

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 629 596

②1 N° d'enregistrement national :

88 04387

⑤1 Int Cl^a : G 01 N 27/12, 33/50; H 01 L 29/78.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 1^{er} avril 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 6 octobre 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : THOMSON-CSF, Société
Anonyme. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Dominique Broussoux, Philippe Robin et
Jean-Claude Dubois, Thomson-CSF SCPI.

⑦3 Titulaire(s) :

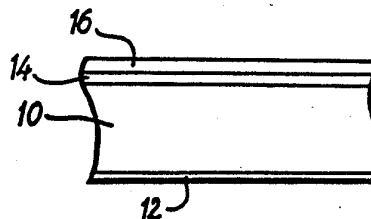
⑦4 Mandataire(s) : René Lardic, Thomson-CSF, SCPI.

⑤4 Elément sensible et capteur sélectifs comprenant un polymère ferroélectrique.

⑤7 L'invention concerne la mesure de très faibles concentra-
tions de composés contenus dans un fluide.

Elle se rapporte à un élément sensible dans lequel une
membrane, capable de fixer sélectivement un composé à ana-
lyser, est portée par une électrode 14 formée sur une face
d'un film ferroélectrique 10. Lorsqu'une tension alternative est
appliquée entre l'électrode 14 portant la membrane et une
autre électrode 12, le déplacement de la fréquence de réso-
nance, dû à la fixation par la membrane du composé à
analyser, permet la mesure de la concentration de ce composé.

Application à la détection de substances contenues par des
fluides biologiques ou par l'atmosphère.



FR 2 629 596 - A1

ELEMENT SENSIBLE ET CAPTEUR SELECTIFS
COMPORTANT UN POLYMERE FERROELECTRIQUE

L'invention concerne la détection et la mesure de composés présents en faibles quantités dans des fluides, et plus précisément, elle concerne un élément sensible destiné à la détection et à la mesure d'au moins un composé
5 présent à une faible concentration dans un fluide, et un capteur comportant au moins un tel élément sensible.

Dans divers domaines techniques, il est souhaitable qu'un ou plusieurs composés particuliers présents à une faible concentration puissent être détectés.

10 Un premier exemple est celui dans lequel la présence de composés toxiques doit être évitée pour des raisons de sécurité. Ainsi, il est souhaitable que la concentration de l'urée puisse être mesurée dans un fluide biologique.

Un autre exemple est celui de la détection de traces
15 de composés peu volatils indiquant la présence à proximité de grandes quantités de ces composés. Ainsi, il est souhaitable que la présence dans l'atmosphère de traces de stupéfiants tels que la morphine, l'héroïne et la cocaïne puisse être déterminée, car elle est un indice de la présence à
20 proximité de grandes quantités de telles substances.

On connaît déjà des capteurs comprenant des transistors à effet de champ à grille isolée dont la grille est revêtue d'une membrane enzymatique réactive. En présence de réactions chimiques spécifiques, le potentiel de la membrane varie et provoque une variation du potentiel électrique
25 de la grille, et en conséquence du courant de drain. Le phénomène générateur est une réaction chimique, et le paramètre utilisé pour la mesure est l'intensité d'un courant électrique.

30 On a aussi suggéré le revêtement d'un cristal de quartz par un anticorps du parathion, et la détection de la fréquence de résonance du quartz. Dans ce capteur, le phénomène générateur est donc une réaction chimique anticorps-antigène, et le paramètre utilisé pour la mesure est
35 la fréquence de résonance d'un élément piézoélectrique rigide.

On connaît aussi l'utilisation de polymères ferro-

électriques dans plusieurs domaines, tels que l'acoustique sous-marine ou aérienne, l'acoustique médicale et les capteurs piézoélectriques, de façon générale. Ces matériaux sont très utiles car ils sont moulables et déformables, 5 contrairement aux capteurs piézoélectriques, et peuvent être facilement réalisés avec toute épaisseur voulue. On peut donc les utiliser dans des applications où les capteurs de quartz sont inutilisables ou presque.

