



HAL
open science

Etude de microrésonateurs optiques polymères en anneaux en vue de leur intégration sur une plateforme de microfluidique digitale : application à la détection d'ions métalliques de Cr (VI) dans l'eau

Farida Meziane

► **To cite this version:**

Farida Meziane. Etude de microrésonateurs optiques polymères en anneaux en vue de leur intégration sur une plateforme de microfluidique digitale : application à la détection d'ions métalliques de Cr (VI) dans l'eau. Electronique. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0037 . tel-01312184

HAL Id: tel-01312184

<https://theses.hal.science/tel-01312184>

Submitted on 17 May 2016

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

SPÉCIALITÉ Électronique

Par Farida MEZIANE

**Étude de microrésonateurs optiques polymères en anneaux en vue
de leur intégration sur une plateforme de microfluidique digitale :
Application à la détection d'ions métalliques de Cr (VI) dans l'eau**

Sous la direction de : Corinne DEJOURS
Co-directeur : Vincent RAIMBAULT

Soutenue le 26 février 2016

Membres du jury :

M ^{me} LEDOUX-RAK, Isabelle	Professeur des Universités, LPQM, ENS Cachan	Rapporteur
M CHOLLET, Franck	Professeur des Universités, FEMTO-ST, UFC	Rapporteur
M MENINI, Philippe	Professeur des Universités, LAAS-CNRS, UPS	Examinateur
M JOLY, Simon	Maître de Conférences, IMS, Université de Bordeaux	Examinateur
M ^{me} DEJOURS, Corinne	Professeur des Universités, IMS, Bordeaux INP	Directrice de thèse
M RAIMBAULT, Vincent	Chargé de Recherche, IMS/LAAS, CNRS	Co-directeur de thèse

Titre : Étude de microrésonateurs optiques polymères en anneaux en vue de leur intégration sur une plateforme de microfluidique digitale : Application à la détection d'ions métalliques de Cr (VI) dans l'eau

Résumé

La détection sensible et sélective des métaux lourds, en particulier les métaux de transition, est d'une grande importance pour la santé publique ainsi que pour la surveillance de l'environnement. Les méthodes actuelles de référence, de par leur non portabilité, limitent la possibilité de disposer de mesures à haute résolution spatiale et temporelle. Les microcapteurs optiques offrent un moyen attrayant et pratique pour surmonter ces limitations de coût global et de temps d'analyse, en permettant la mesure en temps réel sur site.

Pour démontrer ce potentiel, ces travaux de thèse sont orientés sur la détermination du chrome hexavalent Cr(VI) en solution à l'aide d'une réaction colorimétrique avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC), permettant de créer un complexe présentant un maximum d'absorption dans le domaine du visible. Ces travaux s'inscrivent dans la volonté de développer un véritable laboratoire sur puce, intégrant la fonction fluidique par électromouillage sur diélectrique pour créer la réaction colorimétrique, ainsi que la fonction de mesure par intégration d'un capteur optique dédié à la mesure d'absorption dans des microvolumes ($< \mu\text{L}$). Pour la mesure d'absorption sur de si faibles volumes, l'utilisation de microrésonateurs vise à augmenter de façon importante le chemin optique effectif et ainsi la sensibilité du capteur.

Nous décrivons nos travaux sur la conception, la fabrication de la plateforme microfluidique digitale ainsi que du résonateur optique en anneaux à des dimensions submicroniques par photolithographie par projection. Les matériaux polymères sont privilégiés pour une intégration totale bas coût à terme, ainsi qu'un substrat verre, dont les propriétés sont particulièrement adaptées aux applications optiques dans le domaine du visible.

Mots clés : Microfluidique discrète; Photolithographie par projection; Chrome hexavalent; polymères; microrésonateur optique en anneau; visible; 1,5-diphénylcarbazine; spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Title: Study of a polymer microring resonator for further integration in a digital microfluidic system: Application to hexavalent chromium sensing in water

Abstract

The selective and sensitive detection of heavy metals, such as transition metals, is of paramount importance for health and safety and environmental monitoring. Current reference methods, due to their lack of portability, are limiting factors to obtain high-resolution spatial and temporal data. Optical sensors offer an attractive and convenient way to overcome these limitations of cost and time per analysis by offering real time, on-site measurement capabilities.

In order to demonstrate this potential, this thesis is focused on the detection and quantification of hexavalent chromium Cr(VI) in water samples by a colorimetric reaction based on a reaction with the 1,5-diphenylcarbazide (DPC), that produces a complex possessing an absorption maximum in the visible range. This work endorses the goal of creating a true lab-on-chip, integrating both the fluidic function based on ElectroWetting on Dielectric (EWOD) to create the colorimetric reaction, and the sensing function based on the integration of an optical sensor able to measure absorption variations in micro-volumes ($< \mu\text{L}$). In order to obtain sufficient sensitivity on such small volumes, optical microring resonators are used in this work, due to their ability to enhance the effective optical path length by constructive interferences.

This thesis describes the conception and fabrication of the EWOD microfluidic platform, as well as the conception, simulation and fabrication of submicronic microring resonators using stepper lithography. Polymer materials and glass substrates are selected, due to their great optical properties in the visible range, their compatibility with the EWOD platform, and their integrability at a reasonable cost.

Keywords: Digital microfluidics; Stepper lithography; Hexavalent chromium; polymer; optical microring resonator; visible wavelengths; 1,5-diphenylcarbazide; absorption spectroscopy.

Unité de recherche

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système de Bordeaux

UMR CNRS 5218
351 Cours de la Libération,
33405 Talence cedex
France

REMERCIEMENTS

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à Pr. Corinne Dejours et à Dr. Vincent Raimbault, mes directeurs de thèse. Je ne saurais jamais assez les remercier pour tout ce que j'ai appris sur les plans scientifique, technique et humain, pour leur attitude avenante envers les autres, quel que soit leur grade dans ce monde parfois hiérarchisé jusqu'à l'absurde.

Je remercie Corinne pour sa belle nature humaine. Je salue son dynamisme et sa réactivité extraordinaire, son perfectionnisme, toujours avec le sourire, ce beau sourire qui reflète sa bonté humaine. Merci de m'avoir encouragée à persévérer malgré les différentes péripéties auxquelles j'ai été confrontée tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie également Vincent pour sa patience extraordinaire à mon égard, malgré les moments de doutes concernant les résonateurs optiques et l'ensemble du projet, et à sa disponibilité lors de nos longues et fréquentes discussions. Son agilité intellectuelle a été stimulante et instructive. Son investissement me fut très précieux.

Je remercie vivement le Pr. Isabelle Ledoux-Rak et le Pr. Franck Chollet qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse, ont lu mon manuscrit et rédigé des rapports détaillés, constructifs et sincères. Je tiens à remercier également le Pr. Philippe Menini pour avoir accepté d'être l'examineur de ma thèse et pour avoir présidé le jury. Toute ma gratitude pour son accueil dans l'équipe MICA au LAAS-CNRS à Toulouse et pour avoir partagé son bureau avec moi! Ce fut un grand plaisir pour moi de travailler avec une personne aussi agréable.

Je ne peux oublier de remercier le Pr. Claude Pellet, directeur de l'IMS tout au long de ma thèse, pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et le Pr. Dominique Rebière pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe MDA.

Un grand merci également à Dr. Simon Joly, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler en raison de son énergie et de sa bonne humeur permanente. Je lui suis gré de son investissement sur les mesures d'indice de réfraction et de ses astuces pour les facettes des guides d'ondes, pour ses corrections et ses discussions fructueuses. Je veux également remercier Laurent Bechou, professeur et responsable de l'équipe EDMINA, pour son extrême gentillesse à mon égard, pour ses corrections et commentaires très pointus, pour toutes ses réponses précises.

Je tiens à remercier aussi Dr. Hamida Hallil, pour ses conseils et sa bonne humeur inaltérable ainsi que Dr. Simon Hemour pour ses encouragements et sa personne qui diffuse une atmosphère de paix. Un merci chaleureux à Jean-Luc Lachaud, pour le temps qu'il m'a consacré, pour son esprit de camaraderie, pour son expertise et sa réactivité en incluant tout ce qui a trait à l'entretien et la réparation des vélos! Il m'a également beaucoup aidée en orthographe et en vocabulaire français.

Un grand merci à Bernard Plano, pour toutes les heures passées devant le MEB toujours dans la gaieté. Je tiens également à remercier Dario Bassani de l'Institut des Sciences Moléculaires à Bordeaux pour m'avoir initiée sur l'ellipsométrie ainsi que Virginie Ponsinet et Jean-Paul Chapel du Centre de Recherche Paul Pascal et particulièrement Johann Toudert, pour m'avoir assistée plusieurs fois aux mesures d'indices de réfraction, échangé son expérience et enfin pour sa sympathie à mon égard. Je remercie vivement Pascal Olive, professeur au lycée Michel Montaigne de Bordeaux pour sa disponibilité et pour son accueil chaleureux dans son laboratoire de physique où j'ai effectué avec Simon Joly les mesures d'indice de réfraction au goniomètre.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire IMS qui a contribué au bon déroulement de ma thèse dont je ne cite qu'une partie : Jean-Emmanuel DOM, Régis Devreese et Patrick Villesuzanne, Antoine Jayr, Nathalie Isac, Valérie Abel, Serge Destor et enfin Simone Dang Van pour sa bise quotidienne. Je remercie particulièrement le Pr. Isabelle Dufour pour sa gentillesse et ses encouragements.

Voici arrivé le moment d'avoir une pensée particulière pour mes collègues et amis : Prince : ce fut très agréable de partager le bureau avec toi, travailleur acharné, courageux, nos discussions sur nos différentes cultures m'ont toujours procuré une profonde nostalgie, et n'oublie pas quand tu seras le président du Congo, n'oublie pas tes copains, Farida et Ioannis ;)... Ioannis que je remercie aussi pour sa liberté de ton, pour ses réponses constructives dans le domaine des simulations numériques. Je remercie également « mes » stagiaires, Zain Hayat et François Moizan. Je remercie Ayat pour son excellence, son savoir universel et sa bonne compagnie, Florian pour sa disponibilité pour tout ce qui concerne MacTex!!! et pour le charme et l'intérêt de ses conversations quel que soit le domaine, je remercie également François pour cette complicité durant nos dernières turbulences de la rédaction et surtout pour son humour à la fois distancié et communicatif!!!!

J'ai eu la chance de travailler au LAAS à Toulouse, je tiens donc à remercier Véronique Conédéra, si charmante personne pour qui j'ai une admiration particulière. Ses suggestions, ses conseils d'orientations et son aide pour la fabrication des premiers dispositifs m'ont été précieux. Je ne pourrai jamais oublier le concours de toute l'équipe TEAM sans laquelle nous n'aurions jamais pu fabriquer mes dispositifs, Laurent Mazonq, Adrian Laborde, Benjamin Reig, David Bourrier, Pierre-François Calmon, Samuel Charlot, René-David Colin, Monique Dilhan, Jean-Baptiste Doucet, Christine Fourcade, Fabien Mesnilgrete, Ludovic Salvagnac, Rémi Courson, Franck Carcenac et Xavier Dollat ; merci pour votre aide et vos réponses à mes questions quotidiennes.

Place aux amis du LAAS, que j'ai agréablement côtoyés durant mon séjour à Toulouse et avec lesquels j'ai pu partager de véritables moments de joie et de rire. Je remercie le charmant Ahmet pour son aide précieuse et ses idées dans la fabrication de mes guides d'ondes, Aliko pour sa candeur, sa disponibilité les jours du marché, Fadhila, pour son calme, sa façon de relativiser mon stress, et qui m'a donné l'occasion de parler le kabyle au LAAS, merci à Adrien Casanova pour toutes les fois où il m'a laissée ses créneaux pour faire passer un *wafers* urgent, pour son explication des règles du tennis, merci à Brieux pour sa camaraderie, ses taquineries, Lorena pour ses chocolats chauds et sa personnalité attachante, je remercie beaucoup Audrey Chapelle, pour sa gentillesse, pour m'avoir fait partager son expérience autour de la découpe des substrat et d'avoir partagé quelques jours de jeûne lors du mois de ramadan ... Je remercie également Yacine, pour sa franchise et pour nos discussions autour de la microfluidique digitale, ses conseils et son appui logistique indispensable.

Je remercie, Kenza Fouad pour son soutien et sa façon très drôle de relativiser les difficultés. Mes derniers remerciements à Ramdane, Idir et Lghzel qui ont tout fait pour m'aider en « La France », qui m'ont soutenue et surtout supportée dans ce que j'ai entrepris. J'en oublie certainement encore et je les prie de bien vouloir m'en excuser.

Un proverbe Latin affirme que « tant que tu seras heureux tu compteras de nombreux amis », ces années de thèse pour difficiles et exigeantes qu'elles aient été furent une période heureuse pour moi grâce à vous tous.

Table des matières

Introduction générale	13
1 Motivation et choix technologiques	17
1.1 Chrome hexavalent	18
1.1.1 Historique	18
1.1.2 Toxicologie du chrome	19
1.1.3 Le chrome hexavalent dans l'environnement	21
1.1.4 Règlementations	22
1.2 Méthodes de dosage du chrome	23
1.2.1 Techniques conventionnelles	23
1.2.2 Techniques alternatives	24
1.2.2.1 Capteurs électrochimiques	24
1.2.2.2 Capteurs optiques	26
1.3 Architecture du système	26
1.3.1 Spectroscopie d'absorption en vue d'une intégration avec une plateforme microfluidique	26
1.3.1.1 Principe de la spectroscopie d'absorption	27
1.3.1.2 Mesure d'absorption dans de faibles volumes	27
1.3.2 Microfluidique digitale	28
1.3.3 Les microrésonateurs optiques en anneaux	29
1.3.3.1 Principe d'un microrésonateur	29
1.3.3.2 Détection surfacique ou homogène	31
1.3.3.3 Stratégie d'interrogation	32
1.3.3.4 Intérêt d'un fonctionnement dans le visible	34
1.4 Synthèse et objectifs de la thèse	35
1.5 Conclusion	36
2 Plateforme portable de microfluidique digitale	39
2.1 Introduction	40
2.2 Systèmes de microfluidique digitale basés sur EWOD	40
2.2.1 L'électromouillage sur diélectrique : Contexte théorique	40
2.2.1.1 Les notions de base : tension de surface et angle de contact	40
2.2.1.2 Électrocapillarité et électromouillage	42
2.2.2 Applications	44
2.3 Conception et élaboration de la plateforme EWOD	48
2.3.1 Géométrie des électrodes	49
2.3.2 Choix et dimensionnement des couches diélectrique et hydrophobe	50
2.3.3 Fabrication de puces EWOD	51
2.3.3.1 Réalisation des électrodes	52
2.3.3.2 Dépôt des couches diélectriques et hydrophobes	53
2.3.4 Découpe des puces, fabrication de l'entretoise et du capot	55

2.3.5	Assemblage des puces	55
2.3.6	Électronique de commande	56
2.4	Validation du système EWOD	60
2.4.1	Remplissage des puces	60
2.4.2	Mise en œuvre de la puce EWOD, essais préliminaires	61
2.5	Conclusion	61
3	Conception d'un microrésonateur en anneau à effet de champ évanescent à mode guidé : Application à la détection de chrome hexavalent en milieu liquide	63
3.1	Introduction et concept	64
3.2	Microrésonateurs optiques en anneaux pour la mesure d'absorption	65
3.2.1	Capteur à champ évanescent	65
3.2.1.1	Principe	65
3.2.1.2	Définition des sensibilités	67
3.2.2	Technologie de couplage	68
3.2.2.1	Couplage vertical	68
3.2.2.2	Couplage latéral	69
3.2.2.3	Choix de la technologie de couplage	69
3.2.3	Théorie et modélisation de microrésonateurs en anneau	70
3.2.3.1	Modèle matriciel simple de la propagation de champ	70
3.2.3.2	Principaux paramètres caractéristiques d'un microrésonateur optique	72
3.2.3.3	Influence du couplage sur la réponse d'un microrésonateur	75
3.3	Conception du microrésonateur optique	76
3.3.1	Matériaux polymères pour la conception de microrésonateurs optiques	76
3.3.1.1	Critères de choix	76
3.3.1.2	Choix du polymère fluoré <i>CYTOP™</i>	77
3.3.1.3	Choix de la résine SU-8	78
3.3.2	Conditions de simulation	79
3.3.2.1	Présentation générale	80
3.3.2.2	Paramètres physiques réels :	80
3.3.2.3	Paramètres propres au simulateur :	81
3.3.3	Résultats de simulation	82
3.3.3.1	Optimisation par <i>Eigen mode solver</i>	82
3.3.3.2	Simulation par <i>Propagator</i>	83
3.4	Application à la détection du chrome hexavalent	85
3.4.1	Extraction d'indices de réfraction du complexe Cr(VI)-DPC	86
3.4.1.1	Réactifs et appareils	86
3.4.1.2	Extraction de l'indice de réfraction complexe par ellipsométrie spectroscopique	86
3.4.1.3	Extraction de l'indice de réfraction réel par spectroscopie à prisme	89
3.4.1.4	Extraction de l'indice de réfraction imaginaire par spectroscopie d'absorption	90
3.4.2	Simulations en présence du complexe Cr(VI)-DPC	91
3.4.2.1	Influence du complexe sur le spectre résolu	91
3.4.2.2	Influence du complexe avec une source large bande	94
3.5	Conclusion	95

4	Fabrication, banc expérimental et premiers prototypes	97
4.1	Introduction	98
4.2	Procédés de fabrication de microrésonateurs optiques en polymères	98
4.2.1	Principales contraintes	98
4.2.2	La photolithographie	99
4.2.3	Les photomasques	101
4.2.4	Dépôt des matériaux polymères	102
4.2.4.1	Nettoyage	102
4.2.4.2	Dépôt de la couche de confinement inférieure : enduction à la tournette du <i>CYTOP™</i>	103
4.2.4.3	Dépôt des guides d'ondes : enduction à la tournette de la SU-8	104
4.3	Photolithographie par projection pour la réalisation de microrésonateurs optiques polymères	106
4.3.1	Méthode à deux insulations	107
4.3.2	Méthode par surexposition contrôlée	116
4.4	Caractérisation optique des guides d'onde	120
4.4.1	Découpe des puces et préparation des facettes pour caractérisation	120
4.4.1.1	Découpe des puces par scie diamantée	120
4.4.1.2	Polissage des facettes	122
4.4.1.3	Pré-découpe par face arrière et clivage avec résine de protection	124
4.4.1.4	Pré-découpe par face arrière et clivage sans résine de protection	125
4.4.1.5	Bilan sur la préparation des puces	129
4.4.2	Réalisation d'un premier banc de caractérisation de microrésonateurs op- tiques	129
4.4.2.1	Objectifs de la caractérisation optique	129
4.4.2.2	Présentation schématique du banc	129
4.4.2.3	Conditions d'injection	130
4.4.2.4	Source lumineuse	131
4.4.2.5	Positionnement mécanique	132
4.4.2.6	Méthode d'alignement	133
4.5	Conclusion	133
	Conclusion générale et perspectives	135
	Annexe : Procédés microtechnologiques	137

Table des figures

1.1	<i>Mécanisme de fonctionnement d'un capteur électrochimique ionique (E-ION sensor) et voltampérogramme de la réponse du capteur en présence du tampon acétate, de 50 μM de Cr(III), 5 μM de Cr(VI) et après la régénération du capteur (pH= 4,5, vitesse de balayage= 10 mV s⁻¹). Adapté de [46].</i>	25
1.2	<i>Illustration d'une séquence de division de gouttes (volume : 0,2 μL par application de potentiels électriques sur des micro-électrodes planaires en microfluidique digitale. Adapté de [58].</i>	29
1.3	<i>Illustration du confinement de la lumière par réflexion totale interne dans trois types de microrésonateurs circulaires : (a) micro-anneau en régime de modes guidés, (b) micro-anneau en régime de modes de galerie, (c) micro-disque en régime de modes de galerie. Adapté de [62].</i>	30
1.4	<i>Illustration d'un microrésonateur à deux guides.</i>	31
1.5	<i>Exemple du principe de biodétection surfacique par un microrésonateur en anneau. Adapté de [81].</i>	32
1.6	<i>Réponse spectrale en transmission d'un résonateur optique à un changement des propriétés de l'analyte, fondée sur le changement d'indice de réfraction réel (Refractive index- based photonic sensors). Figure extraite de [83].</i>	33
1.7	<i>Réponse spectrale en transmission d'un résonateur optique autour d'un pic de résonance avant et après injection d'une solution N-methylaniline : les points représentent les valeurs expérimentales, les lignes continues représentent le résultat de l'ajustement à un modèle adapté. L'atténuation et l'élargissement de pic de résonance sont dus à l'absorption optique du N-methylaniline au voisinage de 1500 nm. Le décalage observé du pic de résonance en terme de longueur d'onde (vers le rouge) est dû à la différence d'indice de réfraction réel avant et après injection. Figure extraite de [82].</i>	34
1.8	<i>Spectre d'absorption de l'eau à température ambiante sur la gamme [200-1600 μm] [93].</i>	35
1.9	<i>Illustration du scénario anticipé pour la détection de Cr(VI) en solution par microrésonateur optique intégré dans une puce EWOD. (a) Chargement des réactifs à la micropipette dans les réservoirs. (b) Extraction et déplacement d'une goutte de solution de DPC et d'une goutte de l'échantillon de test. (c) Coalescence des gouttes dans la zone dédiée au mélange. (d) Mélange des réactifs par déplacements successifs et attente d'un temps pré-déterminé pour finaliser la réaction de complexation. (e) Scission des gouttes pour obtenir un volume unitaire. (f) Passage successif des gouttes de la solution du complexe métallique coloré sur la zone de détection comportant le microrésonateur optique - Illustration de la réponse liée à l'absorption de la solution, par rapport à la réponse du microrésonateur en l'absence du complexe.</i>	36

2.1	<i>Illustration des forces exercées par les tensions de surfaces à chaque interface dans le cas d'une goutte de liquide sur un solide entouré d'un gaz. L'équilibre entre ces 3 forces conduit à l'angle de contact apparent de la goutte. Ici $\theta > 90$, il s'agit donc d'une surface hydrophobe.</i>	42
2.2	<i>L'électromètre capillaire, ou électromètre de Lippmann, du nom de son inventeur en 1873. Lorsqu'un signal électrique est appliqué aux bornes du capillaire contenant du mercure et une petite quantité de H_2SO_4 dilué, le mercure se déplace dans le capillaire sous l'effet de la modification de la tension de surface du mercure, permettant une lecture de la variation de potentiel. Ce dispositif sera adapté pour être utilisé dans un des premiers électrocardiographe [102].</i>	43
2.3	<i>Structures destinées à mettre en œuvre (a) le phénomène d'électrocapillarité, et (b) le phénomène d'électromouillage. Figure extraite de [104].</i>	43
2.4	<i>Principe du phénomène d'électromouillage sur diélectrique. Le schéma et les photographies (photographies extraites de [107]) illustrent la modification de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface diélectrique hydrophobe par effet EWOD.</i>	44
2.5	<i>Schéma illustrant le principe d'un système de lentilles à focales variables exploitant le phénomène d'électromouillage. Figure extraite de [109].</i>	45
2.6	<i>(a) Schéma de réseaux de micro-prismes exploitant le phénomène EWOD, (b) photographie de matrices de micro-prismes. Figure extraite de [111].</i>	45
2.7	<i>Schéma de principe d'affichage par électromouillage. Figure extraite de [113].</i>	46
2.8	<i>Configurations communément utilisées pour des puces EWOD. Sur la colonne de gauche, les configurations dites ouvertes, et sur la colonne de droite les configurations dites fermées.</i>	47
2.9	<i>Séquence de déplacement d'une goutte dans la configuration fermée. En (a) la goutte est au repos, avec un angle de contact θ_0. En (b), l'électrode adjacente est activée, entraînant une modification de l'angle de contact apparent qui passe à une valeur $\theta < \theta_0$, ce qui conduit à un déplacement de la goutte sur l'électrode activée. En (c), une fois la goutte correctement positionnée, l'électrode est désactivée, et la goutte retrouve son angle de contact au repos θ_0.</i>	47
2.10	<i>Séquence de création d'une goutte à partir d'un réservoir par l'actionnement successif d'électrodes sur une puce à électromouillage.</i>	48
2.11	<i>Représentation schématique de la géométrie des puces EWOD développées pour ces travaux. (a) Rendu de la puce à l'échelle, montrant les zones occupées par les réservoirs, les zones de création des gouttes ainsi que la zone de mélange. L'entretoise délimite la zone dans laquelle le liquide est présent. (b) Dimensions des électrodes crénelées, avec représentation d'une goutte. Le crénelage permet d'améliorer les opérations de déplacement, en créant une zone de chevauchement entre des électrodes adjacentes, permettant un contact de la goutte avec chacune des électrodes. (c) Agrandissement au niveau d'un réservoir.</i>	49
2.12	<i>Tracé théorique des tensions de claquage, d'actionnement minimum et maximum, en fonction de l'épaisseur d'une couche diélectrique SU-8 2000.5 associée à une couche hydrophobe en CYTOP™ de 30 nm d'épaisseur. Les épaisseurs obtenues expérimentalement pour des empilements de couches SU-8 sont indiquées en pointillés.</i>	52
2.13	<i>Gauche :Masque de photolithographie pour wafer 4 pouces, chaque wafer comportant 4 puces distinctes. Droite : Représentation des zones de la puce EWOD. Les contacts électriques pour l'activation numérique des électrodes permettant l'actionnement des gouttes sont visibles sur le masque à gauche.</i>	53
2.14	<i>Photographie de la partie inférieure de la plateforme EWOD constituée d'un réseau d'électrodes Ti/Au réalisée sur substrat de verre, et fabriquée par procédé Lift-Off. La dimension d'une puce est de 32 mm x 32 mm.</i>	54
2.15	<i>Description de la phase d'assemblage des puces EWOD.</i>	56

2.16	<i>Gauche : Schéma de principe de l'électronique de commande développée pour le pilotage des puces EWOD. Droite : Photographie du driver EWOD DC, illustrant la taille du système complet. Une alimentation USB +5V suffit à l'ensemble du système.</i>	57
2.17	<i>Schéma électrique de l'électronique de commande DC utilisée dans le cadre de ces travaux. Les trois blocs constitutifs, à savoir le générateur haute-tension, le convertisseur numérique analogique (CNA), ainsi que les interrupteurs 16 voies sont mis en évidence sur le schéma. Il est à noter que pour simplifier ce schéma, un seul des interrupteurs 16 voies est représenté.</i>	58
2.18	<i>Capture d'écran de l'IHM permettant le contrôle de la puce EWOD. Les boutons de commande des électrodes sont placés dans des positions analogues à celles utilisées sur la puce EWOD telle qu'illustrée à la figure 2.14.</i>	59
2.19	<i>Caractérisation du fonctionnement de l'électronique de commande DC pour une charge de 11 pF, représentative d'une goutte de fluide typique.</i>	60
2.20	<i>Phase de remplissage d'une puce EWOD avec une entretoise de 140 μm à la micropipette, à l'aide d'un volume de 12 μL d'huile silicone.</i>	61
2.21	<i>Phase de remplissage d'un réservoir de réactif d'une puce EWOD munie d'une entretoise de 140 μm et préalablement remplie d'huile poly(diméthylsiloxane) 1cSt. Pour ce faire, un volume de 2 μL d'une solution d'eau déionisée colorée à l'Amaranth à 4 mM est injecté par le trou d'accès à l'aide d'une micropipette.</i>	62
2.22	<i>Système EWOD complet, comprenant au premier plan la puce EWOD dans son connecteur, relié à l'électronique de commande via un câble nappe. L'ensemble est alimenté directement par un port USB.</i>	62
3.1	<i>Représentation schématique de la structure du microrésonateur optique en anneau pour la détection de chrome hexavalent en phase liquide retenue dans le cadre de ces travaux. Le résonateur se compose d'un port d'insertion (Incident port) pour l'injection de la lumière et d'un port d'extraction (Drop port) pour la mesure. . .</i>	65
3.2	<i>(a, b) : Représentation du mode propagation au sein d'un guide : illustration du champ évanescent. (c) Illustration du phénomène de décalage entre les faisceaux lumineux incidents et réfléchis à l'origine de l'effet Goos-Hänchen. Adaptée de [140].</i>	66
3.3	<i>Illustration des deux principaux types de couplage de microrésonateur optique en anneau : a) couplage vertical ; b) couplage latéral.</i>	68
3.4	<i>Illustration des différentes étapes technologiques de fabrication de microrésonateurs en couplages vertical [62] et latéral.</i>	69
3.5	<i>Configuration Add/Drop d'un microrésonateur en anneau à effet de champ évanescent en couplage latéral.</i>	70
3.6	<i>Réponse spectrale en transmission d'un microrésonateur optique en sortie du port d'extraction, et illustration des principaux paramètres caractéristiques.</i>	73
3.7	<i>(a) Structure chimique du CYTOP™ amorphe, (b) Évolution de la transmission de CYTOP™ en fonction de la longueur d'onde, (c) Évolution de l'indice de réfraction $n_{\text{CYTOP}^{\text{TM}}}$ en fonction de la longueur d'onde λ. Figures extraites de la fiche de données fabricant AGC chemicals-Japan.</i>	77
3.8	<i>Structure chimique de la SU-8. Figure extraite de [164].</i>	78
3.9	<i>(a) Tracé de la variation du coefficient d'extinction (voir légende axe y de la figure a) du polymère SU-8 (épaisseur : 1.2 μm), k est négligeable au-delà de 400 nm. (b) Evolution de l'indice de réfraction $n_{\text{SU-8}}$ en fonction de la longueur d'onde λ, résultats obtenus à partir de la technique d'ellipsométrie spectroscopique sur un film de SU-8 de 1.2 μm d'épaisseur, une large variation de n est observée sous les différentes étapes de recuit : (SB) pour Soft baked, (PEB) pour Post-exposure baking et (HB) pour Hard baked. Figures extraites de [167].</i>	79

3.10	<i>Illustration de l'interface graphique de Lumerical MODE Solutions, et représentation de la structure du microrésonateur optique considéré.</i>	81
3.11	<i>Paramètres géométriques d'un microrésonateur type utilisé en simulation, en haut, représentation en 3D, en bas, vue en coupe transversale.</i>	83
3.12	<i>a) Profil de l'intensité lumineuse à 0,545 μm diffusée dans la section du guide SU-8 sur CYTOP™; b) Profil de l'intensité lumineuse à 0,545 μm diffusée dans la section couplage de guide/anneau; c) Courbe de dispersion de l'indice effectif de la structure étudiée en fonction de la longueur d'onde.</i>	84
3.13	<i>a) : Évolution de la réponse en transmission de la géométrie choisie pour trois valeurs de gap (150 nm, 200 nm et 250 nm), b) Effets de la largeur de gap sur les caractéristiques de résonance - résultats obtenus à partir des pics de résonances simulés.</i>	85
3.14	<i>Spectre en transmission simulé pour une structure avec un gap de 200 nm, $r=20 \mu\text{m}$, $W=500 \text{ nm}$ et $h=300 \text{ nm}$.</i>	86
3.15	<i>Répartition du champ électrique dans le cas a) Off-Resonance; et b) On Resonance.</i>	87
3.16	<i>Courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde sur les ports de transmission et d'extraction correspondant aux résultats présentés sur la figure 3.15.</i>	88
3.17	<i>Illustration de la technique de mesure d'indice de liquide par ellipsométrie sur un substrat rugueux.</i>	88
3.18	<i>Photo du banc expérimental pour la mesure d'indices de réfraction des liquides : goniomètre-prisme creux.</i>	89
3.19	<i>Pour chaque λ, $D_m(\lambda)$ est la mesure de l'écart angulaire entre les deux positions i'_+ ($^\circ$) et i'_- ($^\circ$) divisé par 2 ($D_m(\lambda) = i'_+ - i'_- /2$).</i>	90
3.20	<i>Spectre d'absorption du complexe Cr(VI)-DPC après réaction, pour une gamme de concentrations de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ à $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, déterminé à l'aide d'un spectromètre UV-Vis.</i>	90
3.21	<i>Variations de la partie imaginaire de l'indice de réfraction k en fonction de concentrations de la concentration de Cr(VI) à 545 nm (représentant la longueur d'onde optimale relative à un maximum d'absorption pour le complexe Cr(VI)-DPC).</i>	91
3.22	<i>Réponse spectrale de résonateur avec un suivi de décalage de la longueur d'onde pour des variations de 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4} sur la partie réelle de l'indice de réfraction.</i>	92
3.23	<i>Suivi de variation de décalage de la longueur d'onde ($\delta\lambda$) pour des variations de changement d'indice de réfraction δn de 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4}.</i>	93
3.24	<i>Réponse spectrale en transmission simulée du microrésonateur optique au niveau du port d'extraction en présence d'eau pour référence, et en présence de complexes Cr(VI)-DPC obtenus pour différentes concentrations de Cr(VI).</i>	93
3.25	<i>Évolution du maximum de transmission simulé en sortie du port d'extraction du microrésonateur optique en fonction de la concentration en Cr(VI) utilisé pour la réaction de complexation. Exemple d'application de la loi de Beer-Lambert à la réponse du microrésonateur optique.</i>	94
3.26	<i>Illustration de la réponse spectrale de microrésonateur optique montrant un chevauchement de la distribution d'énergie spectrale d'une source large bande (courbe verte) et les spectres de transmission de microrésoanteur optique en présence d'eau et du complexe Cr(VI)-DPC à une concentration en chrome de $200 \mu\text{g L}^{-1}$.</i>	95
4.1	<i>Illustration des limitations de la photolithographie. a) Vue en coupe de la répartition de l'intensité d'exposition modélisée pour une source i-line (365 nm), sur une résine de $1 \mu\text{m}$ au travers d'une fente de $1 \mu\text{m}$ de large dans le photomasque. b) Cas d'une insolation sur un substrat transmettant les UV tel que le verre, montrant les réflexions émanant du porte échantillon qui ont pour effet de dégrader la résolution latérale. Adaptées de MicroChemicals : Exposure of photoresists.</i>	99

4.2	<i>Représentation schématique d'un réticule utilisé pour la photolithographie par projection. (a) Illustration des dimensions réelles du réticule et du découpage utilisé en 9 champs, susceptibles de contenir chacun des géométries distinctes et/ou différents niveaux de masquage. (b) Vue détaillée d'un champ comportant 9 géométries distinctes, et illustration des dimensions de ce champ en réel/projeté, tenant compte du rapport de réduction X5 du stepper utilisé.</i>	101
4.3	<i>Profil de température utilisé pour réaliser le recuit final sur les structures SU-8. . .</i>	106
4.4	<i>Successions des étapes technologiques de la fabrication des premières structures de résonateurs optiques en polymères (Verre/CYTOP™/SU-8).</i>	107
4.5	<i>Illustration des deux méthodes d'exposition utilisées au cours de ces travaux. La méthode 1 utilise deux niveaux de masquage, et consiste donc à exposer successivement une même zone du wafer avec deux champs différents du réticule, le premier champ comportant les guides et le second les anneaux des microrésonateurs. La méthode 2 repose sur un seul niveau de masquage, et seul un champ du réticule est utilisé pour une même zone du wafer.</i>	108
4.6	<i>Représentation des champs du réticule n°43 utilisé pour l'exposition à deux niveaux. (a) Schéma des géométries obtenues après superposition des champs 1 et 2 comportant respectivement les guides d'injection/extraction et les anneaux. Les largeurs de tous les guides sont maintenues à 500 nm, et les valeurs de rayon des anneaux, ainsi que les valeurs de gap entre guides et anneaux sont indiquées pour chaque géométrie. (b) Le troisième champ est utilisé pour obtenir des guides tests continus, soit rectilignes, soit munis de rayons de courbure. Les rayons de courbure et les largeurs de guides sont indiqués pour chaque géométrie.</i>	109
4.7	<i>Représentation des champs exposés sur le wafer avec le stepper. Les colonnes A à J sont soumises à des doses d'exposition croissantes. Les lignes 1 à 3 sont exposées une fois avec les guides rectilignes uniquement, les lignes 4 à 7 exposées en deux fois avec les guides puis les anneaux, et les lignes 8 à 10 sont exposées une fois avec les anneaux uniquement.</i>	110
4.8	<i>Résultats de l'observation qualitative en microscopie optique des champs exposés au stepper sur un wafer verre/CYTOP™/SU-8. Les champs soumis à une plus forte dose d'exposition souffrent de moins de défauts que les champs plus faiblement exposés.</i>	110
4.9	<i>a) Images au microscope optique de résonateurs optiques en SU-8 à proximité de la zone du couplage (gap) avec le guide d'onde. b) Image MEB représentant un profil de guide d'onde SU-8 présentant des déformations liées à une faible adhésion de la résine.</i>	111
4.10	<i>Image au microscope optique de zone de test en SU-8 illustrant des peignes de lignes de 500 nm. Ces structures contrairement aux guides d'ondes de même largeur ne présentent pas de déformations.</i>	112
4.11	<i>Résultats de l'observation qualitative en microscopie optique des champs exposés au stepper sur un wafer verre/CYTOP™/SU-8 avec des doses majorées par rapport au premier essai.</i>	112

4.12	<i>a) Image au microscope optique de l'anneau et des ports d'injection et d'extraction d'un microrésonateur optique SU-8 de 40 μm de diamètre réalisé sur un substrat de verre et une couche de confinement inférieure de CYTOP™; b) Image MEB de la terminaison d'un guide d'onde SU-8 présentant un profil arrondi au lieu du profil rectangulaire attendu. La non homogénéité apparente de la couche de confinement inférieure est due à la métallisation réalisée au préalable pour l'observation MEB de cet échantillon; c) Image MEB d'un guide d'onde SU-8 de 585 nm de largeur pour 500 nm attendus, obtenu à une dose d'exposition de 1800 J/m²; d) Image MEB d'un guide d'onde SU-8 de 1 μm de largeur pour 500 nm attendus, obtenu à une dose d'exposition 2500 J/m².</i>	113
4.13	<i>Image AFM de la zone de couplage d'un microrésonateur SU-8 de 20 μm de diamètre, illustrant l'absence de gap clairement défini, le rayon de courbure à l'extrémité de la pointe est de 20 nm.</i>	114
4.14	<i>Résultats de l'observation qualitative en microscopie optique des champs exposés au stepper sur un wafer verre/SU-8. Les paramètres d'exposition sont identiques à l'essai de la figure 4.11, seule l'absence de couche de confinement inférieure en CYTOP™ diffère.</i>	115
4.15	<i>Image MEB représentant un profil de guide d'onde SU-8 de 467 nm de large, obtenu à une dose d'exposition de 1600 J/m² et présentant des déformations suite à une faible adhésion de la résine.</i>	115
4.16	<i>Représentation des champs du réticule n°52 utilisé pour la méthode de surexposition contrôlée. Les deux champs sont identiques, à l'exception des terminaisons des guides repérées sur la figure par des zones entourées en pointillés. Le champ 1 du réticule n°52 possède des terminaisons classiques avec une largeur de SI500nm, tandis que le champ 2 possède des terminaisons coniques dites taper dont les dimensions sont données sur la figure.</i>	116
4.17	<i>a) Image MEB d'un microrésonateur optique de 200 μm de diamètre, obtenu avec un réglage de focalisation de -500 nm et une dose d'exposition de 1600 J/m². b) Vues désaxées mettant en évidence la section des guides d'ondes obtenus avec ces réglages.</i>	118
4.18	<i>Traitement des observations effectuées sur les défauts de raccords de champs de l'instrument DWL 200, nos réticules sont les numéros 34 et 52. Nous constatons un rapport de 10 entre les défauts des deux réticules.</i>	119
4.19	<i>Schéma de la méthode de découpe directe à la scie diamantée.</i>	121
4.20	<i>Illustration de l'état d'accès aux guides et facettes obtenues après une découpe directe à la scie diamantée (largeur 300 μm).</i>	122
4.21	<i>État de facette après une découpe directe de type polyciage à la scie diamantée dont la surface est recouverte de fragments permettant un polissage grossier (largeur 300 μm).</i>	122
4.22	<i>Gauche : décalage des chemins de découpe par rapport aux mires utilisées pour obtenir un trait de coupe hors des guides. Le reste du substrat de verre est ensuite aminci à l'aide d'un polissage pour atteindre les guides d'ondes. Droite : illustration de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons par polissage.</i>	123
4.23	<i>Photos illustrant des éléments de préparation des échantillons par polissage et l'aspect des facettes de l'assemblage (puce/verre) après différentes étapes de granulométrie décroissante.</i>	123
4.24	<i>Images MEB des facettes de guides d'onde après polissage, mise en évidence de l'arrachement de la couche du CYTOP™ à l'interface avec le verre sur la zone encerclée en rouge.</i>	124

4.25	<i>Illustration de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons par clivage après découpe partielle en face arrière des échantillons, puis dissolution de la résine de protection.</i>	125
4.26	<i>Image MEB illustrant un exemple de facette obtenue après clivage.</i>	126
4.27	<i>Illustration de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons par clivage après découpe partielle en face arrière des échantillons surélevés par un anneau en silicium.</i>	126
4.28	<i>Image MEB du bord d'un substrat de verre après pré-découpage à la scie diamantée puis clivage manuel. La partie droite de l'image permet d'apprécier les rugosités différentes liées au passage de la scie (partie basse de la tranche), et au clivage (partie haute de la tranche), la partie haute présentant une rugosité apparente plus faible. L'angle de l'échantillon montre cependant les phénomènes d'éclats pouvant survenir avec cette méthode.</i>	127
4.29	<i>Image MEB du coin supérieur gauche d'une facette d'un guide de type taper qui présente une forte déformation après clivage.</i>	127
4.30	<i>Second profil de température utilisé pour réaliser le hard bake sur les structures de guides d'ondes.</i>	128
4.31	<i>Image MEB d'une section du guide d'onde avant et après FIB. L'effet d'usinage par FIB ne permet pas d'obtenir des sections de guides suffisamment droites pour l'étape de l'injection.</i>	128
4.32	<i>Schéma fonctionnel du banc de caractérisation spectrale du microrésonateur optique en polymère à l'IMS.</i>	130
4.33	<i>Ouverture numérique du guide d'onde en polymère associé à deux objectifs de microscope. $ON_{injection} < ON_{guide}$ et $ON_{collection} > ON_{guide}$.</i>	130
4.34	<i>Spectre de la LED "M530L3 thorlabs".</i>	131
4.35	<i>Système de réduction de diamètre de faisceau de sortie.</i>	132
4.36	<i>Nanopositionneur avec une course XYZ de l'ordre de 4 mm et une résolution de déplacement des piezo de 5 nm.</i>	133
4.37	<i>Banc de caractérisation optique réalisé.</i>	134
4.38	<i>Principe de fonctionnement de l'équipement de lithographie Laser Heidelberg-DWL 200. Adapté d'une image issue du site du LAAS-CNRS.</i>	138
4.39	<i>Schéma de principe d'un équipement de lithographie électronique.</i>	139
4.40	<i>Schéma de principe de la technique de Nano-Imprint Lithography. Dessin extrait de [199].</i>	140
4.41	<i>Schéma de principe de l'équipement de photolithographie par projection, CANON FPA-3000i4.</i>	141

Introduction générale

La révolution industrielle a transformé en profondeur la civilisation moderne. Les évolutions conjointes de l'agriculture, des outils de production, des modes de consommation, de l'accroissement de la population ainsi que de la densification des zones urbaines ont eu pour conséquence une augmentation sans précédent de la pression anthropique sur l'environnement.

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet de métaux lourds fait l'objet d'une attention toute particulière. Certains de ces métaux se transforment en composés très stables, capables d'être bioaccumulés dans la chaîne trophique, entraînant des problématiques de santé publique importantes. De par ces phénomènes de bioaccumulation, certains de ces composés présentent une grande dangerosité y compris à l'état de trace, voire d'ultra-trace.

En réponse à cette problématique, la surveillance de la qualité de l'environnement, et de l'eau en particulier, occupe une part de plus en plus importante auprès du grand public et des institutions politiques et scientifiques, ce afin de répondre à des besoins de plus en plus exigeants en terme de surveillance et de contrôle régulier des teneurs en contaminants. Pour cela, les institutions politiques, comme la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) en France, encouragent et participent à des programmes visant la mise en place de mesures d'autocontrôle (des mesures de détection) que les industriels doivent respecter. Néanmoins, les normes restrictives en matière de métaux lourds ne sont pas suffisamment prises en compte jusqu'à présent, notamment en raison des difficultés techniques liées à la mesure de polluants à l'état de traces, qui repose actuellement sur des techniques onéreuses de chimie analytique rendant difficile la surveillance des milieux avec une bonne résolution spatiale et temporelle. Les éléments traces métalliques présentant des taux de pollution et de toxicité élevés à l'échelle de traces sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn) et le chrome (Cr). Ce dernier élément est considéré comme l'élément trace métallique d'intérêt dans le présent travail. En effet, le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation et sa toxicité dépend de sa forme chimique. Sous sa forme trivalente, le Cr(III) est un oligoélément essentiel dans l'homéostasie glucidique *via* un effet potentialisateur de l'insuline, des effets antioxydants et hypolipémiants ont également été constatés [1]. Le chrome hexavalent Cr(VI) est, en revanche, la forme la plus toxique.

Le chrome hexavalent possède un caractère cancérigène, dont le mécanisme d'action dans l'organisme n'est pas encore totalement compris. L'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail), dans un avis rendu en 2012, alerte en particulier sur le fait qu'un mécanisme d'action sans seuil ne saurait être écarté, préconisant par conséquent un abaissement de la limite de qualité de l'eau de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ à $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI). Une limite encore plus basse est recommandée, mais se heurte entre autre à des difficultés techniques pour l'obtention de seuil de détection de cet ordre avec une bonne robustesse. Aux États-Unis, des propositions d'abaissement du seuil à $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2009, puis à $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2011 ont été formulées, sans toutefois avoir été appliquées, illustrant là encore la nécessité de développer des techniques capables de répondre à ces besoins.

Le dosage du Cr(VI) présente plusieurs difficultés, en particulier l'obtention d'une bonne spécificité de la méthode par rapport au Cr(III). En effet, si il est plus aisé de doser le chrome total dans un échantillon, la capacité à déterminer uniquement la part du Cr(VI) reste difficile. En conséquence, il y a un besoin évident de déterminer sa concentration en milieu liquide. Les

caractéristiques idéales d'un système permettant ce dosage seraient la robustesse de la méthode, la rapidité, le faible cout, la sensibilité, la sélectivité, la portabilité pour un déploiement sur le site d'étude, et la facilité d'utilisation par des personnels non-qualifiés pour faciliter la production de données environnementales.

À l'heure actuelle, les méthodes officielles de référence, que ce soit en France *via* la norme ISO 11083, ou aux États-Unis *via* la norme EPA 218.7, reposent sur un dosage du Cr(VI) par spectroscopie d'absorption moléculaire UV-visible à l'aide du 1,5-diphénylcarbazine (DPC). Le Cr(VI) présent dans la solution oxyde le DPC en 1,5-diphénylcarbazone, formant ainsi un complexe avec le chrome. Le maximum d'absorbance du complexe se situe à 540 nm, et la relation entre absorbance et concentration en Cr(VI) est alors linéaire. Cette méthode, bien qu'efficace, nécessite des étapes successives de prélèvement, de transport, de stockage de l'échantillon, de préparation de l'échantillon, puis une manipulation par des personnels qualifiés de l'équipement de spectroscopie. Chacune de ces étapes comporte des sources d'erreurs potentielles, et chaque mesure implique l'utilisation de grandes quantités de réactifs, d'acides et de solvants. Le cout total par analyse et la complexité de la mesure limite ainsi l'obtention de données spatialement et temporellement finement résolues.

Dans ces travaux, nous avons tenté de proposer une approche globale susceptible d'offrir une alternative aux méthodes officielles de référence, en s'appuyant sur les microtechnologies. Le premier volet concerne la miniaturisation des volumes d'échantillons et de réactifs nécessaires ainsi que l'automatisation des tâches en vue de limiter les sources d'erreurs potentielles, en utilisant la microfluidique. Au sein des techniques actuellement développées dans la discipline, la microfluidique digitale par électromouillage, qui permet la manipulation de gouttes discrètes (de l'ordre du nL) sur un réseau de microélectrodes par actionnement électrique, présente de nombreux avantages pour la réalisation de réactions chimiques de façon rapide, séquentielle, miniaturisée et pilotable numériquement, le degré d'automatisation élevé permettant une excellente reproductibilité dans les réactions. Si la technologie existe, son intégration avec un système de détection est encore peu développée et représente un des verrous majeurs pour la réalisation de véritables laboratoires sur puce, visant à réaliser sur une même puce la manipulation, le prétraitement et l'analyse de l'échantillon de manière autonome avec de faibles volumes. Notre approche à cette problématique est présentée au chapitre 2.

Après avoir étudié les méthodes de détection potentiellement utilisables pour la mesure quantitative de Cr(VI), nous avons choisi de conserver la méthode de mesure d'absorbance du complexe formé par le Cr(VI) après réaction avec le DPC. Dans le cas d'une mesure d'absorbance, la réduction des volumes associée à la microfluidique entraîne un effet négatif, à savoir une réduction de la longueur de chemin optique, passant d'un centimètre dans une cuve de spectroscopie classique à une centaine de microns dans le cas d'une puce microfluidique. Le second volet de cette thèse a ainsi consisté à proposer une solution capable de compenser cette réduction de sensibilité liée à la diminution du chemin optique. Ce constat nous a amené à investiguer une structure de type microrésonateur en anneau, dans lequel le phénomène de résonance permet à la lumière de parcourir de multiples fois le trajet en présence de la solution, et ainsi retrouver une longueur d'interaction avec l'échantillon favorisant la sensibilité. Les capteurs basés sur les microrésonateurs optiques en anneaux présentés dans la littérature sont très majoritairement utilisés aux longueurs d'ondes de la bande C (1530-1565 nm), avec une méthode de mesure basée sur le suivi du décalage spectral des pics de résonance qui varie avec l'indice de réfraction de la solution.

Cette variation d'indice est souvent obtenue par une étape de fonctionnalisation de l'anneau, qui nécessite le développement d'une couche sensible et peut poser des problèmes de mise en œuvre technologique, mais également des soucis de vieillissement ou de reproductibilité. Dans le cas de nos travaux, une approche dite de détection homogène a été privilégiée, la spécificité au Cr(VI) étant obtenue par le biais d'une réaction chimique avec le DPC et non par fonctionnalisation de surface. La méthode de détection envisagée diffère également de l'approche classique, car

elle est basée sur une mesure d'absorption par la solution, et non sur un suivi de décalage spectral. Nous pensons que ce choix entraîne des contraintes plus faibles sur les sources et détecteurs optiques nécessaires et sera plus à même de répondre aux besoins de portabilité exprimés. Ces choix assumés nous ont conduit à développer un microrésonateur capable de fonctionner dans le domaine du visible (autour de 540 nm, le maximum d'absorbance du complexe), et donc l'utilisation de matériaux polymères possédant une bonne transmission dans cette gamme de longueur d'onde. Afin de garantir une bonne compatibilité avec les puces microfluidiques, à la fois sur le plan technologique (choix des matériaux et des techniques de fabrication), mais également sur le plan pratique (accès visuel à la plateforme), le choix a également été fait de travailler sur des substrats verre dont la transparence permet le contrôle des opérations de formulation.

Partant de ces choix, le chapitre 3 est consacré à l'étude, à la conception et au dimensionnement de microrésonateurs optiques en matériaux polymères capables de fonctionner dans le domaine du visible, sur un substrat verre. L'objectif est de préciser les valeurs optimales à utiliser pour les paramètres géométriques et physiques des matériaux grâce à la simulation, en vue d'obtenir la meilleure sensibilité possible à l'absorbance de l'échantillon de test. Les valeurs optimales obtenues sont comparées aux possibilités technologiques mises à notre disposition *via* la plateforme de micro et nano-technologies du LAAS-CNRS de Toulouse, et le chapitre 4 aborde le choix, le développement et la mise en œuvre des filières technologiques nécessaires à l'obtention des structures simulées. Les trois techniques de fabrication possibles, à savoir la lithographie électronique (*e-beam*), le *nano-imprint*, et la photolithographie par projection (*stepper*) ont été évaluées, en concertation avec les personnels techniques de la plateforme technologique. Le *nano-imprint* nous a semblé une méthode intéressante, mais pouvant entraîner des défauts d'état de surface, délétères en termes de pertes par propagation dans les guides, et la mise en œuvre du moule reste complexe et coûteuse tant que le design du dispositif n'est pas figé. L'*e-beam* dont dispose la plateforme technologique du LAAS, si il offre une excellente résolution tout à fait adaptée aux dimensions critiques de nos échantillons, présente deux inconvénients qui sont le coût d'utilisation, et la difficulté de réaliser des structures finement résolues sur de larges surfaces à cause des phénomènes de raccord. Ces considérations nous ont ainsi conduit à privilégier l'utilisation du *stepper*, dont le coût final par échantillon est inférieur à celui de l'*e-beam*. Si nous sommes proches de ses limites de résolution, fort de l'expérience des personnels techniques, nous avons pu avoir recours à des astuces de procédé afin de contourner ces limites.

Ce manuscrit de thèse se terminera par une conclusion ouvrant sur plusieurs perspectives et présentant des moyens permettant l'amélioration du système de détection final, associant EWOD et microrésonateur optique en polymères, donnant ainsi les orientations pour la poursuite de ces travaux par la thèse de Miguel Diez-Garcia.

Chapitre 1

Motivation et choix technologiques

Comme indiqué en introduction, ce premier chapitre présente le contexte de l'application visée, à savoir, la détection du chrome hexavalent en milieu liquide. Une introduction aux techniques de détection amène au choix que nous avons fait d'étudier un système intégrant la spectroscopie d'absorption sur puce. La dernière partie décrit l'architecture générale et les principaux choix technologiques retenus pour ce système, associant une manipulation des fluides par microfluidique digitale et une détection par microrésonateur optique polymère.

1.1 Chrome hexavalent

1.1.1 Historique

Le chrome est un élément chimique de symbole (Cr), il fait partie de la série des métaux de transition. Le chrome, qu'on ne trouve pas à l'état natif, fut inconnu dans l'antiquité et le resta jusqu'à la fin du XVIII^e siècle. En 1765, un géologue russe, Pallas, découvrit dans la mine de Berezovsky, sur le versant sibérien de l'Oural, un minerai d'une magnifique couleur rouge orange qu'il nomma minerai de plomb rouge. Broyé, il servit à divers artistes comme pigment orangé, montrant une remarquable stabilité [2].

Nicolas Louis Vauquelin, chimiste français (1763-1829), fut le premier en 1797 à isoler le chrome dans ce minerai de plomb à partir d'échantillons provenant de l'Oural à Berezovsky (Sibérie). Vauquelin, remarquant les teintes vives de la plupart des dérivés de l'acide du plomb rouge obtenu après décomposition du minerai de plomb rouge, donna le nom de chrome au métal. Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés comme les couleurs du rubis et de l'émeraude [3].

Les applications de ces découvertes ne tardèrent pas : Andreas Kurtz, un disciple de Vauquelin, installa ainsi les premières usines anglaises de colorants minéraux à base de chrome, en 1816 à Londres puis en 1822 à Manchester, tandis qu'en 1818, Zuber créait en France la première fabrique de jaune de chrome et de vert de chrome pour les papiers peints. En 1820, Koechlin, en Allemagne, utilisa le dichromate de potassium comme oxydant pour recréer le rouge d'Andrinople, également connu sous le nom de rouge turc, dont la méthode de fabrication originelle particulièrement compliquée resta un secret commercial jusqu'au 18^e siècle. Koechlin développa également son emploi comme mordant afin de lier chimiquement les fibres textiles et la teinture de la laine et du coton [2, 4].

En 1854, Bunsen, réussit à préparer du chrome par électrolyse du chlorure de chrome bivalent [5]. C'est grâce à ces travaux que les premiers dépôts électrochimiques de chrome ont pu être réalisés. Ce traitement, appelé chromage, trouva des applications à la fois décoratives mais également mécaniques en raison de la dureté, de la résistance à l'usure et de la résistance à la corrosion des surfaces chromées.

Le passage de la chromite, ou fer chromé, au dichromate de potassium est effectué dans un four à réverbère dans lequel est injecté un excès d'oxygène pour permettre la transformation rapide de Cr (III) en Cr (VI). Après refroidissement, la masse est traitée par l'eau pour dissoudre le chromate, puis est ajoutée la quantité nécessaire d'acide sulfurique. La solution est ensuite filtrée puis se produit une étape de cristallisation.

La pigmentation au dichromate de potassium fut la première application majeure du chrome, finalement élargie à des procédés industriels. En particulier, dès 1858, Knapp avait découvert que ce composé convenait au tannage des peaux. Le procédé ne se répandit à grande échelle qu'après le brevet de Schultz en 1884 pour le tannage en deux bains, la réduction du dichromate se produisant à l'intérieur même des peaux, puis le brevet de Dennis en 1893 qui permit alors de réaliser industriellement le tannage par la méthode de Knapp en un seul bain. Aujourd'hui, le sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ est encore utilisé comme un agent de tannage pour environ 90% de la production mondiale de cuir [6, 7].

D'autres débouchés basés sur l'utilisation de dérivés du chrome pour l'industrie sont apparus dans des domaines tels que la photographie, le chromage, la préservation du bois ou encore

l'industrie des aciers inoxydables [6, 3]. La chromite FeCr_2O_4 et le chrome-magnésite $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ sont également utilisés comme réfractaires, en raison du point d'ébullition élevé de la chromite dont l'ajout abaisse le module d'élasticité et augmente la résistance aux chocs thermiques [8].

Comme d'autres métaux de transition, le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de 2 à 6 en milieu aqueux. Dans les systèmes de distribution d'eau, le chrome existe principalement sous deux états d'oxydation, le Cr(III) et le Cr(VI). Le chrome trivalent, Cr(III), est la forme la plus répandue dans la nature, et peut être extrait de la roche-mère *via* les minerais de chromite qui contiennent de l'oxyde chromique Cr_2O_3 . Le chrome hexavalent, Cr(VI), se trouve rarement de façon naturelle dans l'environnement, excepté dans le chromate de plomb (II) ou crocoïte (PbCrO_4). Il est en revanche très utilisé dans l'industrie, notamment en métallurgie ou dans l'industrie chimique en tant qu'oxydant, ainsi que pour le tannage du cuir, ou le textile. L'utilisation du Cr(VI) dans ces procédés industriels a pour conséquence la production de grandes quantités de déchets chromés pouvant éventuellement être rejetés dans les sols, les zones humides ou dans les sites d'enfouissement et de manière prépondérante vers les milieux aquatiques (environ 94 % des émissions totales en France en 2012¹) tels que les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux potables. Ces éléments montrent que les quantités de Cr(VI) mesurées dans les eaux sont à relier directement à l'activité anthropique.

Quatre pays sont à l'origine de 80% de la production mondiale de chromite : l'Afrique du Sud surtout au Zimbabwe, le Kazakhstan, la Turquie et l'Inde. Sukinda Valley d'Orissa, contient 97 % des gisements de minerai de chromite de l'Inde et il est l'un des premiers gisements à ciel ouvert dans le monde. Les rejets issus de l'exploitation de ce gisement viennent contaminer la rivière Brahmani, unique ressource d'eau potable pour plusieurs millions d'habitants qui ne disposent pas d'infrastructures d'épuration adaptées. Des estimations indiquent que 70% des eaux de surface, et 60% des eaux de consommation contiennent des niveaux de chrome hexavalent de 2 à 20 fois supérieurs aux recommandations de l'OMS. La pollution au chrome hexavalent liée à ce gisement a provoqué des pathologies sur 2,6 millions de personnes sur une zone de quelques kilomètres carrés autour de l'exploitation (DAS, 2009) [9]. Environ 84% des décès dans cette zone minière seraient liés à la pollution au chrome. La Chine achète environ la moitié de l'approvisionnement mondial, et les États-Unis, à peu près 15%. La France produisait environ 160000 tonnes par an de minerai jusqu'en 1991 en Nouvelle Calédonie dans les mines de Tiebaghi et d'Alice-Louise, principalement exporté vers la Chine et le Japon. La France importe annuellement près de 90000 tonnes de chromite extraite en Albanie (41%), en Turquie (22%) et en Afrique de Sud (20%) [10].

La forme hexavalente du chrome est un puissant oxydant, on le retrouve sous forme d'oxy-anions, très solubles dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes si bien qu'une pollution au chrome hexavalent d'abord localisée peut concerner ensuite une zone beaucoup plus vaste. La contamination globale qui en résulte et qui se retrouve dans les rejets industriels est préoccupante au vu de l'aspect toxique que présente le chrome hexavalent.

1.1.2 Toxicologie du chrome

En 1834, un ouvrier ayant voulu empoisonner un collègue avec du dichromate de potassium, fut acquitté, les médecins-experts ayant à l'époque conclu à la non toxicité de ce sel. Un siècle plus tard la toxicologie des dérivés du chrome est encore mal connue [4]. Les dangers que pouvaient présenter les dérivés du chrome, étaient à ce point méconnus, qu'ils ont été longtemps employés en thérapeutique dans de nombreuses affections sans que ne soient reconnus leurs effets néfastes [4]. Ces composés du chrome, utilisés en thérapeutique, ont été principalement de l'acide chromique en raison de ces propriétés caustiques, du chromate et du dichromate de potassium. On trouvera dans la thèse de Henri Rousseau [11], un exposé des anciens usages de ces dérivés en thérapeutique. A ce sujet, Daniel Brard [4] a cité un passage de Rousseau sur un cas d'intoxi-

1. INERIS-Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, <http://www.ineris.fr>

cation bien caractérisé, provoqué par l'emploi de l'acide chromique. Ce passage est extrait d'un ouvrage de Rousseau " *Fait de mort presque subite par l'emploi d'acide chromique, 1860. Hôpital de Lourcine (Service de M. Jarjavay)... Une femme infectée de fongosités intra-utérines, fut traitée par une injection intra-utérine d'acide chromique. La malade accusa immédiatement des douleurs atroces; elle fut prise d'accidents généraux et mourut au bout de deux heures*". L'acide chromique a été également utilisé dans l'armée contre la transpiration.

Parmi les divers chromates, Jacobson a préconisé le chromate neutre de potassium comme vomitif et pour la préparation de moxas². Pour le dichromate de potassium, Cumin en 1827, l'employa dans le traitement des excroissances et des verrues. Vers 1850, il fut utilisé comme un antisyphilitique. Vulpian est allé jusqu'à l'utiliser dans le traitement du cancer, préconisant la forme pilulaire pour administrer le dichromate de potassium (chrome hexavalent) [4]. Toutefois, il émit certaines réserves sur la généralisation qui aurait pu être faite de ce traitement.

Ce bref aperçu indique l'importance qu'avaient en thérapeutique certains dérivés du chrome, en particulier l'acide chromique et le dichromate de potassium. Durant plus d'un siècle, dans l'ignorance des divers dangers du chrome hexavalent et des nombreux cas d'intoxication causés par leur emploi, plusieurs études sur la toxicité des dérivés du chrome utilisés par Rousseau, Jaillard ou Vulpian ont montré les dangers que pouvaient présenter leur utilisation par voie interne ou externe et ont contribué à l'abandon presque complet du chrome en thérapeutique. De nos jours, de telles pratiques thérapeutiques semblent incroyables, mais les possibilités d'exposition sont toujours présentes, non plus par la voie médicinale mais par des expositions environnementales liées à la contamination des milieux naturels par les rejets industriels.

Le chrome hexavalent Cr(VI) est très soluble, et les composés hexavalents traversent les membranes biologiques de façon plus aisée comparativement aux composés trivalents. Il est également toxique à de faibles concentrations. Les données sur les travailleurs exposés au chrome hexavalent par inhalation sur une longue période de temps ont ainsi montré un risque potentiel de développer un cancer du poumon [12]. Les résultats de cette étude ont cependant laissé planer un doute sur l'implication unique du chrome hexavalent en raison du taux élevé de tabagisme par ces travailleurs. Peu après, des études plus récentes ont montré que les ions du chrome hexavalent peuvent effectivement provoquer des cancers et certains troubles mutagènes chroniques par administration orale des eaux potables [13]. Cette toxicité y compris à faible concentration implique de disposer de moyens de détection performants y compris pour des éléments présents à l'état de trace voire d'ultracé. Une fois absorbé, le parcours du chrome dans l'organisme dépend de son état d'oxydation. Le taux d'absorption gastro-intestinale des formes ioniques du Cr(VI) est plus important que pour le Cr(III). Cependant les espèces ioniques Cr(VI) étant rapidement réduites dans tous les tissus, la majorité du chrome présent dans l'organisme est sous forme de Cr(III). Lors de cette réduction, des intermédiaires hautement réactionnels ainsi que des radicaux libres de l'oxygène sont formés, ce qui explique la toxicité de la forme hexavalente [1, 14].

La présence de chrome hexavalent dans l'eau potable a été portée à l'attention du grand public en 1993 seulement, par le biais du travail d'Erin Brockovich³ qui a remporté un procès retentissant suite à une large contamination des eaux souterraines à proximité de Hinkley, en Californie [15].

En juillet 2008, le *National Toxicology Program* a publié un rapport sur les effets cancérigènes du dichromate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), un produit chimique d'utilisation commune contenant du chrome hexavalent. Des lésions tumorales des tissus de la bouche (cancer de la cavité buccale) ont été également constatées [16]. En plus d'être mutagène, le Cr(VI) est aussi corrosif et allergique [17]. C'est en raison de sa grande solubilité que le chrome hexavalent peut facilement pénétrer et endommager les cellules biologiques.

Contrairement au chrome hexavalent, le chrome trivalent est considéré comme non toxique et

2. Un moxa est un objet chauffant utilisé dans la moxibustion, une technique médicinale traditionnelle chinoise consistant à stimuler des points d'acupuncture par la chaleur.

3. Erin Brockovich est une autodidacte américaine, devenue adjointe juridique et militante de l'environnement, elle est actuellement présidente de *Brockovich Research and Consulting*.

comme un oligo-élément essentiel pour les humains et les animaux. Il est supposé augmenter la sensibilité à l'insuline, ce qui permet l'assimilation du glucose et des lipides, il est aussi administré sous forme des picolinate de chrome ($\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$) comme antidépresseur [18, 19, 20]. Des études récentes ont toutefois remis en question la fonction biologique du Cr(III) et notamment son rôle prétendument essentiel à l'assimilation des nutriments [21, 22].

1.1.3 Le chrome hexavalent dans l'environnement

Les sources de chrome sont à la fois naturelles et anthropiques. La majorité du chrome naturel est présent dans la roche et dans le sol, sous la forme de minerais tels que la chromite (FeCr_2O_4). La météorisation, l'oxydation et l'action des bactéries font partie des processus pouvant transformer ces chromites en sels solubles. Le chrome dans les sols, dérivé des roches mères, est présent en concentration plus élevée notamment dans les roches volcaniques dites mafiques [23]. Une concentration élevée de chrome (1,7- 10 mg kg^{-1}) a par exemple été mesurée lors d'une étude menée en 2009 sur des sols de surface prélevés dans les provinces géographiques du Sierra Nevada et la chaîne côtière dans le nord de la Californie, États-Unis [24]. Les processus d'altération, d'érosion des roches ainsi que le lessivage des sols par la pluie sont des sources importantes de libération du chrome dans l'environnement et de son acheminement vers les eaux de surface et les nappes phréatiques.

Le chrome est également émis dans l'atmosphère sous forme d'aérosols terrigènes à partir de sources naturelles, mais peut aussi provenir de sources industrielles. Lors de la combustion des fossiles, les effluents miniers et ceux provenant de l'industrie métallurgique ou chimique, la vapeur de chrome se condense rapidement sur les particules atmosphériques, qui se déposent progressivement sur les sols et les milieux aquatiques. Les quantités de chrome dans l'environnement sont liées essentiellement à des émissions et des rejets d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage de cuir ou l'industrie textile. La présence du chrome dans l'environnement entraîne également sa présence dans les aliments, dont la teneur en chrome total des aliments varie considérablement. Les données sur les concentrations en chrome hexavalent sont très rares en ce qui concerne les produits alimentaires mais des données pour le Canada concernant les principales sources alimentaires du chrome total existent. Des concentrations de chrome variant de 0,13 à 0,85 mg kg^{-1} ont été déterminées dans divers fruits de mer vendus au Canada, le lait et les produits laitiers (teneur moyenne de 0,06 mg kg^{-1}), la viande (0,07 mg kg^{-1}), les céréales (0,17 mg kg^{-1}), les pommes de terre (0,05 mg kg^{-1}). Les boissons gazeuses et les jus de fruit en contiennent généralement moins de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ et le sucre (0,34 mg kg^{-1}). L'apport quotidien total de chrome serait plus élevé pour les fumeurs à cause de la présence de chrome dans les cigarettes.

Le site de *Joseph Forest Products Wallowa country*, d'Oregon aux États-Unis est un exemple d'une pollution au chrome très élevée dans l'histoire de l'industrie de traitement du bois. La contamination sur le site a été causée durant l'exploitation mais également lors de sa destruction en 1974 suite à un incendie. L'incendie a détruit le bâtiment de traitement de bois et a provoqué un écoulement d'une solution d'arséniate de cuivre et de chrome utilisée dans les procédés de la préservation du bois. La solution s'est écoulée directement dans le sol. La compagnie a fait faillite en 1984 et n'a pu assumer l'assainissement du site demandé par le département de la qualité de l'environnement de l'état de l'Oregon. Des analyses de l'EPA (*Environmental Protection Agency*) en 1985 révélèrent de hautes concentrations en arsenic et en chrome dans les sols. De plus, cette contamination avait atteint les nappes phréatiques d'une région située à presque 5 km qui fournit l'eau potable à plus de 2000 personnes. Les premières investigations démontrèrent que l'eau potable, fournie par une entreprise située près du site, était menacée par la contamination. L'EPA décida d'excaver plus de mille tonnes de sol fortement contaminé et installa une barrière d'accès. Ces mesures assurèrent une qualité de l'eau pendant que l'EPA dirigeait une analyse de risque et prévoyait un plan de traitement à long terme du site. Le site fut placé sur la NPL (*National Priorities List*) des États-Unis le 31 mars 1989. En septembre 1992, l'EPA entrepris le

traitement du site qui inclut l'excavation des terres polluées, la démolition des anciens bâtiments, la mise en décharge du sol pollué et des débris, l'élimination des containers de stockage, et le suivi de la qualité de l'eau de traitement du site s'est achevé en mai 1993. Au total, plus de 6000 tonnes de sol et de débris ont été envoyés en décharge. La qualité de l'eau a été suivie encore pendant trois ans. La dernière investigation du site date de septembre 1998 et a confirmé qu'il ne présentait plus de risques, aussi il a été rayé de la NPL le 4 novembre 1999 [10].

Le tannage de cuire et le domaine du textile font partie des industries les plus polluantes en terme de chrome hexavalent. En Inde et en Bangladesh, les conditions de travail dans ces domaines restent préoccupantes. D'après le *Blacksmith Institute*, en 2013, Hazaribagh est considéré comme l'endroit le plus contaminé et pollué de la planète. Les cours d'eau et les nappes phréatiques sont pollués en chrome hexavalent et différents métaux lourds, rendant les terres agricoles environnantes impropres pour les cultures. En effet, Hazaribagh est un *Eldorado* pour 3700 entreprises européennes qui sont concernées par le tannage du cuir. Malgré les conséquences catastrophiques, les industriels et plusieurs tanneries préfèrent prendre le risque d'évacuer les eaux contaminées illégalement dans les cours d'eaux, et cela pour éviter des frais supplémentaires pour l'utilisation des stations d'épurations, tout en sachant que cette pratique est passible de lourdes amendes.

En France, le site de Bois-Colombes (92), anciennement exploité par la société HISPANO-SUIZA, est pollué suite à d'importantes fuites d'acide chromique ayant contaminé le sol. Pour éviter des transferts de chromate par lessivage vers la nappe souterraine, lors des travaux de réhabilitation, un projet de dépollution chimique *in situ* (procédé *chromstab*) basé sur la réduction électrochimique des ions de chrome hexavalent en chrome trivalent en injectant dans le sol une solution d'hydrosulfite de sodium⁴, a été lancé en 2003. L'évaluation de la masse de chrome hexavalent sur une zone de 16 m x 16 m sur 15 m de profondeur était de 962 kg. Après trois mois de traitement, l'évaluation de la masse de chrome hexavalent résiduelle était de 118 kg.

