



HAL
open science

Développement d'un pré-concentrateur miniaturisé en technologie silicium pour la détection de substances chimiques à l'état de traces

Christophe Pijolat, El Hadji Malick Camara, Jean-Paul Viricelle, Guy Tournier, Philippe Breuil, Jérôme Courbat, Danick Briand

► To cite this version:

Christophe Pijolat, El Hadji Malick Camara, Jean-Paul Viricelle, Guy Tournier, Philippe Breuil, et al.. Développement d'un pré-concentrateur miniaturisé en technologie silicium pour la détection de substances chimiques à l'état de traces. 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Oct 2007, Saint-Étienne, France. pp.Thème 1 Article 400. emse-00432376

HAL Id: emse-00432376

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00432376v1>

Submitted on 16 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Développement d'un pré-concentrateur miniaturisé en technologie silicium pour la détection de substances chimiques à l'état de traces

PIJOLAT Christophe^{a*}, CAMARA El Hadji Malick^a, VIRICELLE Jean-Paul^a, TOURNIER Guy^a,
BREUIL Philippe^a, COURBAT Jérôme^b et BRIAND Danick^b

^aCentre SPIN – LPMG UMR 5148 – ENSM-SE, 158 cours Fauriel, 42023 Saint Etienne France

^bInstitute of Microtechnology, University of Neuchâtel Jaquet-Droz 1, PO Box 526, CH 2002 Neuchâtel, Switzerland

Résumé

L'objectif principal de cette étude est le développement d'un dispositif de pré-concentration basé sur une technologie de microréacteur en silicium. Les applications visées concernent les systèmes miniaturisés de détection de traces gazeuses, soit en pollution atmosphérique, soit pour la détection d'explosifs. Pour cela, une poudre de carbone est utilisée comme matériau adsorbent, et les dispositifs ont été testés sous benzène. Les composants sont constitués de micro-canaux en silicium obtenus par gravures DRIE. Ils sont équipés de capillaires métalliques et d'un micro-chauffage. Une partie de l'étude porte sur le dépôt par méthode fluïdique de la poudre de carbone dans les micro-canaux. Un intérêt particulier de l'étude concerne l'utilisation de silicium poreux pour augmenter la quantité de carbone déposé. Les tests de faisabilité sous benzène permettent de vérifier l'effet de pré-concentration recherché.

Mots-clés : Pré-concentrateur, microréacteur, silicium, benzène, carbone

1. Introduction

Dans le domaine de la détection des gaz, la tendance actuelle est à la miniaturisation de méthodes physiques d'analyses telles que la chromatographie, les analyseurs de type optique (IR et UV), ou encore les spectrométries de masses (conventionnel ou à mobilité d'ions). Ces développements technologiques sont communément appelés « Micro-TAS » pour Micro Total Analysis Systems. Dans de tels dispositifs miniaturisés, le pré-conditionnement des gaz est généralement très important. Cela peut concerner d'une part la modification d'un mélange de gaz, par exemple pour améliorer la sélectivité d'un dispositif de détection (cas des micro-capteurs de gaz), et d'autre part un effet de pré-concentration de façon à augmenter la sensibilité de détection. La pré-concentration consiste en un processus en deux étapes, avec une phase d'adsorption où le gaz à l'état de traces est injecté sur une colonne contenant un matériau adsorbant pendant un temps relativement long, suivi d'une étape très rapide (quelques secondes) de désorption par élévation de température, ce qui contribue à générer un pulse de gaz à forte concentration, donc aisément détectable. Pour différents domaines d'applications, il y a actuellement une demande de systèmes de pré-concentrations miniaturisés (Frye-Mason et al., 2000). Par exemple dans le domaine de la santé, il y a une demande de pré-concentrateurs pour la détection des odeurs avec les nez électroniques (Cho et al., 2006), ainsi que dans le domaine du control de la qualité de l'air (Hamacher et al., 2003) (Bender et al., 2003). La détection d'explosifs, sujet particulièrement d'actualité, réclame aussi de la pré-concentration pour détecter des substances à l'état de traces.