On sait aussi que les polymères piézoélectriques 10 possèdent des propriétés très avantageuses pour la réalisation de capteurs piézoélectriques. En effet, leurs propriétés piézoélectriques peuvent être adaptées convenablement par utilisation de la transition entre leurs phases cristallines et par réglage de leur degré de cristallinité. 15 Leur polarisation peut avoir l'orientation voulue, la mieux adaptée au capteur particulier réalisé.

L'invention met en oeuvre la combinaison de tous ces enseignements de la technique antérieure pour la réalisation d'éléments sensibles et de capteurs ayant des propriétés 20 originales et donnant des résultats qui n'ont pas été obtenus à ce jour avec d'autres capteurs.

Plus précisément, l'invention concerne un élément sensible destiné à la détection d'au moins un composé présent à une faible concentration dans un fluide ; cet 25 élément comprend un substrat étendu formé par au moins un film non rigide d'un polymère ferroélectrique ayant deux grandes faces, deux électrodes dont l'une au moins est formée sur une grande face du substrat, et au moins une membrane formant une surface externe de l'élément sensible, 30 la membrane étant d'un type capable de fixer sélectivement ledit composé.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, les deux électrodes sont formées sur les deux grandes faces du substrat, et la membrane est appliquée sur une électrode 35 au moins, du côté opposé au substrat. Il est avantageux dans ce cas que l'épaisseur du substrat soit comprise entre 1 et 100 μm .

Dans un second mode de réalisation de l'invention, le substrat comporte deux films ferroélectriques collés l'un à l'autre par une de leurs faces et ayant des polarisations de sens inverses, l'élément sensible formant ainsi une structure bimorphe. Il est alors avantageux que la membrane soit disposée au moins à l'extrémité du substrat qui est opposée à celle qui est destinée à être fixée.

Dans un troisième mode de réalisation de l'invention, le substrat est formé par un seul film de polymère ferroélectrique, et ce film constitue l'isolant de grille d'un transistor à effet de champ, la membrane étant disposée sur l'électrode qui constitue l'électrode de grille du transistor. Il est alors avantageux que le substrat comporte en outre une mince couche isolante sur chacune de ses faces, à la fois du côté de l'électrode de grille et du côté d'un corps semi-conducteur contenant les régions de source et de drain.

De préférence, le polymère ferroélectrique est choisi dans le groupe qui comprend le fluorure de polyvinylidène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoréthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de tétrafluoréthylène, les mélanges de deux au moins de ces polymère et copolymères, et les mélanges de l'un au moins de ces polymère et copolymères avec du polyméthacrylate de méthyle.

Pendant la détection, la membrane fixe sélectivement ledit composé soit par un effet physique stérique, soit par une réaction chimique due à une affinité spécifique. Cette réaction chimique peut être par exemple une réaction enzymatique ou une réaction du type antigène-anticorps.

Il est très avantageux que la membrane soit d'un type qui, après fixation dudit composé, peut être régénéré.

L'invention concerne aussi un capteur destiné à la détection qualitative ou quantitative d'un composé présent à une faible concentration dans un fluide ; ce capteur comporte un élément sensible tel que défini précédemment, un dispositif de montage destiné à supporter l'élément

sensible, et au moins deux bornes d'alimentation électrique connectées aux deux électrodes.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, ce capteur comprend un second élément sensible semblable au premier, le dispositif de montage étant tel que le second élément n'est pas exposé au composé qui doit être détecté tout en étant placé par ailleurs pratiquement dans les mêmes conditions que le premier élément sensible, afin que le capteur permette une détection ou une mesure différentielle de la présence ou de la concentration dudit composé.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, faite en référence au dessin annexé sur lequel :

