



HAL
open science

Développement et intégration de microcapteurs de pH et de température dans des dispositifs microfluidiques polymères

Imene Feriel Ait-Ali

► **To cite this version:**

Imene Feriel Ait-Ali. Développement et intégration de microcapteurs de pH et de température dans des dispositifs microfluidiques polymères. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10003 . tel-02003350

HAL Id: tel-02003350

<https://theses.hal.science/tel-02003350>

Submitted on 1 Feb 2019

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.

N° d'ordre

Année 2014

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE Electronique, Electrotechnique et Automatique

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue le 13 Janvier 2014 par

Mme Imene Ferial AIT-ALI

Développement et intégration de microcapteurs de pH et de température dans des dispositifs microfluidiques polymères

Directrice de thèse : Pr. Rosaria FERRIGNO

Co-Encadrant : Dr. Michel CABRERA

Co-Encadrant : Dr. Vincent SEMET

JURY :

Pr. GROS Pierre, Université Paul Sabatier, Toulouse, Rapporteur

Dr. BERGAUD Christian, LAAS Toulouse, Rapporteur

Pr. GIANI Alain, Université Montpellier II, Examineur

Dr. SEMET Vincent, Université Claude Bernard Lyon, Co-encadrant

Dr. CABRERA Michel, INL Lyon, Co-encadrant

Pr. FERRIGNO Rosaria, Université Claude Bernard Lyon, Directrice de thèse

*"Ce qu'on obtient en atteignant nos objectifs n'est pas aussi important
que ce que l'on devient en les atteignant. »*

Zig Ziglar

Remerciements

Tant de choses vécues et de chemins parcourus depuis le commencement de cette thèse de doctorat. Un parcours incroyablement enrichissant sur le plan scientifique mais aussi humain. Cette expérience s'achève ici, elle n'aurait pas été possible sans ceux qui m'ont accompagnée, guidée et encouragée. Je souhaite à présent leur exprimer toute ma reconnaissance.

Tout d'abord, je remercie les membres du jury, Messieurs Alain Giani, Pierre Gros et Christian Bergaud, d'avoir acceptés de prendre de leur temps pour juger mon travail et de l'attention dont ils ont fait preuve.

Mes remerciements les plus sincères sont destinés à ma directrice de thèse, le professeur Rosaria Ferrigno. Je la remercie de m'avoir fait confiance, de m'avoir transmis une méthode de travail rigoureuse et organisée dont j'ai pu voir les fruits pendant la rédaction de ce manuscrit. Je lui en suis grée également pour sa disponibilité et son écoute malgré ses nombreuses charges. Je tiens également à remercier mes co-encadrants, Messieurs Michel Cabrera et Vincent Semet pour leur aide, leurs conseils et leur contribution.

Je n'oublierai pas la super équipe qui m'a chaleureusement accueillie à mon arrivée à l'INL : Guillaume (G2), Cyrille, Kyan, Michael, Mathieu, Guillaume (Guinchon) et Jean-Nicolas. Merci pour tous les bons moments partagés (Gogole ball, Laser game, Karting, Kayak, Tacos,...). A mon tour, j'ai accueilli une nouvelle équipe de doctorants : Rabah, Renaud, Ruoxi, Xichen et Kévin. Je vous remercie pour votre gentillesse et vous souhaite du courage et beaucoup de réussite.

La dernière année de thèse étant souvent la plus riche en "émotions", j'ai eu la chance de pouvoir les partager avec Magalie, Jihane et Kévin, je vous remercie pour l'écoute, les conseils, les rires, les pauses déjeuner, les cafés et tout le "reste".

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de la plateforme NANOLYON. Je pense particulièrement à Jérôme et à Nicolas, votre disponibilité est sans faille et votre aide est précieuse. Je remercie également M. Pierre Morin, bénéficiaire de votre expérience était un réel tremplin.

Je n'oublie pas d'exprimer ma sympathie aux personnes que j'ai côtoyées pendant ces 3 années, je pense à : Patrick, Laurent, Philippe, Pascal, Yasmina, Jean-François, Anne-Laure, Marie-Charlotte et Louis.

Je dédie cette thèse à ma famille : mon frère Hichem, mon papa Djamel et ma maman Lynda, sans vous je ne serai jamais arrivée jusque là. Votre soutien, vos encouragements et votre affection sont les moteurs de la nouvelle vie que j'ai commencée loin de vous sur un autre continent.

Enfin, je terminerai par remercier Chérif, mon mari, dont la tendresse et le soutien ont été inconditionnels, je te remercie d'avoir été aussi fort pour nous deux, surtout durant ces derniers mois. Les pages de la thèse sont désormais tournées, à nous d'écrire la suite...

Table des matières

Préambule.....	1
<u>Chapitre I</u> - Microfluidique et Matériaux : Contexte, état de l'art et positionnement :	
I. Matériaux utilisés en microfluidique.....	7
I.1. Verre et silicium	10
I.2. Polydiméthylsiloxane	12
I.3. Polymères thermoplastiques	15
I.4. Réalisation de maîtres-modèles	21
II. Intégration de capteurs à base métallique sur substrat isolant en polymère.....	24
II.1. Généralités.....	24
II.2. La métallisation localisée par microtamponnage (μ TP)	27
III. Conclusion	31
Références bibliographiques.....	33
<u>Chapitre II</u> - Approches technologiques pour l'intégration de capteurs à base métallique dans des systèmes microfluidiques tout polymères :	
I. Présentation des dispositifs à fabriquer.....	49
I.1. Configuration microfluidique et réseau de capteurs associés	49
I.2. Matériau : Copolymère d'oléfine cyclique (COC)	52
II. Techniques de microstructuration du COC	54
II.1. Microstructuration par micro-usinage.....	54
II.2. Microstructuration par thermoformage.....	57
III. Microstructuration de pistes métalliques	63
III.1. Approche lift-off conventionnelle	64

III.2. Approche par microtamponnage	65
IV. Autres étapes : réalisation des vias et collage.....	69
IV.1. Réalisation des vias	69
IV.2. Collage	70
V. Conclusion.....	71
Références bibliographiques.....	72

Chapitre III - Préparation par électrodépôt de films minces d'oxyde d'iridium sensible au pH :

I. Définition et méthodes de mesure du pH.....	80
II. Etude bibliographique sur les oxydes métalliques sensibles au pH.....	81
II.1. Généralités.....	82
II.2. Films d'oxyde d'iridium sensibles au pH	85
III. Etude expérimentale de la formation de films d'IrO_x sensibles au pH.....	92
III.1. Partie expérimentale.....	92
III.2. Etude de la solution d'électrodépôt.....	94
III.3. Etude des protocoles d'électrodépôt.....	99
IV. Conclusion.....	117
Références bibliographiques	119

Chapitre IV - Caractérisation et intégration de microcapteurs pH à base d'oxyde IrO_x dans des dispositifs microfluidiques en COC :

I. Etude d'une électrode sensible au pH à base d'IrO_x réalisée par microtamponnage	127
II.1. Evolution de la réponse au cours du temps : étude de la stabilité.....	127
II.2. Reproductibilité.....	131
II.3. Mesure de pH de solutions non tamponnées.....	132
II. Etude expérimentale d'une électrode de référence Au/Ag/AgCl.....	134

I.1. Fabrication de l'électrode de référence Ag/AgCl.....	136
I.2. Caractérisation de l'électrode de référence Ag/AgCl.....	137
III. La cellule électrochimique	141
IV. Intégration du capteur pH dans un circuit microfluidique polymère	142
IV.1. Intégration du capteur pH dans un circuit en COC.....	142
IV.2. Mesure différentielle du pH à l'aide de deux cellules électrochimiques combinées	147
V. Conclusion	153
Références bibliographiques.....	154
 <u>Chapitre V</u> - Réalisation d'une thermorésistance sur substrat polymère à l'aide de techniques de métallisation active :	
I. Etude bibliographique.....	159
I.1. Méthodes de cartographie externes	159
I.2. Méthodes intégrées.....	160
II. Les thermorésistances.....	161
III. Géométrie des thermorésistances.....	164
IV. Description et validation du banc de caractérisation.....	165
V. Fabrication et caractérisation des thermorésistances.....	168
V.1. Par microtechnologie classique (lift-off).....	169
V.2. Par microtamponnage actif sur substrat polyimide.....	173
VI. Conclusion.....	180
Références bibliographiques.....	183
Conclusion générale et perspectives.....	186
Annexes.....	190

Préambule

Cette thèse a été effectuée dans le cadre du projet de recherche FUI ConProMi réunissant un consortium d'industriels et de laboratoires de recherche sous la coordination de la société ARaymond. L'objectif de ce FUI, mené avec le soutien du pôle de compétitivité Plastipolis et du pôle des Microtechniques de Franche-Comté, est d'étudier les convergences possibles entre les microtechnologies et les méthodes industrielles de mise en œuvre des polymères, à savoir le thermoformage et la thermo-injection, afin de réaliser des dispositifs microfluidiques en polymère à forte valeur ajoutée.

Dans ce contexte, **l'objectif de cette thèse est de démontrer la possibilité d'associer le thermoformage et le microtamponnage pour la réalisation de dispositifs microfluidiques à base de polymère dans lesquels sont intégrés des capteurs.** Les capteurs sélectionnés dans ce travail sont un capteur potentiométrique de mesure de pH et un capteur pour la mesure de la température (thermorésistance). Pour ces deux cas, les capteurs sont constitués de pistes métalliques microstructurées. Ainsi, nous proposons de démontrer dans ce cas particulier, l'adéquation d'approches se basant sur le microtamponnage pour la métallisation et la microstructuration des capteurs sur des surfaces thermoplastiques avec des procédés d'élaboration tels que le thermoformage. L'approche « conventionnelle » de fabrication de ces capteurs est une suite d'étapes de microtechnologies (photolithographie, évaporation, lift-off, etc...) effectuées en salle blanche. Or, dans un environnement industriel, il semble peu envisageable d'intégrer directement une salle blanche équipée de moyens de microtechnologies à un site industriel de plasturgie. En effet, les microtechnologies reposent sur une succession d'étapes effectuées avec des moyens de fabrication collective tandis que la plasturgie repose sur la production très rapide d'objets individuels avec relativement peu d'étapes. Pour résoudre ces contradictions, nous proposons donc de faire converger des procédés de microfabrication et un procédé de Lithographie Douce, le microtamponnage, qui pourraient être intégrés (à terme) dans une chaîne de plasturgie.

Concrètement pour le développement des capteurs, nous avons mis en œuvre des protocoles d'élaboration par microtamponnage, métallisation et électrochimie. Pour la fabrication de laboratoires-sur-puce prototypes, nous avons utilisé des moyens de thermoformage disponibles au laboratoire. La transposition à la thermo-injection est en cours par les partenaires industriels du FUI.

Ce mémoire est organisé en 5 chapitres.

Le Chapitre I, traitant de l'état de l'art, est divisé en deux parties. Dans la première partie, une revue des matériaux utilisés en microfluidique ainsi que leurs méthodes de microstructuration a été réalisée. Ainsi, l'intérêt de l'utilisation des polymères dans ce domaine tant pour la recherche que pour de futures applications industrielles est argumentée. Dans la seconde partie du chapitre, une revue sur les méthodes d'intégration de pistes métalliques et d'électrodes dans des dispositifs microfluidiques polymères est présentée. Nous montrons ainsi qu'il est possible de faire appel à des méthodes conventionnelles comme la photolithographie mais qu'il existe également d'autres méthodes en émergence comme le microtamponnage (microcontact printing) qui fait partie des procédés de Lithographie Douce (Soft Lithography) dont l'importance est croissante. L'industrie de la plasturgie désire amener de la valeur ajoutée aux pièces produites par l'intégration de capteurs métalliques. L'INL propose de montrer qu'une approche basée sur le microtamponnage pourrait être plus pertinente qu'une approche « conventionnelle ». **L'un des objectifs de cette thèse est d'étudier cette question sur un cas concret, l'intégration de capteurs de pH et de température dans des dispositifs microfluidiques. Ces objectifs ont été définis par les partenaires du projet FUI.** Nous avons fait le choix de ne pas présenter la bibliographie concernant les capteurs en eux-mêmes dans ce chapitre afin de ne pas l'alourdir. Ces parties bibliographiques sont décrites en introduction des chapitres dédiés au développement de chacun de ces capteurs.

Le Chapitre II est consacré aux méthodologies adoptées, aux techniques employées et aux protocoles utilisés dans ce travail de thèse. Nous présentons d'abord les structures fluidiques et métalliques que nous désirons réaliser à base d'un matériau thermoplastique : le COC¹ en justifiant notre choix. Par la suite nous décrivons et comparons deux méthodes employées pour microstructurer le COC, le micro-usinage et le thermoformage. L'élaboration du dispositif passant aussi par la réalisation des pistes métalliques des futurs capteurs, nous présentons les protocoles utilisés pour la mise en œuvre des approches par microtechnologie conventionnelle et par microtamponnage. A la fin du chapitre, le système microfluidique obtenu après les étapes de perçage des vias et de collage est également présenté.

Les travaux sur le capteur de pH font l'objet des deux chapitres suivants.

¹Copolymère d'Oléfine Cyclique

Le Chapitre III est consacré à l'étude de la couche sensible du capteur pH, *i.e.* une couche d'oxyde d'iridium (IrO_x) déposée sur une piste en or. L'introduction du chapitre est consacrée à une étude bibliographique permettant d'argumenter les raisons qui nous ont conduits à adopter cette méthode de mesure du pH ainsi que cet oxyde et son mode de préparation par électrodépôt. Puis, une étude des différents paramètres influençant les performances d'une couche d' IrO_x en termes de sensibilité est présentée. En effet, la littérature montre que les performances de ce film peuvent être affectées par les paramètres suivants : (i) la méthode de préparation de la solution de dépôt, (ii) la nature du substrat métallique sur lequel est déposé l'oxyde et (iii) la méthode électrochimique d'électrodépôt de l'oxyde d'iridium. Dans ce travail, nous avons également étudié l'influence de la méthode de microfabrication des pistes métalliques en or (microtechnologies et microtamponnage). Ce chapitre regroupe ainsi les résultats permettant de comparer différents modes d'électrodépôt : voltammétrie cyclique, potentiel constant, courant constant et potentiel pulsé en termes de sensibilité au pH de la couche déposée.

Dans le Chapitre IV, des tests de reproductibilité de ces couches ont été effectués ainsi que des mesures de stabilité sur plusieurs mois. Nous nous sommes également intéressés à l'électrode de référence à base d'argent et de chlorure d'argent (Ag/AgCl) composant le capteur de pH. Après avoir caractérisé les électrodes d' IrO_x et Ag/AgCl , celles-ci ont été couplées et intégrées en environnement microfluidique. Cette partie débute par une étude d'intégration de ces électrodes dans un dispositif en COC. Deux approches ont été comparées. Une approche *in-situ* où la fonctionnalisation des pistes en or est réalisée après intégration dans le canal microfluidique et une approche *ex-situ* où la fonctionnalisation est réalisée avant intégration. Finalement, un exemple de réalisation dans une configuration microfluidique originale permettant une mesure différentielle du pH, est présentée².

Le Chapitre V a pour objet le développement d'un capteur de température de type résistance métallique. En effet, la mesure de pH d'une solution doit être accompagnée de l'information de la température car la mesure potentiométrique est sensible à ce paramètre. Après une introduction sur ce type de capteurs, la géométrie sélectionnée dans ce projet est présentée et caractérisée. Les méthodes d'élaboration de ces capteurs sont présentées ainsi que des résultats préliminaires de caractérisation sont introduits.

² En PDMS.

Le mémoire s'achève finalement par une conclusion englobant un récapitulatif des résultats obtenus ainsi que des propositions de perspectives pour la suite de ce travail de thèse.

Chapitre I

Microfluidique et Matériaux : Contexte, état de l'art et positionnement

Comme discuté précédemment, l'objectif de cette thèse est de démontrer la capacité d'une approche par microtamponnage pour l'intégration de capteurs à base métallique dans des circuits microfluidiques en thermoplastique. Pour ces matériaux polymères, cette approche apparaît notamment plus pertinente en terme de production de masse qu'une approche de photolithographie classique. Ce chapitre a donc pour objectif de présenter à la fois le contexte et une étude bibliographique.

Après avoir discuté de l'importance occupée par les différents matériaux employés pour la réalisation de dispositifs microfluidiques, le cas des thermoplastiques est plus largement décrit. Les techniques utilisées pour leur microstructuration sont également présentées. Enfin, une présentation non-exhaustive des approches utilisées pour l'intégration de capteurs à base métallique est réalisée en s'attardant notamment sur les approches par microtamponnage.

I. Matériaux utilisés en microfluidique

La microfluidique est une science qui a émergé dans les années 1990 suite au développement de concepts tels que les Micro Total Analysis Systems (μ TAS) et les Laboratoires-sur-Puce (Lab-on-a-Chip). G.M. Whitesides a défini la microfluidique comme : «une science et une technologie des systèmes qui manipulent de petits volumes de fluides (10^{-9} à 10^{-18} L), en utilisant des canaux ayant une dimension caractéristique de quelques dizaines à centaines de micromètres » [1]. Cette discipline a également été identifiée en 2001, par une étude prospective du MIT comme «**une des dix technologies qui changeront le monde**», avec notamment des perspectives de développement importantes pour des applications en biologie et en chimie [2]. Ainsi, d'après un rapport récent de Yole Développement [3], le marché des systèmes microfluidiques dans le domaine des Sciences de la Vie est supposé atteindre 5700 millions US\$ en 2018 (pour 1400 millions US\$ en 2013).

Par rapport aux instruments de taille macroscopique, les dispositifs microfluidiques présentent divers intérêts parmi lesquels il est possible de citer :

- la manipulation de très petites quantités de matériel biologique ou de réactifs qui peuvent être rares et/ou coûteux grâce à la miniaturisation,
- l'intégration dans un dispositif unique des opérations successives qui sont nécessaires à un protocole complexe d'analyse [4],
- l'automatisation et la parallélisation des analyses pour atteindre du haut débit,
- la rapidité des analyses,

- l'utilisation d'un environnement biomimétique.

Historiquement, les premiers démonstrateurs intégrant de la microfluidique ont été réalisés en silicium [5] ou en verre [6][7]. Plus tard, d'autres matériaux ont été mis en œuvre : des élastomères notamment le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) [8], des thermoplastiques¹ [9] comme le Polyméthylméthacrylate (PMMA) [10], le Polycarbonate (PC) [11] ou le Copolymère d'oléfine cyclique (COC) [12].

La **Figure I-1** montre l'évolution de 1992 à 2013 du nombre de publications faisant référence à l'utilisation de ces divers matériaux pour des applications microfluidiques (d'après des données issues de Thomson Reuters ISI, Web of Science).

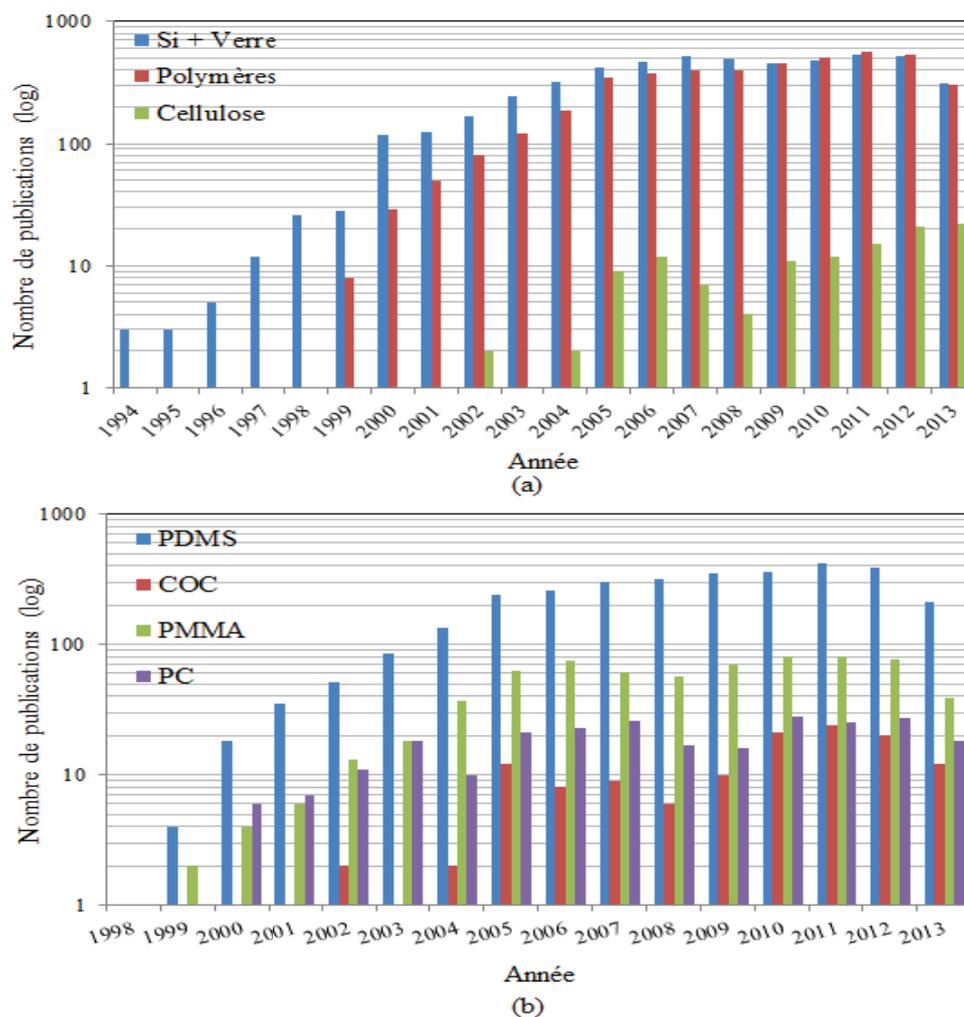


Figure I-1 : Evolution du nombre de publications faisant référence aux différents matériaux utilisés en microfluidique : (a) silicium et verre ,cellulose et polymères (PDMS, PC, PMMA et COC), (b) PDMS, COC, PMMA et PC. Date de la recherche 23/10/2013 en utilisant les mots clés suivants : microfluidic* and (Si or glass or cellulose or PDMS or PC or PMMA or COC).

¹ Les thermoplastiques sont constitués par l'association de molécules simples (*monomère*) en chaînes macromoléculaires linéaires. Par chauffages et refroidissements successifs, on peut modifier l'état et la viscosité des matières thermoplastiques, de façon réversible, par opposition aux élastomères dont la transformation est irréversible [9].

Sur la **Figure I-1.a**, on observe clairement la prédominance du silicium et du verre comme matériaux pour la fabrication de systèmes microfluidiques jusqu'au début des années 2000. A partir de cette date, l'utilisation de polymères pour fabriquer ces systèmes connaît une nette croissance surtout due à l'émergence du PDMS et des techniques de Lithographie Douce associées. Cette évolution a conduit, à la fin des années 2000, à un nombre de publications presque identique traitant de systèmes microfluidiques en polymères (PDMS, PMMA, PC et COC réunis), silicium et verre. On peut également noter au début des années 2000, l'émergence des systèmes microfluidiques en papier (cellulose) [13] qui se sont développés notamment dans le contexte de systèmes de diagnostic pour les pays en voie de développement.

S'agissant des polymères, on observe sur la **Figure I-1.b**, la primauté des systèmes microfluidiques fabriqués en PDMS depuis le début des années 2000. Néanmoins, en parallèle, l'emploi de thermoplastiques tels que le PMMA et le PC a également progressé. L'utilisation du COC est apparue plus tardivement et continue à être moins utilisée. Aujourd'hui même si le PDMS reste prédominant, les thermoplastiques occupent une part non négligeable.

Au niveau d'un laboratoire de recherche, le choix du(des) matériau(x) composant un système microfluidique repose sur différents critères dont notamment :

- (i) la compatibilité/adéquation du(des) matériau(x) par rapport à l'application visée notamment la tenue en température et la compatibilité chimique,
- (ii) la capacité de ce(s) matériau(x) à être microstructuré(s) ainsi que l'accessibilité à de telles technologies,

Lorsque le dispositif doit être produit industriellement, il faut aussi tenir compte du :

- (iii) coût du(des) matériau(x) ainsi que du coût des technologies utilisées et leur capacité à produire à grande échelle.

Le **Tableau I-1** regroupe les avantages et les inconvénients du silicium et du verre d'une part et des polymères d'autre part, en se basant sur l'aspect matériau mais aussi sur les procédés de fabrication qui y sont liés.

		Silicium et verre	Polymères
Avantages	Matériau	<ul style="list-style-type: none"> • Compatibilité avec les solvants organiques • Bonne conduction électrique et thermique 	<ul style="list-style-type: none"> • Légèreté /souplesse • Robustesse • Bon marché
	Technologies	<ul style="list-style-type: none"> • Fiabilité/maturité • Géométries contrôlées • Intégration hétérogène maîtrisée 	<ul style="list-style-type: none"> • Prototypage rapide • Méthodes de réplcation • Appareillage simple à complexe • Bas coût (réplication)
Inconvénients	Matériau	<ul style="list-style-type: none"> • Opacité (pour le silicium) • Incompatibilité avec les forts champs électriques (pour le silicium) • Fragilité • Coût élevé 	<ul style="list-style-type: none"> • Porosité (PDMS) • Faible résistance chimique aux solvants organiques (PC, PMMA) •
	Technologies	<ul style="list-style-type: none"> • Complexité • Procédés multi étapes • Environnement et appareils dédiés • Coût (infrastructures et équipements) 	<ul style="list-style-type: none"> • Réalisation d'un maître-modèle (coût, complexité) • Technologies moins matures dans le contexte microfluidique • Intégration hétérogène moins développée

Tableau I-1 : Avantages et inconvénients de la filière silicium/verre par rapport à la filière polymère en termes de propriétés des matériaux et de procédés technologiques de fabrication.

I.1. Verre et silicium

Historiquement, les technologies de microstructuration ont été développées pour le silicium et le verre par l'industrie de la microélectronique et des MEMS². Ces approches sont compatibles avec une production de masse et des solutions technologiques existent pour une intégration hétérogène afin d'augmenter la fonctionnalité des matériaux de base (verre ou silicium). Au-delà des capacités de microstructuration du silicium, ses propriétés de conduction électrique ont été exploitées. Ainsi l'intégration de capteurs chimiques basés sur des transistors à effet de champ dans des dispositifs microfluidiques a été démontrée [14].

Le silicium est microstructuré en utilisant une succession d'étapes telles que la centrifugation de résines photosensibles, la photolithographie et la gravure sèche ou humide. La gravure humide du silicium, partiellement protégé par la résine, s'effectue dans des bains chimiques d'hydroxyde de potassium (KOH). Cette technique est relativement facile à mettre

²Microsystème électromécanique (Microelectromechanical system)

en œuvre et à industrialiser. Cependant la gravure est fortement anisotrope. Le substrat est attaqué par la solution basique suivant des axes cristallographiques de manière préférentielle, donnant ainsi un profil de gravure caractéristique en trapèze ou en pyramide. Ceci est problématique à très petite échelle (< 50 nm) et lorsque les zones à graver sont trop proches les unes des autres. La gravure sèche quant à elle repose pour l'essentiel sur le bombardement de la surface à graver par des ions, ces ions étant généralement issus d'un plasma. La mise en œuvre de la gravure sèche est beaucoup plus difficile que pour une gravure humide [15].

L'utilisation du silicium en vue d'une production à grande échelle de circuits microfluidiques, présente des désavantages :

- le silicium souffre d'un handicap lié au coût. En effet, les dispositifs microfluidiques ont des dimensions beaucoup plus importantes (10 cm²) que les circuits intégrés microélectroniques (< 1 mm²) et l'on ne peut plus négliger le coût de base du matériau,
- il s'agit également d'un matériau fragile, se cassant facilement,
- il est opaque aux longueurs d'onde du visible et ultra-violet utilisées pour de la détection optique notamment en fluorescence,
- du fait de sa conductivité, il n'est pas compatible avec des applications nécessitant d'imposer un champ électrique (électrophorèse capillaire par exemple).

Le verre a donc tout naturellement été proposé pour compenser certaines des limitations présentées précédemment. C'est un matériau qui a un coût par cm² plus faible, une meilleure tenue au champ électrique, une transparence aux longueurs d'onde du visible et une bonne résistance chimique à la majorité des solvants et acides. L'inconvénient du verre est la maîtrise insuffisante des procédés de micro-usinage. Initialement, ceux-ci reposaient sur la gravure humide [16], procédé peu coûteux mais avec des limitations en termes de rapport de forme et de géométrie des canaux. Puis, des procédés de gravure ionique (DRIE)³ ont été mis au point [17]. Ils permettent d'améliorer le facteur de forme ainsi que la géométrie des canaux (verticalité des flancs, profondeur,...) mais à un coût plus élevé. Agilent Technologies [18] et Dolomite Microfluidics [19] sont des entreprises qui commercialisent des systèmes microfluidiques en verre destinés à des applications pour des analyses biologiques, médicales ou environnementales.

Pour ces deux matériaux, l'infrastructure requise pour leur microstructuration est celle d'une salle blanche. L'arrivée de la microfluidique dans des laboratoires de chimie et de

³DeepReactive Ion Etching (gravure ionique réactive profonde)

biologie a permis de faire émerger de nouveaux matériaux ainsi que les procédés de microstructuration associés.

I.2. Polydiméthylsiloxane

Les polymères ont rapidement été identifiés comme une alternative au verre et au silicium. Parmi eux, le plus populaire et celui ayant permis une démocratisation de la microfluidique est le PDMS (**Figure I-2**). Cette évolution a été menée dans le cadre de l'émergence d'une nouvelle filière de microtechnologie sous l'impulsion du Pr. Whitesides : la Lithographie Douce ou Soft-Lithography [20]. Cette technologie a véritablement permis l'essor de la recherche en microfluidique en permettant à de nombreux laboratoires de se lancer dans ce domaine, même avec un accès limité à des infrastructures de type salle blanche. Sous le terme "Lithographie Douce" sont regroupés un ensemble de technologies qui reposent toutes sur l'utilisation de ce matériau élastomère dont les plus connus sont la réplique par moulage et le microtamponnage (micro contact printing), techniques qui sont exposées par la suite.

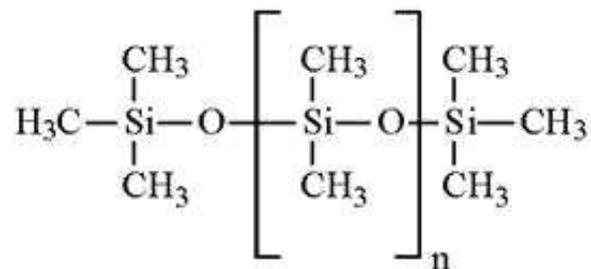


Figure I-2 : Structure chimique du PDMS ($3 \leq n \leq$ plusieurs milliers d'unités).

Dans les deux cas, il est d'abord nécessaire d'obtenir un bloc de PDMS microstructuré grâce à une réplique par moulage d'un maître-modèle (**Figure I-3**). Concrètement, pour fabriquer le maître-modèle, le motif à réaliser est imprimé sur un masque (film plastique ou chrome/quartz) et reproduit sur un substrat lors d'une étape de photolithographie, ce substrat ayant été préalablement enduit d'une résine photosensible comme la SU-8 (**Annexe 1**). Après recuit, le substrat est exposé aux UV, subit un éventuel recuit et est développé dans un bain chimique. Après développement, le substrat est silanisé en phase vapeur. Le PDMS (monomère et agent réticulant en proportion 10:1 respectivement) est dégazé puis versé sur le substrat microstructuré qui joue le rôle de maître-modèle, l'ensemble est laissé à réticuler pendant 2 h à 60°C [21]. Le réplica ainsi obtenu, qui reprend fidèlement les motifs du maître-modèle, est démoulé aisément de ce dernier du fait de la faible énergie de surface du PDMS ainsi que de son élasticité [22]. Dans le cas de la réalisation d'un circuit microfluidique, le

réplica est collé à une plaque (PDMS, silicium ou verre) afin d'obtenir un dispositif étanche (**Figure I-3.f**). La fermeture peut être réversible, ce qui est pratique pour mettre au point le dispositif. Elle peut être également irréversible après activation des deux surfaces par un plasma O_2 (1 min à 900mT). Pour permettre l'injection des fluides à l'intérieur du système ainsi scellé, les entrées/sorties sont percées à l'aide d'un perforateur d'une taille égale ou légèrement inférieure à celle des tubes microfluidiques utilisés. Dans le cas d'une opération de microtamponnage (**Figure I-3.g**), le réplica en PDMS est plongé, après démoulage, dans une encre puis mis en contact avec le substrat à tamponner. Cette simplicité de fabrication de microstructures dans du PDMS explique l'engouement qu'a suscité ce matériau.

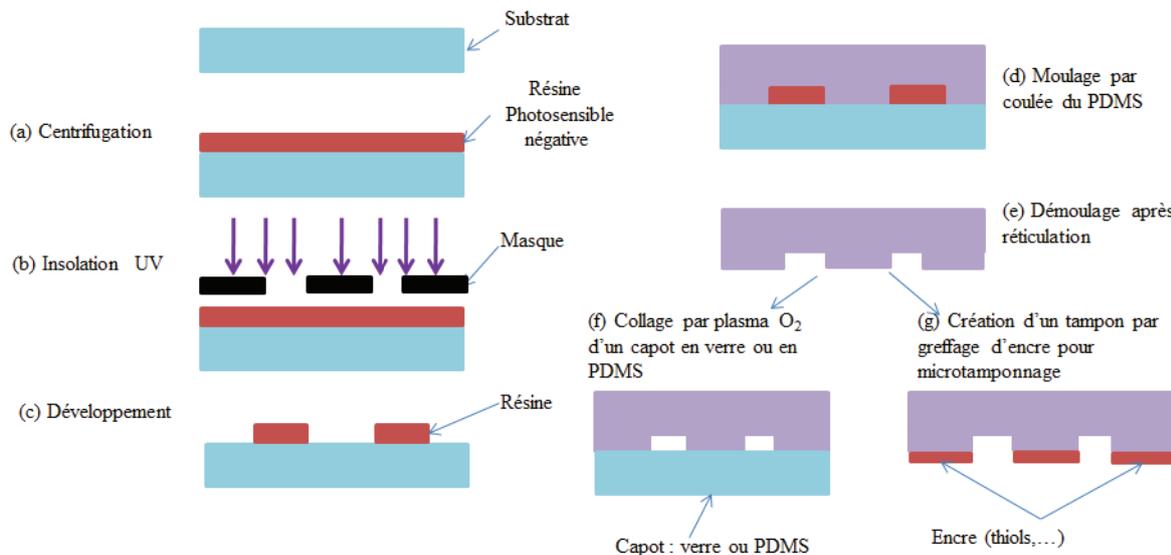


Figure I-3 : Procédé de Lithographie Douce pour l'obtention (f) d'un circuit microfluidique en PDMS ou (g) d'un tampon de microtamponnage.

L'étape limitante dans ce procédé est la réalisation du maître-modèle qui est généralement obtenu par photolithographie sur résine épaisse. Une fois celui-ci obtenu, il peut être répliqué de multiples fois. Ceci constitue un intérêt important pour la réalisation de circuits microfluidiques et cette technologie est particulièrement adaptée pour le prototypage rapide grâce à la rapidité du procédé de réplification. Les masques plastiques sont également rapides à obtenir contrairement aux masques en chrome/quartz, et coûtent jusqu'à 100 fois moins chers. Cependant les masques plastiques ne permettent pas d'atteindre une aussi bonne résolution que les masques chrome/quartz (respectivement $20\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$). Cela étant dit, pour la plupart des applications microfluidiques, une résolution de $20\ \mu\text{m}$ est suffisante.

Les propriétés intrinsèques du PDMS explique également son attractivité pour le développement de composants microfluidiques [23][24][25]. Il est chimiquement inerte, stable à la chaleur, perméable aux gaz (O_2 , CO_2) et également moins cher que le silicium ou le

verre. Sa microstructuration (une fois le maître-modèle obtenu) requiert moins de temps et de moyens techniques que le verre et le silicium. Le PDMS peut reproduire de manière fidèle des microstructures à l'échelle du nanomètre [26][27]. Ses propriétés élastiques lui permettent d'épouser des surfaces lisses et non planaires et d'être facilement décollé d'un maître-modèle sans l'endommager. Son élasticité permet en plus d'intégrer des vannes microfluidiques en profitant de la déformabilité de fines membranes en PDMS [21]. Ce matériau est également transparent aux longueurs d'onde allant de l'UV au proche IR (240 nm-1100 nm), ce qui facilite l'observation (visuelle ou vidéomicroscopique) du contenu des microcanaux. Il est donc compatible avec de nombreuses méthodes de détection optique [21]. Il est également biocompatible et non toxique et est traditionnellement utilisé comme biomatériau dans les cathéters, les tubes de drainage, l'isolation pour les stimulateurs cardiaques, les implants du nez et de l'oreille [28][29][24]. Néanmoins, sa tenue aux produits chimiques est limitée, il se déforme au contact de solvants tels que le chloroforme, l'éther et à moindre mesure, avec l'acétone et le propanol [30]. Les traitements de surface réalisés sur le PDMS sont souvent peu stables avec le temps (par exemple oxydation O₂) et vu sa nature hydrophobe il peut adsorber sur sa surface des molécules lipophiles (protéines) et en relarguer d'autres dans la solution ambiante, ce qui peut être gênant pour certaines expériences biologiques [30]. L'intégration de métaux (électrodes ou résistances) dans un dispositif microfluidique en PDMS est généralement obtenue par des étapes de photolithographie, évaporation et lift-off sur un substrat de verre qui est ensuite collé au PDMS [31]. Fluidigm [32] est un exemple d'entreprise qui fabrique des dispositifs microfluidiques en PDMS destinés à la biologie.

Une étude du prix de dispositifs en PDMS en fonction du nombre de pièces produites (**Figure I-4**) démontre clairement que ce prix évolue très peu [33]. Ce matériau est donc particulièrement apprécié pour du prototypage rapide mais n'est pas compatible pour une production de masse. Dans le cas d'une production à grande échelle, d'autres polymères, les thermoplastiques, semblent plus adaptés car faisant appel à des techniques de réplique par injection ou thermoformage.

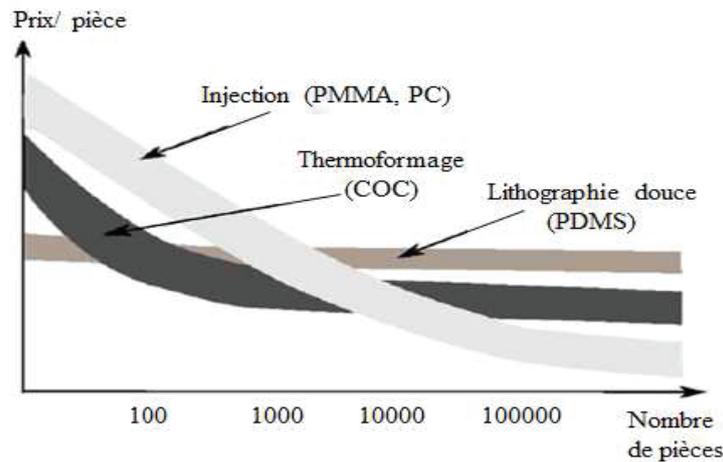


Figure I-4 : Evolution du prix d'une pièce en fonction du nombre de pièces produites par injection, par thermoformage ou par lithographie douce [33].

I.3. Polymères thermoplastiques

D'après la **Figure I-4**, il apparaît que les thermoplastiques, mis en forme et microstructurés par réplcation par injection et thermoformage, sont plus adaptés à la production de masse. En effet, le prix de revient des pièces décroît avec le nombre de pièces produites ce qui s'explique par des temps de cycle courts et une automatisation. Ces techniques de microstructuration sont des méthodes de fabrication utilisées en plasturgie (usinage [34], injection [35] et thermoformage [36]).

I.3.a. Classification des polymères thermoplastiques

On rappelle qu'un polymère désigne une macromolécule organique obtenue par répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [37]. Il peut être schématisé par l'enchaînement suivant, dénommé chaîne macromoléculaire :



où A représente l'unité constitutive⁴.

Les polymères obtenus par la répétition d'une seule unité constitutive sont des homopolymères. Par opposition, les copolymères ont des chaînes comportant plus d'un type d'unité de répétition [38].

Si nous nous limitons au cas des polymères thermoplastiques, ceux-ci sont constitués de chaînes moléculaires faiblement liées. Une fois chauffés à une température supérieure à leur température de transition vitreuse (T_g), ils deviennent suffisamment fluides pour être

⁴L'unité constitutive pour le PMMA est ($A = C_5H_8O_2$), pour le PC ($A = CO-O-pPh-C(CH_3)_2-pPh-O$), pour le PDMS ($A = C_2H_6OSi$) et pour le COC voir (Figure I-5.c)

moulés ou remoulés dans des formes spécifiques. Leur transformation est réversible, cependant il existera un certain degré de dégradation entre une pièce neuve et une pièce fondue et remoulée. Les structures chimiques des principaux thermoplastiques utilisés en microfluidique (le PMMA, le PC et le COC) sont données dans la **Figure I-5**.

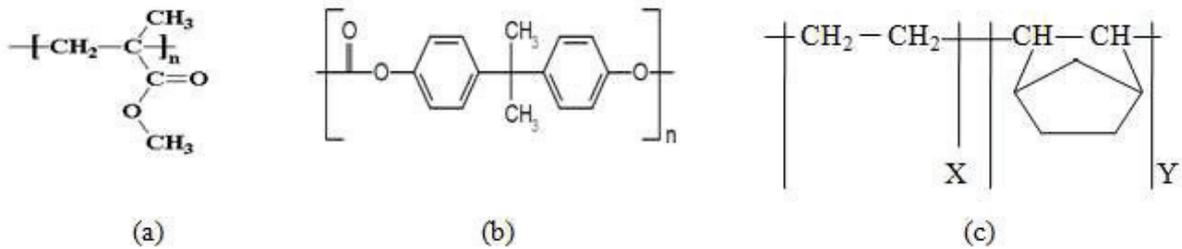


Figure I-5 : Structures chimiques de quelques thermoplastiques : (a) PMMA, (b) PC, (c) COC⁵.

Le PMMA et le PC présentent le défaut d'avoir une tenue médiocre aux solvants organiques tels que le méthanol et l'acétonitrile. Pour cette raison, dans ce travail, nous avons utilisé un substrat, le COC, qui lui a une très bonne tenue à la plupart des solvants organiques. L'INL a développé lors de ces dernières années une activité de recherche dirigée par P. Morin sur le thermoformage et le micro-usinage de ce matériau [39][40]. Deux équipements⁶ issus de ces recherches ont été utilisés dans le cadre de cette thèse [41]. Des microsystèmes fluidiques fabriqués en thermoplastiques sont commercialisés par des entreprises telles que Micronit Microfluidics [42] ou Chip Shop [43].

I.3.b. Procédés de microstructuration de polymères thermoplastiques

I.3.b.i. Micro-usinage

Le micro-usinage a été l'une des premières techniques adaptées à la microfluidique. Il consiste à retirer de la matière d'un substrat par l'action mécanique d'un outil tel qu'une fraise [44]. La plupart des réalisations concernant l'usinage de polymères pour des applications microfluidiques ont été brevetées et non publiées [45]. Peu de littérature existe à ce sujet. Nous avons donc étendu notre étude à d'autres applications.

En 1996, les laboratoires Abbott ont fabriqué un exemple de système microfluidique tout polymère qui consiste en des canaux de 800 µm de diamètre, en utilisant une machine de fraisage commandée par ordinateur [46]. En 2008, Filiz et al. ont usiné des micropièces en PMMA pour des implants médicaux [47]. Cette approche est en fait plus généralement

⁵ X et Y sont des motifs répétitifs

⁶ Commercialisés par la Start-up AREMAC POLYMER sous les noms OPTIMAC5 et THERMOMAC3

utilisée pour réaliser un maître-modèle en vue d'une réplification [34][48], comme présenté sur la **Figure I-6**. Celle-ci montre un exemple de procédé de fabrication de systèmes polymères (PDMS) à partir d'un maître-modèle métallique réalisé par micro-usinage.