L'objectif de cette étude est le développement d'un système miniaturisé de pré-concentration. Nous pouvons pour cela nous appuyer sur une de nos précédentes études concernant la réalisation d'un microréacteur en technologie silicium. Celui-ci a été d'abord développé comme réacteur catalytique en vue d'une micro-production d'hydrogène (Roumanie et al., 2005). Pour cela, le microréacteur est en silicium avec un micro-canal gravé par DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Une partie importante de ce travail a consisté à déposer le catalyseur dans le canal par méthode fluïdique (alumine déposée par wash-

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : cpijolat@emse.fr

coat et platine colloïdal par imprégnation). Ce microréacteur a ensuite été utilisé avec succès pour la production d'hydrogène à partir de méthylcyclohexane, puis comme filtre gazeux pour la détection sélective du méthane en présence de CO (Roumanie et al., 2006). Dans la présente étude, la principale différence avec nos précédents développements concerne essentiellement le type de matériau à déposer dans les micro-canaux puisque c'est un adsorbant qu'il convient d'introduire, et ceci de façon analogue à des colonnes de chromatographie (Tian and al. 2005).

Nous avons choisi de nous focaliser sur la pré-concentration du benzène car la détection de trace de benzène est représentative de deux types d'applications à fort potentiel actuellement, d'une part pour le contrôle de la pollution atmosphérique en liaison avec la détection des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), et d'une part pour la détection d'explosifs (dérivés de type nitro-benzène, TNT...). Il est bien connu que les matériaux de type carbonés présentent de très bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis du benzène (Carott et al., 2000). Devant la difficulté pour synthétiser in-situ ce type de matériau directement dans des micro-canaux, nous avons décidé d'utiliser une nano-poudre de carbone commerciale, et de la déposer dans nos micro-canaux par méthode fluïdique.

Un autre objectif de la présente étude sera d'utiliser le silicium poreux de façon à améliorer la capacité d'adsorption des gaz. Le processus de production du silicium poreux par le procédé d'anodisation est maintenant bien connu, et la production de micro, méso ou macro pores est bien maîtrisée (Foll et al., 2002). La grande surface spécifique offerte par le silicium poreux doit pouvoir être utilisée comme support pour le matériau adsorbant, par exemple pour augmenter la quantité de poudre de carbone déposée dans les micro-canaux. Le silicium poreux peut aussi présenter une capacité directe d'adsorption vis-à-vis de certains gaz. Le travail présenté dans cette communication concerne le développement d'un système miniaturisé de pré-concentration sur la base d'un microréacteur en silicium (avec ou sans silicium poreux). Une nano-poudre de carbone sera utilisée comme matériau adsorbant. Les tests de faisabilité porteront sur la pré-concentration du benzène.

2. Développement technologique

2.1 Conception des microréacteurs

Par rapport à nos précédentes réalisations de microréacteurs de type catalytiques, de nouveaux dispositifs ont été conçus en technologie silicium de façon à être bien adaptés pour l'introduction de la poudre de carbone. Au niveau du matériau adsorbant à utiliser, nous avons choisi de travailler avec une nano-poudre de carbone de la société Aldrich (charbon actif d'environ 100 m²/g avec des particules de 30 à 100 nm). Globalement, le microréacteur consiste en un bloc de silicium usiné par technique d'abrasion afin d'obtenir un micro-canal pouvant recevoir le matériau adsorbant, avec des entrées et sorties de diamètres adaptés pour le collage des capillaires de circulation des gaz. Le bloc de silicium comporte aussi un micro-chauffage en face arrière. Deux designs de micro-canaux ont été réalisés pour cette étude de façon à tester des capacités différentes en poudre de carbone. La cuvette creusée dans le silicium à 120 µm de profondeur comporte des canaux parallèles, soit lisses (18 micro-canaux parallèles de 500 µm de largeur chacun), soit comportant des « écailles » (5 micro-canaux parallèles de 2 mm de largeur chacun). Les zones d'entrée et de sortie sont gravées à une profondeur de 325 µm de façon à recevoir les capillaires pour les circulations gazeuses. La profondeur des micro-canaux est limitée à 120 µm de façon à limiter les problèmes de tenue mécanique, notamment au niveau des murs de séparation des canaux. L'objectif général est de disposer de la plus grande surface possible de « murs » pour accroître la quantité de carbone déposée, mais en cherchant cependant à éviter des bouchages des canaux avec des dimensions trop petites. Le design avec « écailles » doit répondre à cet objectif. Après usinage des wafers de silicium, ceux-ci sont fermés avec un couvercle en verre et sciés de façon à disposer de microréacteurs autonomes de 20 x 10 mm.