- 15 - la figure 1 est une coupe schématique d'une partie d'un élément sensible selon l'invention ;
- la figure 2 est une coupe schématique d'un capteur selon un premier mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 3 est une coupe schématique d'une variante du capteur de la figure 2 ;
- 20 - la figure 4 est un schéma du circuit d'un capteur différentiel du type représenté sur la figure 3 ;
- la figure 5 est une coupe schématique d'un capteur selon un second mode de réalisation de l'invention ;
- 25 - la figure 6 est une coupe schématique d'un transistor à effet de champ à grille isolée utilisé dans un capteur de la technique antérieure ;
- la figure 7 est une coupe schématique analogue à la figure 6, représentant un transistor à effet de champ ayant un isolant de grille formé d'un polymère ferroélectrique, selon la technique antérieure ; et
- 30 - la figure 8 est une coupe schématique analogues aux figures 6 et 7, représentant un transistor à effet de champ utilisé dans un capteur selon l'invention.
- 35 La figure 1 représente la structure du capteur le plus simple selon l'invention. Un substrat 10 est revêtu, sur chacune de ses grandes faces, par deux électrodes 12 et

14. Une membrane 16 est disposée sur l'électrode 14.

Le substrat 10 est formé d'un polymère ferroélectrique qui est de préférence un polymère de fluorure de vinylidène. Un tel polymère est obtenu avec un taux élevé de cristallinité en phase β jusqu'à des températures relativement élevées, de l'ordre de 150 °C. Il peut former des couches réalisées par dépôt chimique en phase vapeur, et l'orientation de sa polarisation peut être déterminée par un champ électrique convenablement appliqué. Il peut aussi être préparé par étirage ou par les procédés classiques de fabrication de films.

Le polymère ferroélectrique peut aussi être constitué par un copolymère du fluorure de vinylidène, notamment avec le trifluoréthylène et/ou le tétrafluoréthylène.

Le polymère de fluorure de vinylidène ou un ou plusieurs de ses copolymères peuvent aussi être mélangés à un autre copolymère de fluorure de polyvinylidène et/ou à un polymère de méthacrylate de méthyle.

Dans le mode de réalisation de la figure 1, le substrat a une épaisseur comprise de préférence entre 1 et 100 μm . Elle dépend de la fréquence utilisée qui varie de façon générale entre 10 MHz environ pour une épaisseur de 100 μm , et 1 GHz environ pour une épaisseur de 1 μm . Le film est polarisé à une valeur qui est avantageusement de l'ordre de 1 à 5 MV/cm.

Les électrodes 12 et 14 peuvent être de tout type connu qui adhère bien au substrat. Par exemple, on peut utiliser des électrodes d'or ou d'aluminium. Lorsqu'il est souhaitable que les électrodes soient transparentes, par exemple lorsque le substrat est suffisamment transparent pour transmettre de la lumière, elles peuvent être formées d'oxyde d'étain, de manière connue.

La membrane 16 peut être de natures et d'épaisseurs très diverses. Elle dépend essentiellement de la nature du composé qui doit être détecté et des conditions d'utilisation du capteur. D'abord, elle doit bien entendu résister au fluide constituant le véhicule du composé à détecter.

Cette résistance est à la fois physique (elle ne doit pas être arrachée par le courant de fluide) et chimique (elle ne doit pas être dissoute, modifiée, gonflée, etc par ce véhicule fluide).

5 Ensuite, la membrane doit posséder des propriétés convenables de sélectivité vis-à-vis du composé à détecter, en présence des autres substances et du véhicule fluide. Par exemple, la membrane peut contenir de l'uréase lorsqu'elle doit détecter l'urée, de la cholestérol-estérase
10 lorsqu'elle doit détecter le cholestérol, de l'antialbumine lorsqu'elle doit détecter l'albumine, etc. Elle peut aussi présenter une surface délimitant des motifs stériques analogues à ceux des cellules olfactives, ou fixer les molécules du composé à détecter par adsorption sélective.