1.1.4 Règlements

A partir de 1992, l'*US-Environmental Protection Agency (US-EPA)* a réglementé les teneurs en chrome total dans l'eau potable (chrome trivalent et chrome hexavalent) dans le cadre du *National Primary Drinking Water Regulations*. Le *Federal drinking water* standard aux États-Unis fixe la norme de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de chrome total (CrT) dans l'eau potable. Le choix d'une norme basée sur le chrome total en solution est lié aux réactions réversibles de réduction-oxydation possibles de Cr(III) et Cr(VI). Dans le cas d'un niveau de CrT au dessus de la norme, la présence de 100 % d'ions de Cr(VI) considérée comme une possibilité car elle représente le plus grand risque potentiel. Des analyses spécifiques au Cr(VI) sont alors effectuées.

Les États-Unis (le New Jersey particulièrement) envisagent la diminution du niveau maximal de contaminant, dénommé MCL (*Maximum Contaminant Level*) de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ à $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le CrT, mais déclarent qu'ils n'ont pas d'instrumentation avec des limites de détection aussi faibles⁵. Cela constituait l'une des principales motivations pour le développement d'une nouvelle méthode nommée *Ultra-Low LOD Chromatography* pour le dosage de chrome hexavalent dans l'eau potable publiée en Novembre 2011 (US-EPA, 2011) et de l'activité émergente de recherche scientifique autour de la détection de chrome hexavalent d'une manière sélective et sensible.

Le niveau maximal de contaminant (MCL) actuel décidé en Californie est fixé à $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de CrT, le MCL spécifique au chrome hexavalent étant fixée depuis 2014 à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ⁶. À titre de comparaison, les normes du chrome total fixées au Kazakhstan, en Allemagne, au Royaume-Unis et au Japon sont de 3,1, 50, 50 et $50 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivement [13].

4. <http://www.ingenieurspourdemain.fr>

5. New Jersey Drinking Water Quality Institute (NJDWQI). 2010. Testing subcommittee meeting minutes Online : <http://www.state.nj.us/dep/watersupply/pdf/minutes100224.pdf>.

6. California Department of Public Health (CDPH). 2014. Chromium-6 in drinking water : MCL update. Online : <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/Chromium6.aspx>.

Les laboratoires canadiens, *water labs*, effectuent des analyses de CrT dans les puits des particuliers par la technique de chromatographie ioniques. L'analyse d'un échantillon d'eau peut coûter entre 15 dollars (pour un seul paramètre chimique) et 230 dollars (pour l'ensemble des paramètres chimiques). Si cette analyse met en évidence une concentration de chrome total supérieure à $50 \mu\text{g L}^{-1}$, le laboratoire peut alors effectuer une seconde analyse visant à quantifier séparément les deux types de chrome, trivalent et hexavalent. Toutefois, les données disponibles sur la présence de chrome hexavalent dans les eaux potables restent incomplètes, à cause des difficultés d'analyse à l'échelle de trace.

En France, l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail), dans un avis rendu en 2012, alerte en particulier sur le fait qu'un mécanisme d'action sans seuil ne saurait être écarté, préconisant par conséquent un abaissement de la limite de qualité de l'eau de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ à $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI). Une limite encore plus basse est recommandée, mais se heurte entre autre à des difficultés techniques pour l'obtention de seuil de détection de cet ordre avec une bonne robustesse. Aux États-Unis, des propositions d'abaissement du seuil à $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2009, puis à $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2011 ont été formulées, sans toutefois avoir été appliquées, illustrant là encore la nécessité de développer des techniques capables de répondre à ces besoins.

1.2 Méthodes de dosage du chrome

Le chrome présent dans l'eau potable n'a ni gout, ni odeur, ni couleur, et seule une analyse chimique permet de détecter sa présence. Généralement, le chrome total est quantifié comme étant la somme de tous les états d'oxydation présents dans la solution. Or, la détection spécifique des formes Cr(III) et Cr(VI) est essentielle pour évaluer le risque potentiel dans une situation environnementale donnée vis-à-vis de la santé humaine, la contamination des sols, des eaux et l'impact de ce polluant sur l'environnement. En solution aqueuse, il existe de nombreuses méthodes d'analyse pour déterminer des concentrations de chrome total, ou d'une façon plus spécifique le chrome hexavalent. L'accent est mis ici sur la détermination du chrome en milieu liquide en présentant les techniques conventionnelles ainsi que des techniques alternatives qui sont en cours de développement pour une utilisation sous forme de microcapteurs.

1.2.1 Techniques conventionnelles

La technique la plus connue pour doser le Cr(VI) et le Cr(III) séparément est la chromatographie en phase liquide (HPLC) couplée à un générateur inductif de plasma (ICP) et spectroscopie de masse (MS) (HPLC-ICP-MS) [25]. Plusieurs autres techniques d'analyses ont été utilisées pour doser le chrome hexavalent, nous citerons par exemple, les méthodes de dosage par spectrophotométrie d'absorption à flamme [26], fluorimétrie [27], les méthodes de chimiluminescence [28], spectrométrie de fluorescence X [29], méthodes électrochimiques [30, 31] et dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazine (colorimétrie) [32].

La difficulté de doser séparément les formes trivalentes et hexavalentes présentes dans le même échantillon peut être surmontée en faisant appel à la méthode de spectroscopie d'absorption moléculaire ou à des méthodes électrochimiques. Les autres techniques, très sensibles pour l'analyse élémentaire, ne permettent que de doser le chrome total ou nécessitent une étape de séparation au préalable pour doser spécifiquement les différents états d'oxydation du chrome. La méthode spectrophotométrique qui est basée sur une réaction colorimétrique avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) en solution acide permet quant à elle un dosage spécifique du Cr(VI) en milieu aqueux de façon plus directe.

Le protocole d'analyse du chrome hexavalent dans les rejets industriels consiste à prélever les échantillons susceptibles de contenir du chrome dans des bouteilles en plastique ou en verre

nettoyées selon des protocoles stricts. Ces échantillons sont préservés avec de l'acide nitrique permettant d'avoir un temps de maintien des échantillons sur une durée de six mois afin de les transporter vers un laboratoire externe souvent loin des effluents et des sites industriels pour effectuer l'analyse chimique. Cette procédure souffre de plusieurs limitations, elle implique notamment : (i) des personnels qualifiés pour toutes les étapes d'échantillonnage et d'analyse, les soumettant ainsi à un danger potentiel de toxicité, (ii) un délai long d'échantillonnage et de transport des échantillons au laboratoire d'analyse, entraînant un temps avant résultat pouvant aller de quelques jours à plusieurs semaines, (iii) des risques liés au transport même des échantillons, et des difficultés d'exportation de ces larges volumes lorsque les laboratoires d'analyse sont dans un pays différent du site de prélèvement, (iv) d'importants volumes de réactifs, d'acides et de solvants sont nécessaires pour réaliser l'ensemble des protocoles décrits par les normes. En outre, des travaux récents ont montré qu'il peut y avoir des problèmes significatifs avec la détermination du chrome dans des échantillons d'eau réels avec ces méthodes, notamment liées à des contaminations lors des prélèvements ou du transport, ou encore à la méthode de mesure elle-même. À titre d'exemple, dans une étude [33] où plus de 1500 échantillons d'eau potable ont été analysés à la fois pour les taux de chrome total et hexavalent, il a été révélé que pour près de la moitié des échantillons, les concentrations de chrome hexavalent mesurées par chromatographie ionique (IC) ont été supérieures à la concentration totale de chrome mesurée par plasma à couplage inductif/spectrométrie de masse (ICP/MS). Ces différences sont attribuées à des problèmes de préservation d'échantillon ou à la différence du comportement de Cr(III) par rapport au Cr(VI) au sein du système ICP/MS. Les protocoles relatifs à la détection de chrome hexavalent avec les techniques conventionnelles ont connu des améliorations notables, cependant, ces techniques restent encombrantes, dépendantes d'un personnel qualifié et surtout coûteuses. Il est donc important de trouver des méthodes alternatives (outils d'analyse continue, ou déployables sur site) à ces outils d'analyse existants.

De nouvelles techniques de fabrication issues de l'apparition des microtechnologies permettant une production en masse de microsystèmes ont permis de réduire le coût de fonctionnement et la taille de dispositifs, autorisant une consommation faible de réactifs chimiques et de solvants. Une telle miniaturisation pourra permettre, outre un suivi des points potentiellement à risques, un gain de temps au niveau de l'analyse globale et implicitement un meilleur criblage des zones sensibles.

1.2.2 Techniques alternatives

Le développement de capteurs sensibles et sélectifs pour le Cr(VI) est depuis longtemps un sujet de préoccupation pour la communauté scientifique, notamment pour les chimistes analytiques. Dans cette partie, est proposé un aperçu général sur les capteurs de chrome, plus particulièrement, ceux utilisés dans la littérature pour la détection du chrome hexavalent d'une manière sélective. Deux grandes classes de détecteurs de chrome hexavalent peuvent être cités dans le cadre du développement des microcapteurs : les détecteurs électrochimiques et optiques.

1.2.2.1 Capteurs électrochimiques

La littérature reporte que les transducteurs électrochimiques sont de loin les plus communs pour la détection de chrome hexavalent [34, 35, 31]. L'intégration des méthodes électrochimiques à des capteurs miniaturisés offre potentiellement la sensibilité et des avantages en terme de coût total de la plateforme d'analyse. Ils sont relativement simples à mettre en œuvre [36, 37], leur intégration pouvant également tirer profit des technologies existantes telles que les réseaux de communication pour l'acquisition de données *in situ* et en temps réel. Nous distinguons, les capteurs potentiométriques, conductimétriques et ampérométriques.

La plupart de ces capteurs électrochimiques requièrent l'utilisation d'un agent chélatant pour la reconnaissance spécifique du chrome hexavalent. On peut citer en particulier les travaux de

Young-Woo Choi et *al* [34] et Mohammad Mazloum Ardakani et *al* [38] qui ont utilisé des systèmes potentiométriques utilisant des membranes en matrices de poly(vinyl chloride) (PVC) pour détecter le chrome hexavalent. Des réactifs commerciaux ont aussi été utilisés comme ionophores sélectifs au chrome hexavalent, à savoir le sel d'ammonium quaternaire aliquat 336 [34], l'oxyde de triéthylamine phosphine [39], la rhodamine B [40] ou encore la tributylphosphate, utilisée par A. Zazoua et *al* [41] au niveau de la grille d'un transistor à effet de champ sélectif aux ions ou ISFET (*Ion selective fielf effect transistor*). Des membranes solides à base de sulfate de plomb [42] ont été également utilisées pour la spéciation de chrome hexavalent. Les matériaux SiO_2/ZrO_2 obtenus dans un procédé sol-gel par Antonio Alfaya et *al* [43] ont également été utilisés comme des phases électroactives pour les capteurs potentiométriques de chrome hexavalent.

La détection électrochimique de traces de chrome hexavalent a également été mentionnée à travers de nombreux travaux autour de la voltamétrie cyclique [44, 45, 46] et la modification chimique des électrodes de travail [47]. Parmi ces méthodes, la voltampérométrie inverse anodique a été récemment exploitée par Lee E Korshoj et *al* [46] pour une détection spécifique des ions de chrome hexavalent. Le principe de détection repose sur une réaction électrocatalytique entre le chrome hexavalent et un composé organique, le bleu de méthylène, préalablement immobilisé chimiquement sur la surface des électrodes d'or. Le bleu de méthylène peut être réduit en présence de chrome hexavalent en formant le bleu de leuco-méthylène (LMB), la forme réduite de bleu de méthylène, qui est incolore, catalyse la réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent pour redonner de nouveau la forme oxydée (bleu de méthylène). Le suivi de la réaction électrocatalytique est assuré par un montage de voltamétrie cyclique illustré à la figure 1.1.

La détection électrochimique remplit toutes les conditions d'intégration comme les microélectrodes miniaturisées peuvent être facilement fabriquées. Ceci confère un intérêt croissant pour coupler et intégrer les mesures électrochimiques avec une plateforme EWOD pour effectuer des dosages chimiques et biochimiques. Cependant, l'inconvénient de cette technique de détection, est qu'elle ne peut être utilisée que pour détecter les propriétés électriques des espèces chimiques subissant une réaction d'oxydo-réduction (*Redox*), et elle est donc limitée à la détection des espèces électroactives [48].

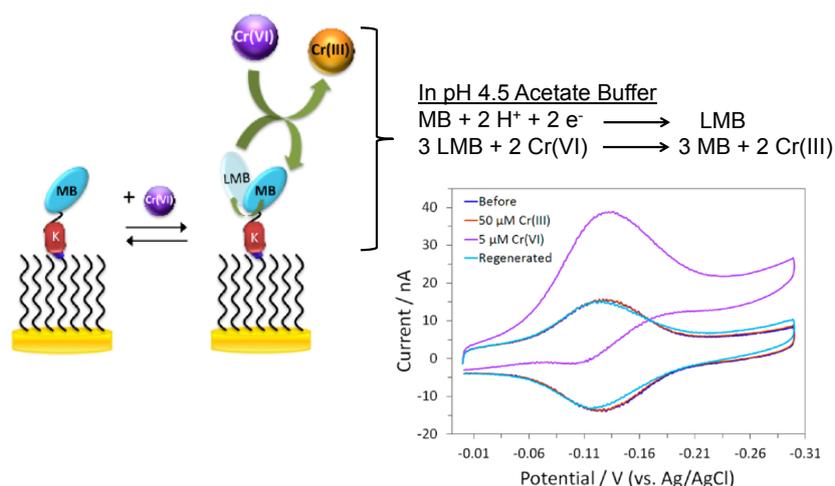


FIGURE 1.1 – Mécanisme de fonctionnement d'un capteur électrochimique ionique (*E-ION sensor*) et voltampérogramme de la réponse du capteur en présence du tampon acétate, de 50 μM de $Cr(III)$, 5 μM de $Cr(VI)$ et après la régénération du capteur ($pH = 4,5$, vitesse de balayage = 10 $mV s^{-1}$). Adapté de [46].

1.2.2.2 Capteurs optiques

En ce qui concerne les capteurs optiques pour la détermination des traces de Cr(VI) en milieu liquide, peu de travaux ont été publiés comparativement aux méthodes électrochimiques. Dans le cas du capteur développé par Castillo et al [49, 50], le capteur est basé sur le transport des ions de chrome hexavalent à travers une membrane échangeuse d'anions (*Raipore R1030*). Cette membrane facilite le procédé de dialyse de *Donnan* permettant de concentrer les ions de Cr(VI) en utilisant un gradient de pH plutôt qu'un gradient de potentiel. La réaction chimique sélective des ions de Cr(VI) avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) à l'intérieur du capteur facilite à son tour la perméabilité des ions de chrome hexavalent à travers la membrane, conduisant à la formation d'un complexe cationique qui est rejeté par la membrane. La détection du complexe est assurée par l'utilisation d'une fibre optique intégrée à une cellule optique contenant l'échantillon. P. Suresh Kumar [51] a conçu un capteur à base de fibre optique à champ évanescent exploitant une LED verte comme une source lumineuse pour détecter des traces de chrome hexavalent *via* la réaction colorimétrique de Cr(VI) avec le DPC. En effet, l'interaction de la solution de chrome hexavalent avec le champ évanescent de la fibre optique conduit à une variation de la réponse spectrale de la fibre optique. Des mesures d'intensité peuvent être effectuées et corrélées avec la concentration du chrome hexavalent présent dans le milieu.

1.3 Architecture du système

Ainsi, à ce jour, peu d'outils d'analyse continue ou déployables sur site existent pour la surveillance et le contrôle des rejets industriels chargés de chrome hexavalent, ou de la qualité des eaux de consommation. Afin de mettre en place de tels outils, il faut donc répondre aux besoins d'une détection facile à mettre en œuvre, rapide, sensible, miniaturisée, parallélisable, robuste et déployable en réseaux de surveillance.

Nous introduisons ici les éléments de base des trois principales briques retenues dans le cadre de nos travaux pour un système visant cet objectif : la spectroscopie d'absorption liée à la formation d'un complexe par réaction chimique sélective comme principe de détection pour l'application choisie, la microfluidique digitale pour la manipulation des fluides en faibles volumes (transport et réaction chimique assurant la sélectivité), le microrésonateur optique polymère comme principe de transduction sur puce. L'architecture et les choix technologiques sont inhérents à chacune des briques et tiennent compte également de la future intégration de ces éléments.

1.3.1 Spectroscopie d'absorption en vue d'une intégration avec une plateforme microfluidique

Pour la mesure analytique sensible et sélective des ions métalliques de chrome hexavalent, les méthodes de détection optiques semblent les plus adaptées, en particulier la méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à l'aide du 1,5-diphénylcarbazine, comme exposé précédemment. Cette méthode est la technique conventionnelle de référence la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome hexavalent dans différentes matrices. La caractérisation optique de chrome hexavalent se fait par l'absorption de la lumière (longueur d'onde optimale autour de 540 nm du complexe coloré formé avec le 1,5-diphénylcarbazine, chromogène unique de par sa grande sélectivité et sensibilité à former des complexes avec les ions de chrome hexavalent en milieu liquide. Elle s'applique au dosage du chrome hexavalent contenu dans les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles. Cette méthode en spectrophotométrie conventionnelle, permet de mesurer des concentrations allant de 100 à 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI).

1.3.1.1 Principe de la spectroscopie d'absorption

Lorsqu'une lumière d'intensité, I_0 , passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 selon un rapport appelé absorbance de la solution et noté A :

$$A = \log_{10}.(I_0/I) \quad (1.1)$$

Cette relation, appelée loi de Bouguer, fut découverte par Pierre Bouguer en 1729 [52] puis reprise par Johann Heinrich Lambert en 1760 et finalement August Beer en 1860 y introduisit la concentration. La loi de *Beer-Lambert* qui dérive de la loi de Bouguer décrit qu'à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution et à la longueur du chemin optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). La loi de *Beer-Lambert* est applicable dans une certaine plage de concentration : en effet, au delà d'une concentration limite, la proportionnalité n'est plus vérifiée en raison d'une quantité de lumière réfléchie non négligeable. Pour des mesures de traces ou d'ultra-traces dans des échantillons de turbidité raisonnable, la loi de *Beer-Lambert* demeure parfaitement adaptée. Ainsi, pour une solution contenant une seule espèce absorbante :

$$A = \epsilon.c.\ell \quad (1.2)$$

A est l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ . ϵ (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution à cette longueur d'onde. C (mol/l) est la concentration de l'espèce absorbante et ℓ (en cm) est la longueur du chemin optique. La loi de *Beer-Lambert* est dite additive. Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

En milieu acide, les ions du chrome hexavalent réagissent selon des ratios optimaux (métal/ligand) d'une manière totale avec DPC ($\text{C}(\text{NH})_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$) et forment un complexe roux-violet. L'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent.

La chimie décrite ci-dessus est connue depuis 1900, quand Paul Cazeneuve [53] a observé que le chrome hexavalent forme un composé d'une couleur magenta en réaction avec le DPC. Le mécanisme global de réaction n'est cependant toujours pas élucidé. L'explication disponible à nos jours est que, les ions Cr(VI) oxydèrent d'abord, le DPC en diphénylcarbazone et seraient donc simultanément réduits en ions Cr(II). La forme énolique de la carbazone réagirait avec les ions du Cr(II) pour former le complexe coloré. La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie dans le visible, à très faibles teneurs ($30 \mu\text{g L}^{-1}$).

La réaction est très spécifique au Cr(VI), limitant ainsi les interférences, même si plusieurs autres espèces métalliques sont connues pour réagir avec le DPC, en l'occurrence Cu(II), Fe(III), l'Hg(II), Mo(VI) et V(V) mais leurs interférences sont présentes seulement à des concentrations élevées. Par exemple, des interférences analytiques sont observées si la concentration en vanadium est dix fois supérieure à celle du chrome, le molybdène hexavalent et les sels de mercure causent des interférences mais seulement lorsque leurs concentration sont supérieures à 200 mg L^{-1} [54].

1.3.1.2 Mesure d'absorption dans de faibles volumes

Les principaux inconvénients liés à la mise en œuvre de la spectroscopie d'absorption par des équipements conventionnels sont liés la lourdeur des instruments et des protocoles (échantillonnage, transport, manipulation, analyse), impliquant des coûts de revient et délais importants ainsi que de nombreux facteurs d'erreurs.

Dans l'optique d'accélérer l'obtention du résultat, d'obtenir des données plus robustes, mais également de limiter le cout par analyse pour un contrôle continu des procédés de dosage et une surveillance déployable sur site, une des méthodes possibles consiste à utiliser une approche laboratoire sur puce, en concevant un système capable de travailler sur le site de prélèvement, avec

un degré d'automatisation élevé et de fournir un résultat dans un délai court. L'enjeu majeur de la miniaturisation de la spectroscopie d'absorption concerne la diminution de la longueur d'interaction avec l'analyte et donc la sensibilité du dispositif, qu'il s'agira de considérer prioritairement lors des choix réalisés. Les fluctuations d'amplitude de la source (le bruit) ont également un rôle sur les performances, et deviendra non négligeable lorsqu'il s'agira d'intégrer l'ensemble de la chaîne de mesure.

Concernant la longueur d'interaction, des méthodes ont été proposées dans la littérature afin de pallier à cette problématique de miniaturisation, comme l'utilisation de la lumière lente dans les guides à cristaux photoniques [55] ou la fabrication de nouvelles géométries de guides d'ondes [56]. Notamment, les techniques dites « multi-pass » (*Multipass spectroscopic absorption cells*) avec réflexions multiples ou fondées sur des résonateurs optiques paraissent particulièrement adaptées.

1.3.2 Microfluidique digitale

La manipulation contrôlée de faibles volumes d'analytes est l'un des facteurs clés dans le développement d'une plateforme miniaturisée d'analyse pour des biocapteurs ou des capteurs chimiques dédiés à la mesure environnementale. La microfluidique, définie par Whitesides comme "la science et la technologie des systèmes qui manipulent de petits volumes de fluides (10^{-9} à 10^{-18} litres), en utilisant des canaux de la dimension de quelques dizaines de micromètres", est particulièrement adaptée pour ces manipulations, dans la majorité des cas sous la forme de canaux aux dimensions sub-millimétriques (largeurs et épaisseurs typiques de l'ordre de la centaine de μm) au contact du capteur pour permettre le transport de l'analyte à sa surface. Ces dispositifs microfluidiques peuvent être utilisés pour obtenir des systèmes plus rapides, sensibles, miniaturisables, parallélisables, économes en coût/énergie/volumes de réactifs et plus facilement déployables sur le terrain. La microfluidique en canaux, qui est l'approche majoritaire, est fondée sur des écoulements continus dans des géométries figées. Elle se heurte à certaines difficultés quant à son intégration, le principe des écoulements par pression nécessitant des composants externes telles que des pompes ou des vannes afin de gérer les flux, impliquant de plus des consommations énergétiques importantes. Si les microcanaux utiles sont de faibles volumes, les phases de remplissage de ces systèmes, associées aux volumes nécessaires dans les capillaires reliant les microcanaux aux éléments externes que sont les pompes ou les vannes d'actionnement, font qu'une grande partie du volume total des réactifs est perdue. Enfin, de par leur structure, ces puces doivent être fabriquées de façon spécifique par application et offrent peu de possibilité en termes de flexibilité d'architecture, de reconfiguration ou de redimensionnement [57].

L'avènement de la microfluidique digitale, ou encore microfluidique discrète, qui permet la manipulation de gouttes discrètes sur un réseau de microélectrodes par actionnement électrique (figure 1.2), présente une alternative particulièrement bien adaptée à des opérations séquentielles, automatisées, et offre d'autre part de bonnes caractéristiques pour la miniaturisation et le pilotage numérique. Si la technologie de la microfluidique digitale existe, son intégration avec un système de détection est encore peu développée et représente l'un des principaux verrous à l'obtention de véritables laboratoires sur puce, visant dans une même opération totalement automatisée la manipulation, le prétraitement et l'analyse de l'échantillon avec des volumes réduits par rapport à la microfluidique continue, qui nécessite des volumes morts bien plus conséquents.

Notre démarche consiste ainsi à l'étude de la faisabilité d'intégration de la méthode de spectroscopie d'absorption pour la détection d'ions métalliques de chrome hexavalent sur une puce de microfluidique digitale EWOD (*Electro Wetting On Dielectric*). Cependant, l'analyse des échantillons au sein d'une plateforme de microfluidique digitale avec de faibles volumes présente un défi pour l'analyse optique puisque, comme nous l'avons déjà introduit, la sensibilité d'un capteur optique fonctionnant sur le principe de la mesure d'absorption dépend de la longueur d'interaction du faisceau lumineux et de l'analyte à doser. Dans la partie suivante, nous allons faire le point sur les guides d'onde de type microrésonateurs optiques afin de définir une méthode

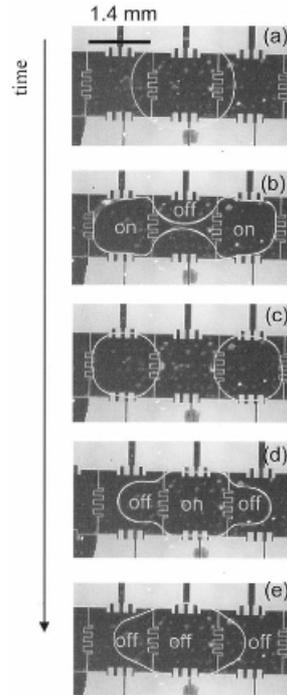


FIGURE 1.2 – Illustration d’une séquence de division de gouttes (volume : $0,2 \mu\text{L}$ par application de potentiels électriques sur des micro-électrodes planaires en microfluidique digitale. Adapté de [58].

adaptée à la détection des ions métalliques de chrome hexavalent dans le visible selon le principe d’absorbance expliqué dans la section 1.3.1 en vue d’une intégration future avec un système de microfluidique digitale.

1.3.3 Les microrésonateurs optiques en anneaux

1.3.3.1 Principe d’un microrésonateur

Les résonateurs optiques sont des structures permettant un confinement important de la lumière dans un petit volume à certaines fréquences/longueurs d’onde. Ils présentent un grand intérêt de par le phénomène d’exaltation de champ aux longueurs d’ondes de résonance, ainsi que par leur faible encombrement permettant une haute densité d’intégration. En optique, ils interviennent principalement dans des lasers, interféromètres ou encore dans des oscillateurs paramétriques optiques [59].

Le résonateur le plus connu, l’interféromètre de Fabry-Pérot [60], représente la forme la plus simple de résonateur optique. Il est constitué de deux miroirs parallèles semi-réfléchissants positionnés face à face et effectue des allers et retours entre les deux miroirs, interférant à chaque passage. De tels résonateurs sont limités par leur facteur de qualité Q , du fait des difficultés liées à la conception de miroirs de haute qualité optique, à leur alignement ou encore à leur intégration.

Il existe cependant des alternatives dont la réalisation est moins complexe et l’intégration plus aisée à travers les microrésonateurs optiques. Le principe de fonctionnement de ces microrésonateurs repose sur le confinement de la lumière dans la cavité par réflexion totale interne. À la résonance, lorsque l’onde optique est à la longueur d’onde spécifique aux conditions de résonance du système, des interférences constructives apparaissent. Dans le cas d’un microrésonateur en anneau cela implique que le chemin optique parcouru soit un multiple entier de la longueur d’onde. Dans ces microrésonateurs, deux types de modes de propagation sont distingués : les

mode guidés représentés à la figure 1.3 (a) et les modes de galerie (*Whispering Gallery Modes*), nommés en référence à un phénomène acoustique similaire [61] et illustrés à la figure 1.3 (b et c).

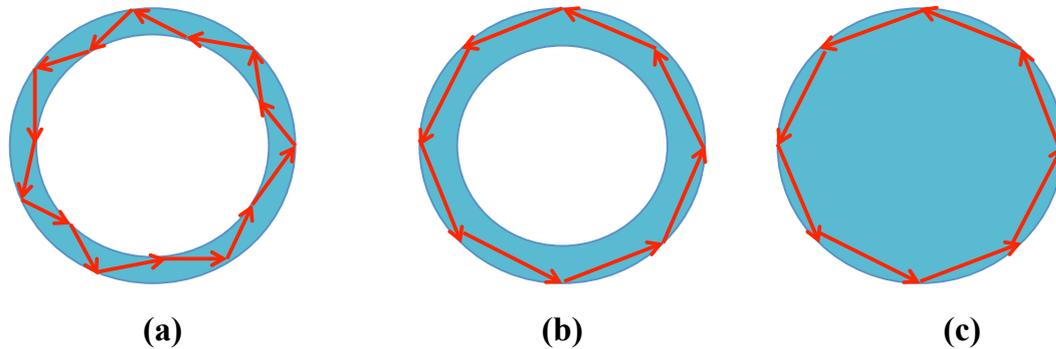


FIGURE 1.3 – Illustration du confinement de la lumière par réflexion totale interne dans trois types de microrésonateurs circulaires : (a) micro-anneau en régime de modes guidés, (b) micro-anneau en régime de modes de galerie, (c) micro-disque en régime de modes de galerie. Adapté de [62].

Différentes structures de microrésonateurs peuvent prendre des aspects variés, avec des formes planaires (ex : anneaux, hippodromes et disques) ou encore des microsphères dans un matériau optique transparent dans le domaine spectral d'intérêt. Les microsphères dans lesquels l'onde optique circule en utilisant les modes de galerie sont généralement constituées de la silice fondue, chalcogénides et des polymères tel que le polystyrène [63]. En dépit de leur fort coefficient de qualité optique, ces microsphères restent délicats dans leur mise en œuvre et souffrent de problèmes liés à la reproductibilité et l'intégration. En contrepartie, les structures planaires permettent une intégration monolithique sur une puce, une bonne reproductibilité et une contrôlabilité du processus de fabrication, par conséquent, les microrésonateurs en anneaux, en hippodromes et en disques sont appropriés aux applications liées à la détection en milieu liquide [64]. En se basant sur ces considérations, nous avons porté notre choix sur la structure planaire en anneau.

Ces différentes structures ont ouvert la voie à une série d'applications dans des domaines très variés en raison de leur potentiel en optique non linéaire à faible puissance, notamment dans le domaine des télécommunications, avec la réalisation de filtres passifs d'ordre arbitraire [65], de filtres accordables et de modulateurs optiques à débit élevé [66]. Les télécommunications ont ainsi longtemps constitué le principal domaine de recherche des microrésonateurs optiques, avec pour conséquence des développements principalement effectués dans le domaine spectral du proche infra-rouge. Des domaines plus originaux ont également été explorés avec une utilisation comme capteur mécanique [67], oscillateur optomécanique [68] ou encore accéléromètre [69]. Parallèlement, leur intégration dans des microcanaux pour différentes applications a été démontrée dans [70, 71, 72]. Il existe aussi de nombreuses autres applications, comme par exemple les travaux reportés par l'équipe de Yupapin en nanomédecine, pour lesquels des microrésonateurs optiques ont été utilisés pour le piégeage de principes actifs, leur délivrance, le stockage de molécules et de nanoparticules dans des guides creux [73, 74, 75].

Peu à peu, les résonateurs optiques en anneau sont également apparus comme de bons candidats pour concevoir des capteurs chimiques et biologiques compacts, sensibles, et adaptés à la mesure en faibles volumes comme c'est majoritairement le cas pour le domaine de la microfluidique. À titre d'exemple, la détection de la liaison d'une molécule unique à la surface d'un résonateur a été démontrée par Andrea Armani *et al* [76] et Venkata Dantham *et al* [77]. Ce résultat remarquable fait du microrésonateur optique, une méthode de détection sans marquage parmi les plus sensibles actuellement [78] dans la détection biologique et chimique. C'est ce qui a en partie motivé le choix de cette technique dans le cadre de notre application.

Dans le cas d'un résonateur en anneau, la structure est constituée d'une cavité résonante circulaire couplée avec un écartement (*gap*) déterminé à un (*singly coupled*) ou deux (*doubly coupled*) guides rectilignes utilisés comme ports d'insertion et d'extraction de l'onde électromagnétique. Parmi ces deux géométries, nous avons choisi la configuration à deux guides (figure 1.4), généralement connue sous le nom de *Add/Drop* [79], car il a été démontré par plusieurs auteurs, notamment par Chung-Yen Chao et *al* [80], que le signal de sortie au niveau du port d'extraction permet d'obtenir un plus grand contraste entre les pics de résonance et les zones hors résonances, mais également de limiter les phénomènes de résonances parasites de Fabry-Perot entre les facettes d'entrée et de sortie par rapport à la configuration à un seul guide rectiligne. Ainsi, la détection avec une géométrie *Add/Drop* permet une plus grande sensibilité et fiabilité de mesure [80].

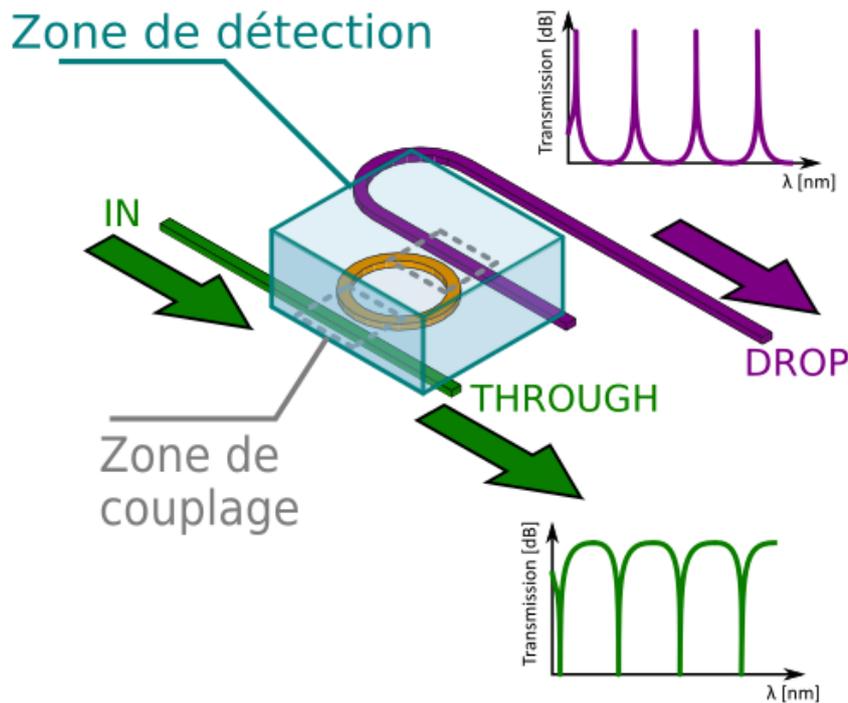


FIGURE 1.4 – Illustration d'un microrésonateur à deux guides.

La notion de champ évanescent mise en jeu dans le principe de fonctionnement du microrésonateur et son interaction avec le milieu adjacent en vue de la détection sera présentée plus en détails dans le chapitre 3. Cela permettra notamment des considérations d'ordre technologique sur les choix des matériaux et procédés de fabrication. Néanmoins, il est important de préciser ici que les technologies retenues prendront en compte la possibilité ultérieure d'aller vers une intégration totale, des principales fonctions présentées ici, ainsi que, à terme, l'ensemble des éléments annexes notamment les sources et détecteurs de lumière. A cet effet, la stratégie de détection à partir du microrésonateur optique pose deux questions en particulier : le choix d'une détection surfacique ou homogène, et de la mesure d'une variation de longueur d'onde ou d'amplitude d'un (ou plusieurs) pic(s) de résonance. Ces éléments font l'objet des deux paragraphes suivants.

1.3.3.2 Détection surfacique ou homogène

L'interaction entre le champ évanescent et l'analyte dans un microrésonateur en anneau peut se faire selon deux méthodes distinctes : la détection surfacique et la détection homogène. Dans la méthode surfacique, la sélectivité de la détection est assurée par une couche de fonctionnalisation greffée à la surface du résonateur, permettant de créer des liaisons spécifiques à certaines

molécules (l'analyte à détecter). Lorsque ces analytes s'immobilisent à la surface du résonateur, ils modifient l'indice effectif du mode guidé, ce qui a pour effet de causer un déplacement du spectre de résonance que l'on peut mesurer comme illustré dans la figure 1.5.

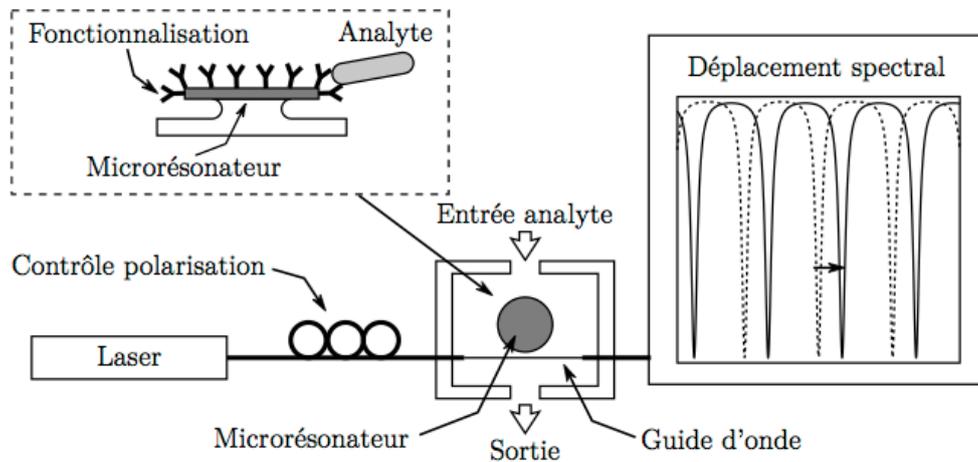


FIGURE 1.5 – Exemple du principe de biodétection surfacique par un microrésonateur en anneau. Adapté de [81].

Ce mode de détection, qui est le plus répandu de manière générale, est très sensible car les interactions se situent au plus près du champ évanescent. La sélectivité de cette configuration est directement liée au type de couche sensible utilisé, et peut s'avérer excellente comme dans le cas d'une réaction anticorps/antigène. Cependant cette méthode est limitée par le vieillissement de la couche sensible se traduisant par des problèmes de réversibilité des cycles d'adsorption/désorption, une sensibilité aux interférents en fonction de la nature de l'analyte à détecter et des temps de réponse liés aux temps d'interaction et d'atteinte du régime permanent en surface.

La méthode homogène consiste à mesurer la variation d'indice de réfraction du milieu environnant aqueux dans lequel sont réparties, de façon homogène, les molécules cibles. Ainsi, ces molécules réparties dans la solution vont modifier l'indice effectif du mode guidé et influencer la réponse du microrésonateur. Si cette méthode permet de se passer de couche sensible, et offre donc une plus grande simplicité, elle n'apporte en revanche aucune sélectivité intrinsèque. Dans notre étude, nous avons choisi la méthode homogène pour tirer profit de sa simplicité, en obtenant la sélectivité par réaction chimique de l'analyte avec le DPC, très approprié au dosage du chrome hexavalent et dont la sélectivité est éprouvée y compris dans des échantillons complexes. Dans ce cas le résonateur optique doit être optimisé pour un fonctionnement à des longueurs d'onde centrées sur le maximum d'absorption de la réaction colorimétrique, qui se situe à 540 nm.

1.3.3.3 Stratégie d'interrogation

Parallèlement aux méthodes de détection, il existe principalement deux techniques d'interrogation des microrésonateurs optiques, à savoir la mesure de la variation de longueur d'onde d'un pic de résonance, comme représenté sur la figure 1.6 et la mesure de variation d'intensité des pics de résonance [82], comme représenté sur la réponse spectrale de la figure 1.7. Notons que Sanogo Yacouba et *al* [62] ont développé un nouveau protocole d'interrogation des microrésonateur optique, basé sur l'association d'un interféromètre optique à faible cohérence sensible à la phase (*Phase Sensitive-Optical Low Coherence Interferometer, PS-OLCI*) et d'un capteur à base de microrésonateurs optiques. Ceci permet de mesurer simultanément le changement d'amplitude et la sensibilité de la phase du signal optique propagé dans la structure résonante.

Le fonctionnement de la majorité des microrésonateurs optiques en anneaux à champ évanescent développés à ce jour est basé sur le principe de suivi du décalage de la longueur d'onde de

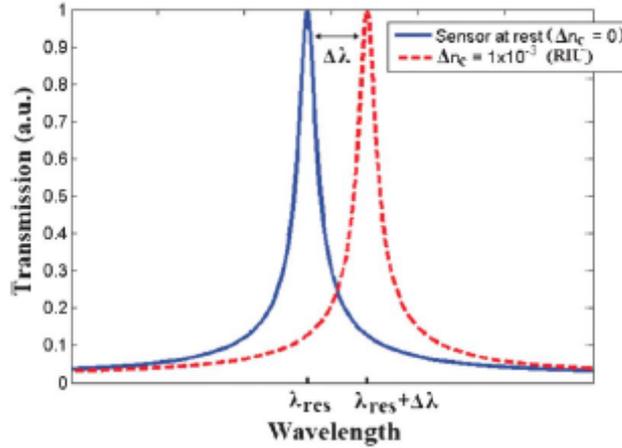


FIGURE 1.6 – Réponse spectrale en transmission d'un résonateur optique à un changement des propriétés de l'analyte, fondée sur le changement d'indice de réfraction réel (Refractive index-based photonic sensors). Figure extraite de [83].

résonance et de l'indice effectif de mode guidé dû au changement de l'indice de réfraction réel de l'analyte. En parallèle à ce phénomène, le couplage de l'onde évanescente issue de l'anneau avec l'analyte peut également entraîner une absorption du champ électromagnétique, qui se traduit par une augmentation des pertes dans le système. Ces deux méthodes de mesure présentent chacune des avantages et des inconvénients. Si la mesure de la variation d'indice de réfraction réel de l'analyte est la plus largement utilisée [84], la mesure de l'absorption de l'analyte à une longueur d'onde donnée offre un très grand intérêt pour les réactions colorimétriques [85, 86], et permet par exemple de réaliser de la spectroscopie d'absorption dans de très faibles volumes. De plus, la mesure d'un décalage de longueur d'onde peut nécessiter un équipement performant en termes de résolution spectrale de l'ensemble source - détecteur de lumière, par rapport à une mesure d'amplitude plus compatible avec une instrumentation intégrable. Ce point sera cependant à conforter par des éléments quantitatifs concernant les variations attendues, tant en décalage de longueur d'onde que de variation d'amplitude.

Dans notre cas, le complexe métallique (Cr(VI)-DPC) étant coloré dans le visible, il constitue un milieu absorbant possédant aussi une partie imaginaire pour son indice de réfraction complexe n_c , soit $n_c = n + ki$ où n est la partie réelle et k la partie imaginaire. La présence d'une partie imaginaire pour les solutions de complexe métallique signifie que les modes guidés sont des modes à fuite caractérisés par une absorption d'énergie par le complexe organométallique. L'absorption sera maximale sous certaines conditions relatives à la formation complète du complexe (Cr(VI)-DPC), conditionnée par le choix des ratios métal-ligand et de la longueur d'onde d'étude. En conséquence, la partie imaginaire k est directement reliée au taux de décroissance de la puissance dans le mode guidé, au temps de vie moyen des photons et au facteur de qualité.

La présence de la solution de chrome hexavalent dans la zone sondée par l'onde évanescente se manifeste alors par les deux phénomènes spectraux décrits plus haut, à savoir un déplacement des pics de résonance (lié à la partie réelle de l'indice de la solution) et une atténuation de la puissance transmise (liée à la partie imaginaire de l'indice de la solution). Le fait que la lumière effectue un très grand nombre de tours dans l'anneau à la résonance, amène une augmentation de la durée (performance du confinement temporel) et de la longueur d'interaction entre le champ évanescent et l'analyte de chrome hexavalent à doser, ce qui est favorable à une augmentation de la sensibilité de la détection. On peut parler alors de longueur effective de chemin optique, qui sera d'autant supérieur à la longueur géométrique de l'anneau que le facteur de qualité sera élevé. En détection chimique, le facteur de qualité est ainsi un paramètre clé à maximiser parce qu'il est déterminant pour la limite de détection et la sensibilité du capteur [80].

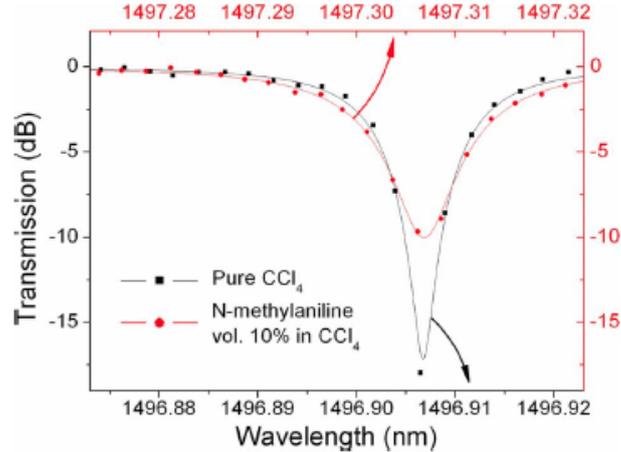


FIGURE 1.7 – Réponse spectrale en transmission d'un résonateur optique autour d'un pic de résonance avant et après injection d'une solution *N*-methylaniline : les points représentent les valeurs expérimentales, les lignes continues représentent le résultat de l'ajustement à un modèle adapté. L'atténuation et l'élargissement de pic de résonance sont dus à l'absorption optique du *N*-methylaniline au voisinage de 1500 nm. Le décalage observé du pic de résonance en terme de longueur d'onde (vers le rouge) est dû à la différence d'indice de réfraction réel avant et après injection. Figure extraite de [82].

1.3.3.4 Intérêt d'un fonctionnement dans le visible

Si, à ce jour, ce type d'analyse est limitée majoritairement à des molécules présentant des bandes d'absorption dans l'infrarouge [87, 88], l'utilisation de microrésonateurs capables de fonctionner dans le domaine du visible représente un enjeu majeur du moment [89] et permettra de répondre à de nombreuses applications intégrables aux systèmes miniaturisés *Lab On Chip*. Ces applications incluent la spectroscopie d'absorption [85] mais également la fluorescence sur puce [90] ou encore des études d'électrodynamique quantique (QED) sur des atomes alcalins [91, 92]. D'une façon plus générale, la détection dans des gammes de longueurs d'onde du visible peut être extensible à d'autres réactions colorimétriques spécifiques, très exploitées en biologie et en chimie (ex : détection enzymatique de glucose).

Un autre argument en faveur d'un fonctionnement dans le visible réside dans la faible absorption de l'eau dans ce domaine spectral, de l'ordre de 1.10^{-3}cm^{-1} , comme illustré à la figure 1.8 à température ambiante dans le domaine spectral compris entre 200 et 1600 μm .

En effet, une des limites fondamentales pour les capteurs en phase liquide fonctionnant dans la gamme infrarouge, est la forte absorption du rayonnement infrarouge par les molécules d'eau pour les longueurs d'onde comprises entre 1,4 et 1.9 μm . Ces bandes d'absorption sont centrées autour de 1500 nm et nous pouvons constater sur le graphique, qu'il présente en revanche une faible bande d'absorption dans le visible précisément autour 500 nm. À titre d'exemple l'absorption de l'eau est estimée à 10cm^{-1} à 1550 nm qui est la longueur d'onde classiquement utilisée dans les capteurs résonants à onde évanescente. Une telle absorption de l'eau limite le facteur de qualité intrinsèque [94], tout en représentant une limite fondamentale de la limite de détection [95, 96].

Il existe cependant de nombreuses difficultés inhérentes à la réalisation de microrésonateurs optiques fonctionnant dans le visible. Les principaux verrous sont la diminution nécessaire des tailles de guides d'ondes associée à la diminution de la longueur d'onde (dimensions typiques passant de plusieurs microns à seulement quelques centaines de nanomètres), la nécessité d'utiliser des matériaux transparents dans le visible et donc des alternatives aux technologies silicium utilisées pour les longueurs d'ondes "télécoms", ou encore la faible disponibilité de sources optiques adaptées. Conscients de ces difficultés, nous avons cependant choisi durant ces travaux de

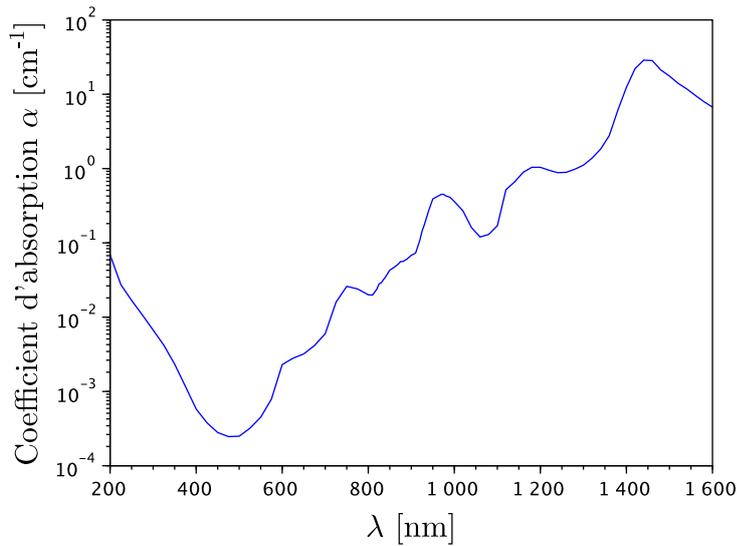


FIGURE 1.8 – *Spectre d'absorption de l'eau à température ambiante sur la gamme [200-1600 nm]* [93].

nous y confronter et tenter de proposer des solutions permettant la création de tels dispositifs.

1.4 Synthèse et objectifs de la thèse

Ces travaux de thèse visent l'étude de la faisabilité de la réalisation d'un microcapteur optique en vue d'une intégration future sur une plateforme de microfluidique digitale pour la mesure de concentration du chrome hexavalent par effet d'absorption dans le visible. Le dispositif envisagé s'appuie sur deux briques technologiques : (i) l'optique intégrée reposant sur un microrésonateur optique en anneau pour la mesure d'absorbance et (ii) la microfluidique digitale. Le principe de mesure du capteur repose sur l'interaction entre le milieu liquide absorbant et le champ évanescent exalté par le résonateur optique. La détection du chrome hexavalent présent en solution repose ainsi sur le suivi d'absorption consécutif à la formation d'un complexe du Cr(VI) avec le 1,5-Diphénylcarbazine à une longueur d'onde spécifique à l'absorption maximale du complexe qui se situe à 540 nm. Cette approche permet d'obtenir une spécificité par la réaction chimique et non par la fonctionnalisation du microrésonateur optique. La plateforme microfluidique digitale permettant quant à elle de réaliser le mélange des réactifs en contrôlant avec précision les volumes de réactifs utilisés, puis d'amener les gouttes à analyser sur le résonateur optique. Cela confère une miniaturisation du système, une portabilité et la manipulation de très faibles volumes d'échantillon, réduisant ainsi le coût des réactifs nécessaire pour la réaction de complexation ainsi que la toxicité des étapes d'analyse. La microfluidique digitale permet alors de contourner les principales critiques faites aux réactions colorimétriques de dosage de métaux lourds, à savoir le manque de reproductibilité lié aux erreurs de dosage des réactifs et le volume important en réactifs, acides et solvants nécessaires. La figure 1.9 illustre le scénario envisagé de l'association d'une plateforme EWOD et d'un microrésonateur optique en anneau ainsi que la séquence typique attendue du dispositif intégrant ces éléments à terme.

Ce projet est une approche pluridisciplinaire qui s'inscrit dans le domaine de l'optofluidique [97] digitale pour l'environnement, ayant pour but de réaliser des plateformes fluidiques digitales intégrant plusieurs fonctionnalités d'analyses chimiques ainsi que les outils optiques adaptés à la détection en milieu liquide au sein du dispositif compact.

Cette thèse s'inscrit dans une nouvelle thématique du laboratoire IMS, à l'interface entre

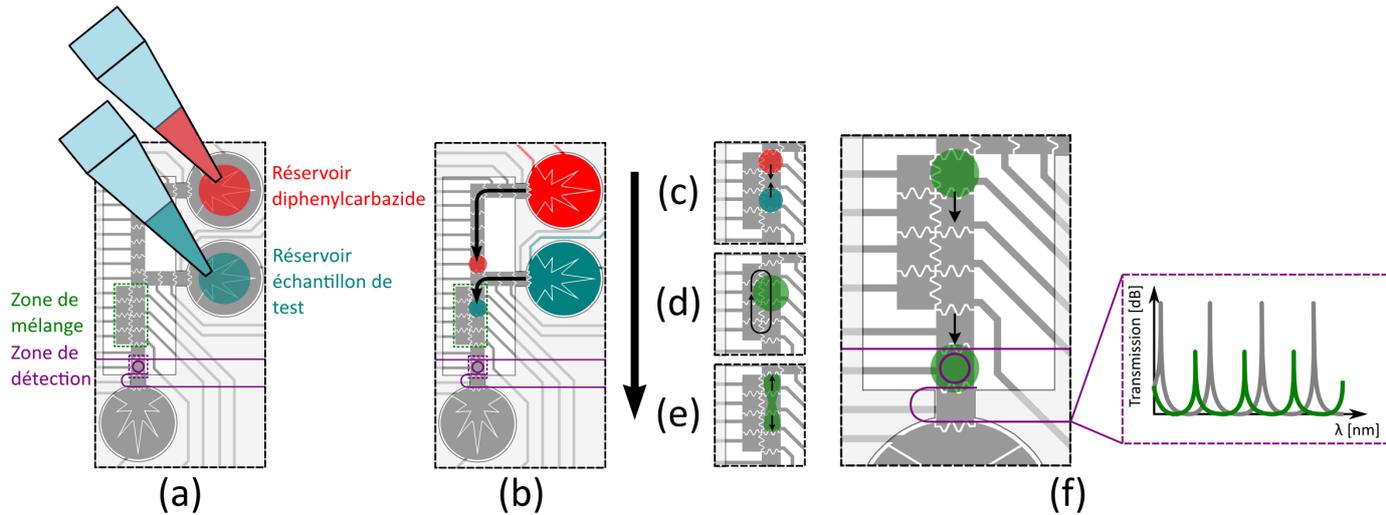


FIGURE 1.9 – Illustration du scénario anticipé pour la détection de Cr(VI) en solution par micro-résonateur optique intégré dans une puce EWOD. (a) Chargement des réactifs à la micropipette dans les réservoirs. (b) Extraction et déplacement d'une goutte de solution de DPC et d'une goutte de l'échantillon de test. (c) Coalescence des gouttes dans la zone dédiée au mélange. (d) Mélange des réactifs par déplacements successifs et attente d'un temps pré-déterminé pour finaliser la réaction de complexation. (e) Scission des gouttes pour obtenir un volume unitaire. (f) Passage successif des gouttes de la solution du complexe métallique coloré sur la zone de détection comportant le micro-résonateur optique - Illustration de la réponse liée à l'absorption de la solution, par rapport à la réponse du micro-résonateur en l'absence du complexe.

les équipes MDA et EDMiNA. Notons dès à présent que ces travaux constituent une première étape visant à proposer des technologies nouvelles susceptibles de répondre au besoin exprimé. L'ampleur et la pluridisciplinarité du sujet nécessiteront un travail conséquent d'intégration pour valider le concept à l'aide d'un démonstrateur, à partir des briques étudiées dans le cadre de ces travaux (puce EWOD, polymères utilisés, résonateur optique) et que nous allons présenter dans les chapitres suivants.

1.5 Conclusion

La surveillance et le contrôle de la qualité des eaux potables et souterraines polluées par le chrome hexavalent devient une préoccupation majeure dans les problématiques de la gestion des risques liés à l'environnement. Si les normes environnementales actuelles concernent essentiellement la mesure quantitative de chrome total CrT , une détection sélective de la part de chrome hexavalent est nécessaire. En effet, la toxicité du chrome dépend de son état d'oxydation. Le Cr(III) est considéré comme un oligo-élément essentiel pour le bon fonctionnement des organismes vivants, alors que le Cr(VI) peut avoir des effets toxiques sur les systèmes biologiques et l'environnement. La détection sélective et sensible de Cr(III) et de Cr(VI) a été un défi de chimie analytique de longue date et qui s'est étendu jusqu'aux microsystèmes d'analyses. Dans ce premier chapitre, un besoin de surveillance facilitée, rapide et déployable sur site des milieux pollués a été identifié. Par la suite, nous avons avancé deux approches clés de notre étude. Premièrement, nous allons faire appel à la technologie de la microfluidique digitale qui offre une diminution des volumes à celui de gouttes discrètes et la manipulation de ces gouttes à plusieurs niveaux de processus d'échantillonnage sur puce (dispenser les réactifs, mélanger, diviser, déplacer). La deuxième approche consiste à choisir la technique de spectroscopie d'absorption

moléculaire miniaturisée à travers l'utilisation de microrésonateurs optiques en anneaux en tant qu'outils analytiques adaptés à ce contexte. Dans le deuxième chapitre, nous allons étudier la conception et la fabrication de la plateforme de microfluidique digitale.

Chapitre 2

Plateforme portable de microfluidique digitale

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous introduisons l'utilisation de la microfluidique en gouttes, par opposition à la microfluidique en flux continu, avec un système de microfluidique digitale à électromouillage, pour lequel le contexte et les motivations ont été introduits dans le premier chapitre. Le terme microfluidique digitale, traduction littérale de l'appellation anglophone « digital microfluidics », bien qu'incorrect sur le plan linguistique, est cependant très largement utilisé par la communauté francophone. Le terme de microfluidique discrète, proposant une traduction plus fidèle, est également utilisé par la communauté. L'appellation microfluidique de goutte est également utilisée. Ces trois appellations peuvent désigner à la fois la manipulation de gouttes dans des écoulements continus (à l'intérieur de microcanaux), au sein desquels les gouttes suivent une trajectoire fixée par la conception des canaux, mais également la manipulation de gouttes sur des surfaces libres, permettant des déplacements sur deux axes de façon individuelle.

La microfluidique digitale à électromouillage est utilisée dans ces travaux en tant qu'outil ; ainsi nous nous contenterons d'aborder ce sujet de façon généraliste car l'objectif de cette thèse n'est pas de révolutionner ce domaine, mais d'y apporter une contribution pragmatique en démontrant la faisabilité d'un système basé sur l'électromouillage qui doit être économique, facile à fabriquer, à utiliser, et suffisamment portable pour être déployé sur le terrain. Notre objectif consiste ainsi en l'étude d'une plateforme intégrant une puce EWOD (*Electro Wetting On Dielectric*) et un système de pilotage, visant à terme un système μ TAS tel que décrit précédemment.

Nous présentons ici des éléments d'étude bibliographique, le principe et les applications de la microfluidique digitale à électromouillage. Ensuite, la fabrication et la présentation des différents éléments composant le dispositif final seront détaillées.

2.2 Systèmes de microfluidique digitale basés sur EWOD

2.2.1 L'électromouillage sur diélectrique : Contexte théorique

L'électromouillage est un phénomène qui permet un contrôle des angles de contact aux interfaces entre un substrat solide et un liquide par application d'un champ électrique. Les travaux de Bruno Berge [98], grâce à l'utilisation d'une couche diélectrique entre l'électrode et le liquide, ont donné un regain d'intérêt à ce phénomène, à l'origine de ce que l'on dénommera ici EWOD pour *Electro Wetting On Dielectric*. Il est possible grâce à cette technique de manipuler des gouttes de façon individuelle par application de champs électriques grâce à des matrices d'électrodes. D'autres techniques sont à même de manipuler des gouttes, notamment l'approche plus répandue de microfluidique de gouttes en microcanaux. Cette approche offre certains avantages par rapport à la microfluidique digitale EWOD, notamment en termes de rapidité de génération des gouttes, et peut être adaptée aux applications de chimie haut-débit en particulier. Mais c'est une technique qui reste dépendante d'actionneurs externes (pompes/pousses-seringues/contrôleurs de pression, vannes,...), qui nécessite un réglage fin, des volumes de réactifs plus importants de par les volumes morts nécessaires au remplissage des canaux et des seringues ou réservoirs, et enfin une configuration figée, les écoulements ne pouvant se faire que selon des trajectoires linéaires définies par les microcanaux, par conséquent plus difficilement adaptable.

Par la suite, nous emploierons le terme de microfluidique digitale pour désigner la microfluidique digitale par électromouillage (EWOD).

2.2.1.1 Les notions de base : tension de surface et angle de contact

Pour comprendre l'effet d'électromouillage, il est nécessaire d'évoquer la notion de tension de surface. Nous nous baserons pour sa définition sur le livre de Jean Berthier [99]. Prenons l'exemple d'une goutte de rosée à la surface d'une feuille de trèfle. Trois milieux sont présents : l'eau, l'air et la feuille (présentant une surface solide). À l'intérieur du volume de la goutte, les molécules d'eau

s'attirent mutuellement du fait de leur caractère polaire, créant la force de cohésion de la goutte. Chaque molécule située à l'intérieur de la goutte se retrouve alors en contact avec 4 autres. Les molécules d'eau situées à l'interface ne seront quant à elles en contact qu'avec 2 autres molécules d'eau, et les molécules de gaz. De par la faible densité des gaz comparativement à l'eau, l'énergie d'interaction sera moins importante coté gaz, créant ainsi un défaut d'énergie de surface. C'est pour prendre en compte ces effets présents à l'échelle moléculaire de façon plus pratique et à l'échelle macroscopique que la notion de tension de surface a été introduite. Elle est notée γ et exprimée en énergie par unité de surface en J/m^2 .

En considérant que U représente l'énergie de cohésion totale par molécule, à l'interface eau/air cette énergie peut être estimée à $U/2$. En considérant δ comme une dimension caractéristique de la taille de la molécule considérée, et δ^2 comme étant la surface moléculaire associée, la tension de surface étant une mesure de la perte d'énergie par unité de surface, nous pouvons alors écrire la relation suivante :

$$\gamma \approx \frac{U}{2\delta^2} \quad (2.1)$$

La relation 2.1 implique qu'un liquide constitué de petites molécules et possédant une forte énergie de cohésion entre elles présentera une tension de surface élevée. En revanche, les liquides organiques ou les huiles présenteront des tensions de surface comparativement faibles.

Pour compenser le déséquilibre énergétique créé à l'interface air/eau, et en l'absence d'autres interactions, la phase liquide va minimiser sa surface exposée à l'air, et tendre alors vers une forme sphérique. Le même raisonnement s'applique à l'interface feuille/eau : les molécules d'eau présentes à l'interface vont être attirées vers la feuille par des liaisons faibles, de type Van Der Waals, et la forme de la goutte sera modifiée pour atteindre l'équilibre énergétique.

Laplace et Young furent parmi les premiers à s'intéresser à ces phénomènes et à développer une science pour les interfaces. Ils déduisirent que toute création d'interface entre les différents états de la matière possède un coût énergétique, proportionnel à l'aire créée par les dites interfaces de sorte que :

$$E = \gamma S \quad (2.2)$$

où γ est la tension de surface (ou tension superficielle) exprimée en J/m^2 ($\gamma > 0$), S l'aire des interfaces en m^2 et E le coût énergétique en J. Pour arriver à une stabilité énergétique qui correspond au minimum d'énergie fournie, les fluides ont tendance à minimiser ces interfaces avec d'autres milieux. Cela se traduit par un travail fourni pour diminuer le volume. Un second paramètre intéressant, constituant un élément central dans l'électromouillage, est l'angle de contact, qui sera noté par la suite θ . Par définition, un liquide mouille parfaitement un solide si l'angle de contact est égale à zéro ($\theta = 0^\circ$). On parle de mouillage partiel si l'angle de contact est supérieur à zéro ($\theta > 0^\circ$). Dans le cas d'un mouillage partiel, on distingue ce que l'on appelle communément une surface hydrophile, sur laquelle l'angle de contact est inférieur à 90° ($\theta < 90^\circ$), et une surface hydrophobe sur laquelle l'angle de contact est supérieur à 90° ($\theta > 90^\circ$).

Si l'on considère que l'environnement est l'air, dans le cas d'un mouillage partiel, il existe une interface entre les 3 milieux : liquide (L), solide (S) et gaz (G). Cette interface est nommée ligne de contact. L'équilibre entre les forces résultantes des tensions de surfaces entre chaque interface est illustré à la figure 2.1, qui fait apparaître l'angle de contact apparent de la goutte sur la surface solide.

Cet état d'équilibre est décrit par la loi de Young, qui part du principe qu'à l'équilibre la somme des forces exercées au niveau de la ligne de contact doit être nulle, ce qui revient à écrire l'équation suivante :

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

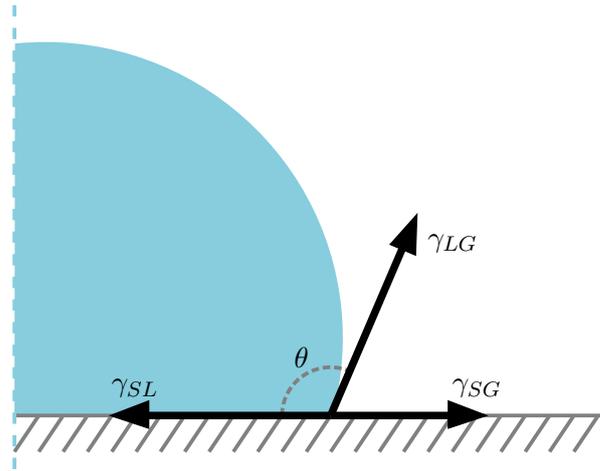


FIGURE 2.1 – Illustration des forces exercées par les tensions de surfaces à chaque interface dans le cas d'une goutte de liquide sur un solide entouré d'un gaz. L'équilibre entre ces 3 forces conduit à l'angle de contact apparent de la goutte. Ici $\theta > 90$, il s'agit donc d'une surface hydrophobe.

2.2.1.2 Électrocapillarité et électromouillage

À la base de l'électromouillage se trouve le phénomène de modification de l'équilibre des forces, et par conséquent l'angle de contact, par application de potentiels électriques. Il faut remonter aux travaux de Gabriel Lippman autour de 1875 [100] sur l'électrocapillarité pour trouver les débuts d'explication de ce phénomène. Lippmann, après avoir assisté à une démonstration bien connue à l'époque et qui consistait à observer la contraction d'une goutte de mercure immergée dans une solution de H_2SO_4 dilué quand celle-ci était mise en contact avec un fil de fer, commença à s'intéresser à ce phénomène, dont une observation avait déjà été faite en 1800 par William Henry [101]. Il en déduisit rapidement un lien entre la polarisation de la goutte et la tension de surface, ce qui déboucha sur la conception de l'électromètre capillaire dont le schéma est rappelé à la figure 2.2.

Il s'intéressa à la déformation présente aux interfaces liquide/liquide dans un capillaire de verre lorsqu'une tension est appliquée. Le mercure est utilisé comme une électrode liquide, la hauteur du ménisque de mercure variant avec la tension de surface à l'interface. Il montra ainsi que l'accumulation des charges électriques à l'interface du mercure et de la solution d'acide sulfurique amène à une réduction de la tension superficielle liquide/liquide ce qui amène à une dépression au niveau de mercure. Cette expérience mit en avant l'électrocapillarité. Près d'un siècle après les conclusions de Lippmann, en 1981, les chercheurs G. Beni et S. Hackwood [103] décrivent pour la première fois l'effet de l'électromouillage, dans le but de réaliser de nouveaux types d'afficheurs qui firent l'objet d'un brevet. Ils ont étudié un système à trois phases illustré à la figure 2.3 (b), constitué d'un substrat solide, d'un électrolyte liquide conducteur et d'un autre fluide (vapeur ou liquide diélectrique).

À l'application d'une tension entre le substrat et l'électrolyte, l'angle de contact formé par l'électrolyte sur le substrat peut être modifié; ils nomment alors ce phénomène *Electrowetting*, en soulignant son caractère proche mais néanmoins distinct de l'électrocapillarité comme on peut le voir sur la figure 2.3. Cependant, pour les deux phénomènes d'électrocapillarité et d'électromouillage, l'application de tension même aussi faible que quelques centaines de millivolts a donné lieu à des réactions électrochimiques entre l'électrode et l'électrolyte et en conséquence, des changements irréversibles telles que l'oxydation de l'interface électrode/électrolyte peuvent se produire. Cela a rendu les systèmes peu fiables et peu efficaces en dépit d'une large gamme d'utilisations pratiques potentielles. Il faut attendre 1993 et les travaux de Bruno Berge pour voir

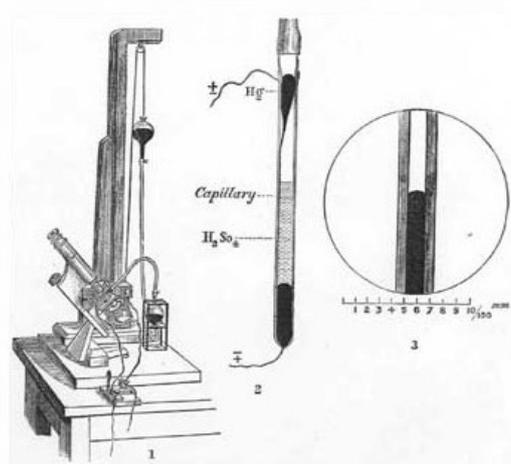


FIGURE 2.2 – L'électromètre capillaire, ou électromètre de Lippmann, du nom de son inventeur en 1873. Lorsqu'un signal électrique est appliqué aux bornes du capillaire contenant du mercure et une petite quantité de H_2SO_4 dilué, le mercure se déplace dans le capillaire sous l'effet de la modification de la tension de surface du mercure, permettant une lecture de la variation de potentiel. Ce dispositif sera adapté pour être utilisé dans un des premiers électrocardiographe [102].

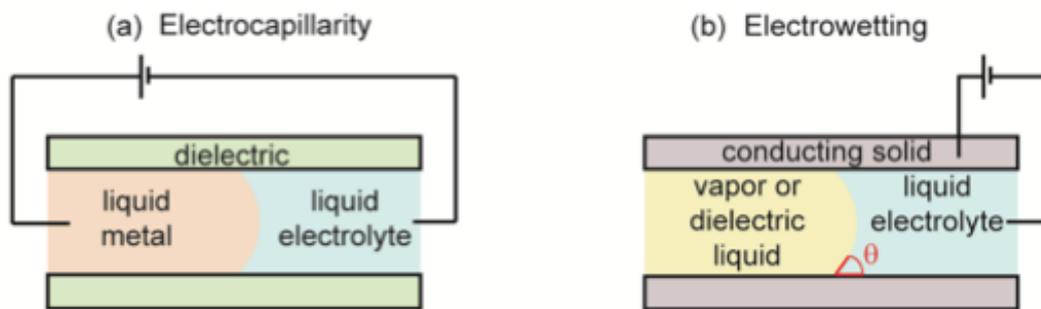


FIGURE 2.3 – Structures destinées à mettre en œuvre (a) le phénomène d'électrocapillarité, et (b) le phénomène d'électromouillage. Figure extraite de [104].

apparaître une solution à ces limitations [105]. Il tire partie des possibilités offertes par les micro-technologies et transpose le phénomène sur une couche mince diélectrique. Il montre le premier qu'en recouvrant l'électrode d'un polymère diélectrique hydrophobe permettant d'empêcher les réactions électrochimiques, l'application d'une tension électrique peut amener à une plus grande modularité de l'angle de contact de goutte, donnant naissance à l'électromouillage sur diélectrique, plus connu sous son acronyme anglais EWOD pour *Electro Wetting On Dielectric*. Afin de comprendre le comportement macroscopique (étalement et déplacement) d'une goutte activée par EWOD, la modélisation du phénomène d'électromouillage peut se faire principalement de 3 façons : (i) l'approche thermodynamique, (ii) l'approche énergétique et (iii) l'approche électromécanique. Le lecteur pourra se reporter au livre de J. Berthier [106] ou à l'article de F. Mugele *et al.* [107] pour des explications détaillées de la façon d'obtenir la loi dite de Lippmann-Young, que nous nous contenterons ici de reproduire sans démonstration [99] :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{1}{2} \frac{C_d}{\gamma_{LG}} V^2 \quad (2.4)$$

avec θ_0 l'angle de contact au repos, θ l'angle de contact en présence d'une tension électrique,

$C_d = \varepsilon_0 \varepsilon_d / d$ la capacité par unité de surface de la couche diélectrique d'épaisseur d et de constante diélectrique ε_d exprimée en F et V la tension RMS appliquée en volt.

Cette relation simple permet d'estimer le changement d'angle de contact apparent d'une goutte à partir des propriétés diélectriques du matériau utilisé comme isolant. Pour une tension nulle, l'angle de contact θ vaut θ_0 . Pour une variation d'angle de contact donnée, plus la valeur de C est élevée, et plus la tension nécessaire à la variation d'angle souhaitée sera faible : c'est ce qui guide en partie le choix de couches diélectriques possédant de fortes constantes diélectriques et de faibles épaisseurs comme nous le verrons par la suite.