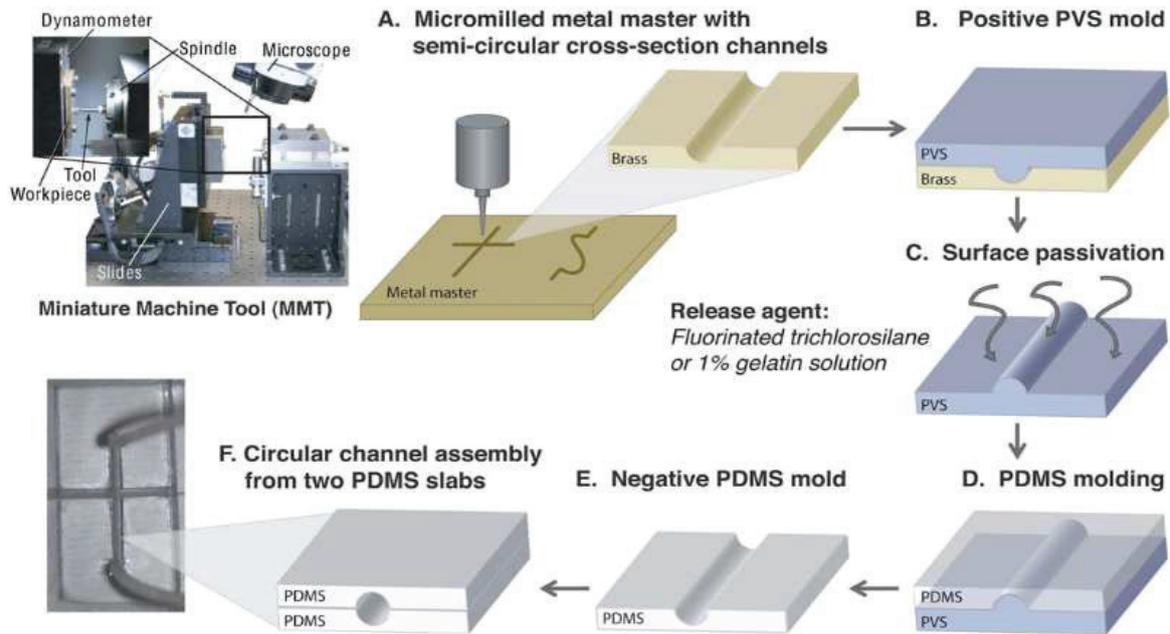


Figure I-6 : Procédé de réalisation indirecte de canaux microfluidiques polymères de sections circulaires. (A) le maître-modèle est fabriqué par micro-usinage, (B) un premier réplica en PVS (polyvinylsiloxane) est réalisé à partir du maître-modèle métallique, (C) le réplica en PVS est silanisé, (D, E) le PDMS est versé sur le réplica à deux reprises pour obtenir un canal microfluidique, il est cuit puis démoulé, (F) les deux parties du canal sont assemblées pour créer un canal microfluidique à section circulaire [49].

Le micro-usinage est une technique de microstructuration à écriture directe. Une production de masse ne peut être envisagée qu'en mettant en parallèle un grand nombre d'outils.

1.3.b.ii. Thermoinjection

Le moulage par thermoinjection (ou moulage par injection) est une technique bien établie dans la production de pièces polymères macroscopiques. A notre connaissance, la première démonstration de faisabilité d'un microsystème fluide par thermoinjection a été effectuée en 1997 par Aclara BioSciences avec un Laboratoire-sur-puce dédié à la séparation électrophorétique de l'ADN [50]. Durant l'injection (**Figure I-7**), le thermoplastique sous forme de granulés est injecté à haute pression (typiquement entre 600 et 1000 bars) et à haute température (de 150 à 300 °C) vers un maître-modèle (moule) dans lequel la matière fondue est maintenue pendant un temps déterminé. Lorsque la température du moule est abaissée, le polymère se solidifie jusqu'à se figer dans la forme du moule puis il est éjecté. Le cycle peut ainsi recommencer (cycle de 8 s par pièce d'une épaisseur inférieure à 3 mm). En fonction du

rapport surface/volume de la structure, le moule peut être conservé à des températures inférieures à la température de solidification du polymère, c'est le procédé cavité froide. Mais dans le cas de petits volumes d'injection et de structures à haut rapport de forme, le moule doit être maintenu à des températures supérieures à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. Ce dernier procédé appelé "Variotherm" [51] allonge considérablement les temps de cycle (jusqu'à 300 s). D'où l'intérêt porté par les industriels à élaborer des protocoles d'injection à cavité froide uniquement, car ils sont plus rapides (entre 30 et 120 s).

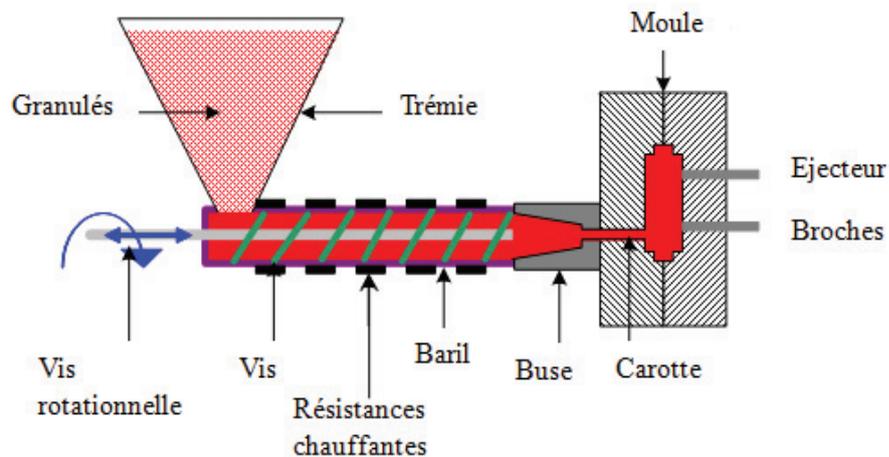


Figure I-7 : Schéma représentatif d'une machine de thermo-injection [52].

Il existe des variantes de l'injection :

- le moulage par injection-réaction, l'injection par compression qui est une sorte de combinaison entre l'injection et le thermoformage, cette technique est surtout utilisée pour la manufacture de CD ou DVD notamment à cause de leur dimension critique (épaisseur $< 1 \mu\text{m}$) [53],
- la micro-injection permettant soit une microstructuration de grandes pièces en polymère avec des détails fins (haut facteur de forme), comme des canaux par exemple, soit la fabrication de pièces de petites dimensions. Le premier cas de figure correspond aux besoins de la microfluidique. L'un des objectifs du FUI ConProMi est précisément de travailler sur cette question en modifiant/adaptant les machines et les maîtres-modèles de thermo-injection macroscopique. Le deuxième cas de figure nécessite la mise en œuvre de presses à injecter spécifiques. A l'heure actuelle, il existe des modules de micro-injection compatibles avec des machines d'injection classiques. D'autre part certaines sociétés comme Wittmann-Battenfeld produisent des machines

dédiées à la micro-injection dont le prix varie entre 10000 et 300000 US\$ [54].

La micro-injection prend de plus en plus d'envergure pour la fabrication de microcomposants polymères. Elle joue un rôle fondamental dans la satisfaction de la demande croissante de miniaturisation de pièces destinées au biomédical, l'optique ou les technologies de l'information et de la communication, notamment pour :

- le gain de temps (cycles courts),
- le potentiel d'automatisation,
- l'accès à une large gamme de matériaux thermoplastiques dits "injectables" (PMMA, PC, COC, LCP⁷, PS⁸, PP⁹, PE¹⁰ ...)[35],
- la compatibilité avec la production de masse à faible coût,
- la capacité à produire des pièces à haut rapport de forme avec de faibles tolérances de fabrication.

Toutefois les maîtres-modèles que requiert cette méthode sont complexes et coûteux à produire, leur réalisation peut prendre entre 6 et 12 mois, pour un coût compris entre 3000 et 50000 US\$ [54]. Le procédé d'injection est donc peu adapté à la recherche et au prototypage rapide. Très peu de laboratoires sont équipés de presses à injecter. Même en industrie il y a une spécialisation entre les fabricants de maîtres-modèles (les moulistes) et ceux qui produisent en masse (transformateurs). La littérature fait état de l'utilisation du procédé de thermoinjection pour l'élaboration de systèmes destinés à des applications microfluidiques. Les systèmes en question sont des plateformes d'électrophorèse capillaire [55][56][46], des échangeurs de chaleur miniaturisés [35] ou des nanofiltres [55][35].

1.3.b.iii. Thermoformage

Le microthermoformage [57] consiste à chauffer un polymère (feuille, granulés) à une température supérieure de 10°C à la température de transition vitreuse du polymère (T_g) [58], répliquant ainsi la forme d'un maître-modèle fabriqué par UV-LIGA (Annexe 2), par action d'une pression de 40 à 60 bar. Après refroidissement (20°C en dessous de sa T_g) et séparation, on obtient l'objet désiré. C'est un procédé de transformation «basse pression», qui impose de faibles contraintes au polymère. Les matériaux ne peuvent donc être formés que lorsque leurs propriétés mécaniques ont chuté, dans la zone du plateau caoutchoutique pour les polymères

⁷ Polymère à cristaux liquides (Liquid Crystal Polymer)

⁸ Polystyrène

⁹ Polypropylène

¹⁰ Polyéthylène

amorphes et dans la zone de la température de fusion pour les semi-cristallins [59]. Les principales étapes du procédé sont schématisées sur la **Figure I-8.a, b, c** [60] :

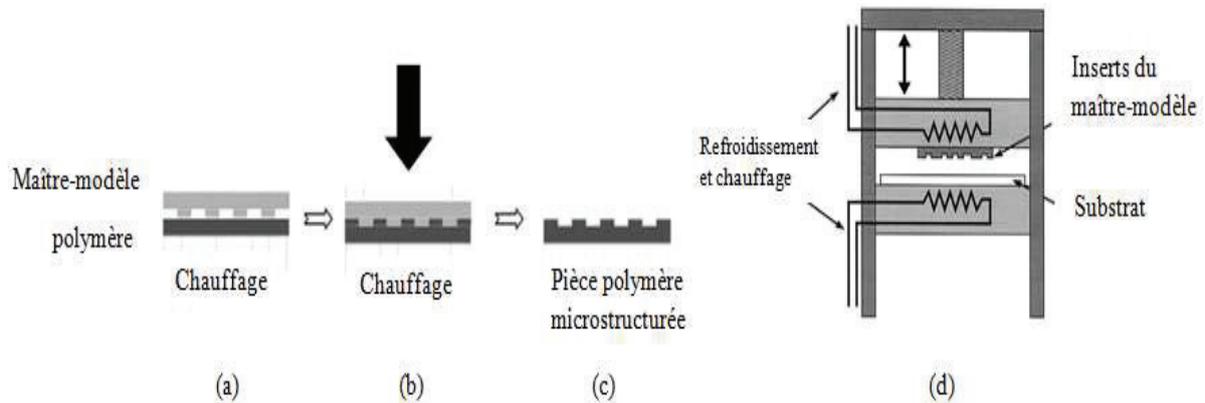


Figure I-8 : Etapes du microthermoformage, (a) chauffage du moule et du polymère, (b) application de la pression, (c) démoulage [60], (d) représentation schématique d'une machine de thermoformage [61].

Une machine de thermoformage (**Figure I-8.d**) consiste en un bâti qui délivre la pression d'emboutissage au moyen d'un axe. L'outil de thermoformage et le polymère sont montés sur deux plateaux de chauffage (supérieur et inférieur) traversés par des canaux contenant un fluide de refroidissement à haute capacité. Ce fluide permet un refroidissement homogène et rapide des deux parties pour des temps de cycles courts [61]. Le thermoformage est particulièrement adapté à la microstructuration de plaques planes ou de feuilles fines de polymères. Cette technique est utilisée pour produire des composants fluidiques comme des puces d'électrophorèse capillaire (Agilent) [62], des dispositifs de microtitration ou des micro-bancs optiques [63]. Par rapport à la micro-injection, le microthermoformage peut avoir des temps de cycles plus longs (10 min), ceci est principalement dû au fait que la matrice de chauffage est aussi la matrice d'emboutissage et à l'absence d'injection [60]. L'absence d'injection peut être considérée comme un avantage lorsqu'il s'agit d'utiliser plusieurs types de polymères successivement [51]. Ce procédé permet de réaliser des objets d'épaisseurs très variables ($10^{\text{aine}} \mu\text{m}$ à $> 1\text{cm}$), avec des outillages bon marché. Aujourd'hui, le thermoformage est un des grands procédés de transformation des polymères thermoplastiques. Si le principe est resté le même depuis plusieurs décennies, les installations ont quant à elles, évolué. Elles permettent de transformer facilement la plupart des matériaux thermoplastiques et les multicouches associant plusieurs types de polymères [60]. Le thermoformage est un procédé simple et rapide. Contrairement à l'injection qui utilise directement la matière première dans un état fondu, le thermoformage est effectué à une température bien moins élevée, ce qui empêche l'augmentation de la perméabilité des polymères aux gaz. Le démoulage d'une pièce thermoformée est ainsi plus facile en raison de la grande flexibilité des films minces [58].

Toutefois le microthermoformage est limité en précision car c'est un procédé basse pression et basse température (comparé à l'injection), donc il y a un risque que le polymère ne remplisse pas les microstructures du maître-modèle et contienne des erreurs de réplique [60]. La **Figure I-9** montre un exemple de microstructures réalisées par thermoformage. Il s'agit de microcavités et de canaux destinés à des réactions de polymérisation de l'ADN [64].

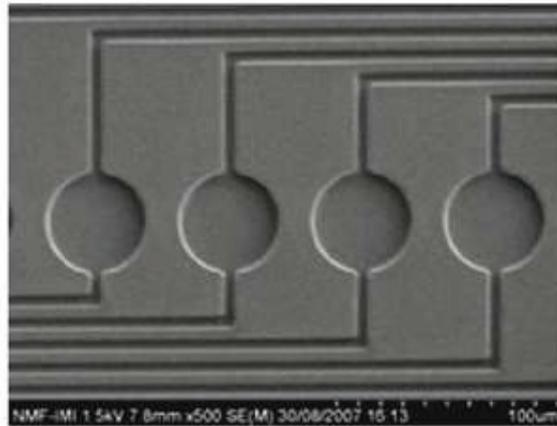


Figure I-9 : Microstructures fluidiques fabriquées par thermoformage (paramètres : $T = 170\text{ °C}$, $P = 1,3\text{ bar}$, durée de cycle = 20 min) à partir d'une feuille de copolymère (styrène-éthylène-butylène-styrène) [64].

I.4. Réalisation de maîtres-modèles

Que ce soit pour la Lithographie Douce, la thermoinjection ou le thermoformage, l'un des points clés est la réalisation des maîtres-modèles. Les métaux sont les matériaux les plus utilisés pour ces objets en raison de leur bonnes propriétés mécaniques qui leur permettent de résister aux forces de cisaillement au moment du moulage ou aux chocs thermiques répétés lors des refroidissements [65].

Différentes méthodes ont été développées pour réaliser ces maîtres-modèles [65][66], comme présenté dans le **Tableau I-2**. adapté de [67] :

- l'ablation laser [68],
- les méthodes mécaniques telles que le microfraisage ou la microélectroérosion (EDM¹¹) [69],
- la gravure ionique réactive profonde (DRIE) [70],
- l'UV-LIGA [71].

¹¹ElectricalDischargeMachining

Procédé	Laser	EDM	DRIE	LIGA
Matériaux (maître-modèle)	Acier, Au, Al, Cu, PI, PEEK, verre, quartz...	Silicium, métaux, céramiques conductrices	Silicium, verre	Silicium, métaux, céramiques, acier, verre
Rapport de forme	<10	> 100	10-25	100
Rugosité	1 µm-100 nm	0,5-10 µm	~ 2 µm	< 20 nm
Précision	Quelques µm	Quelques µm	< 1µm	< 1µm
Masque	Non	Non	Oui	Oui

Tableau I-2 : Caractéristiques des procédés de fabrication de maîtres-modèles, adapté de [67].

L'ablation laser est une technique utilisée depuis les années 90 [72] pour la réalisation de maîtres-modèles. En 1996, Lawes a fabriqué des microturbines en nickel à partir d'un maître-modèle en PMMA réalisé par ablation laser et LIGA [73]. Cette technique fournit de bons résultats, mais comme le montre une étude de 2010 [74] discutant l'effet de l'ablation laser sur le COC en fonction de sa composition, elle peut causer des modifications au niveau de la surface du polymère qui risquent de modifier ses propriétés et d'induire des microfissures. L'EDM pourrait être utilisée pour réaliser les maîtres-modèles. L'INL travaille d'ailleurs sur ce sujet en développant sa propre machine de microélectroérosion.

Une autre possibilité est d'utiliser les microtechnologies classiques telle que la DRIE [75] qui permet l'obtention de maîtres-modèles en silicium. Cette méthode de gravure est relativement coûteuse, de plus les maîtres-modèles en silicium ont une durée de vie très courte : entre 5 et 30 cycles [76] à cause de la difficulté à démouler le polymère microembossé sans endommager le maître-modèle en silicium. Néanmoins, des maîtres-modèles ont été réalisés par DRIE et ont été utilisés pour la production d'éléments optiques et fluidiques par thermoformage [77][78].

L'UV-LIGA permet d'atteindre des rapports de forme de l'ordre de 100, des surfaces dont la rugosité est inférieure à 20 nm et une précision de structuration de l'ordre de 1 µm [67]. Le principe du procédé LIGA (**L**ithographie **G**alvano**f**ormung **A**bformung) est schématisé dans la **Figure I-10**.

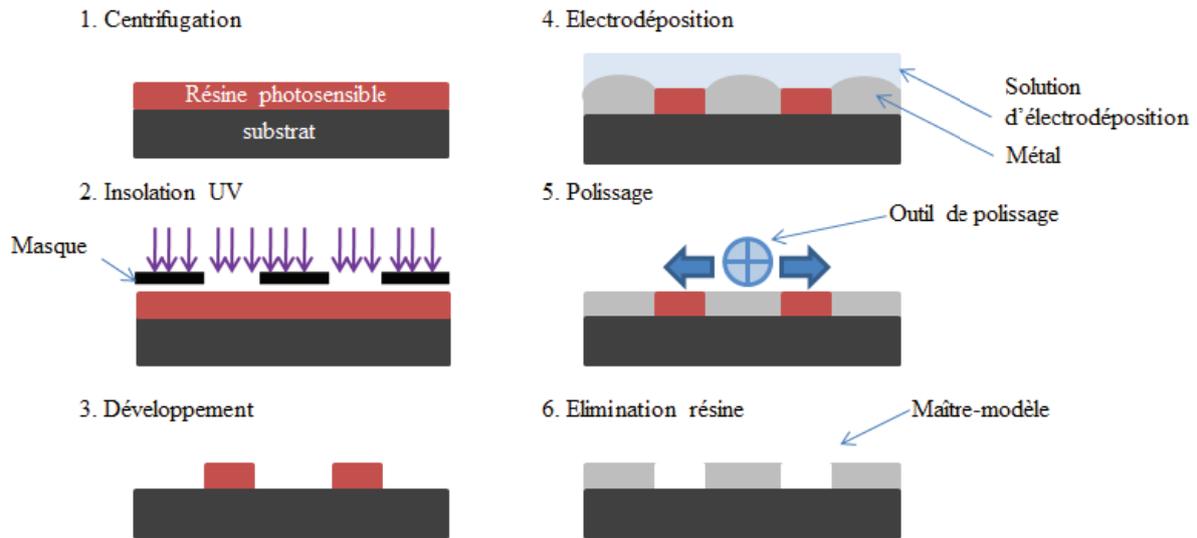


Figure I-10 : Procédé de fabrication de maîtres-modèles métallique à l'aide de l'UV-LIGA.

Généralement les maîtres-modèles obtenus par UV-LIGA sont fabriqués à partir de disques d'acier inoxydable polis-miroir. Ce polissage favorise l'accroche du métal déposé par électrochimie, il s'agit le plus souvent de nickel [79][80][81] de cuivre [65] ou d'alliages de nickel-cobalt [76]. Une couche de résine photosensible (SU-8, AZ4562, AZ9260) [82] est déposée par centrifugation. La résine photosensible est ensuite exposée à travers un masque pendant une étape de lithographie (rayons X pour le LIGA-X et UV pour le UV-LIGA) [83]. Après avoir développé la résine, l'ensemble est mis dans un bain de métallisation. A la fin de l'électrodépôt du métal, le dispositif est à nouveau poli par souci de planéité, puis la résine est enlevée à l'aide d'un "stripper" pour laisser apparaître des motifs de l'ordre du micron [81][84][85]. La **Figure I-11** est un exemple de réalisation d'un système microfluidique en PMMA (pour de l'électrophorèse capillaire) à partir d'un maître modèle fabriqué en LIGA.

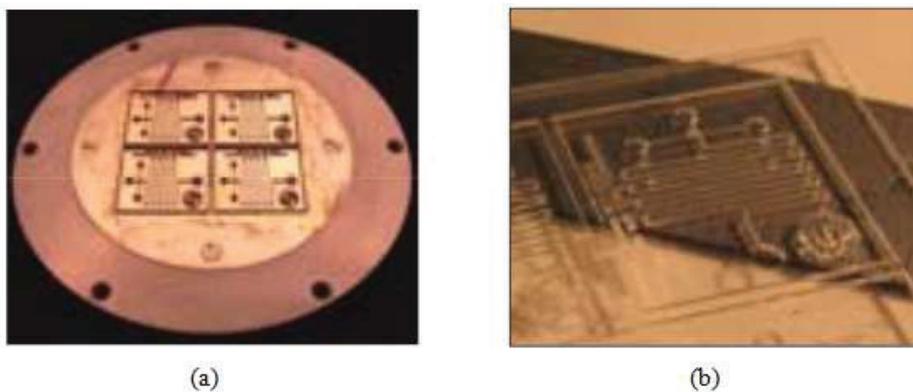


Figure I-11 : (a) maître-modèle fabriqué par LIGA, (b) système microfluidique en PMMA réalisé par hot embossing à partir du maître modèle [86].

La variante du LIGA à rayons-X est utilisée pour des rapports de forme importants, mais elle est très coûteuse pour un faible débit de production [71][87]. Le LIGA-UV est une alternative appréciable [88] et a été utilisée dans ce mémoire pour la réalisation de maîtres-modèles dédiés au thermoformage.

II. Intégration de capteurs à base métallique sur substrat isolant en polymère

L'intégration de fonctionnalités actives en microfluidique, telles que des fonctions de détection ou de séparation diélectrophorétique, requiert de résoudre des problématiques d'intégration hétérogène. En effet, le matériau utilisé pour la fonction microfluidique est généralement un isolant électrique qui ne peut donc pas jouer le rôle d'électrodes dans le cas de détection électrochimique par exemple. Il faut donc associer aux étapes de réplification décrites précédemment une étape permettant l'intégration de matériaux conducteurs, bien souvent des pistes métalliques, avant l'étape de collage d'un capot conduisant à réaliser un système microfluidique complet.

II.1. Généralités

La métallisation sélective de substrat isolant est une problématique très large dans laquelle de nombreuses méthodes ont été proposées comme l'évaporation [89], l'impression par jet d'encre [90], la sérigraphie [91], le microtamponnage passif [92] et les approches autocatalytiques basées sur une activation sélective de la surface [93][94][95]. Dans ce dernier cas, la surface est localement activée en adsorbant des atomes métalliques tels que l'argent, le palladium ou l'or sur la surface. Cette partie activée est ensuite le siège d'une réaction autocatalytique en raison des propriétés catalytiques de ces atomes adsorbés. L'étape d'activation, avant l'étape de dépôt autocatalytique, est rendue possible par des moyens tels que des lasers à excimères (palladium sur polyimide), un rayonnement UV (palladium et argent sur polyimide), une décharge plasma (palladium), un jet liquide et un transfert à partir d'un tampon (microtamponnage actif). Ces méthodes ont été utilisées pour la réalisation de circuits électroniques mais également de capteurs.

Ainsi, Q. Zhou et al. [95] ont démontré la fabrication de réseau de microélectrodes d'or sur PC par activation sélective, ces microélectrodes ont été utilisées pour la détection ampérométrique du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Y. Wang et al. [96] ont également démontré par une approche similaire la réalisation d'une cellule électrochimique complète pour la détection de glucose dans un canal microfluidique. H.-J. Lim et al. [97] ont utilisé le

microtamponnage sur silicium pour la réalisation d'un capteur à base d'oxyde de zinc (ZnO) pour la détection de gaz tels que le propane (C_3H_8), le monoxyde de carbone (CO) et le monoxyde d'azote (NO).

Dans le cas particulier du COC, différentes approches ont été utilisées avec succès pour l'intégration de capteurs à base métallique. Une approche de lift-off¹² est plus classique (**Figure I-12.a**). En effet, la tenue du COC aux solvants organiques et notamment à l'acétone et à l'éthanol a permis l'utilisation de procédés lift-off. Illa [98] a montré qu'il est ainsi possible de créer par photolithographie des électrodes d'or de 200 nm d'épaisseur sur un substrat COP (Cyclo Oléfine Polymère), sans avoir à déposer au préalable une couche d'accroche en titane ou en chrome (**Figure I-12.b**). Lee a confirmé qu'il n'y a pas besoin de couche d'accroche pour assurer la bonne adhésion de l'or sur le COC [99]. Le rendement de la technique est d'environ 80 à 90 % à cause notamment de la présence d'impuretés sur le substrat et des inhomogénéités de la surface du polymère.

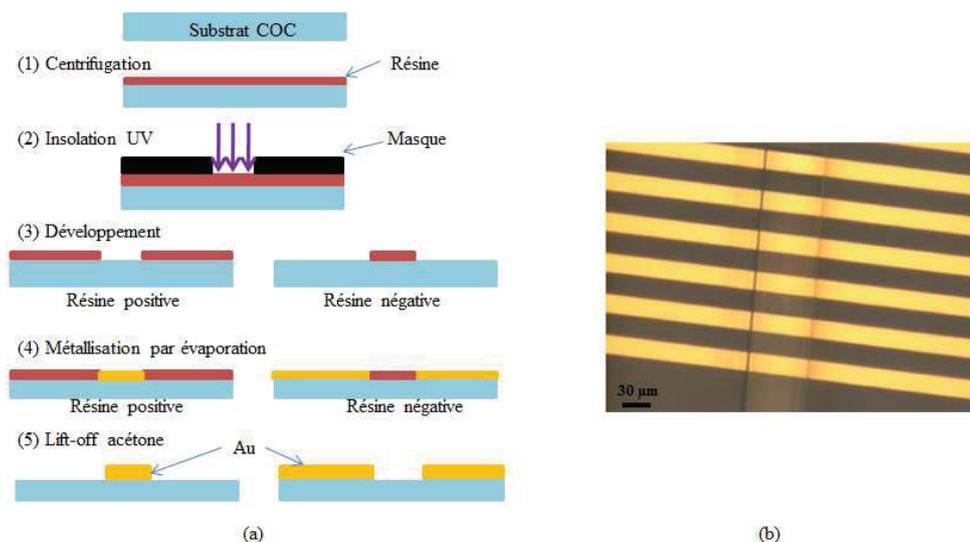


Figure I-12 : (a) Procédé de lift-off : 1- dépôt de la résine photosensible sur le substrat, 2- insolation de la résine à travers un masque, 3- développement et révélation des motifs du masque, 4- métallisation par évaporation et 5- dissolution de la résine dans un bain d'acétone, (b) électrodes d'or fabriquées par lift-off acétone sur substrat COP, les électrodes font 14 µm de largeur et sont espacées de 16 µm [98].

Une approche basée sur l'introduction d'un fil métallique (comme le platine) à la sortie d'un canal microfluidique en COC de 32 µm de largeur et de 20 µm de profondeur a également été décrit dans la littérature. Dans ce cas, le fil métallique n'est pas intégré directement dans le canal mais est inséré dans le réservoir de sortie du canal (2 mm de diamètre). Une pointe de micropipette rassemblant une électrode de référence Ag/AgCl et une

¹² Procédé de création de structures d'un matériau cible sur la surface d'un substrat en utilisant un matériau sacrificiel (résine photosensible par exemple)

contre électrode de platine (**Figure I-13**) est également insérée dans ce réservoir pour une cellule électrochimique complète. Cette cellule a été utilisée en tant que détecteur ampérométrique pour de l'électrophorèse capillaire [100].

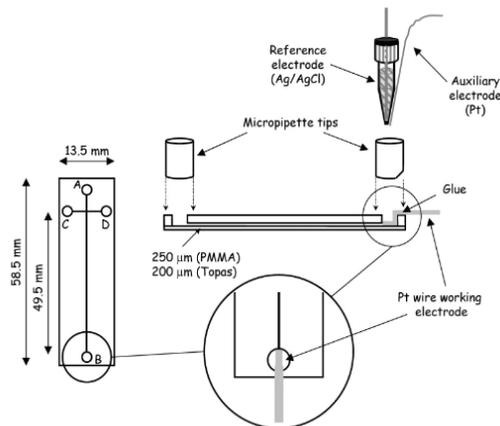


Figure I-13 : Dispositif d'électrophorèse capillaire en COC se basant sur de la détection électrochimique grâce à un fil de platine introduit manuellement à la sortie du canal microfluidique en plus d'une électrode de référence (Ag/AgCl) et d'une contre électrode en Pt [100].

Une alternative à la méthode précédente a été proposée par l'INL et la société AREMARC POLYMER. Cette approche est basée sur l'intégration d'un insert contenant des fils métalliques (**Figure I-14**). En effet, le COC présente la possibilité d'être micro-usiné et donc d'être taraudé. Un insert présentant lui-même un taraudage peut donc être vissé directement dans un microsystème. Ici, cet insert contient 3 fils métalliques jouant le rôle d'une électrode de travail, de référence et auxiliaire et permet ainsi d'intégrer de manière simple une cellule électrochimique à un canal microfluidique. L'avantage de cette technique est son côté versatile et réversible [101], toutefois, elle n'est pas compatible avec une production à grande échelle.

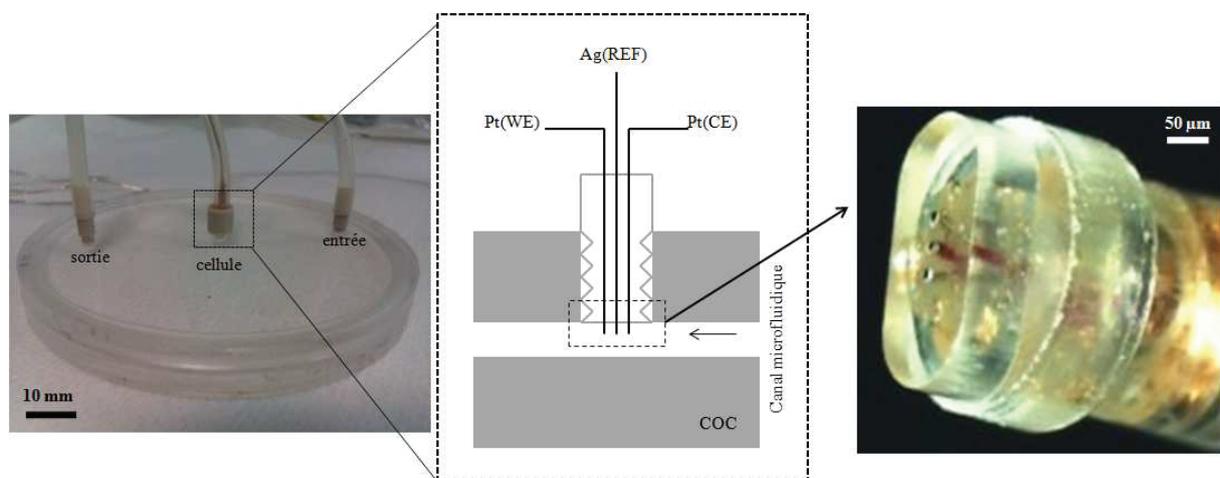


Figure I-14 : Intégration d'une cellule électrochimique à 3 électrodes métalliques dans un canal microfluidique en COC fabriqué par micro-usinage [101].

Walker et al. a démontré qu'une approche d'impression (Airbrushing) pouvait également être utilisée. Cette technique a été exploitée pour fabriquer des électrodes pour l'analyse électrochimique. Walker [102] a montré la possibilité d'utiliser cette technique pour produire des électrodes de 300 μm de largeur et de 4,6 mm de longueur (**Figure I-15**). Sur le substrat COC recouvert d'un pochoir en acier inoxydable, une encre à base de carbone est pulvérisée 2 fois à l'aide d'un aérographe pendant 1 à 2 s. Les électrodes sont séchées à l'air pendant 5 min puis au four pendant 1h à 70 °C. Le dispositif a ensuite été utilisé pour la détection électrochimique de l'hydrogène à l'aide d'une enzyme.

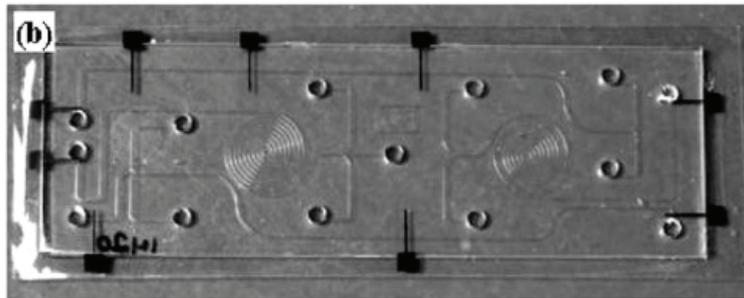


Figure I-15 : Exemple d'électrodes déposées par Airbrushing sur un substrat COC pour de la détection électrochimique d'hydrogène [102].

Afin de définir des pistes métalliques, l'approche retenue à l'INL est l'utilisation du microtamponnage. Cette approche peut se faire suivant deux voies qui sont explicitées dans les paragraphes suivants : la voie passive et la voie active.

II.2. Métallisation localisée par microtamponnage (μTP)

Dans l'optique de se libérer des contraintes liées à la photolithographie, les chercheurs ont travaillé sur le développement de techniques alternatives, notamment issues de la Lithographie Douce comme le microtamponnage (μTP). Il permet de fonctionnaliser des substrats au travers de la mise en contact d'un tampon PDMS « encre » avec une substance chimique comme présenté sur la **Figure I-16**.

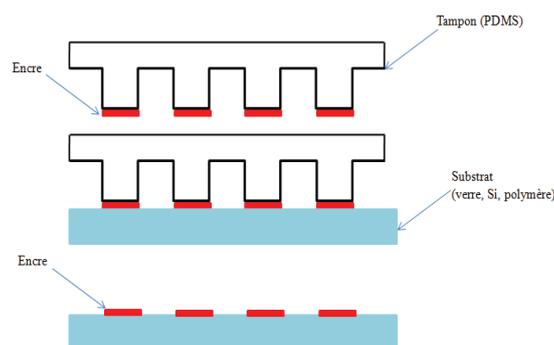


Figure I-16 : Schéma de principe du microtamponnage (μTP).

L'équipe de G.M. Whitesides a développé cette technique à partir de 1993 [103]. Cette approche a initialement été développée en utilisant comme encre des molécules d'alcanethiols qui forment après tamponnage sur un substrat or des couches auto-assemblées appelées communément des SAMs (Self Assembled Monolayers). De nombreuses variantes du microtamponnage existent aujourd'hui [104][105][106]. Cette versatilité fait la force de cette technique. Cette approche a initialement été utilisée en électronique où des transistors ont été fabriqués sur des substrats silicium et verre. Le microtamponnage est utilisé pour protéger grâce à des thiols une couche d'or déposée par évaporation sur les substrats. Après gravure les couches d'or protégées forment le drain et la source du transistor [107]. La même approche a également été utilisée pour fabriquer des éléments optiques de diffractions [108]. Cette technique a également permis l'élaboration de capteurs chimiques et biologiques. Ainsi Wolfe et al.[109] ont montré qu'on pouvait exploiter des pistes de palladium réalisées ainsi sur un substrat silicium pour fabriquer un capteur d'hydrogène. Le dépôt sélectif par cette méthode de molécules biochimiques est également possible. Ainsi des protéines ont été déposées sur des substrats polymères tels que le PE, le PS ou le PMMA permettant de réaliser des biocapteurs [110]. Quist et Whitesides montrent aussi qu'on peut transférer de l'ADN sur un substrat verre à l'aide d'un tampon PDMS [111][112].

Dans le domaine de la biologie, cette technique a permis d'importantes innovations. Le microtamponnage de molécules inhibitrices de croissance peut faciliter les efforts visant à organiser efficacement les cultures de tissus oculaires vitaux destinés aux transplantations [113]. En terme de résolution, cette technique a très rapidement évolué de 0,5 μm [114] en 1998 à 50 nm-40 nm en 2003 [81][115]. Les limites de résolution dépendent des résolutions des tampons utilisés (et donc de leurs moyens de fabrication) mais également du type d'encres utilisées et de leur propriétés physico-chimiques.

II.2.a. Métallisation passive

Ce type de métallisation (appelée aussi de protection) consiste en l'utilisation d'un substrat recouvert d'une couche métallique, obtenue par métallisation PVD¹³ ou par dépôt autocatalytique [116]. Cette couche est ainsi protégée de façon localisée au niveau des zones d'intérêt contre la gravure chimique (**Figure I-17**).

¹³Physical vapor deposition

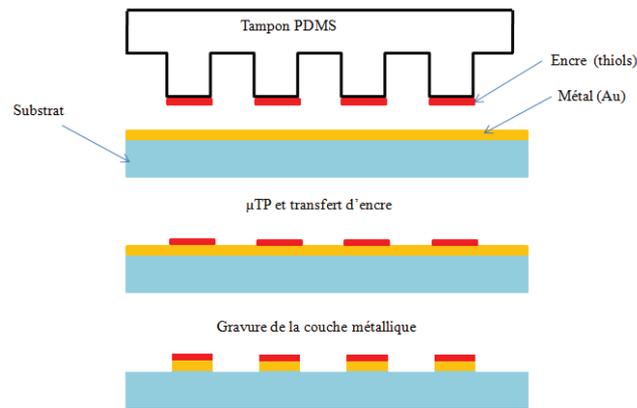


Figure I-17 : Schéma de principe de la métallisation passive localisée par microtamponnage.

Cette technique permet d'obtenir des motifs métalliques (électrodes, pistes....) sur divers substrats tels que le silicium [107][108][103], le verre [117] ou polymères [118]. Dans ce travail, nous utiliserons un substrat de COC recouvert d'une fine couche d'or.

L'encre généralement utilisée dépend du matériau à graver. Ainsi, pour une surface d'or, d'argent [119], de cuivre [120] et de palladium [121], un composé organo-sulfuré tel que de l'octadécane-thiol (ODT) ($C_{18}H_{38}S$) est utilisé alors que, des chlorosilanes sont plutôt adaptés au silicium et les acides carboxyliques pour les oxydes métalliques [122]. Les travaux de Kumar ont également montré que les solvants utilisés pour les solutions d'encre, comme le toluène ou l'iso-octane, étaient importants pour obtenir de faibles résolutions [103]. Une fois le tampon imprégné, il est séché afin d'évacuer le solvant (l'éthanol par exemple). Ensuite, il est mis en contact avec le substrat métallisé. Malgré le séchage, le tampon devient une sorte de réservoir de thiols (**Figure I-18**) puisque ces derniers diffusent à l'intérieur même du PDMS [123].

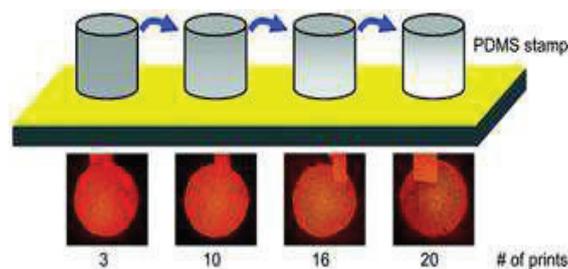


Figure I-18 : Diminution de la quantité de thiols contenue dans le tampon PDMS au fur et à mesure des opérations de tamponnage [123].

Le tamponnage est une opération très délicate lorsqu'elle est pratiquée manuellement, elle demande beaucoup d'adresse pour obtenir des motifs de faible résolution. Des déformations du tampon [124](**Figure I-19**), dues, comme expliqué par Delamarche [114], à sa nature élastomérique, peuvent également entrer en jeu pour limiter la résolution finale du

procédé [125]. Pour des rapports d'aspect trop grands, les motifs peuvent s'effondrer sous l'effet du tamponnage et même sous l'effet de leur propre poids (buckling). Des motifs adjacents peuvent se toucher et se coller notamment à cause des effets de capillarité dans les encres.

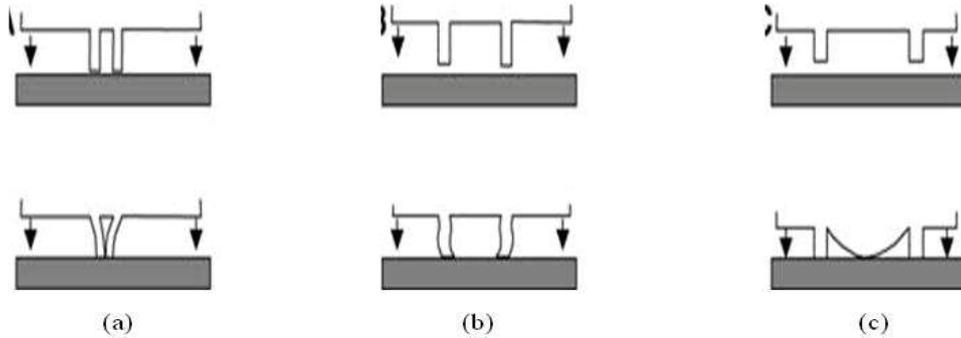


Figure I-19: Déformations du tampon, (a) contact entre motifs adjacents (*pairing*), (b) des motifs à haut rapport d'aspect peuvent se tordre (*buckling*), (c) effondrement du tampon (*roof collapse*) [124].

Ces molécules transférées par simple contact [126] se comportent comme une couche de passivation, elles sont résistantes à la solution de gravure. Après la gravure, des motifs métalliques apparaissent sur le substrat.

II.2.b. Métallisation active

Une autre variante du microtamponnage est la métallisation par voie active. Elle s'affranchit de l'étape de métallisation par évaporation et se base sur le principe de croissance de couches métalliques suite à une activation de surface. La métallisation par activation est bien détaillée dans la littérature et deux stratégies différentes se distinguent : localisation des nanoparticules sur une surface préalablement fonctionnalisée ou localisation de la fonctionnalisation de surface suivie d'une adsorption sélective du catalyseur. Dans notre travail nous exploiterons la seconde stratégie pour faire croître des couches métalliques de nickel sur des substrats polymères tels que du polyimide [127]. Elle consiste à fonctionnaliser de manière localisée la surface et ensuite à adsorber sélectivement le catalyseur sur ces zones. Plusieurs références bibliographiques font état de travaux de groupes de recherche [121][128][129], qui ont greffé de façon localisée un silane aminé (APTES) à la surface d'un substrat de verre. Le but étant de fixer des nanoparticules de palladium ou d'or pour la métallisation autocatalytique de nickel ou d'or respectivement (**Figure I-20**).

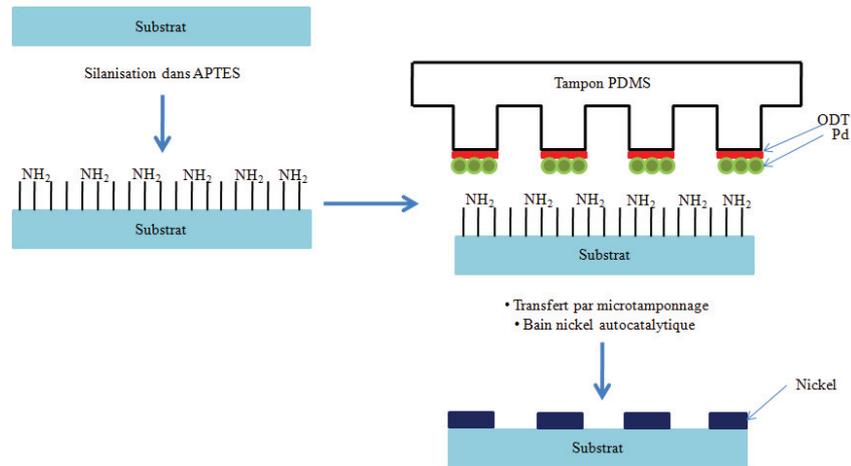


Figure I-20: Schéma de principe de la métallisation active localisée par microtamponnage (exemple du nickel).