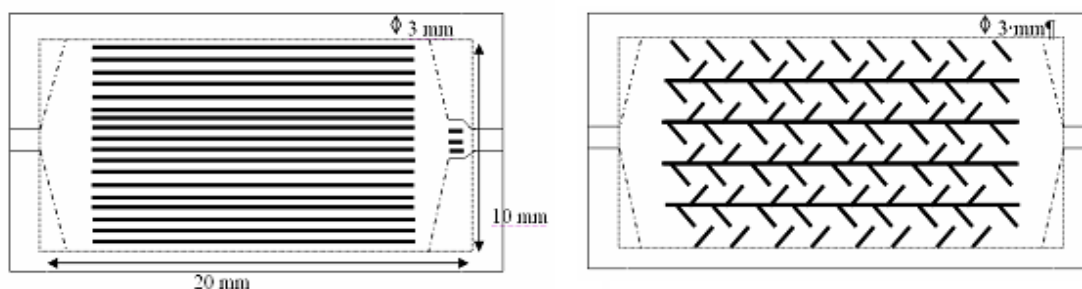


Figure 1. Schéma des deux types de microréacteurs réalisés : avec canaux « droits » (figure de gauche) ou comportant des « écailles » (figure de droite)

Tableau 1. Dimensions des deux types de microréacteurs :

Design du microréacteur	Droit	Ecailles
Longueur x largeur [mm]	20x10	20x10
Vol. du μ -réacteur [mm ³]	23	26
Epaisseur des murs [μ m]	50	50

2.2 Fabrication des micro-canaux

Les micro-canaux en silicium ont été réalisés à l'Institut des Microtechnologies de Neuchâtel par micro-usinage DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Pour obtenir les deux profondeurs différentes (micro-canal et entrées-sorties), une combinaison de masques d'oxyde et de photorésiste est utilisée pour les deux étapes de DRIE. Un masque d'oxyde est utilisé pour protéger le réservoir du microréacteur pendant l'usinage DRIE des entrées-sorties, alors que du photorésiste est utilisé comme masque pendant l'opération de gravure des micro-canaux. Ainsi, seulement deux étapes de photo lithogravures sont nécessaires, une pour graver le nitrure de silicium, l'autre pour l'usinage de la couche de photorésiste. Nous procédons d'abord à la gravure des entrées-sorties qui est complétée pendant la deuxième étape de gravure DRIE utilisée pour le micro-canal. Etant donné que l'objectif majeur est de déposer la plus grande quantité de matériau adsorbant, nous avons aussi testé des composants comportant du silicium poreux obtenu par anodisation. Afin de quantifier l'apport du silicium poreux, deux types de wafers ont été produits : des wafers normaux et des wafers avec canaux comportant du silicium poreux. Le silicium poreux est obtenu en utilisant une couche protectrice de nitrure de silicium.