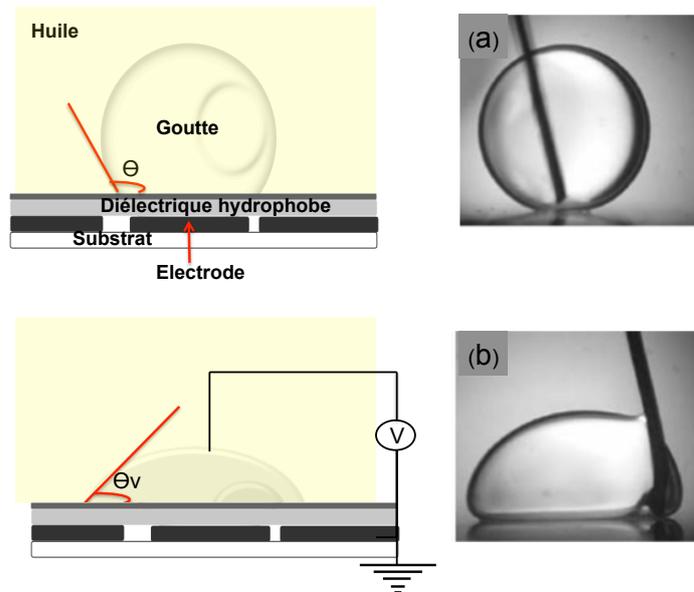


FIGURE 2.4 – Principe du phénomène d'électromouillage sur diélectrique. Le schéma et les photographies (photographies extraites de [107]) illustrent la modification de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface diélectrique hydrophobe par effet EWOD.

2.2.2 Applications

Les travaux initiés par Bruno Berge ont rapidement été valorisés, en particulier par la création de la société *Varioptic* dans lequel le phénomène EWOD est exploité pour réaliser des lentilles optiques fluidiques. Ici le rayon de courbure du ménisque de liquide est modulé par application d'un potentiel électrique, permettant de réaliser des lentilles opto-fluidiques présentant des propriétés intéressantes en termes de robustesse, de coût de fabrication ou de modulation [108]. Ces travaux ont également été repris par la société Philips [109], et intégrés dans des dispositifs variés tels que des smartphones, caméras dentaires ou scanners à code barre.

Dans de tels systèmes de lentilles à focales variables exploitant le phénomène d'électromouillage, deux liquides non miscibles et à différents indices de réfraction (une solution aqueuse à un indice de réfraction typiquement environ $n = 1,3$ et un isolant tel qu'une huile à $n = 1,6$) sont contenus dans une cellule fermée. Les parois latérales de la cellule sont constituées d'une électrode revêtue d'un diélectrique et d'une couche hydrophobe, généralement un fluoropolymère. L'interface liquide-huile constitue une lentille optique dont la convergence est ajustable grâce aux changements du rayon de courbure du ménisque à l'interface des deux milieux en tirant profit de l'actionnement par EWOD. À une tension nulle et compte tenu du fait que les parois latérales de la cellule sont hydrophobes, l'angle de contact initial formé par le liquide avec les parois est élevé (figure 2.5(a)), résultant en un ménisque convexe et la création d'une lentille divergente. À l'application d'une tension entre le liquide et les électrodes (figure 2.5(b)), le liquide mouille les

parois latérales entraînant la modification de rayon de courbure du ménisque qui devient concave, ce qui conduit à une lentille convergente.

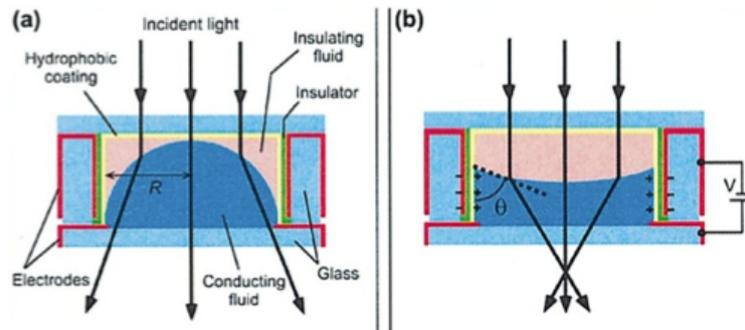


FIGURE 2.5 – Schéma illustrant le principe d'un système de lentilles à focales variables exploitant le phénomène d'électromouillage. Figure extraite de [109].

En comparant avec les systèmes optiques traditionnels, l'ajustement focal des lentilles fonctionnant sur ce principe s'affranchit des grandes pièces mobiles utilisées dans le processus de focalisation de lentilles classiques. De plus, la miniaturisation de ces lentilles les rend particulièrement intéressantes pour la téléphonie mobile où elles sont utilisées depuis 2010 dans la stabilisation optique des appareils photo intégrés¹. Le phénomène EWOD a également été exploité dans les micro-prismes à électromouillage en opto-fluidique [110, 111]. Le principe de fonctionnement est le même que dans les lentilles à focale variable, cependant, les tensions appliquées aux parois opposées sont commandées indépendamment (notées V_L et V_R sur la figure 2.6.a), de sorte que différents angles de contact sont formés (θ_L et θ_R) sur les deux cotés des parois de la cellule. En ajustant ainsi les tensions appliquées de telle sorte que $\theta_L + \theta_R = 180^\circ$, cela permet de maintenir le ménisque du liquide à plat et un prisme variable est ainsi créé. Ces micro-prismes à base EWOD peuvent être intégrés sous forme matricielle (figure 2.6.b) et les plus grandes matrices conçues à ce jour peuvent atteindre jusqu'à 1500 unités de dimension, chaque cellule possédant une dimension caractéristique de l'ordre de $150 \mu\text{m}$ [112].

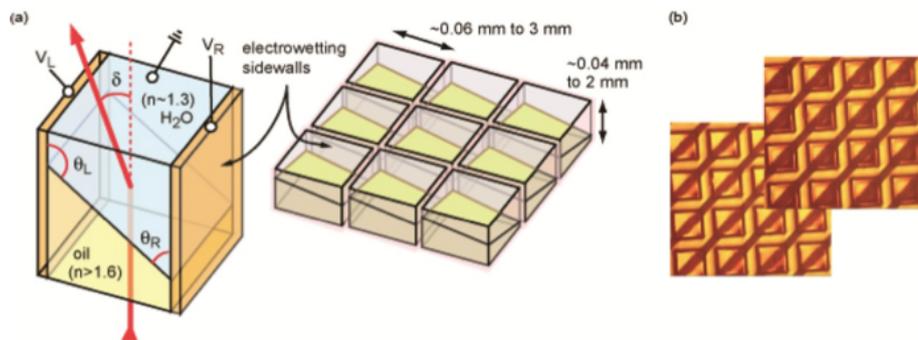


FIGURE 2.6 – (a) Schéma de réseaux de micro-prismes exploitant le phénomène EWOD, (b) photographie de matrices de micro-prismes. Figure extraite de [111].

Enfin, dans le domaine de l'affichage, et faisant écho aux travaux précurseurs de G. Beni et S. Hackwood [103], de nouvelles tentatives d'utilisation de la microfluidique digitale par actionnement EWOD ont été effectuées. Ainsi, un premier dispositif d'affichage utilisant l'EWOD a vu le jour en 2003 [113], dont le principe est donné à la figure 2.7. Il est constitué d'un substrat de couleur blanche revêtu d'un réseau d'électrodes transparentes. Chaque électrode représente

1. www.varioptic.com

un pixel, recouvert d'un diélectrique hydrophobe et contenant de l'eau et une huile colorée. Ces gouttes d'huile colorées sont déplacées sur chaque d'électrode par électromouillage. À une tension nulle (*off-state*) (figure 2.7.a), l'huile mouille la couche hydrophobe préférentiellement et forme ainsi un film continu. La couleur du pixel apparaît donc colorée de même couleur que celle de l'huile. Lors de l'application d'une tension entre l'eau et l'électrode (figure 2.7.b), l'eau commence à mouiller la base et déplace ainsi l'huile d'un côté du pixel en formant un petit spot de taille négligeable par rapport à la taille de l'électrode, de sorte que le pixel apparaît de la couleur du substrat (figure 2.7.b).

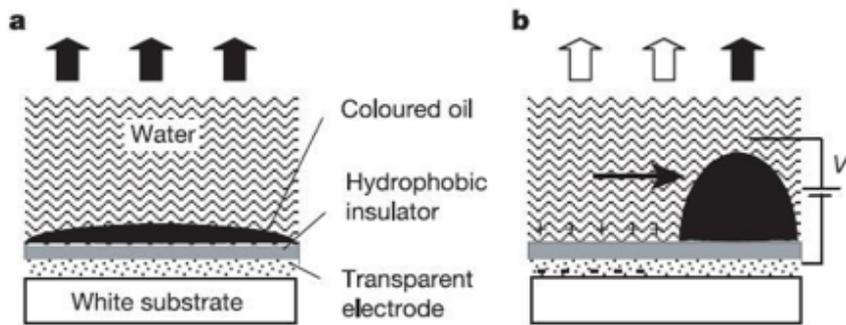


FIGURE 2.7 – Schéma de principe d'affichage par électromouillage. Figure extraite de [113].

Si les applications dans le domaine de l'optique ont rapidement été proposées et valorisées, la technologie EWOD, de par sa capacité à manipuler de petits volumes de fluides par application de potentiels électriques, a également rapidement été envisagée pour des applications de type *Lab on a chip* [58, 114, 57].

Le concept proposé à cet effet consiste à utiliser une matrice d'électrodes à la surface d'un substrat, matrice recouverte par un matériau diélectrique et un traitement hydrophobe. Ces électrodes sont activées de façon programmable, et permettent sous certaines conditions de créer des gouttes, de les déplacer, de les coalescer ou de les séparer de façon rapide et reproductible, permettant ainsi de reproduire les étapes classiques de manipulation d'échantillons telles que présentes en biologie ou en chimie.

Le déplacement des gouttes peut être interprété en reprenant l'équation 2.4 qui peut être réécrite sous la forme :

$$f_{EWOD} = \frac{C}{2} V^2 = \gamma(\cos \theta - \cos \theta_0) \quad (2.5)$$

Prenons le cas d'une goutte disposée à cheval sur deux électrodes adjacentes dont une est actionnée : la force d'électromouillage notée f_{EWOD} va alors agir sur la ligne de contact de la goutte située au dessus de l'électrode activée, tandis que la ligne de contact de la goutte au niveau de l'électrode non-activée sera uniquement soumise aux forces capillaires. Dans le cas d'un substrat hydrophobe, cette force capillaire sera orientée dans le même sens que la force d'électromouillage.

L'actionnement d'une électrode va entraîner un gradient apparent de mouillabilité entre les deux électrodes, qui va se traduire sous certaines conditions par un déplacement de la goutte.

Deux types de configurations sont à distinguer dans ce cas : (i) la configuration dite ouverte, dans laquelle la goutte se retrouve exposée à l'air, ou (ii) la configuration fermée, dans laquelle la goutte est alors prise en sandwich entre deux supports plans et parallèles. Chacune de ces configurations comporte plusieurs déclinaisons, dont les plus communes sont représentées à la figure 2.8. Les configurations ouvertes, plus simples à mettre en œuvre, présentent l'inconvénient d'une évaporation rapide, d'une exposition des échantillons à l'air ambiant pouvant entraîner des contaminations, et d'une sensibilité accrue à l'horizontalité du système, l'ensemble de ces

inconvenients en faisant une solution peu adaptée à être déployée sur le terrain. Les configurations fermées, bien que plus complexes, offrent l'avantage de limiter les phénomènes d'évaporation, d'autant plus lorsqu'une phase d'huile est utilisée pour séparer les gouttes. Cette phase d'huile offre également l'avantage de diminuer la tension nécessaire au déplacement des gouttes. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés dans nos travaux à la configuration fermée telle que décrite sur la colonne de droite de la figure 2.8, en utilisant une huile polydiméthylsiloxane comme fluide de séparation entre les gouttes.

Différentes configurations d'électrodes sont également possibles dans les systèmes EWOD fermés pour appliquer les potentiels nécessaires au déplacement des gouttes, que ce soit des électrodes parallèles comme en (c), des électrodes coplanaires comme en (d), ou encore une électrode de masse enterrée comme sur figure (e). La configuration (c) est la plus répandue, et c'est celle qui sera retenue pour nos travaux.

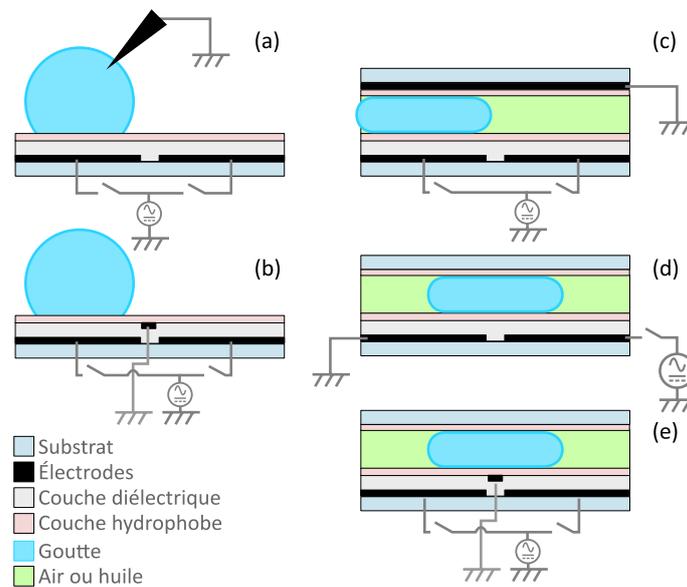


FIGURE 2.8 – Configurations communément utilisées pour des puces EWOD. Sur la colonne de gauche, les configurations dites ouvertes, et sur la colonne de droite les configurations dites fermées.

Une séquence de déplacement typique est présentée à la figure 2.9 dans le cas simplifié d'un système à deux électrodes adjacentes.

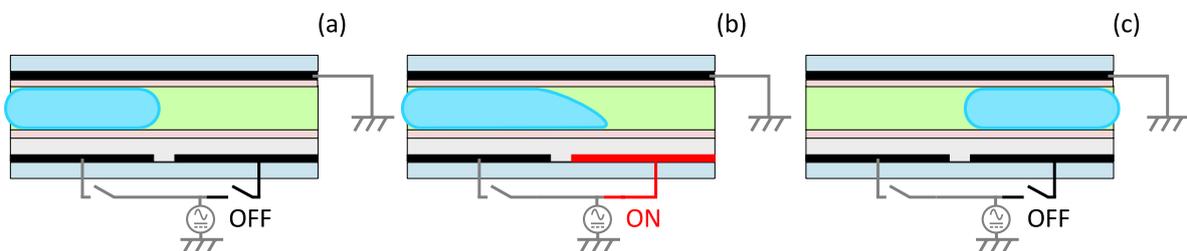


FIGURE 2.9 – Séquence de déplacement d'une goutte dans la configuration fermée. En (a) la goutte est au repos, avec un angle de contact θ_0 . En (b), l'électrode adjacente est activée, entraînant une modification de l'angle de contact apparent qui passe à une valeur $\theta < \theta_0$, ce qui conduit à un déplacement de la goutte sur l'électrode activée. En (c), une fois la goutte correctement positionnée, l'électrode est désactivée, et la goutte retrouve son angle de contact au repos θ_0 .

La goutte forme initialement un angle de contact θ_0 (figure 2.9 (a)) avec les deux supports hydrophobes. Lors de l'application d'une tension aux bornes de la goutte, une déformation asymétrique du ménisque de la goutte, un gradient apparent de mouillabilité se crée entre l'électrode activée et l'électrode non-activée, et une déformation asymétrique du ménisque de la goutte se produit (figure 2.9 (b)). La force d'électromouillage f_{EWOD} créée sur la ligne de contact de la goutte avec l'électrode activée s'ajoute à la force de capillarité présente sur la ligne de contact de la goutte avec l'électrode inactivée, permettant un déplacement de la totalité du volume de la goutte vers l'électrode activée (figure 2.9 (c)).

L'utilisation d'une matrice d'électrodes permet en utilisant le même principe de disposer d'une surface de déplacement des gouttes pour réaliser les opérations de déplacement, de mélange, de coalescence ou de séparation. La dispense de différents fluides physiologiques humains, tels que le sang, l'urine, la salive a été réalisée avec succès par cette configuration [114].

La création des gouttes nécessite une configuration d'électrodes ainsi qu'une séquence d'actionnement particulières. La figure 2.10 illustre une séquence type de création de goutte. Les réservoirs sont remplis au préalable à l'aide d'une micropipette (a), puis une électrode en forme d'étoile est activée au centre du réservoir (b), afin d'amener le volume de liquide proche de la sortie du réservoir, délimitée par des parois verticales. Les trois électrodes présentes dans l'alignement de la sortie du réservoir sont alors actionnées (c), ce qui par l'effet de la force d'électromouillage entraine la création d'un doigt de liquide. Le doigt de liquide est alors étiré/pincé, en désactivant les électrodes présentes en son centre et en activant l'électrode de forme étoilée du réservoir (d). En maintenant ce pincement (e), le doigt de liquide finit par se couper, et une goutte est formée (f), prête à être déplacée pour les opérations suivantes.

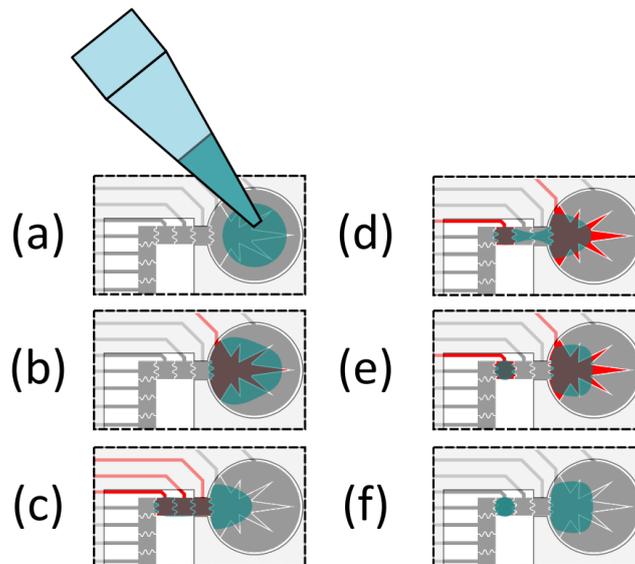


FIGURE 2.10 – Séquence de création d'une goutte à partir d'un réservoir par l'actionnement successif d'électrodes sur une puce à électromouillage.

2.3 Conception et élaboration de la plateforme EWOD

La plateforme EWOD étant considérée dans nos travaux comme un outil, nous avons fait le choix d'utiliser des géométries d'électrodes et des matériaux ayant déjà fait leurs preuves dans la littérature, en apportant toutefois certains éléments originaux qui seront détaillés dans cette section : (i) pour la création de l'entretoise *spacer* permettant de garantir l'espacement entre les substrats inférieurs et supérieurs, (ii) pour la couche diélectrique par l'utilisation d'un

dépôt multicouche et (iii) pour le pilotage des gouttes par l'utilisation d'un système électronique compact intégrant la source haute tension.

2.3.1 Géométrie des électrodes

Notre puce EWOD doit nous permettre de réaliser les opérations de création, de déplacement et de mélange des liquides mis en œuvre dans la réaction colorimétrique de complexation du chrome hexavalent par le diphenylcarbazide. Nous avons au cours de ces travaux travaillé sur une géométrie de puce EWOD permettant ces opérations, et qui comporte pour ce faire deux réservoirs destinés à accueillir la solution de diphenylcarbazide ainsi que l'échantillon à tester contenant potentiellement du Cr(VI). Un troisième réservoir est présent, et permet d'extraire les produits des réactions, ou d'injecter des solutions de nettoyage. L'extraction des gouttes depuis les réservoirs de réactifs se fait par la séquence présentée à la figure 2.10, qui nécessite donc l'utilisation de trois électrodes en face de chaque réservoir.

Une zone de mélange, composée d'une matrice 4 x 2 d'électrodes, est matérialisée sur la puce, et les produits des réactions peuvent ensuite être observés en sortie de cette zone de mélange, avant d'être acheminés vers le réservoir de sortie. Ces zones sont représentées à la figure 2.11.

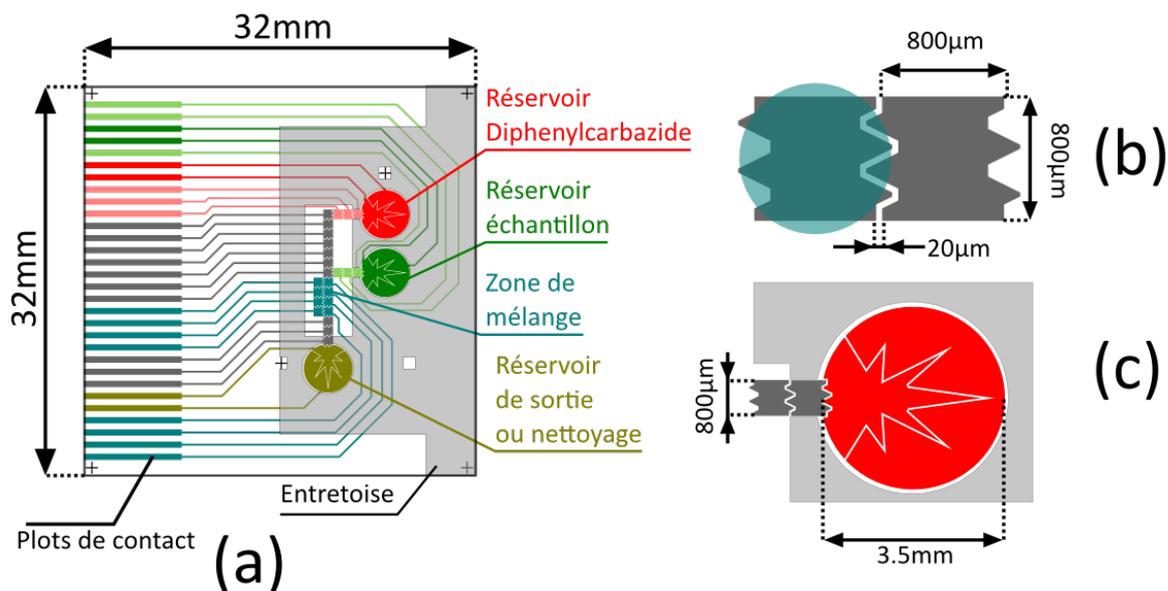


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de la géométrie des puces EWOD développées pour ces travaux. (a) Rendu de la puce à l'échelle, montrant les zones occupées par les réservoirs, les zones de création des gouttes ainsi que la zone de mélange. L'entretoise délimite la zone dans laquelle le liquide est présent. (b) Dimensions des électrodes crénelées, avec représentation d'une goutte. Le crénelage permet d'améliorer les opérations de déplacement, en créant une zone de chevauchement entre des électrodes adjacentes, permettant un contact de la goutte avec chacune des électrodes. (c) Agrandissement au niveau d'un réservoir.

Des plots de contacts situés en bordure du substrat de la puce permettent de réaliser les accès électriques pour l'application des potentiels aux électrodes. L'entretoise gère la hauteur de cavité entre la puce EWOD et son capot, et définit le volume occupé par le liquide (huile de remplissage et liquides à manipuler), la configuration retenue dans notre étude étant de type fermée comme indiqué à la figure 2.8 (c).

Des électrodes dites crénelées sont utilisées ici : elles permettent de disposer d'une zone de chevauchement entre deux électrodes adjacentes facilitant le déplacement des gouttes. En effet, dans le cas d'électrodes carrées, la zone d'isolement entre deux électrodes représente une zone hydrophobe permanente qui ne peut être rendue hydrophile, et peut poser problème pour le

TABLE 2.1 – Exemples de configurations de puces EWOD fermées de la littérature. Références extraites de la thèse de Florian Lapierre [116] et enrichies avec d’autres puces EWOD utilisant la SU-8 comme matériau diélectrique.

Diélectrique/épaisseur	Hydrophobe/épaisseur	Milieu	Tension	Référence
TA ₂ O ₅ -Parylène C/135/180nm	CYTOP™ /70nm	eau/huile	11.4V	[117]
SU-8 GM1040/2.5 µm	Teflon AF 1600/30nm	eau/huile	25V	[118]
SiO ₂ /100nm	Teflon AF/20nm	eau/air	25V	[58]
Parylène C/700nm	Teflon AF 1600/200nm	100mM KCl/air	40V	[119]
Si ₃ N ₄ /1.3 µm	-	eau/air	45V	[120]
SiO ₂ /800nm	Teflon AF/15nm	eau/air	50V	[121]
SU-8 2002/1.6 µm	Teflon AF 1600/70nm	eau/air	55V	[122]
SU-8 2002/1.5 µm	Teflon AF 2400/80nm	eau/air	60V	[123]
SU-8 GM1040/2.5 µm	Teflon AF 1600/30nm	eau/air	65V	[118]
SiO ₂ /1.4 µm	Teflon AF/50nm	solvants/air	75V	[124]
SU-8 2002/5 µm	Teflon AF/50nm	eau/huile	80V	[125]
SU-8 2002/2.4 µm	Teflon AF 1600/400nm	eau/huile	100V	[126]
SU-8 2002/1,5+1.5 µm	CYTOP™ /20-30nm	eau/air	140V	[127]

déplacement des gouttes. La zone de chevauchement offerte par les électrodes crénelées permet de s’affranchir de ce problème, sans apporter de contraintes particulières au niveau fabrication.

Chaque réservoir est délimité par l’entretoise en un cercle de diamètre de 3.5 mm environ, et possède un orifice de sortie dont la largeur est celle d’une électrode soit 800 µm, comme indiqué sur la figure 2.11(c). Le rôle de cette constriction est de faciliter la création d’un doigt de liquide en sortie, qui permettra de créer des gouttes selon le principe énoncé à la figure 2.10. Deux électrodes sont présentes à l’intérieur du réservoir : l’une sous forme d’étoile permet à la fois de ramener le liquide présent dans le réservoir au plus près de l’orifice de sortie durant les phases de création de goutte, mais également de faciliter l’étape de scission du doigt de liquide. L’autre électrode, de forme complémentaire, peut servir à faciliter l’étape de remplissage des réservoirs à la pipette en étant activée, et peut également permettre de ramener le liquide éventuellement présent en périphérie du réservoir vers l’électrode en forme d’étoile.

2.3.2 Choix et dimensionnement des couches diélectrique et hydrophobe

Depuis les premiers travaux de Bruno Berge publiés en 1993 [98], de nombreux matériaux ont été utilisés en tant que diélectrique pour les puces EWOD [115]. En effet, l’un des aspects les plus limitants pour la démocratisation de l’EWOD concerne sa fiabilité, directement liée à la qualité de son diélectrique.

Si la constante diélectrique du matériau choisi demeure le critère principal, d’autres aspects doivent être considérés, comme par exemple la rigidité diélectrique, directement reliée à la tension de claquage de la couche dans un système capacitif. La rigidité diélectrique d’un matériau est exprimée en $V.m^{-1}$, et permet d’extrapoler la tension de claquage d’un diélectrique en multipliant cette valeur par l’épaisseur de la couche considérée.

Un autre aspect important concerne l’homogénéité de la couche diélectrique déposée. Cette homogénéité dépend fortement de la mise en œuvre liée à la technique de dépôt, et peut fortement réduire la plage d’utilisation d’un matériau diélectrique même si ce dernier possède des propriétés diélectriques intéressantes. En effet, dans le but de minimiser les tensions d’actionnement, et ce afin de faciliter l’intégration, la miniaturisation et la fiabilité des systèmes EWOD, il y a tout intérêt à minimiser l’épaisseur de la couche diélectrique. Les épaisseurs typiques se situent dans une gamme allant de la centaine de nanomètres à plusieurs micromètres. Pour une technique de dépôt donnée, plus l’épaisseur de diélectrique sera faible, et plus elle sera susceptible de présenter des défauts, tels que des trous (*pinhole defects*), ou des diminutions localisées de l’épaisseur : lors de l’application de la tension, ces défauts peuvent entraîner la création d’un chemin direct pour le courant entre l’électrode et le liquide, résultant dans le claquage du diélectrique.

Le tableau 2.1 établit une liste non exhaustive de diélectriques utilisés pour la fabrication de puces EWOD et que l'on retrouve dans la littérature, avec l'épaisseur déposée, le milieu utilisé ainsi que la tension nominale d'actionnement. Les matériaux permettant d'obtenir les tensions d'actionnement minimales sont généralement des matériaux inorganiques, présentant l'inconvénient de leur technique de dépôt parfois onéreuse. Il existe cependant des exemples de fonctionnement à des tensions basses y compris à l'aide de matériaux organiques tels que la SU-8, comme l'illustrent les travaux de Daniel Brassard et *al* [118] par exemple.

Le but de nos travaux n'étant pas le développement de puces EWOD, mais plutôt leur utilisation en tant qu'outil pour une application spécifique, nous nous sommes arrêtés sur un choix de matériaux classiques, à savoir un diélectrique SU-8 et une couche hydrophobe en *CYTOP*TM. Ces matériaux offrent de bonnes propriétés pour l'électromouillage, tout en étant compatibles avec la réalisation de microrésonateurs optiques, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Les matériaux étant sélectionnés, il est possible de déterminer les épaisseurs nécessaires avant de passer à la réalisation technologique. En effet, et comme l'illustre le tableau 2.1, pour un même matériau diélectrique, les valeurs de tensions nominales d'actionnement varient fortement en fonction de son épaisseur. Il est possible d'estimer pour une configuration de puce à électromouillage donnée les tensions d'actionnement minimales et maximales, que nous noterons par la suite V_{\min} et V_{\max} , à partir des équations 2.6 et 2.8 extraites du livre de Jean Berthier [99] :

$$V_{\min} \approx 2\sqrt{\frac{\gamma_{LG}\alpha \sin \theta_0}{C}} \quad (2.6)$$

avec γ_{LG} la tension de surface entre la goutte et le milieu environnant exprimée en N m^{-1} , α l'angle d'hystérésis entre une goutte avançant et une goutte reculant, θ_0 l'angle de la goutte au repos et C la capacité surfacique de l'empilement diélectrique-couche hydrophobe.

La capacité est calculée à partir de la relation 2.7 :

$$C = \frac{\varepsilon_0}{\sum_i \frac{e_i}{\varepsilon_i}} \quad (2.7)$$

avec ε_0 la permittivité du vide exprimée en F m^{-1} , i un entier représentant l'indice de la couche considérée, e_i l'épaisseur de la couche d'indice i exprimée en m et ε_i la permittivité diélectrique relative

$$V_{\max} = \sqrt{\frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{LG}) \cos \theta_0}{C}} \quad (2.8)$$

À partir des équations 2.6 et 2.8, nous pouvons ainsi estimer la plage de tension utilisable en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique. Afin de limiter les défauts de type trous évoqués précédemment, nous avons choisi de déposer le diélectrique en multicouches, tel que décrit par exemple dans les travaux de Chang Wu [127]. Afin de limiter l'épaisseur totale de diélectrique pour rester dans des plages de tension raisonnables, nous avons fait le choix d'utiliser de la SU-8 2000.5, dont la plage d'épaisseur cible s'étend de 0,5 à 0,8 μm en lieu et place de la SU-8 2002 classiquement utilisée dans la littérature et dont les épaisseurs cibles s'échelonnent de 2 à 3 μm .

La figure 2.12 illustre la plage de fonctionnement dans deux configurations différentes : (i) pour une bi-couche de SU-8 2000.5 (épaisseur totale 800 nm), puis (ii) pour 4 couches de SU-8 2000.5 (épaisseur totale 1.24 μm), avec dans les deux cas une couche de *CYTOP*TM de 30 nm pour obtenir une bonne hydrophobicité.

2.3.3 Fabrication de puces EWOD

La phase de conception nous a permis de déterminer les géométries des électrodes, de l'entretoise, et de sélectionner les matériaux constituant les couches diélectriques et hydrophobes.

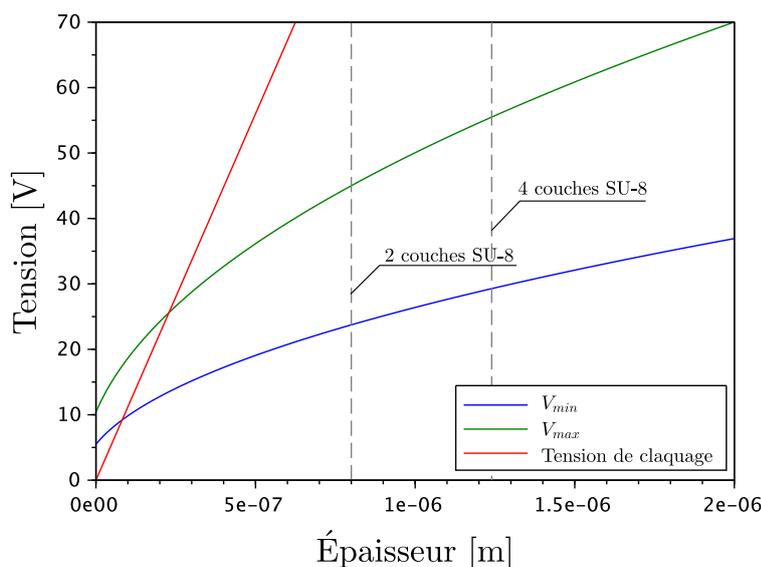


FIGURE 2.12 – Tracé théorique des tensions de claquage, d’actionnement minimum et maximum, en fonction de l’épaisseur d’une couche diélectrique SU-8 2000.5 associée à une couche hydrophobe en CYTOP™ de 30 nm d’épaisseur. Les épaisseurs obtenues expérimentalement pour des empilements de couches SU-8 sont indiquées en pointillés.

Nous allons dans cette section décrire la mise en œuvre des procédés technologiques permettant la fabrication des puces EWOD, qui peut être divisée en 4 étapes :

- Réalisation des électrodes.
- Dépôt des couches diélectriques et hydrophobes.
- Découpe des puces, fabrication de l’entretoise et du capot.
- Assemblage final.

2.3.3.1 Réalisation des électrodes

Dans le but de faciliter l’observation des gouttes, la caractérisation du système et faciliter les étapes telle que celle du remplissage, nous avons choisi d’utiliser des substrats de verre de 4 pouces de diamètre (SCHOTT AF32®borosilicate, épaisseur 1.1 mm). La figure 2.13 montre le masque utilisé pour la réalisation des puces, chaque *wafers* permettant de réaliser 4 puces dont les dimensions externes totales sont de 32×32 mm.

Chaque puce est constituée d’un réseau de 30 électrodes dont les dimensions et le crénelage ont été décrits précédemment et sont proches de ceux utilisés par le CEA-LETI dans les travaux de Y. Fouillet et J. Berthier. Les contacts électriques pour l’activation numérique des électrodes permettant l’actionnement des gouttes sont alignés sur un côté de la puce, selon une disposition permettant une insertion aisée dans un connecteur commercial (système décrit plus loin).

Les électrodes sont réalisées par un procédé *lift-off*, selon le protocole suivant :

- Nettoyage - Chaque *wafers* est soumis à un nettoyage Piranha, en étant plongé dans une solution composée à 50 % de H_2O_2 et 50 % de H_2SO_4 pendant 2 minutes, puis rincé dans l’eau déionisée ($\rho = 18 M\Omega$) et séché par centrifugation. Ce mode de séchage est privilégié dans la majorité de nos étapes technologiques car plus reproductible et pratique qu’un séchage sous flux d’azote. Le *wafers* est ensuite placé dans un bâti TEPLA 300 pour être exposé à un plasma O_2 pendant 15 min, puis placé dans une étuve à 200°C durant 15 min pour déshydratation.

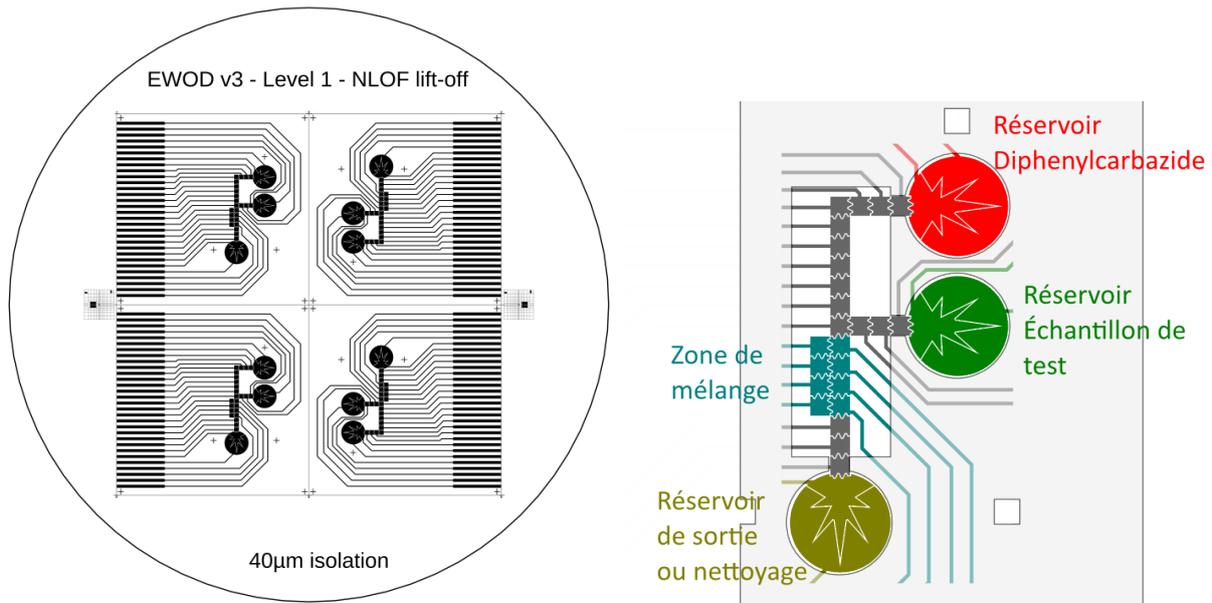


FIGURE 2.13 – Gauche : Masque de photolithographie pour wafer 4 pouces, chaque wafer comportant 4 puces distinctes. Droite : Représentation des zones de la puce EWOD. Les contacts électriques pour l’activation numérique des électrodes permettant l’actionnement des gouttes sont visibles sur le masque à gauche.

- Préparation - Le *wafer* subit ensuite un traitement HMDS (Hexaméthylsiloxane) pour améliorer l’adhésion de la résine.
- Photolithographie - 3 mL de résine photosensible négative de type AZ®nLOF 2035 est déposé sur le *wafer*, puis soumis à un cycle de tournette à 5000 tr/ min durant 30 s avec une accélération de 5000 tr/ min/ s, permettant d’obtenir une épaisseur de 2.5 µm. Un recuit de 60 s à 105°C précède l’exposition qui est effectuée sur un aligneur de masques SUSS MicroTec MA6, à l’aide d’une source à 405 nm, avec une dose de 100 mJ/ cm². Après un recuit de 60 s à 110°C, le *wafer* est ensuite plongé dans une solution de développeur Microposit MF-CD26 durant environ 80 s, puis rincé à l’eau déionisée et séché par centrifugation. Ces paramètres conduisent à une épaisseur de couche de 2.5 µm.
- Métallisation - Un dépôt de 200 nm d’aluminium (Al), ou de 50 nm de titane (Ti) et 150 nm d’or Au est effectué dans un bâti d’évaporation sous vide Alcatel EVA 600.
- Définition des motifs - Après évaporation, le *wafer* est placé dans un bain d’acétone pendant une nuit pour assurer la dissolution de la résine. Afin d’éviter que des restes de résine se retrouvent en surface du *wafer*, celui-ci est placé électrodes vers le bas sur une étoile plastique placée au préalable au fond du cristalliseur.

2.3.3.2 Dépôt des couches diélectriques et hydrophobes

Le dépôt et la structuration des couches diélectriques et hydrophobes des puces EWOD utilisées dans ces travaux repose sur un procédé standard de dépôt à la tournette suivi d’une étape de photolithographie, avec pour seule originalité un empilement multicouches de SU-8 au lieu d’une seule couche tel que classiquement utilisée. Le substrat muni des électrodes obtenues par le procédé décrit à la section 2.3.3.1 subit les étapes de fabrication suivantes :

- - Préparation : Déshydratation pendant 15 minutes à 200°C en étuve.
- - Enduction : 2 ou 4 dépôts de SU-8 2000.5 sont effectués sur le *wafer*. Chaque dépôt se fait en deux paliers, un premier à une vitesse de 500 tr min⁻¹ pendant 10 secondes avec une accélération de 100 tr min⁻¹ s⁻¹, puis un second à une vitesse de 1000 tr min⁻¹

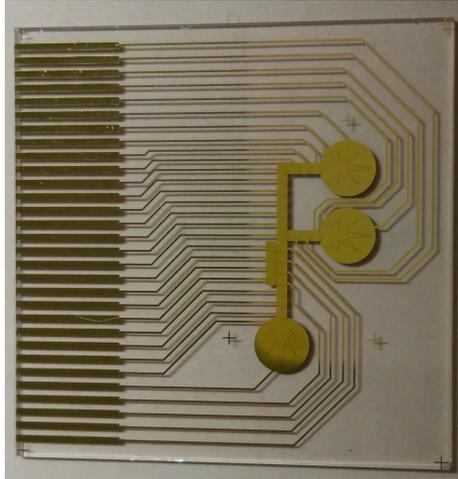


FIGURE 2.14 – Photographie de la partie inférieure de la plateforme EWOD constituée d'un réseau d'électrodes Ti/Au réalisée sur substrat de verre, et fabriquée par procédé Lift-Off. La dimension d'une puce est de 32 mm x 32 mm.

pendant 30 secondes avec une accélération de $300 \text{ tr min}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Après chaque dépôt, un pré-recuit est effectué sur plaque chauffante durant 1 minute à 105°C .

- Exposition : après dépôt et pré-recuit des multicouches de SU-8, le *wafer* est exposé sur l'aligneur de masques MA6, avec une source à 365 nm (I-line) et un temps d'exposition fixé à 12 secondes pour 2 couches, 24 secondes pour 4 couches. Le masque utilisé est destiné à protéger les plots de contacts visibles sur la figure 2.11(a) et sur la gauche de la puce à la figure 2.14. Un nouveau recuit durant 1 minute à 105°C .
- Développement : le *wafer* est immergé dans du développeur SU-8 standard pendant environ 1 minute. Un rinçage est alors effectué à l'isopropanol, permettant d'arrêter l'action du développeur. Si des traces blanchâtres subsistent, le *wafer* est alors replongé dans le développeur pour quelques secondes puis re-rinçé à l'isopropanol jusqu'à disparition des traces. Le *wafer* est finalement séché par centrifugation.
- Recuit final : Un recuit final est effectué sur une plaque chauffante programmable dédiée au recuit (*Hard Bake*), avec un premier pallier de 1 minute à 65°C , suivi d'une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ vers un pallier de 2 min à 150°C , et une descente à l'ambiante avec une rampe de $-5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Après ces étapes, une mesure d'épaisseur par profilométrie mécanique à stylet est effectuée afin de vérifier l'épaisseur des dépôts, qui donne une valeur de 800 nm pour deux couches, et $1.24 \mu\text{m}$ pour 4 couches. Il est à noter que les épaisseurs obtenues ne sont pas directement additives par rapport au dépôt d'une simple couche. En effet, les dépôts étant effectués de façon successive sans réticulation intermédiaire, la couche supérieure tend à solubiliser une partie de la couche inférieure. Nous avons tenu à conserver la technique de dépôts successifs sans exposition intermédiaire afin de simplifier le procédé, il suffit de tenir compte de ces effets dans l'estimation du nombre de dépôts nécessaires à l'obtention d'une épaisseur donnée.

La couche hydrophobe de *CYTOP*TM (CTL-809M - *AGC Chemicals* - *Japan*) est ensuite déposée selon le protocole suivant : le *CYTOP*TM est dilué à un ratio 1 :10 en volume dans son solvant (CTSolv180 - *AGC Chemicals* - *Japan*), puis déposé à la tournette à une vitesse de 1500 tr min^{-1} pendant 30 secondes avec une accélération de $300 \text{ tr min}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Un recuit sur plaque chauffante est ensuite effectué durant 30 minutes à 180°C . En raison de la très faible épaisseur obtenue (de l'ordre de 30 nm), il n'est pas nécessaire de structurer cette couche au niveau des plots de contacts électriques, contrairement à l'empilement de couches SU-8.

L'angle de contact obtenu est finalement caractérisé à l'aide d'un goniomètre, à une valeur d'environ $110^\circ \pm 3^\circ$ pour une goutte d'eau déionisée.

2.3.4 Découpe des puces, fabrication de l'entretoise et du capot

Après les étapes de fabrication décrites précédemment, les *wafers* sont ensuite découpés au moyen d'une scie diamantée de type DISCO DAD 321. Au préalable, une couche de résine de type ECI est appliquée en surface afin de protéger les puces pendant la découpe. La machine est programmée pour suivre les chemins de découpe qui sont visibles sur le masque présenté à la figure 2.13, sous la forme de traits pleins délimitant le pourtour de chaque puce EWOD.

Nous avons évoqué auparavant le choix d'une puce EWOD en configuration fermée, ce qui implique d'utiliser une entretoise entre les substrats inférieurs et supérieurs, en vue de garantir un espacement calibré entre les plaques supérieures et inférieures, et de délimiter la zone contenant des liquides, en particulier au niveau des réservoirs et de leurs orifices de sortie. Cette entretoise peut être réalisée par des procédés de photolithographie standards, en résine SU-8 par exemple. Compte-tenu des contraintes de résolution assez légères sur cet élément, d'autres méthodes alternatives peuvent être utilisées. Nous avons ainsi choisi la technique de xurographie [128]. Cette technique est basée sur l'utilisation d'un traceur de découpe, capable à l'aide d'une lame de découper des films souples adhésifs avec une résolution mécanique théorique de 5 μm , permettant en pratique d'obtenir de bons résultats sur des motifs de l'ordre de 100 μm . Nous utilisons un traceur *Graphtec CraftRobo Pro* muni d'un couteau CB09U, et des films adhésifs double-face en PVC de référence X-Film Montex DX 1, d'épaisseur 70 μm . L'avantage de ce procédé est qu'il est très économique, offre une résolution suffisante pour notre application, et un scellement réversible qui permet si besoin de séparer les substrats inférieurs et supérieurs, pour des besoins de nettoyage par exemple.

Le traceur de découpe se base sur des fichiers de format .dxf que nous réalisons à partir d'Inkscape.

Afin d'obtenir une épaisseur convenable et de faciliter le remplissage des puces, deux entretoises peuvent être superposées, portant l'épaisseur totale à 140 μm , ce qui a également pour effet d'augmenter le volume des gouttes, qui est d'environ 35 nL pour une entretoise de 70 μm et 70 nL pour une entretoise de 140 μm . La géométrie de cette entretoise est illustrée sur la figure 2.11(a).

Le substrat supérieur, décrit à la figure 2.8 (c), est réalisé à partir de lames de borosilicate avec ITO (*Indium Tin Oxide*) de chez *Neyco*, et sont recouvertes d'une couche de *CYTOP™* selon un procédé identique à celui décrit à la section 2.3.3.2. Afin de pouvoir accéder aux réservoirs, et réaliser les étapes de remplissage de la puce, les lames sont percées à un diamètre d'environ 2 mm par sablage, en utilisant un masque de sablage réalisé par xurographie, ce qui permet de conserver un état de transparence du verre convenable.

2.3.5 Assemblage des puces

La phase d'assemblage, décrite à la figure 2.15, consiste à reporter l'entretoise sur le substrat inférieur, contenant les électrodes, en apportant un soin tout particulier à l'alignement entre les deux.

Pour ce faire, l'entretoise est décollée de la feuille à l'aide d'une pince, en prenant soin au préalable d'avoir ôté les zones internes (1 et 2). L'étape d'alignement de l'entretoise avec le substrat, bien que minutieuse, peut se réaliser manuellement sans grande difficulté (3). L'alignement est facilité par la conception des entretoises, dont le bord extérieur possède les mêmes dimensions que le substrat (repères en pointillés sur la figure 2.15 (3)), ce qui permet un alignement grossier des deux éléments. Des mires d'alignement sont également présentes sur l'entretoise, et la forme des réservoirs ainsi que les électrodes en sortie de ces derniers peuvent être utilisés comme repères visuels pour aligner la constriction de sortie de réservoir présente sur l'entretoise. Le pouvoir adhésif relativement faible du film autocollant constituant l'entretoise permet un éventuel repositionnement.

Une fois l'entretoise reportée, il convient de bien faire adhérer l'ensemble en appuyant sur

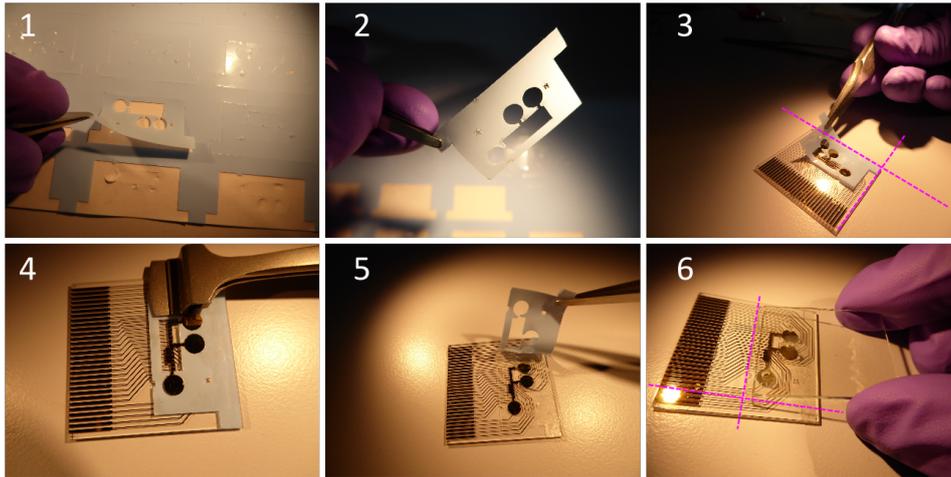


FIGURE 2.15 – Description de la phase d’assemblage des puces EWOD.

l’ensemble de la pellicule de protection, tout en prenant soin d’éviter le contact au niveau des électrodes (4). La pellicule de protection peut ensuite être retirée (5). Si besoin, une seconde entretoise peut alors être déposée sur la première en répétant cette méthode.

Le substrat supérieur, comportant les trous d’accès pour le remplissage ultérieur de la puce, peut ensuite être collé sur l’entretoise (6). Là encore, l’alignement est facilité par la conception de l’entretoise, dont les bords extérieurs sont de même dimensions que ceux du substrat supérieur (repères en pointillés sur la figure 2.15 (6)). Une pression est ensuite appliquée à l’ensemble pour assurer un collage uniforme, et la puce est prête à être utilisée ce qui sera abordé dans la section 2.4.

2.3.6 Électronique de commande

En dépit des avantages des puces microfluidiques EWOD comparées aux puces microfluidiques continues vis-à-vis de la portabilité, l’électromouillage sur diélectrique nécessite l’utilisation de tensions pouvant être élevées (parfois plusieurs centaines de volts), et d’un grand nombre d’interrupteurs capables de commuter ces tensions.

De nombreux matériaux diélectriques ont été étudiés en vue de diminuer la tension d’actionnement nécessaire [129, 130, 131, 132], tout en conservant une fiabilité acceptable comme nous l’avons évoqué à la section 2.3.2. En effet, le besoin d’une tension d’actionnement élevée (i.e. $> 10\text{ V}$) est considéré comme un des freins à la miniaturisation de ce type d’équipement. L’instrumentation nécessaire à la manipulation des gouttes comprend trois fonctions principales :

- Une source haute tension, éventuellement ajustable, qui peut être à courant continu ou alternatif.
- Un réseau d’interrupteurs, permettant d’activer de façon sélective une ou plusieurs électrodes sur la matrice.
- Une Interface Homme Machine (IHM) afin de pouvoir contrôler le dispositif, programmer des séquences ou encore visualiser l’état d’activation des électrodes.

Nous décrivons ici notre approche sur chacune de ces fonctions. Une étude attentive des articles publiés sur l’électromouillage sur diélectrique permet de réaliser que la grande majorité des auteurs utilisent pour ces fonctions des équipements adaptés aux signaux de forte puissance. La configuration la plus classique est constituée d’un générateur de signal basse fréquence, relié à un amplificateur de puissance haute-tension, alimentant une carte munie de relais électromécaniques ou d’interrupteurs électromécaniques manuels [133, 134, 135]. Si une configuration de ce type est fonctionnelle, elle repose sur l’utilisation de composants dimensionnés pour de forts courants, et donc très largement surdimensionnés pour une application en EWOD ne nécessi-

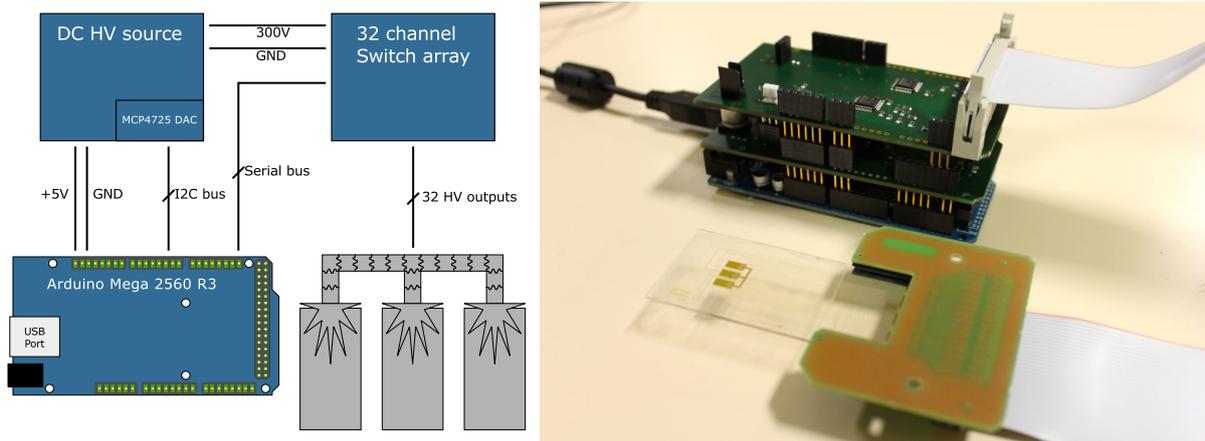


FIGURE 2.16 – Gauche : Schéma de principe de l'électronique de commande développée pour le pilotage des puces EWOD. Droite : Photographie du driver EWOD DC, illustrant la taille du système complet. Une alimentation USB +5V suffit à l'ensemble du système.

tant que de très faibles courants en raison de la charge capacitive que constitue l'empilement diélectrique/liquide. Ces équipements, en plus de leur encombrement et de leur consommation énergétique élevée, représentent également un coût élevé.

Afin de démontrer la portabilité réelle d'un tel système, y compris à partir de technologies hybrides et sans aller vers une intégration complète en technologie CMOS par exemple, Jean-Luc Lachaud et Vincent Raimbault ont ainsi mis au point une instrumentation portable, nécessitant une simple alimentation continue 5 V USB, et permettant de piloter dans sa configuration actuelle 32 électrodes. Cette instrumentation a été conçue pour être facilement réalisée à partir de composants commerciaux, et basée sur l'utilisation d'un microcontrôleur ARDUINO² MEGA. L'emploi d'un microcontrôleur *Open Hardware*, et d'outils de développement *Open Source* rendent ce système facilement reproductible par d'autres laboratoires, et utilisable également dans des projets d'enseignement, avec comme objectif annexe de démocratiser l'électromouillage. Quelques exemples d'intégration ont déjà été présentés dans la littérature, le plus avancé étant développé au sein de l'équipe de Wheeler et nommé DROPBOT [136], mais dépend toujours d'une source de puissance haute-tension, rendant ce système non-déployable sur le terrain en l'état.

Le système développé, décrit à la figure 2.16, est réalisé sous forme de carte fille venant s'adapter sur le microcontrôleur ARDUINO MEGA, laissant la possibilité d'ajouter de nouvelles fonctions par empilement de nouvelles cartes. Deux types de modules ont été développés : un module à courant continu (DC), permettant de générer des tensions allant de 2.5 V à 300 V RMS, et un module capable de générer des signaux alternatifs (AC) d'une amplitude allant de 0 V à 140 V RMS avec une fréquence maximale de l'ordre de 20 kHz. Seul le module DC a été utilisé dans le cadre de ces travaux, c'est donc celui-ci que nous détaillerons ci-après. Le module DC est représenté sous forme de schéma bloc à la figure 2.16, son schéma électrique étant illustré à la figure 2.17. Ce module est basé sur une architecture *Push-Pull* à transition contrôlée, la tension de sortie étant ajustée par une tension de commande allant de 0 V à 1 V, générée par le biais d'un convertisseur numérique analogique (CNA) de type MCP4725. Ce montage est adapté d'une note d'application de *Linear Technology*³.

Le module AC (non utilisé dans le cadre de ces travaux) possède une architecture différente. Il tire parti de l'amplificateur opérationnel LTC6090 de chez *Linear Technology*, qui permet d'obtenir des tensions de sortie allant de ± 4.75 V à ± 70 V, soit 140 V RMS. Cet amplificateur reçoit une alimentation symétrique, générée grâce à une architecture de convertisseur *Flyback*,

2. <https://www.arduino.cc/>

3. Voir la note d'application AN-118 intitulée *High Voltage, Low Noise, DC/DC Converters*. <http://cds.linear.com/docs/en/application-note/AN118fb.pdf>

bien adapté aux applications de faible puissance. Le signal d'entrée destiné à être amplifié par le LTC6090 est généré via un CNA 16 bits *Analog Devices* AD5660, commandé via un bus SPI par le microcontrôleur ARDUINO MEGA.

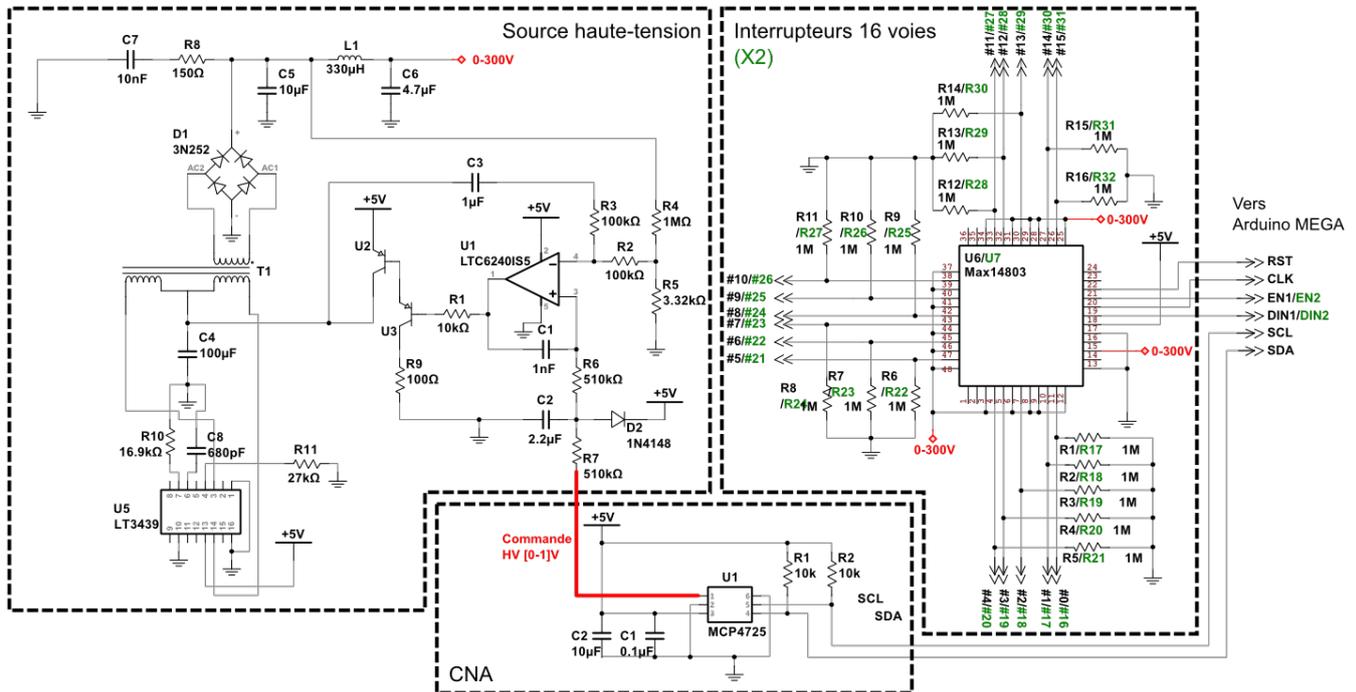


FIGURE 2.17 – Schéma électrique de l'électronique de commande DC utilisée dans le cadre de ces travaux. Les trois blocs constitutifs, à savoir le générateur haute-tension, le convertisseur numérique analogique (CNA), ainsi que les interrupteurs 16 voies sont mis en évidence sur le schéma. Il est à noter que pour simplifier ce schéma, un seul des interrupteurs 16 voies est représenté.

Le signal haute-tension ainsi obtenu vient alimenter deux interrupteurs 16 voies *Maxim* MAX14802 basés sur la technologie HVCMOS, et qui permettent de commuter des signaux allant du continu jusqu'à 20 MHz et de 0 V à 200 V ou 100 V à -100 V. Ces interrupteurs 16 voies, habituellement utilisés pour l'imagerie ultrasonore, offrent des caractéristiques tout à fait adaptées au pilotage de charges capacitives telles que les puces EWOD.

Un autre aspect permettant d'obtenir un système peu onéreux et facilement reproductible est celui de la connectique. En effet, les puces EWOD comprenant généralement un nombre important d'électrodes, des problèmes de connectique se posent rapidement. Si certaines équipes de recherche ont tenté de diminuer le nombre de contacts électriques nécessaire par le biais du multiplexage [121], la grande majorité des travaux utilisent des cellules de test complexes, le plus souvent basées sur des pointes de touche à ressort (*Pogo pins*), ou bien un report de la puce sur substrat d'accueil suivi d'un câblage filaire. Nous avons pour notre part privilégié une approche plus simple et moins coûteuse, en utilisant un connecteur commercial *SAMTEC* MB1, qui est reporté sur un circuit imprimé et relié au module DC par un câble nappe. Ce connecteur de bord de carte dispose de guides, et permet, sous couvert d'avoir un substrat à la bonne largeur, une insertion et un retrait aisé et non destructif des puces EWOD, qui peuvent être utilisées sous forme de cartouches renouvelables. Les contacts étant formés par de fines lames métalliques, la puce EWOD se retrouve maintenue mécaniquement, sans que les contacts ne rayent de manière trop prononcée la métallisation des puces, autorisant la réutilisation d'une même puce pour un grand nombre de manipulations.

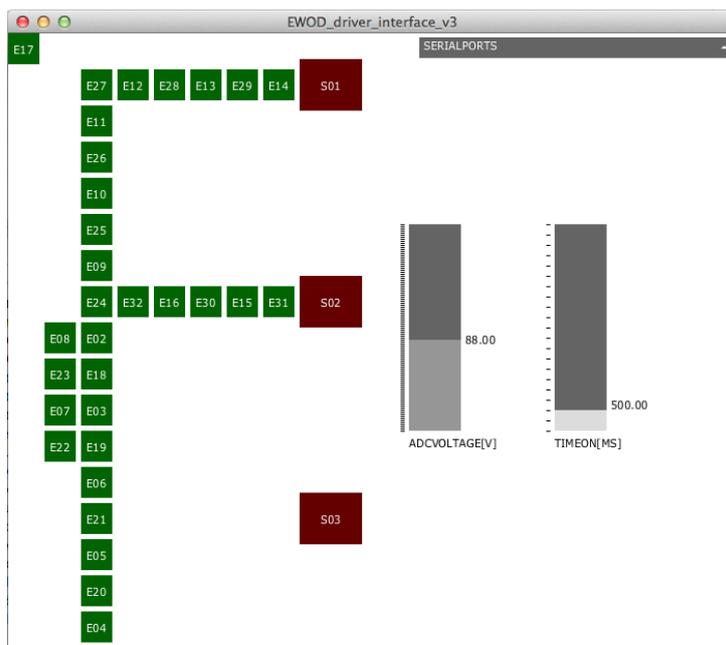


FIGURE 2.18 – Capture d’écran de l’IHM permettant le contrôle de la puce EWOD. Les boutons de commande des électrodes sont placés dans des positions analogues à celles utilisées sur la puce EWOD telle qu’illustrée à la figure 2.14.

L’ensemble du système est représenté à la figure 2.16. Il fera l’objet d’une description plus poussée dans un article de revue, en préparation au moment de l’écriture de cette thèse, et qui permettra aux lecteurs de reproduire le système dans son intégralité.

Le dernier élément de la chaîne de pilotage des puces EWOD concerne l’IHM, qui a été réalisée à l’aide de l’environnement *Open Source PROCESSING*⁴, fondé sur la plateforme Java. Si cet environnement de développement n’est pas dédié directement à la création d’IHM, sa facilité de programmation, et la portabilité des programmes développés, utilisables sur un navigateur internet muni d’un *plug-in* Java ou comme des applications indépendantes sur la majorité des systèmes d’exploitation, en font un outil pertinent. L’interface réalisée reproduit schématiquement l’emplacement des électrodes sur la puce EWOD physique, et permet d’activer par simple clic une ou plusieurs électrodes simultanément. La tension d’actionnement ainsi que le temps d’activation sont ajustables, et des boutons de séquences permettent d’effectuer des tâches programmées, telles que l’extraction d’une goutte depuis un réservoir par exemple. L’interface graphique est représentée à la figure 2.18. Elle communique avec le microcontrôleur ARDUINO MEGA par une liaison série USB, qui permet conjointement communication et alimentation de l’électronique de commande.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé uniquement le module DC, dont les performances ont été jugées suffisantes pour notre application. Afin d’illustrer le bon fonctionnement de l’ensemble, des caractérisations électriques ont été effectuées, en particulier pour s’assurer de la rapidité de commutation des électrodes, mais également de la stabilité de la tension appliquée. La figure 2.19 illustre les performances de l’électronique dans le cas d’une charge représentative en termes de temps de montée et temps de descente, pour trois valeurs de tension de commande. Dans le cas d’une tension de commande fixée à 150 V, nous obtenons un temps de montée de l’ordre de 200 ns, et un temps de descente de l’ordre de 50 μ s. La stabilité court terme de la tension est bonne, nous notons cependant une dérive long terme de l’ordre de $\pm 5\%$ (maximum observé), qui n’est cependant pas préjudiciable au bon fonctionnement de la puce EWOD.

4. <http://processing.org/>

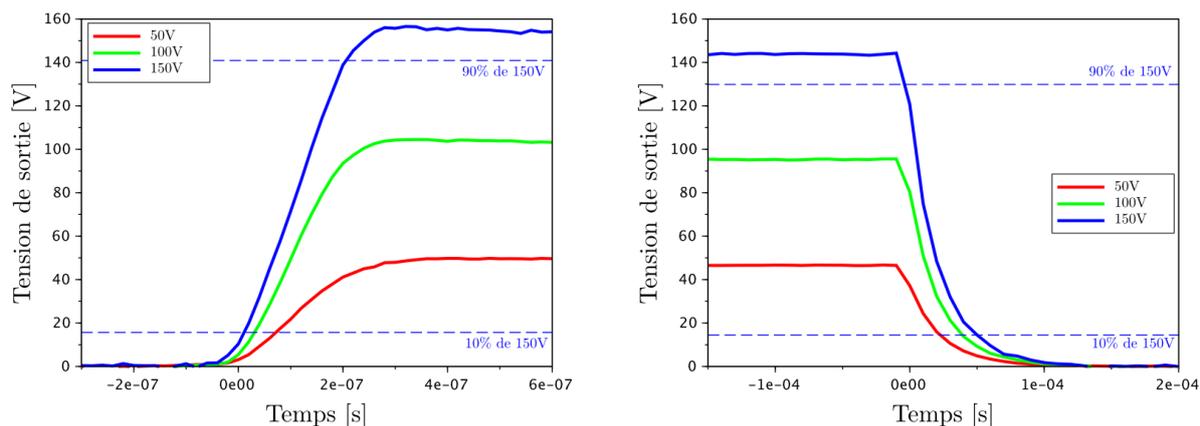


FIGURE 2.19 – Caractérisation du fonctionnement de l’électronique de commande DC pour une charge de 11 pF, représentative d’une goutte de fluide typique.

2.4 Validation du système EWOD

Si par manque de temps nous n’avons pas eu l’occasion de valider le fonctionnement des puces EWOD avec les solutions qui seront utilisées pour la détection colorimétrique de chrome hexavalent par complexation avec le diphenylcarbazide, nous souhaitons cependant nous assurer du fonctionnement du système, depuis la phase de remplissage par une huile adaptée, puis par des solutions modèles, jusqu’à la création et la manipulation de gouttes à l’aide de ces solutions. Pour cela, nous avons utilisé des solutions tamponnées auxquelles nous avons ajouté des colorants alimentaires pour en faciliter l’observation.

2.4.1 Remplissage des puces

Comme évoqué précédemment, nous avons opté pour une configuration de puces EWOD fermée tel qu’illustré à la figure 2.8(c). Pour diminuer les tensions d’actionnement, tout en limitant fortement les phénomènes d’évaporation importants sur des volumes de gouttes aussi faibles (de 35 à 70 nL par goutte environ), chaque puce est au préalable remplie à la micropipette avec une huile poly(diméthylsiloxane) de viscosité 1.0 cSt à 25°C en provenance de *Sigma-Aldrich* (numéro CAS 107-51-7). En fonction du nombre d’entretoises utilisées, le volume total pour le remplissage de la puce varie de 5.9 μL (une entretoise), à 11.8 μL (deux entretoises). La figure 2.20 illustre la phase de remplissage : les propriétés de mouillage de l’huile rendent cette étape très facile, l’huile mouillant favorablement les surfaces, ce qui est visible au niveau du ménisque qui possède une forme convexe.

Les réactifs peuvent ensuite être injectés dans les réservoirs prévus à cet effet, toujours au moyen d’une micropipette, chaque réservoir offrant un volume allant de 1 μL (une entretoise) à 2 μL (deux entretoises). La figure 2.21 illustre le remplissage d’un réservoir sur une puce munie d’une entretoise de 140 μm à l’aide d’un volume de 2 μL d’une solution d’eau déionisée colorée à l’Amaranth (*Sigma-Aldrich*, CAS 915-67-3), à 4 mM, un colorant alimentaire. Il est à noter que la constriction en sortie du réservoir permet d’éviter que la solution colorée ne sorte du réservoir. Le remplissage sur les puces munies d’une entretoise de 140 μm se fait avec les électrodes au repos. Dans le cas des puces munies d’une entretoise de 70 μm , cette phase de remplissage est plus difficile, et peut être facilitée par l’activation des électrodes du réservoir.

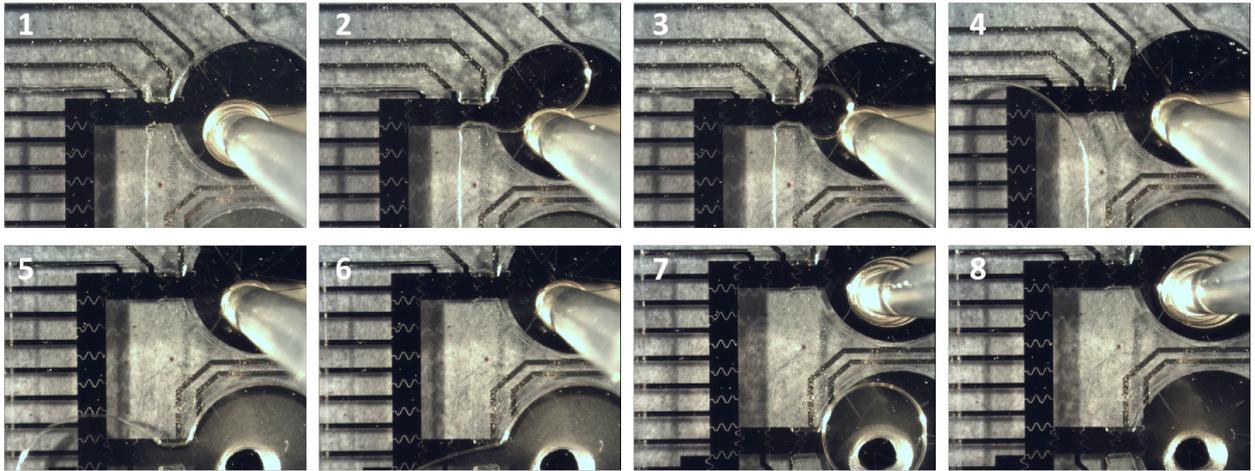


FIGURE 2.20 – Phase de remplissage d’une puce EWOD avec une entretoise de $140\ \mu\text{m}$ à la micropipette, à l’aide d’un volume de $12\ \mu\text{L}$ d’huile silicone.