Le faible coût et la simplicité du microtamponnage ont inspiré l'intérêt pour la création de motifs de plus en plus petits et des résolutions élevées. Le μ TP autorise également un mode de transfert moins contraignant que la métallisation par évaporation. Le microtamponnage ne souffre pas de limitations dues à la diffraction des rayons comme c'est le cas pour la lithographie [122]. La flexibilité du tampon permet de fonctionnaliser des surfaces courbées. Toutefois les inconvénients cités plus haut (déformations du tampon et diffusion de l'encre) entravent la création reproductible de motifs submicroniques [125]. Dans le cas de la métallisation active l'étude de Delamarche [114] a montré que des molécules d'APTES simplement adsorbées à la surface du substrat peuvent, après immersion dans une solution aqueuse, réagir à la surface du substrat dans des zones non fonctionnalisées et ainsi réduire la résolution limite des motifs obtenus. Cet inconvénient peut être résolu avantageusement avec les méthodes de passivation.

III. Conclusion

Ce chapitre présente une étude non exhaustive sur les matériaux et les techniques de microfabrication associées pour la réalisation de dispositifs microfluidiques polymères. Comme indiqué par Chin et al. [130] et présenté sur la **Figure I-21**, ces choix sont primordiaux lors de la conception de tels dispositifs et dépendent d'éléments tels que l'application envisagée, l'utilisateur, l'environnement d'utilisation et le coût final du produit. Les polymères et plus particulièrement les thermopolymères, ont été identifiés comme particulièrement adaptées pour la réalisation de microsystemes fluidiques pour le diagnostic et la biologie en raison de leurs différentes propriétés mais également de leur coût.

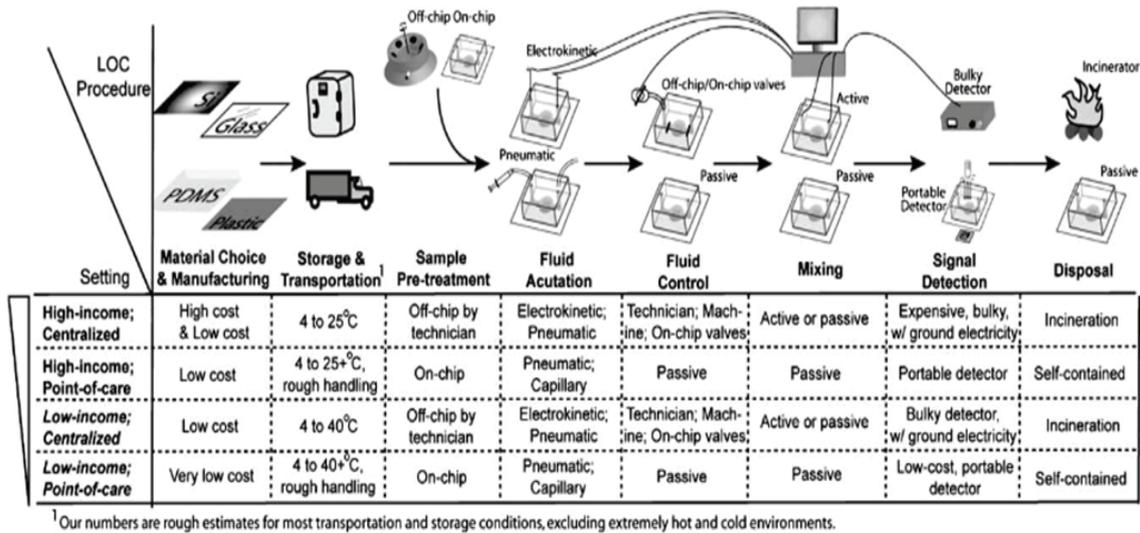


Figure I-21 : Choix technologiques lors du développement de dispositifs microfluidiques [130].

De plus, dans la perspective d'une production de masse, ces polymères peuvent bénéficier de l'infrastructure et des technologies développées par l'industrie de la plasturgie. Néanmoins, parmi les verrous persistants dans le cas de ces matériaux, l'intégration hétérogène et notamment la compatibilité avec les technologies de production de masse que sont le thermoformage et l'injection, restent posées.

Nous nous sommes donc intéressés à l'intégration de pistes métalliques pour la réalisation de fonction de mesure dans des dispositifs en COC. Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la mesure du pH et de la température en utilisant des méthodes de microtamponnage pour la réalisation des pistes métalliques nécessaires à ces capteurs.

Il est important de signaler que l'opération de tamponnage peut se faire manuellement et de manière automatisée également. L'approche automatisée du tamponnage est compatible avec la production de masse en terme de coût et de capacité de production [131]. La machine de tamponnage s'apparente à une presse. Il est donc tout à fait envisageable d'intégrer un tel procédé à une ligne de fabrication de plasturgie. Ainsi il existe maintenant des équipements commerciaux [132] pour le microtamponnage, l'INL développe également ce type d'équipement [133].

Références bibliographiques

- [1] G. M. Whitesides, “The origins and the future of microfluidics,” *Nature*, vol. 442, pp. 368–373, 2006.
- [2] “<http://www.technologyreview.com/>.” .
- [3] B. Roussel, “Microfluidic applications in the pharmaceutical, life sciences, in vitro diagnostic and medical device markets,” *Yole Développement*, 2013.
- [4] P. Puget and Y. Fouillet, “La microfluidique ou l’art de manipuler des petits volumes de liquides,” *Clefs CEA*, pp. 107–110, 2005.
- [5] S. C. Terry, J. H. Jerman, and J. B. Angell, “A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer,” *Electron Devices, IEEE Trans.*, vol. 26, pp. 1880 – 1886, 1979.
- [6] D. Sobek, “Microfabricated fused silica flow chambers for flow cytometry,” Massachusetts institute of technology, 1996.
- [7] D. J. Harrison and K. Fluri, “Micromachining chemical and biochemical analysis and reaction systems on glass substrates,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 33, pp. 105–109, 1996.
- [8] A. Folch, A. Ayon, O. Hurtado, M. A. Schmidt, and M. Toner, “Molding of Deep Polydimethylsiloxane Microstructures for Microfluidics and Biological Applications,” *J. Biomech. Eng.*, vol. 121, pp. 28–34, 1999.
- [9] C.-A. Naudin, “Nomenclature , classification et formules chimiques des polymères,” *Techniques de l’ingénieur. Plastiques et composites*, vol. 1, pp. 0–16, 1995.
- [10] T. Chen, SH; Lee, GB; Sung, WC ; Huang, GR ; Chen, YH ; Young, KC ; Chang, “Plastic microchip electrophoresis for clinical applications of DNA analysis,” *Micro Total Anal. Syst. Proc.*, pp. 497–500, 2000.
- [11] M. A. Witek, M. L. Hupert, D. S.-W. Park, K. Fears, M. C. Murphy, and S. a Soper, “96-well polycarbonate-based microfluidic titer plate for high-throughput purification of DNA and RNA.,” *Anal. Chem.*, vol. 80, pp. 3483–3491, 2008.

- [12] C. Ahna, S. Kima, H. Chaoa, S. Murugesana, and G. Beaucagea, "Surface Modification of Cyclic Olefinic Copolymers for Bio-Mems Microfluidic Devices," *MRS Proc.*, vol. 729, 2002.
- [13] M. Johirul, A. Shiddiky, R.-E. Kim, and Y.-B. Shim, "Microchip capillary electrophoresis with a cellulose-DNA-modified screen-printed electrode for the analysis of neurotransmitters," *Electrophoresis*, vol. 26, pp. 3043–3052, 2005.
- [14] T. Masadome, K. Yada, and S. Wakida, "Microfluidic Polymer Chip Integrated with an ISFET Detector for Cationic Surfactant Assay in Dental Rinses," *Anal. Sci.*, vol. 22, pp. 1065–1069, 2006.
- [15] R. Tauber and S. Wolf, *Silicon Processing for the VLSI Era*, Lattice Press, 1986.
- [16] G. A. C. M. Spoerings, "Review Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 6261–6273, 1993.
- [17] J. H. Park, N. Lee, J. Lee, J. S. Park, and H. D. Park, "Deep dry etching of borosilicate glass using SF 6 and SF 6 / Ar inductively coupled plasmas," *Microelectron. Eng.*, vol. 82, pp. 119–128, 2005.
- [18] "<http://www.home.agilent.com/agilent/home.jsp?lc=fr&cc=FR>" .
- [19] "<http://www.dolomite-microfluidics.com/>" .
- [20] Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft Lithography," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, no. 5, pp. 550–575, 1998.
- [21] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, and D. T. Chiu, "Review General Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane)," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 27–40, 2000.
- [22] J. C. McDonald and G. M. Whitesides, "Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 491–499, 2002.
- [23] B. Jo, L. M. Van Lerberghe, K. M. Motsegood, and D. J. Beebe, "Three-Dimensional Micro-Channel Fabrication in Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 9, pp. 76–81, 2000.

- [24] A. Mata, A. J. Fleischman, and S. Roy, "Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems.," *Biomed. Microdevices*, vol. 7, pp. 281–293, 2005.
- [25] T. Fujii, "PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications," *Microelectron. Eng.*, vol. 61–62, pp. 907–914, 2002.
- [26] B. D. Gates and G. M. Whitesides, "Replication of vertical features smaller than 2 nm by soft lithography.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 14986–14987, 2003.
- [27] L. Libioulle, A. Bietsch, H. Schmid, B. Michel, and E. Delamarche, "Contact-Inking Stamps for Microcontact Printing of Alkanethiols on Gold," *Langmuir*, vol. 15, pp. 300–304, 1999.
- [28] Visser, Hewitt, and Binga, "Fusing member having zinc oxide-filled, addition cured layer," U.S. Patent 5587245, 1996.
- [29] S. K. Sia and G. M. Whitesides, "Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies.," *Electrophoresis*, vol. 24, pp. 3563–3576, 2003.
- [30] "<http://www.elveflow.com/fr>" .
- [31] A. Plecis and Y. Chen, "Fabrication of microfluidic devices based on glass–PDMS–glass technology," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, pp. 1265–1269, 2007.
- [32] Fluidigm Corporation, "<http://www.fluidigm.com/home.html>." .
- [33] H. Becker, "It's the economy....," *Lab Chip*, vol. 9, pp. 2759–2762, 2009.
- [34] C. S. Effenhauser and G. J. M. Bruin, "Review Integrated chip-based capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 18, pp. 2203–2213, 1997.
- [35] U. M. Attia, S. Marson, and J. R. Alcock, "Micro-injection moulding of polymer microfluidic devices," *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 7, pp. 1–28, 2009.
- [36] S. Giselbrecht, T. Gietzelt, E. Gottwald, C. Trautmann, R. Truckenmüller, K. F. Weibezahn, and A. Welle, "3D tissue culture substrates produced by

- microthermoforming of pre-processed polymer films.,” *Biomed. Microdevices*, vol. 8, pp. 191–199, 2006.
- [37] J.-M. Haudin, “Elaboration des polymères,” in *Matériaux pour l’ingénieur*, 2010, pp. 42–49.
- [38] “www.polyplastics.com.” .
- [39] P. Morin, “Method for positioning a microtool for removing material, and machine tool making use of said method,” Patent UCBL-ECL-INSA-CNRS WO2011015772 A1, 2011.
- [40] P. Morin, “Micro-thermoforming method and machine for forming microstructures on a part,” Patent UCBL-ECL-INSA-CNRS WO2011048341 A1, 2011.
- [41] “<http://www.armac-polymer.com/index.php>.” .
- [42] “<http://www.micronit.com/>.” .
- [43] “<http://www.microfluidic-chipshop.com/index.php>.” .
- [44] O. Geschke, H. Klank, and P. Telleman, “Polymer Micromachining,” in *Microsystem engineering of Lab-on-a-chip devices*, pp. 169–181, 2004.
- [45] D. J. Beebe, G. a Mensing, and G. M. Walker, “Physics and applications of microfluidics in biology.,” *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 4, pp. 261–86, 2002.
- [46] H. Becker and L. E. Locascio, “Polymer microfluidic devices.,” *Talanta*, vol. 56, pp. 267–287, 2002.
- [47] S. Filiz, L. Xie, L. E. Weiss, and O. B. Ozdoganlar, “Micromilling of microbarbs for medical implants,” *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 48, pp. 459–472, 2008.
- [48] P. Chen, “Micromilling Manufacturing for Polymeric Biochips,” in *International Conference on Bioscience, Biotechnology and Healthcare Sciences*, pp. 63–67, 2012.

- [49] M. E. Wilson, N. Kota, Y. Kim, Y. Wang, D. B. Stolz, P. R. LeDuc, and O. B. Ozdoganlar, "Fabrication of circular microfluidic channels by combining mechanical micromilling and soft lithography.," *Lab Chip*, vol. 11, pp. 1550–1555, 2011.
- [50] R. M. McCormick, R. J. Nelson, M. G. Alonso-Amigo, D. J. Benvegna, and H. H. Hooper, "Microchannel electrophoretic separations of DNA in injection-molded plastic substrates.," *Anal. Chem.*, vol. 69, pp. 2626–2630, 1997.
- [51] V. Piottter, W. Bauer, T. Hanemann, M. Hecke, and C. Müller, "Replication technologies for HARM devices: status and perspectives," *Microsyst. Technol.*, vol. 14, pp. 1599–1605, 2008.
- [52] Kopeliovich, "http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=injection_molding_of_polymers," 2012.
- [53] A. de Mello, "Plastic fantastic?," *Lab Chip*, vol. 2, p. 31N–36N, 2002.
- [54] J. Ducreé, "<http://www.ducree.net/>."
- [55] M. Niggemann, W. Ehrfeld, and L. Weber, "Fabrication of miniaturized biotechnical devices," in *SPIE proceedings series, Congrès Micromachining and microfabrication process technology IV*, pp. 204–213, 1998.
- [56] T. Gietzelt, O. Jacobi, V. Piottter, R. Ruprecht, and J. Hausselt, "Development of a micro annular gear pump by micro powder injection molding," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 2113–2119, 2004.
- [57] N. Choudhury, P. Debergue, R. DiRaddo, R. Truckenmueller, and S. Giselbrecht, "Micro-blow Moulding and Micro-thermoforming: Simulation and Validation," in *Proceedings of the polymer Processing Society 24 th Annual Meeting*, 2008.
- [58] H. Becker and C. Gärtner, "Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 390, pp. 89–111, 2008.
- [59] J.-C. Jammet, "Thermoformage," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, 2013.
- [60] M. Hecke and W. K. Schomburg, "Review on micro molding of thermoplastic polymers," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 14, pp. R1–R14, 2004.

- [61] H. Becker and U. Heim, "Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 83, pp. 130–135, 2000.
- [62] "<http://www.agilent.fr/about/newsroom/presrel/2011/28feb-gp11006.html>."
- [63] C.-Y. Chang, S.-Y. Yang, L.-S. Huang, and J.-H. Chang, "Fabrication of plastic microlens array using gas-assisted micro-hot-embossing with a silicon mold," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 48, pp. 163–173, 2006.
- [64] E. Roy, M. Geissler, J.-C. Galas, and T. Veres, "Prototyping of microfluidic systems using a commercial thermoplastic elastomer," *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 11, pp. 235–244, 2011.
- [65] C. Khan Malek, J.-R. Coudevylle, J.-C. Jeannot, and R. Duffait, "Revisiting micro hot-embossing with moulds in non-conventional materials," *Microsyst. Technol.*, vol. 13, pp. 475–481, 2006.
- [66] R. Novak, N. Ranu, and R. a. Mathies, "Rapid Fabrication of Nickel Molds for Prototyping Embossed Plastic Microfluidic Devices," *Lab Chip*, no. 8, pp. 1468–1471, 2013.
- [67] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, pp. 342–373, 2002.
- [68] C. G. Khan Malek, "Laser processing for bio-microfluidics applications (part I)," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 385, pp. 1351–61, 2006.
- [69] M. Y. Alia and A. S. Mohammad, "Effect of Conventional EDM Parameters on the Micromachined Surface Roughness and Fabrication of a Hot Embossing Master Microtool," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 24, 2009.
- [70] J. Steigert, S. Haeberle, T. Brenner, C. Müller, C. P. Steinert, P. Koltay, N. Gottschlich, H. Reinecke, J. Rühle, R. Zengerle, and J. Duccée, "Rapid prototyping of microfluidic chips in COC," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, pp. 333–341, 2007.
- [71] C. K. Malek and V. Saile, "Applications of LIGA technology to precision manufacturing of high-aspect-ratio micro-components and -systems: a review," *Microelectronics J.*, vol. 35, pp. 131–143, 2004.

- [72] J. P. Moss, B. C. M. Patel, G.J. Pearson, G. Arthur, and R. A. Lawes, "Krypton fluoride excimer laser ablation of tooth tissues: precision tissue machining," *Biomaterials*, vol. 15, pp. 1013–1018, 1994.
- [73] R. a. Lawes, a. S. Holmes, and F. N. Goodall, "The formation of moulds for 3D microstructures using excimer laser ablation," *Microsyst. Technol.*, vol. 3, pp. 17–19, 1996.
- [74] P. W. Leech, "Effect of norbornene content on laser ablation of cyclic olefin copolymers," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 10, pp. 4858–4861, 2010.
- [75] U.-B. T. Giang, D. Lee, M. R. King, and L. a DeLouise, "Microfabrication of cavities in polydimethylsiloxane using DRIE silicon molds," *Lab Chip*, vol. 7, pp. 1660–1662, 2007.
- [76] S. A. Soper, S. M. Ford, R. L. Mccarley, and M. C. Murphy, "Polymeric Micro mechanical," *Anal. Chem.*, pp. 642–651, 2000.
- [77] M. Küchler, "Hot Embossing For Mems Using Silicon Tools," *Int. J. Comput. Eng. Sci.*, vol. 4, 2003.
- [78] W. Bache and M. Hecke, "Microfabrication using silicon mold inserts and hot embossing," in *Proceedings of the Seventh International Symposium on Micro Machine and Human Science*, 1996, pp. 67–71.
- [79] L. J. Lee, M. J. Madou, K. W. Koelling, S. Daunert, S. Lai, C. G. Koh, Y. Juang, Y. Lu, and L. Yu, "Design and Fabrication of CD-Like Microfluidic Platforms for Diagnostics : Polymer-Based Microfabrication," *Biomed. Microdevices*, vol. 3–4, pp. 339–351, 2001.
- [80] W. Bacher, K. Bade, B. Matthis, M. Saumer, and R. Schwarz, "Fabrication of LIGA mold inserts," *Microsyst. Technol.*, vol. 4, pp. 117–119, 1998.
- [81] X. Lin, X. Dou, X. Wang, and R. T. Chen, "Nickel electroplating for nanostructure mold fabrication," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 7006–7010, 2011.
- [82] H. Majjad, "Étude et réalisation de microrésonateurs en technique liga-uv," UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ, 2001.

- [83] Ramachandran K. Trichur, "Development of Polymer MEMS Structures for Lab-on-a-Chips using UV-LIGA and Injection Molding Techniques," University of Cincinnati, 2003.
- [84] G. S. Fiorini and D. T. Chiu, "Disposable microfluidic devices: fabrication, function, and application.," *Biotechniques*, vol. 38, pp. 429–46, 2005.
- [85] G. S. Fiorini, G. D. M. Jeffries, D. S. W. Lim, C. L. Kuyper, and D. T. Chiu, "Fabrication of thermoset polyester microfluidic devices and embossing masters using rapid prototyped polydimethylsiloxane molds.," *Lab Chip*, vol. 3, pp. 158–63, 2003.
- [86] M. L. Hupert, W. J. Guy, P. Datta, and S. A. Soper, "Fabrication of Polymeric Microfluidic Devices." Louisiana.
- [87] H.-K. Chang and Y.-K. Kim, "UV-LIGA process for high aspect ratio structure using stress barrier and C-shaped etch hole," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 84, pp. 342–350, 2000.
- [88] F. Munnik, F. Benninger, S. Mikhailov, A. Bertsch, P. Renaud, and H. Lorenz, "High aspect ratio , 3D structuring of photoresist materials by ion beam LIGA," *Microelectron. Eng.*, vol. 68, pp. 96–103, 2003.
- [89] V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, K. Behnke, C. . Bechtolsheim, A. Thran, and F. Faupel, "Formation of metal–polymer interfaces by metal evaporation: influence of deposition parameters and defects," *Microelectron. Eng.*, vol. 50, pp. 465–471, 2000.
- [90] P. Shah, Y. Kevrekidis, and J. Benziger, "Ink-Jet Printing of Catalyst Patterns for Electroless Metal Deposition Colloidal metal particles deposited onto polymer surfaces are used as catalysts for the electroless deposition of copper for preplating for decorating metals onto polymer surfaces .," *Langmuir*, vol. 15, pp. 1584–1587, 1999.
- [91] G. Cui, S. J. Kim, S. H. Choi, H. Nam, G. S. Cha, and K. J. Paeng, "A disposable amperometric sensor screen printed on a nitrocellulose strip: a glucose biosensor employing lead oxide as an interference-removing agent.," *Anal. Chem.*, vol. 72, pp. 1925–1929, 2000.

- [92] A. Kumar, L. Abbott, A. Biebwick, and M. Whitesides, "Patterned Self-Assembled Monolayers and Meso-Scale Phenomena," *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, pp. 219–226, 1995.
- [93] A. G. Schrott, B. Braren, E. J. M. O'Sullivan, R. F. Saraf, P. Bailey, and J. Roldan, "Laser-Assisted Seeding for Electroless Plating on Polyimide Surfaces," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 944–949, 1995.
- [94] M. Seita, H. Nawafune, T. Nishioka, S. Mizumoto, and T. Kanai, "Photochemical formation of palladium patterns on surface-modified polyimide resin," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, pp. 349–352, 2002.
- [95] Q. Zhou, H. Chen, and Y. Wang, "Region-selective electroless gold plating on polycarbonate sheets by UV-patterning in combination with silver activating," *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 2542–2549, 2010.
- [96] Y. Wang, Q. He, Y. Dong, and H. Chen, "In-channel modification of biosensor electrodes integrated on a polycarbonate microfluidic chip for micro flow-injection amperometric determination of glucose," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 145, pp. 553–560, 2010.
- [97] H.-J. Lim, D. Y. Lee, and Y.-J. Oh, "Gas sensing properties of ZnO thin films prepared by microcontact printing," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 125, pp. 405–410, 2006.
- [98] X. Illa, O. Ordeig, D. Snakenborg, A. Romano-Rodríguez, R. G. Compton, and J. P. Kutter, "A cyclo olefin polymer microfluidic chip with integrated gold microelectrodes for aqueous and non-aqueous electrochemistry," *Lab Chip*, vol. 10, no. 10, pp. 1254–61, 2010.
- [99] D.-S. Lee, H. Yang, K.-H. Chung, and H.-B. Pyo, "Wafer-scale fabrication of polymer-based microdevices via injection molding and photolithographic micropatterning protocols," *Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 5414–20, 2005.
- [100] M. Castaño-Alvarez, M. T. Fernández-Abedul, and A. Costa-García, "Poly(methylmethacrylate) and Topas capillary electrophoresis microchip performance with electrochemical detection," *Electrophoresis*, vol. 26, pp. 3160–3168, 2005.

- [101] I. Ait-Ali, P. Morin, V. Semet, M. Cabrera, and R. Ferrigno, "High Precision Machining Strategy for the Integration of Electrochemical Cells in Cyclic Olefin Copolymer Microfluidic Devices," in *Procedia Engineering* 47, vol. 47, pp. 450–453, 2012.
- [102] C. E. Walker, Z. Xia, Z. S. Foster, B. J. Lutz, and Z. H. Fan, "Investigation of Airbrushing for Fabricating Microelectrodes in Microfluidic Devices," *Electroanalysis*, vol. 20, pp. 663–670, 2008.
- [103] A. Kumar and G. M. Whitesides, "Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, p. 2002, 1993.
- [104] J. Rysz, M. Josiek, M. M. Marzec, and E. Moons, "Pattern replication in blends of semiconducting and insulating polymers casted by horizontal dipping," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, pp. 1419–1426, 2013.
- [105] M. Ganesh, J. Nachman, Z. Mao, A. Lyons, M. Rafailovich, and R. Gross, "Patterned Enzymatic Degradation of Poly(ϵ -caprolactone) by High-Affinity Microcontact Printing and Polymer Pen Lithography.," *Biomacromolecules*, vol. 14, pp. 2470–2476, 2013.
- [106] H.-P. Lee and W. Ryu, "Wet microcontact printing (μ CP) for micro-reservoir drug delivery systems," *Biofabrication*, vol. 5, 2013.
- [107] J. a. Rogers, Z. Bao, A. Makhija, and P. Braun, "Printing Process Suitable for Reel-to-Reel Production of High-Performance Organic Transistors and Circuits," *Adv. Mater.*, vol. 11, pp. 741–745, 1999.
- [108] a G. Lopez and H. G. Craighead, "Subwavelength surface-relief gratings fabricated by microcontact printing of self-assembled monolayers.," *Appl. Opt.*, vol. 40, pp. 2068–75, 2001.
- [109] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabinyc, and G. M. Whitesides, "Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 2222, 2002.

- [110] B. a Langowski and K. E. Uhrich, "Microscale plasma-initiated patterning (muPIP).," *Langmuir*, vol. 21, pp. 10509–10514, 2005.
- [111] A. P. Quist, E. Pavlovic, and S. Oscarsson, "Recent advances in microcontact printing.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 381, pp. 591–600, 2005.
- [112] G. M. Whitesides, E. Ostuni, S. Takayama, X. Jiang, and D. E. Ingber, "Soft lithography in biology and biochemistry.," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 3, pp. 335–73, 2001.
- [113] C. J. Lee, P. Huie, T. Leng, M. C. Peterman, M. F. Marmor, M. S. Blumenkranz, S. F. Bent, and H. a Fishman, "Microcontact printing on human tissue for retinal cell transplantation.," *Arch. Ophthalmol.*, vol. 120, pp. 1714–8, 2002.
- [114] E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N. B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, and H. Biebuyck, "Transport Mechanisms of Alkanethiols during Microcontact Printing on Gold," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, pp. 3324–3334, 1998.
- [115] H. Li, B. V. O. Muir, G. Fichet, and W. T. S. Huck, "Nanocontact Printing : A Route to Sub-50-nm-Scale Chemical and Biological Patterning," *Langmuir*, vol. 19, pp. 1963–1965, 2003.
- [116] Y. Xia, N. Venkateswaran, D. Qin, J. Tien, and G. M. Whitesides, "Use of Electroless Silver as the Substrate in Microcontact Printing of Alkanethiols and Its Application in Microfabrication," *Langmuir*, vol. 14, pp. 363–371, 1998.
- [117] E. Delamarche, J. Vichiconti, S. a. Hall, M. Geissler, W. Graham, B. Michel, and R. Nunes, "Electroless Deposition of Cu on Glass and Patterning with Microcontact Printing," *Langmuir*, vol. 19, pp. 6567–6569, 2003.
- [118] A. Barakat, "Développement et caractérisation d'un Bio-MEMS intégrant des micro-capteurs pou r l'étude des interactions anticorps-antigène," Université Claude Bernard Lyon 1, 2013.
- [119] Y. Xia, J. Tien, D. Qin, and G. M. Whitesides, "Non-Photolithographic Methods for Fabrication of Elastomeric Stamps for Use in Microcontact Printing," *Langmuir*, vol. 12, pp. 4033–4038, 1996.

- [120] Y. Xia, E. Kim, M. Mrksich, and G. M. Whitesides, "Microcontact Printing of Alkanethiols on Copper and Its Application in Microfabrication nique for generating patterned self-assembled mono- Patterned SAMs of hexadecanethiolate on gold and silver can be used directly as ultrathin resists in selective wet," *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 601–603, 1996.
- [121] A. Carvalho, M. Geissler, H. Schmid, B. Michel, and E. Delamarche, "Self-Assembled Monolayers of Eicosanethiol on Palladium and Their Use in Microcontact Printing," *Langmuir*, vol. 18, pp. 2406–2412, 2002.
- [122] C. D.Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M.Whitesides, and R. G.Nuzzo, "Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, pp. 321–335, 1989.
- [123] T. E. Balmer, H. Schmid, R. Stutz, E. Delamarche, B. Michel, N. D. Spencer, and H. Wolf, "Diffusion of alkanethiols in PDMS and its implications on microcontact printing (muCP).," *Langmuir*, vol. 21, pp. 622–32, 2005.
- [124] K. G. Sharp, G. S. Blackman, N. J. Glassmaker, A. Jagota, and C.-Y. Hui, "Effect of stamp deformation on the quality of microcontact printing: theory and experiment.," *Langmuir*, vol. 20, pp. 6430–8, 2004.
- [125] A. Perl, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, "Microcontact Printing: Limitations and Achievements," *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2257–2268, 2009.
- [126] H. a. Biebuyck, N. B. Larsen, E. Delamarche, and B. Michel, "Lithography beyond light: Microcontact printing with monolayer resists," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 41, pp. 159–170, 1997.
- [127] F. Bessueille, J. Coulm, S. Gout, and D. Léonard, "« Métallisation electroless localisée par co-transfert via micro/nanotamponnage d'une espèce catalytique réalisé par imprégnation d'un tampon au moyen d'une molécule intermédiaire permettant l'adsorption du catalyseur et le co-transfert par tamponnage", "Patent FR1351472, 2013.
- [128] J. Hu, W. Li, J. Chen, X. Zhang, and X. Zhao, "Novel plating solution for electroless deposition of gold film onto glass surface," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, pp. 2922–2926, 2008.

- [129] A. a Mewe, E. S. Kooij, and B. Poelsema, “Seeded-growth approach to selective metallization of microcontact-printed patterns,” *Langmuir*, vol. 22, pp. 5584–7, 2006.
- [130] C. D. Chin, V. Linderb, and S. K. Sia, “Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities,” *Lab Chip*, vol. 7, pp. 41–57, 2007.
- [131] B. C. Elie, “Nouveaux procédés d’élaboration à haute résolution de biomicrosystèmes pour la biotechnologie et la microfluidique,” Ecole centrale de Lyon, 2007.
- [132] “[http://www.evgroup.com/.](http://www.evgroup.com/)” .
- [133] E. B. Chakra, B. Hannes, and M. Cabrera, “A new instrument for automated microcontact printing . Applications to MEMS and biochips fabrication,” in *18ème Congrès Français de Mécanique*, no. Schreiber 2000, pp. 27–31, 2007.

Chapitre II

Approches technologiques pour l'intégration de capteurs à base métallique dans des systèmes microfluidiques tout polymère

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes utilisées pour la réalisation de microsystèmes fluidiques tout polymère intégrant des capteurs à base métallique. Comme présenté dans le Chapitre 1, les polymères et notamment les thermopolymères, présentent un intérêt certain en microfluidique et pour les Laboratoires-sur-Puce. Dans ce cadre, l'intégration hétérogène reste un verrou technologique. Cela est d'autant plus vrai lorsque les procédés doivent être compatibles avec une production de masse. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'intégration de films métalliques pour assurer un rôle de capteurs dans des microsystèmes en COC : oxyde d'iridium sur or (IrO_x/Au) pour des mesures de pH et nickel ou or pour des mesures de température.

Ce chapitre débute par la présentation des structures à réaliser ainsi qu'une discussion sur le choix du matériau COC. Puis, les différents protocoles de microstructuration sont décrits aussi bien pour le dispositif microfluidique en COC que pour les fonctions capteurs à base métallique. Ainsi, pour les capteurs, les deux voies employées sont présentées :

- (i) Microstructuration par procédé lift-off comprenant une étape de métallisation par évaporation (voie classique),
- (ii) Microstructuration par microtamponnage passif ou actif (voie plus innovante), faisant appel à une étape d'évaporation ou non

Ces travaux technologiques ont été conduits sur la plateforme NANOLYON¹ de l'INL.

I. Présentation des dispositifs à fabriquer

I.1. Configuration microfluidique et réseau de capteurs associés

Afin de démontrer l'intérêt de notre approche nous avons choisi de développer deux capteurs de base pour des analyses physico-chimiques : la mesure de pH et la mesure de température associée. Notre objectif est de démontrer le bon fonctionnement et caractériser ces deux capteurs ainsi fabriqués et intégrés dans un dispositif en COC.

Les structures microfluidiques et les motifs métalliques des démonstrateurs² sont représentés sur les **Figures II-1 et II-2**:

¹Avec la participation du personnel technique

² Dispositif expérimentaux permettant de vérifier, dans des conditions représentatives de l'utilisation réelle, que le niveau de performances espéré peut être raisonnablement atteint.

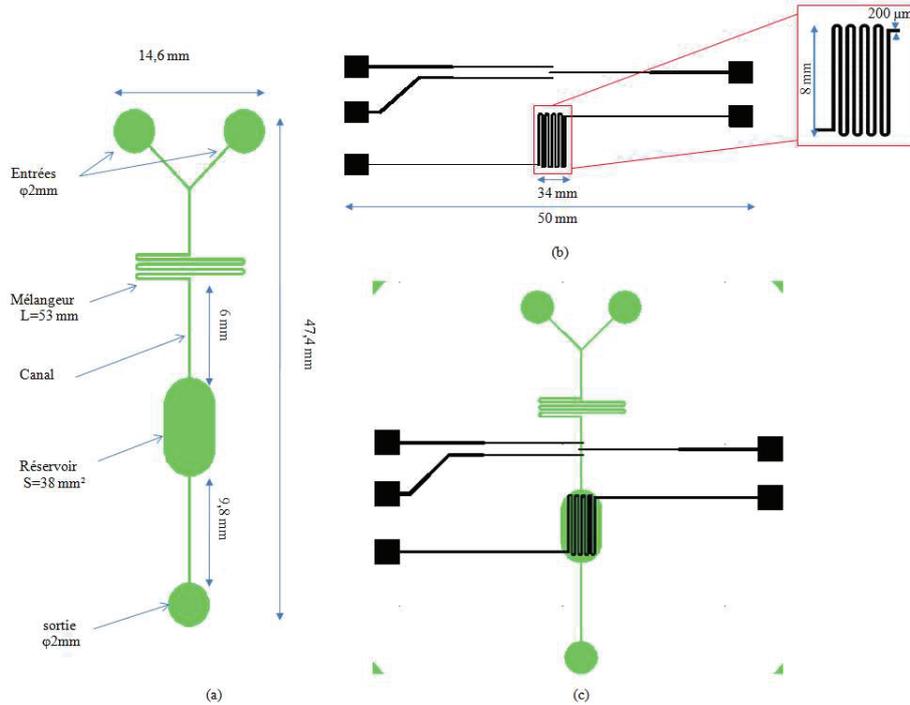


Figure II-1: Représentation schématique d'une géométrie microfluidique et réseaux de capteurs utilisés dans cette thèse, (a) configuration microfluidique en Y, (b) réseau métallique avec électrodes pour le capteur pH et serpentin pour la thermorésistance, (c) dispositif complet après alignement des deux parties (partie microfluidique + réseau capteurs).

Le 1^{er} dispositif et ses capteurs associés ont été conçus afin de mesurer le pH et la température d'un mélange de deux solutions (**Figure II-1.c**). La partie microfluidique du système (**Figure II-1.a**) consiste en une structure en Y avec deux entrées à puits circulaires de 2 mm de diamètre menant à un microcanal comprenant successivement une zone de mélange, une zone de mesure de pH et une zone de mesure de la température. Les microcanaux ont une largeur w de 200 μm alors que le micromélangeur en forme de serpentin a une longueur totale L de 53 mm assurant ainsi un mélange par diffusion. Les dimensions choisies pour ce canal de mélange définissent avec le coefficient de diffusion de l'espèce à mélanger, D , les débits maximum de travail.

Ainsi, en prenant le critère de mélange $\delta = \frac{w}{2}$ où $\delta = \sqrt{2Dt}$ est une estimation de l'épaisseur de la couche de diffusion permettant le mélange pendant le temps t , les débits maximum peuvent être estimés par la relation (II-1) :

$$Q_{max} = \frac{8DLS}{w^2} \quad (\text{II-1})$$

où S est la section de passage du canal de hauteur e .

Ainsi pour une série d'espèces, notre dispositif permet d'utiliser les débits maximum présentés dans le **Tableau II-1**.

Espèces	Coefficient de diffusion D (m ² /s)	Débit maximal Q_{max} (μL/min)
H ⁺ /eau	7×10^{-9}	44,5
OH ⁻ /eau	$4,47 \times 10^{-9}$	28,4
Acide acétique	$1,21 \times 10^{-9}$	7,7
Acide propionique	$1,06 \times 10^{-9}$	6,7

Tableau II-1 : Estimation du débit maximum pour le mélange de différentes espèces ($L = 53$ mm; $w=200$ μm; $e = 50$ μm).

A la sortie du mélangeur, le canal peut accueillir de 2 à 3 électrodes ce qui permet de disposer une cellule électrochimique de mesure du pH. Pour ce faire, des électrodes (200 μm × 200 μm) sont intégrées et fonctionnalisées avec IrO_x ou Ag/AgCl, suivant des protocoles présentés par la suite. Ensuite, un élargissement de ce canal commun (9 mm × 5 mm) permet d'accueillir la thermorésistance pour la mesure de la température (**Figure II-1.b**). Le capteur de température est une piste métallique en serpentín d'une largeur de 200 μm et d'une longueur totale de 108 mm, dont seulement 67 mm sont en contact avec la solution. La protection de cette partie exposée à la solution par une résine ou une membrane a été envisagée.

Le 2^{ème} dispositif est constitué du même canal en Y que le 1^{er} dispositif mais sans la partie réservoir destinée au capteur de température. A ce canal est associé un second canal en U (**Figure II-2.a**). Complétée de la configuration d'électrodes présentées sur la **Figure II-2.b**, cette association (**Figure II-2.c**) permet une mesure potentiométrique différentielle du pH qui est présentée dans le Chapitre IV.

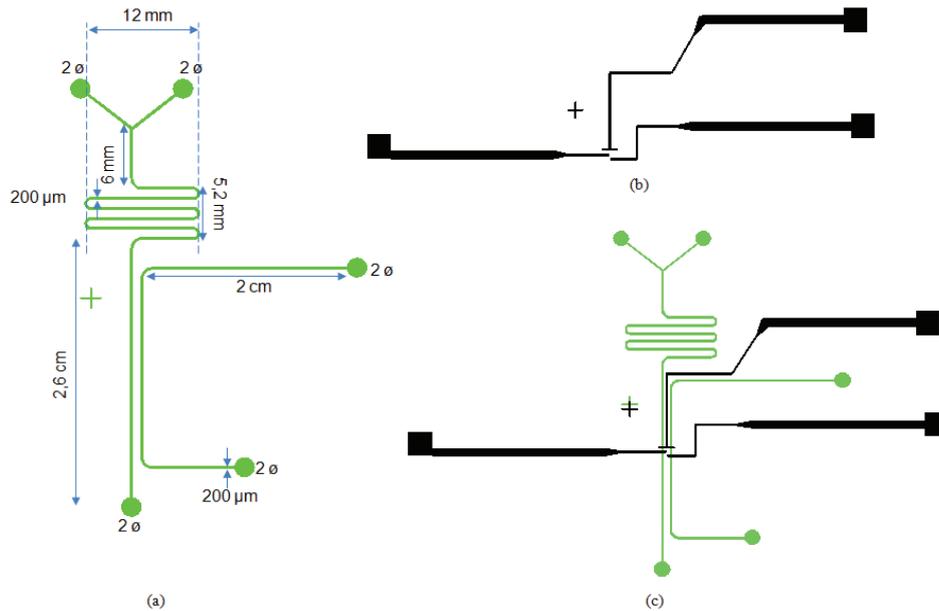


Figure II-2 : Représentation schématique d'une géométrie microfluidique et réseaux de capteurs utilisés dans cette thèse, (a) configuration microfluidique différentielle à deux canaux (b) réseau métallique avec électrodes pour le capteur pH, (c) dispositif complet après alignement des deux parties (partie microfluidique + réseau capteurs).

La fabrication du microsystème complet nécessite généralement 5 étapes :

- (i) la microstructuration d'un substrat COC pour la partie fluidique (soit par micro-usinage, soit par thermoformage),
- (ii) l'usinage des entrées/sorties et des vias d'interconnexions électriques sur le substrat microstructuré en COC,
- (iii) la microstructuration de pistes métalliques sur un second substrat de COC pour la réalisation des capteurs,
- (iv) la fonctionnalisation des capteurs si nécessaire,
- (v) le collage des deux substrats COC par une voie associant effets mécaniques et chimiques.

I.2. Matériau : Copolymère d'oléfine cyclique (COC)

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés au copolymère d'oléfine cyclique (COC) qui fait partie d'une famille de thermoplastiques amorphes. Structuellement, ce copolymère est obtenu par polymérisation en ligne et/ou en cycle d'alcènes.

Comme présenté dans le **Tableau II-2**, le COC présente une excellente résistance chimique à l'hydrolyse, aux acides, aux solvants organiques (éthanol et acétone), ce qui a permis de l'utiliser dans une étape de photolithographie [1] contrairement au PMMA et au PC [2]. Il s'en démarque également par une faible absorption de l'eau (<0,01%) [3]. Les

températures de transition vitreuse varient en fonction du rapport entre les deux monomères qui composent le COC à savoir l'éthylène et le norbornène. Cette température augmente avec la quantité de norbornène ce qui permet d'atteindre des températures de transition vitreuse (T_g) comprise entre 70 et 180 °C (**Figure II-3**). A titre d'exemple, le Zeonex 690R est un type de COC dont la température de transition vitreuse est de 136 °C, son utilisation peut ainsi être envisagée dans des microsystèmes destinés aux réactions de polymérase (PCR) où la dénaturation de l'ADN qui demande de chauffer le système à 95 °C pendant 15 min [4].

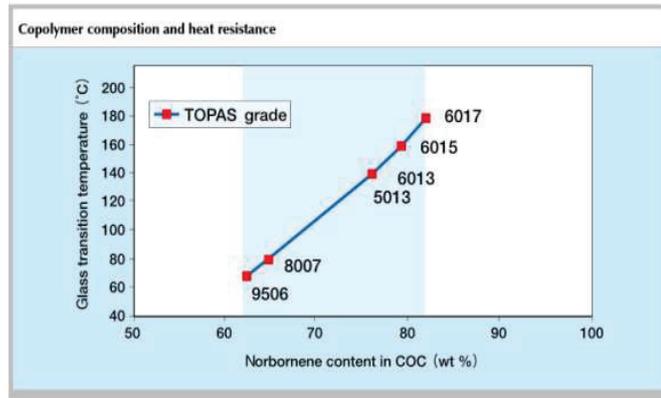


Figure II-3: Evolution des températures de transition vitreuse du COC en fonction du pourcentage de norbornène [5].

Le COC présente également un bon indice de réfraction optique (1,53) et une excellente transparence dans la région UV-visible entre 700 nm et 270 - 285 nm [3] ce qui en fait un substrat de choix pour des applications en optique [2][6]. Son autofluorescence est faible [7] et permet ainsi une détection par fluorescence, technique largement utilisée pour des applications biologiques [2].

Polymer	Acronym	T_g (°C)	T_m (°C)	CTE ($10^{-6}C^{-1}$)	Water absorption (%)	Solvent resistance	Acid/base resistance	Optical transmissivity	
								Visible	UV ^a
Cyclic olefin (co)polymer	COC/COP	70-155	190-320	60-80	0.01	Excellent	Good	Excellent	Excellent
Polymethylmethacrylate	PMMA	100-122	250-260	70-150	0.3-0.6	Good	Good	Excellent	Good
Polycarbonate	PC	145-148	260-270	60-70	0.12-0.34	Good	Good	Excellent	Poor
Polystyrene	PS	92-100	240-260	10-150	0.02-0.15	Poor	Good	Excellent	Poor
Polypropylene	PP	-20	160	18-185	0.10	Good	Good	Good	Fair
Polyetheretherketone	PEEK	147-158	340-350	47-54	0.1-0.5	Excellent	Good	Poor	Poor
Polyethylene terephthalate	PET	69-78	248-260	48-78	0.1-0.3	Excellent	Excellent	Good	Good
Polyethylene	PE	-30	120-130	180-230	0.01	Excellent	Excellent	Fair	Fair
Polyvinylidene chloride	PVDC	0	76	190	0.10	Good	Good	Good	Poor
Polyvinyl chloride	PVC	80	180-210	50	0.04-0.4	Good	Excellent	Good	Poor
Polysulfone	PSU	170-187	180-190	55-60	0.3-0.4	Fair	Good	Fair	Poor

T_m melting temperature, CTE coefficient of thermal expansion
^a high UV transmissivity often requires the selection of special polymer grades, e.g. without stabilizers or other additives

Tableau II-2 : Propriétés physiques (température de transition vitreuse, taux d'absorption de l'eau, comportement vis à vis des solvants, acides et bases) de thermoplastiques usuels (COC, PC et PMMA) [8].

