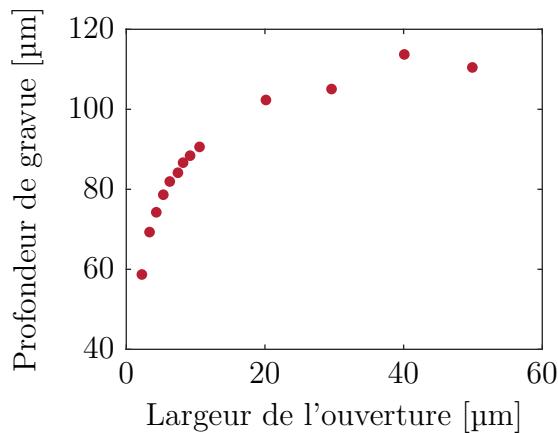
ARDE

La technique de gravure profonde DRIE permet entre autres de gaver de façon anisotrope dans le silicium. Néanmoins, un gros problème avec cette technique est la gravure dépendante du rapport d'aspect (ARDE). L'ARDE est un phénomène où le taux de gravure diminue avec l'augmentation du rapport d'aspect des motifs tel que vu à la figure 3.8a. Ce phénomène est causé par un problème de transport d'espèce fluoré aux fonds des tranchées ce qui limite les taux de gravures. Pour contrer cet effet, une solution est d'augmenter la pression [82, 85]. Cependant, augmenter la pression pour améliorer l'ARDE fera en sorte que la verticalité des miroirs sera affectée.

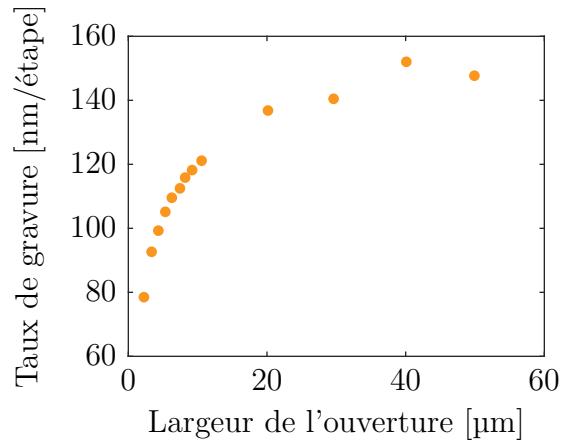
Dans le cas de la fabrication de notre dispositif, l'ARDE pose problème dans la gravure simultanée des miroirs ainsi que du canal microfluidique. Premièrement, lorsque le canal



(a) Vue en coupe d'une gravure DRIE selon plusieurs tailles d'ouvertures.



(b) Profondeur de gravure selon la largeur de l'ouverture des motifs. La variation de la profondeur de gravure diminue avec une grande ouverture de motifs. La plus grande variation est pour de petites ouvertures.



(c) Vitesse de gravure selon la largeur de l'ouverture. La variation du taux de gravure diminue pour de grandes ouvertures. La plus grande variation est pour de petites ouvertures.

Figure 3.8 Profondeur de gravure et taux de gravure dans une gaufre de Si pour la gravure DRIE selon les paramètres du tableau 3.2 pour 750 cycles.

microfluidique atteint 80 μm de profondeur, les miroirs ne sont gravés qu'à 42 μm. Cela cause une diminution de la flexibilité des miroirs de Bragg telle que vue à la figure 3.2. Pour contrer ce problème, la gaufre de SOI a été utilisée. Elle permet entre autres d'avoir un arrêt de gravure lorsque les 80 μm de la partie dispositifs sont gravés. On pourrait penser qu'il serait possible de continuer à graver les miroirs jusqu'à 80 μm de profondeur. En réalité, un phénomène d'encoche apparaît. C'est pourquoi un nombre de 748 cycles a été déterminer comme optimal. Avec 748 cycles, les miroirs peuvent être gravés à une profondeur de 58 μm.

Encoches (Notching)

Tel que mentionné précédemment, les encoches sont une conséquence de l'utilisation d'une couche d'arrêt isolante comme le SOI. Le phénomène d'encoches apparaît lorsque l'isolant, du SiO₂ dans ce cas-ci, au fond de la tranchée est découvert et que les ions le bombardent. Les ions chargent l'oxyde [86], ce qui les dévient vers les côtés. Les ions déviés vont alors graver le bas des parois verticales en silicium tel qu'illustré à la figure 3.6.

Ce problème dans le cas de notre senseur de gaz est qu'il perce un tunnel sous les miroirs qui connecte le canal microfluidique de polymère aux canaux d'alignement de fibre optique. La figure 3.9 présente cet effet. Ainsi, les canaux de fibre optique s'inondent lorsqu'on remplit le canal micro fluidique de polymère, rendant le dispositif non fonctionnel.

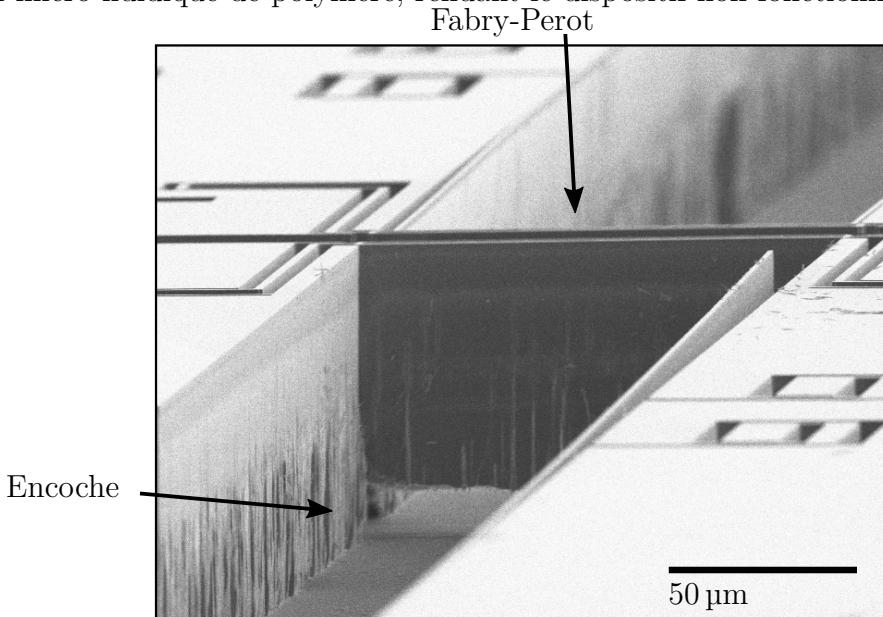


Figure 3.9 Phénomène d'encoche qui a percé le bas des miroirs. Les polymères insérés dans le canal peuvent s'écouler dans les encoches à fibres.

Pour éviter ce problème, il a été décidé de ne pas trop graver afin de garder environ 10 μm entre le bas des miroirs et l'encoche. De plus, il ne faut pas trop graver afin de ne pas percer les miroirs. Les phénomènes d'encoches et l'ARDE posent de sérieux problèmes d'optimisation de dispositifs. D'un côté, on veut graver les miroirs le plus profondément possible et de l'autre, on ne veut pas détruire le bas de nos miroirs. Certaines techniques peuvent être utilisées afin d'éviter les encoches. Par exemple, il est possible d'utiliser un *silicon-on-patterned metal glass* (SOMG) [87]. Le SOMG est l'équivalent du SOI avec une couche métallique d'environ 100 nm entre le SiO₂ et la couche dispositif. La couche de métal permet d'éviter le chargement de la couche de SiO₂. D'autres méthodes liées au procédé peuvent être utilisées tel que de varier

les paramètres de gravure dynamiquement [85] ou en passivant les murs de Si avec du SiO₂ déposé par PECVD [86].

Silicium Noir

Le silicium noir est une apparition de micro colonnes au fond de la gravure. Elles sont causées par des résidus de passivations qui n'ont pas été retirés lors de l'étape de gravure et elles apparaissent lorsque le profil de gravure est vertical [88, 89]. La figure 3.10 présente une forêt de micro colonnes au fond de gravure. Le silicium noir est influencé par la largeur des tranchées. En effet, plus l'ouverture de gravure est grande, plus il est possible d'avoir ce phénomène. Cela est dû au fait que la passivation est plus intense dans les grandes ouvertures [85]. Le silicium noir cause un problème lors de l'étape d'insertion de polymère. En effet,

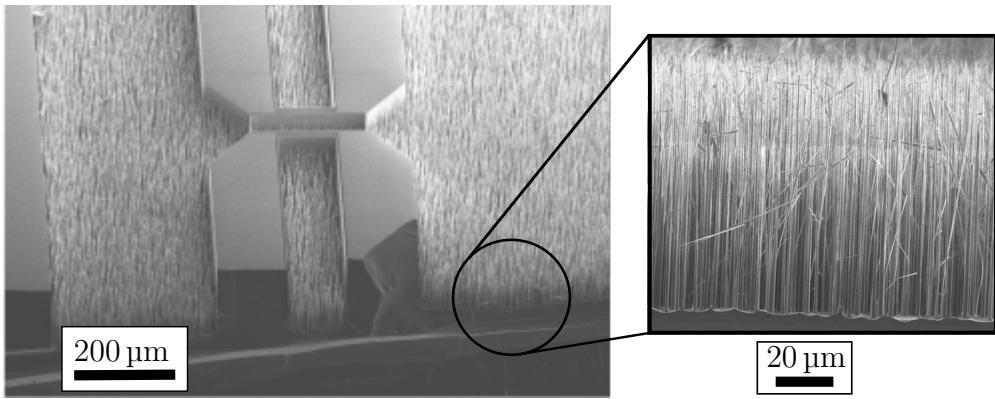


Figure 3.10 Silicium noir dans un fond de gravure

quand les micros colonnes sont présentes, elles empêchent les polymères d'avancer dans le canal micro fluidique.

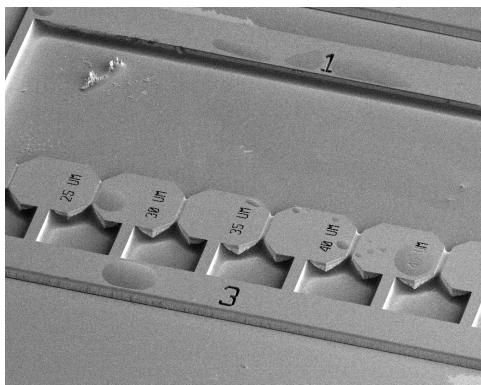
Pour éviter le silicium noir, le phénomène d'encoches a été utilisé. Il permet de graver les côtés latéraux des colonnes et ainsi de les faire disparaître assez rapidement.

3.3 Insertion de polymères

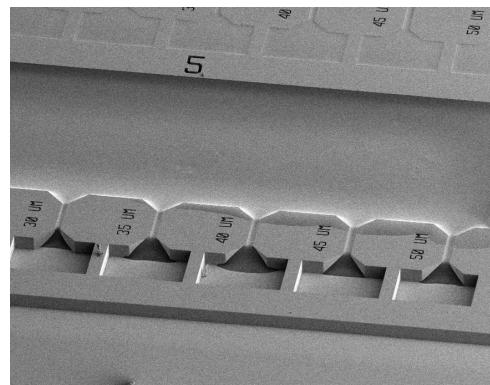
L'insertion des polymères est l'étape où les senseurs sont fonctionnalisés. Pour ce faire, du polymère est déposé dans le gros réservoir tel que montré à la figure 3.1. L'injection de polymère se fait à l'aide d'une seringue ainsi qu'une aiguille de gauge 25G. Pour pouvoir utiliser les polymères, il y a quelques contraintes à considérer. Premièrement, comme seulement les liquides peuvent entrer dans le canal micro fluidique, on doit se limiter aux polymères qui sont solubles, sous forme liquide ou avec un point de fusion pas trop élevé. Les polymères

utilisés pour le projet sont le PDMS, le SU8 ainsi que le PEG. Le PDMS est utilisé, car il est abondamment employé dans la littérature [58, 90, 91]. On utilise aussi le SU8, car c'est une photorésine dont l'accès est facile et dont le gonflement sous exposition à des gaz a été démontré [60]. Le PEG a été utilisé pour son faible coût et il est utilisé dans la littérature [92] pour ses propriétés de gonflement. De plus, les 3 sont utilisés, car ceux-ci entrent dans les canaux microfluidiques.

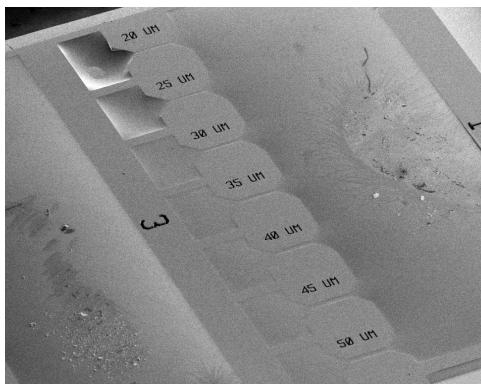
L'entrée du polymère dans le canal microfluidique est gouvernée par la capillarité, soit les tensions de surface, la viscosité ainsi que les dimensions du canal [74]. Selon les valeurs de tension de surface et de viscosité, il est possible que le polymère n'entre pas dans le canal microfluidique. La figure 3.11 montre les 3 polymères qui ont traversé des micro canaux de différentes largeurs. On voit aussi, à la figure 3.11d, que les polymères remplissent les canaux



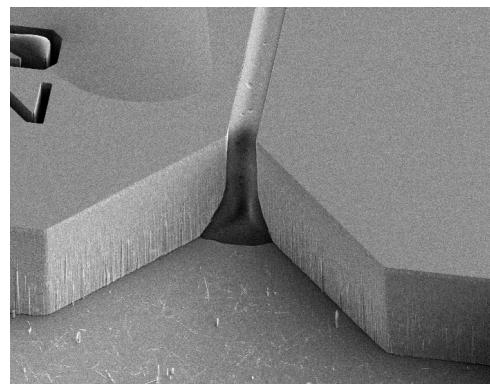
(a) PEG



(b) SU8



(c) PDMS



(d) Polymère ayant traversés le canal microfluidique

Figure 3.11 Divers polymères étant entrés dans des cavités microfluidiques. Ils peuvent être utilisés dans le senseur de gaz.

jusqu'au haut. Il y a cependant un léger ménisque.

3.3.1 Assemblage du dispositif

L'alignement des fibres a été fait à l'aide de 2 positionneurs 5 axes (*THORLABS MAX313*). De la colle UV de type *Norland NOA61* est utilisée pour fixer les fibres optiques à l'échantillon. Coller les fibres de manière permanente permet d'éviter qu'elles ne se désalignent. Pour fixer 8 fibres les unes à côté des autres, il est primordial de procéder de cette façon. Ensuite, l'échantillon est placé sur un support en PLA afin de pouvoir le déplacer facilement. Il permet l'intégration à une enceinte de mesures plus facilement. Une visualisation du dispositif monté sur son support est présentée à la figure 3.12.