2.4.2 Mise en œuvre de la puce EWOD, essais préliminaires

Une fois les réservoirs remplis, la puce EWOD est insérée dans le connecteur qui permet de relier les plots de contacts de la puce à l’électronique de commande décrite à la section 2.3.6. Une pince crocodile permet de connecter le substrat supérieur à la masse du système. L’ensemble est représenté à la figure 2.22. Des essais préliminaires réalisés à ce jour l’ont été sur des puces prototypes avant optimisation. Ils ont permis de vérifier la possibilité de contrôler le caractère hydrophobe/hydrophile des surfaces avec des gouttes en surface à partir de l’électronique réalisée. Ils ont également permis d’améliorer, tant la géométrie du dispositif que le procédé de réalisation, pour aboutir à ce qui vient d’être présenté. Les essais avec la puce finale telle que décrite sont programmés en janvier 2016 afin d’être réalisés dans de bonnes conditions et seront intégrés lors de la soutenance et dans la version finale du manuscrit. Ils visent à démontrer les fonctions de base telles que la création de gouttes, leur transport, leur scission et leur fusion, utilisées dans le séquençement du système complet (figure 1.9).

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche simple et relativement peu onéreuse de réalisation d’un système EWOD complet. L’utilisation de matériaux classiques pour la puce EWOD (substrats borosilicate, métallisation standard, polymères SU-8 et *CYTOP™*, ainsi que de composants électroniques du commerce pour l’électronique de commande nous ont permis de démontrer que la microfluidique par électromouillage peut être réalisée à l’aide de matériels facilement disponibles. L’utilisation d’un diélectrique multicouche permet une amélioration de la robustesse aux défauts par rapport à un dépôt monocouche du même matériau. La technique de xurographie adoptée pour la réalisation de l’entretoise offre la possibilité de récupérer, nettoyer, et réutiliser les puces après manipulation, tout en représentant de nouveau une méthode bas coût. Nous avons également démontré que malgré le besoin de haute tension pour l’actionnement des gouttes, un système électronique portable et peu consommateur en énergie peut être utilisé, autorisant le déploiement des puces EWOD sur le terrain. La connectique retenue permet de remplacer facilement les puces EWOD qui peuvent être utilisées sous forme de cartouche, ce qui rend là encore l’utilisation sur le terrain plus aisée.

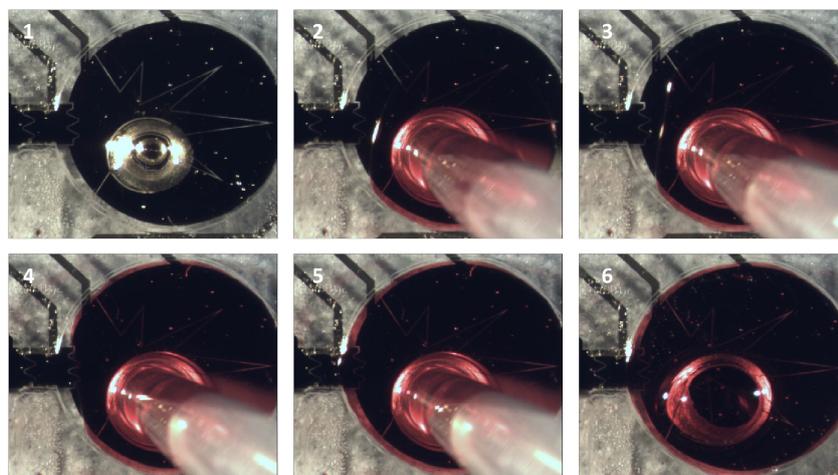


FIGURE 2.21 – Phase de remplissage d'un réservoir de réactif d'une puce EWOD munie d'une entretoise de $140\ \mu\text{m}$ et préalablement remplie d'huile poly(diméthylsiloxane) 1cSt. Pour ce faire, un volume de $2\ \mu\text{L}$ d'une solution d'eau déionisée colorée à l'Amaranth à $4\ \text{mM}$ est injecté par le trou d'accès à l'aide d'une micropipette.

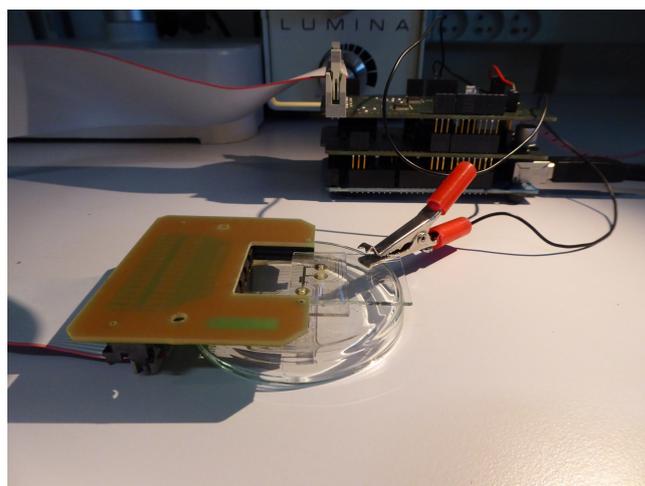


FIGURE 2.22 – Système EWOD complet, comprenant au premier plan la puce EWOD dans son connecteur, relié à l'électronique de commande via un câble nappe. L'ensemble est alimenté directement par un port USB.

Chapitre 3

Conception d'un microrésonateur en anneau à effet de champ évanescent à mode guidé : Application à la détection de chrome hexavalent en milieu liquide

3.1 Introduction et concept

Dans ce chapitre, nous décrivons les étapes ayant permis de concevoir et d’optimiser un microrésonateur optique en anneau en matériaux polymères. Il est dédié à la mesure d’absorption dans le visible pour la détection de chrome hexavalent en milieu liquide, et voué à être intégré dans une puce microfluidique digitale à électromouillage décrite au chapitre 2. Le choix d’une structure classique de microrésonateur en anneau à couplage latéral muni d’un port d’insertion et d’un port d’extraction, tel que présenté pour la première fois par Enrique Marcatili [137], a été fait en raison de ses performances supérieures à la configuration à un seul port, de par le meilleur contraste entre les pics de résonance et les zones hors résonances et la limitation des phénomènes de résonances parasites Fabry-Perot [80]. Cette structure est largement utilisée dans différents domaines d’applications, aussi bien dans le domaine des télécommunications que dans celui des capteurs, que ce soit en phase gazeuse ou liquide. Deux éléments nous ont conduit à volontairement restreindre le choix des matériaux dans le cadre de ces travaux : (i) le fonctionnement souhaité du microrésonateur dans le domaine du visible, autour de 540 nm qui correspond au maximum d’absorption du complexe Cr(VI)-DPC, impose le choix de matériaux présentant une faible absorption autour de cette longueur d’onde, ce qui est le cas d’un certain nombre de matériaux polymères dont la SU-8. (ii) la compatibilité des matériaux en vue de l’intégration sur la puce microfluidique digitale par électromouillage, avec le choix d’un substrat verre garantissant la transparence utile au contrôle des écoulements fluidiques, et du *CYTOP*TM, qui avec son indice de réfraction très proche de l’eau permet d’obtenir une répartition de champ évanescent symétrique entre les couches de confinement supérieures et inférieures du guide d’onde. De plus, le contraste d’indice relativement faible entre les couches polymères doit permettre, dans le cas d’un fonctionnement capteur, d’accroître la profondeur de pénétration du champ évanescent dans l’échantillon et donc potentiellement sa sensibilité [138], ce qui est d’autant plus intéressant dans la configuration de détection homogène que nous avons retenue.

Nous avons exploré le potentiel d’une telle configuration au travers de l’étude de sa réponse en transmission en présence de différentes concentrations de la solution du complexe Cr(VI)-DPC présentée dans le chapitre 1. La structure adoptée dans le cadre de cette thèse est présentée à la figure 3.1. Le microrésonateur est constitué d’un anneau, qui constitue l’élément résonant, couplé latéralement à deux guides rectilignes en configuration planaire.

Les paramètres géométriques du microrésonateur en anneau à effet de champ évanescent ont été déterminés à l’aide un outil de simulation numérique capable de simuler l’ensemble de la structure. En effet, de par leur structure multi-échelle comprenant à la fois des dimensions physiques micro voir millimétriques (diamètre de l’anneau atteignant une centaine de microns, longueur des guides pouvant dépasser le millimètre) et des dimensions nanométriques (largeur de *gap*, et largeurs de guides de quelques centaines de nanomètres), la simulation de telles structures en FDTD 3D est extrêmement consommateur en puissance de calcul, voire impossible dans le cas de certains logiciels évalués durant cette thèse. Après avoir comparé les différentes solutions logicielles possibles, nous nous sommes tournés vers *Lumerical MODE Solutions*¹, qui de par son solveur FDTD (*Finite Difference Time Domain*) 2,5D permet des contraintes moins importantes en termes de temps et de puissance de calcul que des solveurs FDTD 3D. La convivialité de son interface graphique a également permis une prise en main plus rapide par rapport à d’autres alternatives logicielles, ce qui a constitué un argument de plus en faveur de ce choix.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons successivement aborder le principe de fonctionnement et de modélisation d’un microrésonateur optique en anneau, le choix et les propriétés des matériaux retenus pour sa conception, puis les simulations qui nous ont conduit à l’obtention des paramètres géométriques optimisés pour un fonctionnement dans le visible. Enfin, nous présenterons les expériences et manipulations qui ont été effectuées pour l’extraction d’indices complexes des solutions du complexe Cr(VI)-DPC, qui serviront à alimenter les résultats des simulations

1. <https://www.lumerical.com>

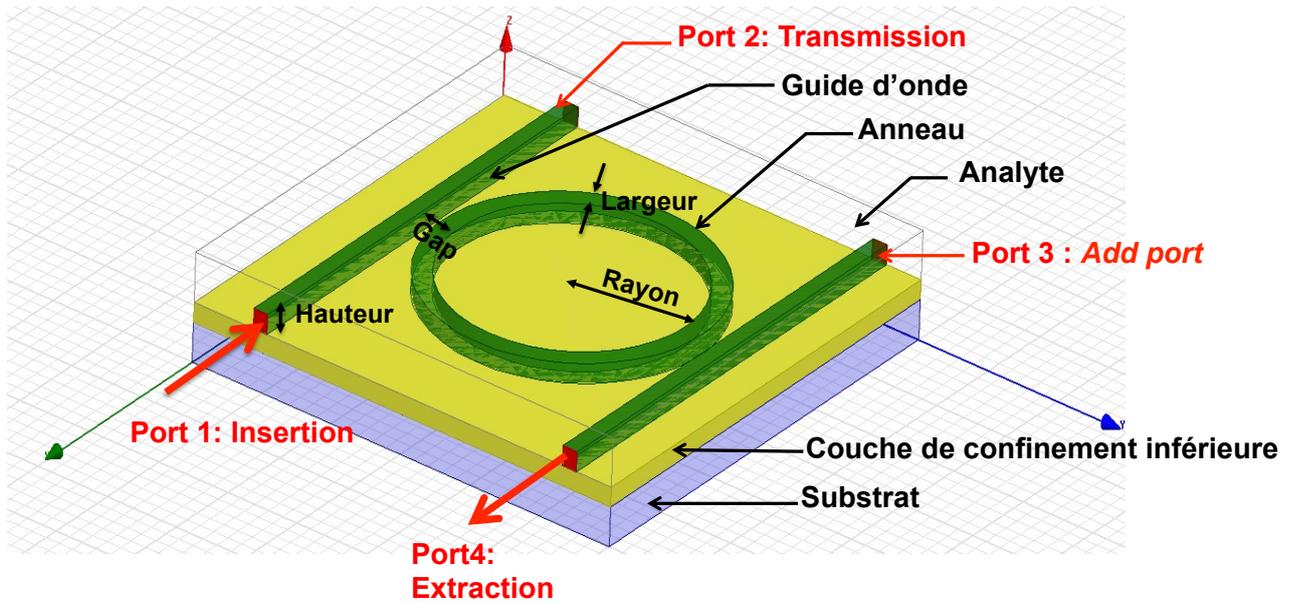


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la structure du microrésonateur optique en anneau pour la détection de chrome hexavalent en phase liquide retenue dans le cadre de ces travaux. Le résonateur se compose d'un port d'insertion (Incident port) pour l'injection de la lumière et d'un port d'extraction (Drop port) pour la mesure.

présentées à la fin de ce chapitre sur l'application du microrésonateur à la détection de Cr(VI).

3.2 Microrésonateurs optiques en anneaux pour la mesure d'absorption

3.2.1 Capteur à champ évanescent

3.2.1.1 Principe

Différentes structures (fibres optiques conventionnelles, guides d'ondes planaires) permettent le guidage de la lumière par le phénomène de réflexion totale interne. Le phénomène du champ évanescent se produit lorsqu'une onde sinusoïdale propagative, issue du milieu le plus réfringent, rencontre une interface à un angle d'incidence supérieure à l'angle critique [139]. L'onde va alors franchir l'interface et pénétrer plus ou moins profondément dans le milieu de plus faible indice de réfraction. C'est cette partie du champ électromagnétique qui est appelé champ évanescent. Elle a pour particularité de décroître de façon exponentielle en fonction de sa distance à l'interface comme le montre la figure 3.2-a.

Un capteur à champ évanescent est basé sur le suivi des variations engendrées par l'interaction entre un analyte et cette partie de l'onde électromagnétique. En effet, une partie de l'énergie lumineuse pénètre et entre en réaction avec le milieu de l'analyte de bas indice de réfraction optique. Cette interaction est à l'origine de l'effet *Goos-Hänchen* qui décrit le décalage entre les faisceaux lumineux incident et réfléchi lors d'une réflexion totale interne comme illustré dans la figure 3.2-c [140]. L'effet *Goos-Hänchen* permet de prendre en compte la propagation de l'énergie dans le milieu environnant avec pertes en considérant que la réflexion ne s'effectue pas directement à l'interface, mais avec une certaine profondeur dans ce milieu. La profondeur de pénétration du champ évanescent est principalement dépendante des matériaux constitutifs des guides *via* leurs indices de réfraction, de leurs dimensions caractéristiques et de la longueur d'onde d'étude. En

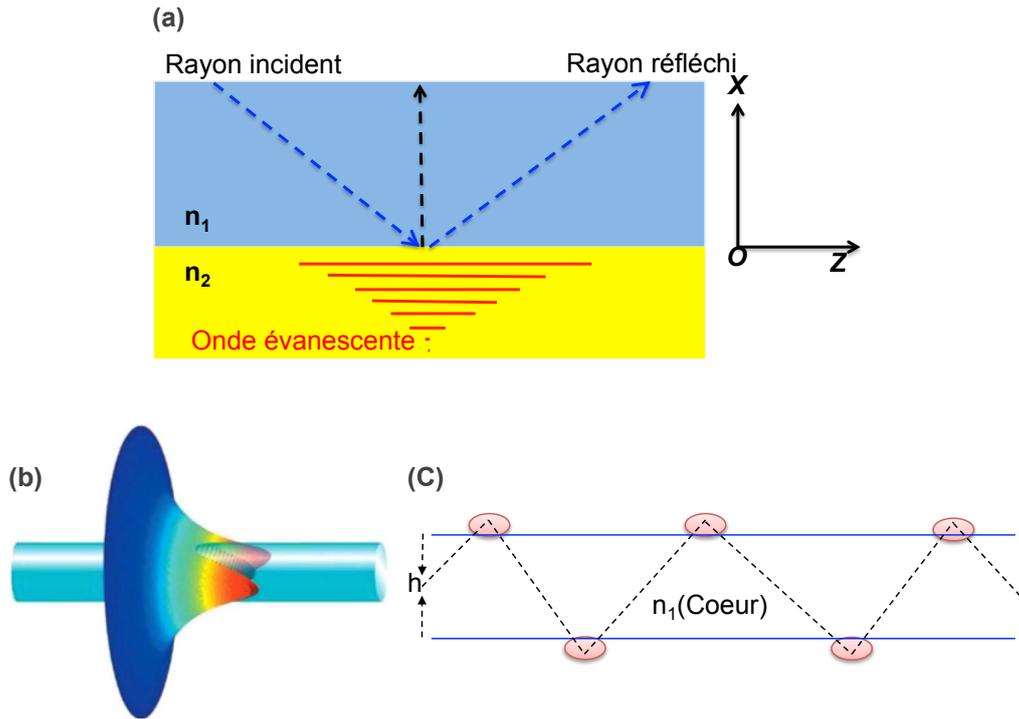


FIGURE 3.2 – (a, b) : Représentation du mode propagation au sein d'un guide : illustration du champ évanescent. (c) Illustration du phénomène de décalage entre les faisceaux lumineux incidents et réfléchis à l'origine de l'effet Goos-Hänchen. Adaptée de [140].

plus d'être à l'origine du principe de détection du capteur, ce champ évanescent est également mis à profit pour le couplage entre les guides rectilignes et le microrésonateur en anneau.

Dans le cas d'une application capteur utilisant l'effet du champ évanescent, la sensibilité dépendra de l'étendue d'interaction entre le champ évanescent et l'analyte. L'objectif est qu'il y'ait le maximum de champs évanescent en interaction avec le l'analyte (le liquide). Pour ce faire, le choix des matériaux repose sur le fait de minimiser la différence d'indice de réfraction entre guide (cœur) et analyte et le maximiser entre guide et couche de confinement inférieure. Le choix de Cytop dont l'indice de réfraction est faible (proche de l'eau) confère une répartition de champ évanescent plus avantageuses pour avoir un maximum d'interaction lumière-analyte, que n'importe quel polymère classique utilisé dans la fabrication des guide d'onde.

L'obtention d'une telle répartition de champ évanescent, combiné à une profondeur de pénétration suffisamment importante dans la phase liquide permet d'obtenir une sensibilité optimale. En effet, une asymétrie entre les couches de confinement inférieures (vers le substrat) et supérieures (vers le liquide), dans laquelle la couche de confinement inférieure posséderait un indice de réfraction inférieur à celui du liquide, la majeure partie du champ évanescent se retrouverait au niveau de la couche de confinement inférieure et ne serait donc pas en interaction avec l'échantillon de test, dégradant de fait la sensibilité du capteur. Considérant l'indice de réfraction de l'eau $n_{\text{eau}} = 1,33$, et l'indice des guides $n_{\text{guides}} > n_{\text{eau}}$, afin de maximiser la pénétration du champ évanescent dans la phase liquide, l'indice de la couche de confinement inférieure n_{cladding} doit être le plus proche possible de celui de l'eau.

Ces considérations nous ont amenés à sélectionner le *CYTOP™*, un fluoropolymère dont l'indice de réfraction est d'environ 1,34 dans le domaine spectral visible, et dont les propriétés sont décrites de façon détaillée à la section 3.3.1.

3.2.1.2 Définition des sensibilités

Les performances d'un capteur peuvent être caractérisées par différents paramètres utiles en métrologie. Ces derniers peuvent notamment être utilisés afin d'évaluer et comparer les différentes géométries de capteur. L'un des principaux paramètres est la sensibilité, que nous allons définir ici en nous appuyant sur les travaux de Chung-Yen Chao [64].

Plusieurs types de sensibilités peuvent ainsi être définies, ce qui complique parfois l'intercomparaison des sensibilités entre des capteurs aux fonctionnements différents. Nous nous limiterons ici à des définitions de sensibilités classiquement utilisées dans le domaine des microrésonateurs optiques.

La sensibilité peut être définie de façon générale comme étant le ratio entre la variation d'un paramètre optique mesuré du microrésonateur et la variation des propriétés des guides entraînée par l'analyte. Comme mentionné dans la section 1.3.3.2, les capteurs à base de microrésonateurs optiques peuvent être utilisés selon deux mécanismes de détection distincts : la détection homogène et la détection surfacique. Chacun de ces mécanismes de détection peut être mesuré selon deux techniques d'interrogation : la variation de longueur d'onde des pics de résonance et la variation de l'intensité des pics de résonance comme défini à la section 1.3.3.3. Chung-Yen Chao et al [141] ont ainsi défini un total de quatre sensibilités des microrésonateurs optiques couvrant l'ensemble de ces configurations. Nous en indiquons en suivant les expressions, dont les trois premières sont reprises de celles proposées par Chung-Yen Chao et al [141].

Sensibilités en détection surfacique

(i) La sensibilité dans le cas de la méthode de la mesure de la variation de longueur d'onde d'un pic de résonance peut être définie par :

$$S_{\Re n} = \frac{\partial \lambda_c}{\partial t} = \frac{\partial \lambda_c}{\partial n_{eff}} \cdot \frac{\partial n_{eff}}{\partial t} \quad (3.1)$$

avec λ_c la longueur d'onde du pic de résonance, t l'épaisseur de molécules d'analyte accrochées sur la surface du résonateur optique, et n_{eff} l'indice effectif du mode guidé.

(ii) Dans le cas de la méthode de la mesure de variation de l'intensité des pics de résonance, la sensibilité est décrite par :

$$S_{\Im n}^{\lambda_0} = \frac{\partial I}{\partial t} = \frac{\partial I}{\partial n_{eff}} \cdot \frac{\partial n_{eff}}{\partial t} \quad (3.2)$$

où I représente l'intensité mesurée au niveau du port d'extraction.

Sensibilités en détection homogène

(i) La sensibilité dans le cas de la méthode de la mesure de la variation de longueur d'onde d'un pic de résonance peut ainsi être définie par :

$$S_{\Re n} = \frac{\partial \lambda_c}{\partial n_c} = \frac{\partial \lambda_c}{\partial n_{eff}} \cdot \frac{\partial n_{eff}}{\partial n_c} \quad (3.3)$$

avec n_c la partie réelle de l'indice de réfraction dans le volume de la couche de confinement supérieure, qui est constituée par l'analyte dans notre cas.

(ii) Dans le cas de la méthode de la mesure de la variation d'intensité en détection homogène, nous considérons ici une définition différente de celle de Chung-Yen Chao et al [141], en considérant que le mécanisme d'action sur la réponse du microrésonateur est lié non pas à la variation de la partie réelle de l'indice de réfraction de la solution qui entraînerait un décalage de la longueur d'onde, et donc une variation d'intensité mesurée à une longueur d'onde fixe, mais à la variation de la partie imaginaire liée au coefficient d'absorption de l'analyte qui variera dans

notre cas en fonction de la concentration en Cr(VI). Ainsi, en définissant l'indice de réfraction complexe $n_c = n + ki$, avec k la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe liée au coefficient d'absorption $\alpha = 4\pi k/\lambda$, nous définissons la sensibilité à l'absorption par la relation suivante :

$$S^{\lambda_0} = \frac{\partial I}{\partial k} \quad (3.4)$$

Au travers de ces définitions, il peut être observé que l'optimisation de la structure du microrésonateur en terme de sensibilité doit se faire pour une méthode de détection et d'interrogation donnée, les voies d'optimisation n'étant pas nécessairement identiques.

3.2.2 Technologie de couplage

Le principe du microrésonateur optique en anneau impose de réaliser un couplage entre le guide d'injection et l'anneau, qui constitue la cavité résonante, par le biais du champ évanescent. D'un point de vue structurel, il existe principalement deux technologies de couplage : le couplage vertical et le couplage latéral illustrés sur la figure 3.3.

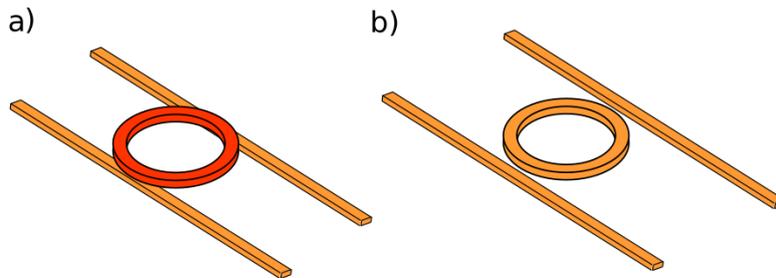


FIGURE 3.3 – Illustration des deux principaux types de couplage de microrésonateur optique en anneau : a) couplage vertical ; b) couplage latéral.

3.2.2.1 Couplage vertical

Le couplage vertical consiste en une structure à plusieurs plans [142, 143, 62]. Les guides d'ondes d'injection et d'extraction sont réalisés sur la couche de confinement inférieure, puis recouvert d'une couche de confinement dont l'épaisseur est égale à l'épaisseur de *gap* souhaité, généralement compris entre 100 à 200 nm. L'anneau est ensuite réalisé au dessus de la couche de confinement avec l'alignement nécessaire. Cette technique présente plusieurs avantages : elle offre tout d'abord moins de contraintes sur la résolution latérale, car la taille de motif critique est la largeur de guide, dont les tailles typiques pour un fonctionnement monomode vont de quelques microns pour les longueurs d'ondes utilisées classiquement en télécommunication, à environ 500 nm pour le visible. Ces contraintes moindres permettent généralement d'utiliser des techniques de photolithographie standard.

Le second avantage, utile dans une application capteur, est lié au fait que seule la cavité résonante est exposée au liquide, ce qui limite les interactions non-souhaitées sur les guides d'injection et d'extraction, et facilite l'intégration dans une cellule fluïdique.

En revanche, ce type de couplage exige une technologie de fabrication multicouche bien maîtrisée : lors du dépôt de la couche de confinement sur les guides d'injection et d'extraction, une surépaisseur va en effet apparaître au niveau des guides, et une étape de planarisation (typiquement par gravure RIE, *Reactive-Ion Etching*) est alors nécessaire avant le dépôt de la cavité résonante.

3.2.2.2 Couplage latéral

Le couplage latéral offre quant à lui la possibilité d'une réalisation des guides et des anneaux en une seule étape technologique sans besoin d'impliquer d'autres matériaux. Elle entraîne cependant une très grande contrainte sur la précision nécessaire à la réalisation du *gap* entre le guide et l'anneau qui peut être difficile à atteindre avec la photolithographie standard. Dans ce cas de figure la photolithographie classique atteint ses limites : les microrésonateurs optiques à couplage latéral répertoriés dans la littérature sont alors réalisés à partir de techniques coûteuses comme la photolithographie électronique [144] ou la lithographie par nano impression [145]. Il est à noter cependant que Allen Yang *et al* [146] ont, entre autres, réussi à réaliser des microrésonateurs optiques en polymères avec des largeurs du *gap* de l'ordre de 200 nm, ce en utilisant la technique de photolithographie par projection (*stepper lithography*) en utilisant des surexpositions contrôlées. D'autre part, Marion Specht *et al* [147] ont contourné la limitation de résolution de la photolithographie standard en I-line ($\lambda_{I-line}=365$ nm) en utilisant une source dite *deep UV* ($\lambda_{Deep-UV}=248$ nm) pour la réalisation de microrésonateurs en polymères, en utilisant un polymère dénommé DUV210.

3.2.2.3 Choix de la technologie de couplage

En concertation avec les personnels techniques de la plateforme technologique du LAAS, nous avons privilégié le couplage latéral et une réalisation à l'aide de la photolithographie par projection, dont la mise en œuvre sera explicitée au chapitre 4. En effet, l'expérience du LAAS a démontré une capacité à réaliser des réseaux périodiques de lignes polymères, avec des rapports de formes élevés, sur des largeurs critiques de motifs comparables à celles souhaitées pour les *gaps* de nos microrésonateurs. C'est donc le couplage latéral qui sera utilisé pour les simulations des dispositifs.

La figure 3.4 présente des principales étapes de fabrication de microrésonateurs en couplage vertical et latéral.

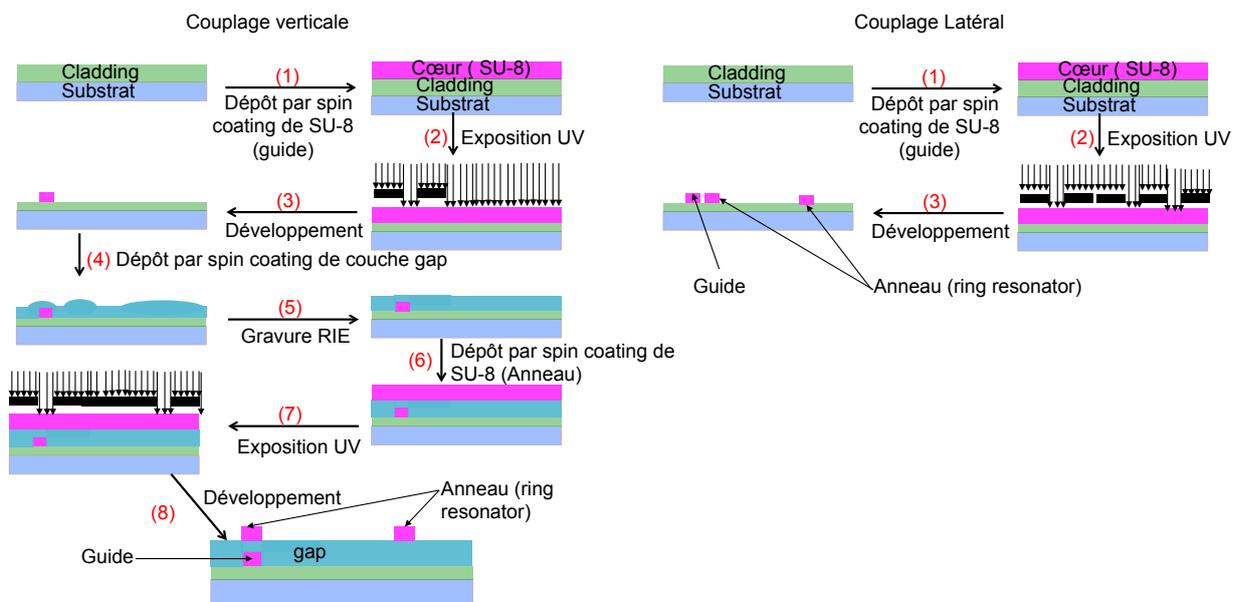


FIGURE 3.4 – Illustration des différentes étapes technologiques de fabrication de microrésonateurs en couplages vertical [62] et latéral.

3.2.3 Théorie et modélisation de microrésonateurs en anneau

3.2.3.1 Modèle matriciel simple de la propagation de champ

Des études théoriques portant sur les microrésonateurs optiques en anneau ont été menées dans différents articles [148, 70]. Le principe de fonctionnement de ces dispositifs est rappelé à la figure 3.5.

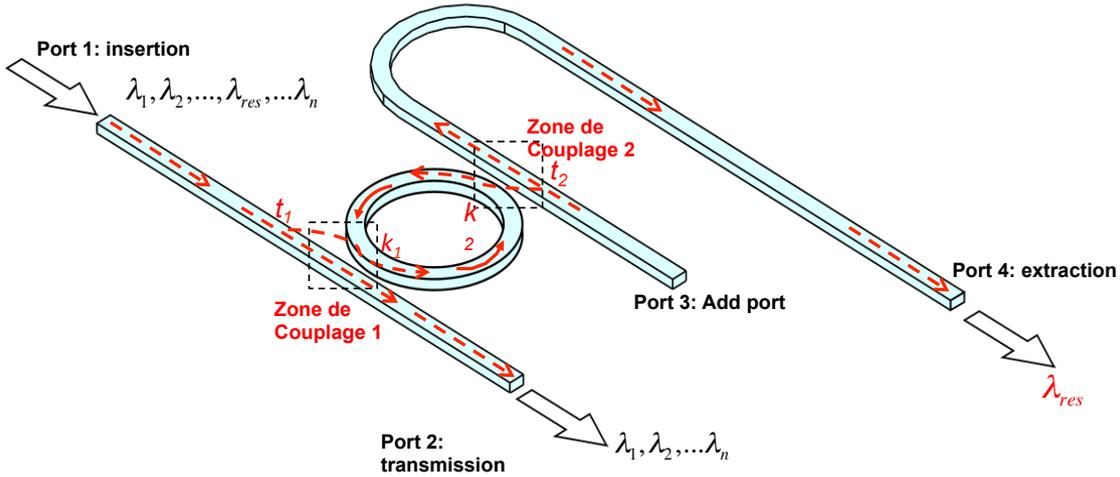


FIGURE 3.5 – Configuration Add/Drop d’un microrésonateur en anneau à effet de champ évanescent en couplage latéral.

La figure 3.5 illustre ainsi le fonctionnement d’un résonateur en anneau muni d’un port d’insertion (*Incident port*) et d’un port d’extraction (*Drop port*). Si une lumière d’excitation est injectée dans le guide rectiligne à partir du port d’insertion, une partie de l’énergie sera transmise directement dans le guide rectiligne par propagation en réflexion totale interne jusqu’à la sortie de ce dernier, tandis qu’une autre partie de cette énergie se retrouvera dans le champ évanescent. Dans le cas où l’anneau se trouve à une distance suffisamment proche du guide d’insertion, une partie de l’énergie de l’onde évanescente va se retrouver couplée à l’anneau. La propagation de cette onde dans l’anneau va également entraîner la création d’un champ évanescent. Après chaque tour de cavité, l’onde optique est partiellement couplée avec le second guide rectiligne au niveau de la seconde zone de couplage et se retrouve transmise vers le port d’extraction, qui est utilisé pour analyser la réponse spectrale du microrésonateur. Pour certaines longueurs d’onde de résonance multiples du périmètre de l’anneau, la lumière couplée dans l’anneau via le phénomène de champ évanescent va conduire à une exaltation du champ électromagnétique (effet de résonance) grâce à des interférences constructives. Ces longueurs d’onde de résonance sont notées λ_{res} et définies telles que :

$$\lambda_{res} = \frac{2\pi r n_{eff}}{m} \quad (3.5)$$

où n_{eff} représente l’indice effectif du mode guidé, r , le rayon de l’anneau et m un nombre entier.

Pour chacune de ces résonances λ_{res} , la lumière après un tour, revient au point de départ avec la même phase, et ainsi circule de multiples fois à l’intérieur de l’anneau. Cela conduit à une amplification de l’intensité optique au sein de l’anneau et à une augmentation de la longueur effective de chemin optique, c’est-à-dire de la durée et de la longueur d’interaction entre le champ évanescent et l’analyte. Ces longueurs d’onde de résonance multiples sont extraites sur le port d’extraction tandis que les autres longueurs d’onde sont guidées vers le port de transmission. La sensibilité de la mesure d’absorption est directement liée à la longueur effective de chemin optique mis en interaction avec l’analyte [149], elle-même étant reliée au facteur de qualité du dispositif. Par exemple dans les travaux de Arthur Nitkowski et al [85], une longueur de chemin optique

effective ℓ_{eff} de près de 5 mm a été obtenue à partir d'un microrésonateur optique possédant un facteur de qualité $Q = 120000$, un facteur de confinement $\Gamma = 0,43$ et un indice effectif du mode $n_{eff} = 2,5$. Le calcul de la longueur de chemin effectif ℓ_{eff} est donné par la relation :

$$\ell_{eff} = \Gamma \frac{Q\lambda_{res}}{2\pi n_{eff}} \quad (3.6)$$

Les longueurs d'onde des pics de résonance peuvent être calculées quant à elles à partir de l'équation 3.5. En régime linéaire, la réponse en transmission entre le port d'insertion et le port d'extraction peut être décrite comme un filtre passe-bande multiple.

Amnon Yariv [148] a utilisé la méthode des matrices de diffusion pour développer la puissance lumineuse transmise dans le port d'extraction définie par $P_{t2resonance}$ de telle sorte que :

$$P_{t2resonance} = \frac{(1 - |t_1|^2) \cdot (1 - |t_2|^2) \cdot a}{(1 - a|t_1 t_2|^2)} \quad (3.7)$$

La puissance de sortie est affectée à la fois par le coefficient d'atténuation a , représentant les pertes par propagation par tour de cavité et les coefficients de transmission t_i relatifs aux deux zones de couplage guides/anneau.

Théoriquement, dans un système sans pertes et à la résonance, la puissance lumineuse transmise dans le port de transmission est égale à zéro pour un couplage et une transmission symétriques identiques, c'est-à-dire que le couplage et la transmission du guide rectiligne vers l'anneau sont identiques à ceux de l'anneau vers le guide rectiligne. En supposant que les pertes internes soient négligeables, nous obtenons $t_1 = t_2$ si $a = 1$, ce qui indique que les longueurs d'onde de résonance sont entièrement extraites par le résonateur.

D'autre part, plusieurs auteurs dont Mahdi Bahadoran et al [150], Chinda Chaichuay et al [151] et Sanjoy Mandal al [152] ont traité le sujet par la méthode des matrices de transfert (TMM pour *Transfer Matrix Method*) afin de déterminer la fonction de transfert représentant la propagation du champ électrique dans le système en tenant compte des différentes pertes qui peuvent exister.

La relation entre la sortie et l'entrée peut être exprimée par la matrice de transfert carrée M_{2x2} à éléments complexes et s'écrit selon l'équation suivante [152], dans laquelle les ondes optiques entrantes et sortantes représentées respectivement par E^i et E^o sont caractérisées par leurs champs électrique et magnétique, C est le coefficient d'amplitude de transmission de coupleur $2x2$ et j l'unité imaginaire.

$$\begin{bmatrix} E_1^o \\ E_2^o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C & -jS \\ -jS & C \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_1^i \\ E_2^i \end{bmatrix}$$

Au niveau de la zone de couplage par onde évanescente entre le guide rectiligne et l'anneau, dont les cœurs sont très proches (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres), la longueur de couplage est ajustée pour que le coefficient de couplage en puissance choisi, K , représente la fraction de la puissance transmise du guide rectiligne vers l'anneau. Le système optique est supposé doté d'une zone de couplage symétrique entre les guides rectilignes et l'anneau, permettant la définition d'un coefficient unique qui décrit ce phénomène. Le coefficient d'amplitude de couplage peut être calculé à partir du coefficient de transmission comme décrit dans [151]. La transmission au niveau du port de transmission est représentée par :

$$C = \sqrt{(1 - K)} \quad (3.9)$$

et la transmission au niveau de la zone de couplage est décrite par :

$$-jS = -j\sqrt{K} \quad (3.10)$$

L'amplitude de transmission d'un résonateur optique en anneau en configuration *add/drop*, contenant deux coupleurs dépendant de la longueur d'onde, est définie comme le ratio entre l'amplitude de champ optique sortant dans le port d'extraction et l'amplitude de champ optique entrant par le guide d'insertion. La transmission peut être calculée dans le domaine de la transformée en z (*Z-transform domain*) en utilisant la règle de Mason pour les circuits optiques, permettant de représenter la transmission sous la forme suivante [152, 153] :

$$T = \frac{q_1 q_2 s_1 s_2 \sqrt{\gamma z^{-1}}}{1 - q_1 q_2 C_1 C_2 \gamma z^{-1}} \quad (3.11)$$

où les coefficients q prennent en compte les pertes d'insertion en intensité dans chaque zone de couplage dans le système optique, allant de 0 (donc une perte d'insertion infinie) à 1 (la perte d'insertion est alors nulle). Quand aux pertes de propagation dans le microrésonateur optique, elles sont déterminées par l'introduction du coefficient γ :

$$\gamma = e^{-\frac{aL}{2}} \quad (3.12)$$

où a représente le coefficient d'atténuation (pertes) du mode optique se propageant dans l'anneau et L représente la circonférence de l'anneau. Le terme z^{-1} est défini par $z^{-1} = e^{-jk_0 L n_{\text{eff}}}$ avec $k_0 = 2\pi/\lambda$.

Si ces méthodes analytiques permettent déjà d'évaluer certains aspects de la réponse d'un microrésonateur optique, elles reposent sur de nombreux coefficients dont la détermination n'est pas possible sans caractérisation préalable. Ainsi lors d'une première phase de développement d'un tel dispositif, il apparaît intéressant de se baser sur des méthodes de calcul numériques telle que celle qui sera décrite à la section 3.3.

3.2.3.2 Principaux paramètres caractéristiques d'un microrésonateur optique

Afin de mieux aborder la suite de ce chapitre consacré à l'étude et au développement d'un microrésonateur optique en anneau pour la mesure d'absorption dans le visible, nous allons définir brièvement les principaux paramètres caractéristiques de ces dispositifs.

La longueur d'onde de résonance λ_{res} , l'intervalle spectral libre (FSR pour *Free Spectral Range*), la largeur de raie à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width at Half Maximum*), la finesse (F), et le facteur de qualité (Q) représentent les principaux paramètres caractéristiques de la réponse spectrale d'un microrésonateur optique, et sont illustrés à la figure 3.6 qui représente un spectre de transmission typique obtenu sur le port d'extraction. Chacun des pics représentés sur la figure correspondent à des longueurs d'ondes λ_{res} . Ces paramètres peuvent être estimés par simulation numérique à partir des caractéristiques physiques des matériaux utilisés, ou bien extraits de manière expérimentale à partir du spectre de transmission du microrésonateur. L'ensemble de ces paramètres permet d'apprécier les performances du dispositif optique.

Intervalle spectral libre

À la résonance, d'après l'équation (3.5), seul un ensemble de longueurs d'onde discrètes seront extraites et se retrouveront couplées vers le port d'extraction. Ces longueurs d'onde de résonance, autrement nommées pics de résonance, sont espacées périodiquement avec un écartement spectral $\Delta\lambda$ appelé intervalle spectral libre (ce paramètre est dénommé FSR en langue anglaise, pour *Free Spectral Range*). Le FSR peut être estimé par :

$$\text{FSR} = \frac{\lambda^2}{n_g 2\pi r} \quad (3.13)$$

Dans cette équation, n_g représente l'indice effectif de groupe et il est défini par :

$$n_g = n_{\text{eff}}(\lambda_0) - \lambda_0 \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} \quad (3.14)$$

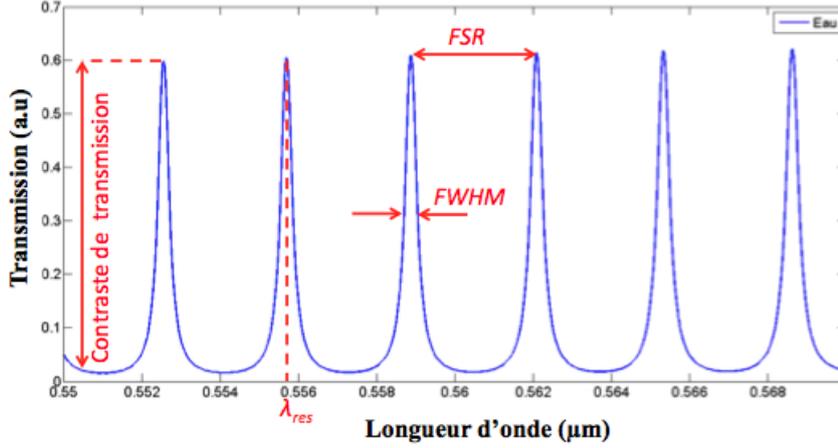


FIGURE 3.6 – Réponse spectrale en transmission d'un microrésonateur optique en sortie du port d'extraction, et illustration des principaux paramètres caractéristiques.

Largeur de raie spectrale à mi-hauteur à la résonance

La largeur de raie spectrale à mi-hauteur des pics de résonance est notée FWHM (pour *Full Width at Half Maximum*). Sa forme lorentzienne est principalement liée aux pertes dans le résonateur. Le FWHM peut être défini dans le cas d'une configuration *add/drop* [70] :

$$FWHM = \frac{(1 - t_1 t_2 a) \lambda_{res}^2}{\pi n_g 2\pi r \sqrt{t_1 t_2 a}} \quad (3.15)$$

Les paramètres FSR et FWHM sont particulièrement importants dans le cas d'une méthode d'interrogation par décalage de longueur d'onde 1.3.3.3. En effet, dans cette méthode d'interrogation, une source d'excitation accordable est appliquée sur le port d'injection pour balayer un pic de résonance, et l'intensité en sortie du port d'extraction est mesurée au moyen d'un photodétecteur pour obtenir l'intensité en fonction de la longueur d'onde sur le pic étudié. Un microrésonateur optique possédant un faible FSR, et une faible largeur de bande FWHM entraînera une très forte contrainte sur la source en termes de résolution spectrale, de stabilité et d'accordabilité de par le besoin d'avoir un pas suffisamment fin pour balayer le pic de résonance.

Finesse

La finesse F représente le rapport entre l'intervalle spectral libre FSR et la largeur à mi-hauteur FWHM.

$$F = \frac{FSR}{FWHM} \quad (3.16)$$

Facteur de qualité

Le facteur de qualité Q est considéré comme le critère principal permettant de juger des performances d'un microrésonateur. Un fort confinement de la lumière et de faibles pertes liées à l'absorption des matériaux du milieu de propagation, sont des facteurs clés dans l'obtention d'un facteur de qualité élevé. Celui-ci peut être défini par :

$$Q_{\lambda=\lambda_0} = \frac{\lambda_0}{FWHM} \quad (3.17)$$

Si la nécessité d'avoir une valeur de Q la plus élevée possible apparaît évidente pour des applications telle que les télécommunications, c'est toutefois moins le cas pour des applications

capteurs. En effet, l'interaction avec le milieu environnant se faisant par le biais de l'onde évanescente, il apparait judicieux d'obtenir un compromis entre la profondeur de pénétration de l'onde évanescente et le facteur de qualité [154, 155]. Cette considération est facilement illustrée dans le cas d'une méthode de détection surfacique : si les espèces à détecter sont de taille importante (bactéries, cellules par exemple), un fort confinement aura pour conséquence une très faible profondeur de pénétration du champ évanescent qui n'atteindra pas les espèces cibles, ce qui entrainera au final une sensibilité "effective" médiocre en dépit d'un facteur de qualité très élevé.

Un autre point à soulever concernant le facteur de qualité est là encore la technique d'interrogation : un microrésonateur en anneau doté d'un très haut facteur de qualité entrainera une forte contrainte, en termes de stabilité et de FWHM, sur la source optique d'excitation dans le cas d'une méthode d'interrogation en décalage de longueur d'onde. S'ajoute à cela la dépendance des indices de réfraction des polymères et des liquides à la température, les variations d'indices correspondantes pouvant s'avérer être du même ordre de grandeur que celles liées à l'espèce cible. Aussi, atteindre de tels niveaux de précision impose un contrôle de température sur l'ensemble de la structure.

Au travers de ces différents paramètres caractéristiques, il apparait que si l'on souhaite relâcher les contraintes sur la source d'excitation, un fonctionnement par mesure de puissance transmise sur une bande large (au moins un pic de résonance) peut offrir certains avantages. En effet les contraintes de stabilité et de résolution spectrale sur les sources dans le cas de méthodes d'interrogation basées sur le décalage de longueur d'onde rendent difficiles la possibilité de portabilité de ces stratégies de détection.

Pertes et facteur de qualité

Les applications visées dans le domaine des capteurs en optique intégrée nécessitent une bonne maîtrise des pertes afin de garantir de bonnes performances. En principe, il existe trois sources de pertes au sein du microrésonateur en anneau :

Les pertes par rayon de courbure (*Bending loss*)

Elles se produisent aux niveaux des courbures présentes sur les guides ou l'anneau, sous forme d'une radiation de l'énergie lumineuse en dehors de la structure guidante. Quand le matériau constituant le microrésonateur présente un contraste d'indice suffisamment élevé avec le milieu environnant et que le rayon de courbure du résonateur est supérieur à quelques dizaines de longueur d'ondes, les pertes par courbure deviennent rapidement faibles voire négligeables. Dans ce cas, le facteur de qualité Q se retrouve principalement limité par la diffusion en volume (absorption) du matériau utilisé et la diffusion en surface causée par les imperfections de fabrication du résonateur (c'est à dire la rugosité de surface).

La gestion des pertes par rayon de courbure se fait donc à la fois par le choix des matériaux, qui vont influencer le contraste d'indice et donc le confinement, et par la géométrie de l'anneau et des courbes des guides.

Les pertes par diffusion en volume (*Leakage loss*)

Elles représentent les pertes lors de la propagation dues au fait que les matériaux utilisés ne sont pas totalement transparents, pouvant entrainer la diffusion du mode guidé vers le substrat, dans le cas où des substrats à haut indice de réfraction (substrat de silicium par exemple) sont utilisés. Cela peut être résolu en utilisant une couche de confinement inférieure suffisamment épaisse entre la couche de cœur et le substrat. À titre d'exemple, pour un microrésonateur réalisé sur un substrat Si et dont la couche de confinement est du SiO_2 , son épaisseur doit être d'au moins $3.6 \mu\text{m}$ pour avoir des pertes de moins de 3 dB/cm [80].

La gestion des pertes par diffusion en volume se fait par le choix des matériaux, en prenant soin de sélectionner dans notre cas des polymères avec une faible absorption autour de la longueur d'onde de travail 540 nm, et par le bon dimensionnement de l'épaisseur des couches de confinement.

Les pertes par diffusion en surface (*Surface-roughness scattering*)

Les pertes par diffusion en surface proviennent de la diffusion par les irrégularités et les imperfections dans la structure du résonateur, en particulier par des rugosités de surface au niveau des parois latérales des guides. Elles ne dépendent pas de la longueur d'onde et peuvent dans certains cas être réduites par des traitements adaptés, comme dans le cas de certains polymères par un traitement thermique de refusion superficielle (*Thermal-reflow technique*) [156].

La gestion des pertes par diffusion en surface se fera principalement par les procédés technologiques de fabrication. Les techniques de gravure sèche sont par exemple connues pour apporter une rugosité importante et doivent être utilisées avec précaution pour limiter ce type de pertes.

3.2.3.3 Influence du couplage sur la réponse d'un microrésonateur

Nous avons abordé précédemment le principe du couplage évanescent qui opère entre les guides d'insertion et d'extraction et l'anneau, composant l'élément résonant du microrésonateur. La quantité d'énergie couplée dépend directement de la surface d'échange présente dans le champ évanescent. Ainsi, pour des dimensions de guides et d'anneau données, une variation de la distance (*gap*) entre guides et anneau modifiera directement le régime de couplage. Trois types de régimes de couplage peuvent être obtenus, chacun se traduisant par une réponse en transmission ainsi qu'un facteur de qualité différent.

Sous-couplage

Un résonateur en régime de sous-couplage présente une distance anneau-guides rectilignes importante (un *gap* de l'ordre de λ_{res}). Par conséquent, le couplage évanescent d'un guide rectiligne vers l'anneau ne s'établit pas suffisamment et le facteur de qualité Q , dans ce cas, est limité par les pertes intrinsèques du microrésonateur.

Couplage critique

Le couplage critique est obtenu lorsque le guide rectiligne est suffisamment proche de l'anneau : le couplage évanescent se fait alors dans des conditions où les pertes par couplage sont égales aux pertes intrinsèques de l'anneau.

Sur-couplage

Pour une distance du *gap* encore plus faible que dans le cas du couplage critique, le résonateur se trouve en régime de sur-couplage. Dans ce cas, le facteur de qualité est limité par les pertes par couplage.

En plus de la distance entre guides et anneau, d'autres paramètres sont susceptibles d'influencer le couplage. Une variation d'épaisseur des guides, une augmentation du rayon de l'anneau, ou une cavité résonante en forme d'hippodrome sont des exemples de facteurs influençant le couplage. Cela montre la complexité de la tâche qui consiste à obtenir les conditions de couplage critique. En effet, à l'exception de quelques travaux [157], il n'existe pas de méthode de référence permettant d'obtenir le couplage critique de façon aisée.

3.3 Conception du microrésonateur optique

Avant de procéder à la fabrication des microrésonateurs optiques, il convient d'en étudier les paramètres constitutifs en vue d'optimiser le dispositif pour l'application visée. L'intégration de microrésonateurs sur puce EWOD amène certaines contraintes sur la conception, en particulier dans le choix des matériaux utilisés. Le principe de détection, qui consiste en la mesure d'absorption de la réaction de complexation du mélange Cr(VI)/diphénylcarbazine, impose quant à lui des contraintes sur le domaine spectral, amenant des contraintes supplémentaires sur les matériaux.

Les choix suivants ont donc été fixés avant de réaliser les premières simulations : (i) un substrat de verre sera utilisé, afin de garantir une transparence permettant l'observation du déplacement des gouttes et la possibilité d'effectuer des mesures par microscopie standard en plus de la mesure par le microrésonateur optique. (ii) La couche de confinement inférieure des guides sera réalisée en *CYTOP™*, en raison de son indice très voisin de l'eau permettant d'obtenir des guides d'ondes symétriques en présence d'eau, mais également du fait de son hydrophobicité utile pour la puce EWOD. (iii) Les guides rectilignes et en anneaux seront fabriqués en résine SU-8, matériau déjà utilisé pour la couche diélectrique des puces EWOD, et possédant un indice optique permettant d'obtenir un bon contraste d'indice une fois associé au *CYTOP™*, de bonnes caractéristiques de propagation de la lumière dans le domaine spectral souhaité, et dont les possibilités de structuration sont adaptées aux géométries envisagées. Ce matériau étant très largement utilisé et documenté pour les micro et nano-technologies [158], nous bénéficions donc d'un large retour d'expérience pour la mise en place des protocoles de fabrication. Ces choix de matériaux sont explicités plus en détail à la section 3.3.1.

Cette étude de simulation, réalisée au préalable, est indispensable à l'optimisation du dimensionnement du dispositif, des paramètres géométriques physiques tels que la taille des guides, le rayon, le *gap* entre les guides et l'anneau, la fréquence de résonance, les pertes, le facteur de qualité et l'intervalle spectral libre.

3.3.1 Matériaux polymères pour la conception de microrésonateurs optiques

3.3.1.1 Critères de choix

Les caractéristiques des guides sont intrinsèquement liées à la différence d'indice de réfraction entre le guide et les couches de confinement, cette différence étant généralement nommée contraste d'indice et notée Δn .

Le choix du contraste d'indice joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés du guide telles que, le dimensionnement, les pertes, la profondeur de champ évanescent, l'efficacité de couplage, les effets de polarisation, ou encore le processus de fabrication. Bien que le contraste d'indice possède un rôle clé dans la détermination des caractéristiques des guides et des résonateurs optiques, le choix est souvent limité par la disponibilité des matériaux, la compatibilité d'empilement de couches, et leur adaptation aux techniques de fabrication en microtechnologie, à savoir les procédés de dépôt et de gravure.

En plus du contraste d'indice, un compromis sur la compatibilité entre les matériaux constituant le résonateur et la plateforme microfluidique digitale décrite au chapitre 2, est souhaité en vue de leur intégration ultérieure. Ce compromis n'est pas directement imposé par la puce à électromouillage, mais résulte plutôt d'une volonté de simplifier les filières technologiques utilisées et les matériaux nécessaires à la fabrication des résonateurs, en raison notamment du coût élevé de ces matériaux et de leur faible durée recommandée de stockage.

Le développement des dispositifs photoniques a longtemps été basé sur l'utilisation des filières silicium et des procédés technologiques associés, limitant de fait la possibilité de fonctionnement dans le visible en raison de la non-transparence des matériaux classiquement utilisés à ces longueurs d'ondes. Le principal domaine d'application de ces circuits photoniques étant initialement

les télécommunications, les développements ont ainsi été essentiellement centrés autour des longueurs d'ondes d'intérêt (1300-1550 nm).

De nombreux matériaux ont été étudiés pour rechercher des compatibilités avec les technologies de fabrication en optique intégrée, tel l'oxynitride de silicium [159] ou le silicium sur isolant dit SOI (*Silicon On Insulator*) [70]. Les matériaux polymères sont cependant étudiés de façon plus approfondie depuis quelques années [160, 80].

Les polymères sont des matériaux de plus en plus attractifs pour la conception de dispositifs pour la photonique intégrée dans une large gamme d'applications, de par leurs propriétés optiques modulables, leur faible coût de fabrication et leur flexibilité qui permettent une mise en œuvre rapide et simplifiée. Des procédés de réalisation des guides avec des matériaux polymères ont été rapportés pour les gammes de longueurs d'onde dans le visible [161].

Le choix de polymères appropriés est conditionné par l'application et le domaine de longueur d'onde exploité dans notre étude. Nous avons opté pour un choix de polymères transparents dans le visible et compatibles avec la mesure d'absorption dans des solutions aqueuses, tout en restant sur des matériaux déjà documentés dans la littérature. Nous discutons ici les principaux matériaux que nous avons utilisés, à savoir la résine SU-8 et le *CYTOPTM* qui ont été choisis pour réaliser notre microrésonateur en anneau.

3.3.1.2 Choix du polymère fluoré *CYTOPTM*

Le *CYTOPTM* (*Cyclized Transparent Optical Polymer*) est un polymère fluoré amorphe, ce qui lui confère une grande solubilité dans les solvants appropriés, et possède une température de transition vitreuse de 108 °. Sa transparence est d'environ 100% dans le visible, ce qui est très avantageux pour notre application qui nécessite un fonctionnement dans ce domaine spectral. Ces principales propriétés physicochimiques sont exposées à la figure 3.7.

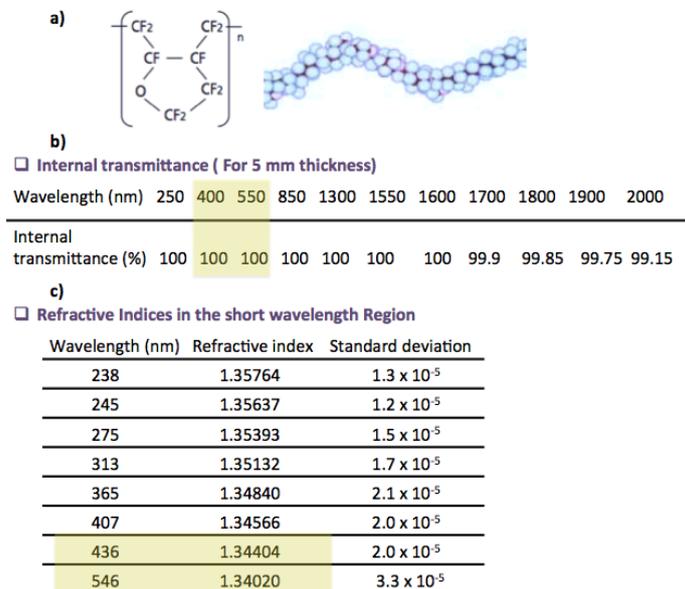


FIGURE 3.7 – (a) Structure chimique du *CYTOPTM* amorphe, (b) Évolution de la transmission de *CYTOPTM* en fonction de la longueur d'onde, (c) Évolution de l'indice de réfraction $n_{CYTOPTM}$ en fonction de la longueur d'onde λ . Figures extraites de la fiche de données fabricant AGC chemicals-Japan.

Il a déjà été utilisé comme couche de confinement dans la conception de guides planaires [160, 162] pour différentes raisons. La principale réside en son faible indice de réfraction proche de celui de l'eau, avec $n_{CYTOPTM} = 1,34$, ainsi qu'à la faible dispersion de cet indice de réfraction. Ces propriétés permettent d'avoir une répartition de champ évanescent symétrique en l'utilisant

comme une couche de confinement inférieure dans la réalisation de nos guides, en plus de ses caractéristiques thermoplastiques adaptées à la réalisation d'empilements de couches.

3.3.1.3 Choix de la résine SU-8

Le polymère SU-8, acronyme pour le bisphénol A d'éther glycide, est une résine photosensible négative de type époxy thermodurcissable, inventée en 1989 par la société IBM [163]. La figure 3.8 représente la structure chimique du polymère SU-8.

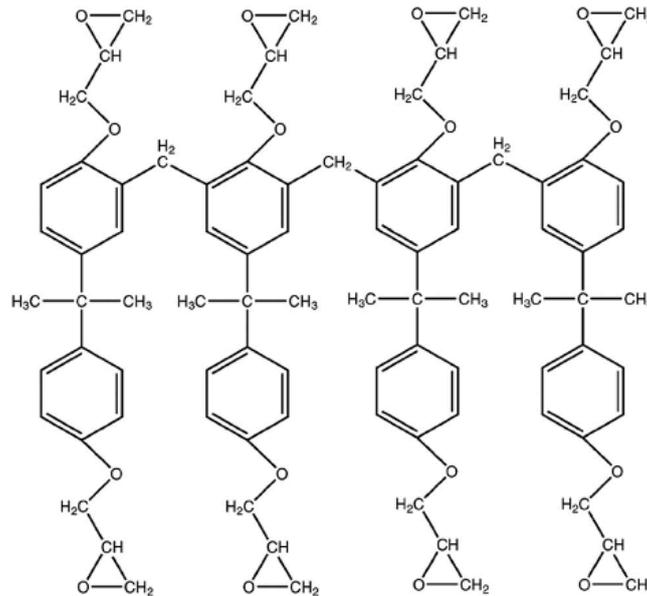


FIGURE 3.8 – Structure chimique de la SU-8. Figure extraite de [164].

Ses propriétés de transparence dans le domaine du visible à partir de 380 nm environ [165, 166, 167] (voir figure 3.9-a) confèrent à ce polymère de faibles pertes optiques, il possède également une grande facilité de structuration, avec une température de transition vitreuse d'environ 200°C et une température de dégradation d'environ 380°C [168]. La résine SU-8 est ainsi largement exploitée en lithographie électronique ainsi qu'en lithographie optique pour une vaste panoplie d'applications, allant des MEMS (*Micro Electro Mechanical System*) [158], à la microfluidique [169, 24, 170] ou encore dans le domaine de micro-composants optiques [171, 172, 173] comme par exemple des micro-lentilles de Fresnel [174].

De par ses bonnes propriétés optiques [175, 176] et en particulier son indice de réfraction important pour un matériau organique avec $n_{\text{SU-8}} = 1,57$, associé à un coefficient d'atténuation $\alpha = 0,02$ dB/cm dans le visible, la SU-8 s'avère être un matériau adapté à la fabrication des guides de notre microrésonateur en anneau. La SU-8 étant déjà utilisée pour la fabrication de la couche diélectrique des puces EWOD, son utilisation permet également une simplification des procédures de fabrication et aide à diminuer le cout de revient total. En effet, si le cout en matière première par capteur reste raisonnable, les polymères tels que le *CYTOP™* et la SU-8 restent onéreux. Le contraste d'indice de réfraction à 540 nm (longueur d'onde d'étude) entre les guides SU-8 et la couche de confinement inférieure en *CYTOP™* est de l'ordre 0,23. Ce contraste d'indice relativement élevé pour des matériaux polymères permet un fort confinement optique et une faible dispersion chromatique sur le substrat verre.

Toutefois, il existe des limitations par rapport à l'utilisation de la SU-8 pour la fabrication de guides. On peut citer principalement : la possibilité d'avoir une biréfringence due à l'étirement et à la compression, la préparation difficile des facettes des guides, de possibles dégradations par le temps et un comportement d'auto-fluorescence dans le domaine du visible comme démontré dans [173].

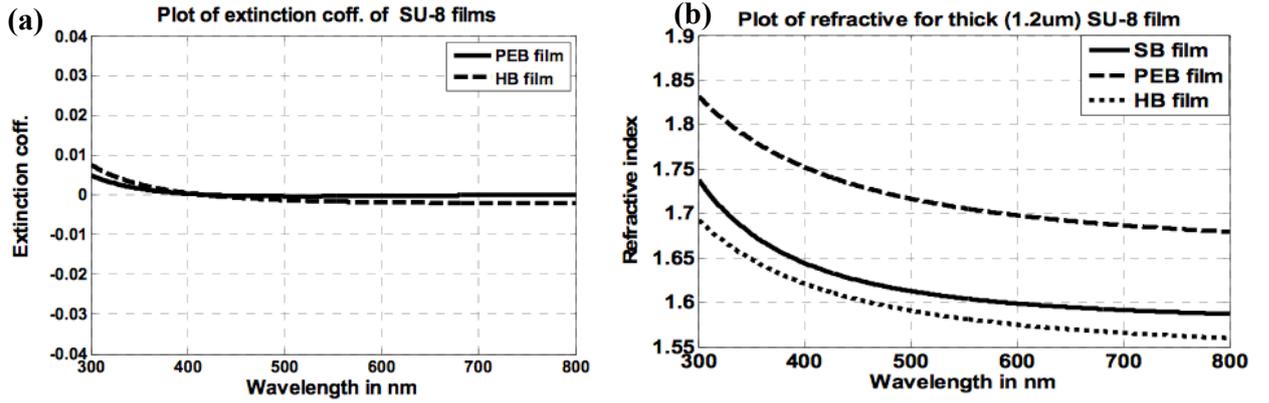


FIGURE 3.9 – (a) Tracé de la variation du coefficient d’extinction (voir légende axe y de la figure a) du polymère SU-8 (épaisseur : $1.2\ \mu\text{m}$), k est négligeable au-delà de 400 nm. (b) Evolution de l’indice de réfraction $n_{\text{SU-8}}$ en fonction de la longueur d’onde λ , résultats obtenus à partir de la technique d’ellipsométrie spectroscopique sur un film de SU-8 de $1.2\ \mu\text{m}$ d’épaisseur, une large variation de n est observée sous les différentes étapes de recuit : (SB) pour Soft baked, (PEB) pour Post-exposure baking et (HB) pour Hard baked. Figures extraites de [167].

En effet, sous de hautes intensités optiques, les guides SU-8 peuvent présenter des effets optiques non-linéaires, en particulier sous forme d’effets thermiques comme reporté dans les travaux de Liu Yang et *al* [177]. Il y démontre que l’augmentation des puissances d’entrées de l’onde lumineuse provoque au sein du guide une augmentation de température, qui à son tour diminue l’indice de réfraction du milieu. Cela a pour effet de causer un déplacement du spectre de résonance dont les modes sont décalés vers les plus petites longueurs d’ondes (*blueshift*). Ces effets optiques non-linéaires peuvent aussi inclure des phénomènes d’absorption par deux photons (TPA pour *Two Photon Absorption*) ou encore l’absorption par des porteurs de charges libres (FCA pour *Free Carrier Absorption*) et qui peuvent également contribuer à des pertes optiques supplémentaires. Ces phénomènes influençant essentiellement la réponse spectrale, ils devraient avoir une influence minimale sur la puissance transmise. D’autre part dans notre étude, le polymère SU-8 a été sélectionné principalement en raison de son faible coefficient d’absorption autour de la longueur d’onde d’étude de 540 nm, domaine spectral dans lequel les phénomènes TPA et FCA sont généralement négligés [178].

3.3.2 Conditions de simulation

Afin d’exploiter le principe de fonctionnement décrit dans la section 1.3.3.3, une structure planaire de microrésonateur en anneau a été conçue et simulée. La géométrie du dispositif a été optimisée afin de minimiser les pertes et obtenir un couplage efficace entre le guide rectiligne et l’anneau, mais également pour simuler le fonctionnement complet du dispositif avant une phase de fabrication de ces résonateurs qui sont destinés à la détection du chrome hexavalent en phase liquide. Pour optimiser les paramètres et les fonctions du résonateur optique, l’utilisation d’un outil de modélisation et de simulation numérique est indispensable. En effet, les méthodes analytiques décrites à la section 3.2.3.1 ne permettent pas de facilement dimensionner le microrésonateur, car elles utilisent des paramètres qui ne peuvent pas être calculés de façon simple.

3.3.2.1 Présentation générale

La modélisation par FDTD (*Finite Difference Time Domain*) offre une bonne alternative aux modèles analytiques depuis l'avènement de logiciels très performants. En effet, les techniques actuelles de simulation optique et les évolutions des méthodes de calcul permettent dorénavant l'étude de systèmes avec un rapport "taille globale/taille du motif élémentaire" de plus en plus grand tout en conservant des temps de calcul raisonnables. L'étude de simulation optique dans le domaine du visible de ce capteur constitué d'un résonateur en anneau à base de polymères et exploitant l'indice complexe des solutions d'études a ainsi été réalisé avec le logiciel *Lumerical MODE Solutions*.

Lumerical MODE Solutions est un simulateur électromagnétique utilisant un algorithme FDTD dédié spécialement à la conception, l'analyse et l'optimisation de la propagation guidée de champ électromagnétique. La méthode de calcul repose sur une résolution numérique des équations de Maxwell exploitant une méthode vectorielle directe qui permet d'obtenir des solutions à la fois dans le domaine temporel et le domaine fréquentiel.

Sa conception particulière (*Finite Difference Time Domain*) 2,5D, consiste à "compresser" une structure 3D afin d'en extraire une structure 2D d'indice effectif équivalent. L'utilisation de cette méthode de calcul permet de simuler de grands diamètres de résonateurs, supérieurs à 100 μm , pour des guides ayant des tailles submicroniques et ce dans le visible, tout en limitant les contraintes en terme de mémoire et de temps de calcul par rapport à la méthode FDTD standard en 3D. Dans cette étude, nous avons étudié un résonateur polymère en SU-8 d'indice de réfraction $n_{\text{SU-8}} = 1,57$ et une couche de confinement inférieure constituée de *CYTOPTM* d'indice de réfraction $n_{\text{CYTOP}} = 1,34$. L'épaisseur, la largeur et le diamètre du microrésonateur influencent entre autres les modes propagés, le couplage, le facteur de qualité et les longueurs d'onde de résonance associées. La longueur d'onde de résonance ciblée est autour de 540 nm et correspond au maximum d'absorption du complexe Cr(VI)-DPC dont l'extraction d'indice complexe dans le domaine spectral adéquat, nécessaire à la simulation de la structure en fonctionnement capteur, sera présentée à la section 3.4.1.

Les mécanismes de pertes liés à la diffusion en surface (rugosité) dépendent fortement de la technique de fabrication, et doivent être déterminés expérimentalement après fabrication. Aussi ne disposant pas de valeurs fiables au moment des simulations pour modéliser les pertes par diffusion en surface, nous avons réalisé la modélisation pour des structures sans ces pertes. La géométrie du dispositif est définie comme montré précédemment par un microrésonateur en anneau couplé latéralement à deux guides rectilignes en configuration *Add/Drop*. La figure 3.10 montre une représentation schématique du dispositif sous le logiciel utilisé.

La qualité et la précision des simulations réalisées sur un solveur tel que *Lumerical MODE Solutions* reposent sur de nombreux paramètres, physiques ou inhérents au simulateur, qui sont décrits en suivant.