A l'INL, nous utilisons le COC Zeonex 1020R [9], fourni par Zeon France SA, pour lequel des protocoles de microstructuration par thermoformage et de collage ont été d'abord développés avec une presse manuelle [10]. Plus récemment³, l'acquisition de deux équipements⁴, l'un de thermoformage (THERMOMAC3) et l'autre de micro-usinage (OPTIMAC5) par la plateforme NANOLYON a permis de mettre en place une filière plus complète et semi-automatisée.

II. Techniques de microstructuration du COC

Nous avons testé 2 voies différentes pour réaliser des structures microfluidiques : (i) la microstructuration par usinage et (ii) la microstructuration par thermoformage.

II.1. Microstructuration par micro-usinage

Cette technique a été utilisée pour l'obtention directe de canaux microfluidiques. Sa mise en œuvre n'est pas simple et différentes précautions doivent être prises [11] :

- les plastiques ont une faible conductibilité thermique. Il convient donc d'éviter tout échauffement pendant l'usinage pour éviter de générer des contraintes internes préjudiciables à la géométrie et à la fiabilité de la pièce finie,
- les polymères sont plus souples et moins durs que les aciers, ce qui impose des précautions pendant le serrage pour éviter les déformations,
- pendant le refroidissement à l'eau, certains polymères peuvent absorber un taux important d'humidité provoquant ainsi une modification de leurs caractéristiques mécaniques et dimensionnelles.

L'équipement utilisé pour usiner des canaux microfluidiques a été conçu de manière à prendre en compte ces difficultés. Il s'agit de la machine OPTIMAC5 [12] dont la précision atteint 5 μm (**Figure II-4**). La machine est dotée de quatre broches, dont les vitesses de rotation peuvent aller jusqu'à 3000 tr/min et qui permettent de travailler sans avoir à procéder à des alignements fastidieux d'outils. Ces broches accueillent des outils de fraisage en carbure de tungstène de diamètre de 50 μm à 3 mm (**Figure II-4.c**). Elles sont aussi équipées de circuits de refroidissement.

³Début 2013

⁴Développés par P. Morin et commercialisés par AREMAC POLYMER

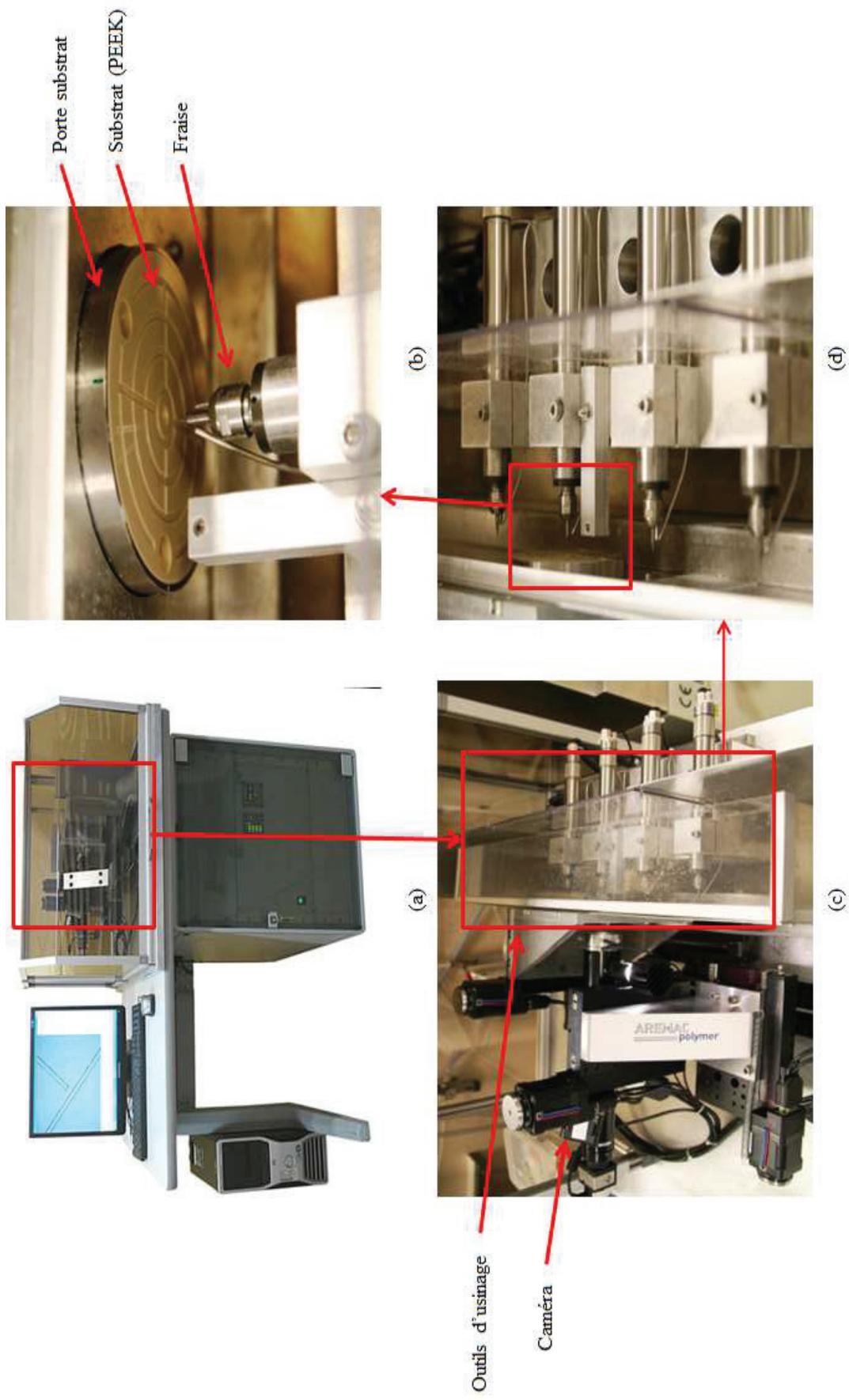


Figure II-4 : Machine de micro-usinage OPTIMAC5: (a) vue globale de la machine, (b) fraise d'usinage et son circuit de refroidissement, porte substrat, (c) mécanisme d'usinage, (d) les quatre broches équipées de fraises.

Les outils sont commandés par un programme de CAO comprenant les coordonnées spatiales des différents motifs à réaliser. Une caméra (**Figure II-4.b**) permet de suivre l'évolution de l'usinage dont la vitesse d'écriture linéaire peut varier de 15 à 30 mm/min.

Le procédé de micro-usinage comprend les étapes suivantes :

- (i) le développement du programme d'usinage : il s'agit d'un fichier en code G que la machine traduit en positions et déplacements de l'outil à travers le substrat,
- (ii) la réalisation du motif en un ou plusieurs passages,
- (iii) la réalisation des perçages pour la fluide et les vias de connexions électriques.

La durée d'usinage de la configuration différentielle (**Figure II-2**) est de l'ordre de 20 min, perçages inclus. Le taraudage des entrées/sorties nécessaire à la fixation des connectiques fluidiques a été fait manuellement.

Un exemple de dispositif ainsi obtenu est présenté sur la **Figure II-5**.

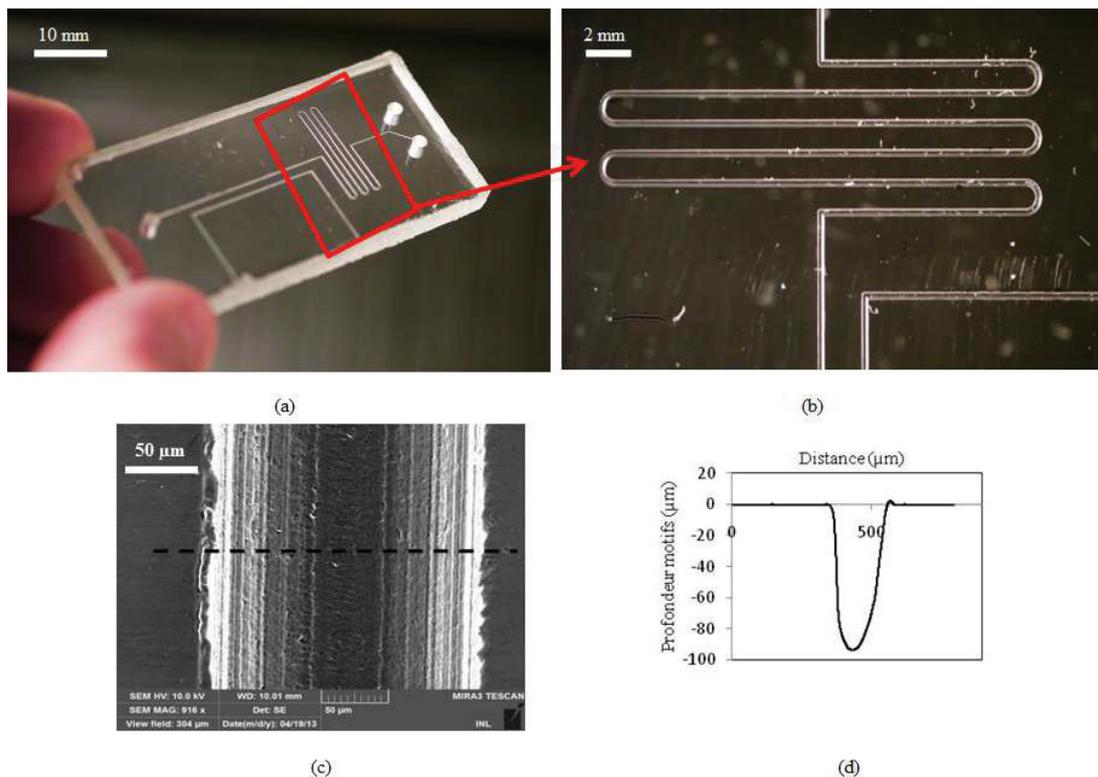


Figure II-5 : Canaux micro-usinés dans du COC avec la machine OPTIMAC 5, (a) vue globale de la pièce, (b) zoom sur le serpentin, (c) observation au MEB du canal en COC usiné avec grossissement $\times 916$, (d) profil du canal obtenue par profilomètre mécanique DEKTAK.

Les canaux usinés sur un disque de COC, présentent une rugosité arithmétique⁵ (R_a) de fond de canal de 134 nm (mesurée par profilométrie mécanique) alors que le disque initial a

⁵Mesures convoluées avec le diamètre de la pointe du profilomètre = 12,5 μm, résolution $R_a = 10 \text{ \AA}$

une rugosité de 6 nm. La surface des canaux peut également être observée sur l'image MEB (**Figure II-5.c**). Il apparaît d'ailleurs que les flancs sont plus rugueux que le fond. Il est possible que cette rugosité puisse être réduite par des passages multiples de la fraise pour atteindre un polissage mécanique. Néanmoins, cela se ferait au détriment du temps de réalisation de la pièce. D'après l'image MEB, on peut noter que la section du microcanal est plutôt hémisphérique car il a été obtenu à l'aide d'une fraise de la même forme. Une forme plus parallélépipédique pourrait être obtenue en choisissant des fraises à fond plat. On peut également noter une irrégularité des bords du canal (aspect crénelé). La largeur maximale des structures obtenues est de 203 μm pour un diamètre de fraise utilisée de 200 μm .

ce procédé est particulièrement adapté au prototypage rapide comme tout mode de microstructuration par écriture directe (ablation laser, microélectroérosion ...). En effet, le micro-usinage par enlèvement de matière ne requiert pas la réalisation de maître-modèle, étape qui peut se révéler très coûteuse en temps comme présenté par la suite. Néanmoins, cette méthode ne permet de réaliser qu'un dispositif à la fois. Elle⁶ est donc à privilégier lors des étapes d'optimisation géométriques de dispositifs microfluidiques. Une fois l'optimisation réalisée, il est plus pertinent de produire un nombre de pièces plus important par une technique de type thermoformage.

II.2. Microstructuration par thermoformage

La méthode de thermoformage ayant été présentée et discutée dans le chapitre précédent, dans cette partie nous détaillons les protocoles mis en œuvre pendant la thèse. Comme présenté précédemment, l'une des contraintes limitantes est souvent l'obtention d'un moule pouvant être adapté à ce procédé. Pour réaliser des canaux microfluidiques par thermoformage, nous avons testé deux approches, l'une manuelle et l'autre semi-automatisée. Pour la partie manuelle, nous avons plutôt essayé de travailler avec des moules pouvant être obtenus de manière rapide à base de PDMS, alors que dans le cas de l'approche semi-automatisée, nous avons choisi de travailler avec un moule à base d'acier et de nickel obtenu par UV-LIGA. L'approche manuelle s'est imposée à nous en attendant d'avoir le matériel nécessaire pour l'approche semi-automatisée.

⁶Cette approche a fait l'objet d'un Proceeding : "High Precision Machining Strategy for the Integration of Electrochemical Cells in Cyclic Olefin Copolymer Microfluidic Devices"[30].

II.2.a. Approche manuelle

Elle consiste à réaliser les canaux microfluidiques sur substrats COC à l'aide d'une presse manuelle et avec des maîtres-modèles simples et bas coûts en PDMS. Récemment, de tels maîtres-modèles en PDMS [13][14] ou en PEEK [15], ont été utilisés et leur capacité de réplication en thermoformage a été étudiée. En effet, ces maîtres-modèles sont simples et rapides à fabriquer [16][15]. Les maîtres-modèles en PDMS sont fabriqués suivant le principe de réplication par Lithographie Douce du PDMS à partir de maîtres-modèles en silicium ou en verre, puis sont eux même utilisés comme maîtres-modèles⁷.

La réplication par thermoformage nécessite d'obtenir d'abord une plaque de COC vierge. Cette plaque est obtenue à partir de 6,8 g de granules introduits dans un gabarit ($65 \times 35 \times 3$ mm) en acier poli (**Figure II-6.a**) et pressés à la température de 140°C suivant la séquence suivante : 1 kN pendant 5 min, 12 kN pendant 1 min et 18 kN pendant 30 s (presse manuelle RONDOL **Figure II-6.b**).

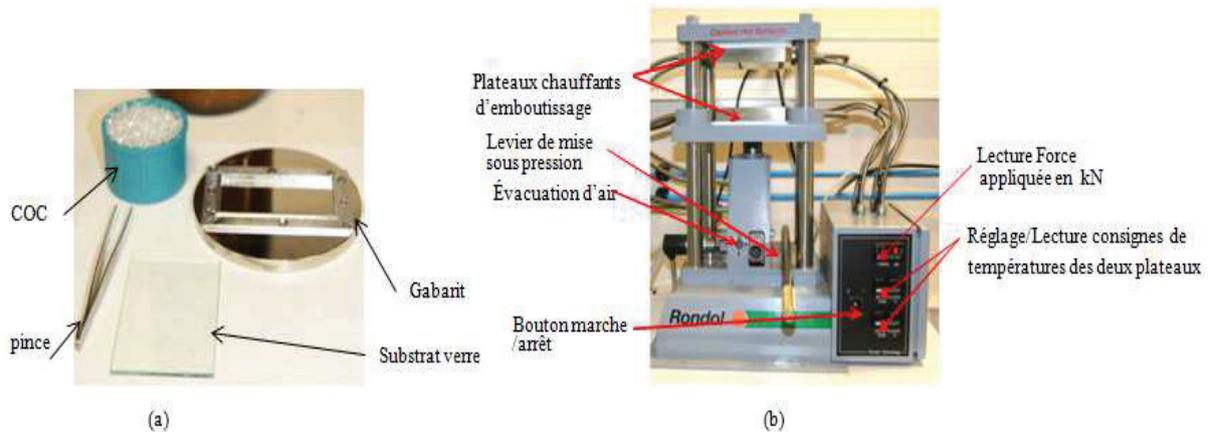


Figure II-6 : Equipements de thermoformage, (a) matériel nécessaire : moule inox, (b) presse Rondol[17].

L'ensemble gabarit et plaque de COC est ensuite libéré de la presse après refroidissement. L'opération dure une quinzaine de minutes, chauffage et refroidissement compris. Afin de microstructurer la plaque en COC, le maître-modèle en PDMS est ensuite placé contre la plaque de COC contenu dans le gabarit et l'ensemble est disposé dans la presse. La plaque de COC obtenue n'est pas retirée du gabarit, car la pression appliquée lors de la microstructuration risquerait de la déformer (l'aplatir) si elle n'est pas contenue (**Figure II-7.a**).

⁷Dans ce travail, l'étape de lithographie douce a été réalisée avec un mélange PDMS: agent réticulant de 10:1 (en masse) et le recuit a été réalisé à 60°C pendant 2h.

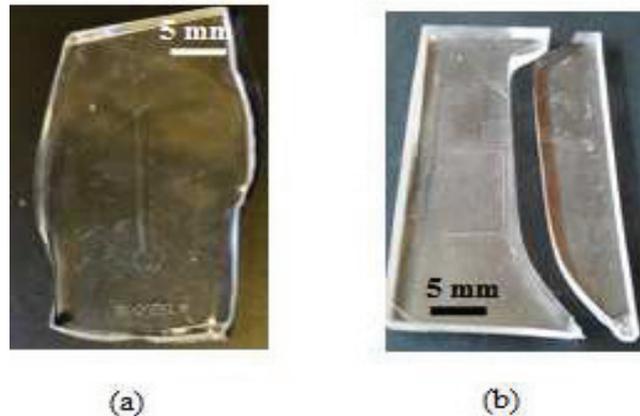


Figure II-7: (a) plaque de COC déformée après structuration/emboutissage sans gabarit, (b) maître-modèle en PDMS fracturé après refroidissement causé par une dépression trop brutale.

Afin d'éviter que le PDMS ne colle au mors supérieur de la presse, une lame de verre est placée entre le PDMS et le mors. La consigne de température est ensuite fixée à 135°C pendant 2 min de façon à stabiliser l'ensemble du dispositif d'un point de vue thermique. Une pression de 10 kN est ensuite appliquée pendant environ 5 min. Le levier de la presse est finalement relâché de manière à diminuer graduellement la pression. Après refroidissement, les deux mors sont très délicatement écartés. Une dépression trop brutale provoquerait en effet la fracture du maître-modèle en PDMS (**Figure II-7.b**) et une déformation globale de la plaque en COC. La plaque est ensuite libérée manuellement.

Le canal obtenu est présenté sur la **Figure II-8**. On peut clairement voir le motif obtenu sur la plaque de COC. Une observation au microscope électronique à balayage (**Figure II-8.c**) nous renseigne sur la qualité de surface du fond de canal dont la rugosité (26,5 nm) est meilleure que celle des canaux micro-usinés (134 nm) et est en adéquation avec la qualité du tampon PDMS. Néanmoins, la résolution latérale semble peu satisfaisante avec une irrégularité importante des flancs du motif. La largeur des structures est comprise entre 260 μm et 271 μm , alors que le maître-modèle PDMS possède à la base des motifs d'une largeur de 234 μm . L'irrégularité et les déformations sont dues à la déformation du maître-modèle en PDMS sous l'effet des pressions appliquées.

Il est également important de signaler que le maître-modèle en PDMS se fissure après 4 à 5 utilisations. Afin d'allonger sa durée de vie, un cadre ou une structure de maintien pourrait être fabriquée aux dimensions du maître-modèle, pour éviter des déformations trop importantes qui conduiraient à une rupture du matériau [18]. L'autre possibilité est de modifier la nature du PDMS en lui ajoutant des nanoparticules de Cab-O-Sil⁸, sensées

⁸ Silice pyrogénée

renforcer mécaniquement le PDMS [19]. Ces opérations pourraient certes nous permettre d'allonger la durée de vie des maîtres-modèles en PDMS, mais leur remplacement est inévitable, un maître-modèle en PDMS ne rivalisera certainement pas avec des maîtres-modèles métalliques [2].

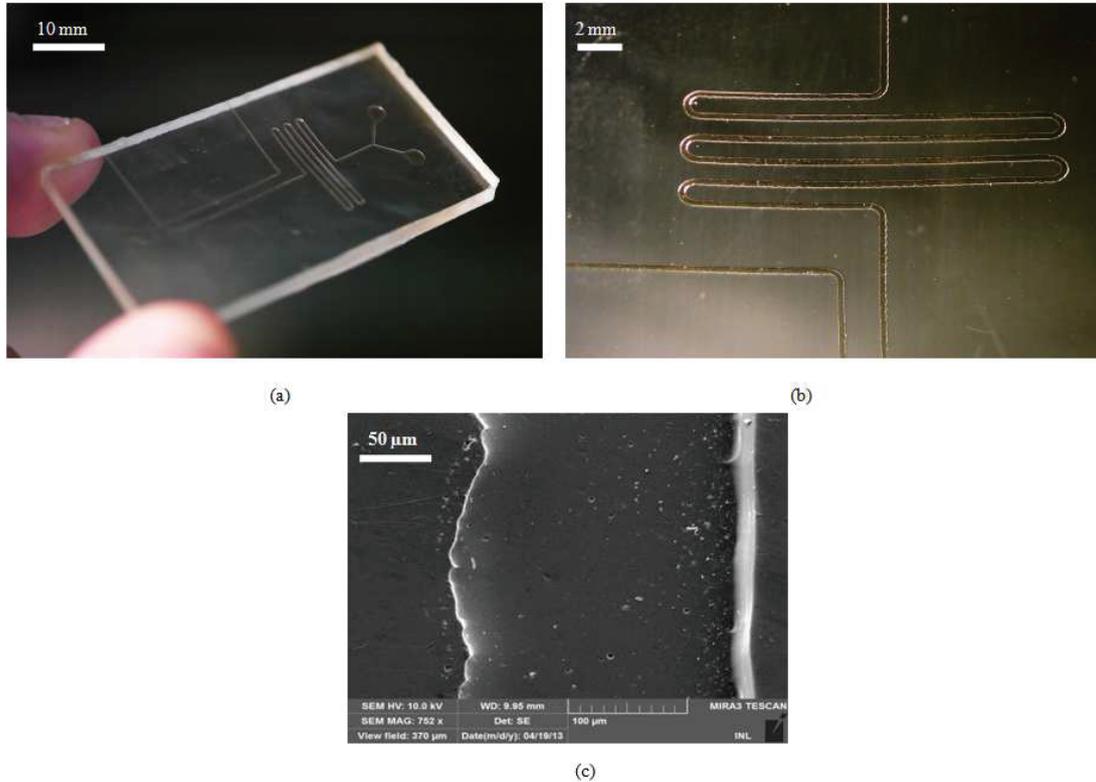


Figure II-8: canal fabriqué par thermoformage manuel à l'aide d'un moule en PDMS : (a) vue générale, (b) zoom sur la partie serpent, (c) observation MEB du canal avec grossissement $\times 752$.

Nous avons également considéré l'utilisation de résine photosensible comme matériau de base des maîtres-modèles [20]. Nous avons étudié une résine sèche⁹ qui a été recouverte par une couche métallique (Ti 10 nm/Au 200 nm). Malheureusement, en raison d'une faible adhésion entre la résine et le substrat de verre, les résultats obtenus ont été peu prometteurs (réplication partielle, résine arrachée, etc...). L'approche manuelle a ainsi rapidement été abandonnée en faveur de l'approche semi-automatisée.

⁹Ethertec HQY6100

II.2.b. Approche semi-automatisée

Cette approche¹⁰ a été réalisée avec l'équipement THERMOMAC3 [12] (**Figure II-9.a**). L'étape de thermoformage est réalisée à partir de la réplication d'un maître-modèle en nickel/acier. Celui-ci a été obtenu grâce à un procédé UV-LIGA dont le protocole est décrit en **Annexe 2**. Un logiciel contrôle cet équipement et permet de choisir l'opération souhaitée (réalisation de la plaque de COC vierge, réalisation de la microstructuration du COC, collage,...). Cet équipement permet d'atteindre une pression de 10 Tonne et une température de 320°C, permettant ainsi la structuration d'une large variété de polymères.

La première étape consiste en la fabrication des plaques de COC à partir de granulés. Les deux mors se mettent en contact et commencent à chauffer. Le polymère est introduit via un conduit sous pression qui achemine les granulés de COC jusqu'à un moule lisse en nickel. Le thermoformage est effectué à une température de 150°C et une pression de 120 bar pendant 150 s. Le cycle de fabrication dure 8 min, refroidissement inclus.

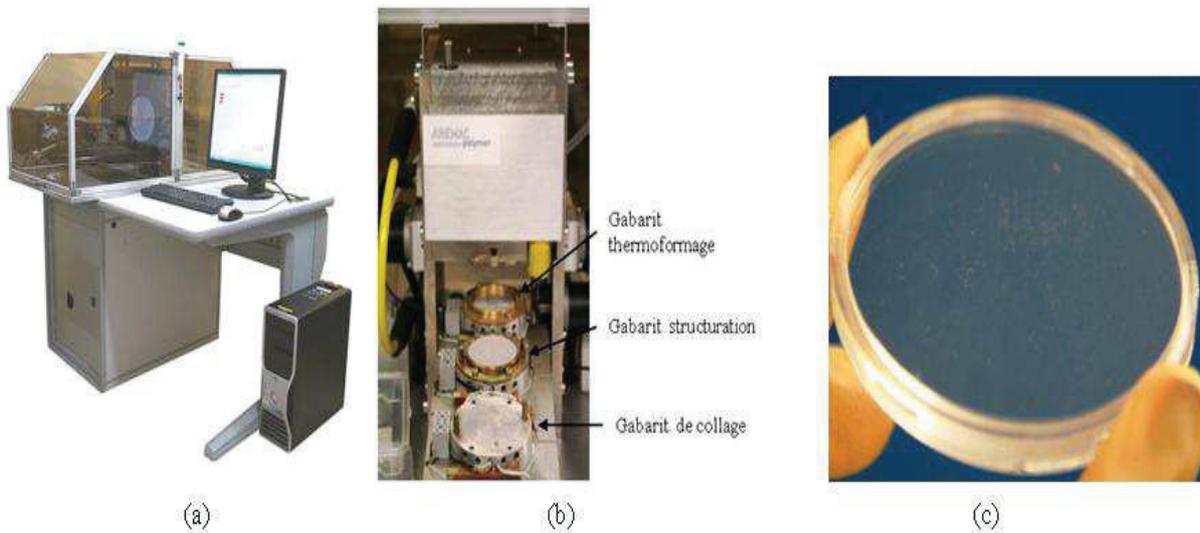
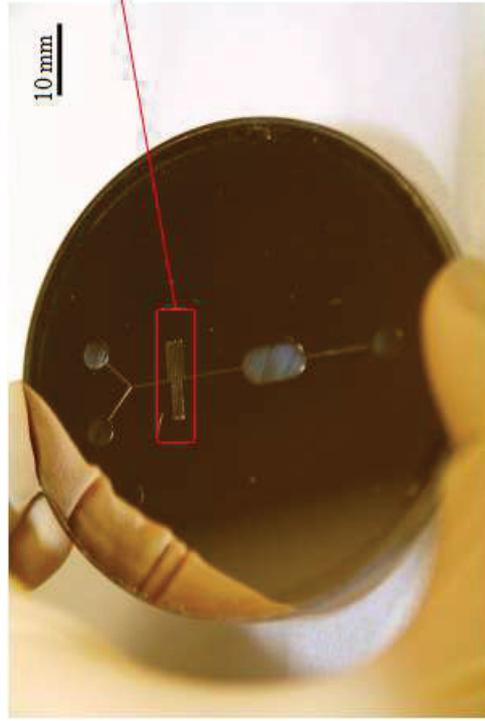


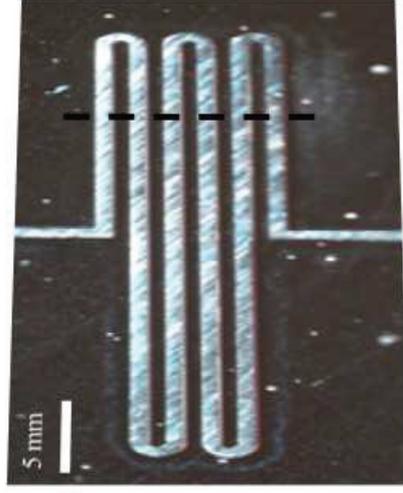
Figure II-9: (a) vue globale de la machine THERMOMAC3 utilisée pour le thermoformage, (b) détails de cet équipement avec ses différents gabarit pour le thermoformage, la structuration et le collage, (c) disque en COC vierge de 73 mm de diamètre.

Après refroidissement, le disque de COC vierge est positionné sur un maître-modèle en nickel/acier (**Figure II-10.a, b**). Le cycle de réplication dure également 8 min et utilise les paramètres de température et de pression suivants : $T = 135 \text{ °C}$ et $P = 80 \text{ bar}$. Le canal reproduit fidèlement les dimensions de l'empreinte (**Figure II-10.d, e**).

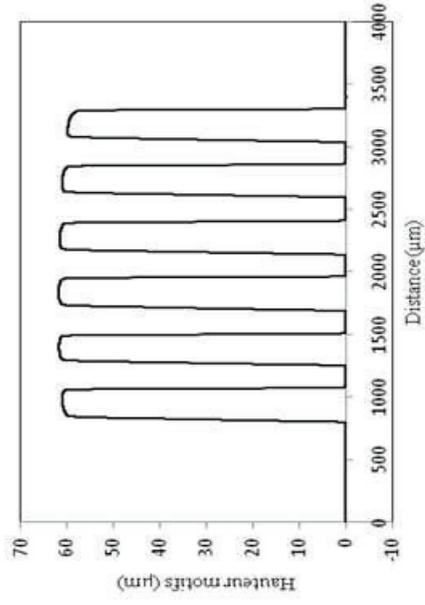
¹⁰ Cette approche a été possible grâce au soutien du personnel technique de la plateforme NANOLYON.



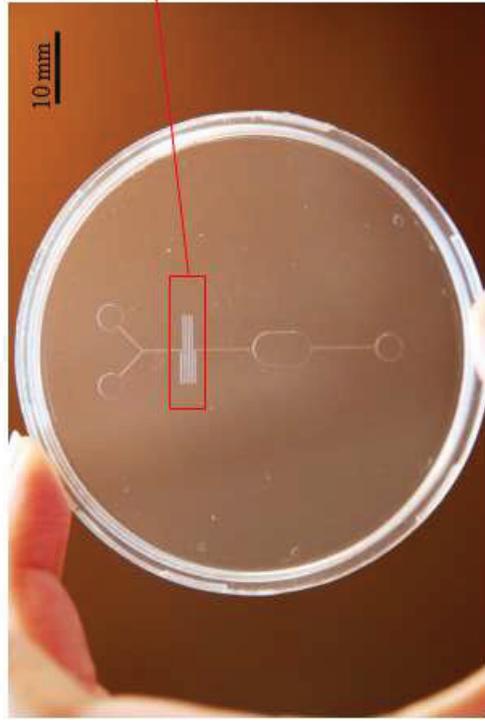
(a)



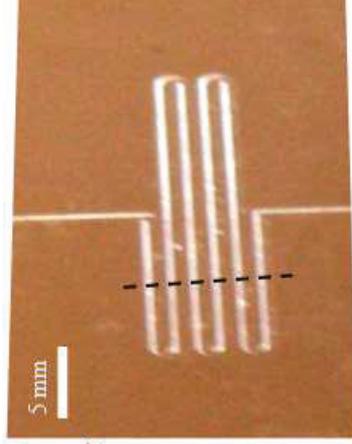
(b)



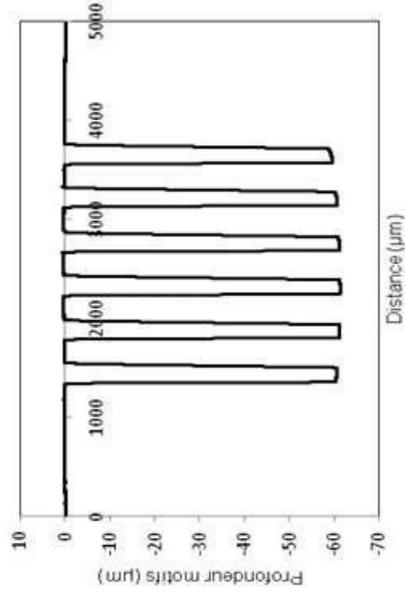
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure II-10 : (a) maître-modèle en nickel sur acier poli fabriqué par UV-LIGA, (b) zoom de la région serpentin, (c) profil du maître-modèle en nickel, (d) microcanal en COC obtenu par thermoformage, (e) zoom de la région serpentin (f) profil du microcanal réalisé par thermoformage.

En effet, des mesures par profilométrie mécanique ont montré des largeurs de motifs autour de $208\mu\text{m}$ et des profondeurs se situant entre 58 et $61\mu\text{m}$ (**Figure II-10.f**) alors que la largeur des motifs sur le maître-modèle en nickel varie entre 201 et $219\mu\text{m}$ et leur hauteur est comprise entre 59 et $61\mu\text{m}$ (**Figure II-10.c**). La qualité de surface en fond de canal est quant à elle très bonne (rugosité inférieure à 7 nm).

Deux éléments propres aux équipements permettent une bonne répliation : (i) les forces latérales résultant de la compression et agissant sur le maître-modèle sont réduites, elles ne limitent donc plus la fabrication de détails micrométriques sur de larges surfaces polymères et (ii) la qualité des pièces thermoformées est d'autant meilleure puisqu'un vide local d'environ 10 mTorr [12] est réalisé au moment de la répliation. Un cycle complet pour l'obtention d'un microcanal dure 16 min .

C'est cette dernière voie qui a été utilisée pour réaliser les étapes d'intégration des capteurs présentés.

III. Microstructuration de pistes métalliques

Les capteurs développés dans le cadre de cette thèse sont à base métallique. Trois voies ont été envisagées et testées afin de réaliser ces pistes métalliques:

- (i) une approche lift-off conventionnelle sur verre ou sur COC : associant une étape de photolithographie, d'évaporation par faisceau d'électrons puis de lift-off,
- (ii) une approche de microtamponnage passif : elle consiste à métalliser le COC par évaporation puis à déposer par microtamponnage (μTP) un motif de thiols de façon à constituer un masque de protection contre une solution de gravure. Le métal non protégé est ainsi gravé par voie humide. Ce procédé a été bien décrit dans la littérature essentiellement sur silicium [21], sur verre [22] et plus rarement sur polymère [23][24],
- (iii) une approche de microtamponnage actif : elle consiste à déposer de manière sélective par μTP un catalyseur de métallisation puis à faire croître grâce à ce catalyseur une couche métallique par métallisation autocatalytique (electroless). Ce procédé original a été développé par l'Institut des Sciences Analytiques [25] sur la base de travaux antérieurs rapportés par la littérature [26][27] et a été utilisé ici pour la réalisation de thermorésistances en nickel.

III.1. Approche lift-off conventionnelle

Cette approche associant une étape de photolithographie, de métallisation par évaporation et de lift-off est communément utilisée pour fabriquer des pistes métalliques pouvant avoir différentes applications comme par exemple pour des capteurs électrochimiques et des connexions électriques. Elle permet un très bon contrôle des dimensions, des formes et des distances entre pistes adjacentes. Cette technique comporte une étape de gravure chimique (lift-off) qui fait appel à des solvants comme l'acétone.

Le protocole utilisé est présenté ci-dessous :

- (i) nettoyage des substrats COC à l'éthanol, si besoin aux ultrasons afin d'éliminer poussière et corps gras,
- (ii) dépôt de la résine photosensible Shipley S1813 à la tournette à 2500 tr/min pendant 30s (épaisseur obtenue $\approx 2 \mu\text{m}$),
- (iii) recuit pendant 1 min à 100°C , le solvant contenu dans la résine est ainsi évaporé,
- (iv) Exposition aux UV à travers un masque plastique supportant les motifs à reproduire : 16 s, $\lambda \approx 360 \text{ nm}$ (UV), densité d'énergie de 110 mJ/cm^2 ,
- (v) développement de la résine dans le développeur 351 dilué 10 fois,
- (vi) nettoyage des substrats par un plasma oxygène $P_{O_2} = 800 \text{ mTorr}$ pendant 30 s,
- (vii) métallisation par évaporation : Ti 10 nm, Au 200 nm à une vitesse de 5 \AA/s ,
- (vi) gravure chimique à l'acétone dans un bain à ultrasons avec révélation des motifs métalliques.

Un exemple de pistes métalliques sur COC obtenues par cette méthode est illustré sur la **Figure II-11**.

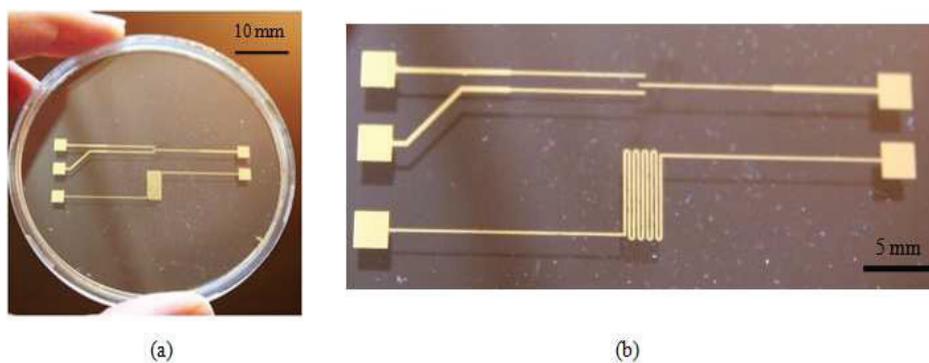


Figure II-11: (a) Pistes d'or fabriquées par photolithographie et lift-off (largeur $200 \mu\text{m}$, épaisseur 200 nm) sur substrat COC thermoformé, (b) zoom sur les parties métalliques.

III.2. Approche par microtamponnage

Dans le cadre de cette thèse, le procédé de μ TP a été utilisé pour définir les motifs métalliques jouant le rôle de capteurs à la surface du COC. Les protocoles utilisés dans le cas particulier de la réalisation de ces capteurs sont présentés ici.

III.2.a. Voie passive

Les substrats COC vierges sont nettoyés à l'éthanol et métallisés pleine plaque par évaporation par faisceau d'électron. Une couche de 10 nm de chrome et une autre de 80 nm d'or sont déposées.

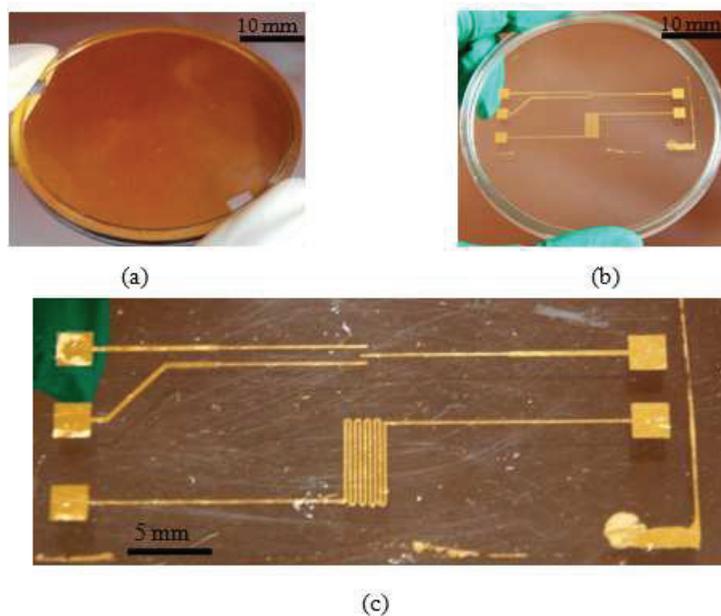


Figure II-12 : Microstructuration de pistes métalliques en or par microtamponnage voie passive sur COC (a) métallisation pleine plaque du substrat COC par évaporation E-Beam, (b) microtamponnage puis gravure des motifs d'électrodes, (c) zoom sur les parties métalliques.

Un tampon de PDMS microstructuré du design des électrodes à répliquer est immergé pendant environ 30 s dans une solution d'isopropanol contenant 5 mM d'ODT (octadécane-thiol). Le tampon encre est ensuite séché et mis en contact pendant 1 min avec le substrat COC métallisé. Pendant ce contact, les thiols sont transférés de manière localisée du tampon vers l'or sous forme de monocouche d'alkanethiols. Il a été démontré dans la littérature que cette monocouche passive de manière efficace la surface et modifie ses propriétés. Cette plaque est ensuite immergée dans une solution de gravure d'or à base de thiourée (0,23 g de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ dans 100 ml d'eau), de nitrate de fer (0,89 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) et quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) pour ajuster le pH à 2. La durée de la gravure dépend de l'épaisseur du matériau à graver (ici 5 min pour 80 nm d'épaisseur) ainsi que de la qualité du bain de gravure (âge, utilisation multiple...), dont la durée de vie ne dépasse pas les

douze heures. Après gravure et rinçage à l'eau désionisée, les pistes métalliques sont exposées au plasma O₂ pour retirer la couche de thiols passivant la surface. Cette approche passive a été utilisée dans ce travail pour préparer les pistes métalliques formant la cellule électrochimique du capteur pH.

II.2.b. Voie active

L'équipe SIMS de l'Institut des Sciences Analytiques a développé une méthode de métallisation dite active comprenant : le dépôt localisé par microtamponnage de catalyseurs sur un polymère, leur activation par plasma et la croissance d'une couche métallique par dépôt autocatalytique¹¹ [25]. Cette variante s'affranchit ainsi de l'étape de métallisation par évaporation, pas forcément compatible avec des technologies de type thermoformage et injection. Néanmoins, cette approche nécessite une activation par plasma, qui elle aussi peut présenter des inconvénients en termes de compatibilité avec l'industrie de la plasturgie. Les différents travaux menés ont abouti à un protocole de croissance pour le nickel sur polyimide [25]. Les essais menés pour la croissance de couches nickel et or sur COC n'ont pas aboutis, en raison de la mauvaise adhérence des dépôts métalliques sur ce substrat. Le développement de protocoles de traitement de surface favorisant l'adhérence sur le COC sont en cours. Cette approche a donc été testée pour la réalisation de capteurs de température à base de nickel sur polyimide, cette étude fait l'objet du dernier chapitre.

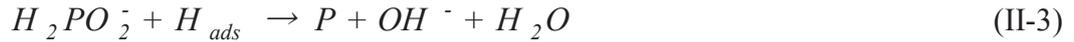
Deux protocoles de dépôt de nickel ont été testés : (i) l'un utilisant l'hypophosphite de sodium (NaH₂PO₂) comme réducteur dans le bain autocatalytique et (ii) l'autre utilisant l'hydrazine (N₂H₄), dont les compositions des bains respectifs sont données ici :

- bain nickel-hypophosphite de sodium : NiSO₄.6H₂O (36 g/L), NaH₂PO₄.H₂O (10 g/L), acide lactique (29 mL/L), pH ajusté à 5 avec NaOH, température 85 °C, la réaction se produisant dans le bain est la suivante :

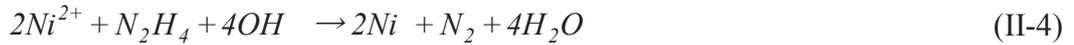


Cette réaction est accompagnée d'une réaction de dismutation de l'agent réducteur (hypophosphite de sodium), menant à la formation de phosphore et son incorporation dans le dépôt [28] :

¹¹Ce dépôt exige l'immersion d'une surface catalytiquement active dans un bain de métallisation autocatalytique (absence d'une source de courant), contenant des ions complexés du métal à déposer et un agent réducteur.



- bain nickel-hydrazine : Ni.4H₂O (17,5 g/L), N₂H₄. H₂O (20 mL/L), ajuster le pH à 11 avec NH₃, température 55°C. A priori, la seule réaction qui se produit au niveau de ce bain est celle nécessaire à la formation du nickel :



II.2.b.i Protocole de métallisation à l'aide du bain nickel-phosphore

(i) fabrication du maître-modèle, silanisation et moulage

- le maître-modèle est fabriqué à base d'une résine photosensible en utilisant les étapes de photolithographie puis silanisé dans une solution d'heptane contenant du CCl₄ (5% volumique) et de l'OTS. Le maître-modèle est immergé pendant 10 min puis rincé à l'heptane, séché et recuit pendant 20 min à 100 °C. Enfin, il est à nouveau rincé dans un bain à ultrasons dans de l'heptane pendant 10 min et séché avant l'usage. Les tampons PDMS sont ensuite obtenus à partir du moulage du maître-modèle silanisé en utilisant un mélange (10 : 1) d'un prépolymère et d'un agent réticulant (Sylgard 184, Dow Corning Corp., Midland, MI, USA). Les tampons sont démoulés après un recuit de 120 min à 60 °C.