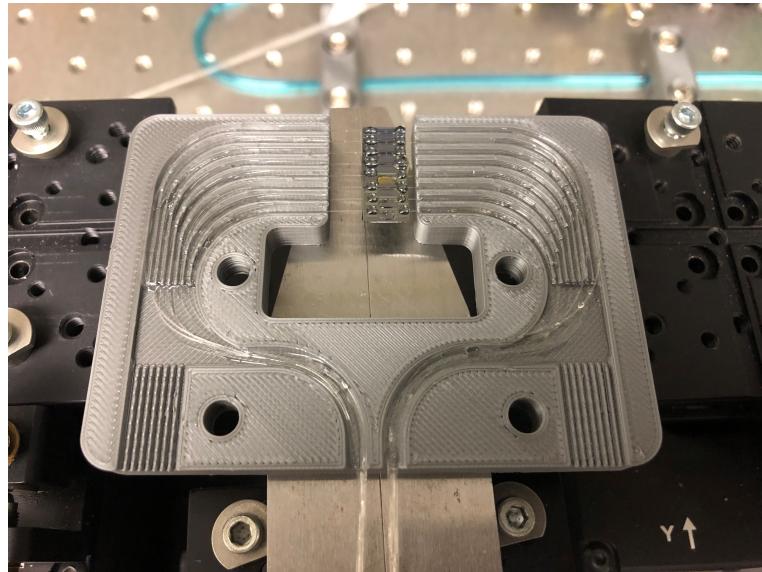


Figure 3.12 Support à fibres permettant le déplacement de l'échantillon avec 8 fibres à bord. Il permet aussi d'intégrer facilement le senseur à l'intérieur d'une boîte de mesure.

3.4 Conclusion

En conclusion, la fabrication dépend principalement de l'étape de gravure profonde. Un compromis entre la profondeur de gravure, la hauteur des miroirs ainsi que le phénomène d'encoche a dû être fait pour avoir un maximum de flexibilité des miroirs. De plus, 3 polymères ont été retenus pour l'insertion dans les cavités, soit le PDMS, le SU8 ainsi que le PEG. Enfin, les échantillons ont été placés sur un support afin de simplifier le déplacement. Cela est très pratique en perspective du transfert du dispositif du laboratoire vers un milieu industriel. La figure 3.13 met en évidence une vue en coupe où tous les éléments de la fabrication sont

présents. On voit entre autres la position du faisceau de la fibre, le ménisque du polymère, les effets d'encoche ainsi que de l'ARDE.

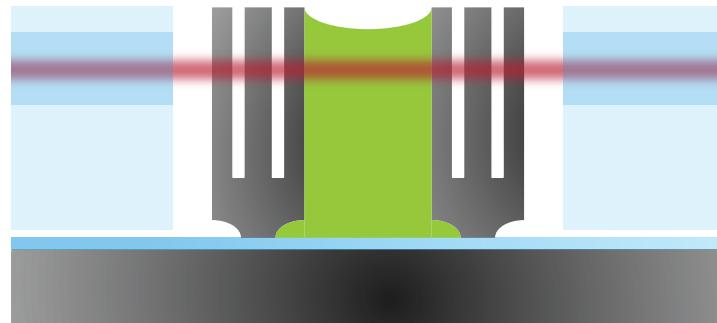


Figure 3.13 Visualisation d'une vue en coupe du dispositif sur SOI en tenant compte des effets d'ARDE et d'encoche. La position du laser ainsi que le ménisque du polymère y sont illustrés.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre a pour but de décrire le montage expérimental au niveau optique et au niveau de l'injection de gaz ainsi que les techniques utilisées afin de caractériser les senseurs.

4.1 Montage optique

Le montage optique a été conçu afin de pouvoir mesurer 8 cavités en parallèle en transmission. Pour pouvoir interroger plusieurs cavités en simultanément, une architecture avec un laser accordable ainsi que plusieurs photodiodes a été utilisée afin de minimiser les coûts. Le laser est synchronisé avec les photodiodes ce qui permet de reconstruire les spectres sans gigue (*jitter*).

Le laser accordable utilisé est le *Agilent 81960A* ayant une puissance de sortie de 14 dBm ainsi qu'une plage de longueur d'onde allant de 1505 nm à 1620 nm. Le laser a une résolution de 0,1 pm avec une répétabilité de 1,5 pm à chaque balayage. La vitesse de balayage utilisée du laser est de 40 nm s^{-1} . Pour diviser la puissance en 8 canaux, un Planar lightwave circuit (PLC) de *Fiber Solution* a été utilisé. Le PLC a une uniformité de 1 dB sur une plage de 1250 nm à 1650 nm.

Le signal est mesuré par un puissance mètre *N77441* ayant 4 photodiodes de type InGaAs. La plage de longueur d'onde utile du *N7744a* est de 1250 nm à 1650 nm avec un temps minimum d'intégration de 1 μs .

Comme le puissance mètre n'a que 4 canaux et que le PLC a 8 canaux, 4 commutateurs opto mécaniques de *Fiber Solution* ont été utilisés pour passer de 8 à 4 canaux. Lorsque nécessaire, le système effectue un balayage sur les 4 premiers senseurs puis un deuxième balayage sur les 4 autres senseurs. Les commutateurs optiques ont une uniformité de 1 dB sur une plage allant de 1250 nm à 1650 nm.

Avec le montage, il est possible d'avoir une vitesse d'acquisition d'environ 0,5 Hz. La figure 4.1 présente le montage expérimental plus explicitement.

4.2 Montage d'injection de gaz

Le montage expérimental d'injection de gaz a été conçu afin de permettre l'injection d'analyte sous forme liquide ainsi que sous forme gazeuse. Pour les analytes sous forme liquide, un bulleur est requis. Le bulleur est un contenant hermétique dans lequel un débit constant

de gaz porteur est injecté sous forme de petites bulles. Les bulles permettent d'évaporer à saturation une quantité d'analyte qui est acheminée vers la sortie du bulleur. Les équations (4.1) et (4.2) permettent d'obtenir le flux d'une analyte Φ_n ainsi que la concentration $C_n(P, T)$ de l'analyte à l'entrée de la boîte de mesure. Le gaz porteur utilisé est de l'azote et son débit est dénoté par ϕ_m où m est le contrôleur de débit m .

$$\Phi_n = \frac{1}{\frac{P}{P_n^{vsat}(T)} - 1} \phi_m \quad (4.1)$$

$$C_n(P, T) = \frac{\Phi_n}{\sum_{m=1}^M \phi_m + \sum_{n=1}^N \Phi_n} \quad (4.2)$$

Ici, N est le nombre total de bulleurs et M est le nombre total de débit mètres. La pression de référence P a été fixée à 760 mmHg et la température a été fixée à 21,5 °C, car il n'est pas possible de faire ces mesures à l'intérieur de chaque bulleur.

Le coefficient $P_n^{vsat}(T)$ peut être estimé à l'aide des coefficients A, B, C d'Antoine [1]. L'équation (4.3) présente la relation entre les coefficients et la pression de vapeur saturation. L'annexe C présente les valeurs des coefficients pour les gaz utilisés.

$$\log_{10} \left(\frac{P^{vsat}}{1 \text{ mmHg}} \right) = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.3)$$

Pour ce qui est des analytes sous forme gazeuse, il est possible de les injecter directement au montage. Le montage d'injection est présenté à la figure 4.1. Quatre débits mètres de type *MKS Instrument* sont contrôlés par un seul contrôleur de débits de type *CCR400*. Les débits mètres pour les analytes permettent des débits de 0 sccm à 20 sccm et de 0 sccm à 50 sccm avec une erreur de 0,1 %. De plus, un débitmètre de dilution ayant un débit total de 10 000 sccm est utilisé afin d'obtenir de faibles concentrations d'analytes. Le montage permet d'avoir une dilution maximale de 50000 sur la concentration initiale. La distribution des débits de gaz envoyés sur les senseurs a été standardisée et est présentée à la l'annexe B. Aussi, une référence à l'azote est effectuée entre chaque injection de gaz à des concentrations différentes.

Pour acheminer le mélange de gaz au senseur, une boîte d'injection permettant de diriger précisément le mélange vers le senseur a été développée. Cette boîte a comme particularité d'avoir un volume faible, ce qui diminue le temps de diffusion des gaz à l'intérieur de la boîte. De plus, le flux de gaz arrive directement sur le senseur. Une visualisation en coupe de la boîte est présentée à la figure 4.2.

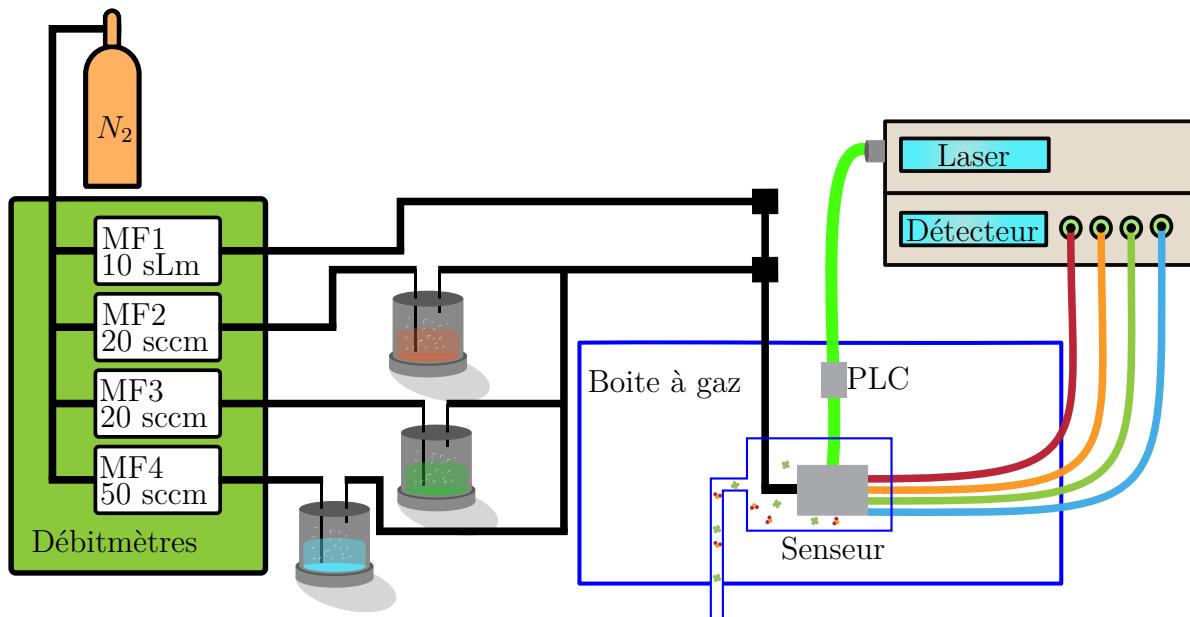


Figure 4.1 Montage optique et d'injection de gaz pour effectuer les mesures. Le laser, les photodiodes et les débits mètres sont contrôlés par un ordinateur.

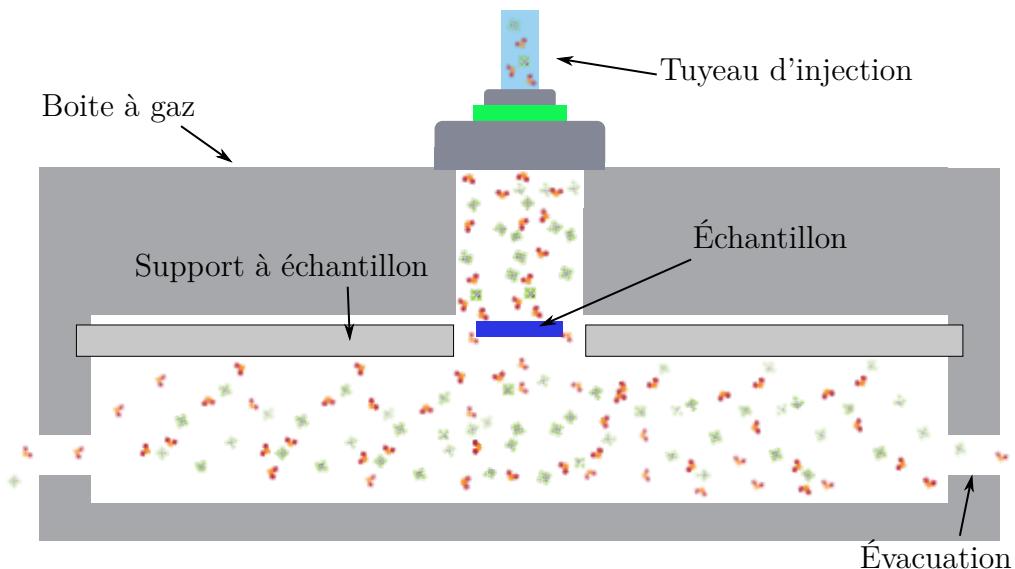


Figure 4.2 Boîte d'injection de gaz fabriquée en acide polylactique (PLA). La géométrie lui permet de diriger le flux de gaz directement sur le senseur en limitant les volumes morts.

4.3 Analyse des données

Pour l'analyse de données, une méthode a dû être choisie pour déterminer la position des pics de résonance. Deux méthodes ont été considérées soit le maximum du pic ou la régression

de second degré. Les deux méthodes sont présentées à la figure 4.3. Il a été décidé que la régression de second ordre est une bonne approximation. Cette méthode permet de réduire le bruit sur la mesure. En effet, dû aux bruits du détecteur optique, il peut y avoir des maximums locaux lorsque le pic n'est pas étroit. L'utilisation d'un polynôme de second degré permet de faire une moyenne sur plusieurs points à la fois et ainsi mieux approximer le maximum du pic.