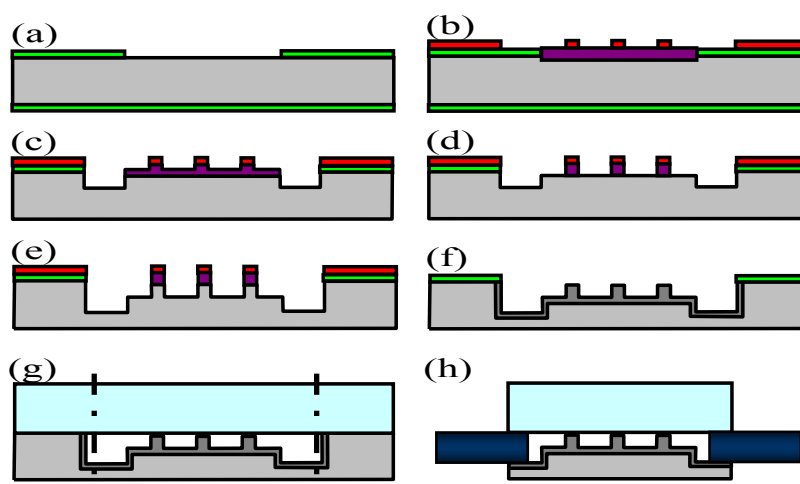


Figure 2. Procédé de fabrication des micro-canaux en silicium et silicium poreux

Les deux types de micro-canaux (« droit » et avec « écailles ») sont produits à partir de wafers de silicium de 525 μm d'épaisseur, de type n (5 $\Omega\cdot\text{cm}$) et orientés en (100). La fabrication commence par le dépôt par méthode LP-CVD d'une couche de 500 nm de Si_3N_4 low-stress. Cette couche est ensuite gravée par RIE (Figure 2a). Une oxydation thermique permet ensuite d'obtenir une couche de 2.2 μm de SiO_2 . Cette couche de silice est utilisée comme masque pendant la 1^{ère} gravure DRIE du silicium, suivie par le dépôt et l'usinage de la résine photosensible « épaisse » utilisée comme masque pour la 2^{ème} gravure DRIE (Figure 2b). La couche de Si_3N_4 non recouverte est gravée sélectivement par RIE pour permettre la gravure de 200 μm de Si pendant la 1^{ère} étape DRIE au niveau des entrées-sorties (Figure 2c). Dans l'étape suivante, le SiO_2 non protégé est enlevé par RIE (Figure 2d), suivie par la 2^{ème} DRIE (Figure 2e) pour atteindre les différentes profondeurs finales du composant, à savoir 325 μm pour les entrées-sorties et 120 μm pour les micro-canaux. La résine photosensible « épaisse » est ensuite enlevée et le SiO_2 est gravé pour former le silicium poreux. (Figure 2f). Le silicium poreux est produit par dissolution du silicium dans un bain de HF et éthanol (1 :1). La couche de Si_3N_4 est utilisée pendant cette étape comme masque. Ainsi, toutes les parties non protégées, incluant les parties verticales des murs des micro-canaux, sont couvertes de silicium poreux. Le temps d'attaque pour former le silicium poreux est typiquement d'environ 20 minutes pour des densités de courants entre 20 et 150 mA/cm^2 . Les wafers sont ensuite scellés avec un wafer de verre par procédé anodique bonding, et découpés selon les traits montrés en Figure 2g, ce qui permet de placer les capillaires en entrée et sortie du composant (Figure 2h).

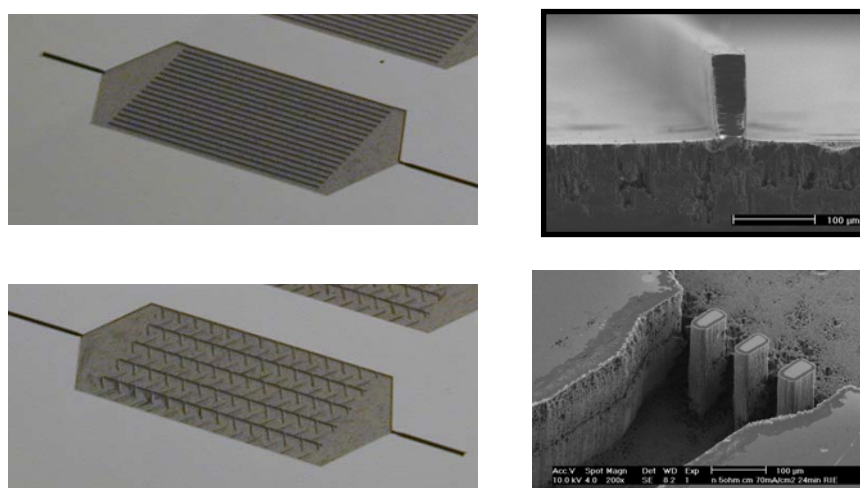


Figure 3. Photographies des deux types de micro-canaux : « droits » (haut à gauche) et avec « écailles » (bas à gauche). Détails d'un mur (haut à droite) et d'une entrée pour capillaire (bas à droite)

2.3 Préparation du silicium poreux

Comme mentionné précédemment, un objectif de l'étude est de déposer la plus grande quantité de matériau adsorbent dans le microréacteur. Pour cela, il apparaît particulièrement séduisant d'utiliser du silicium poreux. Celui-ci est obtenu par procédé d'anodisation des wafers. La qualité des pores obtenue dépend de nombreux paramètres tels que le type n ou p du wafer et sa résistivité, du courant d'anodisation et évidemment du temps d'anodisation. Nous avons mesuré par méthode BET les différentes surfaces spécifiques obtenues en faisant varier ces paramètres d'anodisation. Les plus grandes surfaces ont été obtenues avec des wafers de type n (5 $\Omega\cdot\text{cm}$) et des courant de 40 mA/cm^2 . Dans ces conditions, la vitesse de gravure est de 6.8 $\mu\text{m}/\text{minute}$. On obtient alors après un temps de gravure de 20 minutes une épaisseur de silicium poreux d'environ 130 μm avec des pores de diamètre entre 350 et 1000 nm. Une opération de gravure par RIE après anodisation permet l'ouverture des pores vers une distribution entre 900 et 2000 nm (Figure 4). Dans les deux cas, la surface spécifique est d'environ 2.5 m^2/g .