(ii) Croissance de nickel-phosphore sur du polyimide (PI)

- traitement chimique du PI : avant l'étape de tamponnage, la surface du substrat PI est chimiquement modifiée. Les substrats sont d'abord nettoyés à l'isopropanol sous ultrasons pendant 10 min, puis sont immergés dans un bain de KOH (1M, 50°C) pendant 120 s. L'immersion dans le bain de KOH améliore l'adhérence des pistes métalliques au PI [29] en l'oxydant et le rendant rugueux. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée puis silanisés pendant 30 min dans une solution contenant 1% (volume) d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le pH de cette solution étant ajusté à 4,5 en y ajoutant de l'acide acétique. Après la silanisation, les substrats sont recuits à 90 °C pendant 60 min, puis sont rincés dans une solution d'éthanol sous ultrasons et séchés sous flux d'azote. Ce traitement a pour but de greffer des fonctions amines (NH₂) à la surface du PI.

- étape de tamponnage : l'encrage du tampon se déroule en deux étapes. Premièrement, le tampon est immergé dans une solution de 1 mM d'octanethiol dans de l'isopropanol pendant 20 min (avant chaque tamponnage). Il est séché à l'aide d'un flux d'azote puis immergé pendant 30 s dans une solution de nitrate de palladium (1 g/L PdNO₃ hydraté et 35mL/L HNO₃ (65%)), rincé à l'eau désionisée pendant 10 s et séché. Le tampon est ensuite mis en contact manuellement avec la surface du substrat PI pendant environ 30 s à température ambiante. Après cela, le tampon est retiré. Après chaque utilisation, le tampon est rincé et conservé dans de l'isopropanol.
- traitement plasma post-tamponnage : après l'opération de tamponnage et avant la métallisation, les substrats PI sont traités dans un plasma H₂ (150 W, 60 s, 250 sccm, 1,5 mbar) dans un réacteur micro-ondes (Diener). Ce traitement plasma permet d'éliminer les thiols et réduire le palladium nécessaire à la catalyse de la réaction de métallisation.
- métallisation : la métallisation NiP a été réalisée en 60 s, à l'aide d'un bain autocatalytique fabriqué au laboratoire dont la composition a été donnée plus haut. Ainsi, une couche d'environ 100 nm de nickel-phosphore est obtenue, la teneur en phosphore a été quantifiée par fluorescence X (XRF) au sein de l'ISA, elle est de 7 %. Plusieurs cycles de métallisation peuvent être nécessaire afin d'obtenir l'épaisseur de nickel désirée. Dans ce cas, après la première étape de métallisation, le substrat est rincé, séché et recuit pendant 2 h à 200 °C (pour relaxer les contraintes mécaniques et améliorer l'adhérence du métal sur le substrat). Le substrat est ensuite exposé à un plasma H₂ afin de réduire l'oxyde de nickel qui a pu se former. Le substrat est enfin immergé à nouveau dans le bain de nickel précédemment utilisé.

II.2.b.ii Protocole de métallisation à l'aide du bain nickel-hydrazine

- (i) fabrication du maître-modèle, silanisation et moulage
 - il s'agit de la même procédure détaillée plus haut dans le protocole de métallisation dans un bain nickel-phosphore.
- (ii) croissance de nickel-hydrazine sur du polyimide (PI)

- traitement chimique du PI : les substrats PI sont nettoyés à l'isopropanol sous ultrasons puis séchés sous flux d'azote. Après l'étape de nettoyage, ils sont exposés à un plasma RF (OXFORD, UK) d'ammoniaque (NH₃) avec les paramètres : 80 sccm, 100 mTorr, 120 W, 1 min.
- étape de tamponnage : le tampon est traité de manière identique au premier protocole. Un contact d'une minute suffit à transférer l'encre. Puis le tampon est retiré, rincé et conservé dans de l'isopropanol.
- traitement plasma post-tamponnage : les substrats tamponnés sont traités dans un plasma H₂ (150 W, 60 s, 250 sccm, 1,5 mbar).
- métallisation : les substrats sont immergés dans le bain de métallisation nickel-hydrazine pendant environ 20 min. Ensuite, ils sont rincés et séchés. Avec ce protocole, on réalise des films minces de nickel ayant une bonne adhérence au polyimide et dont le recuit n'est pas nécessaire.

L'adhérence des pistes métalliques au substrat PI a été évaluée par "scotch test" selon la norme ASTM D3359. Tous les échantillons réussissent le test d'adhérence (pas d'arrachement de métal au moment de retirer le scotch).

IV. Autres étapes : réalisation des vias et collage

Dans la suite, nous allons décrire le protocole de collage adopté pour la fermeture des systèmes microfluidiques que nous avons fabriqués. L'étape de collage est précédée par la réalisation des vias pour les différentes connexions. Le système microfluidique utilisé ici pour montrer la faisabilité du protocole de collage décrit ci-dessous, est à base de COC, les pistes métalliques assurant les fonctions des capteurs (pH et température) sont réalisées à base d'or par photolithographie et lift-off.

IV.1. Réalisation des vias

Les entrées / sorties fluidiques ainsi que les vias d'interconnexions électriques ont été réalisés grâce à la machine OPTIMAC 5, après l'étape de microstructuration. Pour cela l'outil choisi est une fraise de 2 mm de diamètre. Les trous de perçage sont repérés par leurs coordonnées dans un programme. Une fois percées, les entrées / sorties fluidiques sont taraudées manuellement à l'aide d'un taraud de 2,2 mm de diamètre. Le taraudage nous permet de fixer les amenées fluidiques et d'assurer l'étanchéité.

IV.2. Collage

Parmi les verrous technologiques les plus complexes dans la fabrication de microsystèmes fluidiques, l'étanchéité des canaux est l'un des plus difficiles à résoudre. Les techniques de soudage (collage) des thermoplastiques se distinguent par le protocole de fusion nécessaire à l'assemblage. Cette fusion peut être obtenue par un apport extérieur de chaleur ou par un autoéchauffement au sein de la matière. Le soudage s'effectue soit par transfert thermique, par friction ou par rayonnement. Dans notre cas, nous avons pris en compte différents paramètres : la limite en température, en pression et la compatibilité du procédé avec les fonctions des capteurs intégrés dans le système microfluidique. Nous avons opté pour une méthode en deux étapes : chimique puis mécanique. Pour la phase chimique, la partie fluidique du dispositif final est exposée pendant 24 s à des vapeurs de méthylcyclohexane à l'intérieur d'une boîte à ventilation (**Figure II-13**).

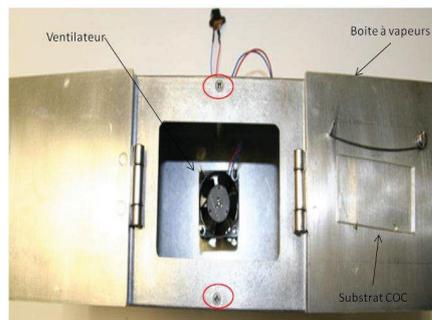


Figure II-13: Boîte à ventilation pour exposer le polymère aux vapeurs de solvant.

La phase mécanique débute après l'exposition chimique. La partie fluidique soumise aux vapeurs et la partie comprenant les capteurs sont insérées dans le gabarit de collage de la machine THERMOMAC3 et pressées à 60 bar pendant 5 min à une température de 90 °C. A la fin du processus, nous obtenons un microsystème fluidique intégrant des structures métalliques (**Figure II-14**).

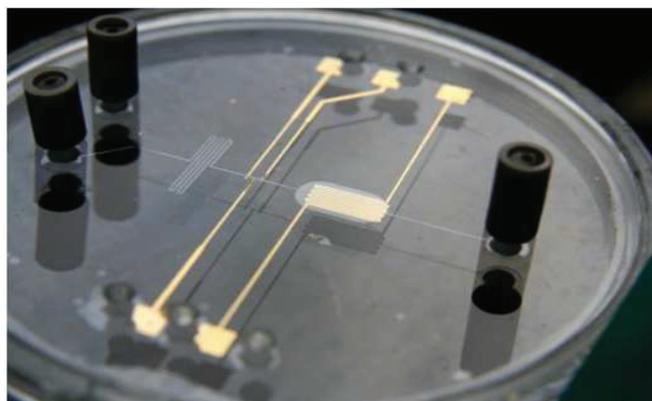


Figure II-14: Microsystème fluidique en COC avec capteur pH et thermorésistance intégrés dans un canal microfluidique.

V. Conclusion

Ce chapitre regroupe toutes les techniques de microstructuration et de métallisation employées dans ce travail de thèse. Les protocoles associés y ont également été présentés.

Concernant, l'élaboration du dispositif, deux méthodes, le micro-usinage et le thermoformage, ont été testées en utilisant de nouveaux équipements présents au sein de la plateforme technologique NanoLyon de l'INL. Le micro-usinage permet d'obtenir de manière rapide (sans avoir recours à des maîtres-modèles) et efficace, des plaques polymères microstructurées. Cette technique est avantageuse mais semble plus adaptée au prototypage rapide qu'à la production d'un grand nombre de pièces. La seconde technique, même si elle requiert l'obtention d'un maître-modèle (acier/nickel) dont la fabrication peut s'avérer complexe, a été adoptée pour la production de dispositifs microfluidiques polymères COC en nombre plus important.

Pour la réalisation des fonctions capteurs, deux approches ont été présentées : l'approche conventionnelle utilisant la photolithographie et le lift-off et l'approche à base de microtamponnage plus originale. L'exploration de celle-ci a permis de choisir deux voies différentes de préparation des pistes métalliques nécessaires à la réalisation des capteurs : une voie passive, utilisée par la suite pour la réalisation de capteurs pH à base d'or sur COC et une voie active pour la réalisation de thermorésistances à base de nickel sur polyimide.

Références bibliographiques

- [1] F. Bundgaard, "Cyclic Olefin Copolymer: an exceptional material for exceptional lab-on-a-chip systems," in *Proceedings of MicroTAS , the eighth international Conference on Miniaturised Systems for Chemistry and Life Sciences*, pp. 372–374, 2004.
- [2] P. S. Nunes, P. D. Ohlsson, O. Ordeig, and J. P. Kutter, "Cyclic olefin polymers: emerging materials for lab-on-a-chip applications," *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 9, pp. 145–161, 2010.
- [3] G. a Diaz-Quijada, R. Peytavi, A. Nantel, E. Roy, M. G. Bergeron, M. M. Dumoulin, and T. Veres, "Surface modification of thermoplastics--towards the plastic biochip for high throughput screening devices.," *Lab Chip*, vol. 7, pp. 856–62, 2007.
- [4] J. Khandurina, T. E. McKnight, S. C. Jacobson, L. C. Waters, R. S. Foote, and J. M. Ramsey, "Integrated system for rapid PCR-based DNA analysis in microfluidic devices.," *Anal. Chem.*, vol. 72, pp. 2995–3000, 2000.
- [5] "www.polyplastics.com/TOPAS." .
- [6] S. Appasamy, W. L. Ahn, S. H. Lee, J. T. Boyd, and C. H., "High-throughput plastic microlenses fabricated using microinjection molding techniques," *Opt. Eng.*, vol. 44, 2005.
- [7] A. Bhattacharyya and C. M. Klapperich, "Thermoplastic microfluidic device for on-chip purification of nucleic acids for disposable diagnostics.," *Anal. Chem.*, vol. 78, pp. 788–92, Feb. 2006.
- [8] J. S. Jeon, "3D Cyclic Olefin Copolymer (COC) Microfluidic Chip fabrication using hot embossing method for cell culture platform," Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [9] "http://www.zeonex.com/datasheets.asp." .
- [10] F. Pinker, M. Brun, P. Morin, A. Deman, C. Stirnimann, B. Lorber, N. Terrier, R. Ferrigno, C. Sauter, U. D. L. F.- Lyon, U. Claude, B. Lyon, N. De Lyon, C. Umr, and F.- Villeurbanne, "ChipX: A Novel Micro fluidic Chip for Counter-Di ff usion

- Crystallization of Biomolecules and in Situ Crystal Analysis at Room Temperature,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 13, pp. 3333–3340, 2013.
- [11] A. Dessarthe, “Usinage des polymères,” *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, pp. 0–16, 2000.
- [12] “<http://www.armac-polymer.com/index.php>.” .
- [13] K. Kim, S. Park, J.-B. Lee, H. Manohara, Y. Desta, M. Murphy, and C. H. Ahn, “Rapid replication of polymeric and metallic high aspect ratio microstructures using PDMS and LIGA technology,” *Microsyst. Technol.*, vol. 9, pp. 5–10, 2002.
- [14] A. Khademhosseini, K. Y. Suh, S. Jon, G. Eng, J. Yeh, G. Chen, and R. Langer, “Patterned Microfluidic Channels,” *Anal. Chem.*, vol. 76, pp. 5783–5789, 2004.
- [15] M. F. Jensen, J. E. McCormack, B. Helbo, L. H. Christensen, T. R. Christensen, and O. Geschke, “Rapid prototyping of polymer microsystems via excimer laser ablation of polymeric moulds.,” *Lab Chip*, vol. 4, pp. 391–5, 2004.
- [16] A. P. Russo, D. Apoga, N. Dowell, W. Shain, A. M. P. Turner, G. Harold, H. C. Hoch, and J. N. Turner, “Microfabricated Plastic Devices from Silicon Using Soft Intermediates,” *Biomed. Microdevices*, vol. 4, pp. 277–283, 2002.
- [17] “<http://www.rondol.com/>.” .
- [18] J. Steigert, S. Haeberle, T. Brenner, C. Müller, C. P. Steinert, P. Koltay, N. Gottschlich, H. Reinecke, J. Rühle, R. Zengerle, and J. Ducrée, “Rapid prototyping of microfluidic chips in COC,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, pp. 333–341, 2007.
- [19] G. S. Fiorini, G. D. M. Jeffries, D. S. W. Lim, C. L. Kuyper, and D. T. Chiu, “Fabrication of thermoset polyester microfluidic devices and embossing masters using rapid prototyped polydimethylsiloxane molds.,” *Lab Chip*, vol. 3, pp. 158–63, 2003.
- [20] S. W. Youn, M. Takahashi, H. Goto, and R. Maeda, “Microstructuring of glassy carbon mold for glass embossing – Comparison of focused ion beam, nano/femtosecond-pulsed laser and mechanical machining,” *Microelectron. Eng.*, vol. 83, pp. 2482–2492, 2006.

- [21] M. Mrksich and G. M. Whitesides, "Patterning self-assembled monolayers using microcontact printing : a new technology for biosensors ?," *Trends Biotechnol.*, vol. 13, pp. 228–235, 1995.
- [22] E. B. Chakra, B. Hannes, and M. Cabrera, "A new instrument for automated microcontact printing . Applications to MEMS and biochips fabrication," in *18ème Congrès Français de Mécanique*, no. Schreiber 2000, pp. 27–31, 2007.
- [23] Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft Lithography," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, pp. 550–575, 1998.
- [24] A. Barakat, "Développement et caractérisation d'un Bio-MEMS intégrant des micro-capteurs pour l'étude des interactions anticorps-antigène," Université Claude Bernard Lyon 1, 2013.
- [25] F. Bessueille, J. Coulm, S. Gout, and D. Léonard, "« Métallisation electroless localisée par co-transfert via micro/nanotamponnage d'une espèce catalytique réalisé par imprégnation d'un tampon au moyen d'une molécule intermédiaire permettant l'adsorption du catalyseur et le co-transfert par tamponnage", " Patent FR1351472, 2013.
- [26] A. a Mewe, E. S. Kooij, and B. Poelsema, "Seeded-growth approach to selective metallization of microcontact-printed patterns.," *Langmuir*, vol. 22, pp. 5584–7, 2006.
- [27] J. Hu, W. Li, J. Chen, X. Zhang, and X. Zhao, "Novel plating solution for electroless deposition of gold film onto glass surface," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, pp. 2922–2926, 2008.
- [28] K. H. Krishnan, S. John, K. N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, and P. M. Kavimani, "An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions — A Review Article," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, pp. 1917–1926, 2006.
- [29] S. Park, E. Lee, and S. Kwon, "Influence of Surface Treatment of Polyimide Film on Adhesion Enhancement between Polyimide and Metal Films," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 28, pp. 188–192, 2007.

- [30] I. Ait-Ali, P. Morin, V. Semet, M. Cabrera, and R. Ferrigno, “High Precision Machining Strategy for the Integration of Electrochemical Cells in Cyclic Olefin Copolymer Microfluidic Devices,” in *Procedia Engineering* 47, vol. 47, pp. 450–453, 2012.

Chapitre III

Préparation par électrodépôt de films minces d'oxyde d'iridium sensible au pH

L'abréviation “ pH ” correspond au latin «pondus hydrogenii». Ce terme a été proposé en 1909 par S.P.L. Sørensen, pour quantifier les très faibles concentrations d'ions hydrogène en solution [1][2]. Le pH est en effet un paramètre physicochimique très important mesuré dans de très nombreux domaines, tels que [3] :

- la microbiologie où le pH permet de suivre les réactions enzymatiques et la croissance des bactéries [4],
- la médecine où les variations de pH du sang de 0,01 traduisent des troubles métaboliques graves [5],
- l'environnement où des variations de pH de l'eau de mer de quelques millièmes permettent de détecter une pollution d'origine atmosphérique (CO₂) [6].

Comme de nombreux instruments de laboratoire, les pH-mètres ont énormément évolué au cours des dernières décennies. L'électrode de verre est de loin l'outil le plus utilisé pour mesurer le pH. Cependant comme nous le verrons plus loin, cet outil est difficilement intégrable dans un microsystème. Le développement de microsystèmes fluidiques nécessitant la mesure de pH a favorisé l'accroissement de l'intérêt porté à d'autres solutions que l'électrode de verre. Parmi ces solutions, il est possible de citer : les capteurs à base de fibres optiques qui utilisent des molécules dont les propriétés spectrales dépendent du pH (Bleu de Meldola ou Rhodamine B) [7][8] et les capteurs de pH sensibles à la masse [9] basés sur un hydrogel dont la masse varie avec le pH. Il existe également des capteurs de pH à base de polymères sensibles au pH, comme le polypyrrole et la polyaniline [10][11][12]. Sans oublier les capteurs de pH à base de transistors de type ISFET¹ intégrant une membrane sensible au pH [8][9].

Une autre possibilité est basée sur les électrodes à oxydes métalliques [15]. Pour des raisons qui vont apparaître plus loin, parmi les différents oxydes métalliques, nous nous sommes intéressés exclusivement à l'oxyde d'iridium (IrO_x) [16]. Outre l'aspect économique, les microcapteurs pH à base d'oxyde métallique se distinguent de par leur facilité de miniaturisation, leur rapidité de réponse, leur faible coût et leur robustesse.

L'objectif de ce chapitre est de définir un protocole de fabrication d'un film d'IrO_x sur substrat polymère en vue de la réalisation d'un microcapteur pH intégrable dans une structure microfluidique en COC. Ce chapitre démarre par une étude bibliographique de l'oxyde IrO_x, notamment pour ce qui concerne sa sensibilité au pH ainsi que les méthodes de préparation.

¹Aussi appelé pH-FET ou Chem-FET

Cette étude permet d'argumenter les choix réalisés dans l'étude expérimentale qui constitue la deuxième partie de ce chapitre.

I. Définition et méthodes de mesure du pH

Le pH correspond à l'activité² des ions H^+ contenus dans une solution et est défini par la relation (III-1) d'après les normes IUPAC [1][2][17]:

$$pH = - \log a_{H^+} = - \log \frac{m_{H^+} \gamma_{H^+}}{m^0} \quad (\text{III-1})$$

où a_{H^+} est l'activité des ions H^+ , γ_{H^+} est le coefficient d'activité des ions H^+ , m_{H^+} est la molalité³ en $[\text{mol. kg}^{-1}]$ des ions H^+ et $m^0 = 1 [\text{mol. kg}^{-1}]$ est la molalité à l'état standard.

Les principales approches utilisées pour la mesure du pH sont potentiométriques par l'utilisation de l'électrode de verre [18] et les ISFET [14][15] ou non potentiométriques, comme la colorimétrie [21]. Leur principes sont succinctement rappelés en **Annexes (3, 4, 5)**. Leurs avantages et limitations sont également explicités dans le **Tableau III-1**, ainsi que leurs conditions d'utilisation.

Il existe donc différentes méthodes pour mesurer le pH, certes éprouvées mais qui connaissent des limitations pour une intégration en microsystèmes polymères tel que l'objectif fixé dans cette thèse. En effet, l'électrode de verre est fragile et incompatible avec la miniaturisation, les ISFET, en plus de leur coût de fabrication et de leur consommation d'énergie, sont à base de silicium, matériau pas forcément compatible avec un système polymère. Les méthodes optiques de mesure de pH sont plus complexes à intégrer.

Pour la réalisation de mesure de pH en microsystèmes qui soient robustes, consommant peu d'analyte, peu d'énergie et compatibles avec des techniques de fabrication de masse bas coût, nous nous sommes intéressés à une solution différente, basée sur l'utilisation d'oxydes métalliques comme élément sensible au pH.

²Concentration active de la solution (quantité réelle de l'espèce chimique disponible pour la réaction)

³Concentration molaire massique

	Avantages	Limitations	Gamme d'applications
Electrode de verre (annexe 3)	<ul style="list-style-type: none"> • Insensibilité aux espèces Redox • Haute sélectivité⁴ 	<ul style="list-style-type: none"> • Erreurs acides et basiques • La membrane absorbe certains composés organiques • Interférence⁵ avec des ions monovalents • Fragile • Miniaturisation difficile • Haute impédance : implique qu'une grande surface de la membrane de verre doit être en contact avec la solution 	<ul style="list-style-type: none"> • Température max : 140°C • Pression max: 21 bars • Stabilité: ± 1mV/ semaine • Précision : 0,001 pH
ISFET (annexe 4)	<ul style="list-style-type: none"> • Dimensions (μm^2 à mm^2) • Réponse rapide (<1s) • Petite impédance (< 100 MΩ) • Ne requiert pas de réhydratation 	<ul style="list-style-type: none"> • Manque de stabilité à long terme 	<ul style="list-style-type: none"> • Température [-10°C à 110°C] • Pression < 10bars • Stabilité 0,1 pH/jour • Précision 0,01 pH
Colorimétrie (annexes 5)	<ul style="list-style-type: none"> • Petit et flexible (bâtonnets, rubans) • Pas de référence requise 	<ul style="list-style-type: none"> • Change la transparence de la solution • photoblanchiment • Pas de courbes de caractérisation (rubans pH) • Equipements : photodétecteur, source lumineuse, filtres optiques... 	<ul style="list-style-type: none"> • Liquides transparents

Tableau III-1 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de mesure du pH, adapté de [17].

II. Etude bibliographique sur les oxydes métalliques sensibles au pH

Depuis environ 20 ans [22], les capteurs de pH potentiométriques à oxyde métallique font l'objet d'un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique. De tels capteurs ont été développés pour la gastroentérologie [23] par exemple. Il a été prouvé que des métaux tels que l'antimoine (Sb) ou le bismuth (Bi), recouverts d'une fine couche d'oxyde, montraient une bonne sélectivité face aux ions hydrogène [18].

⁴Réponse à une seule espèce cible particulière.

⁵Les interférences provoquent une sélectivité croisée dont l'origine est la réaction du capteur à certaines espèces (ions) dits interférentes autres que les espèces cibles.

Ci dessous nous allons étudier les différents oxydes utilisés et leurs caractéristiques, ainsi que les protocoles de préparation de ceux-ci.

II.1. Généralités

Différents oxydes métalliques (TiO_2 , RuO_2 , RhO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , PdO , Hg_2O , HgO , Sb_2O_3 , OsO_2 , IrO_2 et PtO_2 ,...) peuvent être déposés sur divers substrats (platine, verre, carbone, or, iridium, titane, acier inoxydable) sous forme de films sensibles au pH (**Figure III-1**). La différence de potentiel entre ces couches sensibles et une électrode de référence dépend de la valeur du pH de la solution dans laquelle sont immergées ces électrodes. Ces oxydes diffèrent en termes de sensibilité, précision et étendue de mesure (gamme de pH). Mais de manière générale, ils sont peu sujets aux interférences, ont une réponse stable et peuvent être utilisés dans des environnements "agressifs" ainsi que dans des conditions de température et de pression extrêmes.

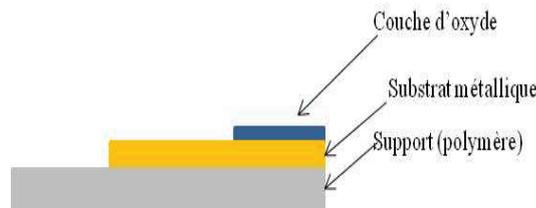


Figure III-1 : Représentation schématique d'une électrode pH à base d'oxyde métallique.

Ives [24] a résumé les qualités que doit posséder un oxyde métallique pour pouvoir être utilisé comme électrode de pH :

- le métal qui sert de substrat doit être suffisamment noble pour résister à la corrosion,
- l'oxyde doit être stable,
- il doit être possible d'obtenir le métal et l'oxyde de manière reproductible,
- l'oxyde doit être peu soluble, mais doit participer à une réaction d'équilibre avec les protons en solution qui soit suffisamment rapide.

Ces oxydes sont constitués de valences mixtes et lorsqu'ils entrent en contact avec une solution aqueuse, une hydrolyse de surface peut se produire avec un échange de protons qui induit une différence de potentiel entre la solution et la couche d'oxyde (ou d'hydroxydes). Cette différence de potentiel dépend ainsi du pH de la solution.

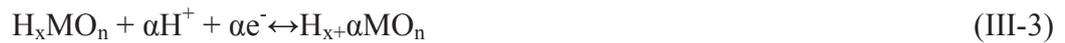
Fog [25] a recensé les différentes théories qui existent pour expliquer la sensibilité de ces oxydes au pH :

1. un échange d'ions (H^+) entre la solution et la surface de l'oxyde constituée de groupes-OH. Ce mécanisme est commun avec l'électrode de verre,

2. un équilibre d'oxydoréduction entre deux phases solides différentes : soit deux oxydes de valence différente, soit un oxyde et un métal pur. C'est le cas de l'électrode d'antimoine par exemple :



3. un équilibre d'oxydoréduction impliquant une seule phase solide dont le contenu hydrogène peut varier en permanence avec le passage d'un courant à travers l'électrode. C'est le cas par exemple de la réaction d'intercalation:



4. comme précédemment, un équilibre d'oxydoréduction impliquant une seule phase solide dont le contenu en oxygène peut varier:



Dans la littérature, il est dit que la faible interférence des cations généralement observée pour ces oxydes rend la première et la troisième théorie peu probables. La quatrième théorie est présentée comme la plus plausible en raison de la teneur non-stœchiométrique de l'oxygène dans ces oxydes [25].

Oxyde métallique	Sensibilité (mV/pH)	Gamme de pH (recommandée)	Précision ± mV	Hystérésis pH 2→12→2 ± mV	Interférences Redox ± mV
IrO₂	-59,8 à -90	2-10	2	25	20
TiO₂	-55	2-12	15	30	100
RuO₂	-61,8	2-12	2	9	100
RhO₂ xH₂O	-68,2	2-12	1	20	400
SnO₂	-46,6	--	65	75	--
Ta₂O₅	-49,3	3-10	30	50	70
OsO₂ H₂O	-51,2	2-11	15	25	200
PtO₂	-46,7	5-10	4	100	100

Tableau III-2 :Caractéristiques de différents oxydes métalliques pour la mesure du pH [25].

Parmi les différents oxydes métalliques, l'oxyde d'iridium présente un intérêt particulier. En effet, sa sensibilité au pH est bonne, il est stable sur une large gamme de température et de pression dans des solutions aqueuses et sa réponse est rapide [25]. Cet oxyde a également une faible sensibilité aux interférences redox [26][27][28] comme présenté sur le **Tableau III-2**.

Plusieurs auteurs ont abordé la question des interférences des électrodes à base d'oxyde d'iridium (**Figure III-2.a**). Ces travaux ne sont pas toujours en accord entre eux.

Ainsi :

- pour les interférents anioniques et cationiques : Bezbaruah et al. [29] ont rapporté que les potentiels des électrodes d'oxyde d'iridium sont très peu affectés par la plupart des ions tels que Na^+ , K^+ , Li^+ , Cl^- , I^- , F^- et SO_4^{2-} et que la dérive maximale est de 10,2 mV pour SO_4^{2-} . Fog et Buck [25] ont rapporté que les potentiels d'électrodes à base de IrO_2 , ne sont pas affectés par les ions Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- et Cl^- dans la gamme de pH 2-10 et par l'ion Br^- dans la gamme de pH 2-7. Cependant, l'ion I^- peut avoir des effets considérables sur les mesures. Marzouk et al. [30] ont également montré que les ions Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} n'avaient pas d'effets sur la réponse de l'électrode à pH 7.

ion (1)	concn tested ^b (mg/L) (2)	concn in seawater ^{b,c} (mg/L) (3)	microelectrode potential (vs Ag/AgCl) ^a	
			without ion (mV) (4)	with ion (mV) (5)
Na^+	10692.5	10561	278.1	268.9
K^+	590.9	380	278.1	268.2
Li^+	208.2		250.1	248.7
F^-	896.7		250.1	257.2
Cl^-	20496.5	18980	278.1	271.5
Br^-	8052.6	65	265.3	272.7
I^-	12797.5		250.1	249.6
NH_4^+ (as N)	60.2		278.1	281.4
Mg^{2+}	1286.5	1272	278.1	276.8
Ca^{2+}	416.4	400	278.1	271.8
NO_3^- (as N)	97.3		278.1	273.3
SO_4^{2-}	2731.5	2649	278.1	288.3
MoO_4^{2-}	4438.6		250.1	248.6

^a The potential reading was first taken in pH 7 buffer only (data in column 4), and then for the second reading (data in column 5) the selected ion was dissolved into pH 7 buffer. ^bBased on reported values or as in seawater, equal or higher concentrations were used.

(a)

substance (1)	amount/ condition (2)	microelectrode potential (vs Ag/AgCl) ^a	
		without substance (mV) (3)	with substance (mV) (4)
quinhydrone H_2O_2 (30 wt %)	saturated	445.2	235.6
	0.1 mL	356.7	358.6
	0.2 mL		358.6
	0.7 mL		361.8
oxygen	1.2 mL		366.3
	0%	287.1	285.9
	10%		286.8
	21%		287.4
	100%		288.5
ferricyanide	0.01 M	287.1	317.8
ferrocyanide	0.01 M	287.1	192.2
ferri-/ferrocyanide	0.01 M	287.1	236.0
sodium sulfide	0.01 M	287.1	223.1

^a The potential reading was first taken in pH 7 buffer only (data in column 3), and then for the second reading (data in column 4) the redox causing substance was dissolved into pH 7 buffer.

(b)

Figure III-2 :Activité et interférences de divers ions (a), et espèces redox(b) avec la réponse au pH de microélectrodes fabriquées par électrodépôt [29].

- pour les interférents de type complexant/ligands : Bezbaruah [29] a montré que la plupart des agents complexant ainsi que les lactates n'ont pas d'effets marqués sur la calibration de l'électrode. Kinoshita et al. [27] ont étudié l'effet des ligands sur les courbes de calibration et ont trouvé que les carbonates et les oxalates affectaient la réponse au pH.
- pour les interférents redox : les électrodes à base d'oxydes métalliques sont sensibles à différents systèmes redox [25] (**Figure III-2.b**). Le ferrocyanure, le sulfure de sodium, les ferri/ferrocyanures ont des effets sur la réponse en potentiel à pH 7 qui varient entre 30 et 200 mV. Cependant il a été démontré que le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène ne causent pas d'interférences majeures [29]. Marzouk et al. [31] ont constaté que l'oxyde d'iridium est plus

avantageux par rapport aux autres oxydes en ce qui concerne les interférences redox.

II.2. Films d'oxyde d'iridium sensibles au pH

Les électrodes à base d'oxyde d'iridium sont utilisées pour diverses applications. La mesure de l'acidification cellulaire en fait partie [32], tout comme la détection ampérométrique de différents analytes tels que des neurotransmetteurs (dopamine et adrénaline) [33], de peroxyde d'hydrogène [34] et de l'insuline à faibles concentrations [35]. Ces électrodes sont également utilisées dans le traitement de l'eau, dans les systèmes à affichage électrochromique [36] et la stimulation et le suivi de l'activité neurologique.

Dans ce travail nous allons utiliser leur sensibilité au pH pour réaliser un capteur pH intégrable en microsystème polymère. La première électrode de mesure de pH fabriquée à base d'oxyde d'iridium a été développée en 1991 par Akihiko, qui la nomma «the Metox electrode» [37] afin de la différencier de l'électrode de verre.

II.2.a. Les différentes méthodes de préparation de l'oxyde d'iridium

Les films d'oxyde d'iridium peuvent être préparés suivant différentes méthodes (**Tableau III-3**) qui sont détaillées en **Annexes (6, 7, 8)**. Suivant la méthode de préparation adoptée, on obtient deux types d'oxydes d'iridium différents : l'un hydraté (obtenu par EIROF⁶ ou AIROF⁷) et l'autre anhydre (obtenu par SIROF⁸ ou TIROF⁹).

	SIROF	TIROF	AIROF	EIROF
Description de la méthode	Pulvérisation d'oxyde d'Ir sur substrat en utilisant un plasma Ar/O ₂	Dépôt d'oxyde d'Ir à haute température	Oxydation anodique d'un fil métallique d'Ir	Oxydation électrochimique d'un sel d'Ir sur un substrat autre que l'Ir
Type d'oxyde formé	Anhydre	Anhydre	Hydraté	Hydraté
Sensibilité	≈ 59 mV/pH	≈ 59 mV/pH	> 59 mV/pH	> 59 mV/pH
Observations	Cibles d'Ir coûteuse	Forte dérive en potentiel	Coûteuse : besoin de fils d'Ir	<ul style="list-style-type: none"> • Bas coût • Flexible (≠ substrats) • Ne nécessite pas de hautes températures

Tableau III-3 : Résumé des méthodes de préparation de l'IrO_x.

⁶ Electrodeposited iridium oxide film

⁷ Anodic oxidation iridium oxide film

⁸ Sputtered iridium oxide film

⁹ Thermal deposition iridium oxide film

Il est généralement admis dans la littérature [38] que les couches d'oxydes d'iridium hydratées sont plus adaptées à la mesure du pH, que les dépôts anhydres. Le **Tableau III-4** présente les principales différences entre ces deux types de films. Ainsi, en termes de sensibilité, un film hydraté atteint une valeur supernernstienne, alors que la forme anhydre atteint une valeur de - 59 mV/pH.

Film d'oxyde d'iridium anhydre	Film d'oxyde d'iridium hydraté
Préparé suivant des protocoles impliquant une température élevée ou par pulvérisation	Préparé par oxydation anodique ou électrochimique
Dense, cristallin	Grande porosité, faible densité
sensibilité \approx - 59 mV/pH	sensibilité (- 60 à - 90 mV/pH)
Incompatibles avec des microsystèmes polymères (dont la tenue en température est trop faible), sauf dans le cas du procédé par pulvérisation	Stabilité et compatibilité avec les microsystèmes polymères

Tableau III-4 : Résumé des différences entre les dépôts d'oxydes anhydres et hydratés.

Pour ce travail de thèse, nous avons choisi de préparer les films d'oxydes d'iridium par électrodépôt anodique à partir d'un sel d'iridium. Cette méthode semble la plus adaptée à une intégration dans un microsystème tout polymère car elle se fait à température ambiante et présente les avantages et les inconvénients résumés dans le **Tableau III-5**, d'après notre étude bibliographique.

Avantages	Inconvénients
Moins coûteuse que d'autres techniques comme le sputtering	Faible adhésion => mauvaise reproductibilité de fabrication
Compatible avec les substrats polymères puisqu'elle ne fait pas appel aux hautes températures	Certains matériaux utilisés comme le platine sont chers, mais peuvent être aisément remplacés par d'autres plus abordables comme l'or à condition qu'ils adhèrent au support polymère
Des substrats métalliques moins chers que l'iridium (TIROF) peuvent être utilisés	La préparation de la solution peut prendre jusqu'à 3 jours

Tableau III-5 : Avantages et inconvénients de la méthode EIROF pour la fabrication de films d'IrO_x.

II.2.b. Préparation de films d'oxydes d'iridium par EIROF

La méthode EIROF consiste en l'électrodépôt de couches d'oxydes d'iridium par oxydation électrochimique. Elle peut être effectuée directement sur des substrats tels que Au, Ti, W, Pt ou C [30]. Cette méthode nécessite une solution de dépôt à base de sel d'iridium.

II.2.b.i. Composition de la solution de dépôt

Dans la littérature, différentes solutions à base de sels d'iridium ont été testées pour l'électrodépôt de l'oxyde d'iridium [32][33][41]. La composition et le vieillissement de cette solution semblent être des facteurs déterminants pour la réponse de ces films au pH. Yamanaka [42] a été le premier à proposer un protocole de préparation d'une solution à base de sel de tétrachlorure d'iridium (IrCl_4) pour le dépôt d'oxyde. En plus du sel d'iridium, la solution contient du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), de l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) et des carbonates de potassium (K_2CO_3) [34]. Hormis Yamanaka, d'autres chercheurs ont travaillé sur les solutions d'électrodépôt de l'oxyde d'iridium à partir d'un sel :

- les modifications apportées par Baur et Spaine [43] sur la solution proposée par Yamanaka, ont rendu cette approche plus coûteuse en raison du sel utilisé (K_2IrCl_6) [43]. La solution préparée a également une durée de vie plus courte à cause de l'augmentation de sa sensibilité à l'air [30],
- l'utilisation de sels d'acide oxalique à la place d'acide oxalique réduit le temps d'ajustement du pH de la solution de 40 min à moins de 10 min [30],
- le carbonate a été remplacé par de la potasse (KOH) afin de rendre le milieu basique et accélérer la dissolution du complexe d'iridium, mais le KOH provoque une détérioration rapide du complexe électroactif [30],
- l'ordre de l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ainsi que la quantité ne semble pas avoir d'importance pour la qualité du dépôt. Cependant l'absence de peroxyde d'hydrogène retarde la formation du complexe d'iridium. Il est rapporté aussi que le chauffage de la solution à 90 °C diminue le temps de stabilisation de la solution de 2/4 jours à 1 h [30].

De nombreuses publications, supposent que, pendant le vieillissement de la solution après sa préparation, un complexe d'oxalate $[\text{Ir}(\text{COO})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ se forme [36]; ce complexe étant nécessaire à la réussite de l'électrodépôt. Cependant, des publications plus récentes [44] démontrent que l'existence de ce complexe et son rôle dans le dépôt ne sont pas clairement compris. Actuellement, il n'existe pas de consensus sur les espèces électroactives générées lors de la préparation de la solution d'électrodépôt, ni sur le rôle de chaque constituant de la solution.

Nous avons choisi le protocole de Yamanaka couplé à un traitement thermique décrit par Marzouk [31] pour la suite de notre travail. Malgré les modifications apportées à ce

protocole, il reste le plus répandu [29].

II.2.b.ii. Nature du substrat métallique des électrodes

Différents métaux ont été utilisés dans la littérature pour servir de support métallique aux dépôts d'IrO_x. Nous pouvons citer par exemples : Au, Ag, Ti, Cu, Ni, W, Zr, Pt et Co [45][44][30][36]. Le choix du métal est motivé par la qualité de l'adhérence des couches d'IrO_x sur ce dernier, par son coût et par sa capacité à fournir de manière reproductible et fiable des électrodes d'IrO_x fonctionnelles.

II.2.b.iii. Comparaison des protocoles d'électrodépôt recensés dans la littérature

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons opté pour le dépôt d'oxyde d'iridium par EIROF. Pour ce qui concerne la méthode d'électrodépôt en elle-même, différents protocoles sont décrits dans la littérature (**Tableau III-6**) :

- Electrodépôt par courant constant (CC) [46]: un courant anodique constant est utilisé. Il en résulte un recouvrement progressif de la surface de l'électrode par de l'oxyde d'iridium. Une fois que la surface est totalement recouverte, le film d'oxyde commence à croître en épaisseur. L'épaisseur de cette couche dépend de la quantité d'électricité qui passe dans le circuit et des conditions de dépôt. Cette épaisseur joue un rôle important dans la morphologie et l'adhésion du film et donc sa sensibilité au pH. L'influence de la densité de courant et du temps d'électrolyse peut se traduire par le paramètre densité de charge. Mailley et al. [47] ont montré que pour une faible densité de charge (25 mC/cm²), la surface de l'électrode présente de petits cristaux d'un diamètre de 0,5 μm. Si on augmente cette densité jusqu'à 50 ou 70 mC/cm², une couche homogène et compacte est formée. Pour des densités plus grandes (> 80 mC/cm²), des craquelures apparaissent et provoquent le détachement du film [47] (**Figure III-3**).

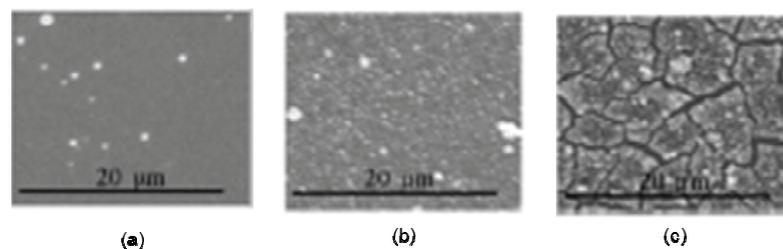


Figure III-3 : Images MEB de surface d'électrodes recouvertes d'oxyde d'iridium déposé par courant constant (a) 11 mC/cm², (b) 70 mC/cm², (c) 116 mC/cm² d'après [47].

	Courant constant (CC)	Potentiel constant (PC)	Potentiel pulsé (PP)	Voltammétrie cyclique (CV)
Description	<ul style="list-style-type: none"> • 2 mA/cm², 2,5 min, (300 mC/cm²) [30] • 56 mA/cm², de 0,2 à 2s (11-23-46-70-116 mC/cm²) [47] • 0,035 mA/cm², 1000 à 10000s (35-350 mC/cm²)[48] • 0,2 à 0,3 mA/cm², 1 à 10min (12 à 180 mC/cm²) [46] 	<ul style="list-style-type: none"> • De 0,6 à 0,7 V par rapport à une électrode SCE, rotation à 1000 tr/min [46][40] 	<ul style="list-style-type: none"> • Entre 0 et 0,55 V à une fréquence de 2 Hz pendant 2400 cycles[22] • Entre -0,5 et 0,7 V (Vs SCE), entre 100 et 10000 impulsions de 0,25s [46] • Entre 25 et 500 impulsions de 0,25 à 1,25 V à 0,5 Hz [47] 	<ul style="list-style-type: none"> • Entre -0,5 et 0,7 V (Vs SCE), vitesse de balayage de 1 à 2,5 V/s, de 100 à plusieurs milliers de cycles [46] • Entre -0,25 et 1,25 V, vitesse de balayage de 0,1 V/s, 200 cycles [43] • Entre 0,05 et 0,55 V (Vs SCE), vitesse de balayage de 50 mV/s, 50 cycles suivis d'un potentiel pulsé (400 à 1000 impulsions de même intensité)[36] • Entre 0 et 0,6 V, vitesse de balayage 50 mV/s, 100 cycles [49][41] • Entre -0,5 et 0,65 V (Vs Ag/AgCl), balayage 1V/s, 600 cycles [44] • Entre 0 et 0,6V (Vs Ag/AgCl), balayage 20 mV/s, 300 cycles [50]
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de dépôt constante ==> structure homogène 	<ul style="list-style-type: none"> • Permet de déterminer le temps nécessaire pour couvrir entièrement une électrode par de l'IrO_x 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation des films uniformes et mécaniquement stables 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de films uniformes et mécaniquement stables • Permet de déposer les films d'IrO_x et de les caractériser par CV de manière simultanée

Tableau III-6 : Exemples de protocoles d'électrodépôt anodique : description des paramètres (type signal, durée, intensité), et avantages de chacun des protocoles.