3.3.2.2 Paramètres physiques réels :

Pour les simulations, la géométrie du dispositif doit répondre aux contraintes suivantes :

- (i) Les pics de résonance du microrésonateur en anneau en présence d'une solution aqueuse doivent être optimisés autour de 540 nm à 550 nm, gamme de longueur d'onde dans laquelle les solutions du complexe Cr(VI)-DPC réagissent fortement au champ électromagnétique.
- (ii) L'épaisseur de la couche de confinement inférieure de *CYTOPTM* doit être suffisante pour avoir un guidage optimal qui permet une onde évanescente symétrique, tout en évitant des fuites de l'onde électromagnétique vers le substrat de verre [179]. En effet, il a été démontré par Xianto Yan que l'épaisseur de la couche de confinement inférieure a un effet significatif sur les performances optiques du dispositif, l'indice effectif et les pertes variant en fonction de son épaisseur et de la polarisation TM ou TE.
- (iii) Une propagation monomode : pour bénéficier au maximum du phénomène d'interférences constructives à la base du fonctionnement des microrésonateurs

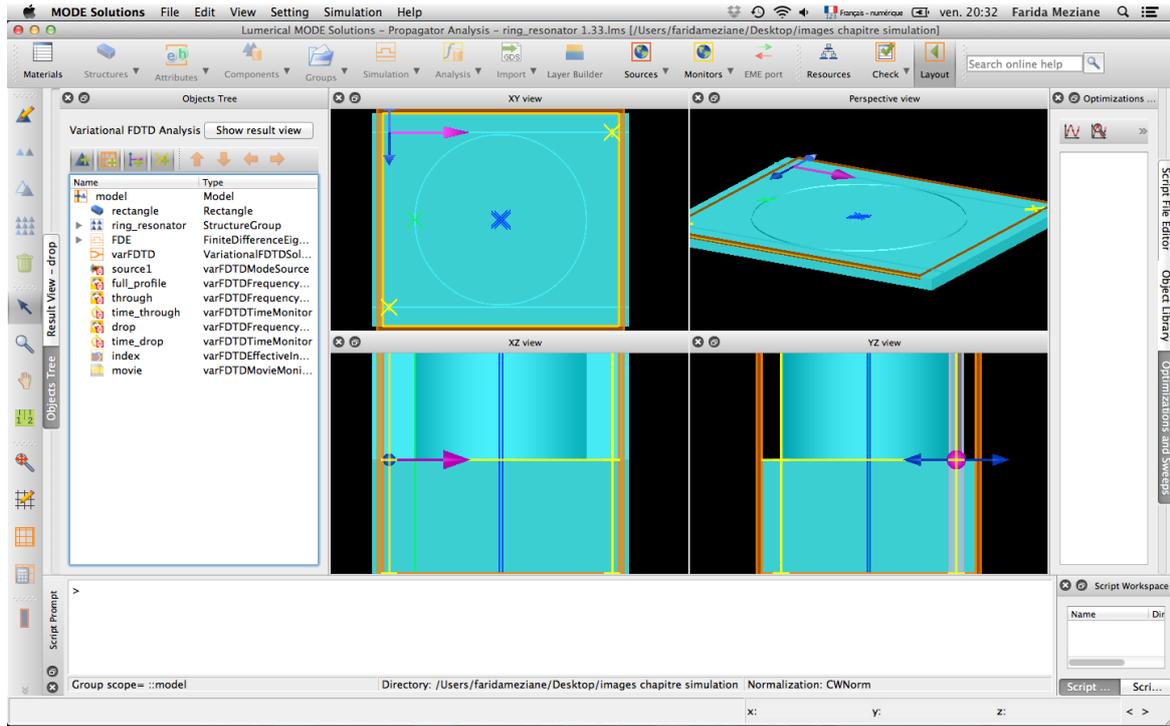


FIGURE 3.10 – Illustration de l'interface graphique de Lumerical MODE Solutions, et représentation de la structure du microrésonateur optique considéré.

optiques, et obtenir la plus grande longueur de chemin optique effective, il est souhaitable de disposer d'une propagation monomode dans les guides d'onde [180, 141]. Si plusieurs modes se propagent à travers la structure, chaque mode peut créer sa propre résonance et ces différentes résonances peuvent interférer de façon destructive. D'autre part, Mohammed Zourob et *al* [181] ont reporté que la sensibilité des résonateurs optiques fondés sur la spectroscopie d'absorbance est supérieure dans les structures à propagation monomode comparée à une propagation multimode.

En effet, le calcul de la sensibilité requiert le calcul du taux de transmission du capteur ; une propagation multimode présente la possibilité de perte de certains modes due à la diffusion (couplage entre modes guidés) et cela peut perturber les informations lues [181]. La dimension minimum de la structure de guide qui peut être fabriquée est dépendante du procédé de fabrication utilisé et doit être prise en compte dans le calcul. Nous avons orienté notre choix sur la photolithographie par projection (*stepper lithography*) dont les limites de résolution ont pu être raisonnablement estimées. Nous avons ainsi retenu pour les simulations que l'utilisation de la photolithographie par projection, détaillée au chapitre 4, permettra une dimension critique des largeurs de guides de 500 nm.

3.3.2.3 Paramètres propres au simulateur :

(i) Une polarisation transverse électrique (mode TE) est généralement choisie pour l'étude du mode guidé. En effet, de faibles pertes par propagation et de rayon de courbure ont été constatées dans le cas de guides sous polarisation TE [182]. Cependant, il a également été démontré que pour une application capteur, une polarisation transverse magnétique (mode TM) permettrait d'améliorer la sensibilité d'un facteur 3 (S , nm/RIU) [183] par rapport au mode TE, en raison d'une plus large composante du champ évanescent mais qui est susceptible d'apporter plus de fuites latérales [184, 185]. Dans notre étude, nous avons considéré la polarisation du mode fondamental transverse électrique (TE). (ii) Les couches parfaitement absorbantes (PML pour *Perfectly-Matched Layer*) sont idéales pour simuler la propagation des ondes électroma-

gnétiques dans des espaces libres, sans frontières, tout en minimisant les temps de calcul. Il est préférable que le port d'injection traverse les limites PML (en x), car cela supprime une interface avec l'air, et les réflexions qui en résulteraient. (iii) Le calcul se fait dans le domaine temporel, la réponse fréquentielle est facilement obtenue par transformée de Fourier. Celle-ci est réalisée directement par le logiciel, avec des "moniteurs" de type "*Frequency-Domain Field Profile*" et "*Frequency-Domain Field and power*".

3.3.3 Résultats de simulation

Lumerical MODE Solutions utilise deux grandes composantes pour effectuer la simulation de la propagation électromagnétique : *Eigenmode Solver* et *Propagator*. Une fois la géométrie définie, le *Eigenmode Solver* calcule les modes pouvant se propager dans la section de guide choisie par résolution des équations de Maxwell. *Propagator* simule et décrit ensuite la propagation de la lumière dans le guide plan dont la largeur et l'épaisseur sont au préalable optimisées avec *Eigenmode Solver*.

3.3.3.1 Optimisation par *Eigen mode solver*

Pour nos simulations, nous avons commencé par fixer une source d'injection. Comme une source réelle parfaitement monochromatique n'existe pas, nous avons défini la source sous *Lumerical MODE Solutions* comme constituée de la somme de différentes longueurs d'onde entre 0,5 μm et 0,6 μm . Il convient ensuite de fixer les indices de réfractifs des différents matériaux qui interviennent dans la structure du microrésonateur en anneau.

Des simulations en oscillations libres (*Eigen mode solver*) utilisant *Lumerical MODE Solutions*, appliquées au microrésonateur, permettent de valider les choix d'épaisseur et de largeur des guides, et de calculer l'indice effectif ainsi que la répartition du champ électromagnétique. Ces paramètres physiques sont nécessaires pour définir le nombre de modes et tenter d'obtenir un couplage critique entre guide rectiligne et anneau. Des simulations paramétriques ont ainsi été réalisées, en utilisant la méthode dite "*optimization sweep*" pour effectuer des simulations successives en faisant varier le paramètre choisi : largeur (W), épaisseur (h) et *gap*.

En considérant un contraste d'indice $\Delta n = 0,23$, les résultats de simulation indiquent que les guides devraient être d'une largeur d'environ 300 nm pour qu'ils soient monomodes dans la gamme spectrale de [0,5 à 0,6 μm]. Or, cette largeur est inférieure à la limite de résolution attendue de la technologie dont nous disposons, la Lithographie par projection (*Stepper*). Nous avons donc poursuivi cette étude préalable avec la largeur de guide la plus faible que nous pourrions obtenir technologiquement, avec des guides de 500 nm, qui sont alors bi-modes. En s'appuyant sur les résultats de simulation en *Eigen mode solver*, le diamètre du résonateur en SU-8 est fixé à $r = 20 \mu\text{m}$ pour une épaisseur de $h = 300 \text{ nm}$ et une largeur des guides $W = 500 \text{ nm}$. Il est séparé du substrat verre par une couche de *CYTOPTM* qui doit avoir une épaisseur au moins égale à 4 μm pour éviter les pertes optiques par fuite vers le substrat au travers de cette couche. La figure 3.11 récapitule l'ensemble des choix géométriques de la structure de départ. L'indice effectif du mode guidé dans la section d'un guide de largeur $W = 500 \text{ nm}$ et de hauteur $h = 300 \text{ nm}$ dépend de la longueur d'onde, comme représenté sur la figure 3.12-c d'après les résultats de simulation avec *Eigen mode solver*.

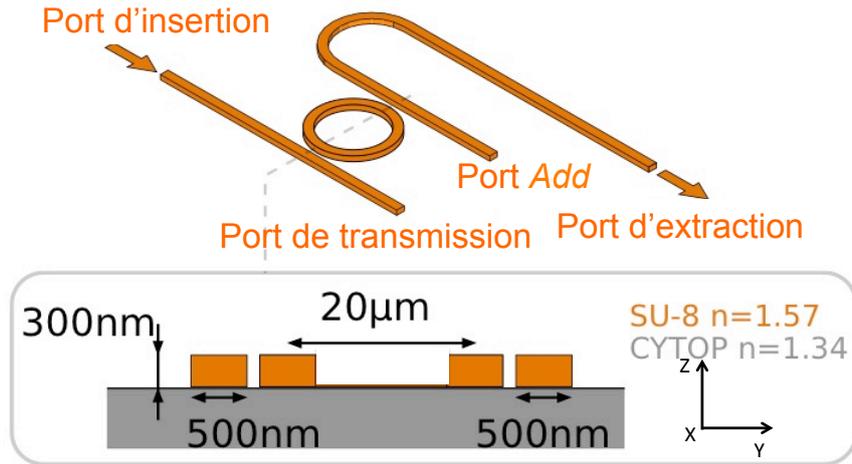


FIGURE 3.11 – Paramètres géométriques d'un microrésonateur type utilisé en simulation, en haut, représentation en 3D, en bas, vue en coupe transversale.

3.3.3.2 Simulation par Propagator

Après avoir vérifié à l'aide de simulations par *Eigen mode solver* que les paramètres géométriques et optiques (indices de réfraction) choisis pour la réalisation du microrésonateur permettent la propagation dans la gamme de longueur d'onde souhaitée, ainsi que l'obtention d'un couplage entre guides et anneau, il est nécessaire, pour pouvoir modéliser le comportement de la structure, d'affiner le dernier paramètre géométrique restant, à savoir la distance entre les guides rectilignes et l'anneau également nommée *gap*. Nous avons pour cela étudié l'évolution avec le changement de *gap* des paramètres caractéristiques de résonance décrits à la section 3.2.3.2, à savoir le facteur de qualité Q , l'intervalle spectral libre FSR et la largeur de bande à mi-hauteur $FWHM$ et ainsi tenté de déterminer la valeur permettant un fonctionnement optimal de l'effet résonnant comme décrit à la section 3.2.3.3. Pour illustrer ce travail, nous présenterons ici les spectres de transmission simulés pour trois largeurs du *gap* (150, 200 et 250 nm). Le diamètre de l'anneau, la largeur des guides et l'épaisseur sont fixés respectivement à 20 μm , 500 nm et 300 nm. La couche de confinement supérieure est considérée comme étant de l'eau, avec un indice de réfraction $n_{eau} = 1,33$. Les courbes de transmission au niveau du port d'extraction obtenues pour chaque géométrie sont représentées à la figure 3.13-a, les caractéristiques de résonances obtenues à partir des spectres de transmission sont tracées sur la figure 3.13-b.

Les différents paramètres caractéristiques rapportés dans la section 3.2.3.2 peuvent être calculés à partir des courbes de la figure 3.13. Ces courbes donnent également un aperçu du régime de couplage des microrésonateurs simulés. Il est ainsi clairement observable sur la figure 3.13 que l'effet de la largeur du *gap* sur la longueur d'onde des pics de résonance ainsi que sur le FSR (cf. tableau) est négligeable. En revanche, la largeur de raie à mi-hauteur $FWHM$, la finesse F et le facteur de qualité Q sont fortement influencés.

L'observation du profil global des pics de résonance et leur maximum d'intensité permettent ainsi de définir le régime de couplage des structures calculées. Pour la structure avec un *gap* de 250 nm (courbe verte), il est visible que le contraste de transmission est d'environ 40%, indiquant un sous-couplage caractéristique d'une distance trop importante entre l'anneau et le champ évanescent au niveau de la région de couplage. Par conséquent, il n'y a pas assez d'énergie couplée dans l'anneau car la distance entre guide et anneau est trop importante par rapport à la profondeur de pénétration du champ évanescent. La réponse spectrale de la structure avec un *gap* de 150 nm (courbe bleue) montre en revanche qu'à la résonance le contraste du spectre de transmission est de l'ordre de 100 %. Cependant le $FWHM$ est relativement grand, ce qui

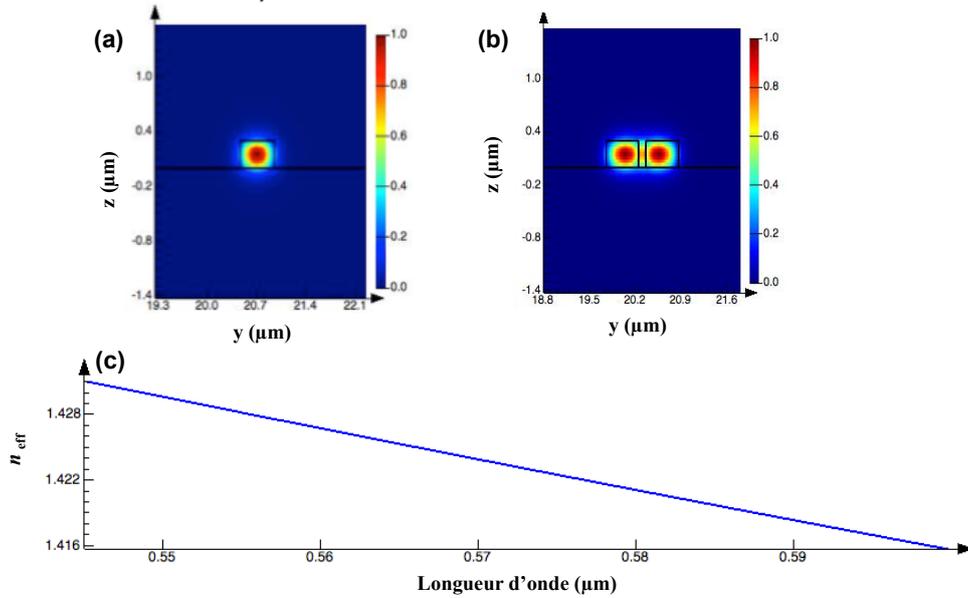


FIGURE 3.12 – a) Profil de l'intensité lumineuse à $0,545 \mu\text{m}$ diffusée dans la section du guide SU-8 sur CYTOP™; b) Profil de l'intensité lumineuse à $0,545 \mu\text{m}$ diffusée dans la section couplage de guide/anneau; c) Courbe de dispersion de l'indice effectif de la structure étudiée en fonction de la longueur d'onde.

tend à indiquer une situation de sur-couplage. Dans le cas de la courbe rouge, correspondant à une structure avec un *gap* de 200 nm , le contraste de transmission est proche de 100% , avec un *FWHM* plus faible que dans le cas du *gap* de 150 nm . Cette réponse spectrale est caractéristique d'un régime de fonctionnement très proche du couplage critique. À partir de ces résultats, nous pouvons déterminer que la largeur de *gap* permettant un effet résonant optimal, avec nos choix de matériaux et de dimensions de guides définis au préalable avec *Eigenmode solver*, peut être fixée à 200 nm . La figure 3.14 montre la réponse en transmission au niveau du port d'extraction pour ces paramètres de structure sur une bande plus large, permettant d'apprécier le FSR, et le bon contraste de transmission sur cette bande.

Il est également possible à partir des résultats de simulation de visualiser la répartition du champ électrique précisément sur les longueurs d'onde de résonance et celles hors résonance. La figure 3.15 montre le résultat de simulation de notre structure avec le *gap* de 200 nm correspondant à l'intensité du champ électrique de mode guidé à la longueur d'onde de résonance $\lambda_{reso} = 544 \text{ nm}$ puis à une autre longueur d'onde $\lambda_x = 543 \text{ nm}$ hors résonance, la réponse en transmission du même dispositif étant représentée en figure 3.16. Sur la figure 3.15, l'échelle de couleur permet d'évaluer l'intensité du champ électrique, les zones en rouge représentant les zones de plus forte intensité.

La figure 3.15-a illustre la propagation du faisceau lumineux dans le guide à partir du port d'insertion, en dehors de la résonance. Dans ce cas, la quasi-totalité de la lumière est transmise directement le long du port de transmission. Une partie du rayonnement se retrouve dans le champ évanescent et, pour certaines longueurs d'onde, lorsque les conditions d'interférences constructives sont remplies, se couple dans l'anneau au niveau du *gap*. Ainsi, l'anneau présente une zone où l'onde électromagnétique rentre en résonance. Ce phénomène est illustré sur la figure 3.15-b où nous commençons à voir la lumière en plus forte résonance dans l'anneau. Le microrésonateur fonctionne en alternant entre des longueurs d'onde de résonance (On-résonance) et d'autres hors résonance (Off-résonance) comme on le retrouve sur la réponse spectrale présentée sur les figures 3.14, puis sur la figure 3.16 correspondant au spectre du dispositif dont la répartition du champ électrique est représentée en figure 3.15.

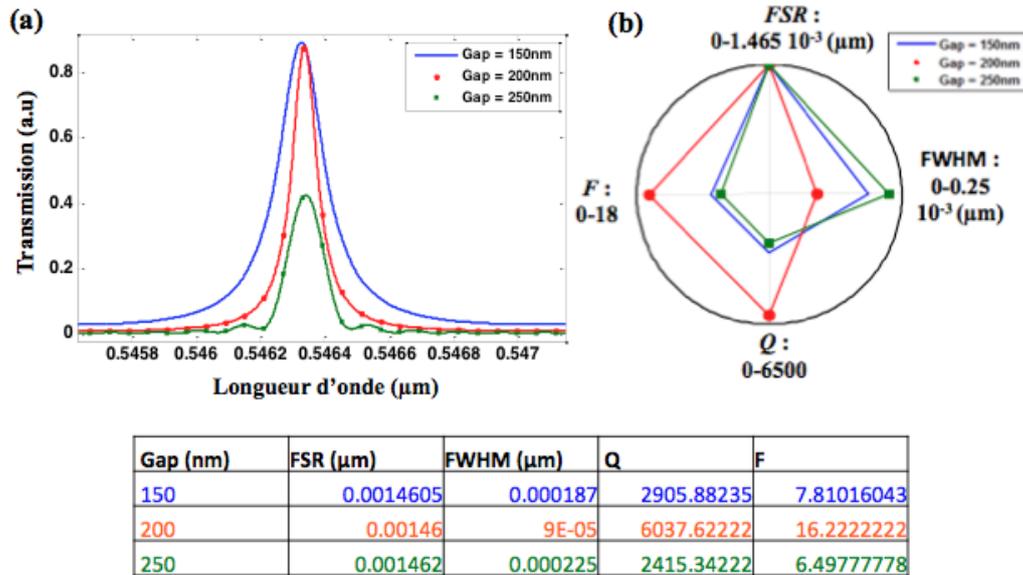


FIGURE 3.13 – a) : Évolution de la réponse en transmission de la géométrie choisie pour trois valeurs de gap (150 nm, 200 nm et 250 nm), b) Effets de la largeur de gap sur les caractéristiques de résonance - résultats obtenus à partir des pics de résonances simulés.

Ces résultats de simulation nous ont permis d'obtenir les paramètres géométriques à mettre en œuvre pour un fonctionnement du microrésonateur optique dans le visible. Si certains paramètres ont du tenir compte des contraintes technologiques, notamment la largeur de guide, le gap a pu être déterminé pour se rapprocher des conditions de couplage critique. Afin d'évaluer le fonctionnement de cette structure pour une application capteur, nous avons besoin de connaître les propriétés optiques de la réaction de complexation qui va nous permettre de déterminer les concentrations en chrome hexavalent dans l'échantillon de test. Pour ce faire nous avons procédé à la caractérisation optique de ces échantillons, au travers de plusieurs méthodes expérimentales.

3.4 Application à la détection du chrome hexavalent

Le microrésonateur optique a pour objectif de permettre la mesure quantitative de chrome hexavalent (Cr(VI)) en milieu liquide, grâce à une réaction colorimétrique obtenue par complexation à l'aide du 1,5-diphénylcarbazine (DPC). Afin de pouvoir évaluer le fonctionnement du microrésonateur en présence de la réaction colorimétrique, il convient de réaliser des simulations supplémentaires prenant en compte les propriétés optiques des solutions d'intérêt. L'une des difficultés rencontrée lors de la simulation du microrésonateur optique pour des applications capteurs, est le manque de données physiques des matériaux et des échantillons utilisés dans notre étude. C'est notamment le cas pour les indices de réfraction complexes du complexe métallique Cr(VI)-DPC qui ne sont pas disponibles dans la littérature. Pour cela, une mesure de l'indice de réfraction complexe de la réaction colorimétrique de Cr(VI)-DPC a été réalisée afin d'importer les valeurs des indices obtenues expérimentalement à différentes concentrations dans la base de données du logiciel de simulation.

Il est possible d'introduire de nouvelles données d'indice de réfraction dans le simulateur de deux façons, soit en changeant l'indice par défaut dénommé *background index* dans l'objet *propagator*, soit en ajoutant à la bibliothèque de matériaux disponibles dans le logiciel un objet du nouveau matériau, dans lequel les paramètres obtenus seront inclus.

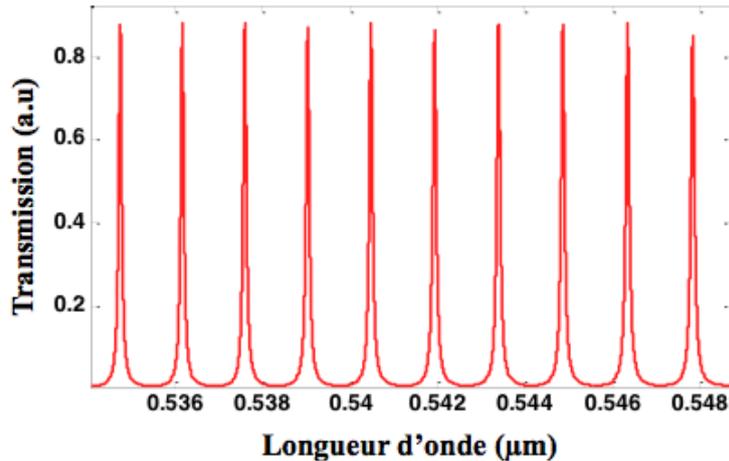


FIGURE 3.14 – Spectre en transmission simulé pour une structure avec un gap de 200 nm, $r=20\ \mu\text{m}$, $W=500\ \text{nm}$ et $h=300\ \text{nm}$.

3.4.1 Extraction d'indices de réfraction du complexe Cr(VI)-DPC

3.4.1.1 Réactifs et appareils

Dans cette étude, tous les produits chimiques sont des réactifs de qualité analytique, et toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM, UMR5255 CNRS - Université de Bordeaux). Le dichromate de sodium, le 1,5-diphénylcarbazine ainsi que l'acide sulfurique 98% ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich (France).

Une solution mère de Cr(VI) à 1 mmol est préparée par dissolution de 2.98 mg de dichromate de sodium dans 10 mL d'eau. À partir de cette solution mère, des solutions filles étalons à différentes concentrations en chrome hexavalent, allant de 5 à 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, sont obtenues par les dilutions appropriées. Pour obtenir la solution de 1,5-diphénylcarbazine, 20 mg de DPC chimiquement pur est dissous dans 10 mL d'alcool éthylique à 95°. Ensuite le volume est porté jusqu'à 50 mL par ajout d'une solution d'acide sulfurique de concentration 179 g L^{-1} . Des solutions de chrome hexavalent d'un volume de 10 mL et à différentes concentrations sont mélangées avec 3 mL de la solution d'acide de DPC, agitées puis laissées au repos 10 minutes. Le chrome hexavalent réagit avec le 1,5-diphénylcarbazine pour former un complexe chimique d'une couleur rose-violet.

3.4.1.2 Extraction de l'indice de réfraction complexe par ellipsométrie spectroscopique

Dans un premier temps, nous avons tenté de déterminer l'indice de réfraction complexe des différentes solutions grâce à un ellipsomètre spectroscopique *HORIBA Jobin Yvon*, appareil installé et utilisé au sein du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP, UPR8641 CNRS). L'ellipsométrie spectroscopique est généralement utilisée pour la caractérisation de couches minces, pour en déterminer les indices de réfraction réels et imaginaires ainsi que l'épaisseur de film. Néanmoins, cette méthode optique peut également être utilisée pour les solutions aqueuses. RA. Synowicki et al [186] a ainsi décrit deux méthodes de mesures ellipsométriques basées sur la mesure du changement de polarisation de la lumière. La première technique d'ellipsométrie est basée sur la réfraction et utilise une cellule en forme de prisme creux permettant de confiner le fluide à caractériser. L'indice de réfraction du fluide est ensuite déterminé en utilisant la technique du minimum de déviation du prisme. La deuxième méthode est une technique basée sur la réflexion, dans ce cas le liquide est appliqué sur une surface plane rugueuse qui le maintient sous forme de film pendant la mesure. En effet, la rugosité du support offre une augmentation de la sur-

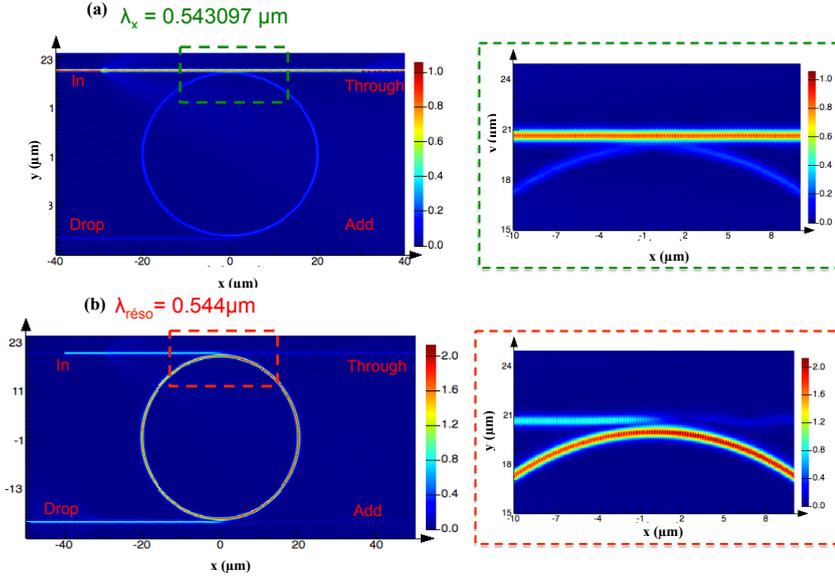


FIGURE 3.15 – Répartition du champ électrique dans le cas a) Off-Resonance; et b) On Resonance.

face efficace de contact avec le liquide et freine son écoulement lors des phases de déplacement (verticalement et horizontalement) de l'échantillon. La surface du liquide reste quand à elle relativement plane et lisse, donc de qualité optique pour des mesures en réflexion. L'absence de prisme compatible avec l'ellipsomètre spectroscopique existant, nous a conduit à choisir d'utiliser la technique de réflexion sur une surface de rugosité élevée, dans notre cas, une lame de verre dépoli.

La figure 3.17 schématise l'expérience, qui s'effectue à température ambiante. Une onde incidente monochromatique, polarisée et de très faible divergence est orientée en direction de l'échantillon sous un angle connu. L'interface liquide - surface rugueuse diffuse la lumière issue de la partie réfractée de l'onde incidente. Par conséquent, *a priori* seule la lumière réfléchi par la surface supérieure lisse du liquide atteint le détecteur de l'ellipsomètre.

La mesure de l'onde réfléchi permet alors d'extraire à une longueur d'onde donnée les deux seules grandeurs expérimentales caractéristiques de la polarisation de l'onde réfléchi, nommées Ψ (le rapport d'amplitude relative) et Δ (retard relatif de phase). La mesure de ces deux angles, qui dépendent de l'angle d'incidence et du matériau peuvent permettre par l'intermédiaire d'un modèle de déterminer l'indice de réfraction complexe du film, ici notre échantillon en phase liquide.

À partir de ces paramètres physiques, et sur l'appareil utilisé, il est possible de déterminer l'indice de réfraction de la solution pour chaque longueur d'onde dans le domaine spectral visible de 400 à 700 nm. La loi de Cauchy, rappelée à l'équation 3.18, permet de lier la variation d'indice de réfraction complexe n d'un milieu transparent avec la longueur d'onde λ de la source lumineuse. Dans ce cas, le logiciel de l'ellipsomètre fait un ajustement des données spectrales de Ψ et Δ basé sur le calcul des coefficients de Fresnel du liquide, et cherche les meilleures valeurs des coefficients utilisés dans la loi de Cauchy (A_n , B_n et C_n).

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.18)$$

Les inconvénients de cette technique sont d'une part, la possibilité d'évaporation, d'autre part, le risque de contamination de l'échantillon car la mesure s'effectue dans un environnement ambiant. En outre, étant donné que seule la réflexion de la surface supérieure du liquide est mesurée, et que le chemin optique dans le fluide est très faible, il n'y a qu'une faible sensibilité à la

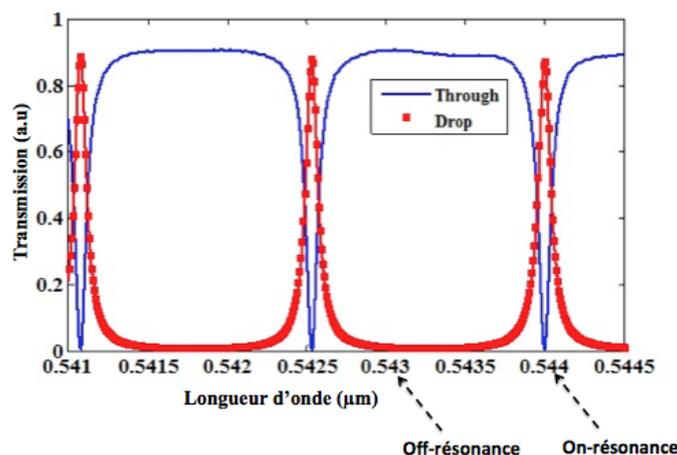


FIGURE 3.16 – Courbe de transmission en fonction de la longueur d’onde sur les ports de transmission et d’extraction correspondant aux résultats présentés sur la figure 3.15.

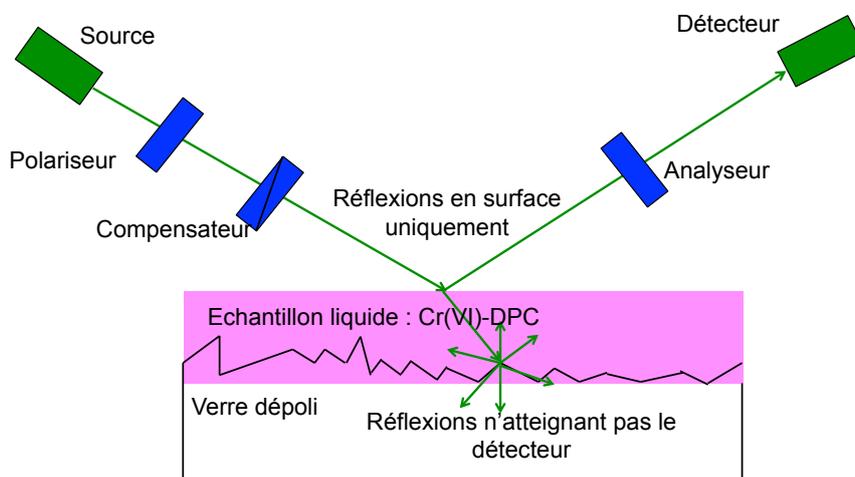


FIGURE 3.17 – Illustration de la technique de mesure d’indice de liquide par ellipsométrie sur un substrat rugueux.

partie imaginaire k de l’indice de refraction. Cependant, les valeurs de k peuvent être déterminées par des mesures de transmission traditionnelles de type spectroscopie d’absorption moléculaire par le biais de cuvettes transparentes. Nous nous sommes donc intéressés essentiellement à la partie réelle des indices de nos solutions à l’aide de cette technique où nous avons effectué des mesures d’ellipsométrie spectroscopique à des solutions de complexe Cr(VI)- DPC sur la plage de concentration variant de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ à $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, en fonction de la longueur d’onde.

Les résultats de cette études montre que la technique n’offre pas une précision suffisante dans notre cas. D’autre part, le fait que les valeurs d’indices pour une longueur d’onde donnée ne présentent pas une dépendance monotone vis à vis de la concentration semble indiquer que ces mesures ne sont pas exploitables. Les résultats obtenus, mis à part une estimation de l’ordre de grandeur de l’indice de réfraction réel n , entre 1,3 et 1,4 environ, nous ont conduit à devoir chercher une autre méthode d’extraction d’indice de réfraction, l’ellipsométrie semblant trop imprécise pour notre cas d’étude.

Plusieurs facteurs sont responsables de cette imprécision. Tout d’abord, des réflexions parasites liées au substrat avaient pour conséquence une perturbation de la mesure. D’autre part, la possibilité de la formation de couche de *Gibbs* sur la surface de liquide peut compliquer la

mesure et entrainer des oscillations à la surface du liquide, qui se comporte alors comme une couche possédant une rugosité, laissant ainsi apparaitre des réflexions supplémentaires atteignant le détecteur.

3.4.1.3 Extraction de l'indice de réfraction réel par spectroscopie à prisme

Pour tenter d'obtenir des valeurs d'indices correctes, nous avons alors effectué de nouvelles mesures à l'aide d'un goniomètre. Le goniomètre utilisé est installé au laboratoire de physique du lycée Michel-Montaigne à Bordeaux, et permet de mesurer des angles avec une précision d'une minute d'angle. Le principe de la mesure d'indice par goniomètre est le suivant : le liquide à caractériser est placé dans un prisme creux équilatéral en verre optique, muni d'un obturateur en téflon sur l'ouverture de remplissage, et capable de contenir un volume de liquide de 89 mL. L'angle du prisme est $A = 60^\circ$. Le goniomètre utilisé est présenté à la figure 3.18.

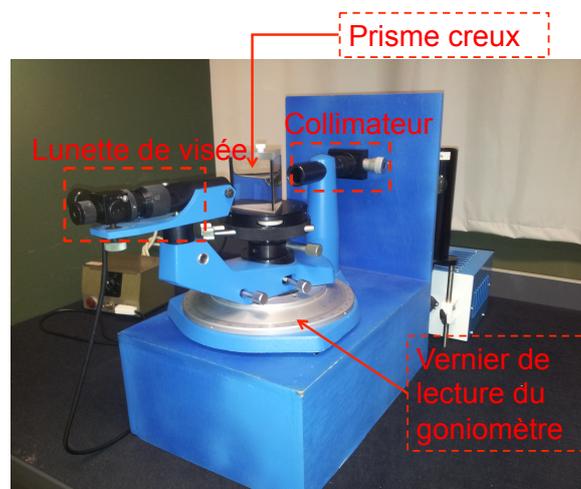


FIGURE 3.18 – Photo du banc expérimental pour la mesure d'indices de réfraction des liquides : goniomètre-prisme creux.

Son fonctionnement, illustré par la figure 3.19, repose sur une mesure du minimum de déviation D_m pour une longueur d'onde monochromatique choisie dans notre cas à $\lambda = 546.1 \text{ nm}$. La lumière émise est réfractée une première fois par le dioptre air/prisme, puis une seconde fois par le dioptre prisme/air. On appelle i , p , p' et i' les angles que fait successivement le rayon étudié avec les normales aux dioptres. D_m est l'angle de déviation minimum entre le rayon incident et le rayon émergent du prisme. A est l'angle du prisme entre les faces d'entrée et de sortie de rayon étudié (figure 3.19). Les valeurs d'indice de réfraction sont extraites de la relation suivante (équation.3.19) au minimum de déviation :

$$n(\lambda) = \frac{\sin \frac{A+D_m(\lambda)}{2}}{\sin \frac{A}{2}} \quad (3.19)$$

Si cette méthode semble être plus adaptée que l'ellipsométrie, les valeurs de n n'ont cependant toujours pas pu être déterminées avec suffisamment de précision, notamment en raison des variations qui semblent être très faibles, vraisemblablement au niveau des 3èmes et 4èmes décimales.

Malgré ces tentatives expérimentales, nous ne sommes pas parvenus dans le cadre de ces travaux à obtenir des valeurs suffisamment précises sur la partie réelle de l'indice de réfraction des solutions de complexe Cr(VI)-DPC en fonction de la concentration en Cr(VI). La méthode par goniomètre semble toutefois indiquer que les variations d'indices à attendre seront très faibles, de l'ordre de la 3ème ou 4ème décimale. En raison du fonctionnement de notre microrésonateur

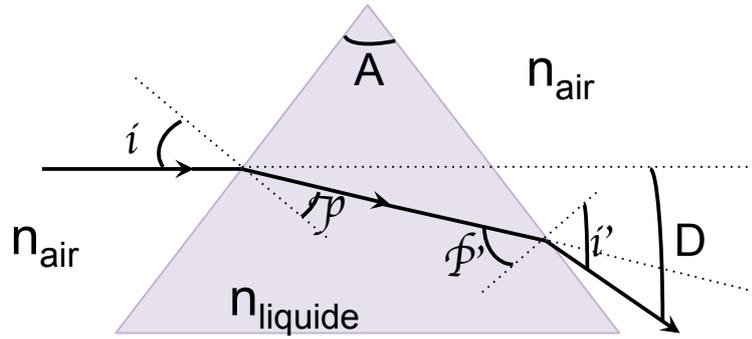


FIGURE 3.19 – Pour chaque λ , $D_m(\lambda)$ est la mesure de l'écart angulaire entre les deux positions i'_+ ($^\circ$) et i'_- ($^\circ$) divisé par 2 ($D_m(\lambda) = |i'_+ - i'_-|/2$).

optique, fondé sur le suivi d'absorption (liée à la partie imaginaire de l'indice) et non le décalage spectral (lié à la partie réelle de l'indice) de par la réaction colorimétrique choisie, nous pouvons toutefois anticiper que c'est la partie imaginaire de l'indice qui influencera le plus la réponse en transmission.

3.4.1.4 Extraction de l'indice de réfraction imaginaire par spectroscopie d'absorption

Afin d'obtenir la partie imaginaire de l'indice de réfraction, notée k , du complexe Cr(VI)-DPC formé au préalable nous avons procédé à la mesure de l'absorption, à l'aide d'une série de lectures faites avec un spectromètre commercial Varian UV-Vis, dans la gamme du visible, et sur l'ensemble de la plage de concentrations de nos solutions décrites à la section 3.4.1.1. Pour ces mesures, des cuves en quartz possédant un chemin optique de 10 mm ont été utilisées. La mesure est effectuée sur la gamme [200 - 800 nm]. Les résultats des mesures d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur la figure 3.20. Des bandes d'absorption apparaissent sur cette plage de longueur d'onde, avec un maximum d'absorption lié au complexe Cr(VI)-DPC se produisant autour de 545 nm, légèrement décalé par rapport à 540 nm attendu. Nous remarquons sur ces résultats que d'autres bandes d'absorption, centrées autour de 300 nm, apparaissent. Ces bandes sont liées à l'excès du ligand.

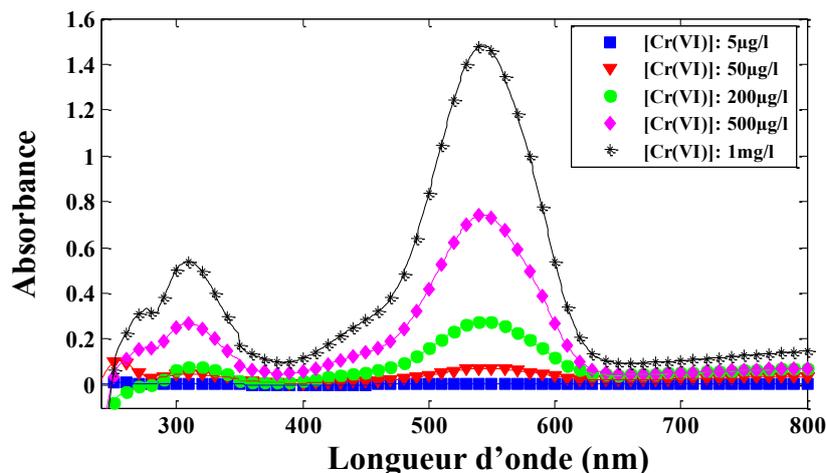


FIGURE 3.20 – Spectre d'absorption du complexe Cr(VI)- DPC après réaction, pour une gamme de concentrations de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ à $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, déterminé à l'aide d'un spectromètre UV-Vis.

La partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe k ($n_c = n + ki$) est ensuite extraite

à partir des données d'absorbance obtenues dans la plage de longueurs d'onde de la mesure [400-700 nm] à l'aide de l'équation ci-dessous [187] :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.20)$$

où, α est le coefficient d'absorption, λ la longueur d'onde et k la partie imaginaire de l'indice de réfraction de la solution. Les valeurs calculées sont représentées graphiquement sur la figure 3.21. Nous avons montré dans cette section les caractérisations expérimentales de la réaction colorimétrique de Cr(VI)-DPC effectuées en vue d'importer les valeurs des indices de réfractifs des différentes concentrations dans la base de données du logiciel de simulation. Nous avons observés que les techniques expérimentales utilisées n'ont pas permis d'obtenir une précision suffisante sur la partie réelle n . Les valeurs obtenues pour les indices de réfraction réels n'étant pas exploitables, nous avons pris le parti dans la suite de l'étude de simuler la structure à partir de variations arbitraires de la partie réelle de l'indice, pour s'assurer que l'effet prépondérant sur la transmission reste bien la partie imaginaire (absorption du complexe).

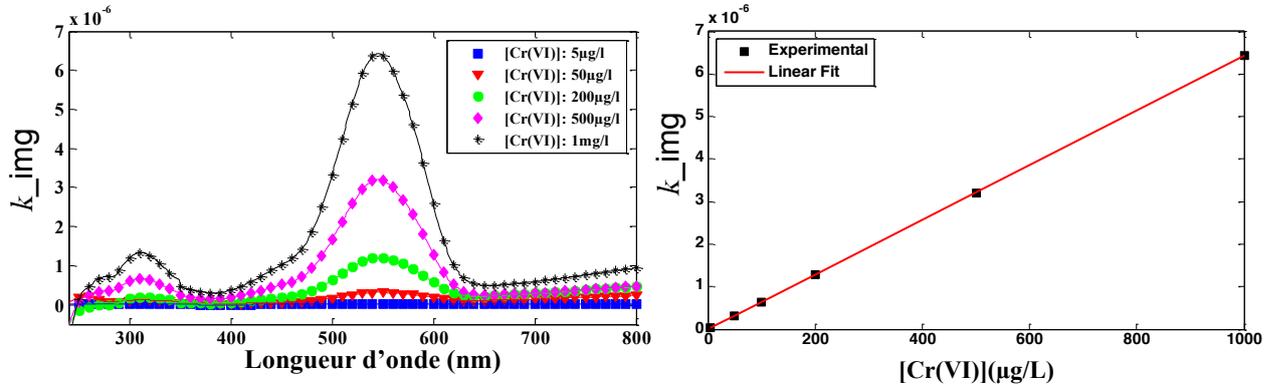


FIGURE 3.21 – Variations de la partie imaginaire de l'indice de réfraction k en fonction de concentrations de la concentration de Cr(VI) à 545 nm (représentant la longueur d'onde optimale relative à un maximum d'absorption pour le complexe Cr(VI)-DPC).

3.4.2 Simulations en présence du complexe Cr(VI)-DPC

3.4.2.1 Influence du complexe sur le spectre résolu

En l'absence de valeurs fiables pour la partie réelle de l'indice de réfraction des solutions de complexe Cr(VI)-DPC, nous avons effectué plusieurs simulations en faisant varier les valeurs de n à partir d'une décimale inconnue ($n = 1,3$) jusqu'à la quatrième décimale afin d'observer les changements sur la réponse en transmission. Le microrésonateur optique considéré possède les mêmes caractéristiques que celui étudié à la section 3.3.3.2 à savoir un rayon $r = 20 \mu\text{m}$, gap de 200 nm, et des largeurs de guides de 500 nm. Seule la couche de confinement supérieure, qui était de l'eau dans les simulations précédentes, est remplacée par une solution d'indice de réfraction arbitraire. Les réponses spectrales obtenues sont présentées sur la figure 3.22, pour des variations de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} sur la partie réelle de l'indice de la solution. La figure 3.23 montre l'évolution du décalage spectral des pics de résonance en fonction de la variation d'indice. A partir de ces résultats, nous obtenons un décalage spectral des pics de résonance de l'ordre de 0,917 nm par pas de variation d'indice de 0,1.

Ces simulations, qui permettent de dégager des ordres de grandeurs, montrent que les variations spectrales des pics des résonances sont très petites, y compris pour des variations d'indices très grandes. À titre d'exemple, le spectromètre *Chromex 250IS/SM spectrograph-monochromator*

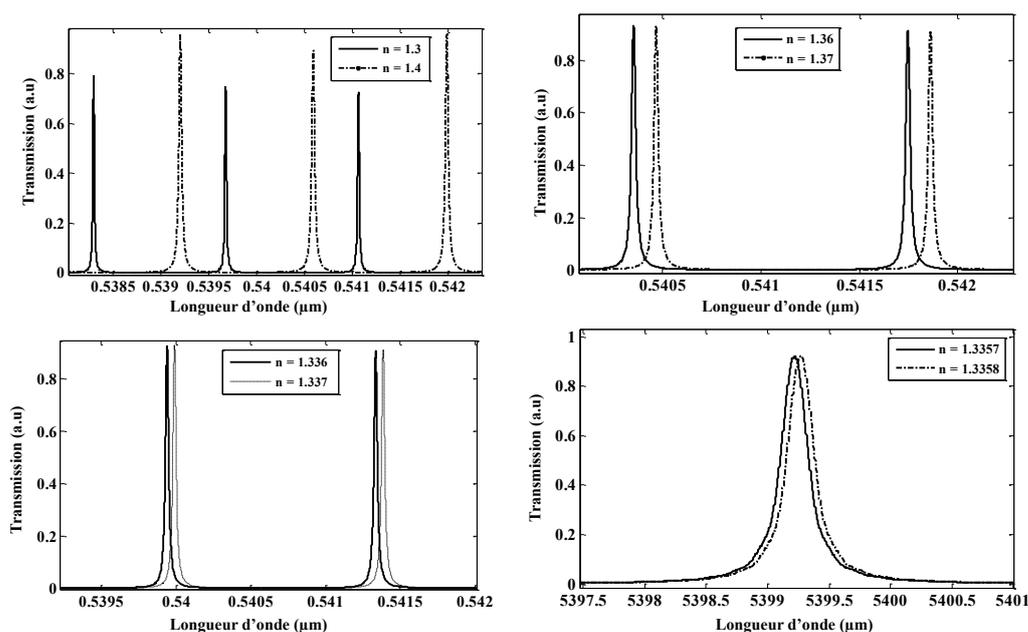


FIGURE 3.22 – Réponse spectrale de résonateur avec un suivi de décalage de la longueur d’onde pour des variations de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} sur la partie réelle de l’indice de réfraction.

dont dispose le laboratoire IMS de l’université de Bordeaux peut atteindre une résolution spectrale de l’ordre de 0,3 nm, ce qui rendrait la détection expérimentale de changement d’indice réel des solutions de complexe de Cr(VI)-DPC inenvisageable. Ces résultats montrent également que notre microrésonateur présente une sensibilité aux variations de la partie réelle des échantillons (équation 3.3) relativement faible. Si c’est un inconvénient dans le cas d’un fonctionnement en détection par décalage des pics de résonance, ce n’est en revanche pas un souci pour un fonctionnement en détection de variation d’absorption. Au vu de la faible incidence de la partie réelle de l’indice sur la réponse en transmission de notre microrésonateur, nous avons fixé pour la suite de l’étude une valeur n arbitraire pour l’ensemble des solutions, afin de nous concentrer sur l’étude de l’influence de la partie imaginaire k sur la réponse spectrale du résonateur optique en présence d’analyte Cr(VI)-DPC.

Pour cela, la réponse en transmission du résonateur est simulée en utilisant les paramètres expérimentaux obtenus par spectroscopie d’absorption de la réaction colorimétrique spécifique au chrome hexavalent. Afin d’implémenter ces paramètres expérimentaux dans *Lumerical MODE Solutions*, l’ensemble des données obtenues est mis sous la forme d’un tableau à deux colonnes, la première contenant la partie réelle n d’une valeur fixée à ($n = 1,35$), arbitraire et différente de l’indice de réfraction réel de l’eau, et une seconde colonne contenant la partie imaginaire k calculées à partir des valeurs expérimentales, en fonction de la longueur d’onde pour chaque concentration de Cr(VI). Ce tableau est alors inclus dans la base de données des matériaux existants. Les courbes de transmission relatives aux différentes concentrations de solution Cr(VI) obtenues à la sortie du port d’extraction sont présentées à la figure 3.24.

La figure 3.24 permet d’observer l’influence de la concentration en Cr(VI) sur la réponse en transmission du microrésonateur, ainsi que la réponse en présence d’eau qui sert ici de référence. Deux phénomènes peuvent être observés, à savoir le décalage spectral du pic de résonance, et l’atténuation des pics de résonance. La variation d’amplitude est engendrée essentiellement par l’absorption spectrale de la solution colorée formée par le complexe Cr(VI)-DPC dans la gamme de longueur d’onde simulée ici autour de 545 nm. Cette variation est liée à la partie imaginaire de

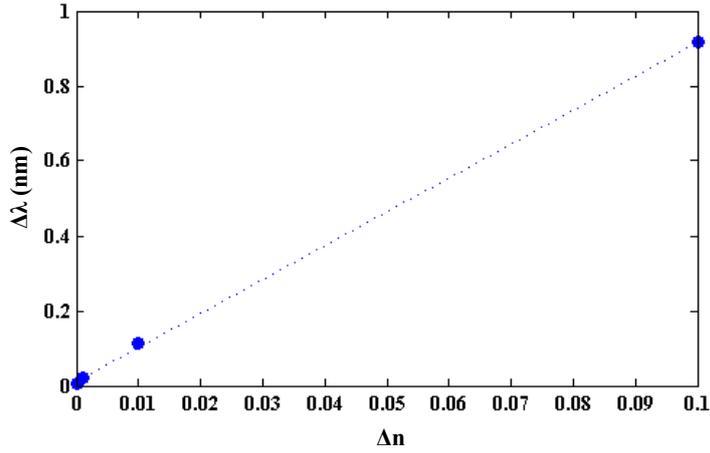


FIGURE 3.23 – Suivi de variation de décalage de la longueur d’onde ($\delta\lambda$) pour des variations de changement d’indice de réfraction δn de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} .

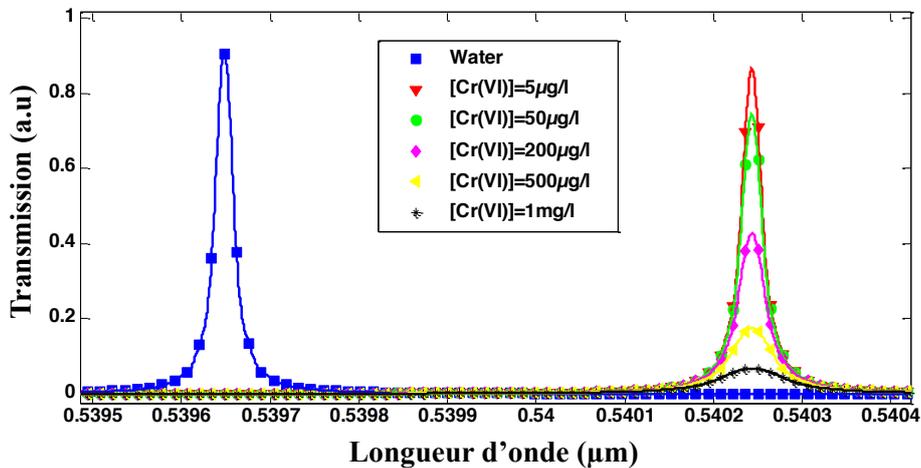


FIGURE 3.24 – Réponse spectrale en transmission simulée du microrésonateur optique au niveau du port d’extraction en présence d’eau pour référence, et en présence de complexes $Cr(VI)$ -DPC obtenus pour différentes concentrations de $Cr(VI)$.

l’indice de réfraction. Le décalage spectral du pic de résonance entre l’eau et les complexes $Cr(VI)$ -DPC est quant à lui imputable au changement dans la partie réelle de l’indice des solutions qui a été fixé au préalable à 1,35. Au travers des mesures effectuées au goniomètre, cette variation de 0,1 point d’indice entre l’eau et le complexe paraît extrêmement élevée, et est très probablement surévaluée. Il est ainsi attendu qu’en réalité, le décalage spectral, déjà faible dans ce cas puisque de l’ordre de 0,6 nm, sera d’autant plus faible.

La figure 3.25-(a) représente l’évolution du maximum de transmission des pics de résonance en fonction de la concentration de $Cr(VI)$ utilisé pour la réaction de complexation. En faisant une analogie avec une mesure de spectrophotométrie, et en considérant que ces maximums représentent l’intensité I de la lumière transmise dans l’anneau en contact avec l’échantillon, le maximum en présence d’eau représentant l’intensité en l’absence de la cible I_0 , l’application de la loi de *Beer-Lambert* $A_\lambda = -\log(I/I_0)$ conduit au tracé de la figure 3.25-(b). Cette représentation montre, contrairement à ce qui serait obtenu avec un spectrophotomètre, une relation non-linéaire entre l’absorbance et la concentration. Le même type de non-linéarité a été constaté par Thomas Christopher Oates [86] dans le cas de la mesure d’absorption sur des solutions aqueuses de bleu

de méthylène à l'aide d'un LCORR (pour *Liquid Core Optical Ring Resonator*), une cavité résonante réalisée à partir d'un capillaire de verre couplé à des fibres optiques amincies. Cet effet est très probablement imputable à la variation de longueur de chemin optique effective qui est fixe dans le cas d'une mesure en cuve de spectrophotomètre (généralement 10 mm de longueur de chemin optique), mais qui varie dans le cas du microrésonateur optique. En effet, l'absorption liée au complexe va diminuer l'intensité lumineuse dans le coeur de l'anneau, et donc limiter le nombre de recirculations de la lumière, ce qui se traduit par une diminution de la longueur de chemin optique effective, et donc une diminution de l'absorbance aux fortes concentrations. L'absorbance peut également s'exprimer de telle sorte que $A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$, avec ϵ_λ le coefficient d'extinction molaire [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$], l la longueur de chemin optique [cm] et C la concentration de l'espèce absorbante [$mol \cdot m^{-3}$]. Il apparaît alors que la longueur de chemin optique aura, au même titre que la concentration, une influence sur la valeur de A_λ .

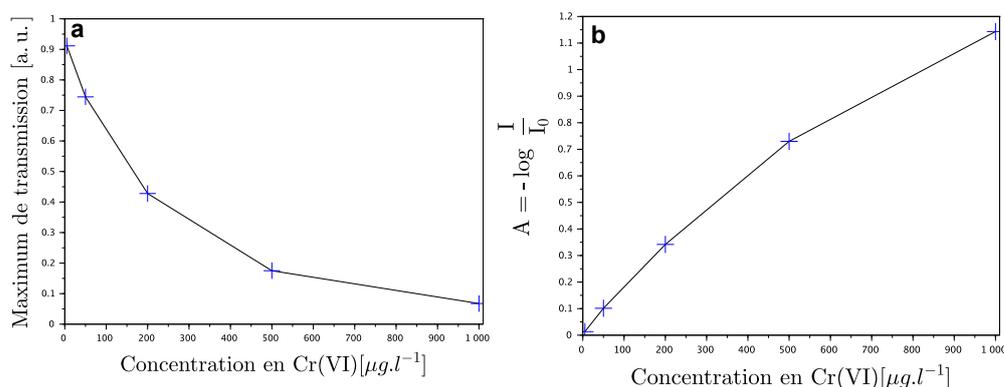


FIGURE 3.25 – Évolution du maximum de transmission simulé en sortie du port d'extraction du microrésonateur optique en fonction de la concentration en Cr(VI) utilisé pour la réaction de complexation. Exemple d'application de la loi de Beer-Lambert à la réponse du microrésonateur optique.

3.4.2.2 Influence du complexe avec une source large bande

Si dans le cas d'un fonctionnement par mesure du décalage spectral des pics de résonance, il est nécessaire de disposer d'une source optique finement résolue, et possédant une accordabilité assez large pour pouvoir balayer au moins un pic sur l'ensemble de la plage de fonctionnement du capteur, nous envisageons dans le cas d'une mesure de puissance transmise l'utilisation de sources "larges bandes". Ce scénario permettra en effet, comme déjà mentionné, de diminuer les contraintes sur la source en vue de meilleures dispositions pour l'intégration et la portabilité.

Pour illustrer ce principe, nous avons envisagé l'utilisation d'une source de lumière à large bande, ici une LED haute puissance dont le spectre d'émission est centré autour de 540 nm. La figure 3.26 illustre la convolution de spectre de cette LED avec les réponses en transmission du microrésonateur issues de simulations ($r = 20 \mu m$, $gap = 200 nm$), en présence d'eau et du complexe Cr(VI)-DPC à une concentration en chrome de $200 \mu g L^{-1}$. Dans ce cas de figure, la puissance transmise en sortie du port d'extraction correspond à l'aire sous la courbe de l'ensemble des pics de résonance, et cette puissance est alors reliée à la concentration en Cr(VI). Bien entendu, cette simple représentation ne tient pas compte des problèmes de longueurs de cohérence inhérents à l'utilisation d'une source LED qui entraîneront une dégradation de la réponse en transmission du microrésonateur. Cependant, ce principe d'excitation par source large bande a déjà été démontré dans quelques travaux [188, 86], et nous pensons qu'il pourrait s'appliquer avec succès au suivi de réactions colorimétriques.

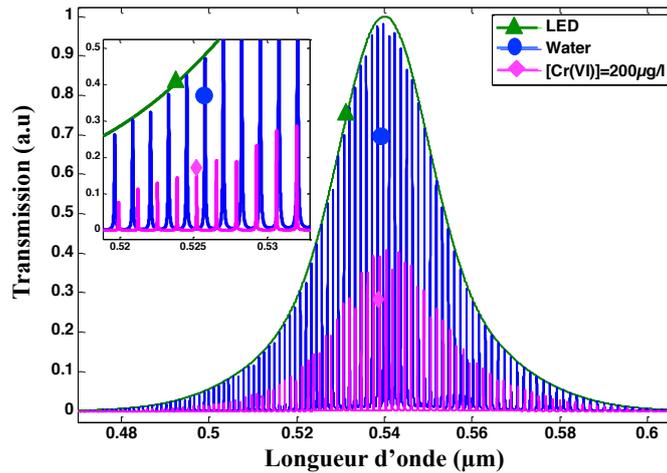


FIGURE 3.26 – Illustration de la réponse spectrale de microrésonateur optique montrant un chevauchement de la distribution d'énergie spectrale d'une source large bande (courbe verte) et les spectres de transmission de microrésonateur optique en présence d'eau et du complexe Cr(VI)-DPC à une concentration en chrome de $200 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié théoriquement une configuration microrésonateur optique à couplage latéral en matériaux polymères dédié à la mesure d'absorption de réactions colorimétriques en milieu liquide et dans le domaine du visible. Nous avons ainsi démontré la faisabilité d'un microrésonateur optique polymère en anneau utilisant la spectroscopie d'absorption à champ évanescent dans le but de détecter la présence de chrome hexavalent par le biais d'une réaction de complexation. La géométrie *Add/drop* de ce microrésonateur optique a été optimisée en utilisant des simulations numériques électromagnétiques sur Lumerical Mode Solution. Ainsi, nous avons exploité les propriétés optiques des polymères choisis, *CYTOP*TM et SU-8, respectivement utilisés en tant que couche de confinement et guide d'onde en prenant en compte les contraintes ultérieures liées au choix de la technique de fabrication qui sera développée dans le chapitre suivant. Une fois le dimensionnement de notre microrésonateur effectué, nous nous sommes attachés à la caractérisation optique de solutions de complexes métalliques Cr(VI)-DPC en vue d'estimer la sensibilité de notre système et de valider l'approche par suivi d'absorption, cette méthode différant des techniques classiquement utilisées basées sur les variations d'indice réel du milieu et le suivi du décalage spectral des pics de résonances. Dans cette partie expérimentale, nous avons insisté sur la difficulté qu'il y avait à déterminer la variation d'indice réel des solutions de complexe métalliques avec deux techniques de caractérisation (l'élipsométrie et la spectroscopie à prisme), notamment en raison des variations très faibles de ces indices. La partie imaginaire de l'indice de réfraction des solutions a en revanche facilement été extraite à partir de mesures classiques de spectroscopie d'absorption. Ces paramètres ont ainsi pu être mis à profit pour simuler le microrésonateur en anneau en présence de la solution de complexe Cr(VI)-DPC pour différentes concentrations de chrome hexavalent. La présence de l'analyte sur le microrésonateur optique fonctionnant dans le visible affecte comme prévu fortement la réponse spectrale de ce dernier, et cela en raison de l'absorption lors de l'interaction de l'analyte et du champ évanescent. En conséquence, cela se traduit par une dégradation du facteur de qualité du microrésonateur, et une atténuation de la puissance transmise en sortie du port d'extraction. A partir de ces considérations, nous présentons dans la suite de ce manuscrit les approches technologiques que nous avons mis en œuvre pour fabriquer ces dispositifs.

Chapitre 4

Fabrication, banc expérimental et premiers prototypes

4.1 Introduction

Le chapitre précédent a fait apparaître le design et la conception de microrésonateurs en anneaux. Le choix des polymères constituant les microrésonateurs s'est orienté vers la SU-8 et le *CYTOP™*, transparents dans le domaine du visible, dont les avantages et inconvénients d'utilisation ont été commentés. L'intérêt de ces matériaux a été démontré dans la littérature pour la réalisation de guides d'onde adaptés à des microcapteurs fonctionnant en phase aqueuse, tout particulièrement en ce qui concerne le *CYTOP™*, ces études restant pour le moment à l'état de recherche expérimentale. Le choix d'un substrat de verre a également été justifié en vue de l'intégration sur une puce microfluidique digitale à électromouillage.

Ce chapitre présente en détail une étude relative aux étapes de la fabrication de microrésonateurs en polymères ainsi que les développements technologiques visant leur intégration sur des substrats de verre. Les détails technologiques non spécifiques à la réalisation de ces microstructures sont reportés en annexe et seulement introduits ici.

Compte tenu de la nouveauté du concept dans notre laboratoire et des difficultés technologiques pour réaliser de telles microstructures optiques, les étapes technologiques ont été réalisées au laboratoire LAAS-CNRS (Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes) qui dispose du matériel nécessaire et des personnels techniques compétents pour la fabrication de ces dispositifs. Après plusieurs formations spécifiques au travail en salle blanche, j'ai pu au travers d'un séjour de 5 mois au LAAS assister puis effectuer la majeure partie des étapes technologiques qui seront décrites dans ce chapitre.

La grande sensibilité des dispositifs optiques aux paramètres de fabrication et aux traitements ultérieurs nous impose certaines exigences, et la recherche de conditions optimales pour obtenir des couches polymères de bonne qualité, possédant à la fois des surfaces planes et homogènes, spatialement bien définies, à faible rugosité, et avec un nombre de défauts de structure aussi faible que possible. Les procédés de fabrications ont été développés afin de satisfaire aux contraintes suivantes : (i) la compatibilité des matériaux constituant les guides d'ondes, du point de vue de leur propriétés physico-chimiques, afin d'assurer en particulier une adhésion satisfaisante aux différentes interfaces, (ii) la maîtrise des traitements thermiques durant lesquels les polymères peuvent subir des modifications qui altéreront la qualité des surfaces, et enfin (iii) l'optimisation de la découpe afin d'obtenir des facettes d'une qualité optique satisfaisante pour l'injection et la récupération de la lumière dans les guides.

Les procédés de fabrication des premiers prototypes de résonateurs optiques en polymères mis en œuvre dans ce cadre seront explicités dans ce chapitre. Nous décrirons tout d'abord, de façon détaillée le choix de la technologie de fabrication utilisée. Ensuite, nous présenterons la démarche de réalisation et la mise en œuvre des deux types de polymères utilisés, puis les caractérisations structurales par microscopie optique, Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ou encore *Atomic Force Microscopy* (AFM). Nous mettrons l'accent sur les difficultés qu'il a fallu surmonter pour contrôler la géométrie des guides d'ondes au cours du processus de fabrication. Enfin une description du choix du banc optique expérimental qui sera destiné à la caractérisation des premiers prototypes est proposée.

4.2 Procédés de fabrication de microrésonateurs optiques en polymères

4.2.1 Principales contraintes

Les domaines de la microélectronique et des micro-technologies ont vu naître de nombreuses techniques de fabrication, avec pour la plupart des équipements aujourd'hui largement répandus et adaptés à une production de masse. Cependant, des contraintes différentes apparaissent lorsque l'on souhaite réaliser des prototypes en faible quantité, possédant des structures de dimensions

nanométriques et millimétriques, qui plus est en matériaux polymères et sur des substrats de verre.

La plus forte contrainte en terme de dimension se situe au niveau de l'espacement entre les guides rectilignes et l'anneau, autrement appelé *gap*, dont les valeurs idéales se situent dans une fourchette allant de 100 nm à 300 nm. Le *gap* est un paramètre crucial dans le fonctionnement des microrésonateurs en anneaux, puisque c'est lui qui déterminera les conditions de couplage définies à la section 3.2.3.3. Si les largeurs de guide de 500 nm retenues au chapitre 3 sont accessibles avec les limites de résolution des techniques basées sur l'utilisation de masques communément rencontrées en microtechnologies, et qui seront évoquées en suivant, les valeurs de *gap* se situent en revanche en dessous, si l'on considère la taille globale des microrésonateurs à réaliser. Cependant, nous verrons deux astuces de procédé permettant de contourner ces limites, en utilisant deux insolations successives avec deux masques distincts puis par surexposition contrôlée. Le fait de travailler sur substrat transparent ajoute également des contraintes supplémentaires en termes d'homogénéité de l'exposition, comme le rappelle la figure 4.1, adaptée du document de *MicroChemicals* intitulé *Exposure of photoresists*¹.

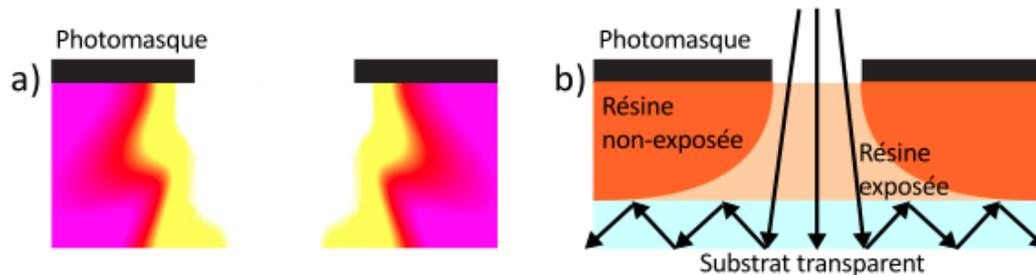


FIGURE 4.1 – Illustration des limitations de la photolithographie. a) Vue en coupe de la répartition de l'intensité d'exposition modélisée pour une source *i-line* (365 nm), sur une résine de 1 µm au travers d'une fente de 1 µm de large dans le photomasque. b) Cas d'une insolation sur un substrat transmettant les UV tel que le verre, montrant les réflexions émanant du porte échantillon qui ont pour effet de dégrader la résolution latérale. Adaptées de *MicroChemicals : Exposure of photoresists*.

4.2.2 La photolithographie

À l'heure actuelle, les deux principales technologies utilisées pour la fabrication de microrésonateurs optiques en anneaux que l'on rencontre le plus souvent dans la littérature sont la lithographie électronique et la lithographie par nano-impression. Ces deux techniques sont présentées plus en détails en annexe, nous indiquons cependant ici quelques caractéristiques principales et les raisons pour lesquelles nous ne les avons pas retenues pour la réalisation de prototypes de nos structures.

La lithographie électronique (en anglais *e-beam Lithography*) est une technologie de nanofabrication de grande précision. Par l'utilisation d'un faisceau d'électrons, focalisé à l'aide de lentilles magnétiques ou électrostatiques, cette technique permet de contourner les limites de résolution des techniques de lithographie optique liées à la diffraction de la lumière et d'atteindre des résolutions de l'ordre de 10 nm à 20 nm [189]. Contrairement à la lithographie optique, la lithographie électronique est une technique sérielle. Elle permet de produire des motifs par écriture directe, sans avoir recours à un masque pour projeter l'image du motif, sur un substrat recouvert d'une couche de polymère électrosensible. Néanmoins, la lithographie électronique est peu adaptée à l'insolation de grands champs sans distorsion et avec la même résolution, et nécessite dans ce cas

1. www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html

des raccords de champs dont la précision peut nuire à la réalisation de structures sur de grandes surfaces comme dans notre cas. D'autre part, son utilisation sur des substrats isolants tels que le verre entraîne une accumulation de charge à la surface du substrat, ce qui a pour effet de dévier le faisceau d'électron, entraînant la distorsion des motifs souhaités. Si ces effets peuvent être contournés par l'utilisation de couches conductrices (métaux, polymères conducteurs commerciaux type *E-spacer*), le résultat n'est pas toujours satisfaisant, et la complexité et le coût du procédé s'en retrouve accrue.

Du fait de ces contraintes, des caractéristiques de l'équipement de lithographie électronique à notre disposition, et après concertation avec les personnels techniques du LAAS, nous avons jugé cette technologie trop lente et coûteuse pour notre étude de prototypage.

La lithographie par nano-impresion (ou NIL, pour *Nano-Imprint Lithography*) consiste à reproduire des motifs avec une très bonne résolution, qui peut atteindre 25 nm, par l'utilisation d'un moule, généralement réalisé en utilisant la lithographie électronique. Ce moule permet ensuite une production en série rapide et à faible coût comparativement à une technique d'écriture directe telle que la lithographie électronique, l'essentiel du coût étant dû à la fabrication du moule. La technologie NIL est par contre peu adaptée à la réalisation de prototypes, car chaque prototype nécessite la création d'un moule et donc l'utilisation de lithographie électronique pour sa création. Elle sera cependant évaluée dans des travaux ultérieurs lorsque les géométries optimisées des microrésonateurs auront été déterminées, mais nous l'avons écartée durant cette phase de mise au point. Des travaux récents du *Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems* de Dresden, Allemagne, ont par exemple évalué cette voie pour la fabrication de microrésonateurs polymères, montrant les difficultés de mise en œuvre de cette technique en dépit de son caractère prometteur [190].

Fort de ces considérations sur la lithographie électronique et la nano-impresion, notre choix technologique s'est finalement porté sur la lithographie par projection. Comme les précédentes, cette technique est décrite en annexe, nous reprenons ici quelques caractéristiques principales et des spécificités relatives à nos dispositifs. Le choix de cette technique a été effectué en concertation avec différents responsables de filières technologiques du LAAS, maîtrisant parfaitement les limites propres à leurs équipements, après leur avoir exposé notre problématique. La centrale technologique du LAAS-CNRS possède une grande expertise de la lithographie par projection, basée sur un *Stepper CANON FPA-3000 i4* muni d'une source *I-line* 365 nm. Comme pour la photolithographie standard, la photolithographie par projection consiste à reproduire les motifs présents sur un photomasque en exposant une résine photosensible à la longueur d'onde d'exposition [191, 192], avec pour principales différences que : (i) le photomasque est positionné à une distance de plusieurs centimètres par rapport au substrat à exposer ; (ii) la surface du substrat à exposer est "découpée" en plusieurs zones appelées champs, et est exposée par projections successives, permettant l'exposition de chacun des champs avec des motifs et des paramètres d'insolation différents (cette propriété sera illustrée et utilisée plus loin, en fin de §4.2 puis en §4.3) ; (iii) la lumière, après avoir traversé le photomasque, est ensuite focalisée et réduite par un système optique, ce qui permet dans le cas de l'équipement à notre disposition possédant un coefficient de réduction de 5, d'obtenir des lignes de 500 nm à partir de lignes de 2.5 μm de large sur le photomasque, permettant ainsi de réduire les contraintes sur la résolution lors de sa réalisation.

Si cet équipement ne permet pas une résolution suffisante pour obtenir en une exposition des distances de couplage appropriées ($gap = 100$ à 300 nm) sans artifices techniques, certaines astuces de procédé permettent d'obtenir des motifs proches de ceux souhaités. En particulier, l'utilisation d'une exposition en deux temps de chaque champ, (i) guides rectilignes puis (ii) anneaux, permettra d'obtenir des structures avec une largeur de gap plus petite que la résolution classique en photolithographie par projection, comme nous le verrons plus loin (§4.3). Cette technologie est également bien adaptée au prototypage et à l'étude des différentes géométries nécessaires à la réalisation et à l'optimisation des microrésonateurs en anneaux, car elle nous

permet sur un même photomasque de réaliser un grand nombre de géométries différentes, et de sélectionner les géométries projetées sur le substrat.

Le choix parmi les méthodes utilisables dans le cadre de ces travaux a ainsi été déterminé non seulement par le coût, mais également en connaissance des limites de résolution nécessaires et de la capacité de produire des motifs comportant à la fois des dimensions nanométriques (largeur des guides, *gap*), micrométriques (diamètre de l'anneau) et millimétriques (longueur des guides d'ondes).