15 La membrane peut être préparée par tout procédé connu. Comme il est souhaitable qu'elle soit très mince (quelques microns par exemple ou moins), il est avantageux qu'elle soit formée par dépôt chimique en phase vapeur. Cependant, un procédé commode dans certains cas est une
20 épitaxie par craquage et évaporation. Cette technique est déjà connue pour la réalisation de telles membranes et on ne la décrit donc pas plus en détail.

 Il est souhaitable que l'élément sensible puisse être régénéré afin qu'il puisse être utilisé de façon
25 répétée. Dans le cas d'une sélectivité physique, la régénération de l'élément sensible est relativement simple et peut comprendre simplement la circulation d'un courant de fluide dépourvu du composé à détecter. En général, cette régénération est facilitée par un chauffage modéré de la
30 membrane. Dans le cas d'une sélectivité chimique, le régénération peut être obtenue, au moins partiellement, par une autre réaction chimique concurrente de la première.

 Lors du fonctionnement de l'élément sensible de la figure 1, la variation d'impédance due à la variation de
35 masse de la membrane provoque une variation du courant qui circule, comme décrit plus en détail dans la suite en référence à la figure 4.

L'élément sensible représenté sur la figure 1 peut être utilisé par exemple dans le capteur de la figure 2. Sur cette figure, les références identiques à celles de la figure 1 désignent des éléments analogues.

5 Les électrodes 12 et 14, qui sont revêtues toutes deux d'une membrane 18, 16, s'arrêtent avant le bord du substrat et laissent une ou plusieurs parties marginales 20, 22 afin que le substrat puisse être serré par un dispositif de montage qui comporte un corps 24 et un barillet 10 26, sans contact direct avec les électrodes. Lorsque le capteur a une forme cylindrique, le corps 24 et le barillet 26 peuvent coopérer par vissage. Des bornes d'alimentation (non représentées) sont au contact des électrodes et permettent l'application d'une tension.

15 Pendant le fonctionnement du capteur représenté sur la figure 2, une tension alternative est appliquée aux bornes et l'élément sensible vibre à sa fréquence de résonance. Un courant de fluide (avantageusement un gaz) contenant le composé à détecter, auquel la membrane est sélecti-
20 vement sensible, est alors formé afin qu'il circule au contact de la membrane 16 seule. Comme l'autre membrane 18 n'est pas au contact du courant de fluide contenant le composé à détecter, il apparaît un déséquilibre entre les deux électrodes. Celui-ci se traduit par une variation
25 d'impédance et provoque un déplacement de la fréquence de résonance. Ce déplacement de fréquence est détecté par un circuit électronique de type bien connu des hommes du métier.

Il faut noter que, dans ce mode de réalisation comme
30 dans les suivants, il est souhaitable que la quantité du composé à détecter qui est fixée à la membrane soit suffisamment faible par rapport à la quantité qui peut être fixée à saturation pour que la mesure soit sensible. En outre, dans le cas de certains processus de fixation, la
35 mesure peut alors être linéaire et l'étalonnage du capteur est simplifié. Cependant, bien que cette caractéristique soit avantageuse, elle n'est pas indispensable.

La figure 3 représente une variante du mode de réalisation de la figure 2. On note que le capteur comporte deux éléments sensibles 28 et 30 analogues à celui de la figure 1. Cependant, un seul d'entre eux, l'élément 28, est au contact du fluide contenant le composé à détecter. En conséquence, les deux éléments sensibles peuvent être utilisés dans un montage différentiel permettant l'élimination de l'influence de tous les paramètres autres que la variation de masse de la membrane externe, donc la concentration du composé à détecter.

La figure 4 représente schématiquement un circuit à montage différentiel comprenant un amplificateur différentiel 32 aux entrées duquel on a représenté les éléments sensibles 28 et 30. Ceux-ci sont représentés sous forme de circuits équivalents comprenant, en série, une impédance insensible à la polarisation et comprenant une capacité (C1, C2) et une résistance (R1, R2), et une impédance associée au comportement piézoélectrique (X1, X2). La variation d'impédance provoque une variation du courant électrique qui y circule, et cette dernière variation est détectée.