- Electrodépôt par potentiel constant (PC) [46] : dans cette procédure un potentiel entre 0,6 et 0,7 V_{/Ag/AgCl} est appliqué à une électrode statique ou tournante (1000 tr/min). Cette méthode convient pour la préparation de couches épaisses. D'après les auteurs, cette variante permet de déterminer approximativement le temps au bout duquel la monocouche d'oxyde d'iridium est complètement formée. Ce temps t_0 correspond à la valeur minimum atteinte par le courant sur le chronoampérogramme présenté sur la **Figure III-4.a**. Les auteurs expliquent également cette diminution du courant par la diminution de la surface de l'électrode en or quand l'oxyde est déposé. Puis, quand IrO_x s'accumule, il commence à augmenter. A notre avis, cette diminution du courant est plutôt due à la diffusion des espèces en solution. Les auteurs ont ainsi montré que la sensibilité au pH dépend de la quantité d'oxyde d'iridium déposée si le film n'est pas continu. Si le film est continu, la pente de la réponse $E(\text{pH})$ ne change pas et seul le point d'interception avec l'axe du potentiel augmente (**Figure III-4.b**).

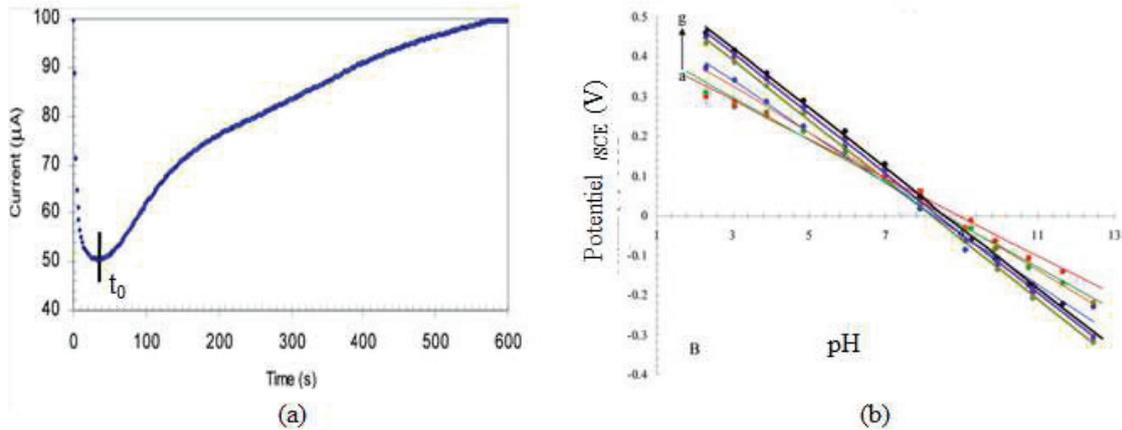


Figure III-4 : (a) chronoampérogramme obtenu lors d'un dépôt à potentiel constant ($E=0,7 \text{ V Vs SCE}$) d'un film d'oxyde d'iridium sur une électrode Au (surface $0,2 \text{ cm}^2$); le courant minimum correspond à $t_0 = 40 \text{ s}$, (b) comparaison entre les courbes $E(\text{pH})$ obtenues suite au dépôt d'IrO_x de la figure (a) pour des temps de dépôts de 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 et $1,5t_0$. La sensibilité $E(\text{pH})$ varie de -49 mV/pH à -76 mV/pH [46].

- Electrodépôt par potentiel pulsé (PP) : des impulsions entre 0 et 0,55 V_{/Ag/AgCl} à une fréquence de 2 Hz pendant 2400 cycles forment des dépôts uniformes et mécaniquement stables [22].
- Electrodépôt par voltammétrie cyclique (CV) : les paramètres tels que le potentiel, la vitesse de balayage et le nombre de cycles varient largement dans la littérature [36][16][51][29] et influent sur l'épaisseur du dépôt ainsi que sa réponse $E(\text{pH})$. Un exemple de voltammogrammes obtenus lors du dépôt est présenté sur la **Figure III-5**.

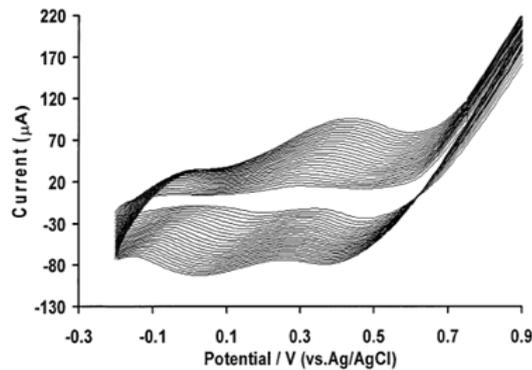


Figure III-5 : Voltammogrammes obtenus lors de l'opération de dépôt d'oxyde d'iridium sur une électrode de carbone à partir d'une solution d'iridium de $\text{pH} = 10,5$; les paramètres du dépôt sont : $-0,2 \text{ à } 1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$; 25 cycles; 50 mV/s [33].

Après préparation, les films d' IrO_x sont souvent caractérisés par voltammétrie cyclique dans des solutions de différents pH. La **Figure III-6.a** montre une telle caractérisation en milieu acide. On peut noter deux pics l'un anodique et l'autre cathodique à $0,65 \text{ V}_{\text{SCE}}$. Ces pics correspondent aux couples Ir(III)/Ir(IV) . La position de ces pics varie en fonction du pH de la solution dans laquelle s'effectue la caractérisation [40]. A un pH plus grand ($\text{pH} = 10$), ces pics sont décalés vers des potentiels plus faibles ($-0,2 \text{ V}_{\text{SCE}}$) et un deuxième couple (Ir(IV)/Ir(V)), qui n'est pas visible dans la **Figure III-6.a**, apparaît dans la fenêtre de potentiel (vers $0,2 \text{ V}_{\text{SCE}}$). La surface sous le pic est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde d'iridium et à la vitesse de balayage (**Figure III-6.b**) [42].

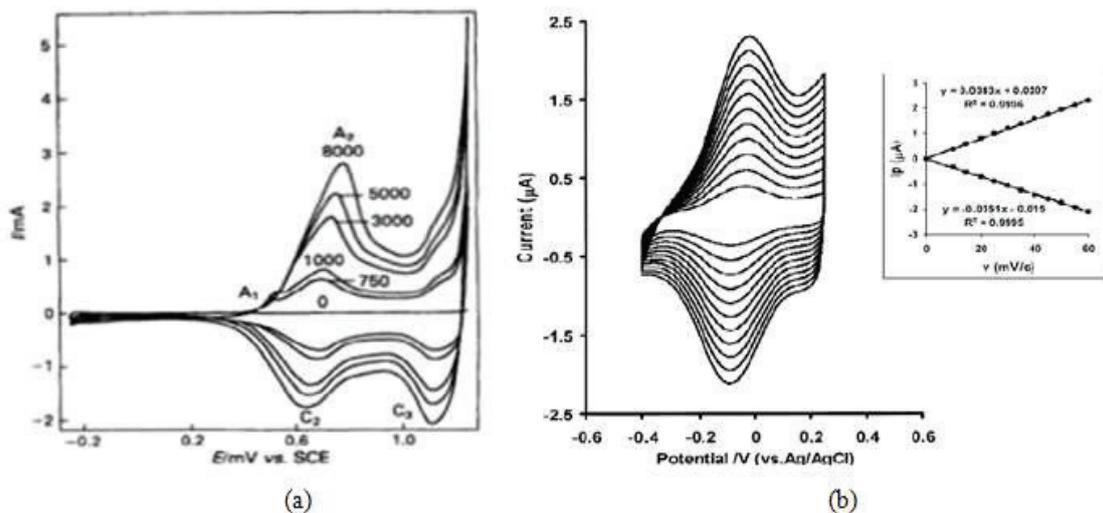


Figure III-6 : (a) voltammogrammes d'une électrode recouverte d'oxyde d'iridium hydraté dans H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ [$-0,25$ et $1,25 \text{ V}$, vitesse 30 mV/s] [16], (b) voltammogrammes dans une solution tampon ($\text{pH} 7-0,1 \text{ M}$) à différentes vitesses de balayage $10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 \text{ mV/s}$ [33].

En conclusion, pour la réalisation du capteur de pH, nous avons choisi d'utiliser des films d'oxyde d'iridium sous leur forme hydratée car ces films présentent une meilleure

sensibilité. Une méthode d'électrodépôt (EIROF) permettant l'obtention de ces couches sur substrats métalliques a été donc privilégiée afin d'obtenir de l' IrO_x dans des conditions compatibles avec l'utilisation de polymère. Le protocole de Yamanaka a également été choisi pour la préparation de la solution d'électrodépôt.

III. Etude expérimentale de la formation de films d' IrO_x sensibles au pH

Ce travail a permis l'étude des paramètres suivants : (i) le protocole de préparation de la solution d'électrodépôt (notamment l'influence du chauffage de cette solution), (ii) l'influence du substrat métallique et de son mode de préparation et (iii) les différents protocoles d'électrodépôt d'oxyde d'iridium.

III.1. Partie expérimentale

III.1.a. Matériels et réactifs

Tous les produits sont utilisés tels que reçus. De l'eau désionisée a été utilisée pour la fabrication de toutes les solutions. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Les tampons pH ont été fournis par Fluka et préparés à partir de :

- di-hydrogénophosphate de potassium et d'hydrogénophosphate disodique (pH 7,0)
- d'acide citrique et d'hydroxyde de sodium (pH 6,0)
- de borax et d'hydroxyde de sodium (pH 10,0)
- d'acide citrique, d'hydroxyde de sodium et de chlorure de sodium (pH 4,0)

Le sel d'iridium (IrCl_4 99,95%) a été fourni par Alfa Aesar. Les produits chimiques utilisés comme l'acide oxalique (99%), le carbonate de potassium (99%), le chlorure de potassium et l'acétone ont été achetés chez Sigma Aldrich. Le peroxyde d'hydrogène (35%) a été fourni par Acros Organics.

Les électrodes en or sont quant à elles préparées soit par lift-off, soit par microtamponnage passif, sur des substrats verre ($5 \times 7,6\text{cm}$) et COC ($3,5 \times 6,7\text{cm}$). Des gabarits en PDMS ont été utilisés pour délimiter les zones de dépôts sur les électrodes.

III.1.b. Protocole expérimental

Le montage expérimental est décrit sur la **Figure III-7**. L'électrode de référence est

une électrode d'argent (Ag) / chlorure d'argent (AgCl). La contre-électrode est constituée d'un fil de platine. Pour procéder aux dépôts électrochimiques, nous avons utilisé un potentiostat / galvanostat (PGSTAT100N) accompagné du logiciel NOVA 1.9 de marque Autolab Metrohm. Nous avons également pu réaliser à l'aide de cet instrument des caractérisations par voltampérométrie cyclique, potentiométriques ($E = f(\text{pH})$) ainsi que des mesures d'impédance.

Pour la caractérisation morphologique des dépôts, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) TESCAN VEGA 3 et un profilomètre mécanique Dektak 150 Veeco.

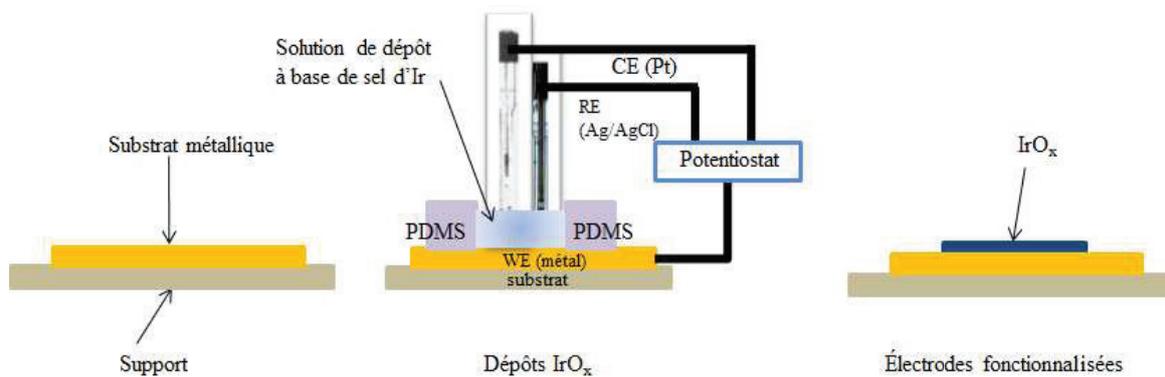


Figure III-7 : Schéma représentatif de l'opération d'électrodépôt d'IrO_x.

III.1.c. Solution d'électrodépôt

La solution d'électrodépôt est préparée selon le protocole de Yamanaka [42]. Une solution aqueuse de 4,5 mM de tétrachlorure d'iridium est préparée sous agitation pendant 10 min. Puis, du peroxyde d'hydrogène (35 %, 10 µl:1ml) est ajouté à cette solution. Après une agitation de 10 min, de l'acide oxalique est ajouté afin d'atteindre une concentration de 55,5 mM. La solution est agitée à nouveau pendant 10 min, puis le carbonate de potassium est ajouté lentement (pendant 40 min) afin d'ajuster le pH à 10,5. La solution est soit conservée à température ambiante jusqu'à l'apparition de la couleur violette (2 à 4 jours) (Solution A), soit chauffée à 90 °C pendant 10 min et aussitôt refroidie dans un bain d'eau froide (Solution B). Lorsqu'elle n'est pas utilisée, la solution est maintenue à 4 °C et peut être gardée plusieurs mois.

III.1.d. Protocoles d'électrodépôt par EIROF

Pour l'élaboration des films d'oxydes d'iridium, nous avons testé les 4 protocoles d'électrodépôt anodique dont les paramètres sont résumés dans le **Tableau III-7**.

Voltamétrie cyclique CV	Courant constant CC	Potentiel pulsé PP	Potentiel constant PC
<ul style="list-style-type: none"> • Domaine potentiel : 0-0,65V • Vitesse de balayage : 20mV/s • Nombre de cycles : 5 à 200 cycles 	<ul style="list-style-type: none"> • Densités de courant : 0,2 ; 2 ; 20 mA/cm² • Durée : 1 et 5 min • Densités de charge : 12 ; 60 ; 120 ; 600 ; 1200 mC/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • Potentiel compris entre 0 et 0,65V • Durée de l'impulsion : 0,25s • Intervalle impulsions : 0,25s • Nombre d'impulsions : entre 50 et 500 	<ul style="list-style-type: none"> • Potentiel appliqué $E = 0,65V$ pendant 4s, 1 min et 10 min

Tableau III-7 : Récapitulatif des protocoles et des paramètres d'électrodépôt, à base de potentiel constant, courant constant, potentiel pulsé ou de voltammétrie cyclique, utilisés pour la fabrication de couches d'oxydes d'iridium.

Après leur fabrication, tous les dépôts, quelle que soit leur méthode de préparation, sont conservés dans une solution tampon à pH 7 sauf durant leur caractérisation [38].

III.2. Etude de la solution d'électrodépôt

Dans cette section, notre objectif est de comprendre l'importance de chaque étape de préparation de la solution d'électrodépôt. Nous avons caractérisé la solution d'abord par observation visuelle puis par spectroscopie UV-Vis. Ainsi, nous avons pu suivre l'évolution de l'aspect de la solution en termes de couleurs en fonction de l'étape de préparation (**Figure III-8**). Puis nous avons tenté d'expliquer les observations en s'appuyant sur les travaux de Steegtra et Ahlberg [44].

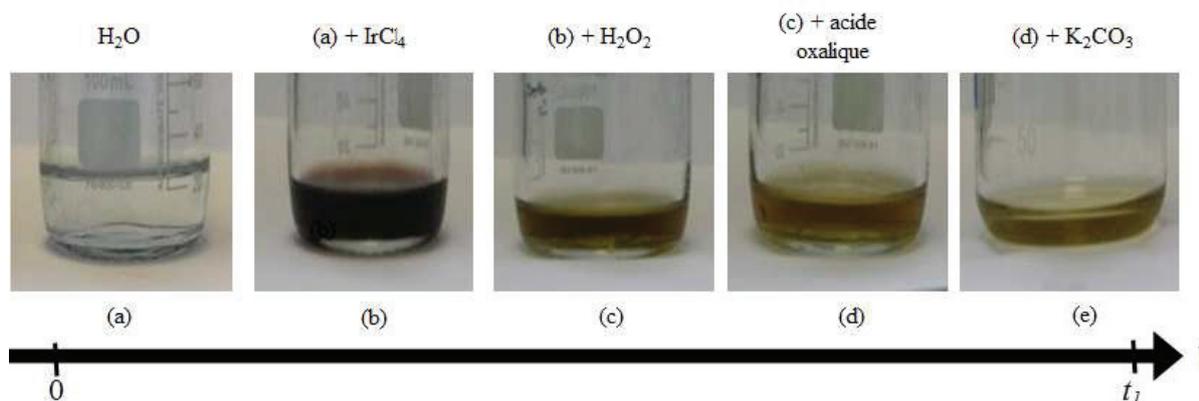


Figure III-8 : Etapes de préparation de la solution d'électrodépôt suivant le protocole de YAMANAKA : (a, b) ajout du sel $IrCl_4$ dans de l'eau, (c) ajout de H_2O_2 , (d) ajout de l'acide oxalique, (e) ajout de K_2CO_3 .

Lorsque le sel $IrCl_4$ est dissout dans l'eau, celui-ci est hydrolysé avec formation d'un ion $[IrCl_6]^{2-}$ de couleur brune [44]. L'addition de peroxyde d'hydrogène conduit à un

changement de couleur en jaune foncé, ce qui est probablement dû à un changement d'état d'oxydation de l'iridium. Ensuite l'acide oxalique est ajouté. Il a souvent été considéré comme nécessaire à la formation du complexe Ir(IV)-oxalate qui est responsable de l'électrodépôt anodique de l'oxyde d'iridium. La réaction proposée dans la littérature lors de ce dépôt est que le ligand oxalate est oxydé en CO_2 et IrO_x précipite à l'anode. Cependant une étude récente [46] a démontré que l'addition d'oxalate n'était pas nécessaire pour obtenir une solution de dépôt efficace. Une autre étude [44] a montré que le complexe d'oxalate était peu susceptible d'être l'espèce active dans le processus d'électrodépôt. L'oxalate serait plus à l'origine de la stabilisation de nanoparticules d'oxyde d'iridium formées au cours du vieillissement de la solution [44]. L'étape suivante est l'ajout de carbonate de potassium afin d'ajuster le pH à 10,5. Au bout de 2 à 5 jours de conservation à température ambiante, une couleur bleu-violette apparaît (**Figure III-9**).

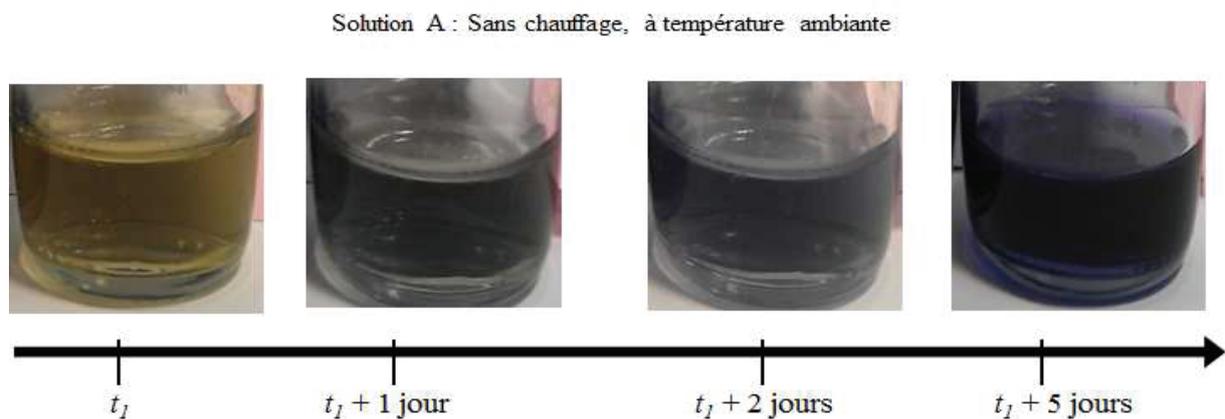


Figure III-9 : Evolution de la couleur de la solution d'électrodépôt durant le vieillissement à température ambiante pendant 5 jours, aspect visuel à 0, 1, 2 et 5 jours après préparation.

Afin d'accélérer le vieillissement de la solution, nous avons appliqué un protocole qui reprend les étapes décrites précédemment (**Figure III-9**) et qui se poursuit par un traitement thermique. Nous avons constaté qu'en chauffant la solution pendant 10 min à 90°C [30], il était possible d'accélérer l'apparition de la couleur bleu-violet (**Figure III-10**).

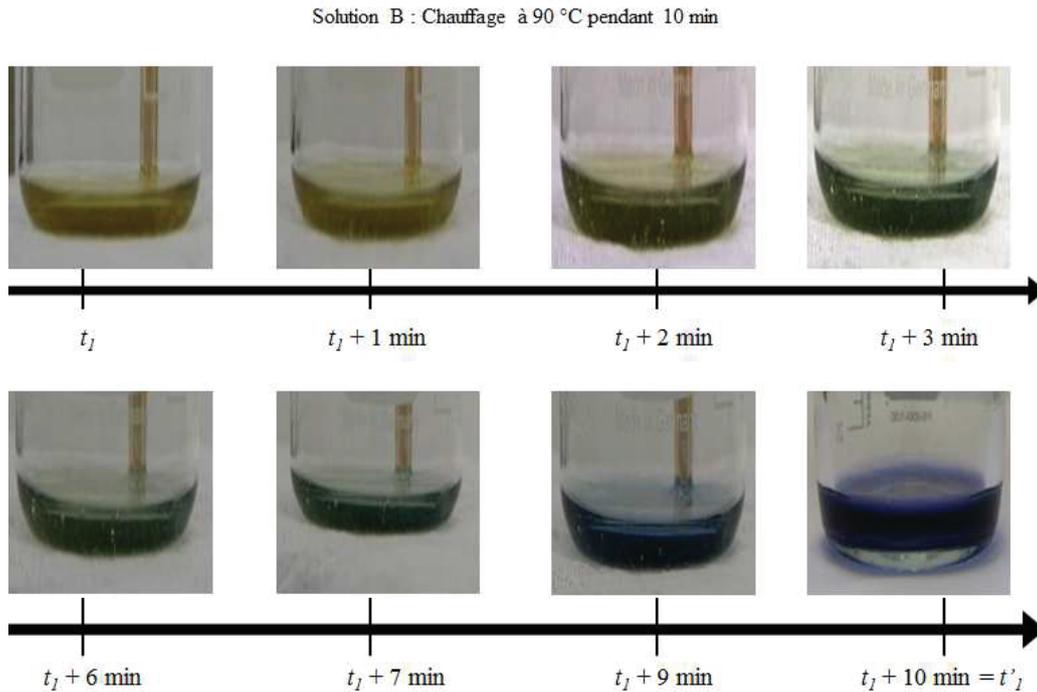


Figure III-10 : Evolution de la couleur de la solution d'électrodépôt durant le traitement thermique de 10 min à 90°C.

Après avoir préparé les deux solutions, la solution A et la solution B, nous avons réalisé des mesures en spectroscopie UV-Vis. Les deux solutions ont été caractérisées en fonction du temps (le temps initial 0 étant le temps t_1 pour la solution A et le temps $t'_1 = t_1 + 10$ min pour la solution B).

Les courbes obtenues sont représentées sur la **Figure III-11**. Dans la littérature, la gamme de longueur d'onde autour de 570 nm correspond aux espèces responsables de l'électrodépôt et à la couleur bleu-violette telle qu'observée. Dans le cas de la solution A non chauffée, nous constatons une absence de pic dans cette zone à t_1 et pour $t > t_1$ l'apparition d'un pic qui augmente avec le temps (**Figure III-11.a**).

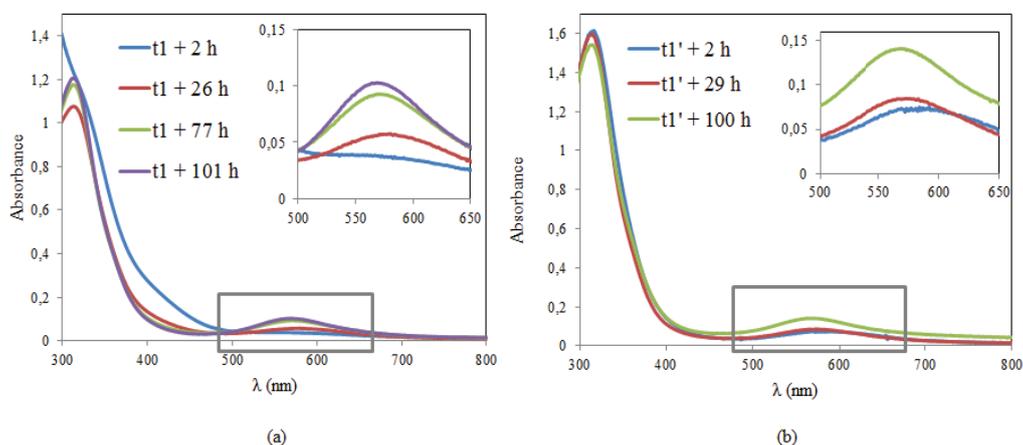


Figure III-11 : Spectres UV-Vis en fonction du temps (a) solution d'électrodépôt "A", (b) solution d'électrodépôt "B" chauffée à 90°C pendant 10min.

Dans le cas de la solution B chauffée, le pic à 570 nm est visible dès t'_1 juste après le refroidissement (**Figure III-11.b**). Néanmoins, ce pic semble continuer à augmenter avec le temps comme le montre la **Figure III-12** où l'évolution de l'absorbance à 570 nm des solutions d'électrodépôt A et B est présentée.

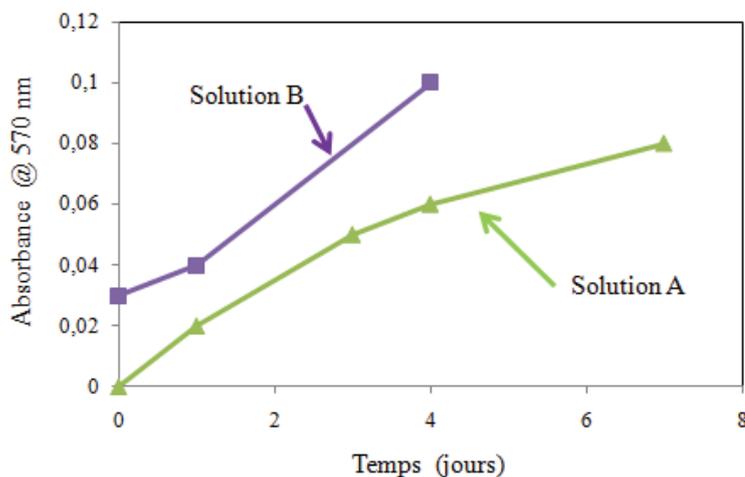


Figure III-12 : Evolution de l'absorbance à 570 nm en fonction du temps pour les solutions d'électrodépôt A et B.

Nous ne pouvons pas affirmer d'après cette courbe que l'étape de traitement thermique permet d'obtenir une stabilisation de la solution puisque la synthèse des espèces responsables lors de l'électrodépôt semble continuer après ce traitement. Il aurait pu être judicieux d'augmenter le temps de traitement thermique afin de voir son influence et ainsi pouvoir conclure sur une possible stabilisation de la solution. En effet, ce paramètre pourrait s'avérer important pour la reproductibilité des films d' IrO_x . L'évolution de la couleur de la solution est la même du jaune au violet, qu'elle ait été chauffée ou non. Toutefois la couleur violette, preuve de la formation d'espèces électroactives responsables du dépôt électrochimique de l'oxyde d'iridium, apparaît plus tôt avec la solution chauffée. Grâce au chauffage, la solution est utilisable en moins d'une heure même si elle est non stabilisée. Il faut environ 6 jours à la solution non chauffée pour atteindre une valeur d'absorbance de 0,08; tandis que la solution chauffée atteint une valeur plus intense en 4 jours seulement.

Compte tenu de ce qui précède, notre conclusion est que la formation des espèces électroactives est plus rapide et plus intense dans le cas de solution de dépôt traitée thermiquement. Ce traitement permet d'obtenir une solution d'électrodépôt utilisable plus rapidement.

Les solutions ainsi obtenues (A et B) ont ensuite été employées, à différents stades de vieillissement pour réaliser par EIROF des films IrO_x sur des électrodes d'or. Les résultats sont présentés dans les **Tableaux III-8** et **III-9**.

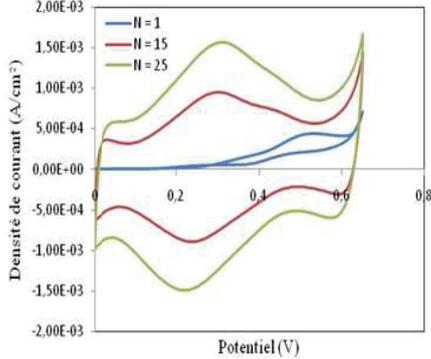
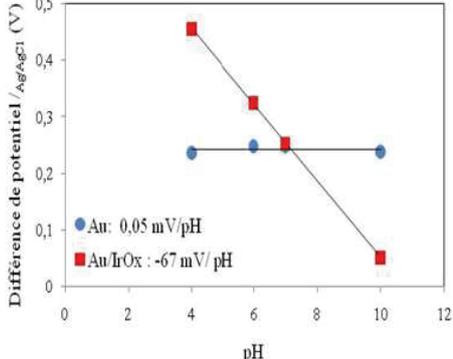
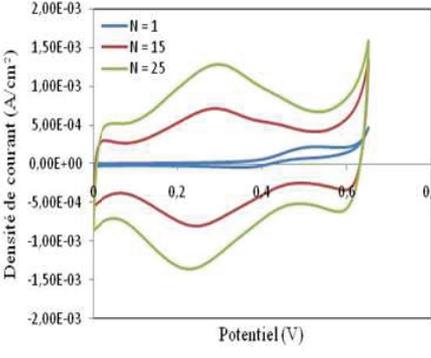
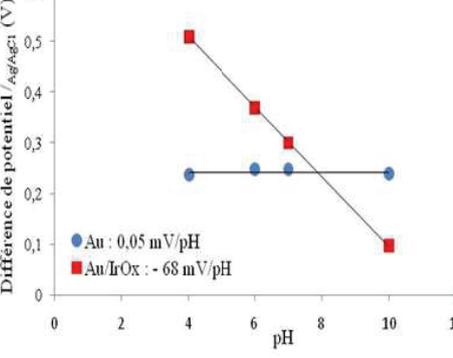
Temps	Aspect visuel de la solution B	Voltammogrammes lors de l'électrodéposition	Réponse E(pH)
t_1'			
$t_1' + 5$ jours			

Tableau III-8 : Voltammogrammes (0-0,65 V_{/Ag/AgCl}; N= 25 cycles; 20 mV/s) pour la solution B : comparaison entre t_1' et $t_1' + 5$ jours de l'aspect des solutions d'électrodépôt, des voltammogrammes obtenus lors de l'électrodépôt et des réponses E (pH) des dépôts obtenus.

Le protocole de dépôt utilisé dans cette étude est la voltammétrie cyclique (CV) en optant pour 25 cycles de balayage en potentiel de 0 V_{/Ag/AgCl} à 0,65 V_{/Ag/AgCl} à la vitesse de balayage de 20 mV/s¹⁰. Dans le cas de la solution chauffée (**Tableau III-8**), les dépôts d'oxydes d'iridium obtenus à (t_1') et ($t_1' + 5$ j), ont des propriétés très similaires : couleur bleue foncée, apparition et croissance de pics d'oxydation et de réduction sur les voltammogrammes et sensibilité au pH entre -67 et -68 mV/pH. En effet, comme discuté précédemment, le traitement thermique accélère le vieillissement de la solution et la génération des espèces électroactives nécessaires au dépôt.

Par contre, dans le cas de la solution A (non chauffée), les résultats obtenus à (t_1) et à ($t_1 + 5$ j) sont très différents entre eux (**Tableau III-9**). A ($t_1 + 5$ j), le dépôt d'IrO_x formé présente des caractéristiques très similaires au dépôt issu de la solution B (**Tableau III-8**). Par contre, le dépôt d'oxyde formé à t_1 (s'il existe), n'est pas visible à l'œil nu mais présente une réponse au pH avec une sensibilité de - 35 mV/pH. Les formes des voltammogrammes sont également très différentes de celles de la solution après 5 jours (aussi bien pour la solution A

¹⁰ Le choix de ces paramètres est argumenté dans la section suivante

ou B). La pente de - 35 mV/pH obtenue laisse supposer qu'il y a une couche qui a été formée, probablement de l'oxyde d'iridium déposée par électrolyse. Cette couche est sensible au pH mais avec une sensibilité inférieure (valeur deux fois plus petite) à celle attendue. On peut supposer, puisque la solution n'était pas encore stable au moment du dépôt, que la quantité d'espèces électroactives était très faible ce qui a conduit à un dépôt très fin et/ou n'ayant pas recouvert toute la surface d'or. Dans ce cas, le potentiel mesuré serait donc un potentiel mixte entre l'oxyde d'iridium et l'or. Cette hypothèse aurait pu être mise en évidence en augmentant le nombre de cycle de dépôt et voir son influence sur la sensibilité de l'électrode.

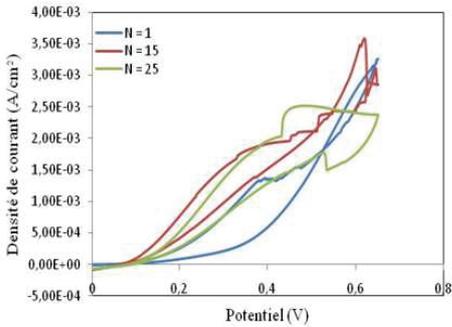
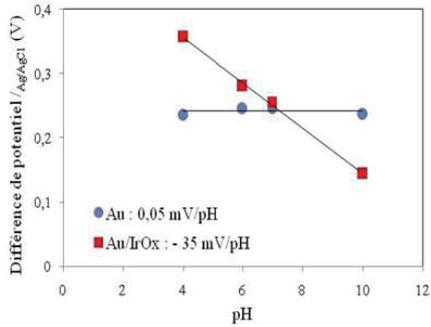
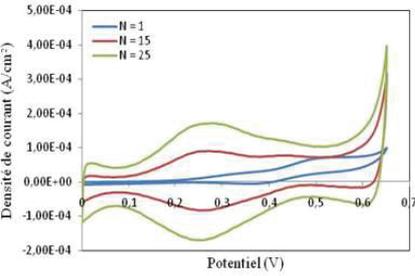
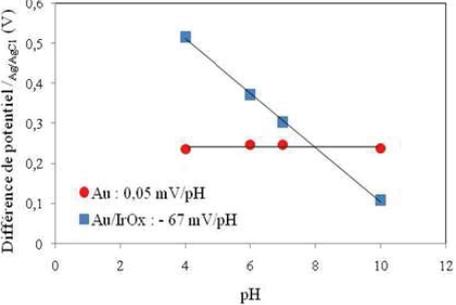
Temps	Aspect visuel de la solution A	Voltammogrammes lors de l'électrodépôt	Réponse E (pH)
t_I			
$t_I + 5$ jours			

Tableau III-9: Voltammogrammes (0-0,65 $V_{/Ag/AgCl}$; $N=25$ cycles; 20 mV/s) pour la solution A : comparaison entre t_I et $t_I + 5$ jours de l'aspect des solutions d'électrodépôt, des voltammogrammes obtenus lors de l'électrodépôt et des réponses E (pH) des dépôts obtenus.

A partir de ces expériences, nous pouvons conclure que le traitement thermique après la préparation de la solution, permet une utilisation immédiate de celle-ci sans avoir à attendre le vieillissement. Dans la suite de ce travail, toutes les solutions d'électrodépôt sont traitées thermiquement.

III.3. Etude des protocoles d'électrodépôt

III.3.a. Choix du substrat métallique

Dans notre étude, nous avons testé la réponse de films d' IrO_x électrodépôtés sur 3 métaux différents : or (Au), platine (Pt) et titane (Ti), préparés par lift-off sur verre. Dans le

cas de l'or et du platine, une couche d'accroche de 10 nm de Ti a été préalablement déposée. Les films d'IrO_x ont été préparés suivant un protocole de voltammétrie cyclique avec les paramètres suivants : 25 cycles; balayage de 0 à 0,65 V_{/Ag/AgCl} avec une vitesse de 20mV/s. Les résultats obtenus (voltammogrammes d'électrodépôt, aspect visuel, réponse E (pH)) sont présentés dans le **Tableau III-10**.

	Au	Pt	Ti
voltammogrammes			
Aspect visuel			
Réponse E (pH)			
Sensibilité (mV)pH)	- 72	- 66	- 64
Ecart type relatif sur la sensibilité (%)	0,4	0,3	0,4

Tableau III-10 : Voltammogrammes d'électrodépôt, aspects visuels, réponse au pH, sensibilité et écart type relatif sur la sensibilité pour des couches d'IrO_x déposées sur différents substrats métalliques : Au, Pt et Ti. T_{réf} = 25 °C, paramètres de dépôt : 0-0,65 V/Ag/AgCl ; N = 25 cycles ; 20 mV/s.

Après la fabrication et entre chaque mesure les 3 électrodes sont conservées dans une solution de pH 7 (+ 1M KCl). Nous avons mesuré la différence de potentiel entre l'électrode IrO_x et une électrode de référence Ag/AgCl commerciale, lorsque celles-ci sont plongées dans des solutions de différents pH (7, 6, 4 et 10). Les réponses des trois électrodes montrent un écart type relatif sur la sensibilité quasiment identique (environ 0,4 %) sur l'ensemble des mesures réalisées. Cependant l'électrode IrO_x fabriquée sur or possède la sensibilité la plus grande (- 72 mV/pH). Cette différence de sensibilité entre les 3 électrodes pourrait provenir du manque d'adhérence mécanique de la couche d'oxyde IrO_x sur le métal ou de la réactivité chimique de ce dernier (formation d'oxyde de titane par exemple). La littérature ne fait pas état du substrat le mieux adapté aux couches d'IrO_x. En effet, les trois matériaux (Au, Pt et Ti) sont employés pour ce type de capteurs. Nous avons opté pour l'or comme substrat métallique, choix que nous justifions également par la compatibilité de ce matériau avec la technique de

microtamponnage passif.

III.3.b. Influence du support isolant et de la technologie de microstructuration du substrat or

Pour fabriquer les électrodes métalliques en or nous avons procédé suivant deux méthodes : (i) par lift-off et (ii) par microtamponnage passif. Le **Tableau III-11** montre les voltammogrammes obtenus lors du dépôt et les sensibilités obtenues pour des couches d'IrO_x obtenues sur un substrat métallique en or déposé sur verre ou COC. Que les couches soient réalisées sur verre ou sur COC, nous pouvons observer des voltammogrammes similaires à l'exception des valeurs de courant. En effet, l'électrode Au réalisée sur substrat COC par lift-off a une surface 10 fois plus petite que l'électrode réalisée sur verre, expliquant ainsi le rapport 10 dans la valeur des courants. Il peut donc être conclu que le support isolant ne semble pas avoir d'influence. En effet, ces mesures ayant lieu à température ambiante, les supports se comportent de manière similaire. Entre une couche obtenue par lift-off ou par μTP, les voltammogrammes de dépôt sont également similaires avec des courants du même ordre de grandeur. Au vu des résultats, l'étape de nettoyage par plasma H₂ (71 sccm, 75 W, 200 mTorr, 1 min) est efficace pour désorber les thiols déposés pendant l'étape de μTP et permettre l'électrodépôt.

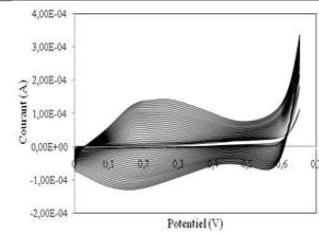
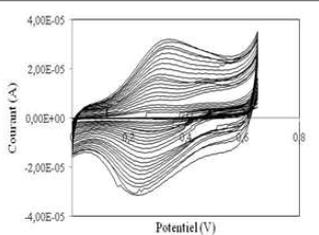
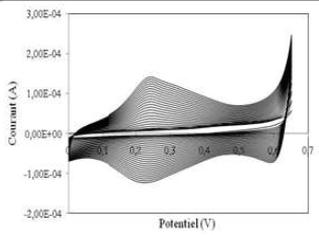
	Au /verre		Au/COC	
Technique	Lift-off		Lift-off	μTP passif
Voltammogrammes d'électrodépôt				
Sensibilité (mV/pH)	- 68		- 72	- 71

Tableau III-11: Comparaison des courbes de voltammétries cycliques et des sensibilités des films IrO_x déposés sur verre ou sur COC par microtechnologie ou par microtamponnage.

En termes de sensibilité, les trois cas présentés sont comparables. Ce tableau démontre ainsi la capacité d'utiliser la méthode de μTP passive sur COC et or pour réaliser des couches d'IrO_x sensibles au pH.

III.3.c. Electrodpôt par voltammétrie cyclique

III.3.c.i. Etude des voltammogrammes d'électrodépôt

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'avantage majeur de l'électrodépôt par voltammétrie cyclique est le fait de pouvoir simultanément fabriquer et caractériser le dépôt. La **Figure III-13** montre des courbes de voltammétries cycliques typiques obtenues pendant la croissance de couches d' IrO_x en fonction du nombre de cycles N .

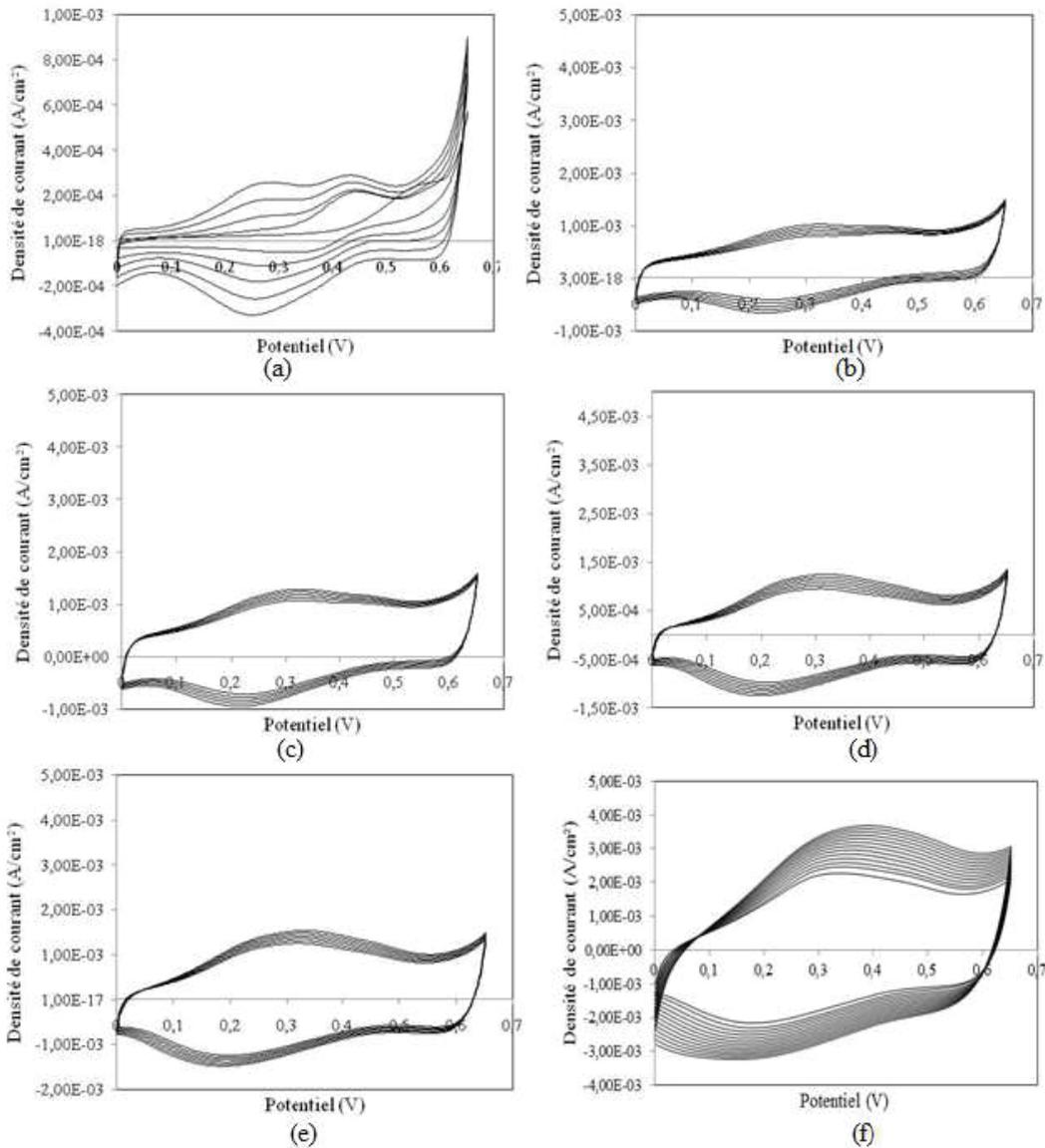


Figure III-13 : Voltammogrammes obtenus durant le dépôt d' IrO_x en fonction du nombre de cycles N (a) $1 < N < 5$, (b) $6 < N < 10$, (c) $11 < N < 15$, (d) $16 < N < 20$, (e) $21 < N < 25$, (f) $26 < N < 50$. Le dépôt est effectué à partir de la solution de Yamanaka chauffée et le protocole consiste en l'application d'un potentiel entre 0 et $0,65 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ à 20 mV/s .