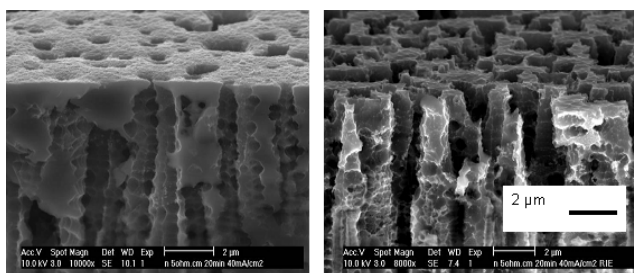


Figure 4. Observation microscopies MEB de coupes de wafer de silicium poreux (n type, 40 mA/cm^2 , 20 minutes) : Avant (gauche) et après (droite) gravure sèche réalisée après anodisation

2.3 Réalisation du dispositif de pré-concentration

La réalisation du composant définitif est obtenue en ajoutant à la microstructure en silicium un élément chauffant, ainsi que des capillaires. L'objectif est de disposer d'un composant autonome permettant de déposer le matériau adsorbant par procédé en phase liquide (suspension de la poudre de carbone pour la présente étude), ainsi que de réaliser tous les traitements thermiques nécessaires, soit pour le dépôt du matériau adsorbant, soit après pour l'utilisation du composant final dans le cadre de l'application visée (ici la pré-concentration avec cycles de désorptions).

L'élément chauffant consiste en une résistance de platine déposée en couche épaisse par méthode sérigraphique au dos du microréacteur (Figure 5a). Les connexions électriques sont réalisées avec des fils d'or collés avec une laque de platine. Cet élément permet de chauffer l'ensemble de composant jusqu'à des températures de l'ordre de plus de 600°C , et ceci de façon très homogène compte tenu de la conductivité thermique du silicium. Nous avons déjà montré dans nos précédents travaux sur les microréacteurs pour la catalyse gaz-solide tout l'intérêt que présente le silicium pour conserver une température très homogène sur toute la surface du composant.

Les connexions pour les circulations de fluides (liquide pour le dépôt du carbone et gaz pour l'application pré-concentrateur) sont réalisées avec des capillaires métalliques (inox) de $325 \mu\text{m}$ de diamètre extérieur. Ces capillaires sont scellés avec un ciment céramique, et en utilisant une procédure spéciale afin de ne pas boucher le capillaire pendant la phase de scellement. Une vue d'un composant avec capillaires est observable sur la Figure 5b. Le micro-canal est de type « écailles », et la photographie a été prise pendant le début du dépôt de la poudre de carbone ceci explique les taches noires observables dans le canal.



Figure 5. Résistance chauffante en platine déposées au dos des composants (5a à gauche) et composant final avec ses capillaires métalliques scellés pour la circulation des fluides (5b à droite)

3. Dépôt de la poudre de carbone

Nous avons choisi de travailler avec une nano-poudre de carbone commercialisée par Aldrich. Les particules ont une distribution de tailles entre 30 et 100 nm, avec une surface spécifique proche de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Nous avons dans un premier temps testé l'accrochage de la poudre sur des substrats de silicium par méthode de trempage qui consiste à immerger les wafers de silicium dans une solution contenant la poudre. La quantité de carbone déposée dépend de la nature du substrat, ainsi que de la nature de la phase liquide dans laquelle la poudre de carbone est mise en suspension. De façon générale, la poudre accroche mieux sur du silicium oxydé que sur le silicium brut. Si l'on utilise une phase liquide permettant une bonne dispersion de la poudre de carbone, on arrive à déposer une couche très homogène mais très fine, constituée pratiquement d'une mono-couche de la nano-poudre. Pour l'application visée, ceci n'est pas très intéressant dans la mesure où l'on souhaite déposer la plus grande quantité de carbone dans le

microréacteur. Par contre, l'utilisation d'un bon dispersant est intéressant pour éviter l'agglomération de la poudre, et par suite le bouchage des capillaires pendant la phase de dépôt.

Les résultats obtenus avec des plaques de silicium poreux confirment tout l'intérêt de ce matériau pour la fixation du carbone. En effet, pour une même solution de carbone, et pour un temps de trempage identique, la couche de carbone obtenue avec le silicium poreux est beaucoup plus épaisse et plus homogène que celle obtenue avec le silicium non-poreux. Ceci est observable sur les clichés MEB présentés sur la Figure 6. Les clichés en coupes permettent d'estimer les épaisseurs des couches déposées à 0.5 μm sur le silicium normal, et à environ 5 μm sur le silicium poreux.