4.2.3 Les photomasques

La première étape technologique préalable à la photolithographie par projection, ou *stepper*, consiste à fabriquer le photomasque destiné à générer les motifs. Dans le cas de la photolithographie par projection, le terme de photoréticule, ou plus généralement réticule, est privilégié par rapport au terme photomasque. La différence entre les deux termes est qu'un photomasque est généralement à l'échelle 1 :1, aboutissant à une correspondance directe entre les dimensions des motifs sur le photomasque et les motifs sur le *wafer*, tandis qu'un réticule possède un rapport d'échelle non unitaire, de 5 :1 dans notre cas avec l'équipement utilisé. Cependant, il est couramment observé dans la littérature un emploi des deux termes. La figure 4.2 donne un aperçu du réticule, qui peut être découpé en plusieurs champs, ce nombre étant fixé à 9 dans le cas de notre étude, chacun des champs pouvant être projeté sélectivement sur le *wafer*.

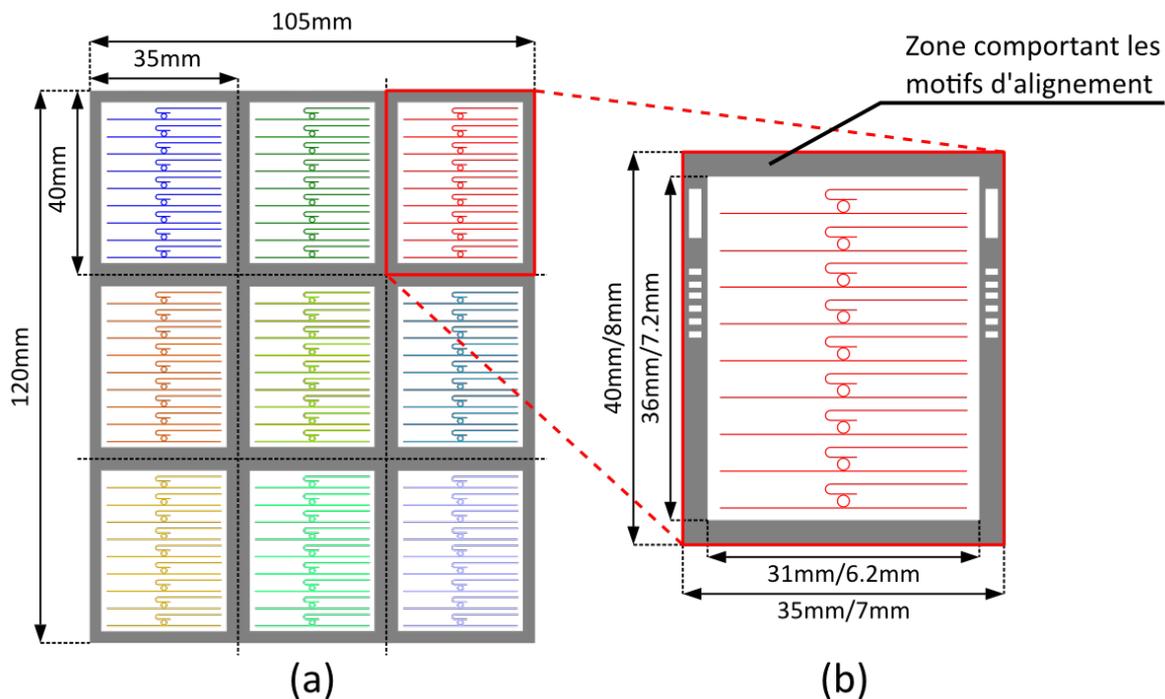


FIGURE 4.2 – Représentation schématique d'un réticule utilisé pour la photolithographie par projection. (a) Illustration des dimensions réelles du réticule et du découpage utilisé en 9 champs, susceptibles de contenir chacun des géométries distinctes et/ou différents niveaux de masquage. (b) Vue détaillée d'un champ comportant 9 géométries distinctes, et illustration des dimensions de ce champ en réel/projeté, tenant compte du rapport de réduction $X5$ du stepper utilisé.

Dans le cas de structures nécessitant plusieurs niveaux de masquage, plusieurs champs différents peuvent être ainsi projetés successivement sur une même zone du *wafer*. La figure 4.2 (b) montre les dimensions projetées sur le *wafer* d'un champ du réticule. Ces dimensions de champs permettent la projection sur un *wafer* 4 pouces (100 mm) de près de 100 zones distinctes, donnant

donc 100 échantillons après découpe. Une bordure en périphérie de chaque champ comporte des motifs destinés à l’alignement, mais également à la caractérisation des étapes d’exposition et de développement, ce qui permet dans certains cas d’accélérer la mise au point du procédé, ou de s’assurer de son bon déroulement. Comme pour les techniques de photolithographie, des détails sur la conception des réticules et la technologie de leur réalisation par écriture laser directe sont proposés en annexe.

Chaque champ composant le réticule est constitué de zones opaques et transparentes, permettant de délimiter l’insolation aux motifs des structures géométriques à reproduire sur le substrat. Dans le but d’ouvrir notre travail à plusieurs tailles de motifs, et afin d’étudier l’influence des paramètres géométriques sur l’injection, les modes propagés et la réponse spectrale des microrésonateurs, en lien avec les simulations effectuées au chapitre précédent, nous avons choisi de réaliser des motifs de microrésonateurs comportant des largeurs de *gaps* et des rayons d’anneaux différents, ainsi que des guides de test de différentes largeurs en vue de confirmer l’étude modale effectuée au chapitre 3.

Les détails des géométries des guides et des microrésonateurs présents sur les réticules seront donnés à la section 4.3.

4.2.4 Dépôt des matériaux polymères

Cette partie présente les procédés de mise en œuvre des matériaux polymères effectués à la centrale technologique du LAAS-CNRS. Nous avons travaillé sur deux types de structures multicouches : Verre/*CYTOP*TM/SU-8 et Verre/SU-8. Les structures Verre/*CYTOP*TM/SU-8 ont été utilisées essentiellement pour valider la compatibilité, l’adhésion et l’état de surface de l’empilement, tandis que les structures Verre-SU-8 ont été utilisées pour la mise au point de l’étape d’exposition au *stepper*. En effet, la réalisation des structures Verre/*CYTOP*TM/SU-8 étant relativement longue à effectuer, et le *CYTOP*TM étant onéreux, il nous est apparu judicieux d’optimiser les paramètres d’exposition sur des structures simplifiées Verre/SU-8, ce qui nous a permis d’accélérer la mise au point du procédé et de réduire le cout global.

Après avoir décrit les protocoles de nettoyage, nous détaillerons les étapes nécessaires à l’obtention de la couche de confinement inférieure de nos microrésonateurs optiques, constituée d’un empilement de couches de *CYTOP*TM déposées sur substrat verre pour une épaisseur cible totale d’environ 4 μm . Le *CYTOP*TM, de par sa composition, est fortement hydrophobe et nécessite une étape de préparation préalable pour obtenir l’adhésion de la couche de SU-8 qui constituera le matériau des guides d’ondes (anneaux et guides rectilignes). Enfin, l’étape de photolithographie par projection sera l’objet d’une section particulière 4.3.

4.2.4.1 Nettoyage

L’étape de nettoyage est cruciale pour la réussite de tout procédé technologique de micro/nanofabrication. Ces procédés, tant en photolithographie standard qu’en photolithographie par projection au *Stepper*, sont incomparablement plus matures sur substrats silicium que sur substrats verre au sein de la centrale technologique du LAAS-CNRS. Cependant, notre application nécessitant l’utilisation d’un substrat transparent pour permettre l’observation, le verre a été choisi préférentiellement au silicium. Nous nous sommes ainsi exclusivement intéressés au dépôt de couches polymères transparentes sur des supports de verre 4 pouces (100 mm, de type borosilicate AF32 de 500 μm d’épaisseur. Ainsi, dans la suite du document, le terme *Wafer* sera utilisé pour ces substrats.

Chaque *Wafer* est tout d’abord nettoyé chimiquement selon le procédé *Piranha*, en le plongeant durant 2 minutes dans une solution constituée de 50% d’eau oxygénée H_2O_2 et 50% d’acide sulfurique H_2SO_4 . La solution est formulée juste avant de plonger le *wafer* afin de garantir son efficacité. Cette étape permet l’élimination des contaminants organiques et métalliques présents

à la surface du verre. En effet la présence de ces contaminants peut entraîner des problèmes d'adhésion et des défauts dans les couches des polymères.

Le *Wafer* subit ensuite une étape de rinçage pendant 2 minutes dans de l'eau déionisée à $18\text{ M}\Omega$, puis est séché par centrifugation. Cette technique de séchage évite la pollution de la surface par le contact mécanique des impuretés, ou les dépôts très difficiles à éviter que provoquerait l'évaporation lente de l'eau ou d'un autre solvant. Cette technique de séchage est privilégiée par rapport à un séchage au pistolet sous flux d'azote car plus reproductible et plus homogène.

L'étape suivante repose sur un cycle sous plasma continu d' O_2 à 800 W pendant 15 minutes, dans un bâti de type TEPLA 300.

En cas de doutes sur la qualité du nettoyage, cette dernière peut être contrôlée par une mesure d'angle de contact, une surface propre s'accompagnant d'une mouillabilité importante du *wafer*, favorable à des dépôts par enduction à la tournette de meilleure qualité. En dépit des précautions prises, les surfaces propres exposées à l'atmosphère de la salle blanche sont rapidement hydratées par de l'eau physisorbée. Selon Jacques Cognard [193], l'eau physisorbée se désorbe par chauffage entre 100 et 200°C . C'est pourquoi un étuvage du substrat à environ 200°C pendant 20 minutes est effectué juste avant les étapes de dépôt. Cette dernière étape s'est révélée particulièrement indispensable, en améliorant considérablement la reproductibilité des dépôts ainsi que l'homogénéité des couches obtenues, en permettant l'obtention d'une surface de verre stable et constante d'un dépôt à l'autre.

4.2.4.2 Dépôt de la couche de confinement inférieure : enduction à la tournette du *CYTOP™*

Plusieurs types de ce fluoropolymère sont disponibles, la différence la plus notable entre eux se faisant principalement au niveau de leurs groupements fonctionnels qui leur confèrent des propriétés d'adhésion différentes. Le *CYTOP™* utilisé dans notre procédé de fabrication est de type CTL-809M, et fourni par la société *AGC Japan*². Il permet en théorie grâce à ses groupements fonctionnels un dépôt direct sur des substrats verre ou silicium, contrairement au type A qui nécessite une silanisation de la surface au préalable. Nous avons cependant obtenu de meilleurs résultats en utilisant tout de même un promoteur d'adhérence.

Ainsi, avant de procéder au dépôt du *CYTOP™*, 2 mL d'un promoteur d'adhérence AP3000 est déposé à la pipette au préalable sur le substrat du verre, qui est ensuite soumis à un premier palier de rotation à 500 tr min^{-1} durant 10 secondes, puis un second palier à 1000 tr min^{-1} durant 20 secondes avec une accélération de $500\text{ tr min}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Le *CYTOP™* est ensuite déposé à une vitesse de 500 tr min^{-1} pendant 10 secondes, puis soumis à un second palier à 1000 tr min^{-1} durant 20 secondes avec une accélération de $500\text{ tr min}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Un recuit en étuve à une température de 50°C durant 30 minutes permet de renforcer l'adhésion sur le substrat par la création de liaisons covalentes grâce aux groupements terminaux présents dans la formulation type M. Afin de vérifier l'épaisseur déposée, et en l'absence de structures sur le *CYTOP™*, un tissu salle blanche imbibé d'acétone est appliqué sur une petite zone en périphérie du *wafer* avant l'étape de recuit, ce qui permet d'obtenir une marche qui sera utilisée pour une mesure d'épaisseur. Ainsi, nous mesurons une épaisseur de $2.6\text{ }\mu\text{m}$ après recuit, à l'aide d'un profilomètre mécanique KLA Tencor. Pour obtenir une couche de confinement inférieure de $4\text{ }\mu\text{m}$ de *CYTOP™* (épaisseur optimale déterminée dans le chapitre 3 pour éviter des déperditions de l'onde lumineuse dans le substrat), deux autres dépôts sont effectués au-dessus de la première couche, avec des paramètres identiques. Après chaque dépôt, un traitement thermique à 50°C durant 30 minutes est également effectué. Les mesures d'épaisseurs intermédiaires nous donnent les valeurs de $4.8\text{ }\mu\text{m}$ après le deuxième dépôt et $10\text{ }\mu\text{m}$ après le troisième dépôt. Ces épaisseurs supérieures à la cible de $4\text{ }\mu\text{m}$ souhaitée sont nécessaires pour les raisons explicitées ci-après.

2. <http://www.agcce.com/cytop/>

Afin de stabiliser l'empilement des couches de *CYTOP™*, de compléter l'évaporation des solvants et de libérer les contraintes, un recuit final est effectué en étuve de façon progressive avec les rampes de température suivantes : départ à 50 °C, montée à 180 °C en 30 minutes, puis maintien de la température à 180 °C durant 1 heure. Afin d'éviter la formation de craquelures dans la couche du *CYTOP™*, nous procédons ensuite à un refroidissement progressif jusqu'à 100 °C avant d'exposer le *wafers* à température ambiante. Après cette étape de recuit, l'épaisseur du *CYTOP™* est réduite à environ 5 µm, d'où la nécessité d'obtenir des épaisseurs bien supérieures à la cible avant le recuit final pour prendre en compte la diminution d'épaisseur, qui est principalement liée à l'évaporation des solvants. Une mesure d'angle de contact à l'aide d'un goniomètre est effectuée après ces étapes, confirmant la nature hydrophobe de ce fluoropolymère, avec un angle $\theta_1 = 116^\circ$.

De par ce caractère hydrophobe, le *CYTOP™* ne permet pas le dépôt direct de SU-8 sans une étape de préparation préalable, ce afin de garantir à la fois une bonne répartition lors de l'enduction, une bonne homogénéité et une adhésion suffisante. Afin de réduire l'angle de contact et d'améliorer les propriétés d'adhésion du *CYTOP™*, nous avons procédé dans un premier temps à un traitement sous UV ozone (bâti *Jelight 144 AX*) durant 25 minutes, mais qui n'a permis de réduire l'angle de contact qu'à une valeur d'environ $\theta = 100^\circ$. L'ajout d'un traitement par plasma O_2 durant 2 minutes n'a apporté aucun changement supplémentaire, et des traitements plus longs de 5 minutes au plasma O_2 ont conduit à la destruction de la couche de *CYTOP™*. Une recherche bibliographique approfondie nous a permis d'identifier une approche différente, utilisée notamment par Björn Agnarsson [194] : elle consiste à déposer une couche d'aluminium sur la couche de *CYTOP™* par évaporation, à graver chimiquement cette couche dans une solution composée d'eau déionisée, d'acide phosphorique (H_3PO_4) et d'acide nitrique (HNO_3), puis à déposer par enduction à la tournette le polymère souhaité. Il convient de ne pas faire d'étape de déshydratation entre la gravure chimique et l'enduction du polymère, car le phénomène obtenu est réversible et se retrouve annulé après chauffage, ce qui nous a posé quelques problèmes décrits à la section 4.2.4.3.

L'hypothèse avancée par Björn Agnarsson et *al* [194] pour expliquer cette amélioration des dépôts par ce procédé est que le dépôt d'aluminium produit une ré-orientation des groupements fonctionnels terminaux du *CYTOP™* vers l'interface *CYTOP™* /Al. Après l'étape de gravure chimique, ces groupements conservent leur orientation à l'interface *CYTOP™* /air, réduisant ainsi le caractère hydrophobe de la surface ce qui permettra d'améliorer l'adhésion de la SU-8. Nous constatons l'efficacité de cette technique, en observant que l'angle de contact 2 de la couche du *CYTOP™* après gravure d'aluminium a ainsi été mesuré à $\theta_2 = 20^\circ$. Un recuit à une température supérieure à 180 °C restitue l'angle de contact originel à environ 116°, d'où la nécessité de ne pas effectuer de déshydratation avant enduction de la SU-8. Le tableau 4.1 récapitule les différents paramètres de la réalisation de la couche de *CYTOP™*.

4.2.4.3 Dépôt des guides d'ondes : enduction à la tournette de la SU-8

Pour la réalisation des guides d'ondes, nous avons choisi la SU-8 2000.5 de chez *Microchem*, adaptée à la réalisation de couches minces de l'ordre de 500 nm. Si des protocoles standard sont disponibles pour un dépôt sur des substrats classiques tels que des substrats silicium, le caractère particulier du *CYTOP™* a nécessité une mise au point des paramètres de dépôt. Dans le but d'obtenir des couches minces de SU-8 homogènes et d'épaisseurs correspondantes à celles déterminées durant l'étape de conception des guides d'onde, soit autour de 500 nm, nous avons travaillé sur un procédé d'enduction à la tournette adapté à la surface de *CYTOP™* sur laquelle nous souhaitons déposer la SU-8. Comme évoqué en préambule de cette section, nous avons pour des contraintes de temps et de cout travaillé également sur des structures simples Verre/SU-8, en plus des structures Verre/*CYTOP™* /SU-8. Le tableau 4.2 décrit en détail les paramètres utilisés pour chaque dépôt effectué parallèlement sur les empilements verre/*CYTOP™* / et sur verre afin d'étudier l'adhésion et les épaisseurs obtenues pour chaque cas de figure. Le volume de

TABLE 4.1 – Paramètres utilisés pour l'obtention d'une couche supérieure à 4 μm de CYTOP™ sur verre pour la réalisation de la couche de confinement inférieure.

Matériaux	Enduction	Recuit	Épaisseur	Angle de contact 1	Dépôt thermique	Angle de contact 2
CYTOP™	1) 500t/mn 10'' + 1000t/mn 20''	1) Etuve 50°C : 30'	2.6 μm			
CYTOP™	2) 500t/mn 10'' + 1000t/mn 20''	2) Etuve 50°C : 30'	4.8 μm			
CYTOP™	3) 500t/mn 10'' + 1000t/mn 20''	3) Etuve 50°C : 30'	10 μm			
		4) Etuve départ à 50°C ; montée à 180°C en 30mn ; 1heure à 180°C , 5) retour long à 100°C	5 μm	116°	1) Dépôt Alu évaporation 0,1 μm 2) Gravure chimique Al	20°

la SU-8 déposé est identique à chaque cas, à savoir 3 mL. Après chaque enduction, une étape de recuit intermédiaire (*Soft bake*) à 105°C pendant 60 secondes sur plaque chauffante est effectuée en vue de préparer l'exposition au *stepper* dont les paramètres seront abordés en détails dans la section 4.3.

TABLE 4.2 – Différents paramètres utilisés et épaisseurs obtenues du dépôt SU-8 sur substrat verre et substrat CYTOP™/verre.

Dépôt SU-8	Vitesse (rpm)	Accélération (rpm)/s	Temps (s)	Substrat	Épaisseur (nm)
N°1	3500	5000	30	CYTOP	250
				Verre	250
N°2	2000	5000	30	CYTOP	400
				Verre	400
N°3	1750	5000	30	CYTOP + chauffage	300
				CYTOP	500
				Verre	500
N°4	Cycle 1) 500	100	10	Verre	800
	Cycle 2) 1000	300	30		

Après exposition, l'échantillon subit un nouveau recuit (*Post Exposure Bake*) à 105°C pendant 60 secondes sur plaque chauffante pour stabiliser la résine modifiée par la photo-réaction induite par l'insolation. Vient ensuite l'étape de développement d'environ 60 secondes de la résine photosensible par un solvant alcalin, spécifiquement élaboré par le constructeur pour le traitement de la résine SU-8. La SU-8 étant une résine négative, lors de cette étape de développement, les éléments photosensibles exposés se transforment chimiquement et forment des liaisons avec le substrat en dessous (dans notre cas verre ou CYTOP™), ils deviennent alors insolubles dans le solvant de développement. Cette insolubilité est due à une augmentation du poids moléculaire et au changement de polarité des groupements fonctionnels de la résine. Les parties non exposées sont donc éliminées lors du développement. Un rinçage à l'isopropanol est ensuite effectué, permettant de supprimer les restes de développeur, mais également de s'assurer que le développement est complet : en effet, dans le cas d'un sous-développement de la résine, des traces blanchâtres sont susceptibles d'apparaître en présence de ce solvant.

Les mesures d'épaisseur sont ensuite réalisées à l'aide d'un profilomètre mécanique. Il est à noter qu'avec les paramètres de dépôt N°3, nous avons dans un premier temps appliqué un cycle de déshydratation tel que décrit à la section 4.2.4.1 avant dépôt de la SU-8 (cas repéré "CYTOP™ + chauffage" dans le tableau 4.2). Les épaisseurs mesurées étaient alors plus faibles qu'attendues. Une étude plus approfondie du protocole décrit par Agnarsson nous a cependant permis de comprendre qu'un chauffage de la couche de CYTOP™ après la gravure d'aluminium à plus de 100 °C avait pour effet de restaurer le caractère hydrophobe de la surface [195, 194], conduisant alors à des épaisseurs de SU-8 plus fines, ici de l'ordre de 300 nm. Le même jeu de paramètres, sans déshydratation préalable du *wafers* après gravure de l'aluminium, nous a permis de conserver le caractère hydrophile obtenu et d'obtenir des épaisseurs de SU-8 de l'ordre de 500 nm.

Un recuit final (*Hard bake*) est réalisé sur une plaque chauffante automatique permettant de programmer des rampes de montées et descentes en température. Ceci permet une polymérisation plus complète de la résine, mais également de libérer les contraintes mécaniques, conférant ainsi une meilleure résistance structurale à l'échantillon. Le profil en température retenu pour réaliser cette étape est illustré à la figure 4.3.

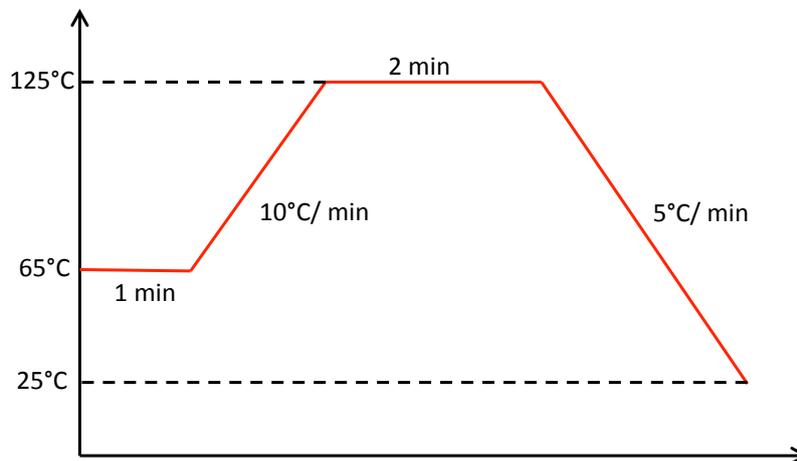


FIGURE 4.3 – Profil de température utilisé pour réaliser le recuit final sur les structures SU-8.

Les différentes étapes technologiques de la réalisation des premières structures de microrésonateurs optiques (Verre/CYTOP™ /SU-8) sont résumées à la figure 4.4. Sont représentées sur cette figure les principales étapes décrites précédemment, ainsi qu'une étape d'insolation dédoublée (guides d'ondes et anneaux séparément) qui sera une possibilité envisagée, décrite dans le paragraphe suivant.

4.3 Photolithographie par projection pour la réalisation de microrésonateurs optiques polymères

Nous avons évoqué au début de ce chapitre les contraintes et arguments qui nous ont poussé à choisir la photolithographie par projection ou *stepper*. Le savoir-faire des équipes techniques du LAAS, associé à des résultats obtenus en interne sur d'autres types de résines et de substrats, nous ont guidé vers ce choix, qui a cependant nécessité d'utiliser des astuces de procédés.

Nous avons ainsi au cours de ces travaux mis successivement en œuvre deux méthodes distinctes d'exposition de la résine SU-8 au *stepper*. La première méthode est basée sur une exposition en deux temps, dans laquelle chaque champ sur le substrat est exposé en deux fois avec des motifs distincts : la première exposition comportant uniquement les guides rectilignes et la seconde uniquement les anneaux. L'objectif de cette exposition à deux niveaux est de contourner

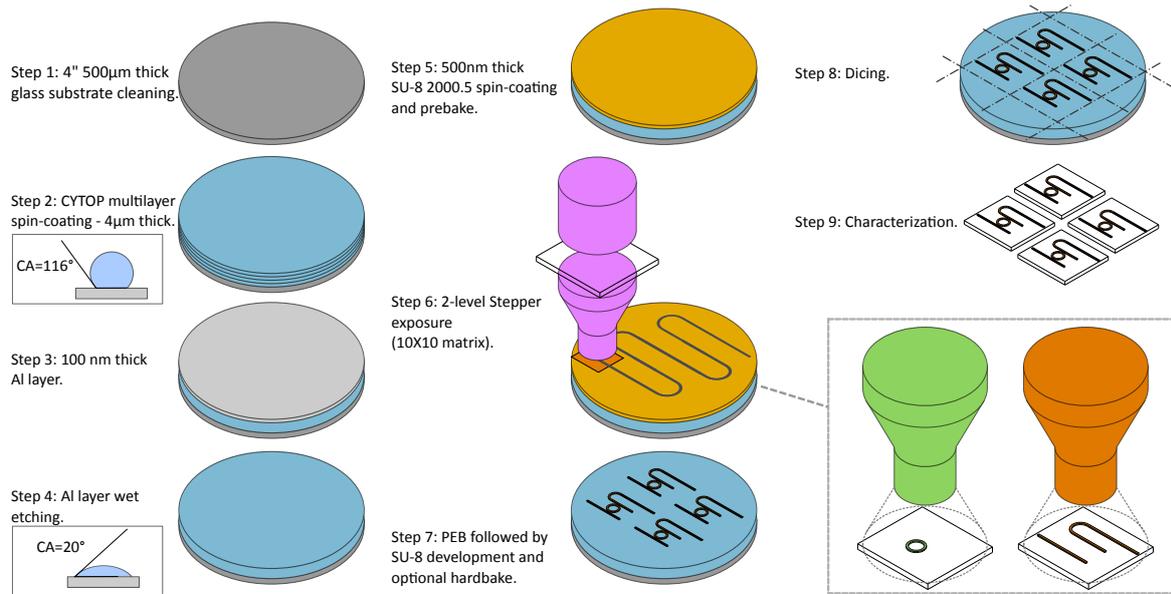


FIGURE 4.4 – Successions des étapes technologiques de la fabrication des premières structures de résonateurs optiques en polymères (Verre/CYTOP™/SU-8).

la limite de résolution du *stepper*, dont les origines sont explicitées en annexe et qui est estimée à 350 nm sur l'équipement à notre disposition, en limitant les effets de diffraction qui entraînent une diffusion latérale de l'exposition au niveau du *gap*, et donc la réticulation non souhaitée de la SU-8 dans cette zone. Cette première méthode est décrite à la section 4.3.1.

N'ayant pas réussi à obtenir de *gap* correctement défini par ce biais après plusieurs essais infructueux, et en raison de contraintes de temps limitant le nombre de tentatives possibles pour obtenir un résultat satisfaisant, nous nous sommes ensuite orientés vers une seconde méthode d'exposition basée sur une surexposition contrôlée de la résine, en utilisant cette fois une seule exposition par champ, avec pour différence avec le design précédent des *gap* surdimensionnés à des valeurs s'échelonnant de 300 à 600 nm, avec une variation de la distance d'intervalle de 30 nm. L'objectif de cet élargissement est d'avoir des dimensions de *gap* projetées supérieures à la limite de résolution du *stepper*, et d'atteindre les valeurs de *gap* effectivement souhaitées en surexposant la résine. Cette solution, utilisée notamment par Allen Yang et David Erickson [196], peut permettre par une bonne maîtrise de la dose d'exposition d'obtenir des *gap* de 100 à 300 nm, tout en utilisant la photolithographie par projection. Cette seconde méthode est décrite à la section 4.3.2.

La figure 4.5 présente une illustration des motifs présents sur les réticules utilisés dans ces deux méthodes.

4.3.1 Méthode à deux insulations

Afin de réaliser les guides d'onde SU-8, nous avons adopté les paramètres d'enduction à la tournette N°3 synthétisés dans le tableau 4.2, sans étape de déshydratation après gravure de la couche d'aluminium pour conserver le caractère plus hydrophile du CYTOP™ obtenu par ce traitement, pour garantir une épaisseur de SU-8 de l'ordre de 500 nm.

Pour cette méthode à deux insulations, nous utiliserons 3 champs distincts d'un même réticule (référéncé réticule n°43). Les motifs présents sur ces champs sont décrits à la figure 4.6.

Les champs 1 et 2 contiennent respectivement les guides d'injection et d'extraction, et les anneaux. Les largeurs de guides des champs 1 et 2 sont identiques sur tous les motifs, et égales à 500 nm. En revanche, différents rayons d'anneaux sur le champ 2 (100, 40, 20 et 10 μm) ainsi que différentes valeurs de *gaps* ont été réalisés. L'obtention d'un microrésonateur complet implique

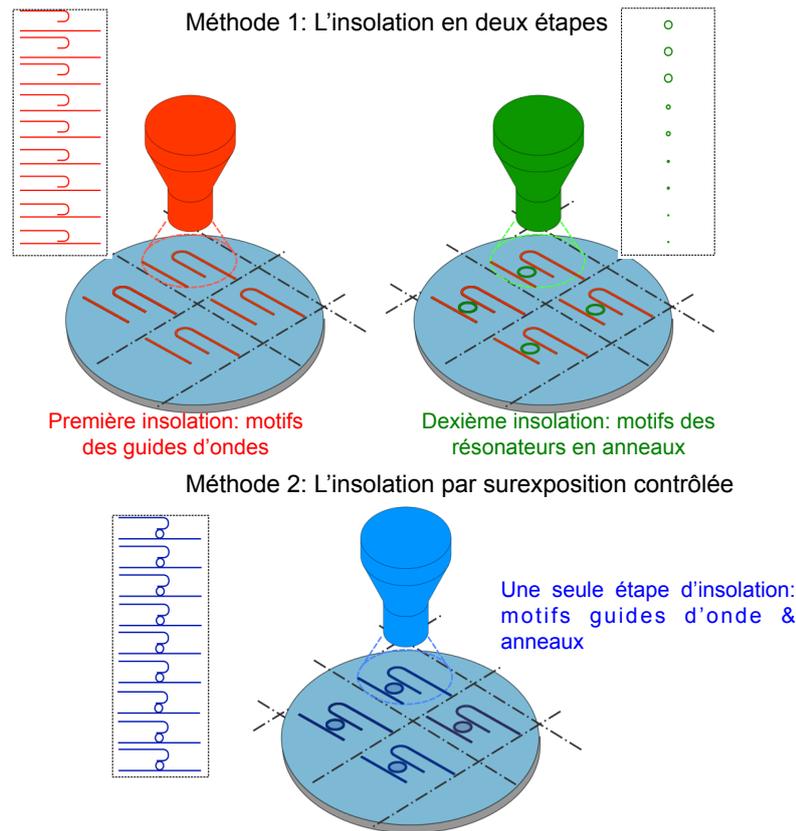


FIGURE 4.5 – Illustration des deux méthodes d'exposition utilisées au cours de ces travaux. La méthode 1 utilise deux niveaux de masquage, et consiste donc à exposer successivement une même zone du wafer avec deux champs différents du réticule, le premier champ comportant les guides et le second les anneaux des microrésonateurs. La méthode 2 repose sur un seul niveau de masquage, et seul un champ du réticule est utilisé pour une même zone du wafer.

l'exposition successive d'une même zone de wafer aux champs 1 et 2. Le champ 3 comporte quant à lui une série de guides test dédiés à la caractérisation des pertes par propagation (pour les guides rectilignes), des pertes par rayon de courbure (pour les guides comportant des courbures) et l'évaluation du nombre de modes propagés pour les guides rectilignes de largeur supérieure à 500 nm. Les premiers essais ont été destinés à estimer la dose d'exposition optimale pour obtenir des guides à la largeur souhaitée. Il est généralement admis en photolithographie qu'une sous-exposition se traduit par des largeurs de guides inférieures aux largeurs souhaitées, et qu'une surexposition se traduit par des largeurs supérieures aux largeurs attendues. Le *stepper* offre la possibilité d'appliquer des réglages différents sur chaque champ à exposer présent sur le *wafer*. Comme le montre la figure 4.7, le wafer est découpé en une matrice de 10x10 champs, avec des colonnes repérées de A à J et des lignes repérées de 1 à 10, permettant d'identifier ultérieurement chaque échantillon lors des caractérisations.

Pour étudier l'effet de la dose d'exposition sur la largeur des guides, nous avons fait varier le temps d'exposition sur chaque colonne de façon croissante : les champs de la colonne A seront les moins exposés, et les champs de la colonne J seront les plus exposés, comme illustré à la figure 4.7. Le *stepper* permettant de sélectionner le champ du réticule à projeter sur *wafer*, nous avons ainsi exposé chaque zone du *wafer* de façon différenciée, comme indiqué également à la figure 4.7 : une première exposition avec les guides rectilignes (champ 1 de la figure 4.6) est effectuée sur les lignes de 1 à 7, puis une seconde exposition avec le masque comportant les anneaux (champ 2 de la figure 4.6) est effectuée sur les lignes de 4 à 10. Seules les lignes de 4 à 7 sont donc exposées deux fois avec l'ensemble guides rectilignes/anneaux.

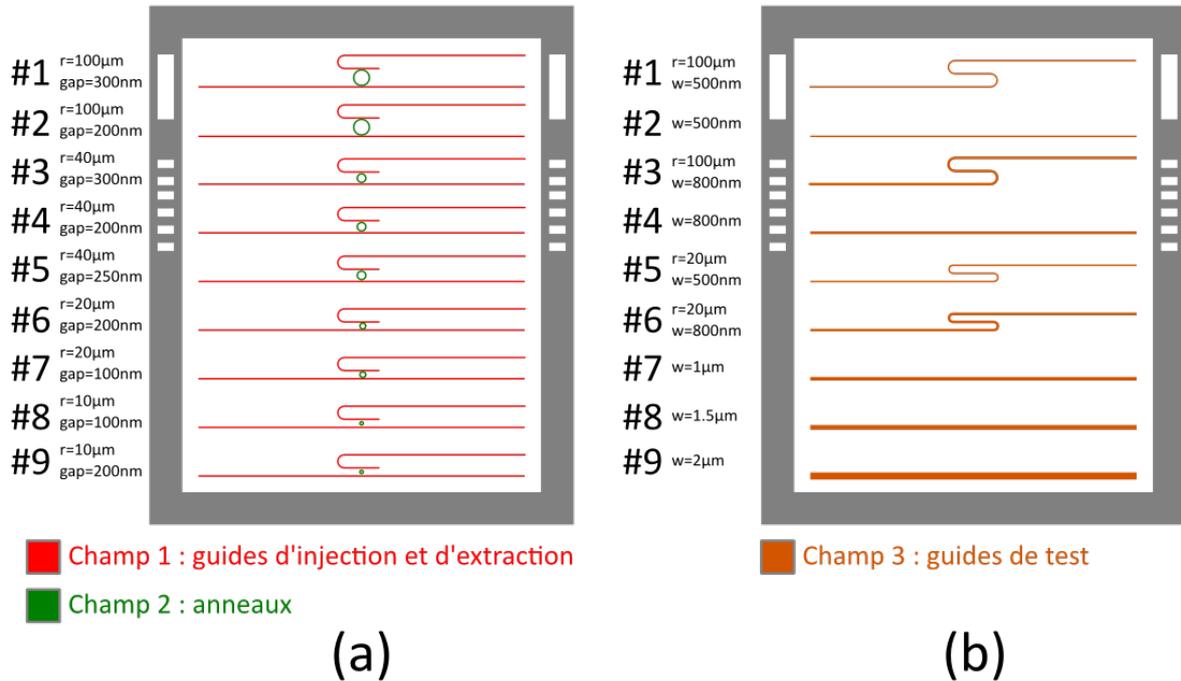


FIGURE 4.6 – Représentation des champs du réticule n°43 utilisé pour l'exposition à deux niveaux. (a) Schéma des géométries obtenues après superposition des champs 1 et 2 comportant respectivement les guides d'injection/extraction et les anneaux. Les largeurs de tous les guides sont maintenues à 500 nm, et les valeurs de rayon des anneaux, ainsi que les valeurs de gap entre guides et anneaux sont indiquées pour chaque géométrie. (b) Le troisième champ est utilisé pour obtenir des guides tests continus, soit rectilignes, soit munis de rayons de courbure. Les rayons de courbure et les largeurs de guides sont indiqués pour chaque géométrie.

Un premier *wafer* Verre/*CYTOP*TM/SU-8 est soumis selon ce protocole à des doses variables allant de 1200 J/m² pour la colonne A à 2100 J/m² pour la colonne J. Les autres paramètres sont maintenus identiques, en particulier le point de focalisation réglé à -200 nm par rapport au point le plus haut de la zone à exposer (dans notre cas la couche de SU-8). Avec l'épaisseur de 500 nm de SU-8 déposée, le point de focalisation se situe donc proche de l'épaisseur médiane de résine. Après exposition, nous procédons aux étapes de recuit et de développement présentés à la section 4.2.4.3.

Le *wafer* est ensuite examiné attentivement au microscope optique afin d'évaluer les paramètres retenus pour l'exposition au *stepper*. Une première observation qualitative est effectuée, avec pour critère sur chaque champ que l'intégralité des motifs attendus soient présents avec un aspect conforme, c'est à dire sans déformation ou décollement majeur qui indiqueraient une dose d'exposition inadaptée. Le résultat de cette première observation est présenté à la figure 4.8, et a pour but d'évaluer l'influence de la dose d'exposition sur l'ensemble du *wafer* afin d'en trouver l'optimum.

La cartographie ainsi dressée semble indiquer, même si la tendance n'est pas très nette, un meilleur taux de réussite pour les expositions les plus fortes. Elle illustre également que plusieurs puces présentent en première approximation les motifs attendus. En particulier, les guides obtenus s'étendent sur 7 mm de longueur pour une largeur de 500 nm, qui aurait été difficile à obtenir rapidement avec l'équipement de lithographie électronique à notre disposition au LAAS.

L'observation au microscope optique a également montré des déformations prononcées sur certains champs, voire des décollements partiels ou totaux dans les pires des cas. La figure 4.9

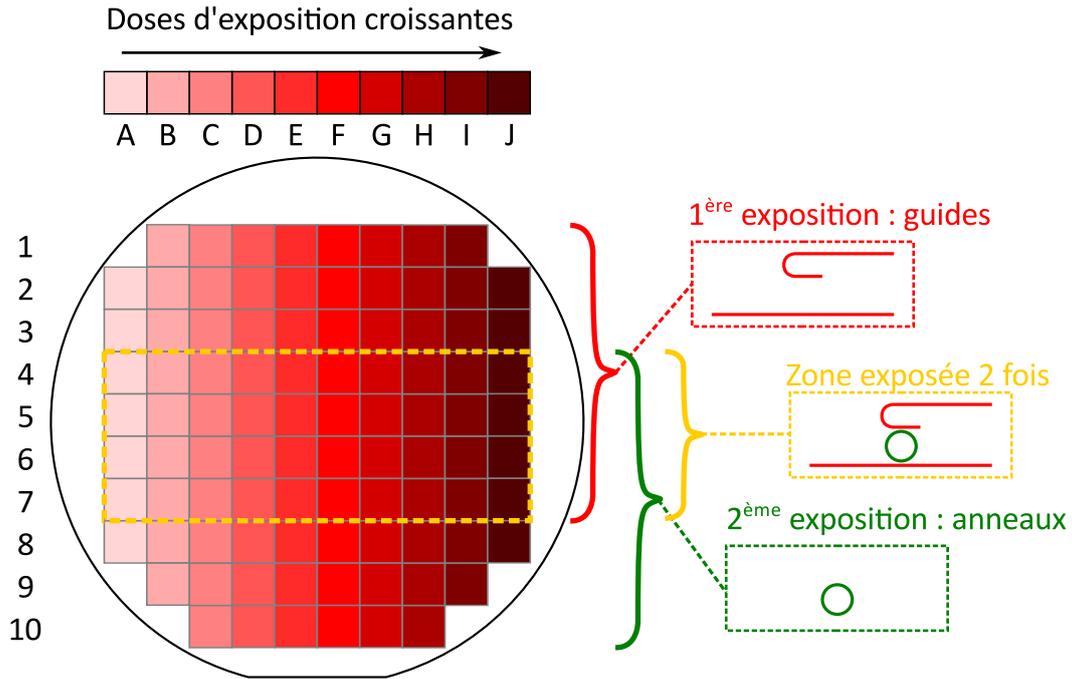


FIGURE 4.7 – Représentation des champs exposés sur le wafer avec le stepper. Les colonnes A à J sont soumises à des doses d'exposition croissantes. Les lignes 1 à 3 sont exposées une fois avec les guides rectilignes uniquement, les lignes 4 à 7 exposées en deux fois avec les guides puis les anneaux, et les lignes 8 à 10 sont exposées une fois avec les anneaux uniquement.

Wafer 4" verre 500 μ m + CYTOP 4 μ m + SU-8 500nm

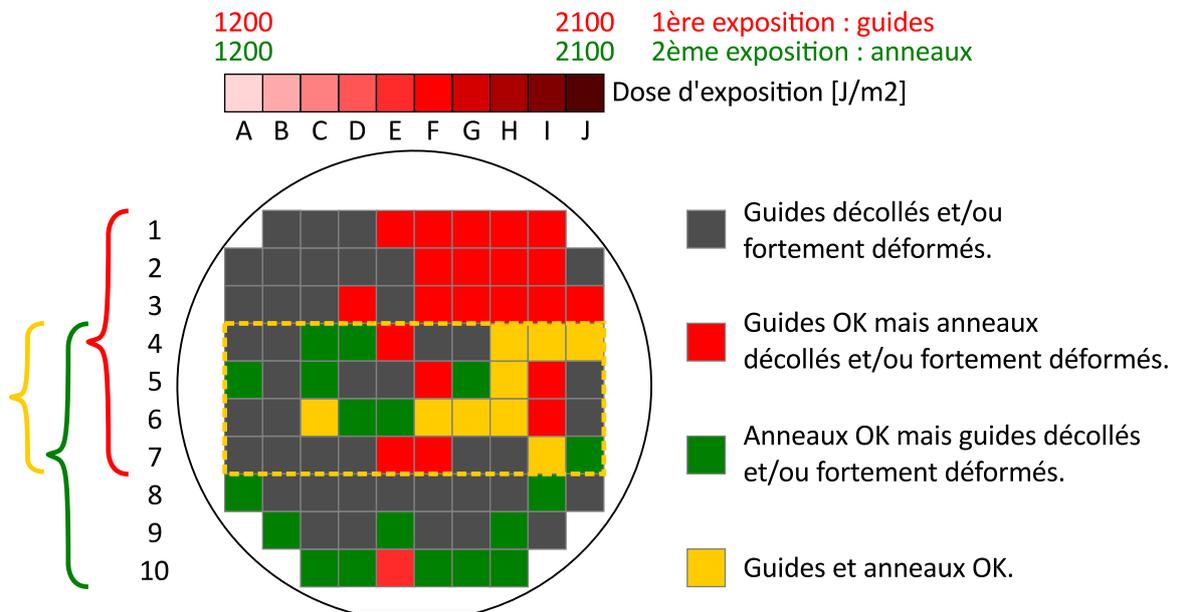


FIGURE 4.8 – Résultats de l'observation qualitative en microscopie optique des champs exposés au stepper sur un wafer verre/CYTOP™/SU-8. Les champs soumis à une plus forte dose d'exposition souffrent de moins de défauts que les champs plus faiblement exposés.

met en évidence les déformations typiquement obtenues sur des guides d'ondes rectilignes et sur les anneaux considérés non-conformes. Notre hypothèse est que ces déformations sont la conjonction d'une exposition trop faible à l'interface *CYTOP*TM /SU-8 et de la relaxation des contraintes qui doivent être importantes sur des structures avec des rapports de formes aussi grands. La faible surface de contact entre les deux polymères, résultante de l'exposition faible de la SU-8, pourrait en effet entraîner un décollement lors de la relaxation des contraintes qui se traduit par le décollement partiel voire total des structures.

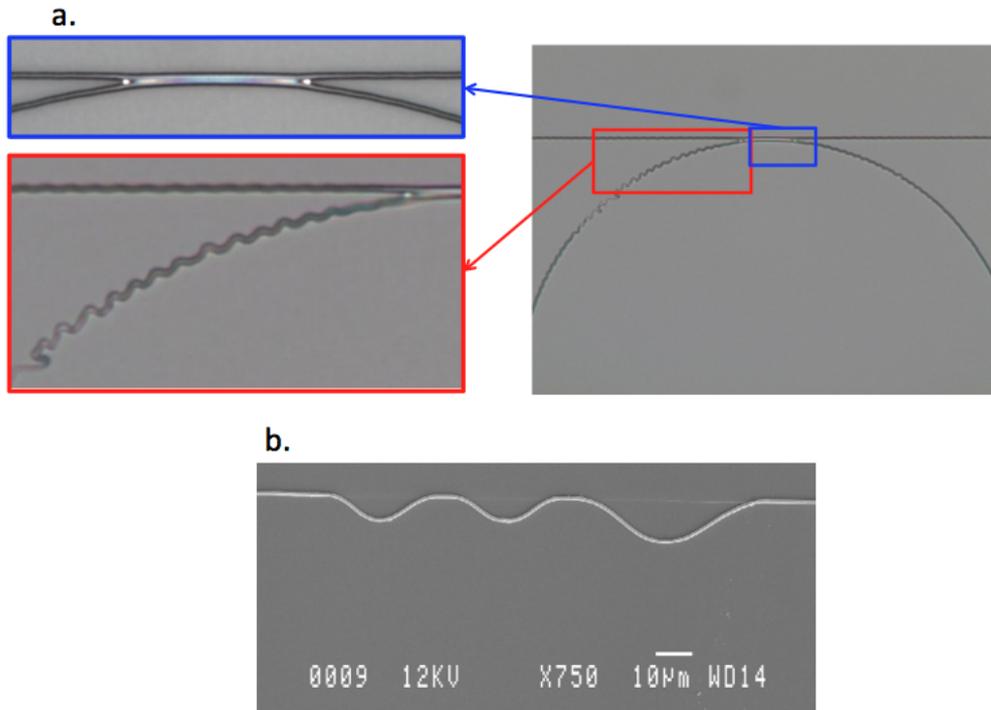


FIGURE 4.9 – a) Images au microscope optique de résonateurs optiques en SU-8 à proximité de la zone du couplage (*gap*) avec le guide d'onde. b) Image MEB représentant un profil de guide d'onde SU-8 présentant des déformations liées à une faible adhésion de la résine.

Cette hypothèse est renforcée par l'observation des motifs d'alignement présents à la périphérie de chaque champ, illustrés à la figure 4.10, et qui sont constitués de doigts de largeur croissante allant de 500 nm à 1 µm : les lignes de 500 nm semblent ici être correctement définies, alors que nos guides de 500 nm se décollent. Cela peut être expliqué par des contraintes mécaniques plus importantes sur les guides d'ondes qui possèdent une longueur très supérieure, de l'ordre de 7 mm. A contrario, les peignes d'alignement subissent moins de contraintes car ils sont de longueur plus faible et possèdent de plus des points d'ancrage occupant une surface importante, ce qui leur permet sans doute de mieux résister aux contraintes internes à la SU-8.

À partir de ces observations, nous avons procédé à la fabrication d'un second *wafers* en conservant les mêmes paramètres de fabrication, mais avec une augmentation de la dose d'exposition, variant cette fois de 1600 J/m² pour la colonne A à 2500 J/m² pour la colonne F, comme indiqué à la figure 4.11.

La répartition des champs a également été légèrement modifiée par rapport au premier essai : les champs des lignes de 1 à 7 sont soumis à une double exposition guides rectilignes puis anneaux, et les champs des lignes 8 à 10 soumis à une seule exposition avec des séries de guides continus munis de rayons de courbure différents, de largeurs croissantes allant de 500 nm à 2 µm et destinés entre autres à caractériser les pertes par propagation et par rayon de courbure. Les mêmes observations au microscope optique ont ensuite été réalisées pour dresser à nouveau la cartographie des champs exposés, avec un meilleur taux de réussite tendant à confirmer que

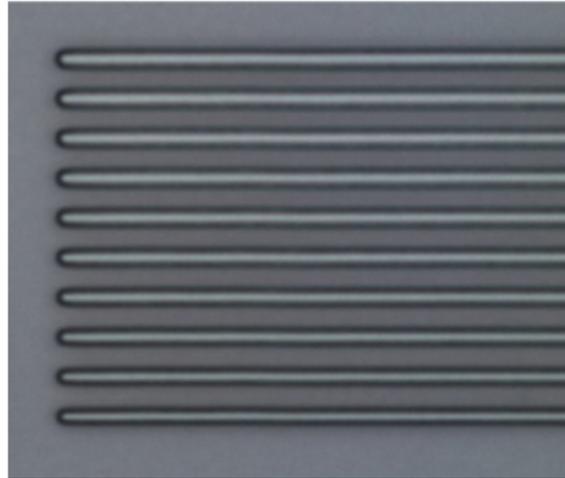


FIGURE 4.10 – Image au microscope optique de zone de test en SU-8 illustrant des peignes de lignes de 500 nm. Ces structures contrairement aux guides d'ondes de même largeur ne présentent pas de déformations.

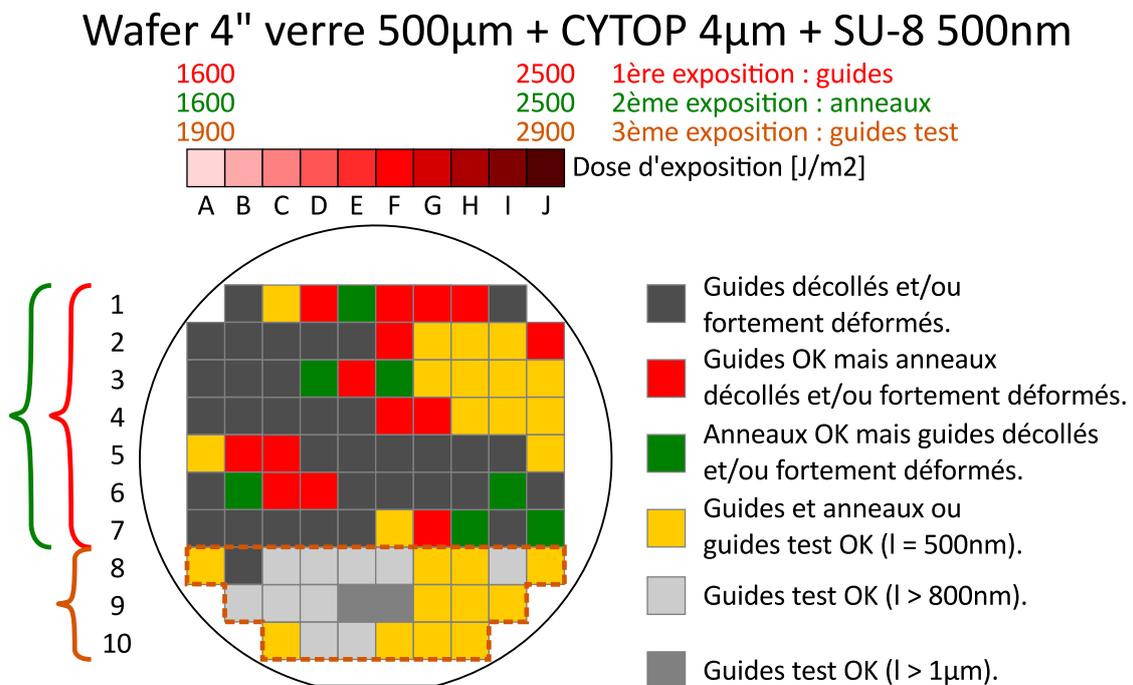


FIGURE 4.11 – Résultats de l'observation qualitative en microscopie optique des champs exposés au stepper sur un wafer verre/CYTOP™/SU-8 avec des doses majorées par rapport au premier essai.

les doses plus élevées sont mieux adaptées. Sur les champs exposés avec les guides test, c'est à dire les lignes 8 à 10 sur la figure 4.11, il apparaît que les guides de largeur supérieure à 500 nm sont tous d'apparence correcte. Les problèmes d'adhésion et de déformation sur ces champs sont en effet seulement présents sur les lignes de 500 nm, semblant confirmer l'hypothèse avancée précédemment que la surface de contact plus grande entre la SU-8 et CYTOP™ liée à la plus grande largeur de ces guides offre une meilleure adhérence, permettant aux structures de ne pas se décoller sous l'effet des contraintes.

Si le microscope optique permet, à de forts grossissements (de X50 à X100 dans notre cas),

d'observer qualitativement l'aspect général des microrésonateurs, la largeur des guides de l'ordre de 500 nm est trop fine pour être mesurée quantitativement à l'aide de cette technique, comme l'illustre la figure 4.12 a. Nous avons ainsi réalisé d'autres observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB), plus adapté à l'observation de dimensions sub-microniques, elles sont présentées sur les figures 4.12 b, c, et d. L'observation au MEB nous a permis de mesurer les largeurs des guides rectilignes à différentes doses d'exposition. La largeur de guide à une dose d'exposition de 1800 J/m² est ainsi de l'ordre de 585 nm au lieu des 500 nm attendus. Cette largeur atteint près de 1 µm aux doses de 2500 J/m².

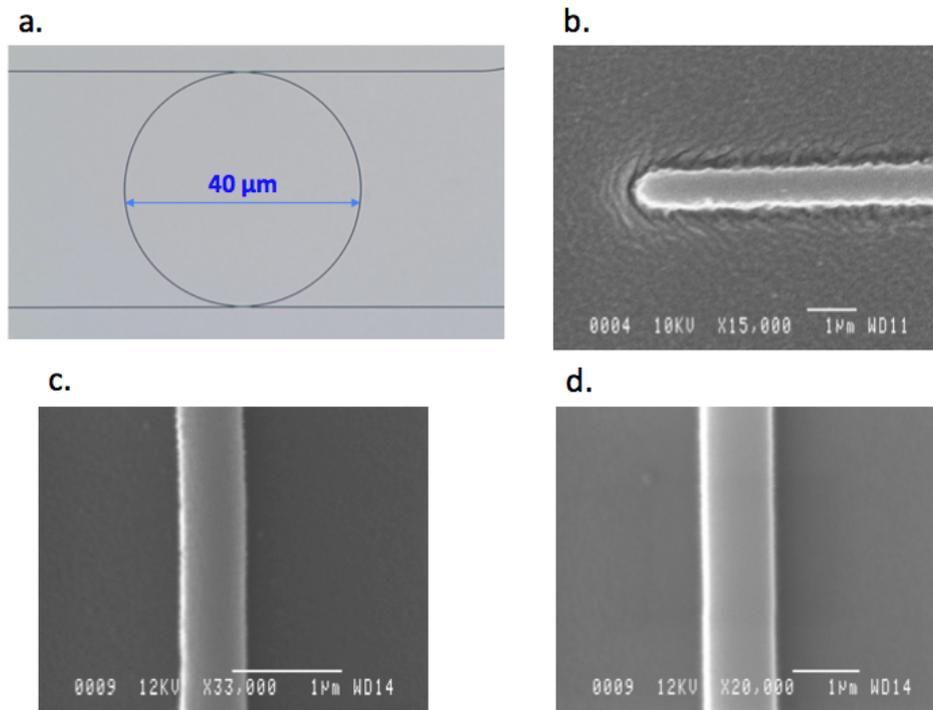


FIGURE 4.12 – a) Image au microscope optique de l’anneau et des ports d’injection et d’extraction d’un microrésonateur optique SU-8 de 40 µm de diamètre réalisé sur un substrat de verre et une couche de confinement inférieure de CYTOP™ ; b) Image MEB de la terminaison d’un guide d’onde SU-8 présentant un profil arrondi au lieu du profil rectangulaire attendu. La non homogénéité apparente de la couche de confinement inférieure est due à la métallisation réalisée au préalable pour l’observation MEB de cet échantillon ; c) Image MEB d’un guide d’onde SU-8 de 585 nm de largeur pour 500 nm attendus, obtenu à une dose d’exposition de 1800 J/m² ; d) Image MEB d’un guide d’onde SU-8 de 1 µm de largeur pour 500 nm attendus, obtenu à une dose d’exposition 2500 J/m².

Nous attribuons cette largeur supérieure à celle attendue à une surexposition. L’autre conséquence est que l’augmentation de la largeur des guides rectilignes et des anneaux se traduit par une diminution voire un comblement du *gap* qui n’est pas correctement formé, et se traduira par un coefficient de couplage supérieur à celui souhaité, comme illustré à la figure 4.13.

En parallèle à l’observation et au contrôle de la largeur des motifs à l’aide de mesures au MEB, nous avons également procédé à une caractérisation de leur épaisseur, par profilométrie mécanique à stylet, complétée par des mesures en microscopie à force atomique (AFM). Ce contrôle a mis en évidence des résultats inattendus, avec des épaisseurs non-homogènes sur certains motifs. En effet, des épaisseurs aussi faibles que 160 nm ont pu être constatées sur les guides de certains champs, épaisseurs considérablement inférieures aux 500 nm de SU-8 déposés lors de la phase d’enduction à la tournette. Sur les champs présentant ces défauts, une mesure de l’épaisseur de SU-8 au niveau des motifs d’alignement a été systématiquement effectuée, cette mesure nous

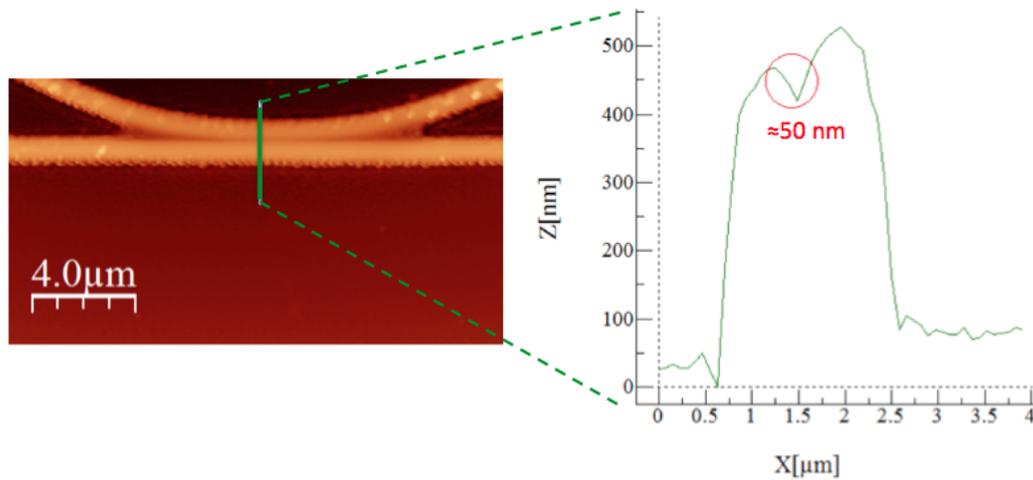


FIGURE 4.13 – Image AFM de la zone de couplage d’un microrésonateur SU-8 de 20 μm de diamètre, illustrant l’absence de gap clairement défini, le rayon de courbure à l’extrémité de la pointe est de 20 nm.

donnant à chaque fois une épaisseur correcte d’environ 500 nm comme attendu. Cette vérification permet alors d’avancer l’hypothèse que nous sommes face à des problèmes liés à l’exposition sur les guides de faibles largeurs.

La figure 4.13 présente une image obtenue à l’AFM du profil d’épaisseur de la zone de couplage d’un microrésonateur optique possédant un rayon de 20 μm , à une dose d’exposition de 1600 J/m^2 . L’analyse du profil confirme l’absence d’espace entre l’anneau et le guide d’onde pressentie lors des observations en microscopie optique et au MEB. La différence d’épaisseur de 50 nm seulement au niveau du *gap* suggère en effet que cette zone a reçu une dose d’exposition effective suffisante pour réticuler la SU-8, très certainement par le biais de la diffusion latérale de la lumière qui peut apparaître sur des substrats transparents.

Afin de voir si ces phénomènes étaient dus au *CYTOPTM*, un troisième test est réalisé sur un *wafers* de verre sur lequel le dépôt de SU-8 est directement effectué (pas de *CYTOPTM*).

L’insolation est réalisée à des doses d’exposition variant de 1600 à 2500 J/m^2 , toujours avec un point de focalisation constant à -200 nm. La figure 4.14 illustre les résultats obtenus : si nous obtenons un nombre de structures correctes en observation par microscopie optique légèrement supérieur, nous avons cependant pu observer les mêmes phénomènes de faible adhésion et de déformations, laissant à penser que le *CYTOPTM* n’est pas la cause directe de ces problèmes et qu’il s’agit vraisemblablement d’un problème de paramètres d’exposition au *stepper*.

Dans le cas des essais 2 et 3, présentés respectivement figure 4.11 et 4.14, et effectués sur des empilements verre/*CYTOPTM*/SU-8 et verre/SU-8, en considérant les champs insolés à une dose d’exposition de 1600 J/m^2 et un focus de -200 nm (A5 et A8 de l’essai 2, et A4,A5,A7 et A8 de l’essai 3), nous avons constaté qu’il a été possible de réaliser des guides d’onde de largeur proche ou légèrement inférieur à la largeur cible comme illustré à la figure 4.15, montrant un guide de 467 nm de large. Néanmoins, dans ces cas de figure nous observons toujours des problèmes de déformations, mais également des épaisseurs non conformes à la mesure d’épaisseur avant insolation.

Concernant ce problème d’épaisseur semblant diminuer après insolation, nous avons également réalisé un essai supplémentaire d’un empilement verre/SU-8 avec une augmentation de l’épaisseur de SU-8 à 800 nm avant insolation (dépôt N°4 sur le tableau 4.2). Après exposition avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour l’essai 3, une mesure d’épaisseur des guides au profilomètre à stylet a confirmé là encore une diminution de l’épaisseur après insolation à 400 nm environ. Il apparaît donc essentiel d’améliorer le procédé de réalisation des guides SU-8 de manière à s’affranchir des problèmes liés à l’adhésion après insolation, et de comprendre l’origine

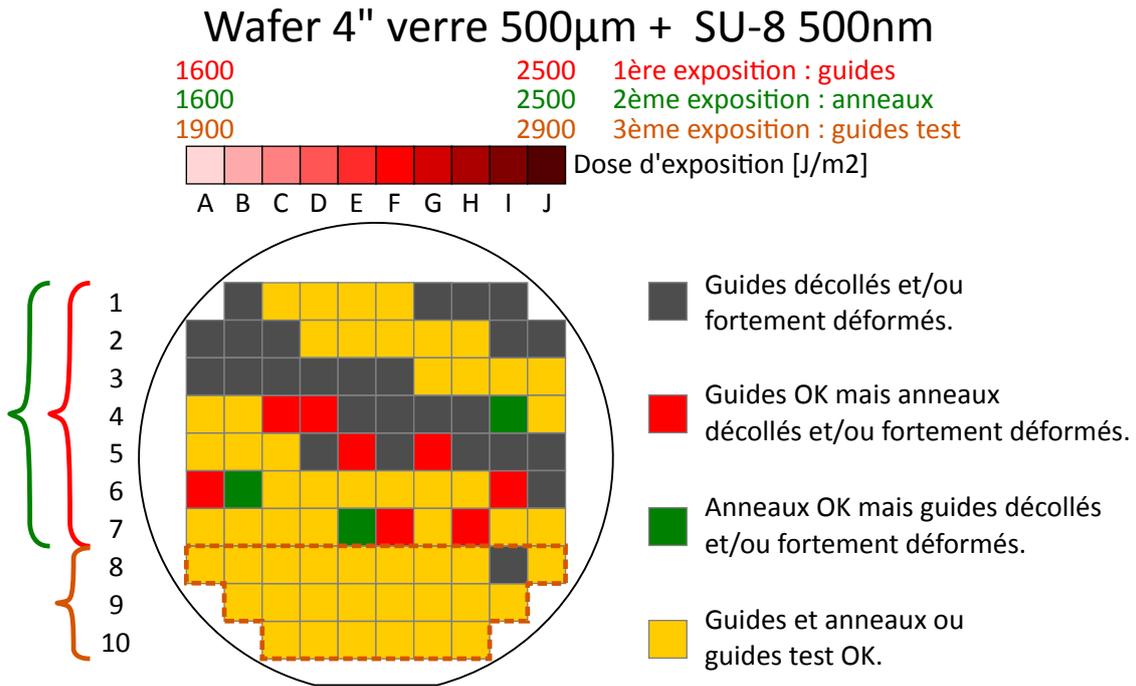


FIGURE 4.14 – Résultats de l'observation qualitative en microscopie optique des champs exposés au stepper sur un wafer verre/SU-8. Les paramètres d'exposition sont identiques à l'essai de la figure 4.11, seule l'absence de couche de confinement inférieure en CYTOP™ diffère.

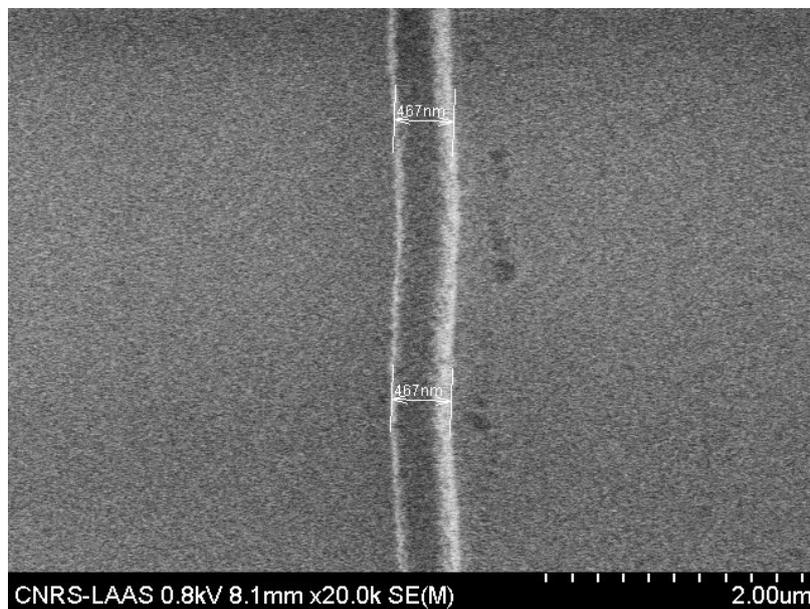


FIGURE 4.15 – Image MEB représentant un profil de guide d'onde SU-8 de 467 nm de large, obtenu à une dose d'exposition de 1600 J/m² et présentant des déformations suite à une faible adhésion de la résine.

de cette diminution d'épaisseur.

Après plusieurs discussions avec les personnels techniques de la plateforme technologique, ainsi qu'avec des personnels possédant une bonne expérience du *stepper*, nous avons émis l'hypothèse que ces diminutions d'épaisseur pouvaient être potentiellement liées à un problème de réglage de focalisation, paramètre que nous avons dans les essais présentés jusqu'ici conservé

constant, à une valeur de -200 nm. Cependant, n'ayant pas de retour d'expérience directe concernant l'obtention de structures sub-microniques en SU-8 sur verre au *stepper*, nous avons dû mener d'autres tests afin de confirmer cette hypothèse.

L'objectif de cette technique à deux expositions était principalement l'obtention de *gaps* de largeurs inférieures à la limite de résolution du *stepper*, cependant nous n'avons pas obtenu satisfaction au travers des essais menés jusque là, en plus des problèmes évoqués sur le profil des guides qui n'ont pas jusque là été satisfaisants. Nous avons donc choisi de partir sur une seconde méthode basée sur une surexposition contrôlée, et présentée dans la section suivante.

Sachant que l'étape de dépôt de SU-8 sur *CYTOP*TM est maîtrisée, et que la comparaison d'aspect des guides rectilignes élaborés sur verre seul ou sur verre/*CYTOP*TM a donné des résultats similaires, la seconde série de test en photolithographie par projection est donc réalisée directement sur verre sans passer par le dépôt chronophage des multicouches de *CYTOP*TM, ce afin d'accélérer la mise au point de l'exposition.

4.3.2 Méthode par surexposition contrôlée

Comme évoqué en conclusion de la section précédente, notre étude s'est ensuite portée sur l'influence du réglage de focalisation associé à la dose d'exposition. En effet nous avons émis l'hypothèse que ce paramètre pouvait être la cause des épaisseurs anormales, et des problèmes d'adhésion et de déformations des guides observés précédemment. Afin d'optimiser ce couple dose d'exposition/réglage de focalisation, les étapes de réalisation des couches de SU-8 demeurent ici identiques à celles utilisées dans la section précédente. Conjointement à ce réglage de focalisation, et afin d'étudier la possibilité d'obtenir des *gaps* entre les guides rectilignes et l'anneau aux dimensions souhaitées, nous avons fabriqué un second réticule, référencé n°52, sur lequel nous avons utilisé deux champs dont les caractéristiques sont décrites à la figure 4.16.

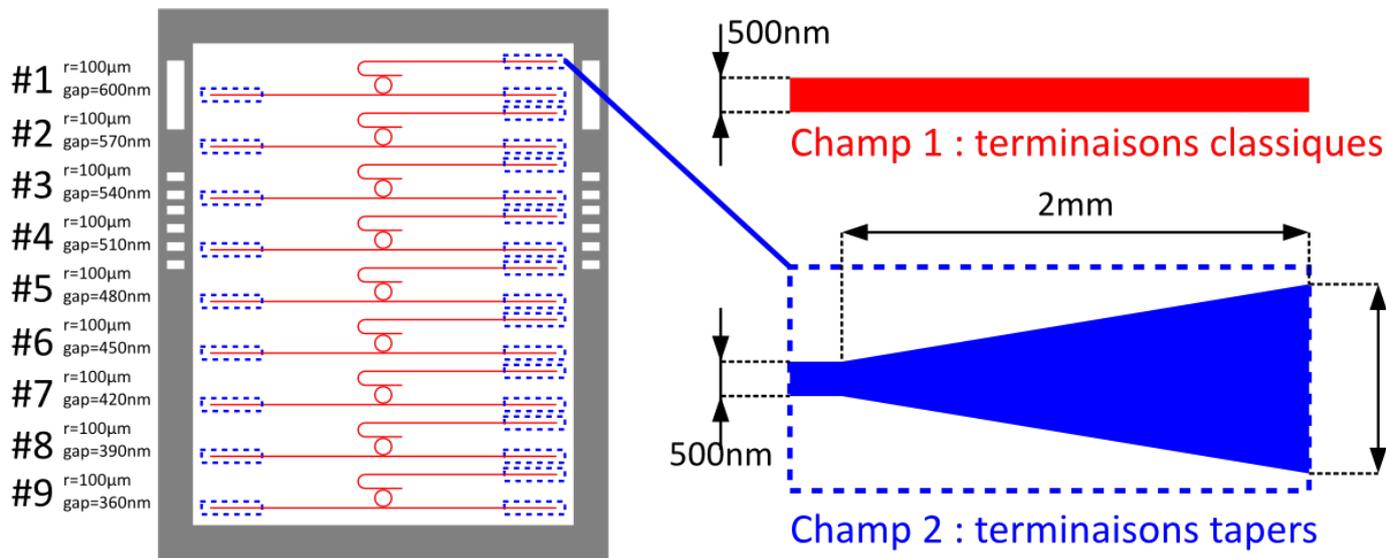


FIGURE 4.16 – Représentation des champs du réticule n°52 utilisé pour la méthode de surexposition contrôlée. Les deux champs sont identiques, à l'exception des terminaisons des guides repérées sur la figure par des zones entourées en pointillés. Le champ 1 du réticule n°52 possède des terminaisons classiques avec une largeur de 500nm , tandis que le champ 2 possède des terminaisons coniques dites *tapers* dont les dimensions sont données sur la figure.

Les deux champs sont globalement identiques, à l'exception des terminaisons, qui sont rectilignes sur le champ 1 et coniques (*tapers*) sur le champ 2. L'ensemble des guides possède une

largeur de 500 nm (à l'exception des parties *tapers* du champ 2), et tous les anneaux possèdent un rayon de 100 μm . En revanche, les valeurs de *gap* diffèrent pour chacun des motifs de façon incrémentale, allant de 300 nm à 600 nm par pas de 300 nm, ce en vue de caractériser l'effet de la surexposition contrôlée.