La figure 5 est une coupe d'un autre mode de réalisation de l'invention. Le substrat comporte deux films polymères ferroélectriques 34 et 36 qui sont collés l'un à l'autre par une grande face, avec interposition d'une électrode centrale (non représentée), comme décrit par exemple dans la demande de brevet français n° 81 24 564, et qui sont polarisés en sens inverses afin qu'ils forment une structure bimorphe. Deux électrodes 38 et 40 sont appliquées sur les faces externes du substrat et sont reliées à des contacts 42 et 44 reliés à des bornes d'alimentation et qui sont fixés sur un dispositif isolant de montage 46. L'extrémité du substrat ne porte pas d'électrode et est revêtue d'une membrane 48. Enfin, un capot 50 entoure l'élément sensible afin que seule son extrémité dépasse du capteur.

Les natures, les dimensions et les autres propriétés

du substrat, des électrodes et de la membrane peuvent être analogues à celles des éléments correspondants décrits en référence à la figure 1. En outre, la membrane peut se prolonger sur les électrodes 38 et 40, ou ces dernières
5 peuvent être revêtues d'une membrane analogue, mais inactive, c'est-à-dire n'ayant pas d'affinité sélective pour le composé à détecter.

Le fonctionnement de ce second mode de réalisation est le suivant. L'élément sensible ayant la structure bimorphe est mis en vibration, comme le suggère la forme
10 courbe de la figure 5, par application de tensions entre l'électrode intermédiaire et les électrodes externes 38, 40. Si un composé auquel la membrane 48 est sélectivement sensible est présent, il se fixe sur la membrane 48 et la
15 masse de celle-ci augmente. La fréquence de vibration de la structure bimorphe est modifiée, et l'amplitude de la variation de fréquence est une mesure de la quantité du composé qui s'est fixée à la membrane, dans la plage de variation linéaire, comme indiqué précédemment pour le
20 premier mode de réalisation. Il faut noter que la membrane est de préférence à l'emplacement le plus éloigné de la fixation, et que la sensibilité est donc la plus grande possible, pour une masse donnée de composé fixée à la membrane.

25 On considère maintenant un troisième mode de réalisation de l'invention. Celui-ci est représenté sur la figure 8, mais il convient d'abord de considérer des modes de réalisation de la technique antérieure.

La figure 6 représente un transistor à effet de
30 champ à grille isolée de type connu, cité dans l'introduction du présent mémoire. Un corps 52 de silicium monocristallin de type p comporte des régions dopées de type n⁺ formant des régions de source et de drain 54 et 56, un isolant de grille 58, formé de nitrure de silicium, et une
35 électrode auxiliaire 60. Dans ce transistor, une membrane enzymatique 62, sensible au composé à analyser, est disposée sur l'isolant de grille. La fixation du composé à

analyser provoque la variation du potentiel électrique de la membrane et en conséquence de celui de l'isolant de grille. Le courant de drain du transistor est ainsi modifié. Ce transistor ne comporte aucun élément ferroélectrique ou piézoélectrique, mais il indique qu'un fonctionnement électrique peut être modifié par la fixation d'un composé sur une membrane.

La figure 7 représente un autre transistor connu, décrit dans un article de N. Yamauchi, J. of Applied Physics of Japan, 1986, vol. 25, p. 590-594. Il comporte un corps 64 de silicium monocristallin ayant deux régions dopées formant des régions de source et de drain 66 et 68. L'électrode de grille 70 est séparée du corps 64 par un isolant de grille constitué par une couche centrale 72 d'un polymère ferroélectrique entourée de part et d'autre par des couches isolantes 74 et 76 d'oxyde de silicium. La polarisation de la couche centrale du polymère ferroélectrique peut être commutée par application d'un champ électrique dans un sens ou dans l'autre. Ce transistor peut donc constituer une cellule de mémoire permanente. Ce dispositif fonctionne en courant continu, il ne met pas en oeuvre les propriétés piézoélectriques du polymère, et il ne comporte aucune membrane capable de fixer un composé quelconque.