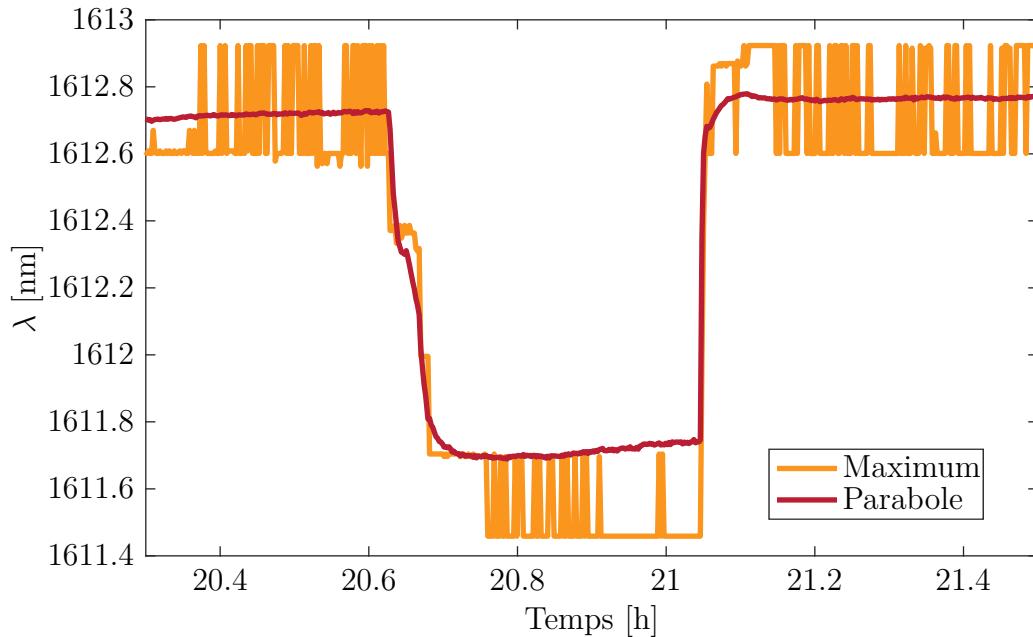


Figure 4.3 Comparaison entre le maximum du pic et la régression de second degré

Ensuite, le décalage du maximum des pics FP est tracé en fonction du temps tel que vu à la figure 4.4. On a donc une visualisation du décalage en longueur d'onde pour une certaine concentration de gaz. Pour mesurer le décalage, on considère le moment juste avant la montée (région 1) ainsi que le moment juste avant la descente (région 2). On considère la région 1 afin de s'assurer qu'il ne reste plus d'analytes dans les polymères et la région 2 pour être à saturation. Pour avoir le décalage, on soustrait les positions moyennes des 2 régions.

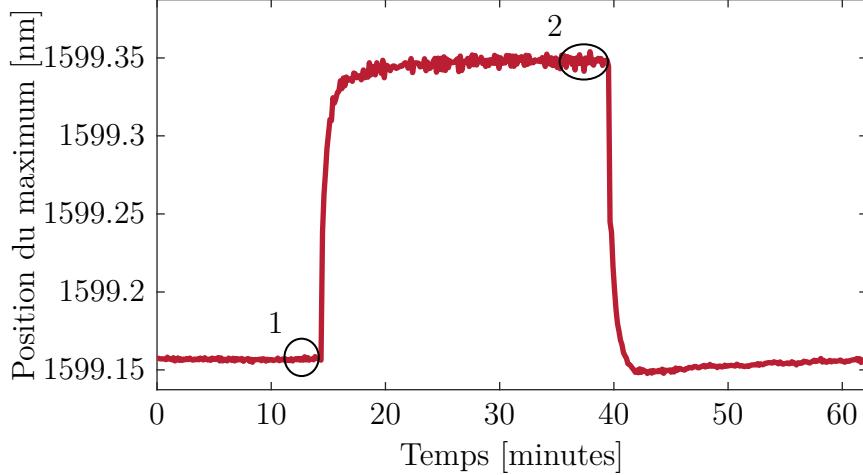


Figure 4.4 Position d'un pic de résonance dans le temps pour une concentration de gaz quelconque ainsi que les régions d'intérêts.

4.4 Détermination de la sensibilité

La sensibilité d'un polymère et d'un senseur est sa capacité de changer de longueur d'onde selon la concentration de gaz auquel il est exposé. L'équation (2.43) est réécrite afin de faire ressortir le terme de sensibilité suivant.

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta C_{air}} = \alpha \frac{K_{p-a} PV_m}{3RT} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \lambda \quad (4.4)$$

Pour estimer le facteur de la sensibilité linéaire $\hat{\mathbf{S}}$, on peut se servir de l'équation générale (2.52). Ainsi, on a l'équation (4.5) qui met en relation les concentrations \mathbf{C} avec les décalages en longueurs d'onde Λ pour trouver les coefficients de sensibilité $\hat{\mathbf{S}}_i$ propre à chaque polymère et chaque gaz.

$$\hat{\mathbf{S}} = (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \Lambda \quad (4.5)$$

A posteriori, il est intéressant de prédire le décalage en longueur d'onde selon différentes concentrations de gaz. Ainsi, l'équation (4.6) peut être utilisée.

$$\hat{\Lambda} = \mathbf{C} \hat{\mathbf{S}} \quad (4.6)$$

Selon l'équation (4.4), la sensibilité d'un polymère dépend surtout de la géométrie du senseur ainsi que du coefficient de partition K_{p-a} . Les coefficients de partition dépendent des

coefficients de solubilité des polymères et des gaz [36] qui sont propres à chacun.

4.5 Mesure de la sélectivité

La sélectivité d'un polymère est une propriété selon laquelle il répond différemment à différents gaz. Par exemple, un polymère est dit très sélectif s'il répond beaucoup à un gaz A et très peu à tous les autres gaz. Dans le cas de nos senseurs de gaz, ils contiennent plusieurs polymères différents avec chacune des sensibilités différentes par rapport à chaque gaz.

La sélectivité du senseur permet de détecter des gaz de façon distincte lorsque celui-ci est en présence de mélange de gaz. Par exemple, dans le cas où l'on n'est qu'en présence d'un gaz seulement, il est possible d'utiliser n'importe quel polymère afin de retrouver la concentration de celui-ci. Cependant, dans le cas d'un mélange de gaz, les polymères doivent être choisis pour que leurs sensibilités au gaz soient différentes. Dans un cas parfait, le vecteur de sensibilité des polymères avec le gaz n doit être orthogonal avec celui du gaz m . Ainsi, on peut calculer une matrice de sélectivité R d'un senseur pour différents gaz. Dans un cas où l'on veut différencier entre un gaz n et un gaz m , le coefficient de sélectivité s'écrit selon l'équation (4.7). Ici, chaque coefficient $R_{n,m}$ est l'angle entre les 2 vecteurs.

$$R_{n,m} = \arccos \left(\frac{\langle \hat{S}_n, \hat{S}_m \rangle}{\|\hat{S}_n\| \|\hat{S}_m\|} \right). \quad (4.7)$$

Dans une situation où le nombre de gaz est le même que le nombre de polymères, le meilleur senseur possible est celui dont le cosinus de la matrice R est l'identité. Dans le cas où il y a plus de gaz que de polymères, les vecteurs de sensibilités deviennent linéairement dépendants. Il faut donc qu'il y ait toujours plus de polymères que de gaz à mesurer.

4.6 Détermination des concentrations de gaz

Dans une application de nez artificiel, on s'intéresse surtout à la prédiction des concentrations (\hat{C}) de gaz qu'aux coefficients de sensibilités. Afin de prédire les concentrations de gaz, la méthode utilisée est une méthode de régression linéaire telle que vue à la section 2.3. Pour prédire les concentrations de gaz \hat{C} , on détermine les coefficients avec l'équation (4.8) suivante.

$$\hat{\kappa} = (\Lambda^T \Lambda)^{-1} \Lambda^T C \quad (4.8)$$

$$\hat{C} = \Lambda \hat{\kappa} \quad (4.9)$$

Ici, la matrice Λ contient les décalages des pics de résonances. Pour améliorer les prédictions, il peut être judicieux d'utiliser un polynôme de degré j pour chaque polymère i . Alors, la matrice de décalage s'écrit sous la forme suivante.

$$\Lambda(\lambda_1, \lambda_1^2, \lambda_1^3, \dots, \lambda_i^1, \lambda_i^2, \dots, \lambda_i^j). \quad (4.10)$$

4.7 Conclusion

En conclusion, un laser accordable sera utilisé avec des photodiodes afin de mesurer plusieurs cavités à la fois. Ensuite, les gaz seront injectés dans une boîte avec un faible volume mort. Avec les spectres mesurés, les décalages en longueurs d'onde pourront être calculés. Avec ces décalages, les coefficients de sensibilités et la matrice de sélectivités pourront être calculés. Enfin, les concentrations de gaz pourront être prédites à l'aide des décalages de pics de résonances par des méthodes linéaires.

CHAPITRE 5 CARACTÉRISATION ET RÉSULTATS

Après avoir fabriqué, assemblé ainsi qu'injecté les polymères dans les cavités, il est maintenant temps de caractériser les performances de ceux-ci. Ce chapitre se divisera en 2 parties, soit la caractérisation optique et la réponse des senseurs exposés aux gaz.

Tous les résultats ont été obtenus avec le senseur # 6 ayant des murs de Si $L_{Si} = 2,79 \mu\text{m}$, $L_{air} = 3,5 \mu\text{m}$ et un canal d'une longueur de $72 \mu\text{m}$.

5.1 Caractérisation optique

La caractérisation optique a été réalisée à l'aide du montage optique de la figure 4.1. L'échantillon utilisé contient 3 canaux fonctionnels sur 8. Ils sont constitués de 3 polymères différents soit le PDMS, le PEG ainsi que le SU8. La figure 5.1 présente des spectres expérimentaux avec les polymères. On remarque que les spectres expérimentaux n'ont pas l'allure des spectres

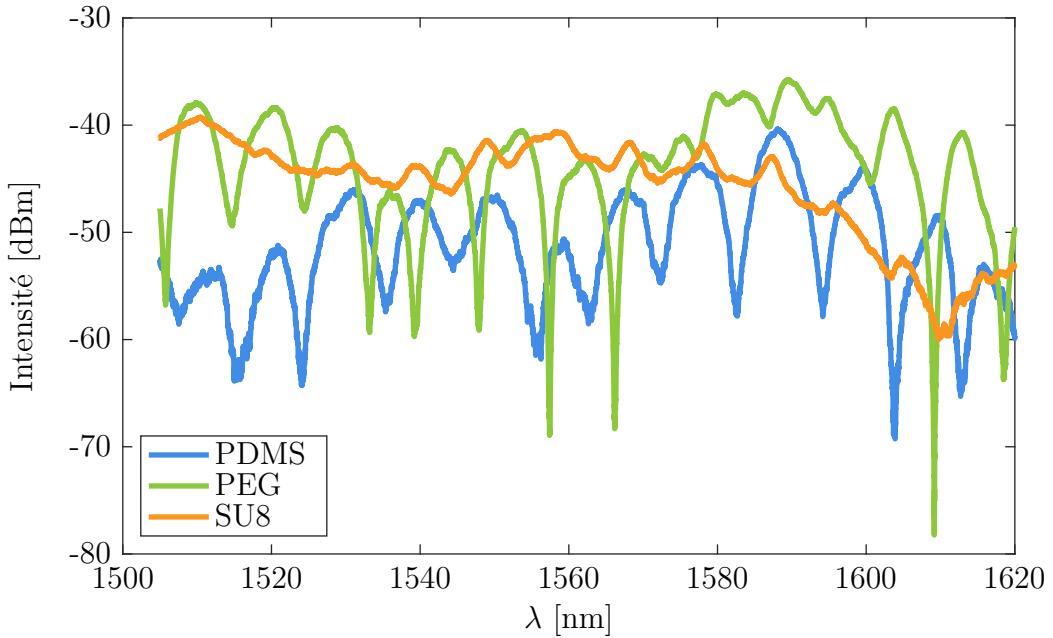


Figure 5.1 Spectres expérimentaux

théoriques. Cela est dû aux imprécisions de fabrication. De plus, l'amplitude des pics du SU8 est plus faible que les 2 autres à cause d'un défaut de fabrication. En effet, la résolution de la lithographie est d'environ $1 \mu\text{m}$ et la résolution du masque de lithographie est de 125 nm . En

regardant les équations (2.4) et (2.5), on voit que la différence entre m_n et m_{n+1} est de 111 nm pour le Si et de 387 nm pour l'air. Ces valeurs sont inférieures à la résolution de fabrication ce qui cause des conditions d'interférence non désirées des miroirs. De plus, comme discuté à la section 3.2.5, l'angle des miroirs a aussi un effet sur le spectre de transmission. Quoique les spectres expérimentaux n'ont pas l'allure des spectres théoriques, il est toujours possible de voir certains pics de résonance bouger lorsque la cavité change de longueur. Ainsi, la théorie développée sera toujours utilisée. Il se peut cependant que les valeurs de sensibilités soient différentes d'un senseur où les spectres sont mieux définis et ayant les performances attendues en théorie.

Vu l'allure des courbes, il n'est pas facile de déterminer la finesse des résonateurs. Elle n'a pas été mesurée expérimentalement, mais elle est estimée à environ 4 par calcul théorique.

5.2 Réponses des senseurs avec polymères

5.2.1 Mélanges de gaz

La réponse aux gaz des senseurs a été mesurée en utilisant le montage de la figure 4.1 et en exposant le senseur à deux gaz à la fois à différentes concentrations. Les gaz utilisés sont l'eau, l'IPA, l'acide valérique ainsi que le butanol. En exposant chaque polymère à différents mélanges de gaz, un décalage des pics selon les concentrations, tel que présenté à la figure 5.2, est obtenu. La courbe bleue est l'état du senseur au repos. La courbe verte présente un décalage avec un mélange de 1350 ppm d'IPA et de 350 ppm H₂O. La courbe orange présente un décalage avec un mélange de 2400 ppm d'IPA et de 480 ppm H₂O. On voit aussi que l'intensité varie beaucoup plus que le décalage en longueur d'onde. Cependant, cette variation en intensité dépend des cavités et n'est pas linéaire avec les concentrations. Sur cette figure, on voit aussi la position des pics à l'aide des lignes verticales. Les positions ont été déterminées avec une régression d'un polynôme de degré 2. Il est à noter que des figures analogues à la figure 5.2 sont aussi obtenues pour le PDMS et le PEG.

Ainsi, pour différentes combinaisons de concentrations de gaz, le décalage en longueur d'onde est différent. Si l'on trace le déplacement des pics Δ de chaque polymère en fonction du temps, on obtient la figure 5.3a et les concentrations de gaz utilisées sont montrées à la figure 5.3b.