Ce nouveau réticule diffère du premier par plusieurs aspects. La différence principale est qu'ici, l'ensemble des motifs est réalisé en une seule étape d'exposition, à l'aide d'un seul niveau de masque. Contrairement à la méthode précédente, avec laquelle nous avons tenté de contourner la limite de résolution du *stepper* par une exposition à deux niveaux de masquage des motifs adjacents (guides puis anneaux), afin d'éviter les phénomènes de réticulation non-souhaités par effets de proximité au niveau du *gap*, la présente méthode consiste à augmenter les dimensions du *gap* sur le masque, et jouer sur ces effets de proximité des motifs pour combler ce dernier jusqu'aux valeurs souhaitées, allant de 100 à 300 nm. Pour ce faire, les valeurs d'espacement guides/anneaux sont augmentées pour atteindre des valeurs qui s'échelonnent de 360 nm à 600 nm, dans le but d'exploiter la diffusion latérale de la lumière liée à la diffraction pour diminuer le *gap* et l'amener à la valeur effective souhaitée. Cette méthode de surexposition contrôlée a notamment été utilisée dans les travaux de Allen Yang et David Erickson [196]. Nous nous sommes également intéressés pour cela à étudier l'influence du réglage de focalisation afin de confirmer ou infirmer notre hypothèse sur ce paramètre.

Les différences avec le réticule précédent (référéncé n°43) consistent également en la création d'extrémités de guides coniques, communément appelés par le terme anglophone *tapers* sur le champ 2, avec pour double objectif (i) d'augmenter la surface de contact substrat/SU-8 afin de limiter les décollements et déformations observées précédemment en améliorant l'ancrage des guides et (ii) de faciliter l'injection de lumière ultérieure par la tranche avec une largeur de facette en entrée/sortie de 15 μm .

Nous avons ainsi procédé à un essai sur un empilement verre/SU-8 500 nm réalisé comme décrit précédemment, en utilisant ce nouveau réticule. Tous les champs ont été exposés avec les mêmes motifs, et les réglages suivant ont été adoptés : (i) Variation de la dose d'exposition par colonne, de 900 J/m² (colonne A) à 2200 J/m² (colonne J). (ii) Variation du réglage de focalisation par ligne, de -300 nm (ligne 1) à -800 nm (ligne 10).

Après exposition, nous avons procédé à une observation qualitative par microscopie optique suivie d'une mesure d'épaisseur sur les champs semblant les plus fonctionnels. Ces mesures de hauteur ont été faites conjointement sur les guides d'onde ainsi que les motifs d'alignement. Des mesures de largeurs au niveau des guides d'onde de 500 nm et des cônes de 15 μm ont également effectuées.

Nous avons ainsi constaté que pour une même dose d'exposition, de fortes variations de l'épaisseur apparaissent en fonction du réglage de focalisation. Les épaisseurs mesurées au niveau des guides pour une même colonne d'exposition augmentent avec la diminution de *focus*, et nous atteignons les épaisseurs attendues de 500 nm au niveau des guides pour des réglages de focalisation de l'ordre de -500 nm. Pour les champs exposés avec ces réglages de focalisation, les épaisseurs des motifs d'alignement étaient identiques à l'épaisseur des guides, confirmant que l'exposition était plus efficace qu'avec les réglages utilisés à la section précédente.

Cette observation nous a ainsi permis de déterminer les paramètres optimums conduisant à la fois à une bonne adhésion (pas de décollements ni de déformations apparentes) et des épaisseurs de guides d'onde de l'ordre de -500 nm. Pour une épaisseur de résine de 500 nm, les meilleurs résultats ont été obtenus avec un réglage de focalisation de 500 nm, pour une dose d'exposition de 1600 J/m². Si cette dose nous avait paru conduire à une sous-exposition durant les essais précédents en exposition à deux niveaux, avec des largeurs de guides légèrement inférieures aux valeurs attendues, la sous-exposition apparente était en fait liée à une focalisation inadaptée. Ces observations montrent une des différences fondamentales de fonctionnement entre le *stepper* et la photolithographie classique qui ne nécessite pas de réglage de focalisation, et que ce paramètre joue un rôle tout aussi important que celui de la dose d'exposition.

Un recuit final (*Hard Bake*) a été effectué avec les rampes de température fidèles au profil représenté sur la figure 4.3. La mesure d'épaisseur par profilomètre à stylet de la SU-8 effectuée après ce recuit a confirmé une hauteur moyenne de 500 nm conforme à l'épaisseur ciblée, aussi bien au niveau des guides d'ondes que des motifs d'alignements. Les observations MEB réalisées avant découpe illustrent la forme satisfaisante des guides obtenues avec ces réglages, comme présenté à la figure 4.17, montrant ainsi les progrès réalisés sur la maîtrise du procédé de fabrication par *stepper* de façon nettement visible comparativement aux figures 4.9 et 4.12.

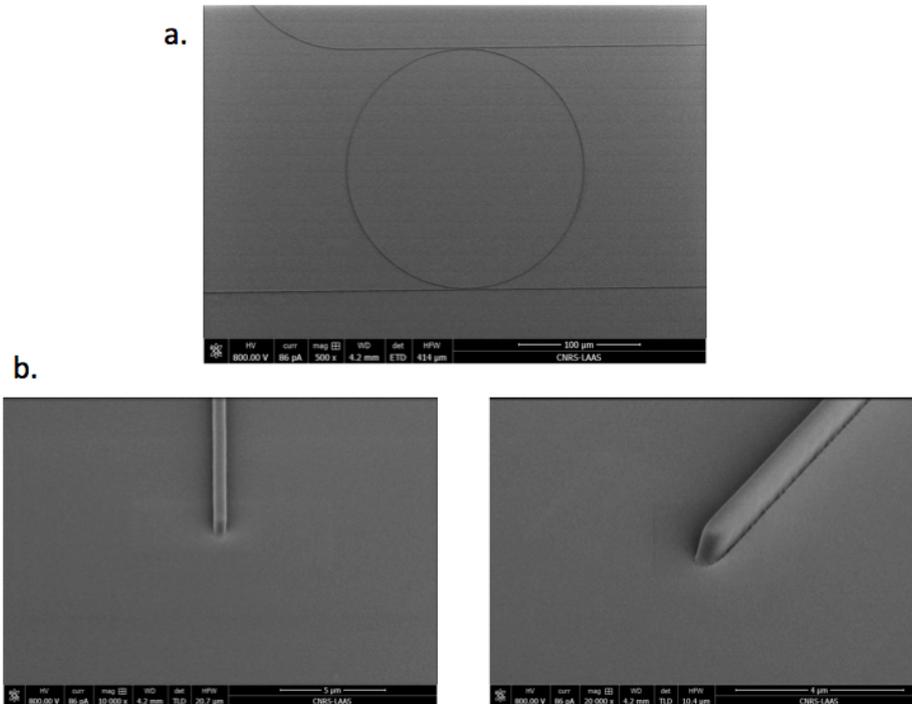


FIGURE 4.17 – a) Image MEB d'un microrésonateur optique de 200 μm de diamètre, obtenu avec un réglage de focalisation de -500 nm et une dose d'exposition de 1600 J/m^2 . b) Vues désaxées mettant en évidence la section des guides d'ondes obtenus avec ces réglages.

Si l'aspect général des guides de la figure 4.17-b est satisfaisant, les extrémités obtenues ne sont en revanche pas conformes à nos attentes, et forment des sections elliptiques. Une observation attentive montre également que les arêtes supérieures des guides sont légèrement arrondies, et ne se présentent pas sous la forme d'arêtes vives comme attendues. Ces défauts risquent d'entraîner d'une part de fortes difficultés pour l'injection latérale *via* les facettes constituées par les extrémités des guides, et d'autre part des effets non-désirés en terme de propagation et de couplage guide/anneau en raison des arêtes arrondies. Si il s'avère délicat de réaliser des facettes présentant des flancs abrupts et réguliers à ces niveaux de résolution avec le *stepper*, nous décrirons cependant des propositions dans la suite de ce manuscrit pour améliorer ce point.

L'utilisation de la méthode de correction optique de proximité (ou OPC, pour *Optical Proximity Correction*), pourra sans doute être mise à profit pour modifier le réticule, en ajoutant notamment des polygones aux extrémités. La plateforme technologique du LAAS s'équippa d'ici peu d'un outil puissant de simulation des procédés de lithographie, dénommé *GenISys Lab*, et qui sera mis à profit pour optimiser le design des réticules en vue d'obtenir une meilleure reproduction des motifs désirés. Ce logiciel intègre une base de données contenant les paramètres du *stepper* utilisé par la plateforme technologique du LAAS, et permettra également de prendre en compte les effets de diffraction particuliers liés à l'utilisation de substrats de verre.

Si les profils des guides obtenus demeurent plus satisfaisants que lors de nos premiers essais grâce à l'optimisation du réglage de focalisation, un autre problème a été observé : certains

guides présentait en effet de légères discontinuités dans la longueur. Nous avons procédé à une observation du réticule utilisé, le n°52 (figure 4.16), et pu observer un problème lié aux raccords de champs, inhérents à la technologie DWL utilisée dans la fabrication des photomasques et dont le principe est présenté dans l'Annexe. En effet, pour le premier réticule (n°43), fabriqué en 2014, les raccords de champs étaient parfaitement alignés ($< 0,1 \mu\text{m}$). À l'observation du second réticule (n°52), fabriqué en 2015, nos observations ont révélé des décalages dans les raccords de champs supérieurs à $0,1 \mu\text{m}$ au niveau du réticule. Ces raccords de champs, présents à un intervalle de $40 \mu\text{m}$ de surface parcourue après fabrication au niveau du réticule, entraînent après la réduction X5 du *stepper* des décalages de 200 nm au niveau des champs exposés, ce qui représente un décalage tout à fait significatif ramené aux 500 nm de largeur des guides, comme illustré à la figure 4.18.

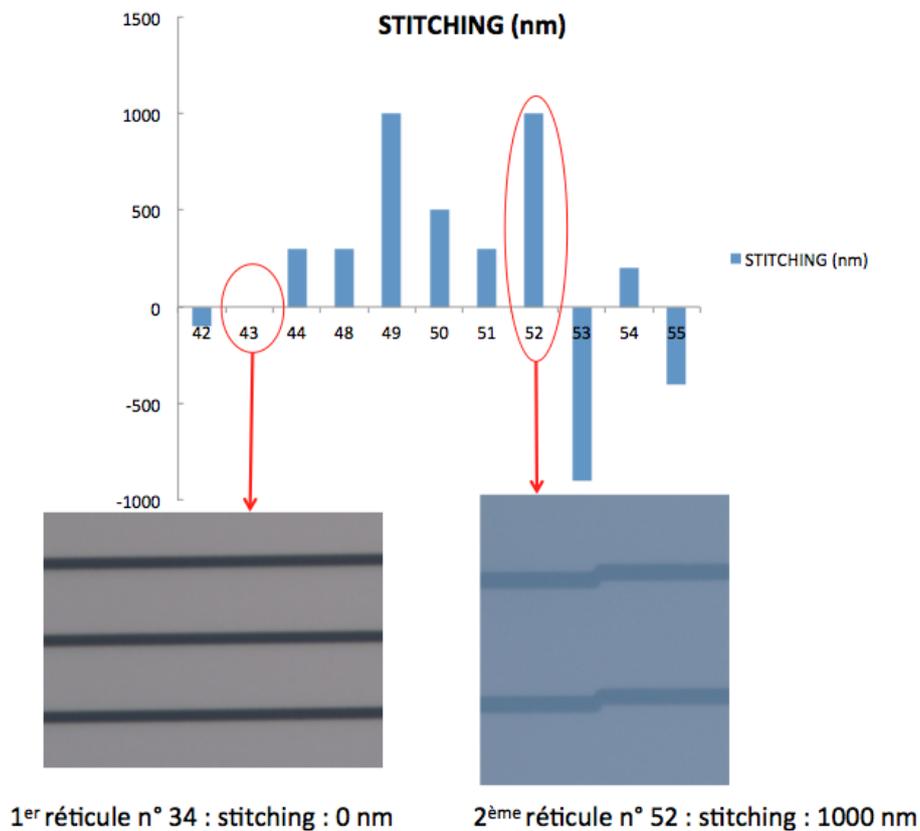


FIGURE 4.18 – *Traitement des observations effectuées sur les défauts de raccords de champs de l'instrument DWL 200, nos réticules sont les numéros 34 et 52. Nous constatons un rapport de 10 entre les défauts des deux réticules.*

Une étude comparative menée sur les 12 derniers réticules fabriqués avec l'instrument DWL 200, incluant nos deux réticules n°43 et n°52, a révélé des erreurs de raccords de champs aléatoires, comprises entre $0,1$ et $1 \mu\text{m}$. Ces problèmes de raccords de champs peuvent être imputés à des problèmes de régulation de température de l'instrument, qui doit se maintenir à $22^\circ\text{C} \pm 0,1$ pour garantir une bonne précision, ou plus généralement à des dysfonctionnements subis par l'électronique lors de l'écriture. Par manque de temps pour investiguer ce problème plus en profondeur, nous avons choisi de continuer à utiliser le réticule n°52, en dépit des défauts de raccords de champs importants, afin de bénéficier des *tapers* présents aux extrémités de certains guides en vue de faciliter les étapes ultérieures d'injection, et de tenter d'optimiser les paramètres relatifs à la surexposition pour l'obtention du *gap* de 100 à 300 nm .

Bien entendu, ces distorsions sont à éviter pour la réalisation de dispositifs fonctionnels en optique, et imposent donc de limiter les raccords de champ et d'effectuer un contrôle permanent

des paramètres de l'instrument de lithographie laser. L'utilisation de machines plus performantes et extérieures à la centrale technologique du LAAS sera envisagée par la suite si des erreurs aussi importantes sur les raccords de champs persistent.

4.4 Caractérisation optique des guides d'onde

Si comme l'a montré la section précédente, la fabrication de microrésonateurs sub-microniques en matériaux polymères sur substrat transparent est loin d'être aisée, l'injection et la caractérisation optique de ces dispositifs sont tout aussi complexes. Dans cette étude préliminaire de microrésonateurs optiques, nous avons choisi de ne travailler dans un premier temps que sur les géométries des guides et des anneaux, en conservant une technique d'injection traditionnelle par la tranche des guides.

En effet, si à terme nous souhaitons équiper nos microrésonateurs optiques de réseaux de couplage pour une injection verticale, et ce afin d'en faciliter l'intégration ultérieure dans des dispositifs microfluidiques déployables sur le terrain, le développement de la méthode de couplage se fera dans le cadre de la thèse de Miguel Diez Garcia qui a débuté en octobre 2015.

L'objectif de l'injection par la tranche est de pouvoir caractériser expérimentalement des paramètres tels que les pertes par propagation dans les guides, les pertes par rayon de courbure, le coefficient de couplage ou le facteur de qualité, et de les prendre en compte pour préciser les modèles et optimiser les dispositifs par simulation, avant l'étape suivante de développement d'une méthode d'injection plus adaptée à des dispositifs portables.

En effet, si la méthode d'injection latérale est la plus largement utilisée dans les travaux de recherche sur les applications capteurs des microrésonateurs optiques, elle est en revanche peu adaptée à des applications portables en raison des contraintes qu'elle apporte en terme de précision d'alignement notamment, tout particulièrement dans le cas de guides sub-microniques. Nous présenterons à la fin de ce manuscrit des alternatives viables pour pallier cette limitation.

4.4.1 Découpe des puces et préparation des facettes pour caractérisation

Afin d'injecter latéralement par les facettes des guides, ces dernières doivent être au préalable préparées au niveau des guides d'entrée et de sortie. L'objectif est d'obtenir des facettes aussi lisses et planes que possible pour atteindre des surfaces de qualité optique dans le polymère. L'étape de découpe des échantillons s'est révélée être un point critique majeur du fait de trois facteurs : (i) les dimensions nanométriques des sections des guides, (ii) les matériaux polymères utilisés et (iii) l'utilisation de substrats de verre. Nous présentons ici plusieurs méthodes successivement envisagées pour cette préparation des échantillons, ainsi que les résultats obtenus par ces méthodes. L'effet des contraintes mécaniques dans le polymère SU-8 et les problèmes de rupture des guides associés seront particulièrement discutés.

4.4.1.1 Découpe des puces par scie diamantée

Pour nos premiers essais de découpe, nous avons utilisé une méthode de découpe directe à l'aide d'un équipement DISCO DAD 321 muni d'une scie diamantée d'une largeur de 300 μm . Pour ce faire, le *wafers* à découper est préalablement recouvert d'une résine de protection de type ECI déposée à la tournette. Des chemins de découpe appropriés ont été placés au préalable au niveau du réticule, et se retrouvent donc imagés dans la couche de SU-8 après les étapes de fabrication décrites précédemment, ce afin de permettre un positionnement plus aisé de la scie au moment de la découpe.

La figure 4.19 schématise le principe : un film adhésif est placé entre le support de découpe et le *wafers* à découper, permettant de maintenir ce dernier en place pendant la phase de découpe. Le *wafers*, muni de sa couche de protection est positionné de telle sorte que les structures SU-8 soient orientées vers le haut, coté scie. Après repérage des mires définissant les chemins de découpe,

la machine est programmée pour effectuer les opérations de découpage, la scie diamantée étant refroidie par un flux d'eau déionisée pour limiter l'échauffement et évacuer les débris, et le plateau mobile se déplaçant selon les coordonnées programmées. Il est à noter qu'en raison de la transparence de nos couches de polymères ainsi que du substrat, l'étape de repérage des chemins de découpe est relativement difficile par rapport à d'autres types d'échantillons. Les chemins de découpe sont ici positionnés directement sur les guides, comme illustré à la figure 4.19 ou le passage de la scie est imagé.

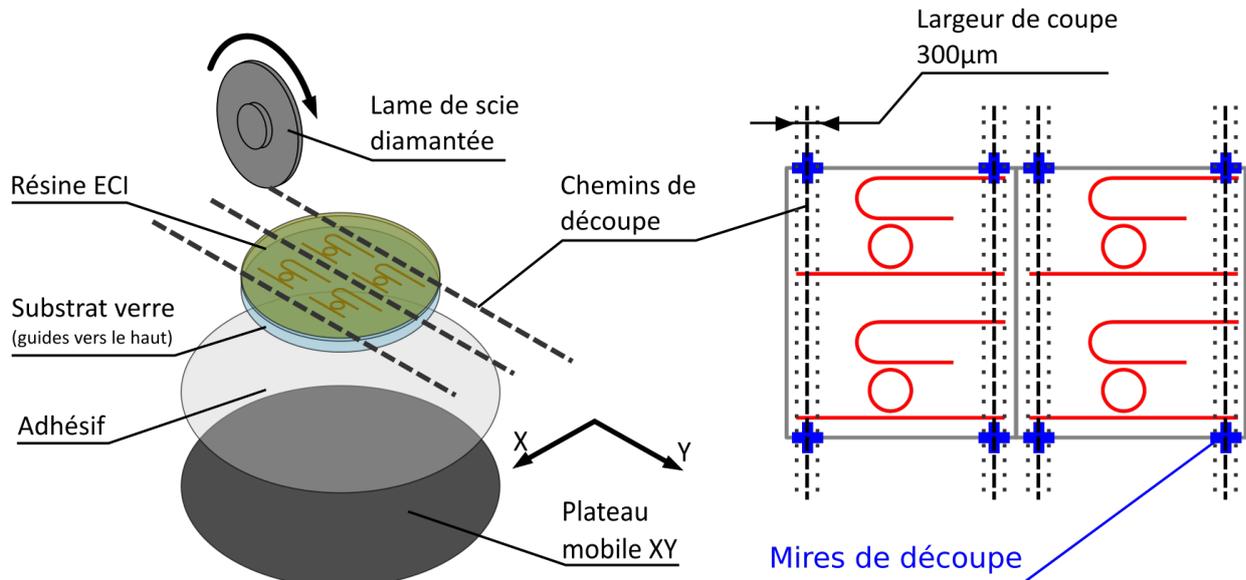


FIGURE 4.19 – Schéma de la méthode de découpe directe à la scie diamantée.

Après découpe, le *wafers* est récupéré sur le film adhésif, et chaque échantillon, correspondant à une puce de 6 par 7 mm environ, peut ensuite être décollé individuellement du film. Avant de pouvoir être caractérisé, il convient de retirer la couche de protection qui peut être dissoute dans l'acétone.

Les images MEB de la figure 4.20 illustrent les résultats obtenus par cette méthode. Il apparaît que cette méthode semble peu adaptée à nos structures car elle entraîne de fortes dégradations au niveau des guides, dont les extrémités semblent décollées et déplacées par le passage de la scie. De plus, même sur quelques échantillons pour lesquels un accès de guide semblait être resté correctement positionné, l'état des facettes n'est pas compatible en l'état avec une méthode d'injection par la tranche qui nécessite une bonne collection de lumière en entrée comme en sortie. L'aspect du substrat verre montre également des éclats importants, susceptibles de générer des réflexions non souhaitées lors de l'injection, mais également lors des étapes d'alignement des sources optiques.

Des essais de découpe de type polysciage, par l'utilisation d'une lame de scie spécifique permettant en plus de la découpe un polissage grossier ont été tentés pour améliorer l'état des facettes. La mise en œuvre de la découpe par polysciage est identique à la technique précédente, seule la lame de la scie étant remplacée. Le résultat obtenu est illustré à la figure 4.21, et montre que cette technique ne permet pas de pas remédier aux problèmes des facettes cassantes. L'observation de la tranche du substrat illustre cependant le phénomène de polissage grossier apporté par le polysciage, les tranches présentant des éclats moins prononcés que sur la figure 4.20.

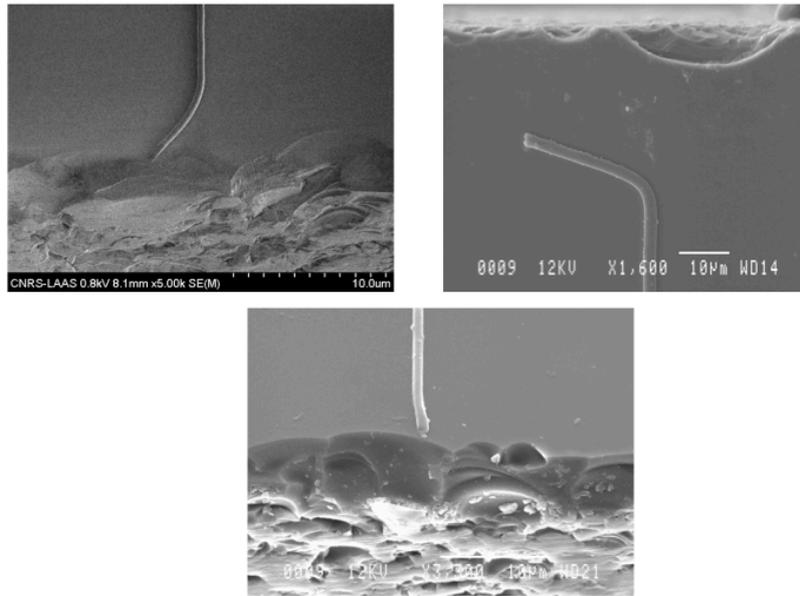


FIGURE 4.20 – *Illustration de l'état d'accès aux guides et facettes obtenues après une découpe directe à la scie diamantée (largeur 300 µm).*

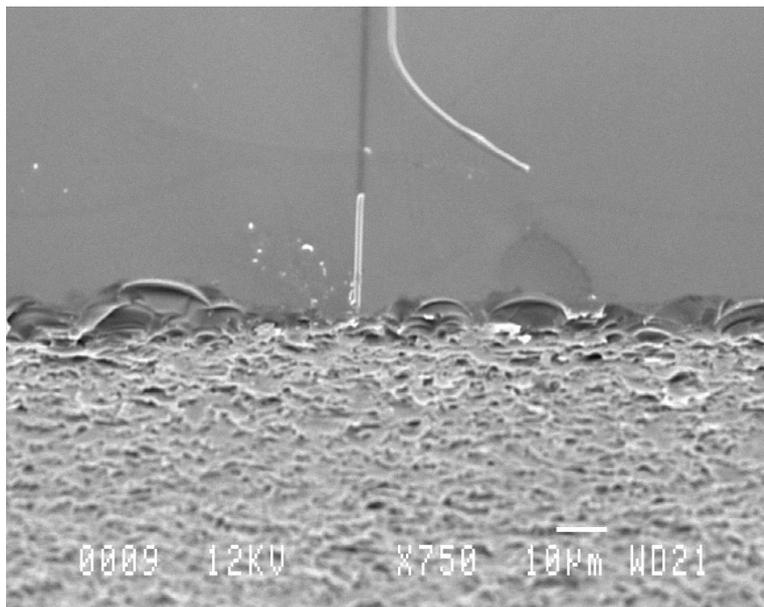


FIGURE 4.21 – *État de facette après une découpe directe de type polysciage à la scie diamantée dont la surface est recouverte de fragments permettant un polissage grossier (largeur 300 µm).*

4.4.1.2 Polissage des facettes

La méthode précédente ne permet pas d'obtenir des structures fonctionnelles permettant une caractérisation. Nous avons donc dans un second temps modifié notre approche, en décalant les chemins de découpe pour que le passage de la scie se fasse en dehors des guides, et en tentant d'amincir le bord du substrat de verre restant pour arriver aux extrémités des guides SU-8 par un polissage. Cette méthode est illustrée à la figure 4.22.

La méthode de polissage optique visant à limiter les contraintes mécaniques liées à la scie et qui endommagent fortement les guides a ainsi parallèlement été imaginée et testée sur quelques échantillons. Ainsi, après découpe à la scie diamantée des *wafers* protégés par la résine ECI,

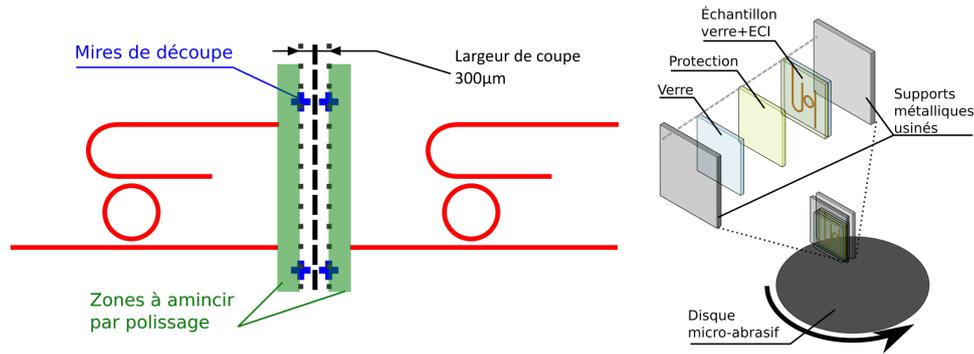


FIGURE 4.22 – Gauche : décalage des chemins de découpe par rapport aux mires utilisées pour obtenir un trait de coupe hors des guides. Le reste du substrat de verre est ensuite aminci à l'aide d'un polissage pour atteindre les guides d'ondes. Droite : illustration de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons par polissage.

nous avons positionné un échantillon contre un substrat de verre nu de même taille, les guides orientés vers l'intérieur afin d'éviter tout dommage par contact avec les supports métalliques ou impuretés durant les étapes du polissage tel qu'illustré figure 4.22. L'assemblage est maintenu mécaniquement sur un support en métal spécifique à la polisseuse. Cette méthode permet un polissage des deux cotés de l'assemblage (côtés entrée sortie des guides) en utilisant différents disques collants micro abrasifs, tout d'abord en carbure de silicium de granulométrie décroissante de $15\ \mu\text{m}$ à $5\ \mu\text{m}$, puis d'oxyde d'alumine d'une granulométrie de $3\ \mu\text{m}$ à $1\ \mu\text{m}$, pour finir avec des grains de $500\ \text{nm}$, $300\ \text{nm}$ et $100\ \text{nm}$ sur des disques diamantés micro abrasifs non collants (maintien par capillarité sur un support verre). Le polissage se fait classiquement sur plateau tournant avec de l'eau distillée. La figure 4.23 permet de constater les améliorations successives obtenues sur la qualité de polissage au niveau du verre.

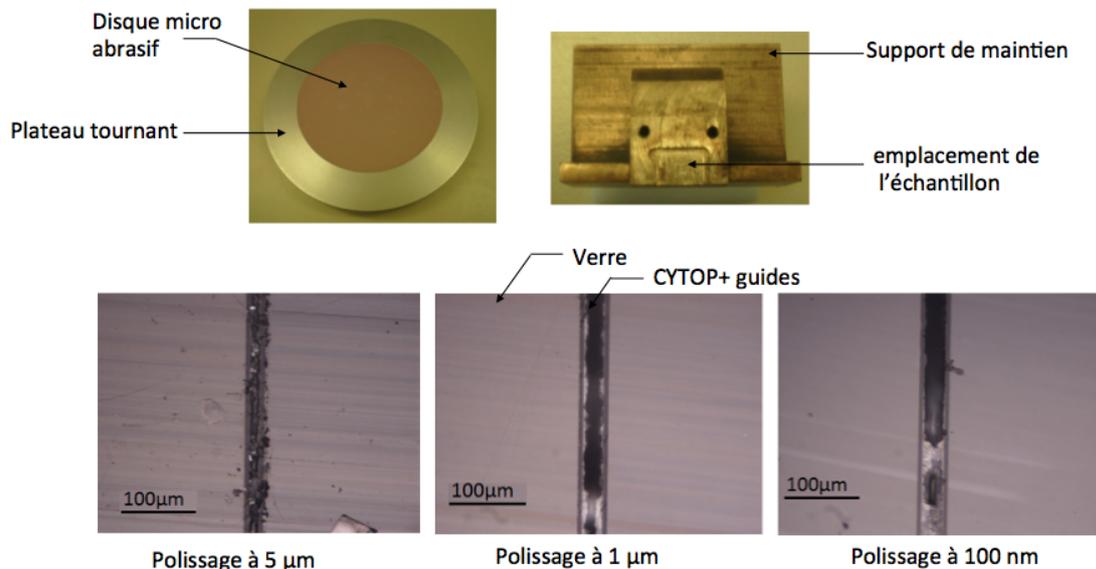


FIGURE 4.23 – Photos illustrant des éléments de préparation des échantillons par polissage et l'aspect des facettes de l'assemblage (puce/verre) après différentes étapes de granulométrie décroissante.

Après ces étapes de polissage successives, qui impliquent de longues heures de manipulation pour un seul échantillon, nous avons libéré les guides de leurs couches de protection afin d'observer

le résultat. Cette méthode n'a cependant pas permis d'obtenir de résultats satisfaisants, comme le montre les images MEB de la figure 4.24.

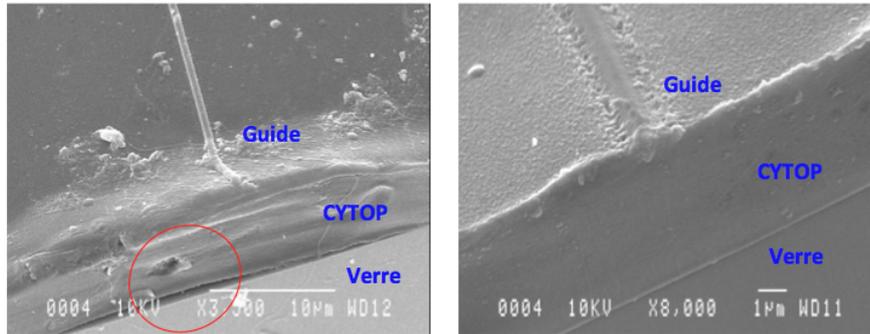


FIGURE 4.24 – Images MEB des facettes de guides d'onde après polissage, mise en évidence de l'arrachement de la couche du CYTOP™ à l'interface avec le verre sur la zone encerclée en rouge.

Diverses pistes ont été testées pour maintenir et protéger les guides lors du polissage (couche de protection figurant sur la figure 4.22) mais aucune n'a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. D'une part, le maintien mécanique d'une planéité sur les deux substrats assemblés n'est jamais parfaite du fait de la petite tailles des puces découpées, de l'ordre de 6x7mm et d'autre part, les conditions de polissage sont mécaniquement trop contraignantes par rapport à des matériaux polymères, si bien que des problèmes tels que des délaminations des guides d'ondes SU-8 ou de la couche de CYTOP™ ont pu être observés à la fin de cette étape, comme le montrent les images MEB sur la figure 4.24.

En raison de sa complexité, de son cout relatif et du temps demandé pour chaque échantillon, nous avons alors tenté d'explorer d'autres méthodes afin de pouvoir obtenir des facettes satisfaisantes.

4.4.1.3 Pré-découpe par face arrière et clivage avec résine de protection

Le clivage est une technique largement utilisé sur les matériaux cristallins, tels que les substrats silicium, et représente la technique très majoritairement utilisée dans la littérature pour l'obtention de facettes de guides d'ondes destinées à une injection par la tranche. Il consiste à exercer une contrainte mécanique selon les axes cristallographiques, généralement après un trait de pré-découpe réalisé avec une pointe diamant. Les substrats de verre borosilicate utilisés dans nos travaux présentant une structure amorphe, un clivage direct sur une épaisseur de 500 µm, ne permet pas d'obtenir une découpe franche et nette au niveau du guide et de l'empilement des couches optiques polymères. Nous avons donc ajouté une étape de pré-découpe de 200 µm à 300 µm de profondeur par la face arrière, destinée à créer une amorce lors du clivage manuel comme illustré à la figure 4.25. Le chemin de découpe utilisé ici est identique à celui de la figure 4.19.

Le clivage, bien que rendu possible par les traits de pré-découpe, reste délicat et le résultat peu reproductible, ce qui mène à des résultats variables d'un échantillon à l'autre, et donc également sur un même échantillon d'une facette d'un guide à l'autre. Afin d'améliorer ce procédé, nous avons diminué l'épaisseur à cliver à 100 µm (ce qui revient à augmenter la profondeur de découpe à 400 µm), couplé à une diminution de la vitesse de rotation de la lame de 4 mm s⁻¹, comme utilisé précédemment, à 1 mm s⁻¹. Les échantillons sont ensuite comparés par rapport à leur aspect avant découpe à l'aide d'un microscope optique puis par microscopie électronique.

Si les résultats obtenus sont meilleurs que précédemment, tel qu'en atteste la figure 4.26 présentant une image MEB de facette obtenue par cette méthode, le résultat ne s'avère toujours pas entièrement satisfaisant : même si la fracture est nette au niveau du substrat de verre, les

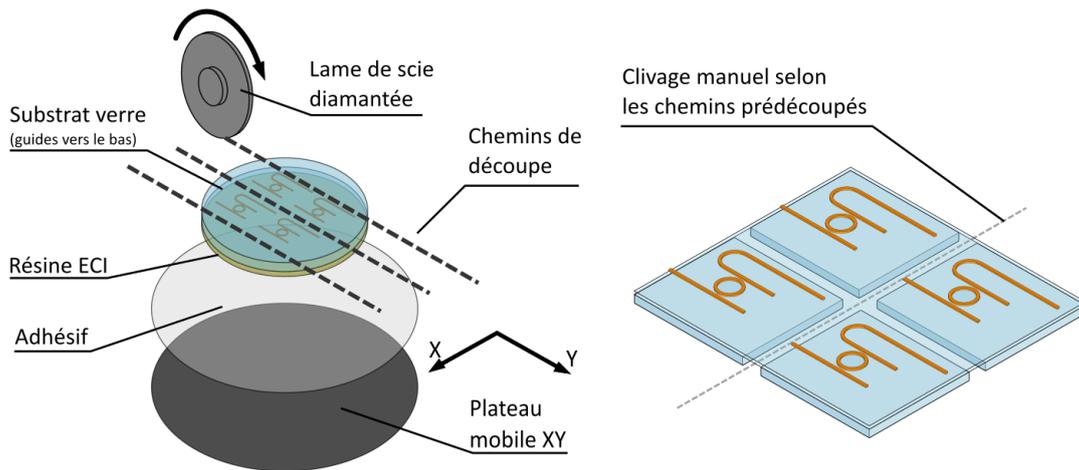


FIGURE 4.25 – Illustration de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons par clivage après découpe partielle en face arrière des échantillons, puis dissolution de la résine de protection.

facettes des guides observés ne sont pas suffisamment propres pour permettre une injection et une récupération de signal de qualité suffisante. Une observation d'un même échantillon avant puis après découpe nous a conduit à supposer que les dégradations observées sur les guides étaient imputables à l'utilisation d'une couche de résine protectrice qui est déposée sur toute la surface du *wafer* avant découpe. Cette résine permet de protéger les structures optiques et d'éviter qu'elles ne soient recouvertes de débris générés lors du sciage, tout en évitant le contact direct des guides avec le film adhésif recouvrant le plateau mobile de la machine de découpe. Elle est ensuite retirée par trempage dans un solvant organique, acétone ou DMSO. Cependant, nous avons observé après cette étape de nettoyage la présence de défauts qui n'étaient pas présents initialement, notamment des résidus qui sont potentiellement des restes de résine de protection. Ces défauts peuvent perturber la propagation de la lumière et ainsi engendrer des pertes dues à la forte diffusion au niveau de ces défauts, présents à de nombreux endroits comme on peut le voir sur la figure 4.26. D'autre part, dans certains cas, d'autres types de déformations non présentes avant découpe ont également été observées, qui pourraient être provoquées par des contraintes supplémentaires liées au contact de la résine de protection, ou à des phénomènes de sorption/désorption de solvant lors de l'étape de nettoyage de cette résine. Afin de s'affranchir de ces phénomènes, nous avons tenté une nouvelle approche pour la découpe en éliminant le besoin de résine de protection.

4.4.1.4 Pré-découpe par face arrière et clivage sans résine de protection

Un nouveau protocole de découpe partielle suivie d'un clivage manuel a finalement été mis en place pour s'affranchir de la résine de protection, tout en conservant une pré-découpe par la face arrière, cette étape s'étant avérée relativement efficace au niveau du substrat. Cette nouvelle procédure consiste à positionner le substrat, guides vers le bas, sur un anneau en silicium d'une épaisseur de 500 μm , par l'intermédiaire d'un anneau adhésif double face. L'ensemble est disposé sur le film adhésif en contact avec le porte échantillon de la machine de découpe. Les guides sont ainsi surélevés et protégés de toute contamination. Le *wafer* est alors pré-découpé par la face arrière en laissant moins de 100 μm d'épaisseur, tel qu'illustré figure 4.27. C'est cette méthode qui nous a permis d'obtenir les meilleurs résultats comparativement aux techniques précédentes.

Lors des clivages effectués avec cette dernière méthode, nous avons observé à plusieurs reprises sur la tranche des échantillons une rétractation des guides d'onde qui ne vont donc plus jusqu'au bord de l'échantillon. Indépendamment des problèmes d'adhésion, environ 50% des guides comportent des ruptures près des extrémités. Ce phénomène ne se manifeste que sur les guides d'onde

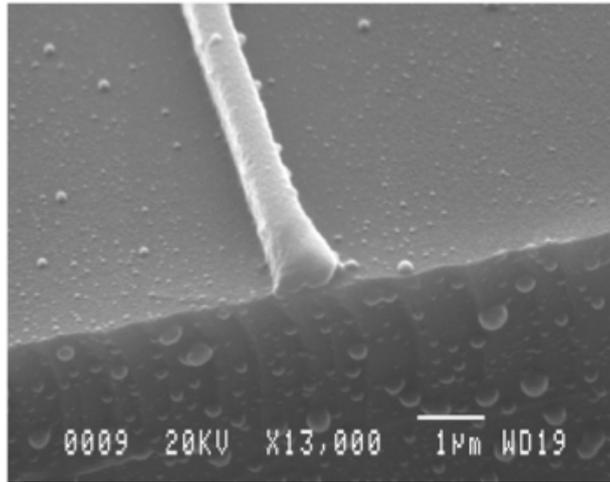


FIGURE 4.26 – Image MEB illustrant un exemple de facette obtenue après clivage.

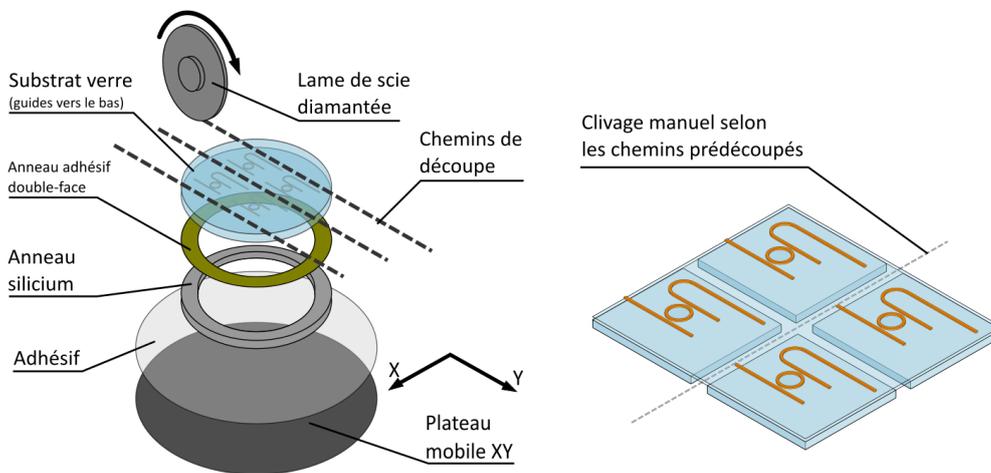


FIGURE 4.27 – Illustration de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons par clivage après découpe partielle en face arrière des échantillons surélevés par un anneau en silicium.

étroits de 500 nm qui, par rapport aux extrémités des guides plus larges (structures de guides test dont les largeurs vont jusqu'à 2 µm) ou des *taper* (15 µm x 500 nm), possèdent un rapport épaisseur/largeur unitaire et comparativement une faible surface de contact avec la couche inférieure, les rendant plus sensibles aux fortes contraintes présentes dans la SU-8 et à l'interface avec le verre.

La figure 4.28 permet d'observer l'état de surface obtenu sur l'angle d'un échantillon. Nous pouvons voir sur la partie droite de cette image MEB la différence de rugosité apparente entre la partie basse de la tranche de l'échantillon de verre, présentant une rugosité importante liée au passage de la scie diamantée, et la partie haute de la tranche de l'échantillon de verre présentant la partie clivée et montrant une rugosité nettement plus faible, ce qui permettra d'éviter les phénomènes de réflexions parasites par le substrat lors de l'injection. Il est à noter que l'angle de l'échantillon présente des éclats, ce qui illustre tout de même que cette technique, bien qu'étant plus adéquate que celles de nos essais précédents, se traduit tout de même par certains défauts.

L'observation des guides d'ondes n'ayant pas subi de décollement ou de problèmes d'adhésion au bord du substrat a révélé à nouveau certains problèmes. En effet, les extrémités libérées des guides d'onde, dans lesquelles les contraintes accumulées dans la SU-8 se retrouvent pour partie relâchées suite au clivage, présentent des déformations. En considérant les guides avec des

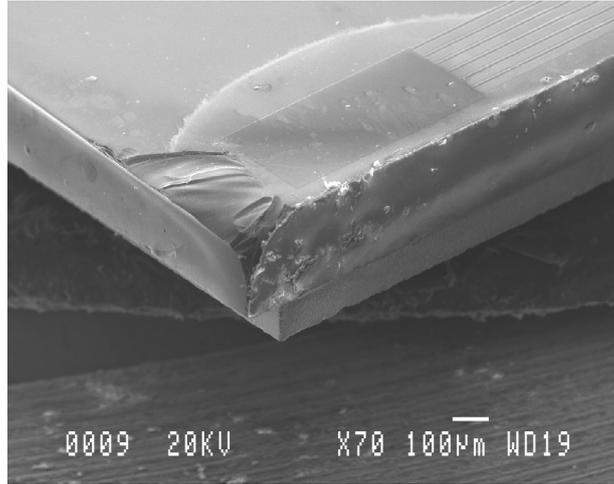


FIGURE 4.28 – Image MEB du bord d’un substrat de verre après pré-découpage à la scie diamantée puis clivage manuel. La partie droite de l’image permet d’apprécier les rugosités différentes liées au passage de la scie (partie basse de la tranche), et au clivage (partie haute de la tranche), la partie haute présentant une rugosité apparente plus faible. L’angle de l’échantillon montre cependant les phénomènes d’éclats pouvant survenir avec cette méthode.

terminaisons en *taper*, qui devraient présenter des facettes rectangulaires de 15 µm de large et 500 nm de haut, il s’avère que des déformations sont présentes dans les angles. Ce phénomène est illustré par l’image MEB de la figure 4.29, qui montre le coin supérieur gauche de la facette obtenue après clivage au niveau d’un guide d’onde *taper*.

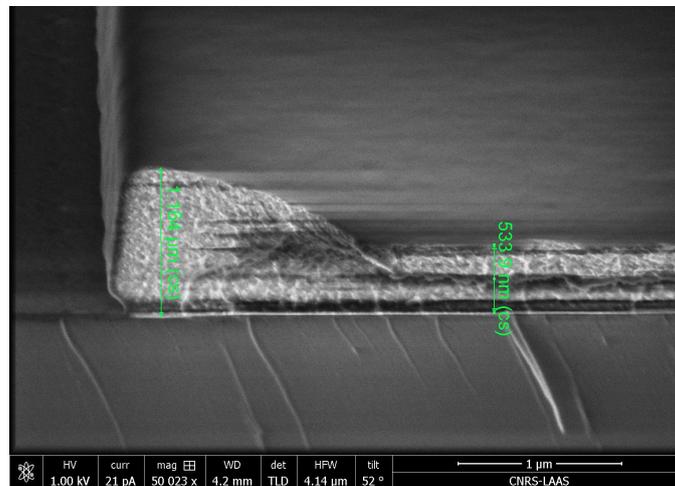


FIGURE 4.29 – Image MEB du coin supérieur gauche d’une facette d’un guide de type *taper* qui présente une forte déformation après clivage.

Pour remédier à ce problème, nous avons travaillé sur l’étape de *hard bake* de la résine SU-8, connue pour permettre de libérer les contraintes dans le matériau et améliorer l’adhérence, pour en examiner l’influence. Nous avons pour ce faire effectué un recuit différent de celui illustré sur la figure 4.3, avec des rampes de température similaires mais comportant un palier à 150°C au lieu des 125°C utilisés auparavant (voir figure 4.30).

Nous avons constaté que l’effet de rétractation observé sur les guides de faible largeur est diminué avec l’augmentation de la température utilisée dans cette étape de *hard bake* et qu’une augmentation de la durée de recuit est très envisageable afin de libérer au maximum les contraintes mécaniques présentes dans la SU-8, et qui sont vraisemblablement la source des problèmes ob-

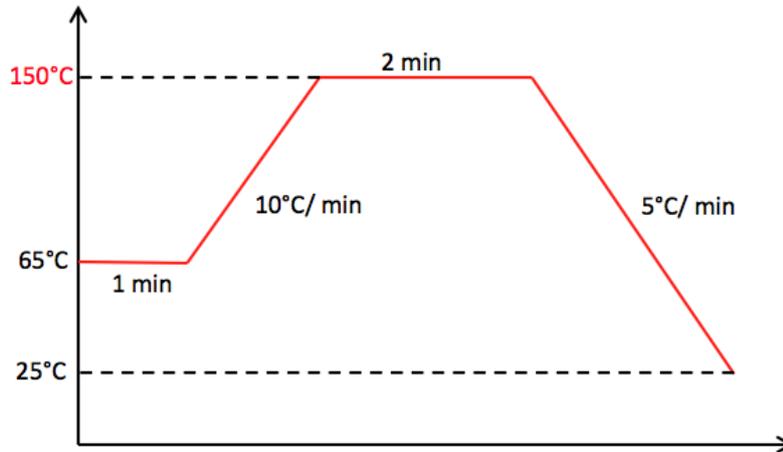


FIGURE 4.30 – *Second profil de température utilisé pour réaliser le hard bake sur les structures de guides d'ondes.*

servés lors du clivage. Nous n'avons par manque de temps pas pu investiguer cette piste de façon approfondie, et cette étude sera reprise lors de la thèse de Miguel Diez Garcia.

Nous avons toutefois tenté une dernière méthode de préparation de facettes : la découpe des extrémités des guides d'onde à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB). L'instrument utilisé au laboratoire LAAS est un Hélios 600 i, qui permet de réaliser à la fois l'observation en Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ainsi que la microscopie ionique focalisée (FIB). Le but est d'usiner une facette lisse à l'échelle nanométrique aux extrémités des guides d'ondes en utilisant une abrasion ionique (Ga). Dans un premier temps et après avoir sélectionné la zone d'intérêt sur l'échantillon, il est impératif de déposer sur l'échantillon un film métallique (Or) pour protéger la surface de SU-8 pendant l'usinage ionique. L'utilisation d'un FIB rend la préparation plus complexe et couteuse car nécessitant la présence d'un vide poussé dans la colonne du microscope. Cette technique n'a, comme illustré sur la figure 4.31, pas permis d'obtenir un plan vertical adapté pour l'injection.

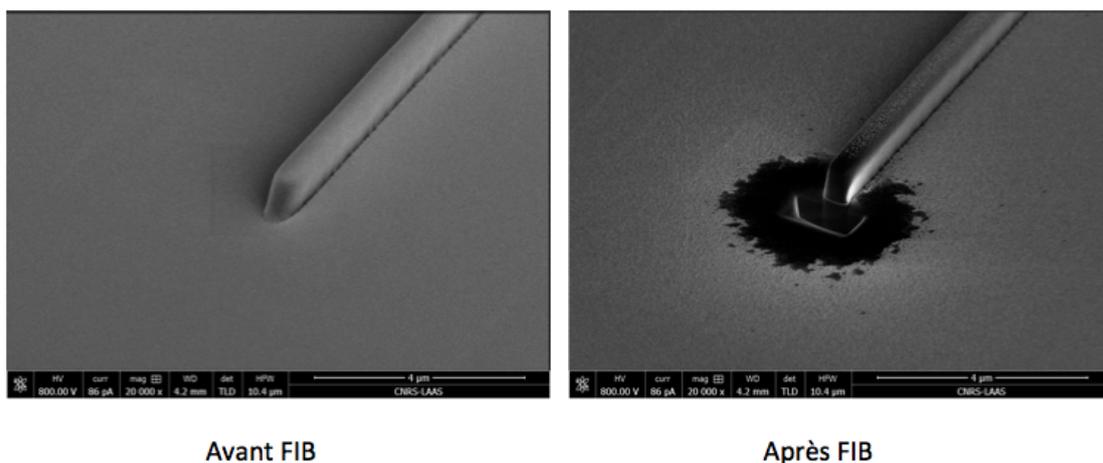


FIGURE 4.31 – *Image MEB d'une section du guide d'onde avant et après FIB. L'effet d'usinage par FIB ne permet pas d'obtenir des sections de guides suffisamment droites pour l'étape de l'injection.*

4.4.1.5 Bilan sur la préparation des puces

Finalement, l'évolution des méthodes de découpe et polissage des échantillons a permis de nous approcher d'une solution satisfaisante, notamment la pré-découpe profonde par face arrière sans résine de protection suivie d'un clivage manuel. Il subsiste néanmoins des problèmes que nous imputons aux contraintes présentes dans la SU-8, et nous espérons qu'un allongement de la durée de *hard bake*, qui n'a pu être testé dans le temps imparti et avec les conditions d'accès aux moyens techniques, permettra de valider ce protocole modifié. Des discussions menées avec des collègues de Rennes, en particulier Nolwenn Huby travaillant sur des thématiques proches, nous ont en effet confirmé que des recuits plus longs (supérieurs à 6H) pour l'étape de *hard bake* permettraient d'obtenir des guides d'ondes beaucoup moins contraints et donc plus enclins à être clivés sans déformations.

4.4.2 Réalisation d'un premier banc de caractérisation de microrésonateurs optiques

4.4.2.1 Objectifs de la caractérisation optique

Afin de caractériser les premiers prototypes des microrésonateurs optiques en polymères, et parallèlement à la mise au point de leurs techniques de fabrication présentées dans les sections précédentes, un banc opto-mécanique exploitant la méthode d'injection optique par la tranche a été développé.

En effet, un travail de caractérisation optique est indispensable en vue d'analyser, dans le domaine du visible, les propriétés optiques des premiers prototypes de microrésonateurs. Ces caractérisations visent deux principaux objectifs. En premier lieu, l'analyse des pertes d'injection, des pertes par absorption et de propagation des guides, sont nécessaires en vue de rendre compte de la qualité des étapes technologiques de fabrication menées mais aussi de la pertinence des matériaux choisis pour un tel dispositif. D'autre part, l'analyse de la réponse spectrale du résonateur, en particulier la mesure des fréquences de résonance, l'intervalle spectral libre, la finesse spectrale sont autant de paramètres qui destinés, entre autres, à la détermination du facteur de qualité, et à l'évaluation de la résolution, la sensibilité et la linéarité du capteur.

4.4.2.2 Présentation schématique du banc

Le schéma du banc de caractérisation est représenté sur la figure 4.32. Comme évoqué précédemment, et dans l'optique de faciliter *in fine* la portabilité du système, l'utilisation d'une source large bande est souhaitée, en raison du fonctionnement souhaité du microrésonateur optique en mesure d'absorption et non d'indice de réfraction réel de l'échantillon de test. Une source LED possédant un pic d'émission proche de la longueur d'onde du maximum d'absorbance de la réaction de complexation Cr(VI)-DPC a ainsi été sélectionnée dans ce but [86, 188, 197]. Le signal lumineux en provenance de la LED est destiné à être injecté *via* un système de collimation, de polarisation puis de focalisation. Les systèmes présentés dans la littérature pour une injection par la tranche font principalement appel à de sources fibrées (lentillées ou non), ou des objectifs de microscope. Dans notre cas, l'injection du signal se fait par positionnement d'un objectif de microscope en face du guide d'onde d'entrée de l'échantillon de test. Après propagation dans le guide d'onde, et couplage dans l'anneau, une partie de l'onde ressort par le guide d'extraction. Le signal de sortie devrait être récupéré par un objectif de collection qui permet d'imager la facette de sortie du guide d'onde. Une caméra est placée à la sortie afin d'observer le profil lumineux du ou des modes guidés, et devrait permettre de juger la répartition énergétique transverse. Enfin, soit une photodiode couplée à un filtre spatial récolte le signal de sortie et effectue une mesure quantitative, soit un spectromètre relève la réponse spectrale de l'onde couplée ou transmise.

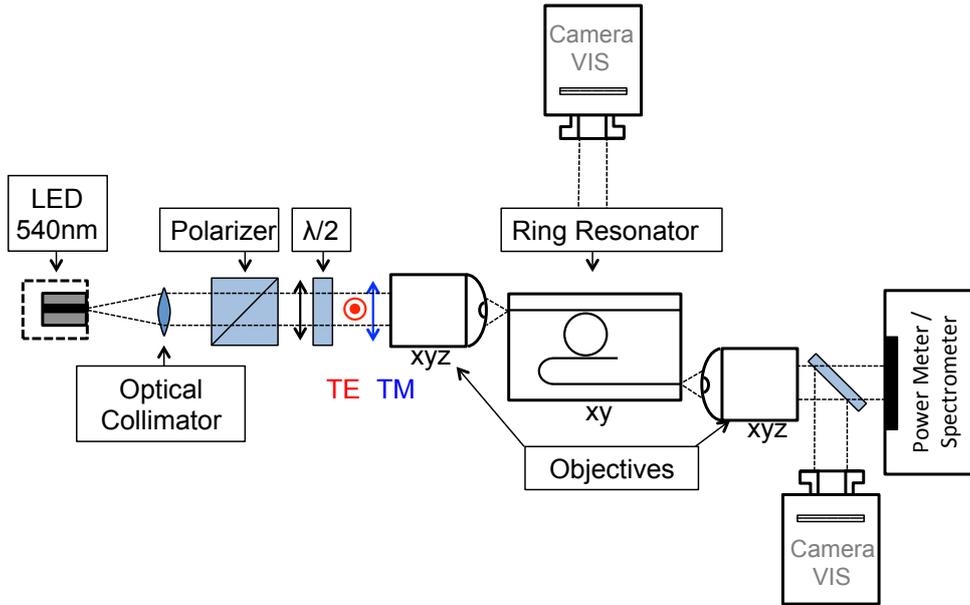


FIGURE 4.32 – Schéma fonctionnel du banc de caractérisation spectrale du microrésonateur optique en polymère à l'IMS.

4.4.2.3 Conditions d'injection

En plus de la tâche complexe l'alignement de faisceaux, il convient de choisir des objectifs de collimation et de collection adaptés à l'ouverture numérique de nos guides d'ondes en matériaux polymères. L'ouverture numérique (ON) est fonction de la différence d'indices entre le cœur d'indice n_1 (dans notre cas matérialisé par les guides d'onde SU-8) et la couche de confinement d'indice n_2 (dans notre cas le *CYTOPTM*), son expression est comme suit :

$$ON = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (4.1)$$

En prenant 1,57 et 1,34 comme indices de réfraction pour la SU-8 et le *CYTOPTM* respectivement, l'ouverture numérique des guides optiques est de l'ordre de 0,818.

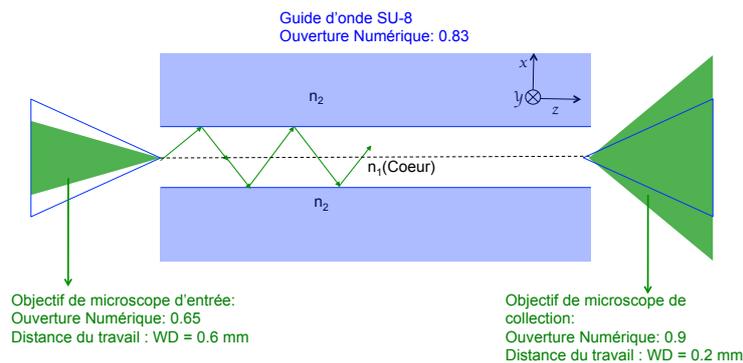


FIGURE 4.33 – Ouverture numérique du guide d'onde en polymère associé à deux objectifs de microscope. $ON_{injection} < ON_{guide}$ et $ON_{collection} > ON_{guide}$.

Sur le schéma de principe de la figure 4.33 sont illustrées les conditions d'injection et de collection optimales des deux objectifs de microscopes sélectionnés pour notre banc optique. L'ouverture numérique de l'objectif d'entrée doit être inférieure à celle du guide d'onde afin de limiter le faisceau incident dans le cône d'acceptance du guide, et inversement en sortie. Nous avons ainsi choisi des objectifs d'un grossissement de 40X ($ON=0,75$) et 60X ($ON=0,9$) pour

l'entrée et la sortie, respectivement. Les objectifs de microscope d'entrée et de collection utilisés sont de type « plan » afin de garantir des conditions de focalisation idéales, ce type d'objectifs présentant en effet moins d'aberrations chromatiques et géométriques que les objectifs classiques. En effet, l'utilisation de tels objectifs devient obligatoire afin de s'approcher au mieux de la limite de diffraction et obtenir une largeur de faisceau au point de focalisation la plus faible possible, pour rester en accord avec les dimensions de notre dispositif. Pour rappel, les guides d'ondes ont une section nominale de 500 nm x 500 nm, sachant qu'à la longueur d'onde de travail qui se situe dans le vert 530 nm, la limite ultime typique de largeur de faisceau pour un objectif de microscope est de l'ordre de 400 nm. Des pertes importantes à l'injection sont attendues, une source de forte brillance est donc nécessaire pour conserver un niveau de puissance guidée détectable.

4.4.2.4 Source lumineuse

LED

Nous avons dès le début de ces travaux pris le parti d'utiliser une source non cohérente, ici sous la forme d'une diode électroluminescente centrée autour de 530 nm, c'est-à-dire proche du maximum d'absorption de la réaction de complexation que nous souhaitons observer, avec une puissance annoncée de l'ordre de 300 mW et un angle d'émission de 80°. Le spectre d'émission de la LED, illustré sur la figure 4.34, est mesuré à l'aide d'un spectrographe *Chromex 250IS/SM spectrograph-monochromator* possédant une résolution de l'ordre de 0,3 nm. La distribution de la puissance normalisée est illustrée dans la figure 4.34.

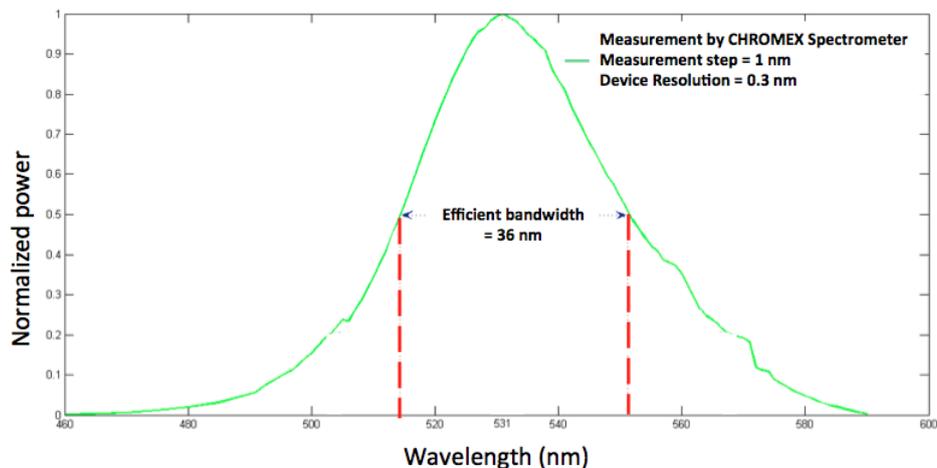


FIGURE 4.34 – Spectre de la LED "M530L3 thorlabs".

Système de collimation

L'objectif de microscope dédié à l'injection possède une pupille d'entrée de 6 mm. Pour maximiser la puissance injectée, le faisceau incident doit donc être faiblement divergent et d'un diamètre inférieur ou égal à cette pupille. Or, la LED sélectionnée est très fortement divergente, avec un angle de divergence de 80° à mi hauteur, la source étant un carré de 2.5 mm de côté. Le choix s'est donc porté vers un système de collimation à trois lentilles permettant de réduire la divergence à 4° à l'entrée de l'objectif. Le faisceau en sortie de LED est collecté et collimaté par une première lentille de fort diamètre. Les deux lentilles suivantes constituent le réducteur de faisceau permettant d'atteindre la collimation en entrée d'objectif. Le choix des différentes distances focales et diamètres de lentilles résulte d'un compromis entre divergence acceptable et taille globale du dispositif de collimation. La figure 4.35 représente schématiquement le système

de collimation de la LED avec les différentes lentilles sélectionnées ainsi que leurs positionnements, ceux-ci ayant été déterminés et fixés lors d'une phase expérimentale minutieuse.

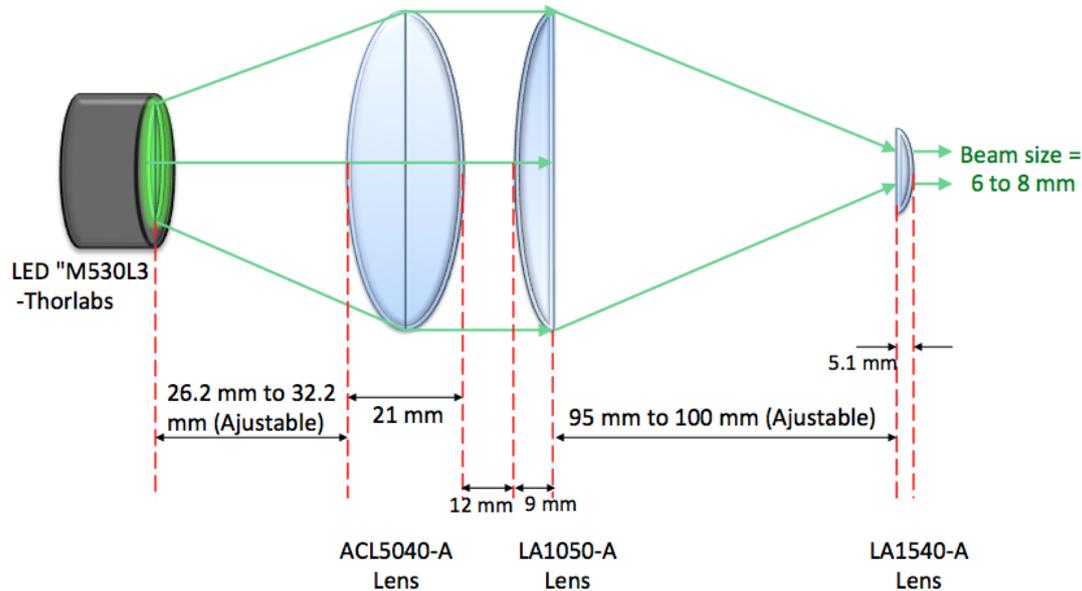


FIGURE 4.35 – Système de réduction de diamètre de faisceau de sortie.

Polarisation

Étant donnée la nature asymétrique de la structure du microrésonateur optique, nous attendons une réponse dépendante de l'état de polarisation de la source. Pour cela, nous avons placé un prisme de Glan-Taylor pour polariser le faisceau issu de la LED et du système de collimation perdant au passage 50% de la puissance. Une lame à retard de phase demi-onde (appelée aussi $\lambda/2$) est positionnée ensuite afin de pouvoir effectuer finement la rotation de la polarisation et assurer l'injection d'un mode TE ou TM dans le guide d'onde.

4.4.2.5 Positionnement mécanique

Compte tenu des dimensions sub-microniques des guides d'onde réalisés en SU-8, la précision ultime des composants optomécaniques manuels classiques autour du micromètre mène naturellement vers la voie des nano-positionneurs piézo-électriques qui proposent des pas de déplacement dans le domaine des nanomètres. C'est pourquoi deux systèmes de nanopositionnement piézo-électriques selon les axes XYZ de translation sont intégrés. Cela permet d'aligner à l'échelle du nanomètre, simultanément, le système d'injection et le système de collection sur l'échantillon comme le montre la photo du banc optique de la figure 4.36. Ces nano-positionneurs possèdent deux vis manuelles par axe en plus des déplacements piézoélectriques, une vis pour le positionnement grossier et une vis différentielle pour un réglage fin. Les parties piézo-électriques sont pilotées *via* un contrôleur ajustant une tension pouvant atteindre 5 V par pas de 0,1 V et une résolution de 3 mV. D'autre part, un porte échantillon adapté aux dimensions des échantillons (6 x 7 mm a été usiné. Il comporte un système d'aspiration sous vide permettant de maintenir l'échantillon en place. Le support sur lequel est fixé le porte-échantillon peut être ajusté en XYZ. Ceci est particulièrement pratique lorsque l'alignement de la source est atteint et que nous souhaitons injecter dans un autre guide sur l'échantillon sans avoir à modifier tous les réglages (déplacement en X).

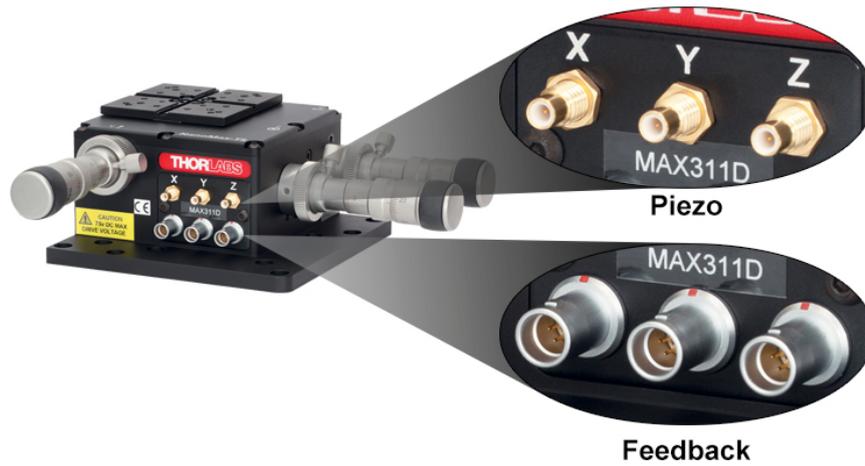


FIGURE 4.36 – Nanopositionneur avec une course XYZ de l’ordre de 4 mm et une résolution de déplacement des piezo de 5 nm.

4.4.2.6 Méthode d’alignement

L’alignement est une tâche complexe et fastidieuse, d’autant plus lorsque les dimensions des guides sont inférieures au micron. Pour faciliter cette tâche, trois caméras sont utilisées : une (1) pour observer le signal de sortie, une seconde (2) au dessus de l’échantillon afin de pouvoir juger visuellement de l’alignement entre l’objectif d’injection et le guide et la troisième (3) en vue rasante. Une photodiode permet quant à elle de mesurer la puissance optique. La technique d’alignement consiste en un réglage très délicat de la distance, de la hauteur ainsi que de l’alignement latéral du faisceau de sortie de l’objectif de microscope d’injection par rapport au guide d’onde d’entrée de l’échantillon à tester. Pour ce faire, il convient tout d’abord de régler la distance focale (en X) des objectifs d’entrée et de sortie afin d’observer une image correcte du guide illuminé. Pour cela l’échantillon est positionné grossièrement afin qu’il soit parallèle au bord de l’extrémité de l’objectif d’entrée de façon à repérer un guide sur l’échantillon. Grâce au premier nano-positionneur, un déplacement (x y), est effectué afin de rapprocher l’objectif jusqu’à être en quasi contact avec l’échantillon. Pour cela, on peut observer le rapprochement grâce à la caméra (2) située au-dessus. Le réglage est ensuite effectué en (z) de façon à ce que la lumière passe au-dessus de l’échantillon. Un fond écran blanc (une feuille de papier par exemple) permet d’observer la lumière en sortie de l’objectif d’entrée. Puis une étape de descente permet d’observer un phénomène d’interférences faisant apparaître des lignes parallèles, d’espacement différent selon que l’on est positionné plutôt au-dessus du guide (dans l’air) ou au-dessous (dans le verre). L’alignement avec le guide et donc l’injection optimale correspondra à la minimisation de ce phénomène.

La figure 4.37 montre une photo de l’ensemble du banc de caractérisation réalisé.

4.5 Conclusion

Ce travail a exploré pour la première fois la possibilité d’utiliser le *CYTOP*TM associé à la SU-8 sur des substrats de verre afin de réaliser des microrésonateurs optiques, dont les dimensions ont été calculées au chapitre 3, fonctionnant dans le visible à l’aide de la technique de lithographie par projection. Nous avons montré les étapes technologiques qui composent la fabrication d’une façon détaillée, avec pour objectifs l’obtention de guides d’onde de largeur/hauteur submicronique et de longueur millimétrique, couplés à des anneaux de dimensions critiques comparables via des gaps de l’ordre de la centaine de nanomètres, avec des facettes de guides permettant une injection par la tranche dans le visible. Cette étude a permis d’identifier de nombreuses limitations pour lesquelles

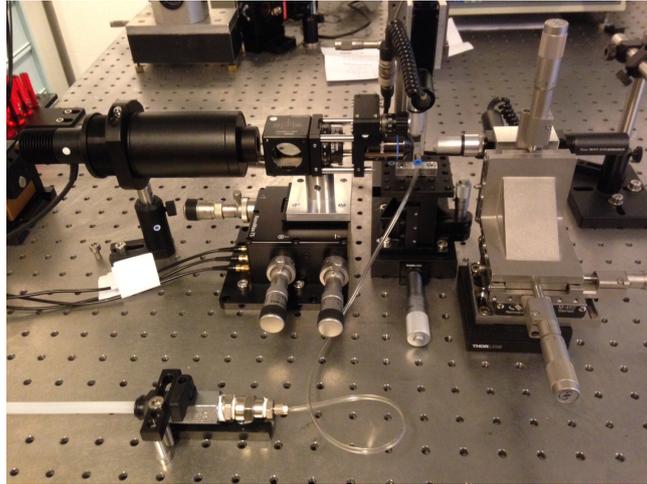


FIGURE 4.37 – *Banc de caractérisation optique réalisé.*

nous avons tenté de proposer des solutions viables. Nous avons cependant manqué de temps pour valider les solutions proposées, qui sont ci-après rappelées. Si la méthode d'exposition par projection (stepper) est souvent considérée comme inadaptée aux dimensions de nos motifs, nous pensons que des travaux supplémentaires sur le couple de réglages focalisation/dose d'exposition, associés à une application de la technique de correction optique de proximité sur les réticules permettra d'obtenir à termes des résultats satisfaisants.