La figure 8 représente un capteur selon un troisième mode de réalisation, sous forme d'un transistor. Celui-ci comporte un corps 78 de silicium monocristallin de type p, des régions dopées de type n⁺ formant une source et un drain 80 et 82, et une électrode de grille 84. Une couche 86 d'un polymère ferroélectrique constitue l'isolant de grille. Elle peut éventuellement être munie de couches isolantes analogues aux couches 74 et 76 de la figure 7. La structure décrite jusqu'à présent est donc semblable à celle du transistor de la figure 7.

Selon l'invention, une membrane sélectivement réactive 88 est formée sur l'électrode de grille 84. Cette couche peut être formée de la même manière que la membrane

décrite en référence à la figure 1. Il faut que, dans le dispositif terminé, elle reste exposée à l'extérieur du capteur.

Cet élément sensible peut être fabriqué par les techniques classiques de fabrication des semi-conducteurs, et la couche du polymère peut être réalisée par dépôt chimique en phase vapeur. On peut avantageusement se reporter à l'article précité de Yamauchi pour la description d'un exemple de procédé de réalisation.

On considère maintenant le fonctionnement du dispositif de la figure 8. Contrairement au dispositif de la figure 7, le capteur est utilisé en courant alternatif. La variation de l'impédance autour de la fréquence de résonance provoque une modulation du courant de drain, par pincement du canal source-drain. La mesure du courant de drain permet alors la détermination de la charge massique de la membrane, et donc de la concentration du composé fixé par la membrane.

Dans tous les modes de réalisation de l'invention, l'élément sensible est utilisé à la résonance ou à son voisinage. La sensibilité est donc très grande, si bien que ces capteurs sont essentiellement destinés à la mesure de concentrations très faibles, allant de quelques parties par milliard à quelques parties par million.

Les hommes du métier connaissent bien les appareils et circuits électroniques nécessaires pour le traitement et la mesure de courants ou de fréquences à la résonance et à son voisinage. On ne les décrit donc pas dans le présent mémoire.

REVENDECATIONS

1. Elément sensible destiné à la détection d'au moins un composé présent à une faible concentration dans un fluide, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat étendu (10)
5 formé par au moins un film non rigide d'un polymère ferroélectrique ayant deux grandes faces, deux électrodes (12, 14) dont l'une au moins est formée sur une grande face du substrat, et au moins une membrane (16) formant une surface externe de l'élément sensible, la membrane étant d'un type
10 capable de fixer sélectivement ledit composé.
2. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que les deux électrodes (12, 14) sont formées sur les deux grandes faces du substrat, et la membrane (16) est appliquée sur une électrode au moins, du côté opposé au
15 substrat.
3. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat comporte deux films ferroélectriques (34, 36) collés l'un à l'autre par une de leurs faces et ayant des polarisations de sens inverses, l'élément sensible
20 formant ainsi un élément bimorphe.
4. Elément selon la revendication 3, caractérisé en ce que la membrane (48) est disposée au moins à l'extrémité du substrat qui est opposée à celle qui est destinée à être fixée.
- 25 5. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat (86) est formé par un seul film de polymère ferroélectrique, et ce film constitue l'isolant de grille d'un transistor à effet de champ, la membrane (88) étant disposée sur l'électrode (84) qui constitue l'électrode de
30 grille du transistor.
6. Elément selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère ferroélectrique est choisi dans le groupe qui comprend le fluorure de polyvinylidène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoréthylène, les copolymères de fluorure de
35 vinylidène et de tétrafluoréthylène, les mélanges de deux au moins de ces polymère et copolymères, et les mélanges de

l'un au moins de ces polymère et copolymères avec du polyméthacrylate de méthyle.

5 7. Elément selon l'une quelconque de revendications précédentes, caractérisé en ce que la membrane (16) fixe préférentiellement ledit composé par un effet physique stérique, ou par une réaction chimique due à une affinité spécifique.