On voit que plus les concentrations sont grandes, plus le décalage est important. On voit aussi que le PDMS et le SU8 ont de décalages vers de plus grandes longueurs d'ondes tandis que le PEG se décale vers de plus courtes longueurs d'onde. Cela est dû au fait que le PEG se contracte et que le PDMS et le SU8 se gonflent. Le PEG se contracte en raison de sa structure moléculaire, qui lorsqu'exposé à un gaz, tend à se replier sur elle-même. On

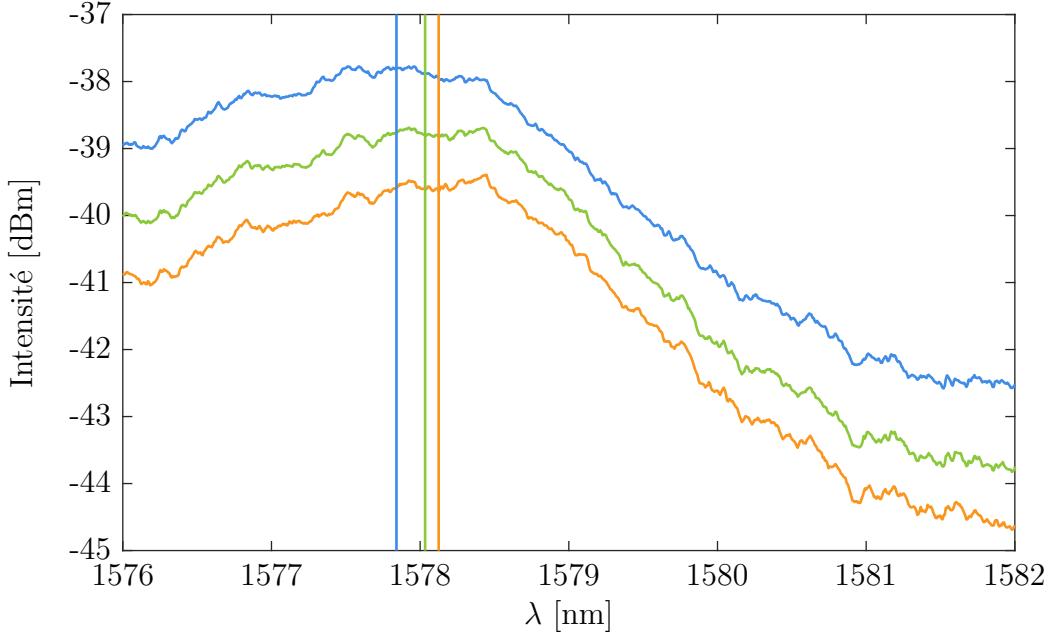


Figure 5.2 Plusieurs spectres du SU8 pour différentes valeurs de concentrations. La courbe bleue est le senseur au repos. La courbe verte présente un décalage avec un mélange de 1350 ppm d'IPA et de 350 ppm H₂O. La courbe orange présente un décalage avec un mélange de 2400 ppm d'IPA et de 480 ppm H₂O. Le maximum des pics est montré à l'aide des lignes verticales.

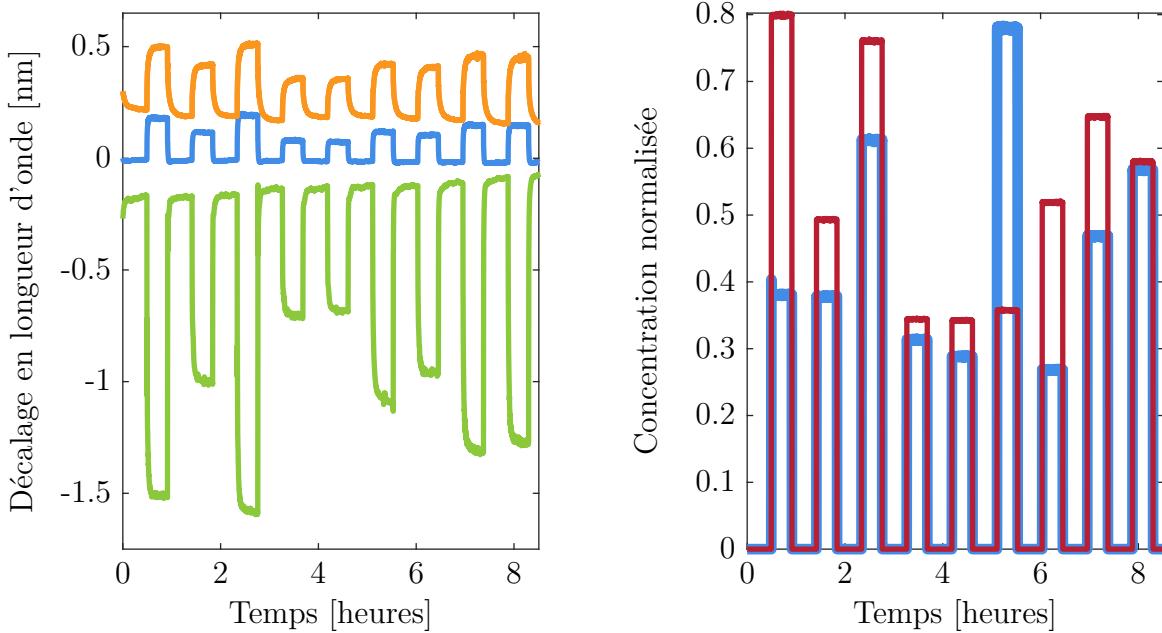
remarque aussi que les temps de montée et de descente ne sont pas les mêmes pour chaque polymère. Qualitativement, le SU8 répond plus lentement que les deux autres. Le temps de réponse sera vu plus en détail à la section 5.2.2.

On s'intéresse maintenant à caractériser le décalage des pics en fonctions des concentrations de gaz auquel le senseur est exposé. Pour ce faire, on utilise le modèle linéaire tel que décrit par l'équation suivante.

$$\Lambda = S_1 C_1 + S_2 C_2. \quad (5.1)$$

En utilisant le modèle (5.1) avec les équations (4.5) et (4.6), les décalages prédits avec les décalages mesurés sont tracés. Cette forme permet de visualiser un modèle à multiple variable facilement. Les résultats pour l'IPA et l'H₂O sont présentés à la figure 5.4.

À la figure 5.4, les régressions linéaires sont des droites passant par (0,0) et ayant une pente de 1. Si la prédition est en concordance avec la mesure, les points trouvent sur cette droite. On voit que le PEG a une réponse très linéaire avec un r^2 de 0,99 et il respecte bien le modèle. Pour le SU8 et le PDMS, les r^2 sont de 0,89 et respectent quand même bien le modèle. Il



(a) Les courbes bleue, verte et orange tracées sont celles pour le PDMS, le PEG et le SU8 respectivement.

(b) La courbe bleue et la courbe rouge sont pour l'IPA et l'H₂O respectivement. Elles ont été normalisées par rapport à 4260 ppm et 945 ppm respectivement.

Figure 5.3 Exemple d'expérience de mesures de mélanges d'IPA et d'H₂O

n'y a donc pas d'interférence entre les 2 gaz pour ces plages de concentration. Le bruit est surtout dû au fait que le spectre n'est pas constant dans le temps. C'est-à-dire que la forme se modifie au fil de temps et ainsi les décalages n'ont plus la même amplitude. Cela pourrait être attribuable à un vieillissement des polymères. D'autres sources de bruit sont envisagées à la section 5.3. De l'équation (5.1), les coefficients de sensibilités sont trouvés et présentés au tableau 5.1. D'autres expériences ont aussi été réalisées avec le même senseur selon différents mélanges de gaz et les résultats y sont présentés au même tableau.

Tableau 5.1 Sensibilités \hat{S} mesurées pour plusieurs gaz avec 3 polymères différents. Les sensibilités sont en nm/ppm.

	IPA	Butanol	Acide Valérique	H ₂ O
PEG	$-4,1 \times 10^{-4}$	$-1,31 \times 10^{-3}$	$-4,44 \times 10^{-2}$	$-6,5 \times 10^{-4}$
SU8	$6,8 \times 10^{-5}$	$6,63 \times 10^{-4}$	$0,31 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-4}$
PDMS	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-4}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$

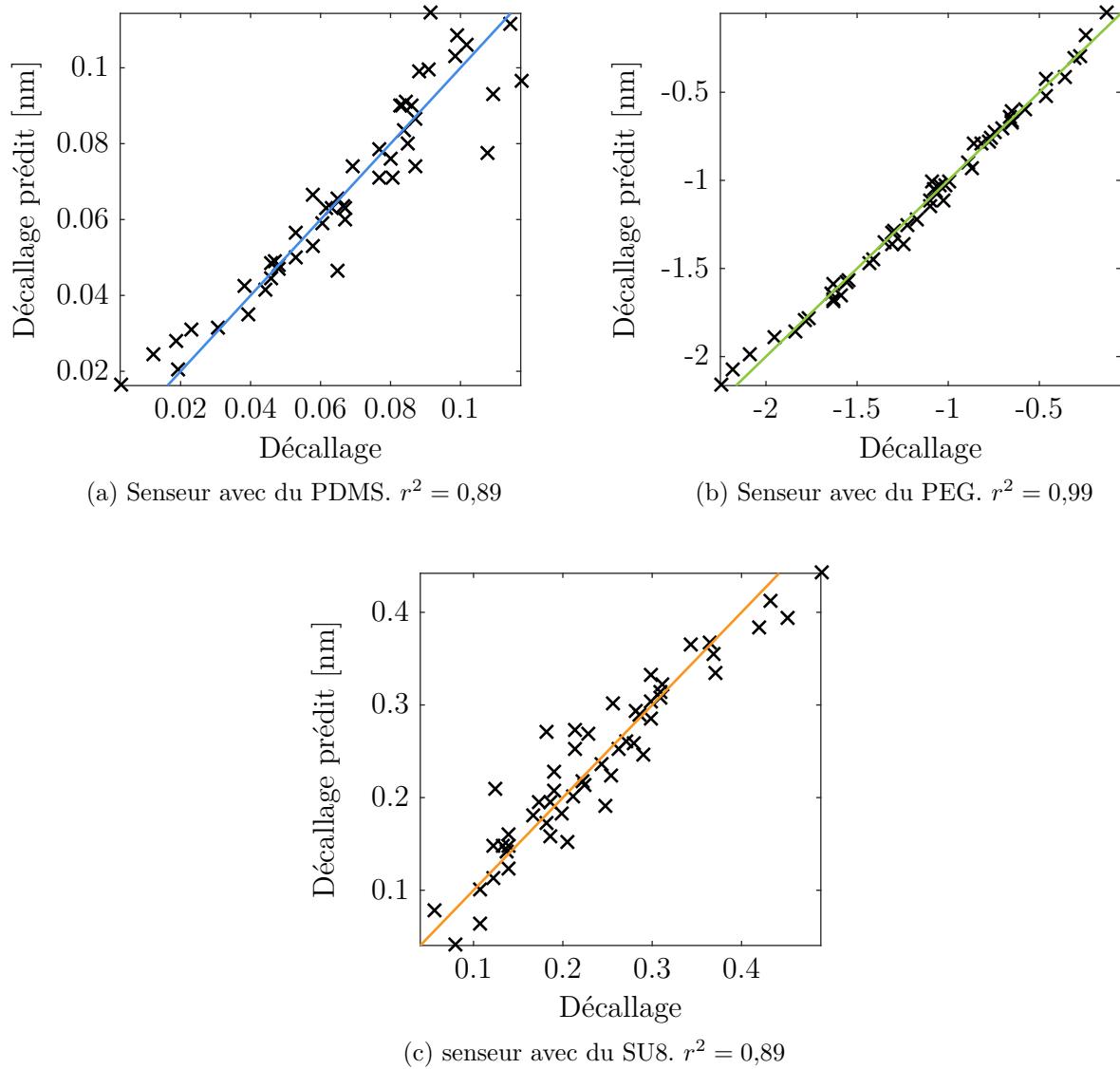


Figure 5.4 Décalages des pics prédicts en fonction des pics mesurés pour des mélanges d' H_2O et d'IPA allant de 0 ppm à 945 ppm et de 0 ppm à 4260 ppm respectivement. Les régressions linéaires ont une pente de 1 et passent par (0,0).

Du tableau 5.1, on remarque que toutes les sensibilités sont différentes. Cela est dû au coefficient de partition K_{p-a} de l'équation (2.40). Ce coefficient met en relation les solubilités des gaz avec les solubilités des polymères [36, 93].

5.2.2 Performance du senseur

Après avoir analysé les résultats des expériences, il est intéressant de s'intéresser à la performance du senseur. Pour ce projet, 4 catégories de performances ont été analysées, soit la sélectivité, le potentiel de détection de mélanges de gaz, la limite de détection ainsi que le temps de réponse.

Sélectivité

Comme discuté à la section 4.5, la sélectivité est une caractéristique permettant de faire la différence entre 2 gaz. Pour pouvoir mesurer la sélectivité du senseur, on s'intéresse aux vecteurs de sensibilités d'un gaz pour les polymères. Si les vecteurs ne sont pas colinéaires, le senseur sera capable de faire la différence entre ces 2 gaz. La figure 5.5 présente quatre exemples de sensibilités de couples de gaz pour les trois polymères.

On voit à la figure 5.5 que le PEG est le polymère avec les plus grandes sensibilités face aux gaz. Aussi, on voit que les sensibilités des 3 polymères sont majoritairement non colinéaires. Toutefois, à la figure 5.5c, on voit que les sensibilités du SU8 et du PDMS sont colinéaires. Dans le cas où 2 polymères ont des sensibilités colinéaires, ceux-ci agiraient comme un seul polymère. Afin de mieux déterminer quels couples de gaz le senseur est capable de différencier, on utilise la matrice R de sélectivité présentée à l'équation (4.7). Le tableau 5.2 présente les angles de sélectivité entre chaque gaz. Plus l'angle est grand, plus le senseur est capable de les différencier.

Tableau 5.2 Sélectivité du senseur par rapport à différents gaz. Les valeurs entre parenthèses sont des mesures directes. Les autres valeurs ont été calculées en utilisant les valeurs de deux expériences différentes.

	IPA	Butanol	Acide valérique	H_2O
IPA	N/A	(17,9 °)	25,2 °	(7,7 °)
Butanol	(17,9 °)	N/A	(8,5 °)	10,2 °
Acide valérique	25,2 °	(8,5 °)	N/A	17,6 °
H_2O	(7,7 °)	10,2 °	17,6 °	N/A

Pour avoir un senseur très sélectif, la valeur de l'angle entre les sensibilités face au gaz doit être le plus près de 90 °. Aussi, le senseur ne serait pas capable de différencier entre 2 gaz si la valeur de l'angle est de 0 °. Comme le senseur a des valeurs d'angles entre les deux extrêmes, on s'attend à avoir de l'interférence entre les prédictions de concentrations des deux gaz, mais d'être toujours capable de différencier les deux.