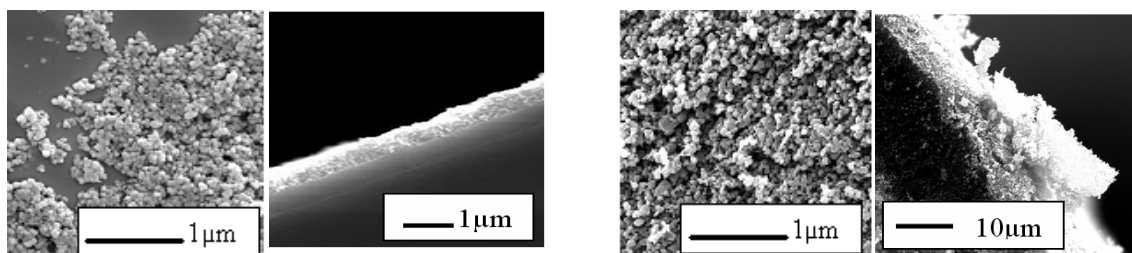


Figure 6. Comparaison des dépôts de la poudre de carbone en vue de dessus et en coupe : sur silicium normal (figures de gauche) et sur silicium poreux (figures de droite).

La deuxième série d'expérimentations a consisté à déposer la poudre de carbone directement dans les micro-canaux par méthode fluïdique en utilisant les capillaires. L'utilisation directe d'une micro-seringue pour introduire la suspension de carbone s'est avérée délicate, avec en particulier de gros problèmes de surpressions conduisant dans certains cas à des destructions complètes des microréacteurs (rupture du fond de canal). Une solution testée avec succès consiste à faire le vide dans le composant, ceci permettant ensuite l'aspiration de la suspension dans le micro-canal. Il convient cependant de répéter cette opération plusieurs fois de suite, avec une alternance d'étuvages entre chaque cycle. Pour éviter le bouchage des capillaires durant ces différentes opérations, une méthode originale consiste à réaliser les dépôts sans sceller les capillaires, et à retirer les capillaires entre chaque opération. Nous avons vérifié que la masse de carbone déposée est plus importante dans les microréacteurs avec silicium poreux (facteur environ 2).

Au niveau des deux types de designs, il apparaît nettement que, pour des dépôts avec mise en suspension de la poudre de carbone dans l'eau, la quantité déposée est beaucoup plus importante avec le type « droit » qu'avec le type à « écailles ». On peut observer sur la Figure 7 le dépôt très homogène sur toute la surface du réacteur dans le cas des canaux droits, et le dépôt en plaquettes uniquement dans certaines parties des V des écailles. Ce phénomène, certainement lié aux différences d'écoulements dans les deux dispositifs, est en cours d'étude avec de nouveaux designs de microréacteurs.

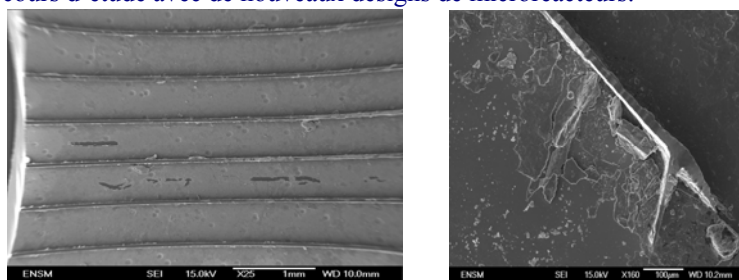


Figure 7. Clichés MEB de dépôts de la poudre de carbone dans les micro-canaux fermés : dépôt homogène épais avec canaux droits (gauche) et faible dépôt inhomogène avec canaux à écailles (droite)

4. Tests des composants sous benzène

Un banc de tests sous gaz a été développé pour permettre le test des microréacteurs comme pré-concentrateurs miniaturisés. La difficulté d'un tel banc consiste à bien maîtriser la génération de très faibles concentrations de gaz, ainsi que de très faibles débits compatibles avec l'utilisation des