Pendant le premier cycle, nous observons un courant capacitif entre 0 et $0,4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, puis un premier pic à $0,57 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Dans la littérature [50], ce pic est attribué à l'oxydation du peroxyde d'hydrogène. Le courant augmente à nouveau à partir de

0,6 V_{/Ag/AgCl}. Cette forte augmentation est attribuée à l'électrodépôt de l'oxyde d'iridium. Des études antérieures [46] ont expliqué ce phénomène par le fait que l'oxalate présent dans le complexe $[Ir(COO)_2(OH)_4]^{2-}$ s'oxyde en CO₂ et un dépôt concomitant d'oxyde d'Ir(IV) se produit sur l'anode d'après la réaction (III-5). Toutefois, des travaux plus récents supposent qu'aucun complexe d'oxalate ne se forme. Néanmoins, aucun autre mécanisme de dépôt n'a été proposé.



Lorsque le nombre de cycles augmente ($N > 4$), deux pics réversibles apparaissent aux environ de 0,28 V_{/Ag/AgCl}. Ces pics correspondent à l'oxydoréduction du couple Ir(IV)/Ir(V) à pH 10,5. L'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation du nombre de cycles ce qui traduit la croissance de la couche d'oxyde. Nous sommes convaincus qu'il n'y a pas formation d'IrO_x avant 0,6 V_{/Ag/AgCl}, car la même expérience de dépôt effectuée avec une fenêtre de potentiel réduite (0 à 0,59 V_{/Ag/AgCl}) ne produit pas de pics d'oxydoréduction vers 0,25 V_{/Ag/AgCl} et aucune réponse au pH de l'électrode n'est observée. A partir de 10 cycles, les deux pics d'oxydation fusionnent en un seul grand pic d'oxydation et un autre de réduction. Leur intensité augmente en fonction du nombre de cycles, en parallèle on observe visuellement la formation d'un épais film d'oxyde. Expérimentalement, plus le dépôt s'épaissit plus le pic d'oxydation va vers des valeurs positives (**Figure III-14**), tandis que le pic de réduction va vers des valeurs négatives. Selon Terashima et al. [34], cet élargissement de la différence de potentiel entre pics peut être attribué à deux phénomènes : d'une part une limitation cinétique probablement liée au transport des ions OH⁻ à travers la couche d'oxyde qui devient de plus en plus épaisse et d'autre part, à la chute ohmique non compensée due à la couche d'oxyde.

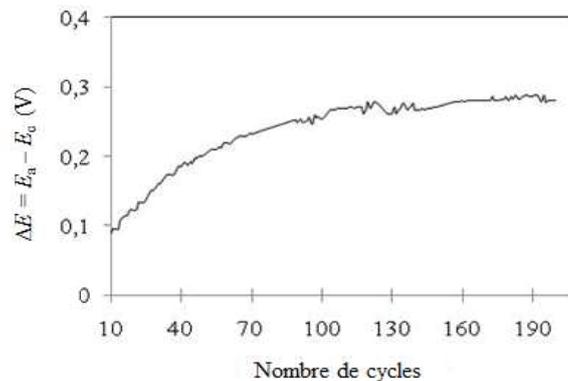


Figure III-14 : Evolution de $\Delta E = E_a - E_c$ en fonction du nombre de cycles avec E_a potentiel du pic anodique et E_c potentiel du pic cathodique pour le système à $E \approx 0,3$ V_{/Ag/AgCl}.

L'évolution de la densité de courant de pic en fonction du nombre de cycles est représentée sur la **Figure III-15**. Celle-ci augmente avec le nombre de cycles comme attendu, reflétant l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

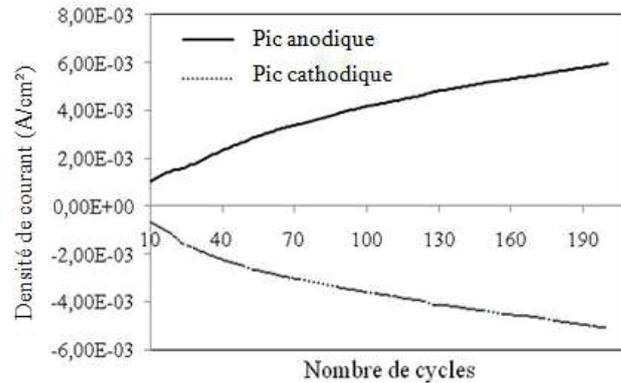


Figure III-15 : Evolution des densités de courants minimum des pics anodiques et des densités de courant maximum des pics cathodiques en fonction du nombre de cycles pour le système à $E \approx 0,3 V_{/Ag/AgCl}$.

III.3.c.ii. Caractérisation des dépôts par voltammétrie cyclique

Les couches d'oxydes d'iridium déposées par voltammétrie cyclique ont été caractérisées après croissance par la même méthode (CV) dans des milieux de pH différents. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la **Figure III-16.a**. Deux couples redox ($Ir(IV)/Ir(V)$ et $Ir(II)/Ir(III)$) peuvent être observés avec des potentiels d'oxydoréduction qui sont fonction du pH du milieu.

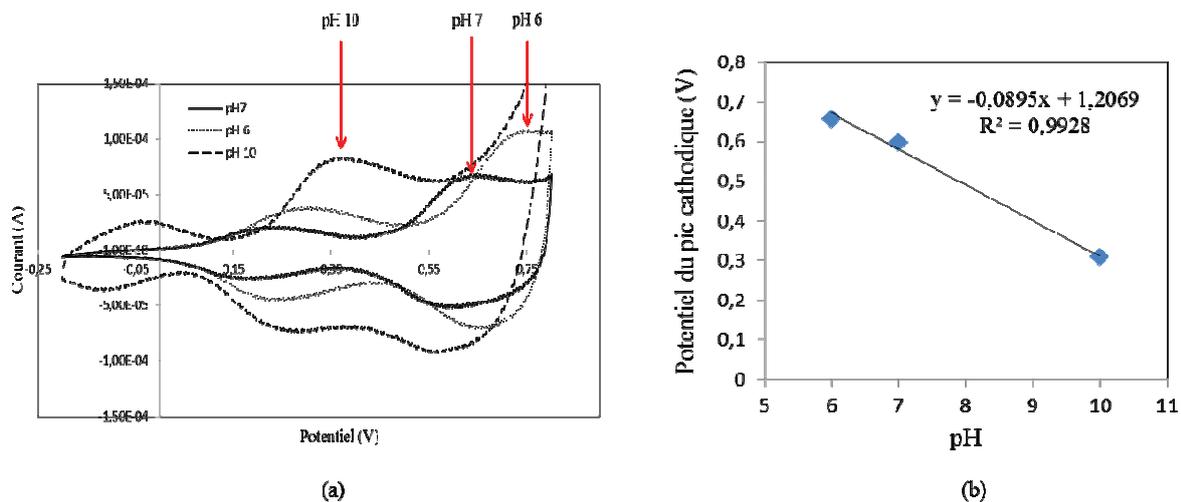


Figure III-16 : (a) voltammogrammes obtenus avec une électrode Au/IrO_x à $320 mV/s$ dans des solutions à différents pH (6, 7, 10), (b) évolution du potentiel du 2^{ème} pic cathodique avec le pH de la solution dans laquelle se déroule les voltammétries cycliques. Paramètres de dépôt : 5 cycles ; $20 mV/s$; $0-0,65V_{/Ag/AgCl}$.

A pH 10, un pH proche de la solution d'électrodépôt, nous observons deux pics à environ $0,3V_{/Ag/AgCl}$ correspondant au couple $Ir(IV)/Ir(V)$. Nous pouvons également observer

un second couple à une valeur plus négative correspondant au couple Ir(II)/Ir(III) à - 0,5 V_{/Ag/AgCl}. Lorsque le pH diminue, le potentiel d'oxydoréduction de ces deux couples augmente comme prévu à partir de la réponse mesurée $E = f(\text{pH})$ de l'électrode IrO_x. La pente de la représentation $E_{\text{pic}} = f(\text{pH})$ est supernernstienne avec une valeur de $\sim -90 \text{ mV} / \text{pH}$ (**Figure III-16.b**). Cette évolution est en accord avec les résultats obtenus par P. Steegstra et al. [40]. Ces expériences ont ensuite été répétées pour des vitesses de balayage allant de 20 à 1280 mV/s (**Figure III-17**). En effet, l'évolution des densités de courant de pic en fonction des vitesses de balayage est une caractéristique précieuse pour comprendre les phénomènes de limitation lors de réactions électrochimiques.

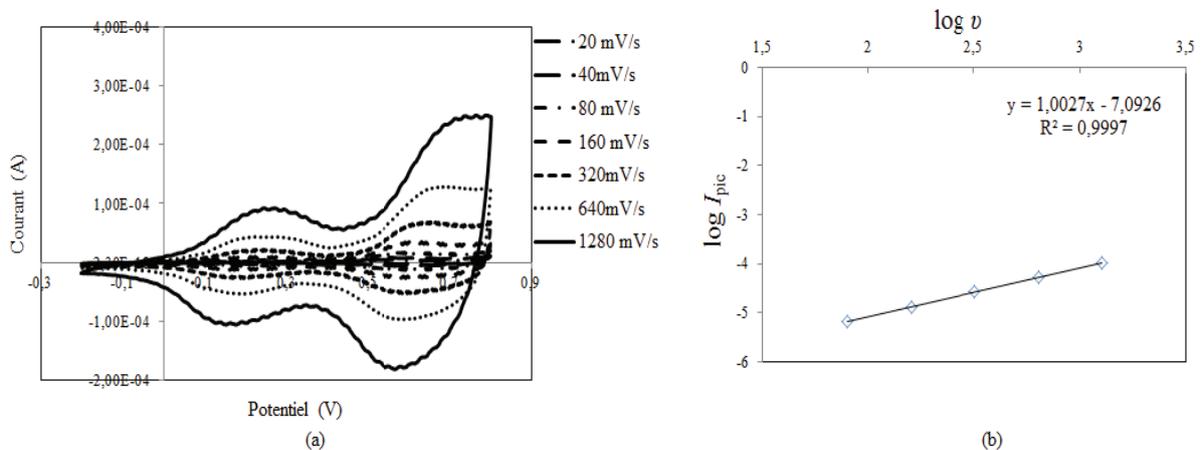


Figure III-17 : (a) voltammogrammes d'une électrode IrO_x dans une solution de pH 7 à différentes vitesses de balayages, (b) corrélation entre le logarithme du courant minimal du premier pic cathodique et le logarithme de la vitesse de balayage v à pH 7. Paramètres dépôt : 5 cycles ; 20 mV/s ; 0-0,65 V_{/Ag/AgCl}.

Dans les processus de diffusion linéaire semi-infinie, nous nous attendons à une pente de 0,5 dans une représentation $\log I_{\text{pic}} = f(\log v)$ (v étant la vitesse de balayage). Dans notre cas, nous avons mesuré (**Figure III-17.b**) des pentes proches de 1. Cette valeur est généralement obtenue soit dans un environnement de couche liquide fine (dite couche mince) (ce qui n'est pas le cas ici), soit lorsqu'il n'y a aucun effet de diffusion à travers la couche d'oxyde qui pourrait limiter les expériences. Nous pouvons supposer que le paramètre limitant se situe donc au niveau de la surface des électrodes. On précise que ces expériences ont été effectuées en utilisant une couche obtenue avec 5 cycles. Il aurait été intéressant de refaire ces expériences avec une couche IrO_x plus épaisse (plus de 5 cycles) pour mettre en évidence d'éventuels phénomènes de diffusion à travers cette couche.

III.3.c.iii. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Des électrodes interdigitées (IDEs) (**Figure III-18**) formées de 10 microbandes de

80 μm de large et de 2 mm de long de chaque côté du peigne ont été utilisées pour caractériser le dépôt d'oxyde IrO_x par impédance. La distance inter-bande est de 80 μm .

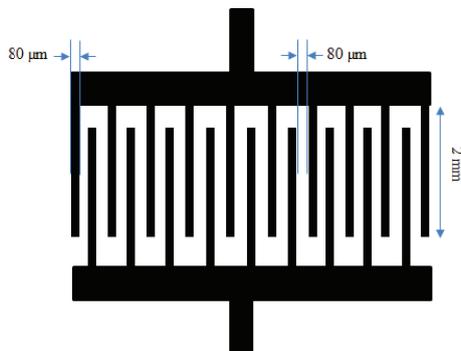


Figure III-18 : Schéma représentatif des électrodes interdigitées.

Les mesures ont été effectuées dans des solutions de KCl à différentes concentrations et en utilisant les paramètres suivants : amplitude AC de 10 mV, ΔE appliquée de 0 V et un balayage en fréquence de 10^6 à 0,1 Hz. Les spectres d'impédances ont été acquis sur des IDEs en or vierge et en or recouvert d' IrO_x (obtenu par CV où $N = 10$) et les spectres obtenus sont présentés dans la **Figure III-19**.

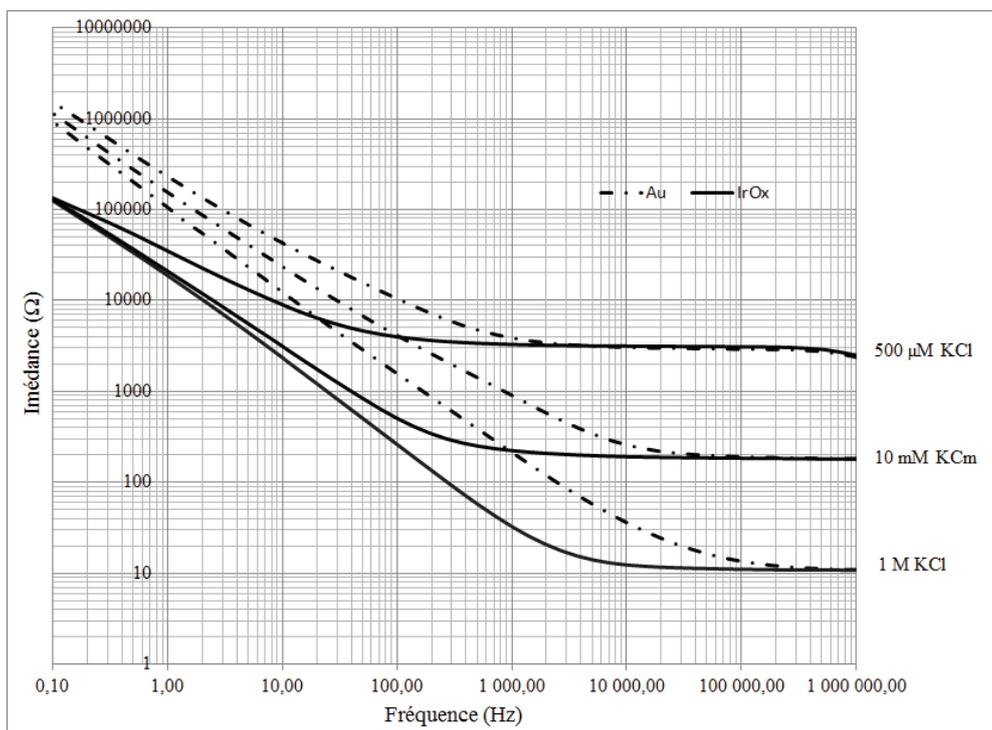


Figure III-19 : Spectres d'impédance d'électrodes interdigitées avant et après l'électrodépôt d' IrO_x (10 cycles ; 20 mV/s ; 0-0,65V_{/Ag/AgCl}) en contact avec différentes concentrations de solutions de KCl.

La tendance générale de la courbe d'impédance en fonction de la fréquence peut se décomposer en 2 parties : à basse fréquence, une diminution linéaire du module de l'impédance est observée, puis à haute fréquence un plateau apparaît. Il est possible de

remarquer que la fréquence de coupure, à la transition de ces deux comportements, diminue avec la concentration de KCl et le recouvrement de l'or par l'IrO_x. Le modèle électrique correspondant à des IDE plongées dans une solution est représenté sur la **Figure III-20** :

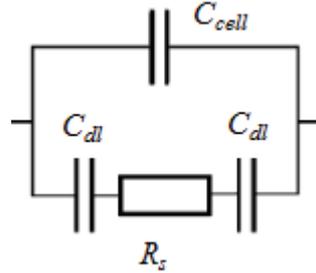


Figure III-20 : Circuit électrique équivalent des électrodes interdigitées plongées dans une solution[52]. R_s est la résistance de la solution entre les IDEs, C_{cell} est la capacité du condensateur formé par les peignes interdigités et C_{dl} la capacité du condensateur modélisant l'interface solide/liquide.

L'impédance équivalente est donnée par la relation (III-6) :

$$\bar{Z} = \frac{x}{j\omega C_{cell}x + 1} \text{ avec } x = R_s + \frac{2}{j\omega C_{dl}} \quad (\text{III-6})$$

Ici, les résistances des connecteurs ont été négligées. Dans ce cas, la fréquence de coupure à basse fréquence, f_{lo} , est exprimée par [52] :

$$f_{lo} = \frac{1}{2\pi(R_s C_{dl})} \quad (\text{III-7})$$

Les fréquences de coupure f_{lo} ainsi que les valeurs de résistance R_s de la solution, extraites des différentes courbes de la **Figure III-19** sont présentées dans le **Tableau III-12** :

	f_{lo} (kHz)		
[KCl] (mM)	0,5	10	1000
Au	310	4,5	28
Au/IrO _x	60	310	3,5
	R_s (Ω)		
[KCl] (mM)	0,5	10	1000
Au	3000	190	10
Au/IrO _x	3000	190	10

Tableau III-12 : Evolution de la fréquence de coupure à basse fréquence f_{lo} et de la résistance de la solution R_s pour des électrodes interdigitées d'Au et d'Au/IrO_x plongées dans différentes solutions de concentration de KCl (0,5 ; 10 et 1000 mM).

Ces valeurs permettent de déduire la capacité C_{dl} d'après la relation (III-7). Les valeurs de C_{dl} obtenues sont présentées dans le **Tableau III-13** :

	C_{dl} (μF)		
[KCl] (mM)	0,5	10	1000
Au	0,34	0,37	1,1
Au/IrO _x	1,8	5,4	9,1
$C_{dl(\text{Au/IrO}_x)}/C_{dl(\text{Au})}$	5,3	14,6	8,3

Tableau III-13 : Evolution de la capacité d'interface solide/liquide pour des électrodes interdigitées d'or et d'Au/IrO_x plongées dans différentes solutions de concentration de KCl (0,5 ; 10 et 1000 mM).

Il est donc possible de conclure à une augmentation de la capacité de la double couche, C_{dl} , après dépôt sur les électrodes d'une couche d'IrO_x. Cette observation est en cohérence avec ce qui a été décrit dans la littérature [36]. Les électrodes préparées ici présentent donc une capacité surfacique C_{dl}^0 entre 112 et 569 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors que pour les électrodes d'or cette capacité varie de 21 à 69 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

III.3.c.iv. Réponse d'IrO_x au pH

La **Figure III-21** présente les réponses de 16 électrodes¹¹ obtenues par voltammétrie cyclique avec un nombre de cycle de $N = 25$, en fonction du pH.

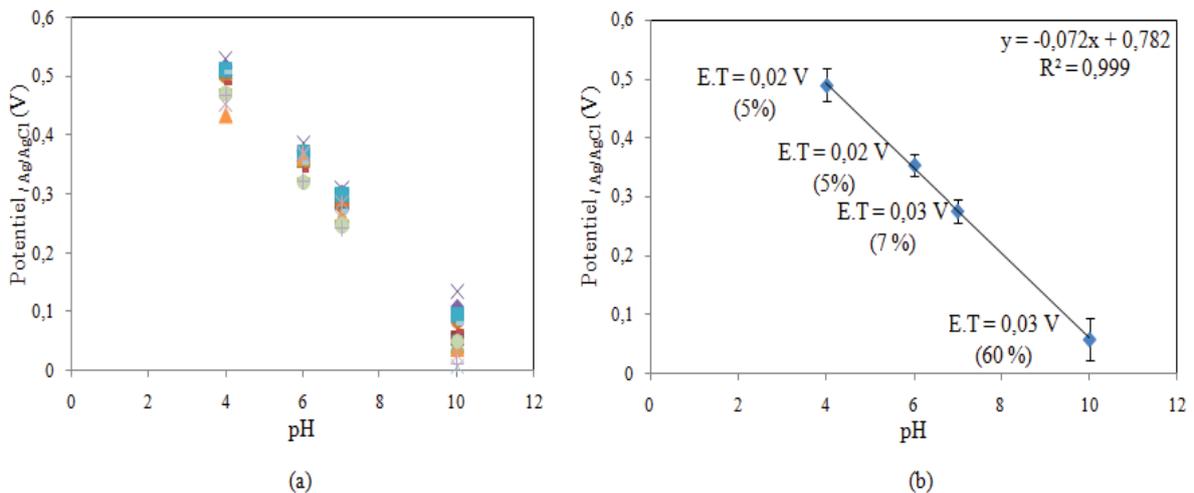
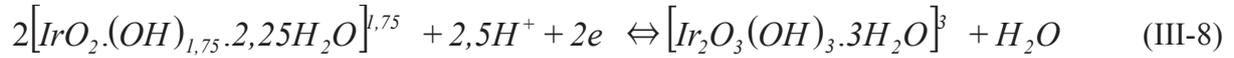


Figure III-21 : (a) $E(\text{pH})$ de 16 électrodes fabriquées par voltammétrie cyclique (0-0,65 $V_{/Ag/AgCl}$; 20 mV/s ; 25 cycles), (b) pente moyenne de la réponse et écarts types (E.T) entre les 16 électrodes.

Comme attendu dans la littérature, nous pouvons observer une réponse linéaire ($R^2 = 0,9995$) de la différence de potentiel d'une électrode Au/IrO_x et une électrode de référence commerciale (Ag/AgCl) avec le pH de la solution, dans une gamme de pH allant de 4 à 10. Dans le cas d'une couche d'IrO_x hydratée, il a été décrit que l'oxygène est notamment présent sous la forme -OH dans la couche [53] et des analyses XPS, sur des couches obtenues par des

¹¹ Ces électrodes n'ont pas été préparées simultanément.

méthodes similaire à celle présentée ici, ont montré que l'état d'oxydation de l'iridium est principalement 4+ [36]. La sensibilité donnée par la pente de cette représentation est de – 72,2 mV/pH (supernernstienne) indiquant que plus d'un proton H^+ est échangé par électron. La réaction ayant lieu à la surface et pouvant expliquer cet ordre de grandeur pour la sensibilité est :



Pour ces électrodes, nous avons également observé un temps de réponse compris entre 15 s et 1 min qui dépend du pH de la solution. Ces couches présentent en terme de reproductibilité de la réponse en potentiel des écarts types relatifs allant de 5 à 60 % suivant le pH. Néanmoins, la reproductibilité de la pente est meilleure (écart type relatif $\approx 5\%$).

Nous avons ensuite étudié¹² l'influence du nombre de cycles sur la réponse de la couche d'IrO_x car ce paramètre détermine l'épaisseur d'IrO_x. Ce paramètre peut donc avoir une influence sur les différentes propriétés de ces couches et notamment leurs stabilité mécanique, leur sensibilité et leur temps de réponse. Après leur préparation, les électrodes ont été caractérisées visuellement, par profilométrie et au MEB. La réponse de ces électrodes a fait l'objet d'un suivi pendant un mois, dont les résultats sont montrés dans le **Tableau III-14**.

Il est possible de remarquer que le nombre de cycles influe clairement sur la sensibilité au pH des films à base d'oxyde d'iridium. En effet, ce paramètre augmente lorsque le nombre de cycle passe de 5 à 25 cycles. Pour $N > 50$, la sensibilité diminue à nouveau. Grâce aux images MEB, nous pouvons constater des différences morphologiques entre les dépôts à différents nombres de cycles. Dans le cas de l'électrode à 5 cycles, nous pouvons voir des petites particules d'oxyde sur le substrat or. Pour 25 cycles, la couche d'oxyde semble recouvrir la totalité de la surface de l'or avec une plus grande agglomération de particules mais des fissures commencent à apparaître. Plus le nombre de cycles augmente, plus l'agglomérat de particules s'élargit et plus les fissures s'accroissent. Cela est corroboré par le détachement de l'oxyde (couche mécaniquement instable) pour un nombre de cycles supérieur à 100. Néanmoins, même si la surface d'or n'est pas complètement recouverte, nous avons quand même mesuré une réponse au pH de ces films avec une sensibilité minimum de – 65 mV/pH. Ces constatations morphologiques semblent en partie expliquer la sensibilité des

¹²Fabrication de deux électrodes pour chaque nombre de cycles (5, 20, 50, 100 et 200). Hormis pour $N = 25$, pour lequel 16 électrodes ont pu être fabriquées au cours de la thèse, dont les résultats ont prouvé la reproductibilité du protocole

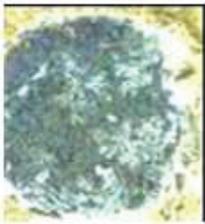
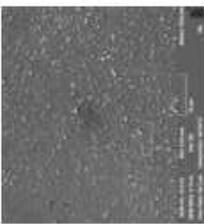
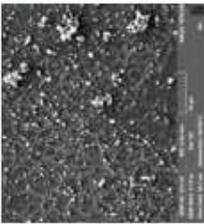
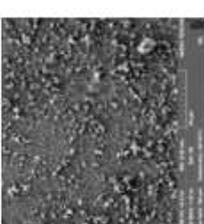
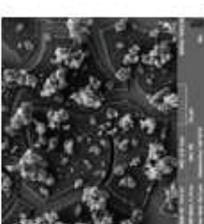
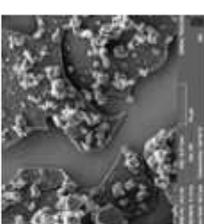
Nombre de cycles	5	20	25	50	100	200
Apparence						
Images MEB						
Épaisseur (nm)			693	1067	3347	6383
Nombre de mesures	15	17	18	15	14	15
Sensibilité moyenne (mV/pH)	-65,7	-72,6	-74,4	-74,1	-68	-67,6
Ecart type relatif de la sensibilité sur 1 mois (%)	22,68	4,2	2,77	3,09	14,27	7,81

Tableau III-14 : Influence du nombre de cycles sur la sensibilité, la stabilité dans le temps et sur l'aspect morphologique de couches d'IrO_x sur or obtenues par voltammétrie cyclique (0-0,65 V_{/Ag/AgCl}; 20 mV/s; N cycles).

différents dépôts. Il semble que la sensibilité la plus grande est obtenue grâce aux électrodes dont le dépôt d'IrO_x apparaît le plus uniforme. Lorsque la couche est fissurée ou non complète, la sensibilité et la stabilité de ces couches sont les plus basses. L'écart type sur la sensibilité donné ici donne une indication sur la stabilité de ces couches dans le temps.

Les conclusions tirées du **Tableau III-14** sont étayées par les résultats présentés sur la **Figure III-22**, où l'on peut voir l'évolution de la sensibilité et son écart type relatif, pour chaque semaine durant le mois d'observation des couches préparées avec différents nombres de cycle.

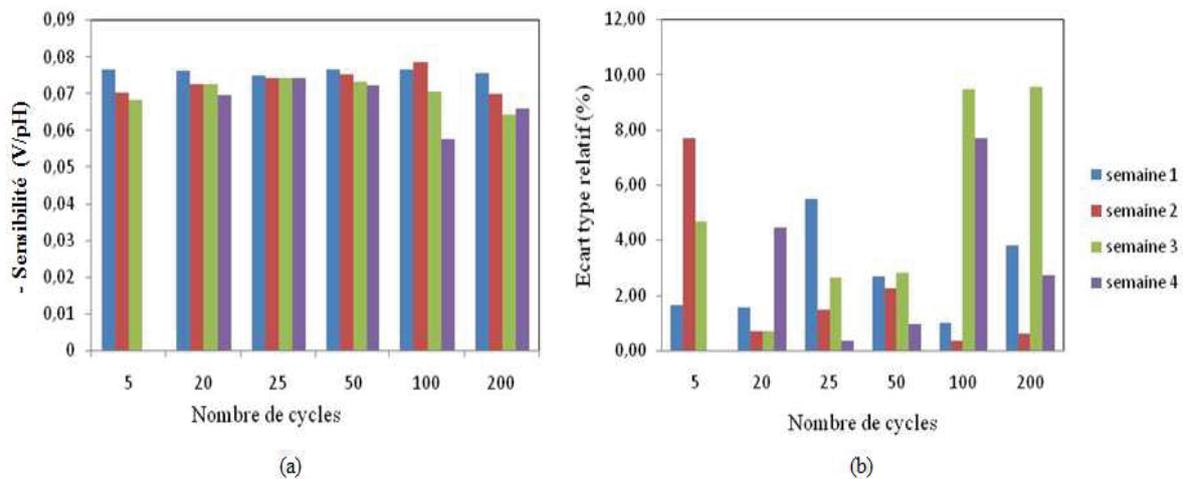


Figure III-22 : Histogrammes des variations de (a) la sensibilité et (b) des écarts types relatifs de cette sensibilité, durant les 4 semaines d'observation en fonction du nombre de cycles, pour des électrodes fabriquées par voltammétrie cyclique (20 mV/s ; 0-0,65 V_{Ag/AgCl}).

Plusieurs paramètres peuvent être pris en compte pour choisir «le protocole optimisé» de préparation d'une électrode d'IrO_x :

- la durée de préparation/fabrication (dans notre cas nous aimerions un protocole compatible avec la production de masse),
- la reproductibilité du protocole,
- la sensibilité de l'électrode ($E = f(\text{pH})$),
- la stabilité de la réponse (écart type relatif de la sensibilité).

L'électrode à 25 cycles correspond le mieux à ces critères par rapport aux autres électrodes (5, 100 ou 200 cycles). Par exemple, il faut 28 min pour la fabriquer, alors que la formation de l'électrode à 200 cycles prend environ 4 h. Par ailleurs après 4 semaines d'utilisation, cette électrode à 25 cycles possède la pente la plus élevée (-74 mV/pH) (**Figure III-22.a**) et la plus stable (écart type relatif 2,7%) (**Figure III-22.b**). Il a également été remarqué que la couche d'IrO_x de 25 cycles adhère mieux au substrat que la couche obtenue à 200 cycles qui s'est détachée partiellement du substrat au cours des expériences. La

variation de la plage de potentiel de la voltammétrie cyclique n'a pas d'effet sur la réponse de l'électrode ni sur sa stabilité, à condition d'arriver au moins à 0,65 V_{/Ag/AgCl}. Une électrode fabriquée entre 0 et 0,8 V_{/Ag/AgCl} réagit de la même manière qu'une électrode fabriquée, dans les mêmes conditions, mais entre 0 et 0,65 V_{/Ag/AgCl}.

III.3.d. Réponse au pH de films d'IrO_x obtenus par courant constant

Pour l'électrodépôt de couches d'IrO_x par courant constant, nous avons fait varier deux paramètres : la densité de courant et la durée du dépôt : 2 paramètres qui traduisent une densité de charge. Les paramètres sont résumés dans le **Tableau III-15**.

Densité de courant (mA/cm²)	0,2	0,2	2	2	20
Durée du dépôt (min)	1	5	1	5	1
Densité de charge (mC/cm²)	12	60	120	600	1200
Potentiel pendant l'électrodéposition (V_{/Ag/AgCl})	0,62	0,64	0,68	0,68	1,20

Tableau III-15 : Différents paramètres utilisés pour l'électrodépôt par application d'un courant constant.

La **Figure III-23** présente l'évolution de la sensibilité et son écart type relatif pour chaque semaine durant le mois d'observation des couches préparées avec ces différentes densités de charges. Ces résultats sont également résumés dans le **Tableau III-16**. Il apparaît que les meilleurs résultats en termes de sensibilité et de stabilité de la pente sur un mois, soient obtenus pour une densité de charge appliquée lors du dépôt de 120 et de 1200 mC/cm². Ces deux dépôts ont été réalisés avec des temps de dépôt de 1 min qui semblent conduire à des dépôts plus stable que des durées de 5 min. La seule exception est le dépôt obtenu pour 12 mC/cm² ayant également une durée de 1 min. Cette différence peut probablement s'expliquer par le fait que cette couche ne recouvre pas uniformément la surface d'or.

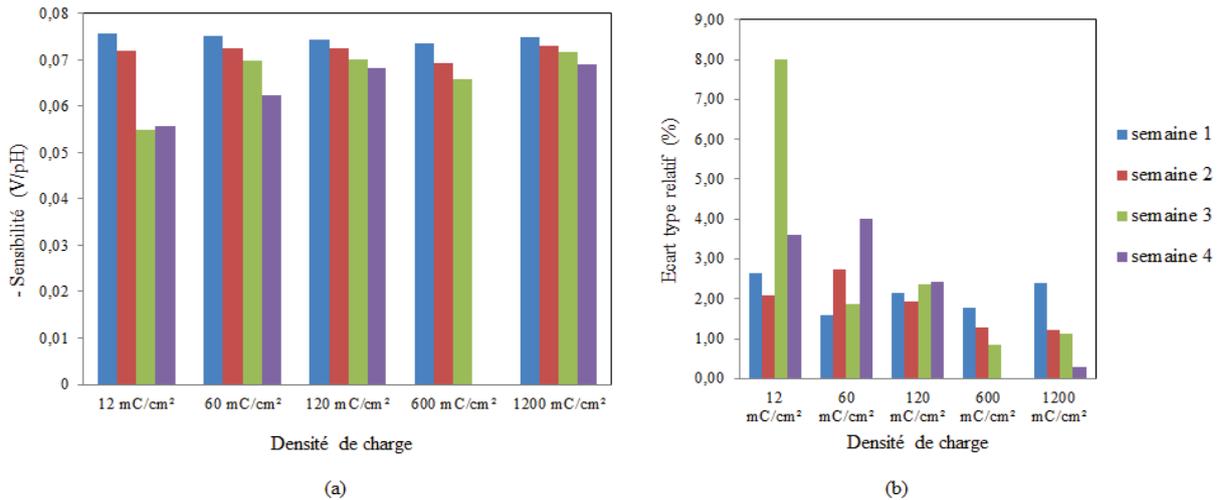


Figure III-23 : Histogrammes des variations de (a) la sensibilité et (b) des écarts types relatifs de cette sensibilité, durant les 4 semaines d'observation en fonction du nombre de cycles, pour des électrodes fabriquées par courant constant.

Nous avons également constaté que le dépôt à 600 mC/cm² (2 mA/cm²; 5min) s'est détaché du substrat au bout de la 4^{ème} semaine en raison de son épaisseur. Donc il semble plus judicieux de travailler avec une grande densité de courant et une courte durée d'électrodépôt afin d'éviter des films trop épais et mécaniquement instables.

Densité de charge (mC/cm ²)	12	60	120	600	1200
Densité de courant (mA/cm ²)	0,2	0,2	2	2	20
Durée du dépôt (min)	1	5	1	5	1
Sensibilité moyenne (mV/pH)	- 64,3	- 71,7	- 71,3	- 67	- 72,1
Ecart type relatif (%) sur 1 mois	15,81	4,53	3,78	7,22	3,14

Tableau III-16 : Influence de la densité de charge sur la sensibilité et la stabilité des électrodes IrO_x.

Pendant le processus de dépôt à courant constant, le potentiel obtenu varie avec la densité de courant. Tous les potentiels sont supérieurs à 0,6 V_{/Ag/AgCl} (potentiel à partir duquel l'oxyde peut être déposé). Pour une densité de courant de 20 mA/cm², nous avons mesuré un potentiel de 1,2 V_{/Ag/AgCl}, très au-delà du potentiel de dépôt de l'IrO_x. On pense que cela est dû non seulement à l'électrodépôt de l'oxyde mais aussi à l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux. Néanmoins, de manière contre-intuitive, ce dégagement ne semble pas gêner l'obtention d'une couche d'IrO_x stable.

III.3.e. Réponse au pH de films d'IrO_x obtenus par potentiel constant

Le procédé consiste ici en l'application d'un potentiel constant de 0,65 V_{/Ag/AgCl} pendant différentes durées (4 s; 1 min; 10 min). Les courbes chronoampérométriques obtenues sont présentées dans la **Figure III-24**.

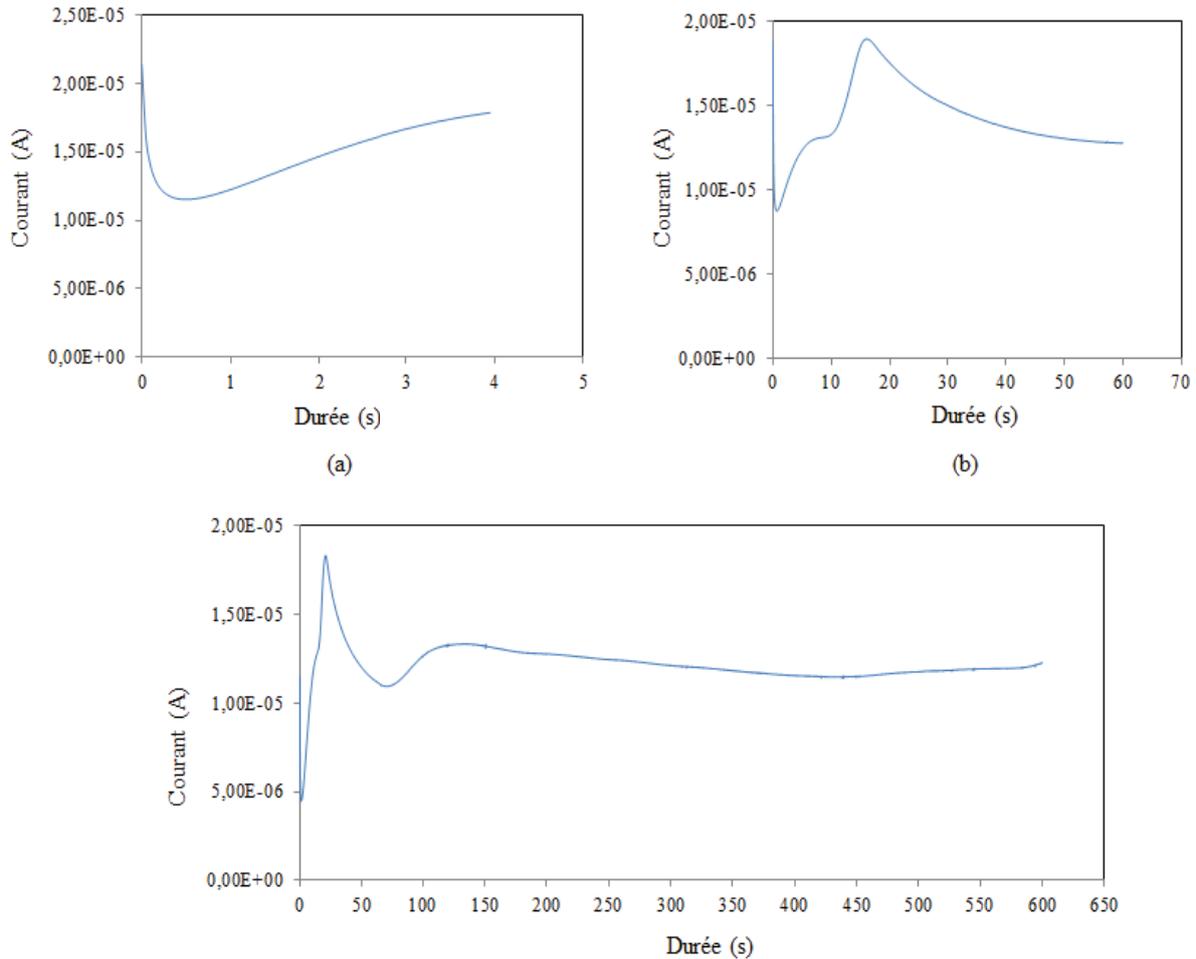


Figure III-24 : Chronoampérogrammes lors de l'électrodépôt d'IrO_x par potentiel constant 0,65 V_{/Ag/AgCl} pendant (a) 4s, (b) 60s, (c) 600s sans agitation.

Les chronoampérogrammes montrent une diminution brusque du courant durant la première seconde, correspondant probablement à la fois à la décroissance du courant capacitif et à la décroissance du courant faradique suivant une loi de «Cottrell¹³». Après que le courant ait atteint un minimum, il augmente reflétant probablement la formation d'un agglomérat de particules d'IrO_x. Ce minimum est généralement attribué dans la littérature à l'obtention d'un recouvrement total de la surface d'électrode par IrO_x. Cela ne semble pas être le cas ici. En effet, le suivi de la réponse *E*(pH) du dépôt obtenu à 4 s n'a pas montré de réponse correcte au

¹³ Lorsqu'un saut de potentiel est imposé à une électrode, le courant électrique décroît selon l'inverse de la racine carrée du temps.

pH (sensibilité < |40| mV/pH au premier jour et aucune réponse les jours suivants, pas de dépôt bleu visible sur l'électrode). Si un recouvrement total avait été atteint, nous nous serions attendus, au contraire, à une bonne stabilité de ces couches (d'après les résultats montrés par CV). De plus, pour des courants de l'ordre de 5 μA , il est possible d'estimer, par la loi de Faraday, le temps nécessaire pour obtenir une couche uniforme à des temps largement supérieur à 1s¹⁴. Le comportement observé ensuite n'est pas reproductible et est différent des travaux décrits par Elsen et al. [46]. En effet ici, le courant passe par un maximum, puis diminue à nouveau jusqu'à atteindre un plateau. La compréhension des courbes obtenues est relativement complexe car au moins 3 phénomènes sont à prendre en compte: (i) la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode, (ii) la variation de la surface électroactive du fait du dépôt et (iii) l'augmentation de la capacité C_{dl}^0 au cours du dépôt comme montré précédemment. Les effets (i) et (ii) peuvent faire varier le courant faradique alors que le courant capacitif est affecté par les termes (ii) et (iii).

Les électrodes ont ensuite été testées. Pour les dépôts à 1 et 10 min, une couche bleue d' IrO_x est visible. D'après les résultats présentés dans la **Figure III-25** et le **Tableau III-17**, nous pouvons conclure que le dépôt de 10 min est de meilleure qualité que celui obtenu avec 1 min sur le long terme.

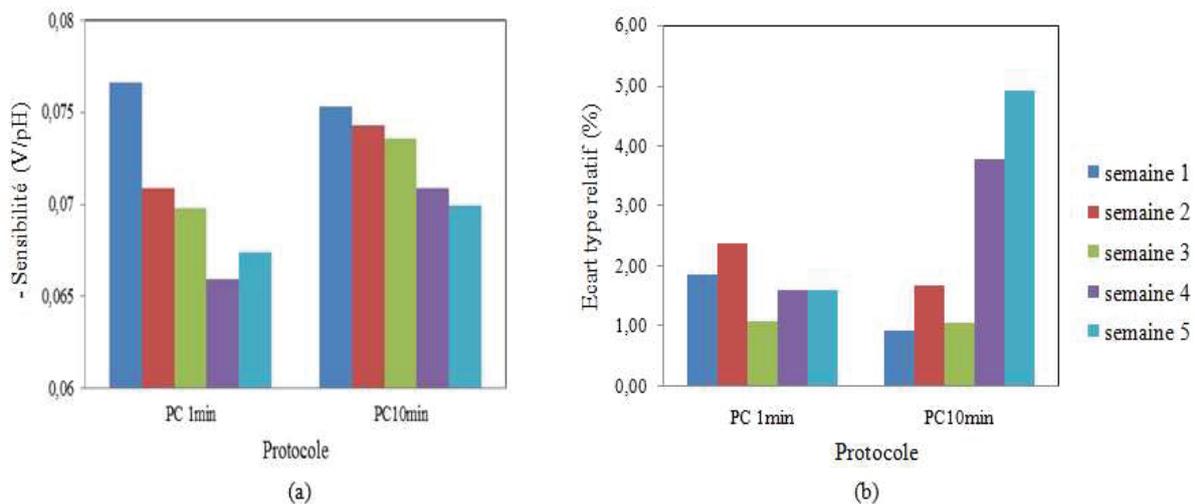


Figure III-25 : Histogrammes des variations de (a) la sensibilité et (b) des écarts types relatifs de cette sensibilité, durant les 5 semaines d'observation en fonction de la durée d'application du potentiel constant lors de la fabrication des électrodes IrO_x .