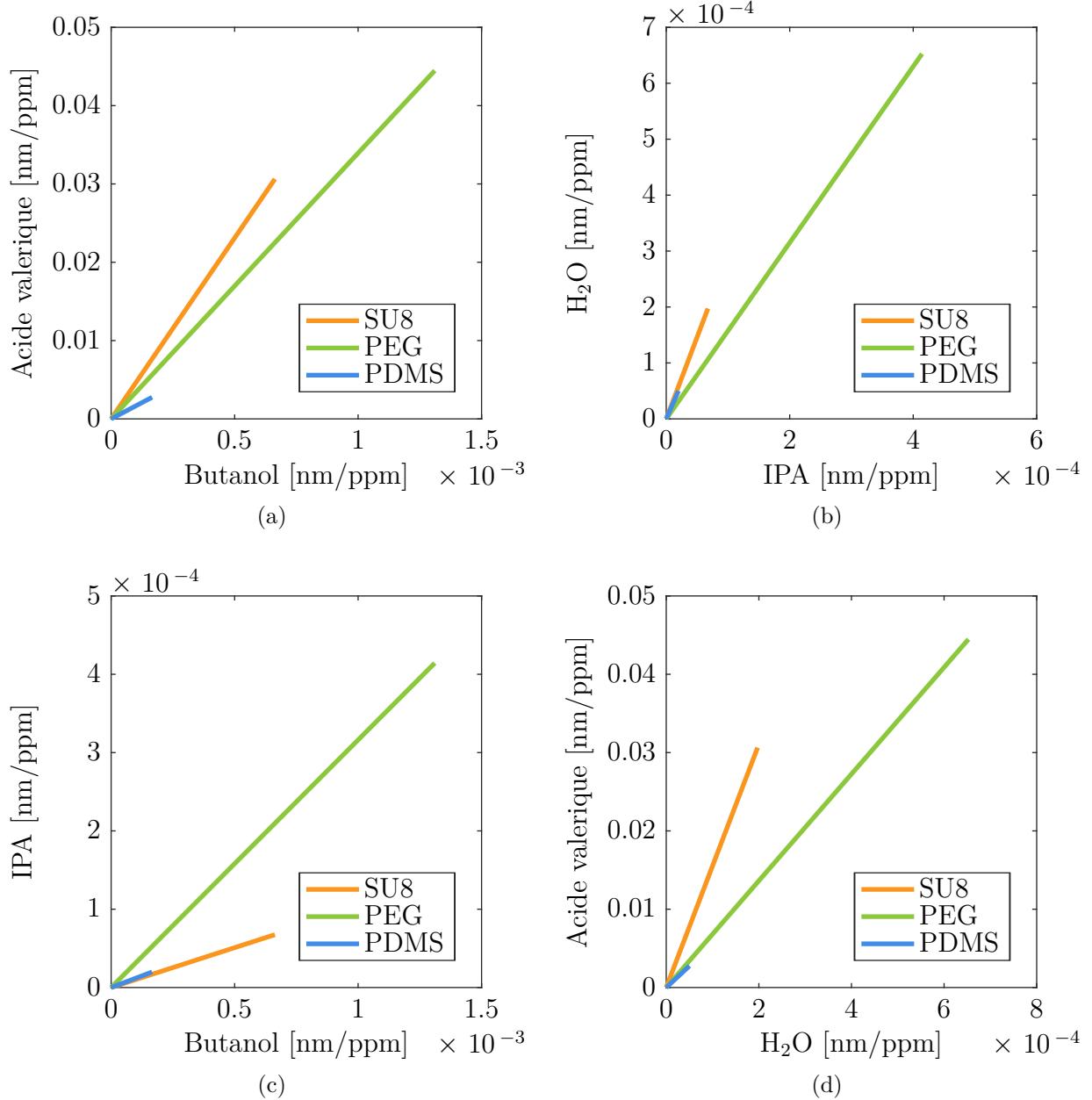


Figure 5.5 Visualisation des vecteurs de sensibilités

Selon le tableau 5.2, le couple mesuré de gaz qui peut être le plus facilement différentiable est le butanol et l'IPA, car l'angle entre les 2 vecteurs est le plus grand. De plus, le meilleur couple, qui n'a pas été mesuré, devrait être l'acide valérique et l'IPA.

Identification des gaz

Sachant qu'on a des polymères qui, selon un calcul théorique, ont une certaine sélectivité, on peut se demander s'il est possible de retrouver les concentrations de gaz dans lesquelles le senseur est plongé. Pour ce faire, le modèle linéaire tel que décrit par l'équation (4.9) est utilisé. Ce modèle tient compte des décalages en longueur d'onde des senseurs FP, et ce de manière linéaire. Pour visualiser le résultat, on peut tracer la concentration prédictive \hat{C} en fonction de la concentration mesurée C . La figure 5.6 présente \hat{C} prédictive en fonction de C pour l'IPA et l'H₂O.

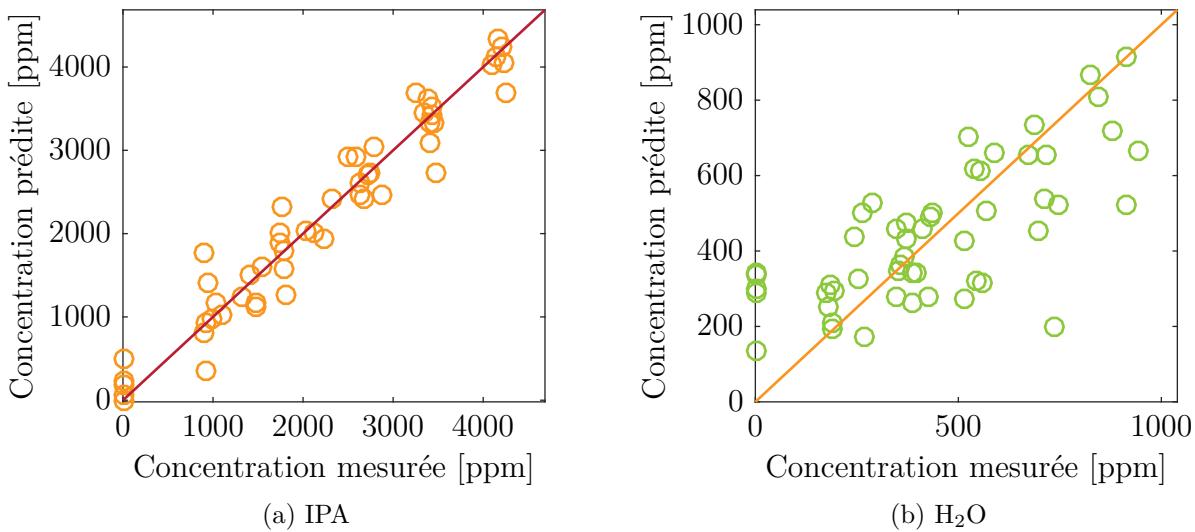


Figure 5.6 Modèle de régression linéaire. Les droites ont une pente de 1 et passent par (0,0) à titre de référence.

Sur cette figure, on voit que pour l'IPA le modèle linéaire prédit assez bien les concentrations injectées avec un r^2 de 0,94. En revanche, il prédit la concentration de H₂O avec un r^2 de 0,51, une distribution moins serrée. Avec ce modèle, l'erreur moyenne est de 269 ppm pour l'IPA et 163 ppm pour l'H₂O. Pour retrouver les concentrations, le modèle linéaire fonctionne assez bien, mais il est intéressant de voir s'il peut être bonifié. Au lieu d'un modèle linéaire, un modèle de régression avec un polynôme de degré n peut être utilisé. Cela permet, en théorie, de capter plus d'informations et potentiellement mieux représenter les données. Afin de choisir le degré du polynôme qui minimise l'erreur, les régressions sur les différents degrés de régression sont effectuées. La figure 5.7 présente l'erreur selon le degré du polynôme utilisé. Afin de choisir un modèle représentatif, les données sont divisées aléatoirement en deux groupes, soit 90% des données pour l'ensemble d'entraînement et 10% des données pour l'ensemble de validation. Pour choisir le meilleur modèle, les données d'entraînements

sont utilisées et le modèle de l'équation (4.9) est calculé. Ensuite, pour vérifier si le modèle est adéquat, les données de validations sont utilisées afin de minimiser l'erreur. Finalement, le degré est choisi selon l'erreur sur les données de validation.

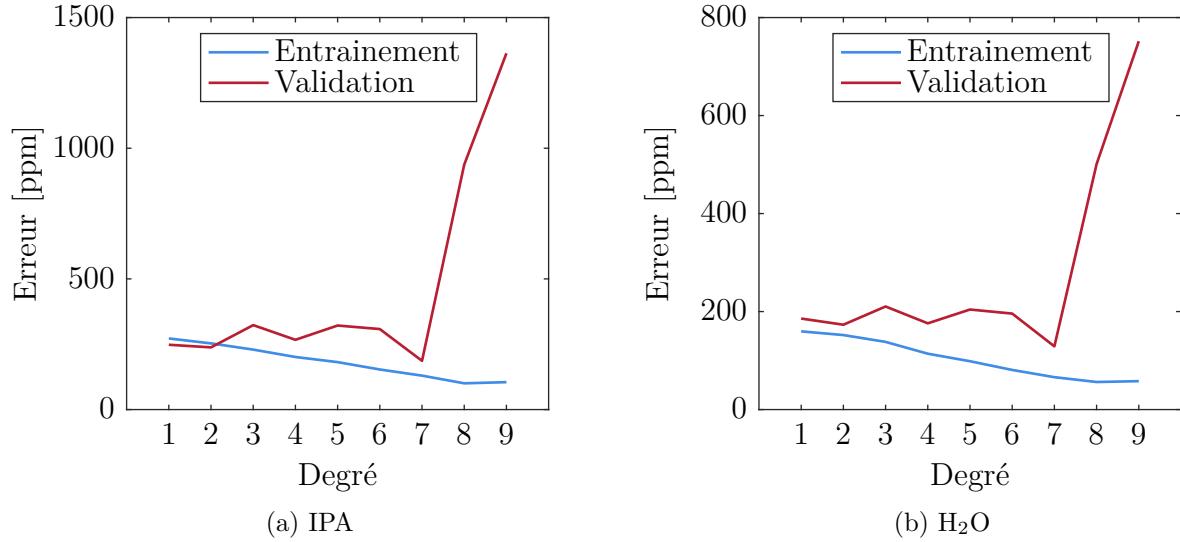


Figure 5.7 Erreur moyenne selon le degré du polynôme utilisé pour des données d'entraînement et des données de validation pour l'expérience avec l'IPA et l'H₂O.

À la figure 5.7, on voit que pour le degré 7 l'erreur est minimisée avec les deux gaz. Les concentrations prédites \hat{C} par le modèle de degré 7 sont présentées à la figure 5.8. On voit que ce modèle est mieux placé pour retrouver les concentrations de gaz. Les r^2 sont de 0,96 et 0,71 pour l'IPA et l'H₂O respectivement.

Un résumé des moyennes et de l'écart-type sur les erreurs de prédition de concentrations est présenté au tableau 5.3. Pour comparer les résultats entre eux, les erreurs relatives (E(%)) sur la concentration ont été calculées à l'aide de l'équation suivante.

$$E(\%) = \text{moyenne} \left(\left| \frac{C_{\text{mesurée}} - C_{\text{calculée}}}{C_{\text{mesurée}}} \right| \right) * 100\% \quad (5.2)$$

Le tableau 5.3 montre que le senseur est capable de faire des mesures avec des erreurs relatives allant de 7,7 % à 31 % ce qui est quand même remarquable. Si l'on se compare, [33] a obtenu des erreurs de l'ordre de 12,5 % à l'aide de polymères sur portes à faux dans des conditions similaires. Ce tableau montre aussi que le senseur mesure les concentrations d'un mélange de gaz dont l'un des gaz a une erreur relative beaucoup plus faible que l'autre. On pourrait aussi dire que le senseur est capable de bien mesurer un gaz et la présence d'un autre gaz ne vient pas l'embrouiller.

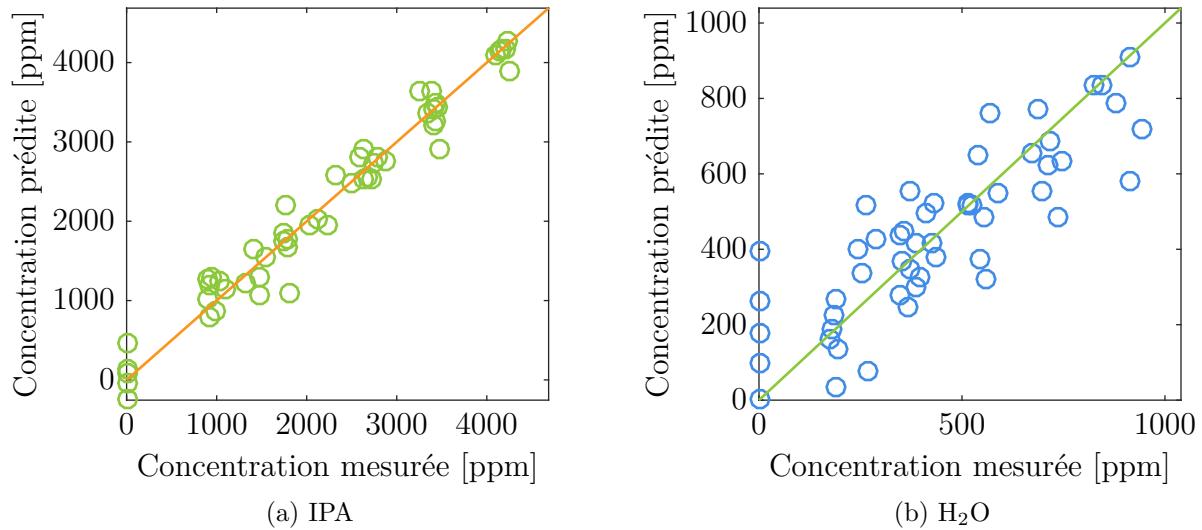


Figure 5.8 Modèle de régression linéaire avec un polynôme de degré 7. Les droites ont une pente de 1 et passe par $(0,0)$ à titre de référence.

Tableau 5.3 Identification des gaz en pair ainsi que leur erreur moyenne μ et l'écart-type de l'erreur σ selon différentes expériences. L'erreur relative (E(%)) est aussi présentée.