L'un des points cruciaux, et qui a été sous estimé au début de ces travaux, a été celui de la préparation des échantillons de guides d'onde en polymère en vue de l'injection. Outre les difficultés liées à l'utilisation de substrats verres, rendant inefficaces les techniques de clivage classique, les fortes contraintes dans la SU-8 ont amené des difficultés inattendues pour l'obtention de facettes optiquement correctes. Des essais préliminaires nous ont permis de constater l'intérêt de travailler sur l'étape de recuit final en vue de relacher aux maximum ces contraintes, et nous pensons qu'une optimisation de cette étape, couplée à notre méthode de pré-découpe face arrière sans résine de protection suivie d'un clivage manuel permettra d'obtenir des facettes convenables pour l'injection.

Conclusion générale et perspectives

Les technologies de microcapteurs pour l'environnement appliqués au suivi de la qualité de l'eau font l'objet d'une attention croissante. La pression anthropique sur les milieux naturels, la progression des connaissances sur les risques liés à l'exposition aux micropolluants, et l'évolution des normes environnementales font apparaître des besoins en microcapteurs à bas coût, capable d'un fonctionnement sur site pour une surveillance rapide des milieux. Le présent travail est une première démarche vers la mise au point d'un futur dispositif pour l'analyse des taux de chrome hexavalent dans l'eau. Ce travail de thèse présente la conception et la réalisation d'un nouveau capteur pour la détection de chrome hexavalent en milieu liquide et à transduction optique en vue d'une intégration dans une plateforme EWOD.

Comparée à d'autres travaux dans la littérature utilisant des capteurs optiques pour la détection d'ions métalliques, notre approche en détection homogène est simplifiée en éliminant le besoin d'une fonctionnalisation ou de l'ajout d'une couche sensible, et cela présente un plus grand potentiel pour des applications environnementales et en matrices réelles. Si les techniques colorimétriques ont été délaissées peu à peu au cours des dernières années, en raison des volumes importants de réactifs nécessaires, d'erreurs liées à la manipulation, ou de manque de sensibilité, l'avènement de la microfluidique et des microcapteurs permet d'envisager ces techniques comme à nouveau pertinentes, par la réduction des volumes, l'automatisation et l'augmentation de sensibilité. Nous avons proposé dans ces travaux une des approches que nous avons identifiée comme adaptée à cette problématique, en utilisant une approche système fondée sur des microrésonateurs optiques en polymères intégrables à une puce EWOD pour l'analyse sur site du chrome hexavalent dans l'eau. Les travaux réalisés à cet effet, peuvent être groupés en quatre parties principales, à savoir : (i) le choix de l'application environnementale et l'étude de la faisabilité de la détection de chrome hexavalent, sans effectuer au préalable une oxydation du chrome trivalent, en faisant appel aux méthodes optiques. Celles-ci sont plus sélectives, sensibles et précises comme il a été mentionné dans le premier chapitre. Dans cette partie, le travail est orienté vers le choix d'un réactif spécifique qui est le DPC, utilisé dans les méthodes de référence en analyse spectrophotométrique de chrome hexavalent. (ii) Une plateforme EWOD en configuration 2D a été fabriquée, l'électronique associée a été conçue à l'IMS par Jean-Luc Lachaud et Vincent Raimbault. Après quelques essais préliminaires prometteurs, celle-ci sera évaluée de façon plus systématique dans des travaux ultérieurs comme un système de délivrance d'échantillons. (iii) Afin de simuler le comportement d'un microrésonateur optique polymère fonctionnant dans le visible, et en particulier la propagation de l'onde et la réponse en transmission, un nouvel outil numérique a été utilisé, à savoir Lumerical Mode Solutions. La méthode FDTD 2,5D a été appliquée avec succès pour simuler la propagation dans des guides d'ondes nanométriques et dimensionner certains phénomènes optiques (confinement, couplage optique) dans le visible. La faisabilité d'une détection de Cr(VI) par mesure d'absorption avec un microrésonateur polymère en anneau basé sur l'interaction de l'analyte et du champ évanescent a été démontrée. Ces simulations s'avèrent encourageantes pour une détermination sélective et sensible du chrome hexavalent en milieu liquide. En se basant sur ces résultats de simulation, (iv) des guides d'ondes et des microrésonateurs optiques à base de *CYTOPTM* et de SU-8 ont été conçus sur des substrats verre et réalisés à l'aide de la technique de photolithographie par projection. De nombreuses perspectives peuvent être envisagées à la suite de ces travaux. Plusieurs verrous importants ont d'ores et déjà

été levés concernant la fabrication des microrésonateurs optiques polymères sur substrat verre. Il reste à ce jour un verrou principal qui est celui de l'injection. Deux pistes sont ici proposées : dans un premier temps, le problème de contraintes dans la SU-8 qui empêche la possibilité d'obtenir des facettes suffisamment propres pour l'injection pourrait être résolu par un procédé de traitement thermique plus approprié (plateau de l'étape de Hard Bake rallongé de plusieurs heures à 150°C avec un profil de température optimisé). Cette méthode devrait permettre de libérer au mieux les contraintes dans nos guides et de pouvoir obtenir des facettes utilisables après découpe. La seconde piste concerne l'intégration d'un réseau de diffraction en entrée et sortie des microrésonateurs, qui permettront une injection verticale au lieu de l'injection par la tranche, tout en relaxant les contraintes d'alignement. Des simulations préalables nous ont permis de confirmer le bien-fondé de cette approche, mais les dimensions nanométriques des réseaux de diffraction constitueront un autre défi technologique en raison du fonctionnement dans le visible. À ces axes de travaux futurs, s'ajoutera la validation d'une approche de détection par variation de puissance transmise, avec une excitation par une source large bande, et qui se substituerait à la classique mesure de variation de longueur d'onde. Cette approche, présentée notamment par Christopher Oates durant ces travaux de thèse, ouvre des possibilités d'intégration et de portabilité qui ne seront pas atteignables avec les approches conventionnelles travaillant en variation de longueur d'onde.

Nous avons tenté au cours de ces travaux d'adopter une approche prenant en compte l'ensemble du système, de la préparation de l'échantillon à la détection, afin d'obtenir à terme un véritable laboratoire sur puce qui puisse être déployé sur le terrain. Nous avons ainsi évoqué les limitations actuelles des microrésonateurs optiques vis-à-vis de leur portabilité, et proposé des stratégies permettant de les contourner. L'utilisation de réactions colorimétriques nous semble pertinent, et présente l'énorme avantage d'être transposable à un spectre d'applications très étendu, ce type de réaction étant très largement représenté en biologie comme en chimie ou géochimie. La combinaison d'une plateforme EWOD permettant d'effectuer des mélanges et des réactions de façon automatisée et sur de faibles volumes, combinée à une méthode de détection par absorption ultra-sensible, nous apparaît comme une approche intéressante, en particulier pour les applications environnementales pour lesquelles il n'existe pas ou peu de méthodes portables adaptées à la mesure de traces déployables sur le terrain. Ces travaux seront poursuivis par la thèse de Miguel Diez Garcia, afin d'adresser les verrous évoqués, en particulier sur l'injection au travers du développement de réseaux de diffraction pour une injection verticale, et aboutir à un système de détection efficace.

Annexe : Procédés microtechnologiques

Conception et réalisation des photomasques

La conception des réticules est faite à l'aide du logiciel *Layout Editor*³, disponible sous licence non-commerciale et compatible avec MAC OS X qui permet de générer des fichiers au standard GDS-II, format de fichier permettant une compatibilité croisée avec d'autres logiciels, en particulier CleWin⁴ qui est utilisé par la centrale technologique du LAAS. Les mières d'alignements ainsi que l'emplacement des traits de coupe sont des motifs standardisés développés au LAAS et sont utilisés tels quels.

Pour la réalisation technologique des masques, un équipement de lithographie laser de type DWL 200, fabriqué par *Heidelberg Instruments MikroTechnik* est utilisé. Dans un premier temps, les données au format GDS-II préalablement dessinés sur *Layout Editor* sont converties en fichier LIC, spécifique à l'instrument DWL 200. Le dessin est alors fractionné en différents champs et un ensemble de plusieurs fichiers associés à chaque champ est généré. Ces fichiers sont finalement transférés vers l'ordinateur de pilotage de l'appareil, muni d'un système d'exploitation dénommé OS-9 spécifique, avant d'être identifiés et validés par des réglages spécifiques aux caractéristiques du substrat et de la couche de résine photosensible. L'équipement est ainsi prêt à exécuter l'étape d'écriture laser.

Son principe de fonctionnement est illustré à la figure 4.38. Cet équipement est basé sur la technologie d'écriture directe Laser (DWL pour *Direct Laser Write*) par génération de pixels par balayage Laser He – Cad (longueur d'onde 442 nm, puissance 125 mW). Deux modulateurs acousto-optiques permettent d'ajuster l'intensité du Laser, tandis qu'un déflecteur acousto-optique permet le balayage du faisceau. Durant l'écriture, l'échantillon est maintenu par aspiration sur le porte-substrat qui possède des degrés de libertés dans le plan xy . Un système d'interféromètre permet le contrôle de la position et de la vitesse de déplacement du porte-substrat avec une précision statique de l'ordre de 20 nm.

Le procédé de réalisation du photomasque se décompose en deux principales étapes : l'écriture des motifs sur le substrat de quartz chromé avec une couche photosensible et le développement des motifs associé à la gravure du chrome.

Du fait de la taille des guides d'ondes, nous avons choisi de travailler sur des masques en chrome sur quartz afin de respecter une résolution optimale des motifs reproduits sur le *wafers*. Chaque photomasque est ainsi réalisé à partir d'un substrat de quartz carré de 6 pouces (152 mm) de côté et de 0,25 pouce d'épaisseur (6,35 mm) recouvert d'une couche opaque de chrome de 110 nm, puis d'une couche de résine positive de type AZ 1518 de 530 nm d'épaisseur. Ce substrat est placé dans une cassette du chargeur, et l'étape d'écriture du photomasque est activée. Un logiciel supervise le chargement, le centrage, l'écriture et le déchargement de la plaque. La modulation d'intensité et le balayage multiples par faisceau Laser permet l'écriture directe des dessins sur la résine photosensible. Durant le balayage laser des pixels, la table xy supportant le substrat se déplace de façon contrôlée par interférométrie, l'optique restant fixe.

Lors de la deuxième étape du procédé, et afin de s'affranchir de paramètres liés aux étapes

3. <http://www.layouteditor.net>

4. <http://www.wieweb.com/ns6/index.html>

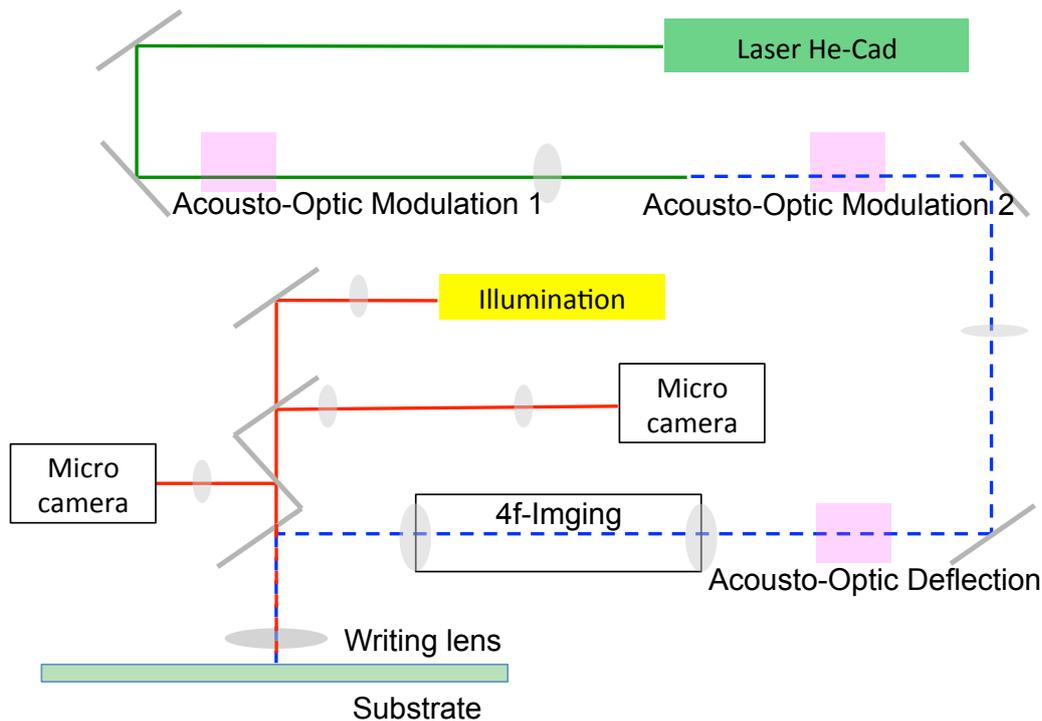


FIGURE 4.38 – Principe de fonctionnement de l'équipement de lithographie Laser Heidelberg-DWL 200. Adapté d'une image issue du site du LAAS-CNRS.

de développement, la révélation de résine se fait d'une manière automatisée par des séquences successives de balayage par *spray* avec du développeur *Microposit MF-CD-26* (Rohm and Haas Electronic Materials) pendant 60 secondes. Une solution de gravure de chrome *Microform Chromium Etchant* (OM Group Ultra Pure Chemicals) est ensuite appliquée pendant 70 secondes dans un équipement HMP90 (Hamatech APE). Cette étape est suivie d'un rinçage à l'eau déionisée puis d'un séchage par centrifugation. La résine AZ 1518 ayant servi à la fabrication du masque est éliminée à 90% dans deux bains successifs de *AZ100 remover* chauffés à 50 °C suivis par rinçage et séchage. Les 10% des résidus de résine restant est éliminé dans une dernière phase de nettoyage dans une solution Piranha (mélange 1 :1 d'eau oxygénée et d'acide sulfurique) suivi d'un rinçage à l'eau déionisée et séchage. Enfin les réticules sont placés dans une étuve à 100 °C pendant 20 minutes pour déshydratation. Les réticules sont ensuite chargés dans le *stepper*.

La photolithographie

La photolithographie électronique

La lithographie électronique (en anglais *e-beam Lithography*) est une technologie de nanofabrication de grande précision grâce à système d'écriture d'une grande finesse, permettant d'atteindre une résolution de l'ordre de 10 nm à 20 nm [189]. Contrairement à la lithographie optique, cette technologie permet de produire des motifs directement et sans avoir recours à un masque pour projeter l'image du motif sur un substrat recouvert d'une couche de polymère électrosensible.

L'appareil de lithographie par faisceau d'électrons focalisé disponible au LAAS est un modèle RAITH150. Il génère un faisceau d'électrons convergeant, répétable et contrôlé d'une énergie allant de 1 KeV à 30 KeV et, respectivement, d'un diamètre de 4 nm à environ 2 nm. Ce faisceau d'électrons insole un polymère électrosensible déposé préalablement sur l'échantillon. Le balayage du faisceau d'électron suit un dessin réalisé au préalable à l'aide d'un logiciel de Dessin Assisté par Ordinateur (DAO). La réalisation de motifs (dessin) se fait par une technique appelée «*Vector*

«Scan» ou seules les zones utiles sont balayées. Les tailles de substrat utilisés sont de 4 mm à 150 mm. L'optique électronique ne permet pas d'insoler de grands champs sans distorsion et avec la même résolution. Il convient donc d'adapter la taille des champs en fonction de la résolution visée. La résolution dépend de la taille du champ : plus le champ est grand et plus il y a de distorsions (le pas entre points d'insolation est plus grand).

Dans le modèle RAITH150, la taille des champs de $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}^2$ à $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}^2$ sont utilisés à fort courant pour la réalisation des microstructures. Afin de réaliser des motifs nanométriques, nous utilisons généralement un champ d'insolation de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}^2$ et une énergie de 20 ou 30 KeV. Pour des surfaces dépassant la taille d'un champ avec de tels équipements, il convient de raccorder les champs entre eux. Cela nécessite de déplacer l'échantillon et de venir le placer sous le faisceau électronique avec la plus grande précision possible (de l'ordre de 10 nm et au plus 60 nm) à l'aide d'un interféromètre laser intégré dans la machine. Celui-ci permet de calibrer la taille et la position des champs ainsi que la mesure de leur distorsion. Cependant, ce mode d'écriture en fait une technologie très lente et couteuse, et l'utilisation d'un faisceau d'électrons focalisé permet une exposition des petits champs comparés à la taille de nos guides d'ondes. La figure 4.39 schématise les principaux éléments constituant un équipement de lithographie électronique à balayage. Pour notre processus de réalisation, nous avons jugé que cette technologie est considérablement très lente et couteuse pour une étude de prototypage.

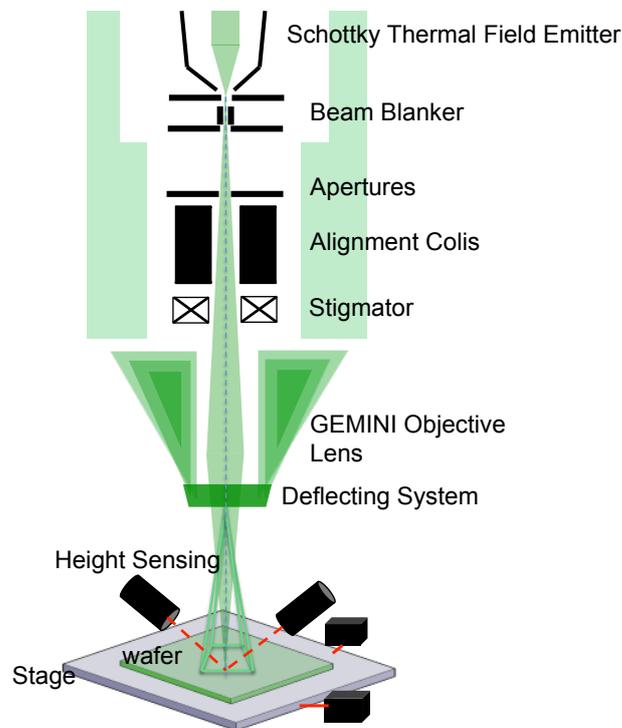


FIGURE 4.39 – Schéma de principe d'un équipement de lithographie électronique.

La photolithographie par nano-impression

La lithographie par nano-impression (ou NIL, pour *Nano-Imprint Lithography*) est développée dans les années 1990 par l'équipe de Stephen Y Chou et *al* [198]. Elle consiste à reproduire des motifs avec une très bonne résolution qui peut atteindre 25 nm, par l'utilisation d'un moule qui permet de générer une production de masse rapide et à faible coût par rapport à la technologie de la lithographie électronique.

Le LAAS possède une machine Naninex NX-2500 dédiée spécifiquement à la lithographie par nano-impression. La récupération des motifs se fait soit par un mécanisme thermique dans lequel

un changement de phase par refroidissement du polymère est effectué, soit par un processus physico-chimique (polymérisation ou réticulation par exposition UV). La figure 4.40 illustre les différentes étapes de nanostructuration des couches minces de polymère par NIL.

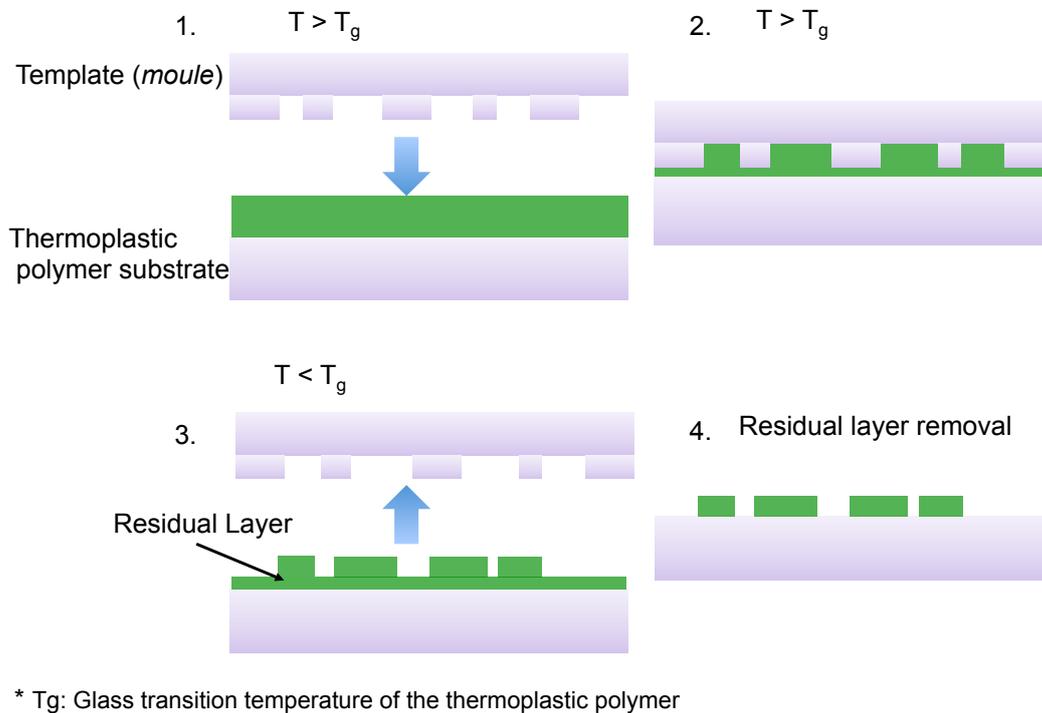


FIGURE 4.40 – Schéma de principe de la technique de Nano-Imprint Lithography. Dessin extrait de [199].

L'intérêt de la NIL réside dans l'utilisation d'un moule réutilisable, qui permet de limiter les coûts de fabrication des puces. Néanmoins, la résolution obtenue est directement dépendante de la fabrication du moule, qui se fait généralement par lithographie électronique. Si dans le cas d'une production en série le coût du moule peut rapidement être amorti, dans le cas de prototypes il est nécessaire de produire autant de moules que de géométries souhaitées, ce qui aboutit à des coûts finaux élevés. C'est pourquoi la technologie NIL sera écartée durant la phase de mise au point de la géométrie des microrésonateurs, mais sera évaluée dans des travaux ultérieurs lorsque les géométries optimisées auront été déterminées.

La photolithographie par projection

Avant l'avènement de la photolithographie par projection, le transfert de motifs sur des substrats se faisait par photolithographie standard, technique dans laquelle l'intégralité du photomasque est soit directement mise en contact avec la résine, soit placée à très faible distance (proximité de contact : ~ 2 mm) [200]. Dans le cas du contact direct, les frottements mécaniques entre la résine et le masque peuvent rapidement entraîner des défauts, des dégradations ou même une pollution du masque, notamment dans le cas de résines faiblement réticulées avant insolation. Pour pallier à ces limites, le masque peut être placé en proximité de contact, évitant ainsi tout contact direct entre le masque et la résine, avec pour principal inconvénient une dégradation de la résolution liée aux phénomènes de diffraction de la lumière [191].

Comme pour la photolithographie standard, la photolithographie par projection consiste à reproduire les motifs présents sur le photomasque en exposant une résine photosensible à la longueur d'onde d'exposition [191, 192]. Cependant, il existe des différences majeures par rapport à la photolithographie standard, à savoir : (i) le photomasque est positionné à une distance

contrôlée de l'échantillon, (ii) l'échantillon est "découpé" en une grille permettant l'exposition de chacune des cases de composant avec un motif et des paramètres d'exposition différents, et (iii) la lumière, après avoir traversé le photomasque, est ensuite focalisée et réduite à l'aide d'un système optique, ce qui permet d'avoir des contraintes moins importantes sur la réalisation du photomasque et de gagner en résolution. Dans le cas de l'équipement utilisé dans ces travaux, possédant un coefficient de réduction de 5, une ligne de 2.5 μm de large sur le photomasque fera ainsi une largeur de 500 nm après transfert sur le substrat. Contrairement à la photolithographie standard dans laquelle l'intégralité du photomasque est projetée sur l'échantillon, ici seule une cellule du photomasque, appelée également réticule, est projetée. Pour exposer l'intégralité de l'échantillon, il est donc nécessaire de procéder à plusieurs étapes d'insolation, ou *step* en anglais, d'où est tiré le nom de la technique *Stepper photolithography*.

Le *Stepper* CANON FPA 3000i4 de la centrale technologique du LAAS-CNRS est un équipement complexe dont le schéma de principe est donné à la figure 4.41. Il permet de traiter des *wafers* de quatre à six pouces. Il comporte une source d'illumination *i-line* ($\lambda = 365 \text{ nm}$), une lentille condensatrice permettant d'orienter la lumière à travers le masque, et une lentille de projection. Celle-ci oriente le faisceau lumineux vers une lentille télécentrique qui permet à son tour la focalisation des motifs du réticule sur la puce. L'alignement automatique est de $\pm 150 \text{ nm}$.

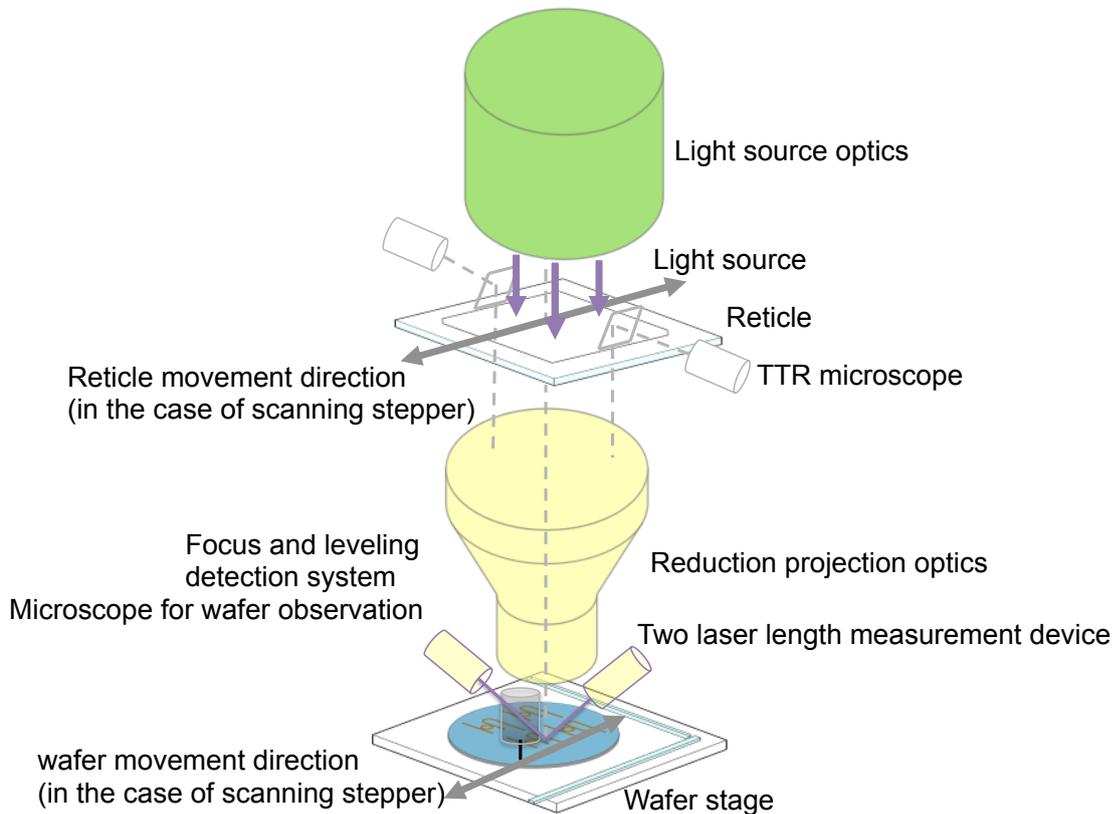


FIGURE 4.41 – Schéma de principe de l'équipement de photolithographie par projection, CANON FPA-3000i4.

Dans un tel système, c'est essentiellement la longueur d'onde utilisée pour l'insolation qui va limiter la résolution, comme rappelé à l'équation 4.2 :

$$D_c = k_1 \frac{\lambda}{\text{NA}} \quad (4.2)$$

dans laquelle D_c représente la dimension critique exprimée en mètre, k_1 un coefficient sans dimension représentant des facteurs liés au procédé, λ la longueur d'onde d'exposition exprimée

en mètre et NA l'ouverture numérique de la lentille capturant la lumière de la source optique (NA pour *Numerical Aperture*). En conséquent, la résolution peut être améliorée soit par diminution de la longueur d'onde ou une augmentation de l'ouverture numérique.

Le CANON FPA-3000i4 à notre disposition possède une source à vapeur de mercure de 2 kW possédant une longueur d'onde *i-line* de 365 nm, d'une ouverture numérique NA allant de 0,45 à 0,63 et d'un coefficient de réduction X5, avec une limite de résolution de l'ordre de 350 nm.

Un des autres aspects limitant, bien que moins fréquemment discuté par rapport à la limite de résolution, concerne les fluctuations du plan focal image (defocus du scanner). Ceci est lié à la profondeur de champ (DOF pour "*Depth Of Focus*" en anglais) et qui correspond à la distance maximale de defocus, pour laquelle le résultat de la lithographie reste acceptable (motifs bien définis). La limite de profondeur de champ, qui se dégrade avec l'amélioration de la résolution, imposant des contraintes sur l'épaisseur de résine utilisable et sur la profondeur des structures réalisables. L'équation 4.3 permet d'estimer la profondeur de champ limite :

$$P_l = k_2 \frac{\lambda}{\text{NA}^2} \quad (4.3)$$

avec k_2 un coefficient sans dimension lié au procédé. Dans le cas du stepper utilisé, la profondeur de champ limite vaut environ 800 nm, ce qui est à priori compatible avec les épaisseurs de résine SU-8 que nous souhaitons insoler et qui seront de l'ordre de 500 nm. Un contrôle de doses d'exposition en fonction du décalage en focus permet d'assurer un bon fonctionnement du procédé.

Si cet équipement ne permet pas une résolution suffisante pour obtenir en une exposition des distances de couplage appropriées ($gap = 100 \text{ nm}$ à 300 nm sans artifices techniques, certaines astuces de procédé permettent d'obtenir des motifs proches de ceux souhaités. Décrites dans le manuscrit, elles exploitent, pour l'une, la réalisation du motif en deux parties, guides et anneaux séparément sur deux réticules, pour l'autre, une surexposition contrôlée.

Bibliographie

- [1] Anne Cotte and Aude DURET. *Le chrome trivalent : intérêts et limites des suppléments*. PhD thesis, 2010.
- [2] Paul Pascal, Adolphe Pacault, and Guy Pannetier. *Nouveau traité de chimie minérale*, volume 12. Masson, 1958.
- [3] Per Enghag. *Encyclopedia of the elements : technical data-history-processing-applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [4] Daniel Brard. *Toxicologie du chrome*. Hermann, 1935.
- [5] Alain DEFRANCE. Métallurgie du chrome. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 3(M2245) :M2245–1, 1998.
- [6] G Darrie, L Ebdon, L Pitts, R Cornelis, H Crews, OFX Donard, and Ph Quevauviller. Trace element speciation for environment. *Food and Health*, pages 315–328, 2001.
- [7] Corinna Földi, Reiner Dohrmann, Katrin Matern, and Tim Mansfeldt. Characterization of chromium-containing wastes and soils affected by the production of chromium tanning agents. *Journal of Soils and Sediments*, 13(7) :1170–1179, 2013.
- [8] J Kotaś and Z Stasicka. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution*, 107(3) :263–283, 2000.
- [9] ALOK PRASAD DAS. *Bioreduction based bioremediation of hexavalent chromium Cr (VI) through potential indigenous microbes*. PhD thesis, NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ROURKELA, 2009.
- [10] Valérie Desjardin. *Réduction du chrome (VI) par la souche Streptomyces thermocarboxydus NH50 isolée à partir d'un sol pollué*. PhD thesis, Thesis, INSA of Lyon, 2002.
- [11] Henri Rousseau. *Contribution à l'étude de l'acide chromique, des chromates et de quelques composés du chrome (physiologie, thérapeutique et toxicologie)*. PhD thesis, 1878.
- [12] Sverre Langrød. One hundred years of chromium and cancer : a review of epidemiological evidence and selected case reports. *American journal of industrial medicine*, 17(2) :189–214, 1990.
- [13] Catherine Rose DeSarle. *HEXAVALENT CHROMIUM QUANTIFICATION AND REMEDIATION IN SOILS AND WASTE MATERIALS*. PhD thesis, 2014.
- [14] TO Berner, MM Murphy, and R Slesinski. Determining the safety of chromium tripicolinate for addition to foods as a nutrient supplement. *Food and chemical toxicology*, 42(6) :1029–1042, 2004.
- [15] Cheryl Pellerin and Susan M Booker. Reflections on hexavalent chromium : health hazards of an industrial heavyweight. *Environmental health perspectives*, 108(9) :A402, 2000.

- [16] Matthew D Stout, Ronald A Herbert, Grace E Kissling, Bradley J Collins, Gregory S Travlos, Kristine L Witt, Ronald L Melnick, Kamal M Abdo, David E Malarkey, Michelle J Hooth, et al. Hexavalent chromium is carcinogenic to f344/n rats and b6c3f1 mice after chronic oral exposure. *Environ Health Perspect*, 117(5) :716–722, 2009.
- [17] Thomas Burke, Jerry Fagliano, Marcia Goldoft, Robert E Hazen, Raja Iglewicz, and Thomas McKee. Chromite ore processing residue in hudson county, new jersey. *Environmental health perspectives*, 92 :131, 1991.
- [18] RA Anderson. Chromium in the prevention and control of diabetes. 2008.
- [19] Jonathan RT Davidson, Kurian Abraham, Kathryn M Connor, and Malcolm N McLeod. Effectiveness of chromium in atypical depression : a placebo-controlled trial. *Biological Psychiatry*, 53(3) :261–264, 2003.
- [20] M Franklin and J Odontiadis. Effects of treatment with chromium picolinate on peripheral amino acid availability and brain monoamine function in the rat. *Pharmacopsychiatry*, 36(5) :176–180, 2003.
- [21] Kristin R Di Bona, Sharifa Love, Nicholas R Rhodes, Deana McAdory, Sarmistha Halder Sinha, Naomi Kern, Julia Kent, Jessyln Strickland, Austin Wilson, Janis Beaird, et al. Chromium is not an essential trace element for mammals : effects of a low-chromium diet. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 16(3) :381–390, 2011.
- [22] John B Vincent. Recent developments in the biochemistry of chromium (iii). *Biological trace element research*, 99(1-3) :1–16, 2004.
- [23] A Kabata-Pendias. Trace metals in soils-a current issue in poland. *Acta Universitatis Wratislaviensis. Prace Botaniczne*, (79) :13–20, 2001.
- [24] Patrick Abgrall, Christine Lattes, Véronique Conédéra, Xavier Dollat, Stéphane Colin, and Anne Marie Gué. A novel fabrication method of flexible and monolithic 3d microfluidic structures using lamination of su-8 films. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(1) :113, 2006.
- [25] Rupali Rakhunde, Leena Deshpande, and HD Juneja. Chemical speciation of chromium in water : a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(7) :776–810, 2012.
- [26] Vanessa N Alves and Nívia MM Coelho. Selective extraction and preconcentration of chromium using moringa oleifera husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 109 :16–22, 2013.
- [27] Haiyan Zhang, Qian Liu, Thanh Wang, Zhaojun Yun, Guoliang Li, Jiyan Liu, and Guibin Jiang. Facile preparation of glutathione-stabilized gold nanoclusters for selective determination of chromium (iii) and chromium (vi) in environmental water samples. *Analytica chimica acta*, 770 :140–146, 2013.
- [28] Wei-Ping Yang, Zhu-Jun Zhang, and Wei Deng. Speciation of chromium by in-capillary reaction and capillary electrophoresis with chemiluminescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1014(1) :203–214, 2003.
- [29] J Malherbe and F Claverie. Toward chromium speciation in solids using wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry cr k β lines. *Analytica chimica acta*, 773 :37–44, 2013.

- [30] Pavel Kubáň, Petr Kubáň, and Vlastimil Kubáň. Speciation of chromium (iii) and chromium (vi) by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection and dual opposite end injection. *Electrophoresis*, 24(9) :1397–1403, 2003.
- [31] Ming-Chih Tsai and Po-Yu Chen. Voltammetric study and electrochemical detection of hexavalent chromium at gold nanoparticle-electrodeposited indium tin oxide (ito) electrodes in acidic media. *Talanta*, 76(3) :533–539, 2008.
- [32] Kristof Tirez, Wilfried Brusten, Annick Cluyts, Johan Patyn, and Nicole De Brucker. Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography–1, 5-diphenylcarbazide spectrophotometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(8) :922–932, 2003.
- [33] Andrew Eaton, Lisa M Ramirez, and Ali Haghani. The erin brockovich factor-analysis of total and hexavalent chromium in drinking waters. In *AWWA Water Quality Technology Conference, Nashville, TN*, 2001.
- [34] Young-Woo Choi and Seung-Hyeon Moon. Determination of cr (vi) using an ion selective electrode with slms containing aliquat336. *Environmental monitoring and assessment*, 92(1) :163–178, 2004.
- [35] Marcio F Bergamini, Daniela P dos Santos, and Maria Valnice Boldrin Zanoni. Development of a voltammetric sensor for chromium (vi) determination in wastewater sample. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 123(2) :902–908, 2007.
- [36] Nigel F Carter, Geoffrey R Chambers, Graham J Hughes, Steven Scott, Gurdial S Sanghera, and Jared L Watkin. Electrochemical sensor, May 13 1997. US Patent 5,628,890.
- [37] Joseph H Schulman and Rajiv Shah. Electrochemical sensor and integrity tests therefor, July 11 2000. US Patent 6,088,608.
- [38] Mohammad Mazloun Ardakani, Ali Dastanpour, and Masoud Salavati-Niasari. Novel coated-wire membrane sensor based on bis (acetylacetonato) cadmium (ii) for the determination of chromate ions. *Microchimica Acta*, 150(1) :67–72, 2005.
- [39] Young-Woo Choi and Seung-Hyeon Moon. A study on hexachromic ion selective electrode based on supported liquid membranes. *Environmental monitoring and assessment*, 70(1-2) :167–180, 2001.
- [40] Saad SM Hassan, MS El-Shahawi, AM Othman, and MA Mosaad. A potentiometric rhodamine-b based membrane sensor for the selective determination of chromium ions in wastewater. *Analytical sciences*, 21(6) :673–678, 2005.
- [41] A Zazoua, S Zougar, R Kherrat, MH Samar, Nicole Jaffrezic-Renault, Abdelhamid Errachid, and A Abbaci. Development of a hexavalent chromium isfet sensor with a polymeric membrane including tributylphosphate. *Materials Science and Engineering : C*, 26(2) :568–570, 2006.
- [42] AK Jain, LP Singh, and PK Jain. A solid membrane sensor for chromate ions. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 25(1) :729–732, 1995.
- [43] Antonio AS Alfaya and Yoshitaka Gushikem. The preparation and application of silica-zirconia xerogel as potentiometric sensor for chromium (vi). *Journal of colloid and interface science*, 209(2) :428–434, 1999.

- [44] Lin Lin, Nathan S Lawrence, Sompong Thongngamdee, Joseph Wang, and Yuehe Lin. Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (vi) at the bismuth film electrode. *Talanta*, 65(1) :144–148, 2005.
- [45] Ivan Svancara, Petr Foret, and Karel Vytras. A study on the determination of chromium as chromate at a carbon paste electrode modified with surfactants. *Talanta*, 64(4) :844–852, 2004.
- [46] Lee E Korshoj, Anita J Zaitouna, and Rebecca Y Lai. Methylene blue-mediated electrocatalytic detection of hexavalent chromium. *Analytical chemistry*, 87(5) :2560–2564, 2015.
- [47] Joseph Wang, Jianyan Wang, Jianmin Lu, Baomin Tian, Douglas MacDonald, and Khris Olsen. Flow probe for in situ electrochemical monitoring of trace chromium. *Analyst*, 124(3) :349–352, 1999.
- [48] Lidija Malic, Daniel Brassard, Teodor Veres, and Maryam Tabrizian. Integration and detection of biochemical assays in digital microfluidic loc devices. *Lab on a Chip*, 10(4) :418–431, 2010.
- [49] Elianna Castillo, Mercè Granados, and José Luis Cortina. Liquid-supported membranes in chromium (vi) optical sensing : transport modelling. *Analytica Chimica Acta*, 464(2) :197–208, 2002.
- [50] Elianna Castillo, Mercè Granados, and José Luis Cortina. Chemically facilitated chromium (vi) transport throughout an anion-exchange membrane : application to an optical sensor for chromium (vi) monitoring. *Journal of Chromatography A*, 963(1) :205–211, 2002.
- [51] P Suresh Kumar, S Thomas Lee, CPG Vallabhan, VPN Nampoori, and Periasamy Radhakrishnan. Design and development of an led based fiber optic evanescent wave sensor for simultaneous detection of chromium and nitrite traces in water. *Optics communications*, 214(1) :25–30, 2002.
- [52] Pierre Bouguer. *Essai d’Optique, sur la gradation de la lumiere*. Claude Jombert, 1729.
- [53] P Cazeneuve. Sur la diphenylcarbazide reactif tres sensible de quelques composés metalliques, cuivre, mercure, fer au maximum, acide chromique. *Bull. Soc. Chim. Paris*, 23 :701–706, 1900.
- [54] Awwa Apha. Wef (2005) standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation*, 2007.
- [55] Niels Asger Mortensen, Sanshui Xiao, and Jesper Pedersen. Liquid-infiltrated photonic crystals : enhanced light-matter interactions for lab-on-a-chip applications. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4(1-2) :117–127, 2008.
- [56] Aaron R Hawkins and Holger Schmidt. Optofluidic waveguides : Ii. fabrication and structures. *Microfluidics and nanofluidics*, 4(1-2) :17–32, 2008.
- [57] Richard B Fair. Digital microfluidics : is a true lab-on-a-chip possible? *Microfluidics and Nanofluidics*, 3(3) :245–281, 2007.
- [58] Sung Kwon Cho, Hyejin Moon, and Chang-Jin Kim. Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 12(1) :70–80, 2003.

- [59] Bahaa EA Saleh, Malvin Carl Teich, and Bahaa E Saleh. *Fundamentals of photonics*, volume 22. Wiley New York, 1991.
- [60] RWP Drever, John L Hall, FV Kowalski, J Hough, GM Ford, AJ Munley, and H Ward. Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator. *Applied Physics B*, 31(2) :97–105, 1983.
- [61] JW Strutt. The problem of the whispering gallery. *Philosophical Magazine*, 20 :1001–1004, 1910.
- [62] Yacouba Sanogo. *Conception et fabrication de capteurs et de leur technique d'interrogation pour des applications dans les domaines de la santé et de l'environnement*. PhD thesis, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2012.
- [63] Caterina Ciminelli, Clarissa Martina Campanella, Francesco Dell'Olivo, Carlo Edoardo Campanella, and Mario Nicola Armenise. Label-free optical resonant sensors for biochemical applications. *Progress in Quantum Electronics*, 37(2) :51–107, 2013.
- [64] Chung-Yen Chao. *Polymer microring resonator and its application as a biosensor*. University of Michigan., 2005.
- [65] Brent E Little, Sai T Chu, Hermann A Haus, J Foresi, and J-P Laine. Microring resonator channel dropping filters. *Lightwave Technology, Journal of*, 15(6) :998–1005, 1997.
- [66] Jing Wu, Shi Xing Jia, Yun Xiang Wang, and Jian Zhu. Study on the gold-gold thermocompression bonding for wafer-level packaging. In *Advanced Materials Research*, volume 60, pages 325–329. Trans Tech Publ, 2009.
- [67] Kreangsak Tamee, Khomyuth Chaiwong, Kriengsak Yothapakdee, and Preecha P Yupapin. Muscle sensor model using small scale optical device for pattern recognitions. *The Scientific World Journal*, 2013, 2013.
- [68] Alejandro J Grine, Niels Quack, Karen Grutter, Tristan O Rocheleau, Jie Huang, CT-C Nguyen, and Ming C Wu. Wafer-scale silica optomechanical oscillators with low threshold power and low phase noise for monolithic optical frequency references. In *2012 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics*, 2012.
- [69] Juha-Pekka Laine, Charles Tapalian, Brent Little, and Hermann Haus. Acceleration sensor based on high-q optical microsphere resonator and pedestal antiresonant reflecting waveguide coupler. *Sensors and Actuators A : Physical*, 93(1) :1–7, 2001.
- [70] Wim Bogaerts, Peter De Heyn, Thomas Van Vaerenbergh, Katrien De Vos, Shankar Kumar Selvaraja, Tom Claes, Pieter Dumon, Peter Bienstman, Dries Van Thourhout, and Roel Baets. Silicon microring resonators. *Laser & Photonics Reviews*, 6(1) :47–73, 2012.
- [71] Dominik G Rabus. *Integrated ring resonators*. Springer, 2007.
- [72] Hermann A Haus, Milos A Popovic, Michael R Watts, Christina Manolatou, Brent E Little, and Sai T Chu. Optical resonators and filters, 2004.
- [73] N Suwanpayak, MA Jalil, MS Aziz, FD Ismail, J Ali, and PP Yupapin. Blood cleaner on-chip design for artificial human kidney manipulation. *International journal of nanomedicine*, 6 :957–964, 2011.
- [74] Nathaporn Suwanpayak, Muhammad Arif Jalil, Chat Teeka, Jalil Ali, and Preecha P Yupapin. Optical vortices generated by a panda ring resonator for drug trapping and delivery applications. *Biomedical optics express*, 2(1) :159–168, 2011.

- [75] MS Aziz, Nathaporn Suwanpayak, Muhammad Arif Jalil, R Jomtarak, T Saktioto, Jalil Ali, and PP Yupapin. Gold nanoparticle trapping and delivery for therapeutic applications. *International journal of nanomedicine*, 7 :11, 2012.
- [76] Andrea M Armani, Rajan P Kulkarni, Scott E Fraser, Richard C Flagan, and Kerry J Vahala. Label-free, single-molecule detection with optical microcavities. *science*, 317(5839) :783–787, 2007.
- [77] Venkata R Dantham, Stephen Holler, Curtis Barbre, David Keng, Vasily Kolchenko, and Stephen Arnold. Label-free detection of single protein using a nanoplasmonic-photonic hybrid microcavity. *Nano letters*, 13(7) :3347–3351, 2013.
- [78] Matthew S Luchansky and Ryan C Bailey. High-q optical sensors for chemical and biological analysis. *Analytical chemistry*, 84(2) :793–821, 2011.
- [79] A. Yariv. Critical coupling and its control in optical waveguide-ring resonator systems. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 14(4) :483–485, April 2002.
- [80] Chung-Yen Chao, Wayne Fung, and L Jay Guo. Polymer microring resonators for biochemical sensing applications. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 12(1) :134–142, 2006.
- [81] Antoine Ramier. *Intégration de guides d’onde et microrésonateurs à modes de galerie par assemblage à puce retournée*. PhD thesis, École Polytechnique de Montréal, 2014.
- [82] Juejun Hu, Nathan Carlie, Laetitia Petit, Anu Agarwal, Kathleen Richardson, and Lionel C Kimerling. Cavity-enhanced ir absorption in planar chalcogenide glass microdisk resonators : experiment and analysis. *Journal of Lightwave Technology*, 27(23) :5240–5245, 2009.
- [83] Vittorio MN Passaro, Benedetto Troia, Mario La Notte, and Francesco De Leonardis. Photonic resonant microcavities for chemical and biochemical sensing. *RSC Advances*, 3(1) :25–44, 2013.
- [84] Frank Vollmer and Lan Yang. Review label-free detection with high-q microcavities : a review of biosensing mechanisms for integrated devices. *Nanophotonics*, 1(3-4) :267–291, 2012.
- [85] Arthur Nitkowski, Long Chen, and Michal Lipson. Cavity-enhanced on-chip absorption spectroscopy using microring resonators. *Optics express*, 16(16) :11930–11936, 2008.
- [86] Thomas Christopher Oates. *A Broadband Optical Ring Resonator for Absorption and Refractive Index Detection*. PhD thesis, 2013.
- [87] Etienne Le Coarer, Sylvain Blaize, Pierre Benech, Ilan Stefanon, Alain Morand, Gilles Lérondel, Grégory Leblond, Pierre Kern, Jean Marc Fedeli, and Pascal Royer. Wavelength-scale stationary-wave integrated fourier-transform spectrometry. *Nature Photonics*, 1(8) :473–478, 2007.
- [88] Saeed Olyaei and Ahmad Mohebzadeh Bahabady. Design and optimization of diamond-shaped biosensor using photonic crystal nano-ring resonator. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2015.
- [89] Markus Häyrynen, Matthieu Roussey, Antti Säynätjoki, Markku Kuittinen, and Seppo Honkanen. Slot waveguide ring resonators for visible wavelengths in ald titanium dioxide. In *SPIE OPTO*, pages 936513–936513. International Society for Optics and Photonics, 2015.

- [90] Joshua W Parks, Hong Cai, Lynnell Zempoaltecatl, Thomas D Yuzvinsky, Kaelyn Leake, Aaron R Hawkins, and Holger Schmidt. Hybrid optofluidic integration. *Lab Chip*, 13(20) :4118–4123, 2013.
- [91] Holger Schmidt and Aaron R Hawkins. Atomic spectroscopy and quantum optics in hollow-core waveguides. *Laser & Photonics Reviews*, 4(6) :720–737, 2010.
- [92] Lukas Greuter, Sebastian Starosielec, Daniel Najer, Arne Ludwig, Luc Duempelmann, Dominik Rohner, and Richard J Warburton. A small mode volume tunable microcavity : Development and characterization. *Applied Physics Letters*, 105(12) :121105, 2014.
- [93] George M Hale and Marvin R Querry. Optical constants of water in the 200-nm to 200- μm wavelength region. *Applied optics*, 12(3) :555–563, 1973.
- [94] Juejun Hu, Nathan Carlie, Ning-Ning Feng, Laetitia Petit, Anu Agarwal, Kathleen Richardson, and Lionel Kimerling. Planar waveguide-coupled, high-index-contrast, high-q resonators in chalcogenide glass for sensing. *Optics letters*, 33(21) :2500–2502, 2008.
- [95] Lukas Chrostowski, Samantha Grist, Jonas Flueckiger, Wei Shi, Xu Wang, Eric Ouellet, Han Yun, Mitch Webb, Ben Nie, Zhen Liang, et al. Silicon photonic resonator sensors and devices. In *SPIE LASE*, pages 823620–823620. International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [96] Samantha M Grist, Shon A Schmidt, Jonas Flueckiger, Valentina Donzella, Wei Shi, Sahba Talebi Fard, James T Kirk, Daniel M Ratner, Karen C Cheung, and Lukas Chrostowski. Silicon photonic micro-disk resonators for label-free biosensing. *Optics express*, 21(7) :7994–8006, 2013.
- [97] Demetri Psaltis, Stephen R Quake, and Changhuei Yang. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature*, 442(7101) :381–386, 2006.
- [98] Bruno Berge. Electrocapillarity and wetting of insulator films by water. *Comptes Rendus De L’Academie Des Sciences Serie II*, 317 :157–163, 1993.
- [99] Jean Berthier. *Microdrops and digital microfluidics*. 2008.
- [100] Gabriel Lippmann. *Relations entre les phénomènes électriques et capillaires*. PhD thesis, Gauthier-Villars, 1875.
- [101] John T. Stock. Gabriel Lippmann and the capillary electrometer. *Bulletin for the History of Chemistry*, 29(1) :16–20, 2004.
- [102] Jean Pierre Morat and Maurice Doyon. *Traité de physiologie*, volume 1. Masson et Cie Editeurs, 1904.
- [103] G Beni and S Hackwood. Electro-wetting displays. *Applied Physics Letters*, 38(4) :207–209, 1981.
- [104] St Chevalliot et al. *Advancing the Frontiers of Low Voltage Electrowetting on Dielectrics through a Complete Understanding of Three Phases System Interactions*. PhD thesis, University of Cincinnati, 2012.
- [105] Bruno Berge. Electrocapillarité et mouillage de films isolants par l’eau. *Comptes rendus de l’Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l’univers, Sciences de la Terre*, 317(2) :157–163, 1993.
- [106] Jean Berthier. *Micro-drops and digital microfluidics*. William Andrew, 2012.

- [107] Frieder Mugele and JC Baret. Electrowetting : from basics to applications. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17, 2005.
- [108] Bruno Berge and Jérôme Peseux. Variable focal lens controlled by an external voltage : An application of electrowetting. *The European Physical Journal E*, 3(2) :159–163, 2000.
- [109] Stein Kuiper and BHW Hendriks. Variable-focus liquid lens for miniature cameras. *Applied physics letters*, 85(7) :1128–1130, 2004.
- [110] Neil R Smith, Don C Abeysinghe, Joseph W Haus, and Jason Heikenfeld. Agile wide-angle beam steering with electrowetting microprisms. *Optics Express*, 14(14) :6557–6563, 2006.
- [111] Jason Heikenfeld, Neil Smith, Manjeet Dhindsa, Kaichang Zhou, Murali Kilaru, Linlin Hou, Jilin Zhang, Eric Kreit, and Balaji Raj. Recent progress in arrayed electrowetting optics. *Optics and photonics news*, 20(1) :20–26, 2009.
- [112] L Hou, J Zhang, N Smith, J Yang, and J Heikenfeld. A full description of a scalable microfabrication process for arrayed electrowetting microprisms. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(1) :015044, 2010.
- [113] Robert A Hayes and BJ Feenstra. Video-speed electronic paper based on electrowetting. *Nature*, 425(6956) :383–385, 2003.
- [114] Vijay Srinivasan, Vamsee K Pamula, and Richard B Fair. An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids. *Lab on a Chip*, 4(4) :310–315, 2004.
- [115] Hong Liu, Saman Dharmatilleke, Devendra K. Maurya, and Andrew a O Tay. Dielectric materials for electrowetting-on-dielectric actuation. *Microsystem Technologies*, 16(3) :449–460, 2010.
- [116] Florian Lapierre. *Electromouillage sur diélectrique (EWOD) : conception et réalisation de dispositifs microfluidiques originaux sur surfaces superhydrophobes*. PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat en Micro et Nano Technologies, Acoustique et Télécommunications, Université de Lille 1.
- [117] Yan-You Lin, Randall D Evans, Erin Welch, Bang-Ning Hsu, Andrew C Madison, and Richard B Fair. Low Voltage Electrowetting-on-Dielectric Platform using Multi-Layer Insulators. *Sensors and actuators. B, Chemical*, 150(1) :465–470, sep 2010.
- [118] Daniel Brassard, Lidija Malic, François Normandin, Maryam Tabrizian, and Teodor Veres. Water-oil core-shell droplets for electrowetting-based digital microfluidic devices. *Lab on a chip*, 8 :1342–1349, 2008.
- [119] Michael G. Pollack, Richard B. Fair, and Alexander D. Shenderov. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Applied Physics Letters*, 77(11) :1725, 2000.
- [120] R Baviere, J Boutet, and Y Fouillet. Dynamics of droplet transport induced by electrowetting actuation. *Microfluidics and nanofluidics*, pages 287–294, 2008.
- [121] Hyejin Moon, Aaron R. Wheeler, Robin L. Garrell, Joseph A. Loo, and Chang-Jin Kim. An integrated digital microfluidic chip for multiplexed proteomic sample preparation and analysis by MALDI-MS. *Lab on a Chip*, 6(9) :1213, 2006.
- [122] Sung-Yueh Wu and Wensyang Hsu. Wireless EWOD/DEP chips powered and controlled through LC circuits and frequency modulation. *Lab on a chip*, pages 3101–3109, 2014.

- [123] Zhang Kai-Di, Zeng Xiang-Yu, Zhi Zeng, and Tao Guo-Wei. Reliability of a Compact and Portable Chemiluminescence Detector. *International Journal of Automation and Smart Technology*, 4(4) :222–227, 2014.
- [124] Debalina Chatterjee, Boonta Hetayothin, and AR Wheeler. Droplet-based microfluidics with nonaqueous solvents and solutions. *Lab Chip*, 1(December 2005), 2006.
- [125] SK Fan, PW Huang, TT Wang, and YH Peng. Cross-scale electric manipulations of cells and droplets by frequency-modulated dielectrophoresis and electrowetting. *Lab Chip*, pages 1325–1331, 2008.
- [126] Chenhui Li and Hongrui Jiang. Fabrication and Characterization of Flexible Electrowetting on Dielectrics (EWOD) Microlens. *Micromachines*, 5 :432–441, 2014.
- [127] Chang Wu. *Dispositif microfluidique utilisant la technologie d'électromouillage sur isolant dédié à la préparation d'échantillons pour des analyses biologiques : application au suivi en ligne de bioprocédés*. PhD thesis, 2012. Thèse de doctorat en Micro et Nano Technologies, Acoustique et Télécommunications, Université de Lille 1.
- [128] Daniel A. Bartholomeusz, Ronald W. Boutté, and Joseph D. Andrade. Xurography : rapid prototyping of microstructures using a cutting plotter. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 14(6) :1364–1374, 2005.
- [129] Yan-You Lin, Erin R F Welch, and Richard B Fair. Low voltage picoliter droplet manipulation utilizing electrowetting-on-dielectric platforms. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 173 :338–345, oct 2012.
- [130] Y Li, W Parkes, L Haworth, a Stokes, K Muir, P Li, a Collin, N Hutcheon, R Henderson, and B Rae. Anodic Ta₂O₅ for CMOS compatible low voltage electrowetting-on-dielectric device fabrication. *Solid-State Electronics*, 52(9) :1382–1387, sep 2008.
- [131] Manjeet Dhindsa, Stein Kuiper, and Jason Heikenfeld. Reliable and low-voltage electrowetting on thin parylene films. *Thin Solid Films*, 519(10) :3346–3351, mar 2011.
- [132] Dimitrios P Papageorgiou, Angeliki Tserepi, Andreas G Boudouvis, and Athanasios G Papathanasiou. Superior performance of multilayered fluoropolymer films in low voltage electrowetting. *Journal of colloid and interface science*, 368(1) :592–8, mar 2012.
- [133] Hung Ping-Yi, Lu Hsin-Yi, Fan Shih-Kang, and Lu Yen-Wen. Mechatronic Systems in Digital Microfluidics. *International Journal of Automation and Smart Technology*, 4(4) :216–221, 2014.
- [134] Huijiang Ding, Saman Sadeghi, Gaurav J. Shah, Supin Chen, Pei Yuin Keng, Chang-Jin Kim, and R. Michael van Dam. Accurate dispensing of volatile reagents on demand for chemical reactions in EWOD chips. *Lab on a Chip*, 12(18) :3331, 2012.
- [135] M.J. Schertzer, R. Ben-Mrad, and P.E. Sullivan. Using capacitance measurements in EWOD devices to identify fluid composition and control droplet mixing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 145(1) :340–347, mar 2010.
- [136] Ryan Fobel, Christian Fobel, and Aaron R. Wheeler. DropBot : An open-source digital microfluidic control system with precise control of electrostatic driving force and instantaneous drop velocity measurement. *Applied Physics Letters*, 102(19) :1–5, 2013.
- [137] EAJ Marcatili. Bends in optical dielectric guides. *Bell System Technical Journal*, 48(7) :2103–2132, 1969.

- [138] Bjorn Agnarsson. *Symmetric Evanescent-Wave Platform for Optical Excitation and Sensing in Aqueous Solutions*. PhD thesis, University of Iceland, 2010.
- [139] T Tamir. Integrated optics ch. 2. *Topics in Applied Physics*, 7, 1979.
- [140] John Bigeon. *Propagation sub-longueur d'onde au sein de nanotubes et nanofils polymères passifs et actifs*. PhD thesis, Université Rennes 1, 2014.
- [141] Chung-Yen Chao and L Jay Guo. Design and optimization of microring resonators in biochemical sensing applications. *Journal of Lightwave Technology*, 24(3) :1395, 2006.
- [142] Gun-Duk Kim, Geun-Sik Son, Hak-Soon Lee, Ki-Do Kim, and Sang-Shin Lee. Integrated photonic glucose biosensor using a vertically coupled microring resonator in polymers. *Optics Communications*, 281(18) :4644–4647, 2008.
- [143] Camille Delezoide, Joseph Lautru, Joseph Zyss, Isabelle Ledoux-Rak, and Chi Thanh Nguyen. Vertically coupled polymer microresonators for optofluidic label-free biosensors. In *SPIE OPTO*, pages 826416–826416. International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [144] Farshid Ghasemi, Ali A Eftekhar, David S Gottfried, Xuezheng Song, Richard D Cummings, and Ali Adibi. Self-referenced silicon nitride array microring biosensor for toxin detection using glycans at visible wavelength. In *SPIE BiOS*, pages 85940A–85940A. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [145] Ligu Gao, Li Lin, Juanyuan Hao, Weifeng Wang, Renping Ma, Hongbo Xu, Jingsheng Yu, Nan Lu, Wenchong Wang, and Lifeng Chi. Fabrication of split-ring resonators by tilted nanoimprint lithography. *Journal of colloid and interface science*, 360(1) :320–323, 2011.
- [146] Allen HJ Yang and David Erickson. Optofluidic ring resonator switch for optical particle transport. *Lab on a Chip*, 10(6) :769–774, 2010.
- [147] Marion Specht, Nolwenn Huby, Hervé Lhermite, Rigoberto Castro-Beltran, Bruno Bêche, et al. Fabrication and optical characterization of pedestal micro-structures on duv210 polymer : waveguides structures towards micro-resonators. *European Physical Journal : Applied Physics*, 70(3) :30503, 2015.
- [148] Amnon Yariv. Universal relations for coupling of optical power between microresonators and dielectric waveguides. *Electronics letters*, 36(4) :321–322, 2000.
- [149] Keiichiro Fuwa and BL Valle. The physical basis of analytical atomic absorption spectrometry. the pertinence of the beer-lambert law. *Analytical Chemistry*, 35(8) :942–946, 1963.
- [150] Mahdi Bahadoran, Ahmad Fakhurrrazi Ahmad Noorden, Kashif Chaudhary, Faeze Sadat Mohajer, Muhammad Safwan Aziz, Shahrin Hashim, Jalil Ali, and Preecha Yupapin. Modeling and analysis of a microresonating biosensor for detection of salmonella bacteria in human blood. *Sensors*, 14(7) :12885–12899, 2014.
- [151] Chinda Chaichuay, Preecha P Yupapin, and Prajak Saeung. The serially coupled multiple ring resonator filters and vernier effect. *Opt. Appl*, 39(1) :175–194, 2009.
- [152] Sanjoy Mandal, Kamal Dasgupta, TK Basak, and SK Ghosh. A generalized approach for modeling and analysis of ring-resonator performance as optical filter. *Optics communications*, 264(1) :97–104, 2006.

- [153] Mario La Notte, Benedetto Troia, Tommaso Muciaccia, Carlo Edoardo Campanella, Francesco De Leonardis, and Vittorio Passaro. Recent advances in gas and chemical detection by vernier effect-based photonic sensors. *Sensors*, 14(3) :4831–4855, 2014.
- [154] M Sumetsky. Optimization of optical ring resonator devices for sensing applications. *Optics letters*, 32(17) :2577–2579, 2007.
- [155] Camille Delezoide, Marion Salsac, Joseph Lautru, Hervé Leh, Claude Nogues, Joseph Zyss, Malcolm Buckle, Isabelle Ledoux-Rak, and Chi Thanh Nguyen. Vertically coupled polymer microracetrack resonators for label-free biochemical sensors. *arXiv preprint arXiv :1404.3968*, 2014.
- [156] Chung-Yen Chao and L Jay Guo. Reduction of surface scattering loss in polymer microrings using thermal-reflow technique. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 16(6) :1498–1500, 2004.
- [157] Pauline Girault, Nathalie Lorrain, Luiz Poffo, Mohammed Guendouz, Jonathan Lemaitre, Christiane Carré, Michel Gadonna, Dominique Bosc, and Guillaume Vignaud. Integrated polymer micro-ring resonators for optical sensing applications. *Journal of Applied Physics*, 117(10) :104504, 2015.
- [158] J Zhang, KL Tan, and HQ Gong. Characterization of the polymerization of su-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (mems). *Polymer testing*, 20(6) :693–701, 2001.
- [159] Kaixin Chen and Hau Ping Chan. Silicon oxynitride optical waveguide ring resonator utilizing a two-mode interferometer structure. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 2011.
- [160] Kristjan Leosson and Björn Agnarsson. Integrated biophotonics with cytop. *Micromachines*, 3(1) :114–125, 2012.
- [161] Uwe Hollenbach, Hans-Jürgen Böhm, Jürgen Mohr, Ludwig Ross, and Dirk Samiec. Uv light induced single mode waveguides in polymer for visible range application. In *Proceedings of the European Conference on Integrated Optics (ECIO), paper THD3, Copenhagen, Denmark*, pages 25–27, 2007.
- [162] Richard Daviau. Fabrication of surface plasmon waveguides on cytop. 2009.
- [163] M Rafaat El-Gewely. *Biotechnology annual review*, volume 9. Elsevier, 1996.
- [164] Steve Arscott. Su-8 as a material for lab-on-a-chip-based mass spectrometry. *Lab on a Chip*, 14(19) :3668–3689, 2014.
- [165] M De Vittorio, MT Todaro, T Stomeo, R Cingolani, D Cojoc, and E Di Fabrizio. Two-dimensional photonic crystal waveguide obtained by e-beam direct writing of su8-2000 photoresist. *Microelectronic engineering*, 73 :388–391, 2004.
- [166] M Shaw, D Nawrocki, R Hurditch, and D Johnson. Improving the process capability of su-8. *Microsystem Technologies*, 10(1) :1–6, 2003.
- [167] Om Prakash Parida and Navakant Bhat. Characterization of optical properties of su-8 and fabrication of optical components. In *Proceedings of the International Conference on Optics and Photonics, Chandigarh, India*, volume 30, 2009.
- [168] Ru Feng and Richard J Farris. Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of su8 negative photoresist coatings. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(1) :80, 2003.

- [169] Santeri Tuomikoski and Sami Franssila. Free-standing su-8 microfluidic chips by adhesive bonding and release etching. *Sensors and Actuators A : Physical*, 120(2) :408–415, 2005.
- [170] J Zhang, KL Tan, GD Hong, LJ Yang, and HQ Gong. Polymerization optimization of su-8 photoresist and its applications in microfluidic systems and mems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(1) :20, 2001.
- [171] Xi-Bin Wang, Jian Sun, Chang-Ming Chen, Xiao-Qiang Sun, Fei Wang, and Da-Ming Zhang. Thermal uv treatment on su-8 polymer for integrated optics. *Optical Materials Express*, 4(3) :509–517, 2014.
- [172] Ya-na Shang, Qing-yan Ni, Ding Ding, Na Chen, and Ting-yun Wang. Fabrication of optical fiber sensor based on double-layer su-8 diaphragm and the partial discharge detection. *Optoelectronics Letters*, 11 :61–64, 2015.
- [173] RAFAŁ Walczak, Patrycja Sniadek, and Jan A Dziuban. Su-8 photoresist as material of optical passive components integrated with analytical microsystems for real-time polymerase chain reaction. *Optica Applicata*, 41(4) :873–884, 2011.
- [174] AA Bettiol, TC Sum, JA Van Kan, and F Watt. Fabrication of micro-optical components in polymer using proton beam micro-machining and modification. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 210 :250–255, 2003.
- [175] K Gut, T Pustelny, and D Nabaglo. The influence of the rotational speed of the polymer su8 on the thickness of the waveguide layer. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 118(6) :1136, 2010.
- [176] K Gut and D Nabaglo. Measurements of the attenuation by means of the scattered light of planar waveguide structure, basing on the polymer su8 on a substrate of sodium-calcium glass. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 116(3) :307, 2009.
- [177] Liu Yang, Daoxin Dai, Jianjun He, and Sailing He. Observation of the thermal nonlinear optical effect in a microring resonator based on a small su-8 polymer ridge optical waveguide. In *Asia Communications and Photonics*, pages 76310B–76310B. International Society for Optics and Photonics, 2009.
- [178] Cosimo Lacava, MJ Strain, Paolo Minzioni, Ilaria Cristiani, and Marc Sorel. Integrated nonlinear mach zehnder for 40 gbit/s all-optical switching. *Optics express*, 21(18) :21587–21595, 2013.
- [179] Di Liang. *High-index-contrast Ridge Waveguide Devices for Integrated Photonic and Optoelectronic Applications*. ProQuest, 2007.
- [180] Francisco Prieto, B Sepulveda, A Calle, Andreu Llobera, Carlos Domínguez, Antonio Abad, A Montoya, and Laura M Lechuga. An integrated optical interferometric nanodevice based on silicon technology for biosensor applications. *Nanotechnology*, 14(8) :907, 2003.
- [181] Mohammed Zourob and Akhlesh Lakhtakia. *Optical guided-wave chemical and biosensors II*, volume 8. Springer Science & Business Media, 2010.
- [182] Yurii Vlasov and Sharee McNab. Losses in single-mode silicon-on-insulator strip waveguides and bends. *Optics express*, 12(8) :1622–1631, 2004.
- [183] Adam Densmore, Dan-Xia Xu, Philip Waldron, Siegfried Janz, Pavel Cheben, J Lapointe, André Delâge, Boris Lamontagne, JH Schmid, and Edith Post. A silicon-on-insulator photonic wire based evanescent field sensor. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 18(23) :2520–2522, 2006.

- [184] MA Webster, RM Pafchek, A Mitchell, and TL Koch. Width dependence of inherent tm-mode lateral leakage loss in silicon-on-insulator ridge waveguides. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 19(6) :429–431, 2007.
- [185] Paul Muellner, Norman Finger, and Rainer Hainberger. Lateral leakage in symmetric soi rib-type slot waveguides. *Optics express*, 16(1) :287–294, 2008.
- [186] RA Synowicki, Greg K Pribil, Gerry Cooney, Craig M Herzinger, Steven E Green, Roger H French, Min K Yang, John H Burnett, and Simon Kaplan. Fluid refractive index measurements using rough surface and prism minimum deviation techniques. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(6) :3450–3453, 2004.
- [187] Walter G Driscoll and William Vaughan. Handbook of optics. *New York : McGraw-Hill*, 1978, 1, 1978.
- [188] Lei Jin, Mingyu Li, and Jian-Jun He. Optical waveguide double-ring sensor using intensity interrogation with a low-cost broadband source. *Optics letters*, 36(7) :1128–1130, 2011.
- [189] RE Fontana, J Katine, M Rooks, R Viswanathan, J Lille, S MacDonald, E Kratschmer, C Tsang, S Nguyen, N Robertson, et al. E-beam writing : a next-generation lithography approach for thin-film head critical features. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 38(1) :95–100, 2002.
- [190] Andreas Finn. Direct patterning of optical coupling devices in polymer waveguides. 2014.
- [191] Harry J Levinson. Principles of lithography. SPIE Bellingham, 2005.
- [192] Burn Jeng Lin. Optical lithography : here is why. SPIE Bellingham, 2010.
- [193] Jacques Cognard. *Science et technologie du collage*. PPUR presses polytechniques, 2000.
- [194] Bjorn Agnarsson, Jennifer Halldorsson, Nina Arnfinnsdottir, Saevar Ingthorsson, Thora-rinn Gudjonsson, and Kristjan Leosson. Fabrication of planar polymer waveguides for evanescent-wave sensing in aqueous environments. *Microelectronic Engineering*, 87(1) :56–61, 2010.
- [195] P Degenaar, B Le Pioufle, L Griscom, A Tbrier, Y Akagi, Y Morita, Y Murakami, K Yokoyama, H Fujita, and E Tamiya. A method for micrometer resolution patterning of primary culture neurons for spm analysis. *Journal of biochemistry*, 130(3) :367–376, 2001.
- [196] Allen H J Yang and David Erickson. Optofluidic ring resonator switch for optical particle transport. *Lab on a chip*, 10(December 2009) :769–774, 2010.
- [197] Sarah L Westcott, Jiangquan Zhang, Robert K Shelton, Nellie MK Bruce, Sachin Gupta, Steven L Keen, Jeremy W Tillman, Lara B Wald, Brian N Strecker, AT Rosenberger, et al. Broadband optical absorbance spectroscopy using a whispering gallery mode microsphere resonator. *Review of Scientific Instruments*, 79(3) :033106, 2008.
- [198] Stephen Y Chou, Peter R Krauss, and Preston J Renstrom. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Applied physics letters*, 67(21) :3114–3116, 1995.
- [199] Jukka Viheriälä, Juha Kontio, Markus Pessa, and Tapio Niemi. *Nanoimprint lithography-next generation nanopatterning methods for nanophotonics fabrication*. INTECH Open Access Publisher, 2010.
- [200] Stephen A Campbell. *The science and engineering of microelectronic fabrication*. Oxford University Press, USA, 1996.