microréacteurs. Les très faibles concentrations de benzène (sub-ppm) sont générées à partir d'une bouteille sous pression à 200 ppm de benzène dans l'air, ainsi que d'un ensemble de débitmètres massiques. Des capteurs de pressions permettent de prendre en compte les différentes pertes de charges, en particulier celles liées aux microréacteurs. Le taux d'humidité dans l'air utilisé comme gaz vecteur est aussi contrôlé. Le banc est équipé d'un analyseur PID suffisamment sensible pour la mesure des concentrations de benzène dans la gamme 0.1 à 500 ppm. Les tests de pré-concentration comportent deux phases : une phase d'adsorption sous très faible concentration de benzène pendant un temps relativement long (de quelques minutes à quelques heures), suivie d'une phase de désorption très rapide (quelques secondes) obtenue par chauffage du composant, phase contribuant à la génération d'un créneau à forte concentration du polluant à mesurer. Des expériences de thermogravimétries ont permis de déterminer la température optimale de régénération de la poudre de carbone. Cette température a été fixée à 300°C afin d'avoir une désorption complète. En conséquence, tous les essais de pré-concentration ont été effectués à 25°C pour la première phase d'adsorption, et à 300°C pour la phase de désorption.

Les premières expériences de faisabilité n'ont pour l'instant été réalisées qu'avec des composants en silicium. Les tests avec le silicium poreux sont en cours. En termes de validation du banc, nous avons d'abord vérifié qu'il n'y a aucune adsorption de benzène quand on utilise un microréacteur vide de charge carbonée. Quand on injecte 200 ppm de benzène dans le composant vide, l'analyseur PID détecte instantanément les 200 ppm sans aucun temps de rétention.

Le second type d'expérimentations consiste en la détermination du temps de perçage sous benzène d'un microréacteur rempli avec la poudre de carbone. Sous 100 ppm de benzène et avec un débit de 1 NL/h, on obtient à 25°C un temps de perçage de 3.83 minutes avec un microréacteur contenant 0.30 mg de carbone. La Figure 8 représente la réponse du PID placé après le microréacteur. On constate l'apparition du benzène avec un délai par rapport à l'injection qui représente le temps de perçage du composant.

La démonstration finale de l'effet de pré-concentration a été ensuite réalisée sous 3 ppm de benzène, avec cette fois-ci un microréacteur rempli avec une charge de 0.15 mg de poudre de carbone. Comme on peut le constater sur la figure 9, on n'observe pas de perçage pendant la phase d'adsorption qui a été fixée à 30 minutes pour cette expérimentation. La concentration de benzène théorique injectée dans le microréacteur pendant cette phase est reportée sur la figure (échelle de droite). Cette concentration est calculée à partir des indications des débitmètres massiques. Après arrêt de l'injection de benzène (suivi par 20 minutes sous air), la température du composant est ensuite portée à 300°C. L'analyseur PID indique alors un pic important de désorption de benzène jusqu'à une concentration de plus de 250 ppm (échelle de gauche sur la Figure 9).

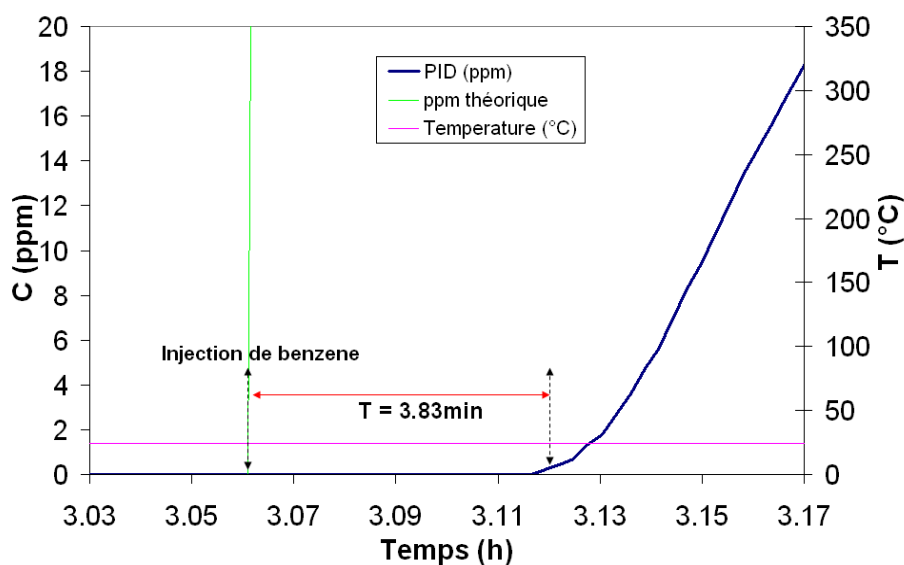


Figure 8. Réponse de l'analyseur PID permettant la détermination du temps de perçage d'un microréacteur contenant 0.30 mg de carbone