Exp.	Gaz 1	(μ, σ)	E(%)	Gaz 2	(μ, σ)	E(%)	Degré du polynôme
1	H ₂ O	(163, 200)ppm	28 %	IPA	(269, 343)ppm	9,9 %	1
1	H ₂ O	(103, 138)ppm	21 %	IPA	(171, 237)ppm	7,7 %	7
2	Butanol	(49, 63)ppm	31 %	IPA	(342, 433)ppm	13 %	1
2	Butanol	(28, 39)ppm	22 %	IPA	(215, 308)ppm	8,2 %	8
3	Butanol	(58, 77)ppm	28 %	A. Valérie	(2,1, 2,7)ppm	29 %	1
3	Butanol	(26, 37)ppm	21 %	A. Valérie	(1,1, 1,6)ppm	16 %	8

Limites de détection

Pour donner un critère de comparaison à un senseur, la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) peuvent être employées [94]. Ces paramètres sont importants, car ils peuvent être utilisés pour comparer deux senseurs complètement différents entre eux. La LOD est la valeur inférieure à laquelle il est possible de faire la détection de trace d'un certain gaz. La LOQ est la limite minimale à laquelle il est possible de donner une valeur à

la mesure. Ces 2 paramètres sont décrits à l'aide des équations suivantes

$$LOD = 3\sigma \quad (5.3)$$

$$LOQ = 10\sigma \quad (5.4)$$

où σ est l'écart-type. Cet écart-type peut être défini de plusieurs façons selon l'expérience réalisée. En général, les limites de détections se calculent avec le rapport signal sur bruit, qui serait dans ce cas-ci, le rapport entre la sensibilité du senseur ainsi que le bruit du laser lors d'une injection avec de l'azote seulement. Cette définition fonctionne bien lorsque les mesures sont faites sur un gaz à la fois. Cependant, lors de mélanges de gaz, cette méthode sous-estime grandement la LOD. La LOD utilisée dans le cas de mélanges de gaz est calculée à l'aide de l'erreur sur la prédiction des concentrations telles que vues aux figures 5.6 et 5.8 dont les valeurs sont présentées au tableau 5.3. Cette définition permet de mieux caractériser un cas réel d'utilisation du senseur de gaz. Un résumé des LOD et LOQ est présenté au tableau 5.4.

Tableau 5.4 Résumé des limites de détections (LOD) et des limites de quantifications (LOQ) pour quelques gaz. Les colonnes G présentent les résultats de ce travail dans le cas d'une détection d'un gaz à la fois. Les colonnes M présentent les résultats de ce travail dans le meilleur cas d'une détection multi gaz.

	LOD		LOQ	
	G	M	G	M
Butanol	14.3	189	47.6	630
IPA	28	924	93.3	3080
H ₂ O	13.5	414	45	1380
Acide valérique	0.27	8.1	0.9	27
Limonène	0.93	N/A	3.1	N/A

En regardant le tableau 5.4, on voit que les LODs calculées lors de mesures à un seul gaz (et un seul polymère) sont très précises et tournent autour de la dizaine de ppm, voir la centaine de ppb. En revanche, on voit que lorsque le senseur est en présence d'un mélange de deux gaz, cela cause une perte de précision et les limites de détection augmentent toutes d'un ordre de grandeur. Cela est dû au fait que le senseur n'a pas une assez bonne sélectivité aux mélanges de gaz utilisés. En effet, l'angle maximal entre les vecteurs de sensibilités entre deux gaz est de 17,9 °. Dans le cas où les vecteurs de sensibilités auraient un angle de 90 °, on se retrouverait à un cas similaire d'un seul gaz et d'un seul polymère. Cela aurait une nette amélioration sur les limites de détections.

Temps de réponse

Le temps de réponse est un paramètre important pour l'utilisation d'un senseur de gaz. En effet, ce paramètre permet de déterminer en combien de temps le senseur affiche une vraie valeur de mesure. Les temps de réponse pour les 4 gaz et les 3 polymères ont été mesurés de manière individuelle et les valeurs sont présentées au tableau 5.5. Le temps de réponse des senseurs a été évalué en utilisant le modèle suivant

$$y = \pm A \exp\left(\frac{t - t_0}{\tau}\right) + C \quad (5.5)$$

où τ est le temps de réponse.

Tableau 5.5 Temps de réponse pour différents gaz en utilisant le temps de montée τ

	IPA	Butanol	Acide valérique	H_2O
PDMS	21,9 s	77,0 s	18,8 s	23,1 s
PEG	25,8 s	28,3 s	19,9 s	30,6 s
SU8	86,4 s	76,0 s	356 s	198 s

Au tableau 5.5, on voit que le temps de réponse des polymères face à chaque gaz se situe entre 21,9 s à 356 s. La grande plage de temps de réponse dépend de plusieurs facteurs. Premièrement, il y a le temps de réponse du montage. Cela est dû au fait qu'il y a des volumes morts, c'est-à-dire que le gaz doit être acheminé par de la tuyauterie et que la boîte à gaz doit se remplir. Il n'est pas possible pour l'instant de bien déterminer le temps de réponse du montage. Cependant, son effet est constant pour tous les polymères. Ensuite, ce qui explique le temps de réponse, dans les polymères, est les mécanismes de diffusion, dont la diffusion de Fick [95]. De plus, plusieurs paramètres peuvent affecter les coefficients de diffusion tels que la nature du polymère, la masse moléculaire ainsi que le nombre de liens croisés [96].

Le tableau 5.6 présente le temps de réponse de différents senseurs pour comparer celui de ce travail avec d'autres de la littérature.

On voit que le senseur fabriqué a un temps de réponse environ 5 fois plus rapide que les autres dans la littérature. Cependant, cela dépend du polymère et n'est valide que pour le PEG dans ce cas-ci. Il est aussi à noter que le SU8 a un temps de réponse beaucoup plus long que les autres de la littérature. Donc, le choix du polymère influence le temps de réponse. Dans une application de nez artificiel, il est important d'avoir un temps de réponse court lors d'applications en santé-sécurité. Cependant, pour des mesures sur de longues périodes où les variations sont lentes, des temps de réponse de plus de 300 s sont encore plus rapides

que le phénomène lui-même. On pourrait penser à la variation de CO₂ dans l'atmosphère qui s'échelonne sur des années.

Tableau 5.6 Comparaison des temps de réponse avec la littérature

Temps de réponse	Gaz	Technologie	Source
18,8 s	Acide valérique	Fabry-Perot	Ce travail
21,9 s	IPA	Fabry-Perot	Ce travail
23,1 s	H ₂ O	Fabry-Perot	Ce travail
77,0 s	Butanol	Fabry-Perot	Ce travail
110 s	H ₂ O	Micro Disques	[97]
127 s	CO ₂	Fabry-Perot	[57]
180 s	H ₂ O ₂	Ondes acoustiques de surface	[98]
205 s	NH ₃	Polymères conductifs	[99]
356 s	Acide valérique	Fabry-Perot	Ce travail

5.3 Sources de bruits

Une importante partie dans l'analyse de senseur est la détermination des sources de bruit, car ceux-ci vont limiter les performances apparentes du senseur. En effet, les performances d'un senseur sont aussi bonnes que le montage utilisé pour le caractériser. Les bruits sont donc divisés en 2 catégories, soit ceux qui se rapportent à la partie optique du montage et ceux qui se rapportent à l'injection de gaz.

Le bruit optique est surtout dû au laser ainsi qu'à la synchronisation des photodiodes. Ainsi, le bruit du système optique est d'environ 10 pm. Cela influence la position des pics de résonances. L'utilisation d'un système plus stable permettrait d'avoir une meilleure précision. Ce bruit vient directement impacter les prédictions sur les concentrations.

En rapport avec le montage d'injection, il y a un bruit de répétabilité sur les concentrations de gaz envoyé. En effet, la température du laboratoire a des oscillations d'environ 1 °C tous les 30 min. Cela a pour effet de faire changer la température des liquides à l'intérieur des bulleurs. Cela cause des problèmes dans le calcul de débits de gaz et des concentrations en sortie des bulleurs. À titre d'exemple, une variation de $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ cause un changement de 130 ppm pour l'IPA. De plus, la pression des bulleurs est considérée constante et à 760 mmHg. Cependant, il n'est pas impossible que cette valeur change dans le temps. Pour remédier à ces problèmes, des sondes de température et de pression pourraient être incorporées aux bulleurs afin de suivre la température et la pression et de corriger le calcul en temps réel [100].

Aussi, en ce qui concerne les bulleurs, il n'est pas impossible que la concentration à saturation ne soit pas atteinte. Pour remédier à ce problème, une solution envisagée serait de faire évaporer le solvant à plus haute température puis de le faire condenser à une température fixe connue. Cela aurait pour effet que la concentration à saturation serait connue puis fixée avec la température de condensation.

Une autre source de bruit qui n'a pas été évaluée est l'évolution des sensibilités dans le temps. En effet, le senseur n'a pas été conditionné entre chaque expérience. Il se peut alors que le senseur subisse du vieillissement. Des mesures répétées chaque mois permettraient de connaître cette source d'instabilité.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des mélanges à deux gaz ont été envoyés sur le senseur et la réponse du senseur a été mesurée, ce qui a permis de déterminer plusieurs caractéristiques du senseur.

La première est la sensibilité. Il a été déterminé que le PEG avait une meilleure sensibilité que les deux autres polymères en général pour les gaz étudiés. Il a été constaté qu'un modèle linéaire permet de déterminer les décalages en longueurs d'onde en connaissant les concentrations de gaz. De plus, il a été remarqué qu'il n'y a pas d'interférence entre deux gaz. Il a été montré que les sensibilités de chaque polymère ne sont pas colinéaires ce qui permet d'obtenir des angles de sélectivité entre les vecteurs de sensibilités. Le plus grand vecteur de sélectivité a été trouvé entre le butanol et l'IPA.

La deuxième caractéristique est le potentiel du senseur pour l'identification de gaz. Il a été montré qu'une régression linéaire permet d'avoir une erreur relative de 9,9 % sur l'IPA et de 28 % sur l'H₂O. De plus, en bonifiant le modèle d'un polynôme de degré 7, on peut améliorer la précision sur prédiction à 7,7 % pour l'IPA et 21 % pour l'H₂O. Le senseur est donc à la fois capable de déterminer la concentration ainsi que la nature du gaz.

Troisièmement, les limites de détection ont été déterminées. Il a été montré que pour des mesures à un seul gaz, la limite de détection est beaucoup plus faible qu'en présence d'un mélange.

Finalement, il a été montré que globalement le senseur de gaz a un temps de réponse similaire à ceux retrouvés dans la littérature avec des temps de réponse entre 18,8 s à 356 s.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Le but du projet était de fabriquer un prototype de nez artificiel en utilisant des polymères peu sélectifs individuellement, mais sélectif collectivement afin d'imiter le fonctionnement du nez humain.

Pour ce faire, des puces avec plusieurs cavités FP ont été fabriquées. Une amélioration du procédé à permis d'avoir au moins trois cavités fonctionnelles, une augmentation de 200 % du rendement par rapport aux anciens travaux. Ces puces ont ensuite été assemblées afin d'en faire un senseur semi-portatif. Le senseur a été fonctionnalisé avec du PDMS, du PEG ainsi que du SU8.

Le senseur a été exposé à plusieurs gaz dont du butanol, de l'IPA, de l'H₂O et de l'acide valérique dans le but de déterminer la sensibilité ainsi que la sélectivité. Il a été montré que les gaz ne génèrent pas d'interférence entre eux pour les plages de concentrations mesurées. Un modèle linéaire a pu être utilisé. Cet aspect est intéressant dans le but de faire une caractérisation de plusieurs gaz à la fois. Ensuite, les polymères ont montré une certaine sélectivité collective avec l'utilisation de polymères non sélectifs. Il a aussi été possible de déterminer les concentrations de plusieurs mélanges de 2 gaz en utilisant des méthodes de régressions linéaires ce qui laisse envisager un avenir prometteur pour cette technologie dans une application de nez artificiel.

6.2 Améliorations futures

Pour améliorer le senseur, quelques solutions sont envisagées. Ces améliorations portent principalement sur le design du senseur lui-même ainsi que l'analyse de données.

Premièrement, l'alignement des fibres dans le senseur pourrait être amélioré. En effet, l'alignement manuel de cette opération peut prendre environ d'une à deux heures par cavité. Pour améliorer cette procédure, de l'alignement passif pourrait être effectué [101]. Ce type d'alignement nécessite un design particulier, mais compatible avec le procédé de fabrication actuel. Cela aurait pour effet d'augmenter la répétabilité de l'alignement et aussi la vitesse de fabrication. Pour augmenter encore plus la vitesse d'assemblage, des blocs Si-V pourraient être utilisés [102]. Ces blocs permettent l'alignement de plusieurs fibres à la fois en utilisant du *grating coupling*. Cependant, une lithographie avec une résolution d'environ 300 nm serait

nécessaire et aussi un changement radical du procédé de fabrication. De plus, des connecteurs de type *multifiber termination push-on* (MTP) peuvent être utilisés afin de brancher plusieurs fibres à la fois au montage de mesure. Ces améliorations en rapidité d'exécution sont nécessaires pour une commercialisation de ce type de senseur.

Deuxièmement, en ce qui concerne la partie optique du senseur, il serait suggéré d'utiliser un autre procédé de fabrication que la gravure profonde DRIE. La technique n'est pas assez précise afin de fabriquer des miroirs de Bragg profonds. Pour ce faire, l'utilisation des plans cristallins $<111>$ avec des gravures anisotropes liquides pourrait être utilisée. Cela aurait comme avantage d'utiliser les plans parallèles afin de fabriquer une cavité FP. Les murs de la cavité FP pourraient aussi être recouverts de métaux réfléchissants afin d'avoir une bonne finesse. L'avantage d'utiliser ce type de gravure serait d'avoir un résonateur FP avec une faible rugosité de surface dont les miroirs sont parallèles entre eux. Ainsi, les spectres seraient beaucoup plus faciles à interpréter, car ils ressembleraient à ceux calculés en théorie. Cela nécessiterait l'utilisation de gaufres de silicium ayant les plans cristallins $<110>$ vers le haut. Toutefois, l'utilisation de gravure anisotrope limiterait les géométries pour les canaux ainsi que les réservoirs de polymères. [71, 84, 103–109]

Troisièmement, de nouvelles techniques d'injection de polymères pourraient être utilisées. Présentement, l'injection de polymères se fait passivement, c'est-à-dire que les polymères entrent sans intervention dans les cavités FP. Cette méthode limite l'utilisation qu'aux polymères entrant naturellement dans les cavités. L'utilisation de techniques d'électromouillage ainsi que de centrifugation [110] pourrait être utilisées pour les polymères qui n'entrent pas naturellement.

Quatrièmement, d'autres polymères auront à être trouvés afin d'avoir plus de différentiation entre les gaz. Cela permettra, entre autres, de mesurer des mélanges de trois gaz et plus.

Finalement, les données sont analysées à l'aide de régressions linéaires. Quoique cette méthode fonctionne relativement bien, d'autres méthodes plus avancées pourraient être utilisées telles que les PCA [67], les réseaux de neurones [40] ainsi que les arbres de décisions. Cela aurait pour but de faciliter l'analyse de données ainsi que de l'automatiser.