10 8. Elément selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la membrane (16) est d'un type qui, après fixation dudit composé, peut être régénéré.

15 9. Capteur destiné à la détection qualitative ou quantitative d'un composé présent à une faible concentration dans un fluide, caractérisé en ce qu'il comporte un élément sensible selon l'une quelconque des revendications précédentes, un dispositif de montage (24, 26) destiné à supporter l'élément sensible, et au moins deux bornes d'alimentation connectées aux deux électrodes.

20 10. Capteur selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend un second élément sensible (30) semblable au premier (28), le dispositif de montage étant tel que le second élément (30) n'est pas exposé au composé qui doit être détecté tout en étant placé par ailleurs pratiquement dans les mêmes conditions que le premier élément (28), afin
25 que le capteur permette une mesure différentielle de la présence ou de la concentration dudit composé

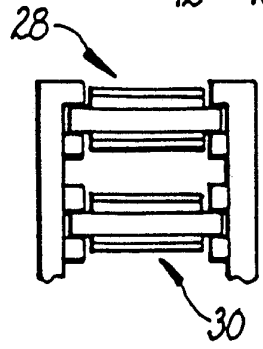
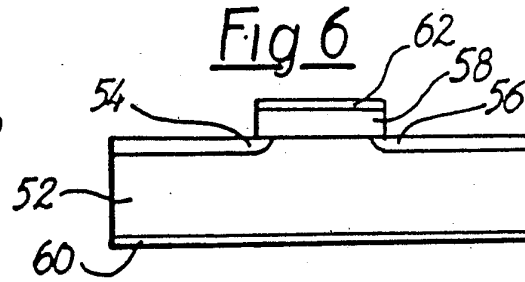
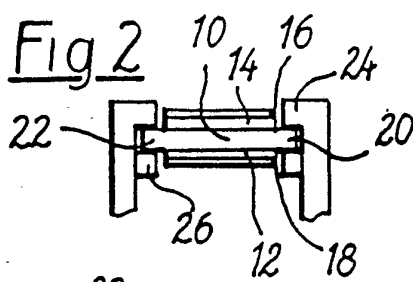
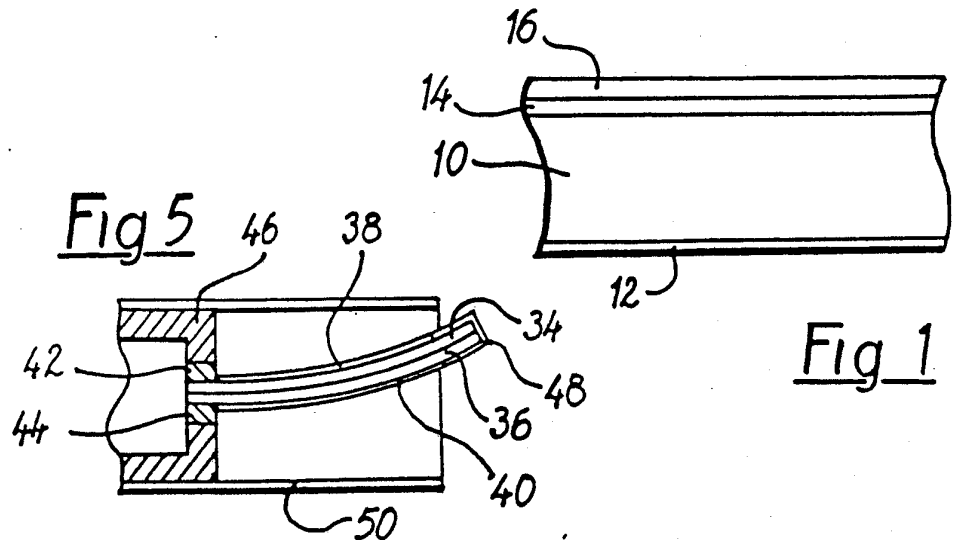


Fig 3