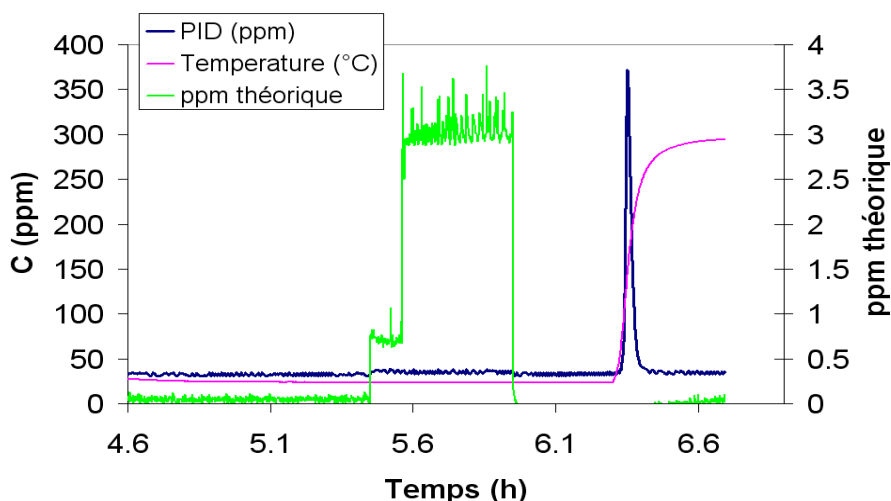


Figure 9. Effet de pré-concentration : pic de désorption de 350 ppm mesuré par le PID après adsorption de 3 ppm de benzène pendant 30 minutes avec un microréacteur contenant 0.15 mg de carbone

5. Conclusion et perspectives

Un système de pré-concentration miniaturisé a été réalisé en technologie silicium. L'effet de pré-concentration a été démontré sous benzène en utilisant une poudre de carbone, le facteur de pré-concentration étant d'environ 20 pour un temps d'adsorption de 5 minutes. La poudre de carbone est actuellement déposée par voie liquide, mais les quantités déposées sont assez faible. Les travaux en cours concernent l'optimisation de ces dépôts en jouant sur le design des micro-canaux, sur la nature des matériaux et sur leurs prétraitements physico-chimiques, ainsi que sur la nature de la phase liquide. Les premiers résultats présentés avec le silicium poreux sont assez encourageants. Par ailleurs, d'autres matériaux adsorbants sont en cours d'étude, en particulier différents polymères.

Références

- Bender, F., N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt and M. Rapp, 2003. Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring. *Sensors and Actuators B* 93, 135-141.
- Carott, P. J. M., M. M. L. Ribeiro Carott, I. P. P. Cansado, J. M. V. Nabais, 2000. Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials, *Carbon* 38, 465-474.
- Cho, Seong M., Young Jun Kim, Gwi Suk Heo, Sang-Man Shin, 2006. Two step preconcentration for analysis of exhaled gas of human breath with electronic nose, *Sensors and actuators B* 117, 50-57.
- Föll, H., M., Christophersen, J. Cartensen, G. Hasse, 2002. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering R* 39, 93-141.
- Frye-Mason, G., R. Kottenstette, P. Lewis, E. Heller, R. Mangineli, D. Adkins, G. Dulleck, D. Martinez, D. Sasaki, C. Mowry, C. Matzke and L. Anderson, 2000. Design and analysis of a preconcentrator for the ChemLab. *Micro Total Analysis Systems* 3, 229-232.
- Hamacher, Tim, J. Niess, P. Schulze Lammers, B. Diekmann and P. Boeker, 2003. Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit, *Sensors and Actuators B* 95, 39-45.
- Roumanie, M., C. Pijolat, V. Meille, C. Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre, 2006. Deposition of Pt-catalyst in a micro-channel of a silicon reactor: Application to gas micro-TAS working at high temperature. *Sensors and Actuators B* 118, 297-304.
- Roumanie, M., V. Meille, C. Pijolat, G. Tournier, C. Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre, 2005. Design and fabrication of a structured catalytic reactor at micrometer scale: Example of methylocyclohexane dehydrogenation, *Catalysis Today* 110, 164-170.
- Tian, Wei-Cheng, Chan H.K.L., Chia-Jung Lu Pang, S.W., E.T. Zellers, 2005. Multiple-stage microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography system, *Journal of Microelectromechanical Systems* 14(3), 498-507.