RÉFÉRENCES

- [1] C. L. Yaws, K. Narasimhan, Prasad et C. Gabbula, *Yaws' Handbook of Antoine Coefficients for Vapor Pressure (2nd Electronic Edition)*. Knovel, 2005. [En ligne]. Disponible : https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpYHACVPEH/viewerType:toc/root_slug:yaws-handbook-antoine/url_slug:yaws-handbook-antoine
- [2] J. W. Gardner et P. N. Bartlett, “A brief history of electronic noses,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 18, n°. 1-3, p. 210–211, mars 1994.
- [3] C. Bushdid, M. O. Magnasco, L. B. Vosshall et A. Keller, “Humans can discriminate more than 1 trillion olfactory stimuli,” *Science*, vol. 343, n°. 6177, p. 1370–1372, mars 2014.
- [4] R. W. Moncrieff, “An instrument for measuring and classifying odors,” *Journal of Applied Physiology*, vol. 16, n°. 4, p. 742–749, juill. 1961.
- [5] M. Baawain, A. Al-Mamun, H. Omidvarborna et A. Al-Jabri, “Assessment of hydrogen sulfide emission from a sewage treatment plant using AERMOD,” *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 189, n°. 6, mai 2017.
- [6] S. Rappert et R. Müller, “Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries,” *Waste Management*, vol. 25, n°. 9, p. 887–907, janv. 2005.
- [7] M. Kai, M. Haustein, F. Molina, A. Petri, B. Scholz et B. Piechulla, “Bacterial volatiles and their action potential,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 81, n°. 6, p. 1001–1012, nov. 2008.
- [8] S. Matindoust, M. Baghaei-Nejad, M. H. S. Abadi, Z. Zou et L.-R. Zheng, “Food quality and safety monitoring using gas sensor array in intelligent packaging,” *Sensor Review*, vol. 36, n°. 2, p. 169–183, mars 2016.
- [9] G. Gregis, J.-B. Sanchez, I. Bezverkhyy, W. Guy, F. Berger, V. Fierro, J.-P. Bellat et A. Celzard, “Detection and quantification of lung cancer biomarkers by a microanalytical device using a single metal oxide-based gas sensor,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 255, p. 391–400, févr. 2018.
- [10] B. Liu, Y. Huang, K. W. Kam, W.-F. Cheung, N. Zhao et B. Zheng, “Functionalized graphene-based chemiresistive electronic nose for discrimination of disease-related volatile organic compounds,” *Biosensors and Bioelectronics : X*, vol. 1, p. 100016, juin 2019.

- [11] M. J. Bell, S. L. Potterton, J. Craigon, N. Saunders, R. H. Wilcox, M. Hunter, J. R. Goodman et P. C. Garnsworthy, “Variation in enteric methane emissions among cows on commercial dairy farms,” *animal*, vol. 8, n°. 09, p. 1540–1546, juin 2014.
- [12] P. Garnsworthy, J. Craigon, J. Hernandez-Medrano et N. Saunders, “On-farm methane measurements during milking correlate with total methane production by individual dairy cows,” *Journal of Dairy Science*, vol. 95, n°. 6, p. 3166–3180, juin 2012.
- [13] S. Buczinski, M. Borris et J. Dubuc, “Herd-level prevalence of the ultrasonographic lung lesions associated with bovine respiratory disease and related environmental risk factors,” *Journal of Dairy Science*, vol. 101, n°. 3, p. 2423–2432, mars 2018.
- [14] P. Aragón, J. Atienza et M. D. Climent, “Analysis of organic compounds in air : A review,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 30, n°. 2-3, p. 121–151, avr. 2000.
- [15] Y. Zhao, Q. Yang, Y. , W. Pang, H. Zhang et X. Duan, “Novel gas sensor arrays based on High-Q SAM-Modified piezotransduced single-crystal silicon bulk acoustic resonators,” *Sensors*, vol. 17, n°. 7, p. 1507, juin 2017.
- [16] J. B. A. Muller, C. E. Smith, M. I. Newton et C. J. Percival, “Evaluation of coated QCM for the detection of atmospheric ozone,” *The Analyst*, vol. 136, n°. 14, p. 2963, juin 2011.
- [17] H. Jensenius, J. Thaysen, A. A. Rasmussen, L. H. Veje, O. Hansen et A. Boisen, “A microcantilever-based alcohol vapor sensor-application and response model,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, n°. 18, p. 2615–2617, mai 2000.
- [18] R. Bogue, “Detecting gases with light : a review of optical gas sensor technologies,” *Sensor Review*, vol. 35, n°. 2, p. 133–140, mars 2015.
- [19] A. Yimit, K. Itoh et M. Murabayashi, “Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH sensor,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 88, n°. 3, p. 239–245, févr. 2003.
- [20] M.-K. Bae, J. A. Lim, S. Kim et Y.-W. Song, “Ultra-highly sensitive optical gas sensors based on chemomechanical polymer-incorporated fiber interferometer,” *Optics express*, vol. 21, n°. 2, p. 2018–2023, 2013.
- [21] C. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matsuda et N. Yamazoe, “Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 65, n°. 1-3, p. 163–165, juin 2000.
- [22] I. Elmi, S. Zampolli, E. Cozzani, F. Mancarella et G. Cardinali, “Development of ultra-low-power consumption MOX sensors with ppb-level VOC detection capabilities for

- emerging applications," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 135, n°. 1, p. 342–351, déc. 2008.
- [23] J. P. Novak, E. S. Snow, E. J. Houser, D. Park, J. L. Stepnowski et R. A. McGill, "Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 83, n°. 19, p. 4026–4028, nov. 2003.
 - [24] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng et K. J. Cho, "Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection," *Nano Letters*, vol. 3, n°. 3, p. 347–351, mars 2003.
 - [25] J. B. Chang, V. Liu, V. Subramanian, K. Sivula, C. Luscombe, A. Murphy, J. Liu et J. M. Fréchet, "Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, n°. 1, p. 014506, avr. 2006.
 - [26] E.-L. Kalman, A. Löfvendahl, F. Winquist et I. Lundström, "Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose," *Analytica Chimica Acta*, vol. 403, n°. 1-2, p. 31–38, janv. 2000.
 - [27] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang et J. R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors," *Nature Materials*, vol. 6, n°. 5, p. 379–384, avr. 2007.
 - [28] F. Battiston, J.-P. Ramseyer, H. Lang, M. Baller, C. Gerber, J. Gimzewski, E. Meyer et H.-J. Güntherodt, "A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 77, n°. 1-2, p. 122–131, juin 2001.
 - [29] W. H. King, "Piezoelectric sorption detector." *Analytical Chemistry*, vol. 36, n°. 9, p. 1735–1739, août 1964.
 - [30] Z. P. Khlebarov, A. I. Stoyanova et D. I. Topalova, "Surface acoustic wave gas sensors," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 8, n°. 1, p. 33–40, avr. 1992.
 - [31] A. Mujahid et F. Dickert, "Surface acoustic wave (SAW) for chemical sensing applications of recognition layers," *Sensors*, vol. 17, n°. 12, p. 2716, nov. 2017.
 - [32] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials*. Springer New York, 2013.
 - [33] B. Kim, F. Prins, D. Kern, S. Raible et U. Weimar, "Multicomponent analysis and prediction with a cantilever array based gas sensor," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 78, n°. 1-3, p. 12–18, août 2001.
 - [34] H. Lang, M. Baller, R. Berger, C. Gerber, J. Gimzewski, F. Battiston, P. Fornaro, J. Ramseyer, E. Meyer et H. Güntherodt, "An artificial nose based on a micromechanical cantilever array," *Analytica Chimica Acta*, vol. 393, n°. 1-3, p. 59–65, juin 1999.

- [35] C. D. Natale, A. Macagnano, E. Martinelli, R. Paolesse, G. D'Arcangelo, C. Roscioni, A. Finazzi-Agrò et A. D'Amico, "Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of non-selective gas sensors," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 18, n°. 10, p. 1209–1218, sept. 2003.
- [36] J. Feller et Y. Grohens, "Evolution of electrical properties of some conductive polymer composite textiles with organic solvent vapours diffusion," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 97, n°. 2-3, p. 231–242, févr. 2004.
- [37] S. Mousavi, K. Kang, J. Park et I. Park, "Polyaniline-polystyrene nanofibers directly written on cheap flexible substrates by electrospinning, a low-cost and sensitive hydrogen sulfide gas sensor," dans *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2016 IEEE 29th International Conference on.* IEEE, janv. 2016, p. 917–919.
- [38] S. Semancik, R. Cavicchi, M. Wheeler, J. Tiffany, G. Poirier, R. Walton, J. Suehle, B. Panchapakesan et D. DeVoe, "Microhotplate platforms for chemical sensor research," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 77, n°. 1-2, p. 579–591, juin 2001.
- [39] N. Ramgir, N. Datta, M. Kaur, S. Kailasaganapathi, A. K. Debnath, D. Aswal et S. Gupta, "Metal oxide nanowires for chemiresistive gas sensors : Issues, challenges and prospects," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 439, p. 101–116, déc. 2013.
- [40] H. Sundgren, F. Winquist, I. Lukkari et I. Lundstrom, "Artificial neural networks and gas sensor arrays : quantification of individual components in a gas mixture," *Measurement Science and Technology*, vol. 2, n°. 5, p. 464, janv. 1991.
- [41] L. Torsi, G. M. Farinola, F. Marinelli, M. C. Tanese, O. H. Omar, L. Valli, F. Babudri, F. Palmisano, P. G. Zambonin et F. Naso, "A sensitivity-enhanced field-effect chiral sensor," *Nature Materials*, vol. 7, n°. 5, p. 412–417, avr. 2008.
- [42] T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung et M. A. Deshusses, "Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 19, n°. 33, p. 332001, juill. 2008.
- [43] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas et J.-C. P. Gabriel, "Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n°. 42, p. 21 014–21 020, 2006.
- [44] B. C. Muñoz, G. Steinthal et S. Sunshine, "Conductive polymer-carbon black composites-based sensor arrays for use in an electronic nose," *Sensor Review*, vol. 19, n°. 4, p. 300–305, déc. 1999.
- [45] A. Srivastava, "Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO₂ gas-sensor array and artificial neural network," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 96, n°. 1-2, p. 24–37, nov. 2003.

- [46] B. Li, S. Santhanam, L. Schultz, M. Jeffries-EL, M. C. Iovu, G. Sauvé, J. Cooper, R. Zhang, J. C. Revelli, A. G. Kusne, J. L. Snyder, T. Kowalewski, L. E. Weiss, R. D. McCullough, G. K. Fedder et D. N. Lambeth, “Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 123, n°. 2, p. 651–660, mai 2007.
- [47] N. A. Rakow et K. S. Suslick, “A colorimetric sensor array for odour visualization,” *Nature*, vol. 406, n°. 6797, p. 710–713, août 2000.
- [48] R. Vernhes, J. Klemburg-Sapieha et L. Martinu, “Fabrication and testing of nanoporous si₃n₄ optical filters for gas sensing applications,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 185, p. 504–511, août 2013.
- [49] M. A. Butt, S. N. Khonina et N. L. Kazanskiy, “Silicon on silicon dioxide slot waveguide evanescent field gas absorption sensor,” *Journal of Modern Optics*, vol. 65, n°. 2, p. 174–178, oct. 2017.
- [50] Y. Huang, S. K. Kalyoncu, Q. Zhao, R. Torun et O. Boyraz, “Silicon-on-sapphire waveguides design for mid-IR evanescent field absorption gas sensors,” *Optics Communications*, vol. 313, p. 186–194, févr. 2014.
- [51] G. Stewart, W. Jin et B. Culshaw, “Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in the near-infrared,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 38, n°. 1-3, p. 42–47, janv. 1997.
- [52] H. Tai, H. Tanaka et T. Yoshino, “Fiber-optic evanescent-wave methane-gas sensor using optical absorption for the 3.392- μ m line of a He–Ne laser,” *Optics letters*, vol. 12, n°. 6, p. 437–439, 1987.
- [53] C. M. B. Cordeiro, M. A. R. Franco, G. Chesini, E. C. S. Barretto, R. Lwin, C. H. B. Cruz et M. C. J. Large, “Microstructured-core optical fibre for evanescent sensing applications,” *Optics Express*, vol. 14, n°. 26, p. 13056, 2006.
- [54] A. T. Rosenberger et J. P. Rezac, “Whispering-gallery-mode evanescent-wave microsensor for trace-gas detection,” dans *Biomedical Instrumentation Based on Micro- and Nanotechnology*, J. Raymond P. Mariella et D. V. Nicolau, édit. SPIE, mai 2001.
- [55] S. K. Mishra, S. N. Tripathi, V. Choudhary et B. D. Gupta, “SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 199, p. 190–200, août 2014.
- [56] C.-B. Yu, Y. Wu, C. Li, F. Wu, J.-H. Zhou, Y. Gong, Y.-J. Rao et Y.-F. Chen, “Highly sensitive and selective fiber-optic fabry-perot volatile organic compounds sensor based on a PMMA film,” *Optical Materials Express*, vol. 7, n°. 6, p. 2111–2116, 2017.

- [57] J. Wu, M. jie Yin, K. Seefeldt, A. Dani, R. Guterman, J. Yuan, A. P. Zhang et H.-Y. Tam, “In situ μ -printed optical fiber-tip CO₂ sensor using a photocrosslinkable poly(ionic liquid),” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 259, p. 833 – 839, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517324589>
- [58] R. St-Gelais, G. Mackey, J. Saunders, J. Zhou, A. Leblanc-Hotte, A. Poulin, J. A. Barnes, H.-P. Loock, R. S. Brown et Y.-A. Peter, “Gas sensing using polymer-functionalized deformable fabry–perot interferometers,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 182, p. 45–52, 2013.
- [59] A. Ksendzov, M. Homer et A. Manfreda, “Integrated optics ring-resonator chemical sensor with polymer transduction layer,” *Electronics Letters*, vol. 40, n°. 1, p. 63, 2004.
- [60] C. Lemieux-Leduc, R. Guertin, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, “Gas sensing with SU-8 whispering gallery mode resonators,” dans *2018 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*. IEEE, 2018, p. 115–116.
- [61] K. Reddy, Y. Guo, J. Liu, W. Lee, M. K. K. Oo et X. Fan, “Rapid, sensitive, and multiplexed on-chip optical sensors for micro-gas chromatography,” *Lab on a Chip*, vol. 12, n°. 5, p. 901, 2012.
- [62] M. R. R. Khan, B.-H. Kang, S.-W. Lee, S.-H. Kim, S.-H. Yeom, S.-H. Lee et S.-W. Kang, “Fiber-optic multi-sensor array for detection of low concentration volatile organic compounds,” *Optics Express*, vol. 21, n°. 17, p. 20119, août 2013.
- [63] M. J. Aernecke et D. R. Walt, “Optical-fiber arrays for vapor sensing,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 142, n°. 2, p. 464–469, nov. 2009.
- [64] R. St-Gelais, A. Poulin et Y.-A. Peter, “Advances in modeling, design, and fabrication of deep-etched multilayer resonators,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 30, n°. 12, p. 1900–1908, juin 2012.
- [65] P. Jubinville, “Détection de gaz par un senseur microfabriqué à cavité fabry-pérot fonctionnalisée avec des polymères,” Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2017. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/2698/>
- [66] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid et D. R. Walt, “Cross-reactive chemical sensor arrays,” *Chemical Reviews*, vol. 100, n°. 7, p. 2595–2626, juill. 2000.
- [67] J. Park, W. A. Groves et E. T. Zellers, “Vapor recognition with small arrays of polymer-coated microsensors. a comprehensive analysis,” *Analytical Chemistry*, vol. 71, n°. 17, p. 3877–3886, sept. 1999.

- [68] A. Perot et C. Fabry, “On the application of interference phenomena to the solution of various problems of spectroscopy and metrology,” *The Astrophysical Journal*, vol. 9, p. 87, févr. 1899.
- [69] J. Masson, “Conception et fabrication d’un laser à fibre accordable par une cavité fabry-pérot microfabriquée en silicium,” Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2008.
- [70] H. A. MacLeod, *Thin-Film Optical Filters*. Taylor & Francis Ltd, 2017. [En ligne]. Disponible : https://www.ebook.de/de/product/32016871/h_angus_macleod_thin_film_optical_filters.html
- [71] A. Lipson et E. M. Yeatman, “Low-loss one-dimensional photonic bandgap filter in (110) silicon,” *Optics Letters*, vol. 31, n°. 3, p. 395, 2006.
- [72] T. Hastie, R. Tibshirani et J. Friedman, *The Elements of Statistical Learning*, 2^e éd. Springer New York, 2009.
- [73] R. St-Gelais, “Fundamentals and applications of on-chip interferometers based on deep-etched silicon-air multilayer reflectors,” Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2012.
- [74] H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*. Oxford Univ. Press, 2007.
- [75] K. R. Williams, K. Gupta et M. Wasilik, “Etch rates for micromachining processing-Part II,” *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 12, n°. 6, p. 761–778, juin 2003.
- [76] R. Nagarajan, K. Prasad, L. Ebin et B. Narayanan, “Development of dual-etch via tapering process for through-silicon interconnection,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 139, n°. 1-2, p. 323–329, 2007.
- [77] I.-H. Song, Y.-A. Peter et M. Meunier, “Smoothing dry-etched microstructure sidewalls using focused ion beam milling for optical applications,” *Journal of micromechanics and microengineering*, vol. 17, n°. 8, p. 1593, 2007.
- [78] A. Yahata, S. Urano, T. Inoue et T. Shinohe, “Smoothing of Si trench sidewall surface by chemical dry etching and sacrificial oxidation,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 37, n°. 7R, p. 3954, 1998.
- [79] W. H. Juan, “Controlling sidewall smoothness for micromachined Si mirrors and lenses,” *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 14, n°. 6, p. 4080, nov 1996.
- [80] Y. M. Sabry, D. Khalil et T. Bourouina, “Monolithic silicon-micromachined free-space optical interferometers onchip,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 9, n°. 1, p. 1–24, nov 2014.

- [81] M.-C. Lee et M. Wu, "Thermal annealing in hydrogen for 3-D profile transformation on silicon-on-insulator and sidewall roughness reduction," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 15, n°. 2, p. 338–343, apr 2006.
- [82] J. Li, A. Liu et Q. Zhang, "Tolerance analysis for comb-drive actuator using DRIE fabrication," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 125, n°. 2, p. 494–503, jan 2006.
- [83] Y. Mita, M. Kubota, T. Harada, F. Marty, B. Saadany, T. Bourouina et T. Shibata, "Contour lithography methods for DRIE fabrication of nanometre–millimetre-scale co-existing microsystems," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, n°. 6, p. S135, 2006.
- [84] S.-S. Yun, S.-K. You et J.-H. Lee, "Fabrication of vertical optical plane using DRIE and KOH crystalline etching of (110) silicon wafer," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 128, n°. 2, p. 387–394, 2006.
- [85] B. Wu, A. Kumar et S. Pamarthy, "High aspect ratio silicon etch : A review," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n°. 5, p. 051101, sep 2010.
- [86] J. Li, Q. Zhang, A. Liu, W. Goh et J. Ahn, "Technique for preventing stiction and notching effect on silicon-on-insulator microstructure," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 21, n°. 6, p. 2530–2539, 2003.
- [87] K. H. Kim, S. C. Kim, K. Y. Park et S. S. Yang, "DRIE fabrication of notch-free silicon structures using a novel silicon-on-patterned metal and glass wafer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, n°. 4, p. 045018, 2011.
- [88] R. Legtenberg, H. Jansen, M. De Boer et M. Elwenspoek, "Anisotropic reactive ion etching of silicon using SF₆/O₂/CHF₃ gas mixtures," *Journal of the electrochemical society*, vol. 142, n°. 6, p. 2020–2028, 1995.
- [89] H. Jansen, M. de Boer, J. Burger, R. Legtenberg et M. Elwenspoek, "The black silicon method II : The effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches," *Microelectronic engineering*, vol. 27, n°. 1-4, p. 475–480, 1995.
- [90] J. N. Lee, C. Park et G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices," *Analytical Chemistry*, vol. 75, n°. 23, p. 6544–6554, déc. 2003.
- [91] P. Jubinville, R. Guertin, L. Erbilgin, W. Skene et Y.-A. Peter, "Selective in-plane fabry-pérot gas sensor functionalized with polymer," dans *IEEE/LEOS International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics*, Santa Fe, NW, 2017.

- [92] I. Pasquali, J.-M. Andanson, S. G. Kazarian et R. Bettini, “Measurement of CO₂ sorption and PEG 1500 swelling by ATR-IR spectroscopy,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 45, n°. 3, p. 384–390, juill. 2008.
- [93] J. W. Grate, S. J. Patrash et M. H. Abraham, “Method for estimating polymer-coated acoustic wave vapor sensor responses,” *Analytical Chemistry*, vol. 67, n°. 13, p. 2162–2169, juill. 1995.
- [94] D. MacDougall, W. B. Crummett et . et al., “Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry,” *Analytical Chemistry*, vol. 52, n°. 14, p. 2242–2249, déc. 1980.
- [95] J. Saunders, H. Chen, C. Brauer, M. Clayton et H.-P. Loock, “Two distinct mechanisms upon absorption of volatile organic compounds into siloxane polymers,” *Soft Matter*, 2018.
- [96] S. C. George et S. Thomas, “Transport phenomena through polymeric systems,” *Progress in Polymer Science*, vol. 26, n°. 6, p. 985–1017, août 2001.
- [97] C. Lemieux-Leduc, “Microcavités à modes de galerie en polymère pour la détection de gaz,” Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/3855/>
- [98] S. Liu, H. Sun, R. Nagarajan, J. Kumar, Z. Gu, J. Cho et P. Kurup, “Dynamic chemical vapor sensing with nanofibrous film based surface acoustic wave sensors,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 167, n°. 1, p. 8–13, mai 2011.
- [99] F. Merdj, A. Mekki, D. Guettiche, B. Mettaï, Z. B. D. Sayah, Z. Safidine, A. Abdi, R. Mahmoud et M. M. Chehimi, “Highly ammonia sensing using direct in situ electro-deposited polypyrrole-dodecylbenzene sulfonic acid film on ito coated flexible substrates,” *Macromolecular Research*, p. 1–10, 2018.
- [100] H. Boer, “Mass flow controlled evaporation system,” *Le Journal de Physique IV*, vol. 5, n°. C5, p. C5–961, 1995.
- [101] J. K. Lam et S. R. Lee, “Design and fabrication of an epoxy flow stopper with convex corner compensation of v-grooves on a silicon optical bench for the passive alignment of optical fibers,” dans *Electronics System-Integration Technology Conference, 2008. ESTC 2008. 2nd.* IEEE, 2008, p. 321–326.
- [102] T. Barwicz, N. Boyer, S. Harel, T. W. Lichoulas, E. L. Kimbrell, A. Janta-Polczynski, S. Kamlapurkar, S. Engelmann, Y. A. Vlasov et P. Fortier, “Automated, self-aligned assembly of 12 fibers per nanophotonic chip with standard microelectronics assembly tooling,” dans *2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. IEEE, 2015, p. 775–782.

- [103] D. Lee, K. Yu, U. Krishnamoorthy et O. Solgaard, "Vertical mirror fabrication combining KOH etch and DRIE of (110) silicon," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 18, n°. 1, p. 217–227, 2009.
- [104] Y. Uenishi, M. Tsugai et M. Mehregany, "Micro-opto-mechanical devices fabricated by anisotropic etching of [110] silicon," dans *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators Machines and Robotic Systems*, janv. 1994, p. 319–324.
- [105] L. Rosengren, L. Smith et Y. Bäcklund, "Micromachined optical planes and reflectors in silicon," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 41, n°. 1-3, p. 330–333, avr. 1994.
- [106] M. Hoffmann et E. Voges, "Bulk silicon micromachining for mems in optical communication systems," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 12, n°. 4, p. 349, juin 2002.
- [107] M. Ahn, R. K. Heilmann et M. L. Schattenburg, "Fabrication of ultrahigh aspect ratio freestanding gratings on silicon-on-insulator wafers," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 25, n°. 6, p. 2593, 2007.
- [108] A. Michael, C. Kwok, M. Al et Y. Xu, "Optical fibre on a silicon chip," dans *Current Developments in Optical Fiber Technology*. InTech, juin 2013.
- [109] R. Edwin Oosterbroek, J. W. Berenschot, H. V. Jansen, A. Jasper Nijdam, G. Pandraud, A. van den Berg et M. C. Elwenspoek, "Etching methodologies in <111>-oriented silicon wafers," *Journal of Microelectromechanical Systems*, sept. 2000.
- [110] M. J. Madou, *Solid-State Physics, Fluidics, and Analytical Techniques in Micro- and Nanotechnology*, 3^e éd. Taylor & Francis Inc, 2009.

ANNEXE A INFORMATIONS SUR LES PRODUITS UTILISÉS

Tableau A.1 Liste des analytes utilisés

Gaz	CAS	Fournisseur	Concentration	Note
H ₂ O	7732-18-5	N/A		Filtré avec Milli-q à 18,2 MΩ
IPA	67-63-0	Honeywell	100 %	
Butanol	71-36-3	Sigma-Aldrich	≥ 99 %	
Acide Valérique	109-52-4	Sigma-Aldrich	≥ 99 %	
Limonène	5989-27-5	Sigma-Aldrich	97 %	

Tableau A.2 Liste des polymères utilisés

Polymères	CAS	Fournisseur	Note
SU8	N/A	MicroChem	SU-8 2000.5, 14 % Cyclopentanone
PDMS	N/A	Dow Corning	Sylgard 184
PEG	25322-68-3	Sigma-Aldrich	Masse molaire 200, PN :P3015

ANNEXE B DISTRIBUTION DES DÉBITS DE GAZ

La distribution des débits de gaz pour l'ensemble des mesures réalisées est présentée à la figure B.1. Cette distribution permet de faire un maillage au travers de débits de gaz envoyés et des points aléatoires sont sélectionnés dans le milieu de la plage afin d'avoir une meilleure résolution [40].

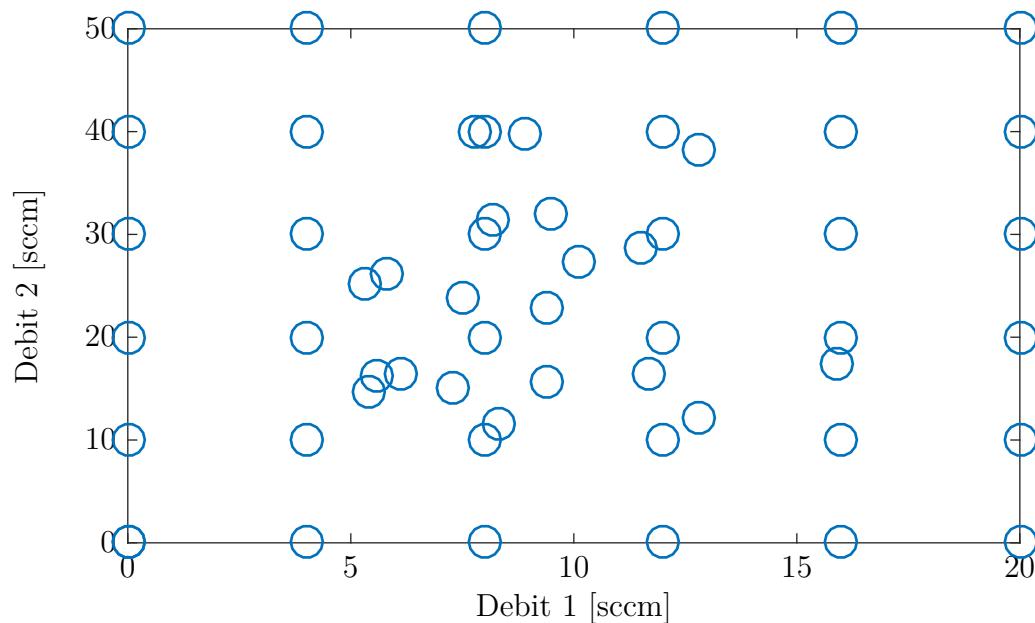


Figure B.1 Distribution des débits de gaz passant par les bulleurs.

ANNEXE C CARACTÉRISTIQUES DU MONTAGE

Tableau C.1 Concentrations minimales et maximales capables d'être envoyées par le montage à 21 °C

Gaz	Concentration maximale	Concentration minimale
H ₂ O	2140 ppm	23,6 ppm
IPA	4110 ppm	45,3 ppm
Butanol	770 ppm	7,37 ppm
Acide Valérique	23,5 ppm	0,257 ppm
Limonène	120 ppm	1,32 ppm

Tableau C.2 Coefficients d'Antoine pour les calculs de concentrations. Les valeurs sont tirées de [1].

Gaz	A	B	C
H ₂ O	8.05573	1723.64	233.076
IPA	7.83056	1483.3	217.413
Butanol	7.29062	1282.85	173.247
Acide Valérique	7.61354	1828.33	200.516
Limonène	6.76216	1492.69	206.58