¹⁴ En prenant pour une couche de IrO_2 : $\rho = 11660 \text{ kg/m}^3$, $S = 6 \text{ mm}^2$, $e = 100 \text{ nm}$, $M = 224,22 \text{ g/mol}$ et en utilisant la loi de Faraday avec un rendement faradique de 100%

Protocole	PC 1 min	PC 10 min
Nombre de mesures	14	14
Sensibilité moyenne (mV/pH)	-70,1	-72,8
Ecart type relatif de la sensibilité sur 1 mois (%)	5,8	3,16

Tableau III-17 : Influence des paramètres de dépôt par potentiel constant sur la sensibilité et la stabilité des électrodes IrO_x.

III.3.f. Réponse au pH de films d'IrO_x obtenus par potentiel pulsé

Un protocole basé sur un potentiel pulsé a ensuite été testé. Les impulsions vont de 0 à 0,65 V_{/Ag/AgCl}, durent 0,25 s et sont espacées de 0,25 s. Le paramètre étudié ici a été le nombre d'impulsions 50; 100; 150; 200 et 500. Les résultats de l'étude sont résumés dans la **Figure III-28** et le **Tableau III-18**.

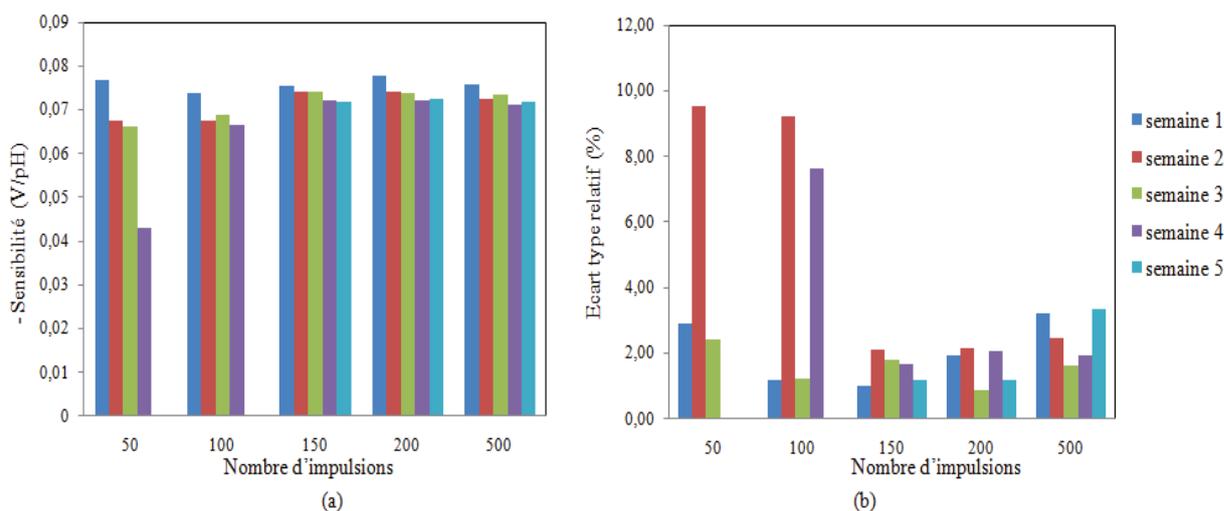


Figure III-28 : Histogrammes des variations de (a) la sensibilité et (b) des écarts types relatifs de cette sensibilité, durant les 4 semaines d'observation en fonction du nombre d'impulsions, pour des électrodes fabriquées par potentiel pulsé.

Les résultats montrent clairement qu'en terme de sensibilité et de stabilité, il est préférable d'utiliser au moins 150 impulsions.

Nombre d'impulsions	50	100	150	200	500
Nombre de mesures	13	14	14	15	14
Sensibilité moyenne (mV/pH)	-63,7	-69	-73,9	-74,4	-73,2
Ecart type relatif de la sensibilité sur 1 mois (%)	23,5	6,54	2,18	3,07	3,00

Tableau III-18 : Influence des paramètres de dépôt par potentiel pulsé sur la sensibilité et la stabilité des électrodes IrO_x.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réponse au pH de couches d'IrO_x obtenues en utilisant différents protocoles d'électrodépôt.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la préparation du bain d'électrodépôt et avons démontré clairement que celui-ci devait être «vieilli» soit par un traitement thermique, soit par le temps afin de synthétiser les espèces électroactives à base d'iridium nécessaires à l'électrodépôt. Puis, nous avons testé différentes méthodes électrochimiques d'électrodépôt : voltammétrie cyclique, courant constant (galvanostatique), potentiel constant (potentiostatique) et potentiel pulsé. Pour chaque méthode, nous avons étudié l'influence de paramètres pouvant intervenir sur l'épaisseur des dépôts et leur qualité en termes de stabilité et de sensibilité. Les protocoles d'électrodépôt donnant les dépôts de meilleure «qualité» (plus grande sensibilité et écart type le plus bas) pour chaque méthode étudiée sont résumés dans le **Tableau III-19**. Les différents protocoles présentent des sensibilités allant de - 72 à - 74 mV/pH et des écarts types relatifs de 2 à 3 %. Ainsi, il n'est pas vraiment possible de distinguer ces protocoles entre eux. Néanmoins, en se basant sur le temps nécessaire pour préparer une électrode, le protocole à potentiel pulsé (0-0,65 V_{/Ag/AgCl}; 150 impulsions) semble être le plus compatible avec une production de masse car étant celui requérant le plus court temps de préparation. Cependant pour la suite de notre étude, nous avons opté pour le dépôt par voltammétrie cyclique, puisque cette technique permet de déposer et de caractériser simultanément.

Protocole d'électrodéposition	Pente moyenne sur 4 semaines (mV/pH)	Écart type relatif de la pente sur 4 semaines	Durée de fabrication
Voltamétrie cyclique (25 cycles)	- 74,4	2,77%	28 min
Courant constant (20 mA/cm² ; 1min)	-72,1	3,14%	1 min
Potentiel constant (0,65 V ; 10 min)	-73,6	2,76%	10 min
Potentiel pulsé (0-0,65 V ; 150 impulsions)	-73,9	2,18%	1 min et 15 s

Tableau III-19 : Comparaison entre les différents protocoles d'électrodépôt en termes de stabilité de la pente après 4 semaines, écart type relatif sur la pente et durée de fabrication d'une électrode.

Un résultat important de ce chapitre est également qu'il est tout à fait possible de réaliser ces couches d'IrO_x sur un support de COC dont la piste d'or a été obtenue par μ TP passif. En effet, après l'étape de μ TP, le nettoyage de la surface par plasma H₂ permet de réaliser une électrodépôt d'IrO_x. La couche ainsi formée présente des caractéristiques identiques à celle obtenue par lift-off en terme de sensibilité. L'étude plus systématique de couches obtenues par cette approche en vue de la réalisation d'un capteur pH fait l'objet du chapitre suivant.

Afin de pouvoir étudier plus en détail ces méthodes d'électrodépôt et les couches IrO_x ainsi formées, il pourrait être intéressant pour la poursuite de ce travail d'utiliser des méthodes de caractérisation de matériaux. Des expériences par XPS pourraient ainsi permettre de connaître la composition des couches et notamment leur stœchiométrie, mais également l'état d'oxydation de l'iridium. Cette étude pourrait également être complétée par des expériences de diffraction X pour connaître la cristallinité de ces couches et des mesures de conductivité. Des résultats préliminaires obtenus en collaboration avec l'Université Libanaise de Beyrouth (Prof. A Houry et Dr K. Stephan) ont montré une croissance préférentielle suivant l'axe (200) pour IrO_x et des tailles de cristallites allant de 20 à 50 nm.

Du point de vue plus analytique, nous n'avons pas pu réaliser deux types d'études indispensables au développement d'un capteur : une étude de reproductibilité et l'étude des interférents. Il serait notamment intéressant d'évaluer si la méthode de préparation a une influence sur la sélectivité de ces couches.

Références bibliographiques

- [1] R. . Bates, *Determination of pH: theory and practice*. 1964.
- [2] F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, and G. S. Wilson, “Measurement of pH . Definition , standards , and procedures (IUPAC Recommendations 2002),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, pp. 2169–2200, 2002.
- [3] “www.metrologie-francaise.fr.” .
- [4] A. S. Kocincová, S. Nagl, S. Arain, C. Krause, S. M. Borisov, M. Arnold, and O. S. Wolfbeis, “Multiplex bacterial growth monitoring in 24-well microplates using a dual optical sensor for dissolved oxygen and pH.,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 100, pp. 430–8, Jun. 2008.
- [5] J. M. L. and R. D. C. M. H. Lloyd, R. A. Iles, B. R. Simpson, J. M. Strunin, “The Effect of Simulated Metabolic Acidosis on Intracellular pH and Lactate Metabolism in the Isolated Perfused Rat Liver,” *Clin. Sci.*, vol. 45, pp. 543–549, 1973.
- [6] M. H. Huesemann, A. D. Skillman, and E. a Crecelius, “The inhibition of marine nitrification by ocean disposal of carbon dioxide.,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 44, pp. 142–8, Mar. 2002.
- [7] B. Biatry, “Capteur chimique à fibre optique (optode) pour la mesure du pH en milieu médical et industriel,” 1993.
- [8] J. L. SENRA, “Mise au point d’une méthode de mesure de concentration en écoulement à bulles par LIF (Laser induced Fluorescence),” 2010.
- [9] C. Ruan, K. Zeng, and C. a. Grimes, “A mass-sensitive pH sensor based on a stimuli-responsive polymer,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 497, pp. 123–131, 2003.
- [10] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, and O. S. Wolfbeis, “Optical sensing of pH using thin ® lms of substituted polyanilines,” *Anal. Chmica Acta*, vol. 357, pp. 247–252, 1997.
- [11] B. Adhikari and S. Majumdar, “Polymers in sensor applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, pp. 699–766, 2004.

- [12] A. Talaie, J. Y. Lee, Y. K. Lee, J. Jang, J. A. Romagnoli, T. Taguchi, and E. Maeder, "Dynamic sensing using intelligent composite : an investigation to development of new pH sensors and electrochromic devices," *Thin Solid Films*, vol. 363, pp. 163–166, 2000.
- [13] P. Bergveld, "Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements," *Biomed. Eng. IEEE*, vol. 17, pp. 70–71, 1970.
- [14] B. Hajji, J. Launay, T. Conto, and A. Martinez, "pH , pK and pNa detection properties of SiO₂ / Si₃N₄ ISFET chemical sensors," *Microelectron. Reliab.*, vol. 40, pp. 783–786, 2000.
- [15] C. Fenster, A. J. Smith, A. Abts, S. Milenkovic, and A. W. Hassel, "Single tungsten nanowires as pH sensitive electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 10, pp. 1125–1128, 2008.
- [16] M. L. Hitchman and S. Ramanathan, "Evaluation of iridium oxide electrodes formed by potential cycling as pH probes.," *Analyst*, vol. 113, pp. 35–9, 1988.
- [17] P. Kurzweil, "Metal Oxides and Ion-Exchanging Surfaces as pH Sensors in Liquids: State-of-the-Art and Outlook," *Sensors*, vol. 9, pp. 4955–85, 2009.
- [18] W. Vonau and U. Guth, "pH Monitoring: a review," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 10, pp. 746–752, 2006.
- [19] Schaepman, "pH measurement using ISFET technology," *LabPlus international*, 2005.
- [20] MICROSENS, "Ion Sensitive Field-Effect Transistor - ISFET."
- [21] M. Kremer, "Guide de la mesure du pH," *JUMO*, 2007.
- [22] S. Carroll and R. P. Baldwin, "Self-calibrating microfabricated iridium oxide pH electrode array for remote monitoring.," *Anal. Chem.*, vol. 82, pp. 878–885, 2010.
- [23] P. Ask, G. Edwall, K. E. Johansson, and L. Tibbling, "On the use of monocrystalline antimony pH electrodes in gastro-oesophageal functional disorders.," *Med. Biol. Eng. Comput.*, vol. 20, pp. 383–9, 1982.

- [24] D. J. G. Ives, G. J. Janz, and C. V. King, "Reference Electrodes: Theory and Practice," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, p. 246C–247C, 1961.
- [25] A. Fog and R. P. Buck, "Electronic Semiconducting Oxides As Ph Sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 5, pp. 137–146, 1984.
- [26] I. Lauks and J. N. Zemel, "pH sensitive sputtered iridium oxide films," *Sensors (Peterborough, NH)*, vol. 2, pp. 399–410, 1982.
- [27] E. Kinoshita, G. Edwall, and S. Thulin, "Polycrystalline and monocrystalline antimony, iridium and palladium as electrode material for pH-sensing electrodes," *Talanta*, vol. 33, pp. 125–134, 1986.
- [28] P. VanHoudt, Z. Lewandowski, and B. Little, "Iridium oxide pH microelectrode," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 40, pp. 601–608, 1992.
- [29] A. N. Bezbaruah and T. C. Zhang, "Fabrication of anodically electrodeposited iridium oxide film pH microelectrodes for microenvironmental studies," *Anal. Chem.*, vol. 74, pp. 5726–33, 2002.
- [30] S. a M. Marzouk, "Improved electrodeposited iridium oxide pH sensor fabricated on etched titanium substrates," *Anal. Chem.*, vol. 75, pp. 1258–66, 2003.
- [31] Sayed A. M. Marzouk, S. Ufer, and R. P. Buck, "electrodeposited Iridium Oxide pH Electrode for Measurement of Extracellular Myocardial Acidosis during Acute Ischemia," *Anal. Chem.*, vol. 70, pp. 5054–5061, 1998.
- [32] C. Wu, W. Lin, and S. Fu, "The open container-used microfluidic chip using IrOx ultramicroelectrodes for the in situ measurement of extracellular acidification," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, pp. 4191–4197, 2011.
- [33] A. Salimi, V. Alizadeh, and R. G. Compton, "Disposable amperometric sensor for neuro transmitters based on screen-printed Electrodes Modified with Thin Iridium Oxide Film," *Anal. Sci.*, vol. 21, pp. 1275–1280, 2005.
- [34] C. Terashima, T. Rao, B. Sarada, N. Spataru, and A. Fujishima, "Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor

- applications,” *Electroanal. Chem.*, vol. 544, pp. 65–74, 2003.
- [35] M. Pikulski and W. Gorski, “Iridium based Electrocatalytic systems for the determination of insulin,” *Anal. Chem.*, vol. 72, pp. 2696–2702, 2000.
- [36] Y. Lu, T. Wang, Z. Cai, Y. Cao, H. Yang, and Y. Y. Duan, “Anodically electrodeposited iridium oxide films microelectrodes for neural microstimulation and recording,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 137, pp. 334–339, 2009.
- [37] A. Kato, “METOX pH Sensor As pH Measuring Electrode,” *Anal. Sci.*, vol. 7, pp. 1577–1580, 1991.
- [38] J. Li, Y. Du, and C. Fang, “Developing an Iridium Oxide Film Modified Microelectrode for Microscale Measurement of pH,” *Electroanalysis*, vol. 19, pp. 608–611, 2007.
- [39] A. V. den B. B. Timer, W. Sparreboom, W. Olthuis, P. Bergveld, “Optimization of an electrolyte conductivity detector for measuring low ion concentrations,” *Lab Chip*, vol. 2, p. 121, 2002.
- [40] P. Steegstra and E. Ahlberg, “Influence of oxidation state on the pH dependence of hydrous iridium oxide films,” *Electrochim. Acta*, vol. 76, pp. 26–33, 2012.
- [41] V. Tolosa, K. Wassum, N. Maidment, and H. Monbouquette, “Electrochemically deposited iridium oxide reference electrode integrated with an electroenzymatic glutamate sensor on a multi-electrode array microprobe,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 42, pp. 256–260, 2013.
- [42] K. Yamanaka, “Anodically electrodeposited iridium oxide films (AEIROF) from alkaline solutions for electrochromic display devices,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 632–637, 1989.
- [43] J. Baur and T. Spaine, “Electrochemical deposition of Iridium (IV) oxide from alkaline solutions of Iridium (III) oxide,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 443, pp. 208–216, 1998.
- [44] P. Steegstra and E. Ahlberg, “Involvement of nanoparticles in the electrodeposition of hydrous iridium oxide films,” *Electrochim. Acta*, vol. 68, pp. 206–213, 2012.

- [45] W. Olthuis, M. A. M. Robben, P. Bergveld, M. Bos, and W. E. V. A. N. D. E. R. Linden, "pH Sensor Properties of Electrochemically," *Sensors And Actuators*, vol. 2, pp. 247–256, 1990.
- [46] H. A. Elsen, C. F. Monson, and M. Majda, "Effects of Electrodeposition Conditions and Protocol on the Properties of Iridium Oxide pH Sensor Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, pp. F1–F6, 2009.
- [47] S. C. Mailley, M. Hyland, P. Mailley, J. M. McLaughlin, and E. T. McAdams, "Electrochemical and structural characterizations of electrodeposited iridium oxide thin-film electrodes applied to neurostimulating electrical signal," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 21, pp. 167–175, 2002.
- [48] Petit and Plichon, "Anodic electrodeposition of iridium oxide films," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 444, pp. 247–252, 1998.
- [49] H. Yang, C. A. Choi, K. H. Chung, C.-H. Jun, and Y. T. Kim, "An independent, temperature-controllable microelectrode array.," *Anal. Chem.*, vol. 76, pp. 1537–43, 2004.
- [50] C.-C. Wu, W.-C. Lin, and S.-Y. Fu, "The open container-used microfluidic chip using IrO(x) ultramicroelectrodes for the in situ measurement of extracellular acidification.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, pp. 4191–7, 2011.
- [51] B. Lakard, O. Segut, S. Lakard, G. Herlem, and T. Gharbi, "Potentiometric miniaturized pH sensors based on polypyrrole films," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 122, pp. 101–108, 2007.
- [52] B. Timmer, W. Sparreboom, W. Olthuis, P. Bergveld, and A. van den Berg, "Optimization of an electrolyte conductivity detector for measuring low ion concentrations.," *Lab Chip*, vol. 2, pp. 121–4, 2002.
- [53] C. Terashima, T. N. Rao, B. V Sarada, N. Spataru, and A. Fujishima, "Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 544, pp. 65–74, 2003.

Chapitre IV

Caractérisation et intégration de microcapteurs pH à base d'oxyde IrO_x dans des dispositifs microfluidiques en COC

Dans le Chapitre III, nous nous sommes intéressés aux films d'IrO_x. Dans ce nouveau chapitre, nous allons poursuivre leur caractérisation et les combiner avec une électrode Ag/AgCl pour former une cellule électrochimique complète de mesure du pH dont les résultats ciblés sont : une étendue de mesure (EM) comprise entre pH 3 et 10 et une précision de 1% de l'EM.

Une cellule électrochimique dédiée à des mesures potentiométriques de pH consiste en une configuration à deux électrodes : (i) une électrode sensible constituée ici d'une piste métallique en or dont l'extrémité est recouverte d'IrO_x et (ii) une électrode de référence constituée ici également d'une piste en or dont l'extrémité est recouverte de Ag/AgCl. Dans ce chapitre, une intégration en dispositif microfluidique est également présentée. Cette intégration a fait l'objet d'une étude en elle-même afin de pouvoir étudier la compatibilité de l'étape de collage de plaques de COC avec la fonctionnalisation des électrodes. Finalement, une mesure de pH en mode différentielle est présentée.

I. Etude d'une électrode sensible au pH à base d'IrO_x réalisée par microtamponnage

I.1. Evolution de la réponse au cours du temps : étude de la stabilité

Nous avons mené une étude de la stabilité de l'électrode sensible. Pour ce faire nous avons utilisé une électrode Au/IrO_x (**Figure IV-1**) réalisée par microtamponnage passif sur COC.

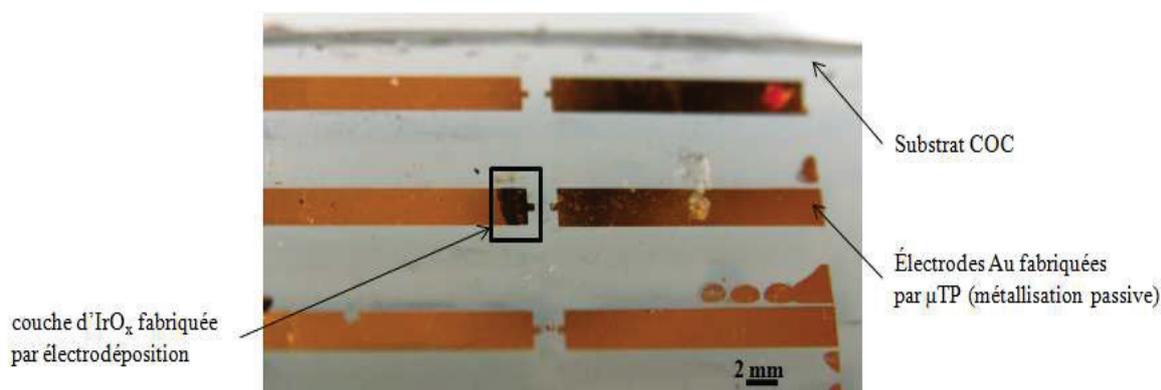


Figure IV-1 : Couche d'IrO_x fabriquée par électrodépôt sur une électrode métallique (Au) réalisée par microtamponnage sur substrat COC. Paramètres d'électrodépôt par voltammétrie cyclique : 25 cycles; 0-0,65 V_{Ag/AgCl}; 20 mV/s.

II.1.a. Stabilité à court terme (t ≤ 2h)

Cette électrode a été utilisée dans un premier temps pour des mesures de stabilité à court terme. Nous avons donc mesuré la différence de potentiel de cette électrode par rapport à une électrode de référence commerciale dans des solutions de différents pH pendant 1h, 15 jours après sa fabrication, puis 90 jours après sa fabrication.

Après 15 jours (**Figure IV-2.a**), la dérive de l'électrode IrO_x est de 3,7 mV/h (soit 0,05 unité de pH/h), lorsqu'elle est plongée dans une solution à pH 7 pendant 1h. Après 90 jours (**Figure IV-2.b**), à pH 7, la dérive est de 0,35 mV/h, à pH 6 elle est de 2,5 mV/h et à pH 4 elle est de 0,15 mV/h.

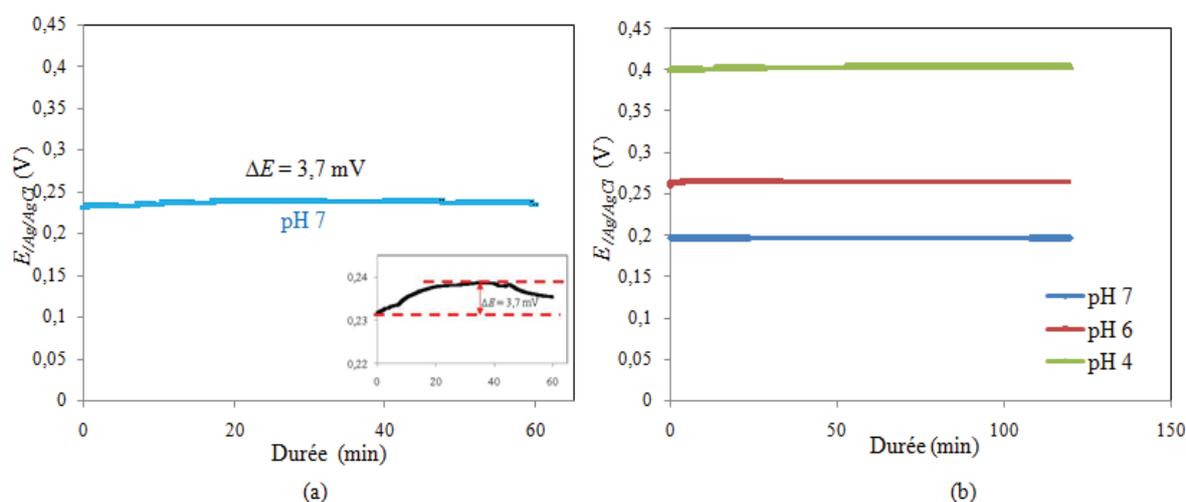


Figure IV-2 : Evolution de $E_{/Ag/AgCl}$ de l'électrode IrO_x/Au plongée (a) dans une solution de pH 7 pendant 1h, 15 jours après sa fabrication, (b) dans des solutions pH 7, 6 et 4 pendant 2h, 90 jours après sa fabrication.

Les résultats expérimentaux en termes de dérive maximale, relative et dérive du pH sont résumés dans le **Tableau IV-1**.

	t = 15 jours	t = 90 jours		
	pH 7	pH 7	pH 6	pH 4
Dérive (mV/h)	3,7	0,35	2,5	0,15
Dérive /E moy (%)	1,5	0,1	1	0,3
dérive pH (unité/h)	0,05	0,005	0,03	0,002

Tableau IV-1 : Dérive moyenne et relative du potentiel $E_{/Ag/AgCl}$ par heure de l'électrode IrO_x 15 jours après sa fabrication puis 90 jours après sa fabrication, dans différents pH.

Les électrodes, fabriquées conformément à notre stratégie par microtamponnage et par EIROF, présentent au bout de 90 jours des dérives comprises entre 0,15 et 2,5 mV/h. Ces

valeurs très faibles traduisent une dérive très petite du pH allant de 0,002 (pH 4) à 0,03 (pH 6) unité de pH/h (**Tableau IV-1**). On peut également constater en cohérence avec le capteur précédent, que les électrodes deviennent plus stables en vieillissant. Pour pH 7, la dérive est de 0,005 pH/h. Par comparaison, dans la littérature, les capteurs pH à base d'IrO_x montrent des stabilités du même ordre de grandeur :

- les travaux de Carroll [1] ont montré que l'application d'un traitement (potentiel 115 mV_{/Ag/AgCl} pendant 6 min) permettait de calibrer une électrode IrO_x fabriquée par potentiel pulsé (2400 impulsions entre 0 et 0,55 V_{/Ag/AgCl}). Ce traitement permet de diminuer la dérive sur la valeur absolue de sa réponse en fonction du pH dont la valeur passe de ± 5,6 mV (0,08 pH) à ± 2,3 mV (0,03 pH). Ce traitement n'a pas supprimé la dérive de l'électrode, mais son application avant chaque mesure permettait des mesures de pH plus précises,
- Igor [2] a quant à lui montré que des électrodes IrO_x fabriquées soit par courant constant (1-1,5 mA/cm² pendant 500 s) soit par voltammétrie cyclique (0-0,55 V_{/Ag/AgCl}, 75 mV/s, 100 cycles) présentaient une dérive, dans la gamme de pH 4-11, de 2 à 3 mV/mois (soit 0,03 pH). Au-delà, leur sensibilité diminuait de 10 à 15 %.

L'une des applications visées pour ce type d'électrode en microsystème fluide est le suivi de l'activité métabolique de cellules humaines. Dans ce cas, les variations de pH attendues sont relativement faibles (0,6 à 0,12 pH/h autour de pH 7) [3]. Les couches développées dans ce travail semblent compatibles avec ce genre d'application car à pH 7, elles présentent une dérive de 5×10^{-3} pH/h.

II.1.b. Stabilité à long terme

A notre connaissance il y a une seule référence répertoriée dans la littérature qui traite de la stabilité des électrodes IrO_x à très long terme (plusieurs mois). En 2002, Wang [4] qualifie son électrode IrO_x de « drift-free¹ ». L'électrode en question a été fabriquée par TIROF (oxydation d'un fil d'Ir dans un bain à base de Li₂CO₃ à très haute température 870 °C). Sa sensibilité brute (sans calibration) était égale à - 58,4 ± 0,2 mV/pH sur une dizaine de mesures effectuées en 2 ans. L'écart type de 0,2 mV correspond à une erreur de 0,003 unité de pH (sur 2 ans). La stabilité de cette électrode est très bonne, toutefois la méthode de préparation est inapplicable à un dispositif en polymère.

¹ Sans dérive

Dans notre cas, l'électrode IrO_x, fabriquée par EIROF (voltammétrie cyclique) sur COC avec des électrodes en or réalisées par microtamponnage, a été contrôlée 42 fois sur une durée de 364 jours. Les mesures sont obtenues sans calibration et sont uniquement corrigées en température ($T_{\text{réf}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-3** où la valeur moyenne des potentiels d'électrode pour chaque pH accumulés sur 1 an est reportée en fonction du pH. Il apparaît clairement que concernant les valeurs de potentiel accumulées sur 1 an, les écarts types sont beaucoup trop important pour envisager d'utiliser cette couche sur une durée aussi importante sans calibration.

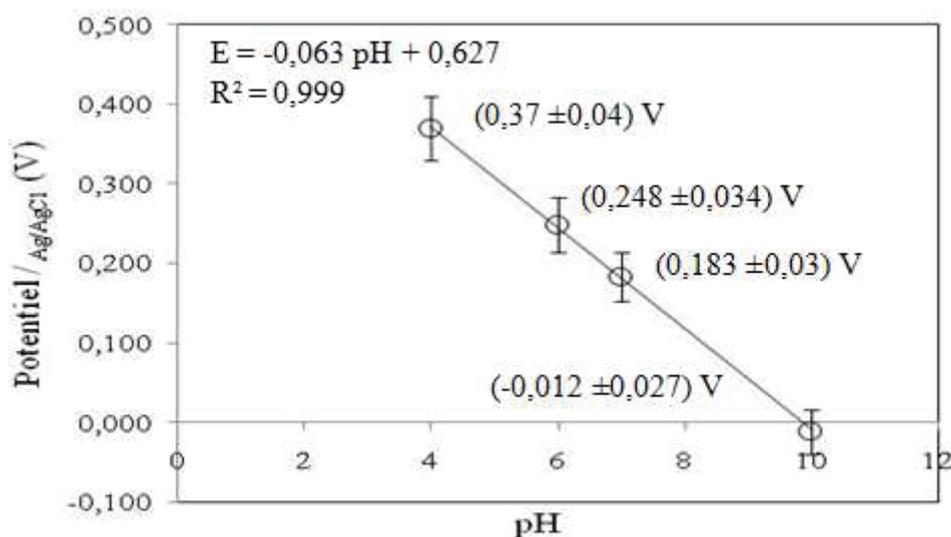


Figure IV-3 : Sensibilité moyenne $E(\text{pH})$ et écarts types de la sensibilité de l'électrode IrO_x/Au/COC sur 364 jours, dans la gamme pH 4 à 10.

Sur la **Figure IV-4.a**, nous avons représenté l'évolution de la sensibilité pendant cette année de mesure. Nous pouvons observer une décroissance importante pendant le premier mois puis une stabilisation. La valeur moyenne de la sensibilité est de $-(65 \pm 3) \text{ mV/pH}$, l'écart type relatif sur cette sensibilité est de 4 % autour de la moyenne, donc faible et induirait une erreur de mesure de pH de 0,04 unité. Grâce à cette évolution présentant une variation de 4 % de la sensibilité, nous pouvons considérer n'utiliser une calibration qu'à 1 seul point de mesure pour ces électrodes. On peut également remarquer sur la **Figure IV-4.b** qu'en termes de stabilité, celle-ci s'améliore après le 1^{er} mois d'utilisation².

² Ces électrodes ont été conservées pendant 1 mois dans une solution pH 7 + KCl 1 M. il serait intéressant de comparer ces réponses à celle d'une électrode conservée à l'air.

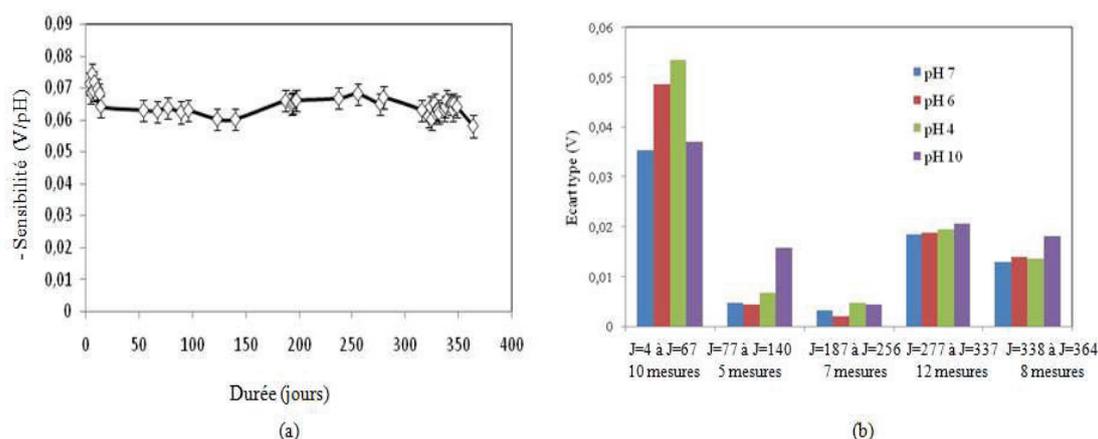
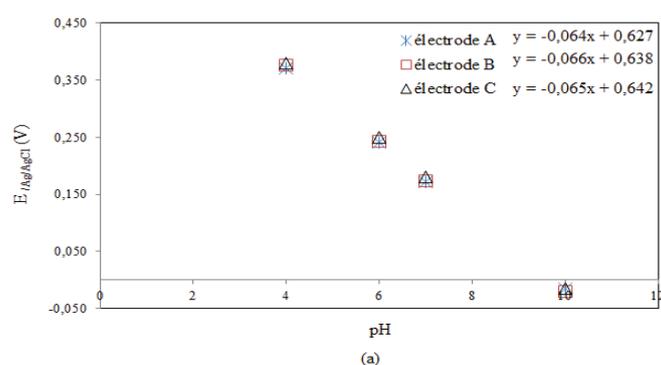


Figure IV-4 : (a) évolution de la sensibilité $E(pH)$ avec le temps, 42 mesures brutes (non calibrées mais corrigées en température) obtenues sur 364 jours, (b) évolution de l'écart type sur les mesures $E(pH)$ au cours du temps dans des solutions de différents pH.

II.2. Reproductibilité

Pour contrôler la reproductibilité de la dérive au cours du temps de dépôts d'IrO_x obtenus par voltammétrie cyclique (0-0,65 V /Ag/AgCl, 20 mV/s, 25 cycles), nous avons fabriqué 3 électrodes IrO_x **simultanément** sur un substrat métallique or obtenu par lift-off. Après leur fabrication, nous avons soumis les 3 électrodes à des variations de pH en les plongeant dans des solutions tampons (7, 6, 4 et 10) et nous avons mesuré la différence de potentiel qui existe entre chacune d'elle et une électrode de référence Ag/AgCl commerciale. Les résultats sont représentés dans la **Figure IV-5**.



pH	Ecart type (V) pour chaque électrode sur les 10 mesures			Ecart type entre les réponses des 3 électrodes	
	électrode A	électrode B	électrode C	(V)	%
7	0,033	0,033	0,039	0,005	0,03
6	0,044	0,045	0,043	0,004	0,02
4	0,028	0,031	0,028	0,004	0,01
10	0,027	0,014	0,019	0,003	0,14

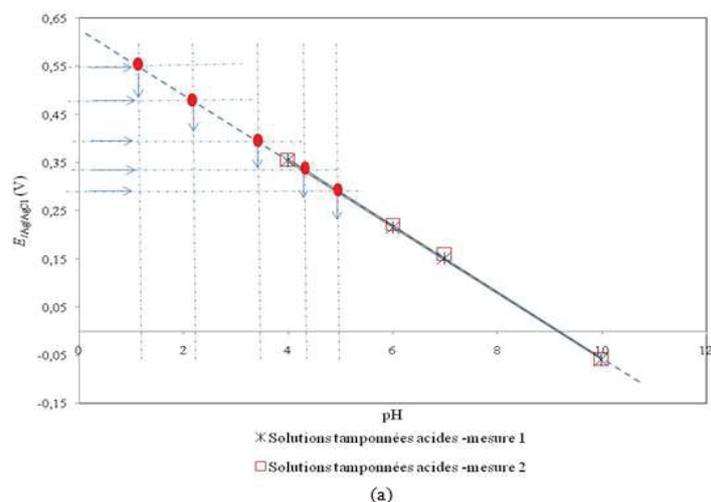
(b)

Figure IV-5 : (a) courbes $E_{/Ag/AgCl}$ commerciale (pH) pour 3 électrodes (A, B et C) IrO_x/Au fabriquées simultanément suivant le même protocole (valeurs moyennes sur 10 mesures), (b) écarts types de la réponse $E(pH)$ de chaque électrode et entre les moyennes $E(pH)$ des 3 électrodes pour chaque valeur de pH.

Nous avons effectué une dizaine de mesures sur chaque électrode en l'espace de 76 jours. Au final, les écarts types entre les réponses de ces 3 électrodes sont compris entre 0,01% (pH 4) et 0,14% (pH 10). Ces résultats montrent un comportement similaire des électrodes au cours du temps.

II.3. Mesures de pH dans des solutions non tamponnées

Après avoir contrôlé la stabilité de l'électrode et la reproductibilité du protocole de fabrication, nous nous sommes intéressés à la réponse des électrodes IrO_x lorsqu'elles sont mises en contact avec des solutions non tamponnées. Nous avons donc préparé des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de potassium (KOH) à différentes concentrations (différents pH). Avant et après mesures, une courbe de calibration du capteur est réalisée afin de pouvoir contrôler la stabilité mais également déterminer la valeur du pH à partir du potentiel de l'électrode. Cette valeur de pH calculé (issue de la mesure avec l'électrode IrO_x et de sa calibration) est comparée à la valeur de pH mesurée avec un pH-mètre commercial. Les mesures effectuées dans les solutions de HCl ainsi que les courbes de calibration sont présentées sur la **Figure IV-6.a**. Le tableau sur la **Figure IV-6.b** compare les valeurs de pH obtenues d'après les électrodes IrO_x et le pH-mètre commercial.

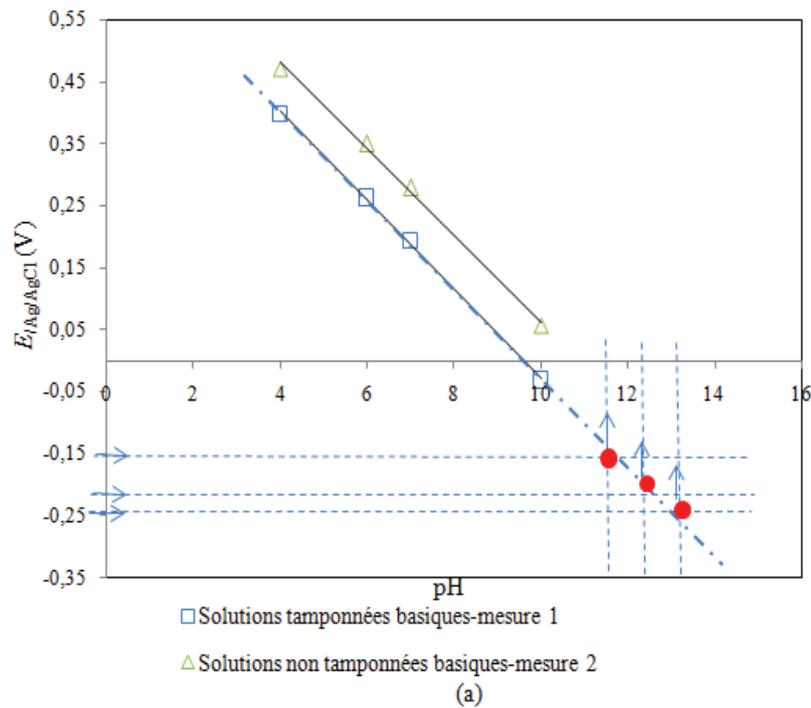


Concentration HCl (M)	pH (pH-mètre)	Potentiel /Ag/AgCl (V)	pH IrO _x	ΔpH	ΔpH/pH (%)
0,1	1,1	0,558	1,04	0,06	5,4%
0,01	2,1	0,487	2,07	0,03	1,3%
0,001	3	0,41	3,19	0,19	6,4%
0,0001	4	0,346	4,12	0,12	3,0%
0,00001	5,2	0,315	4,57	0,63	12,0%

(b)

Figure IV-6 : (a) courbes $E_{/Ag/AgCl}$ commerciale (pH) d'une électrode IrO_x dans des solutions tamponnées et non tamponnées acides, (b) résultats de la mesure de pH de solutions de HCl non tamponnées et comparaison entre les valeurs de pH mesurées avec l'électrode IrO_x et celles mesurées avec un pH-mètre.

L'écart sur la mesure du pH entre des solutions tamponnées et des solutions non tamponnées augmente avec la valeur du pH et représente en moyenne un écart relatif de 4 % pour pH < 5. Nous avons également constaté que les solutions acides non tamponnées ne détérioraient pas l'électrode IrO_x puisque la réponse $E(\text{pH})$ ne change pas suite au passage de ces solutions acides. Par contre lorsqu'il s'agit de solutions basiques (KOH), le comportement est différent comme le montre la **Figure IV-7**. L'écart de pH moyen entre la valeur donnée par les électrodes IrO_x et un pH-mètre commercial est de 0,63 unité de pH. Ces solutions basiques semblent détériorer l'électrode IrO_x car en mesurant à nouveau la réponse dans des solutions tampons, nous observons une dérive importante (≈ 70 mV) (**Figure IV-7**). L'étude de l'effet de solutions non tamponnées sur les électrodes IrO_x fait partie des expériences futures à réaliser en perspective de ce travail de thèse.



Concentration KOH (M)	pH (pH-mètre)	Potentiel $E_{i/Ag/AgCl}$ (V)	pH IrO _x	$ \Delta\text{pH} $	$\Delta\text{pH}/\text{pH}$ (%)
1	13,8	-0,216	12,65	1,15	8,3
0,1	13	-0,194	12,35	0,65	5,0
0,01	11,5	-0,139	11,59	0,09	0,8

(b)

Figure IV-7 : (a) courbes $E_{i/Ag/AgCl}$ commerciale (pH) d'une électrode IrO_x dans des solutions tamponnées et non tamponnées basiques, (b) résultats de la mesure de pH de solutions de KOH non tamponnées et comparaison entre les valeurs de pH mesurées avec l'électrode IrO_x et celles mesurées avec un pH-mètre.

II. Etude expérimentale d'une électrode de référence Au/Ag/AgCl

Une électrode de référence est une électrode à la surface de laquelle a lieu une réaction réversible mettant en jeu des espèces en solution et/ou présentes à la surface de l'électrode, ce qui permet d'obtenir un potentiel d'électrode défini et stable [5]. Cette électrode doit présenter les caractéristiques suivantes [6] :

- un comportement régi par l'équation de Nernst,
- un potentiel stable sur le long terme,
- une capacité à retrouver son potentiel d'équilibre après le passage d'un courant,
- une couche solide qui ne se dissout pas dans l'électrolyte.

Il existe plusieurs types de références [5] :

- les électrodes à hydrogène (SHE³) dont les conditions expérimentales d'utilisation sont loin d'être triviales [7] et qui ne sont plus ou peu utilisées de nos jours,

- l'électrode Tl(Hg)/TlCl, Cl⁻ (Thalamid) et l'électrode au calomel (Hg/Hg₂Cl₂) qui montrent une très bonne stabilité mais qui ont été bannies à cause de leur toxicité,

- et enfin, l'électrode de référence Ag/AgCl en contact avec une solution de KCl de concentration fixe (par exemple saturée).

Cette dernière est très largement préférée pour une intégration dans des microsystèmes du fait de sa miniaturisation aisée [8]. L'une des caractéristiques les plus connues de l'électrode Ag/AgCl est sa densité de courant d'échange élevée ce qui entraîne de très faibles surtensions lors du passage du courant. L'électrode est ainsi dite non-polarisée et son potentiel à l'interface électrode/électrolyte dépend uniquement de l'activité des ions Cl⁻ [9] suivant la relation (IV-1) :



Le potentiel de cette électrode obéit à la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{IV-2})$$

$$E = E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = K - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{IV-3})$$

$$\text{avec } K (\text{constante}) = E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}}}$$

La relation (IV-3) montre que le potentiel de l'électrode de référence Ag/AgCl dépend

³ Standard Hydrogen Electrode

uniquement de la concentration (activité) des ions Cl^- .

La structure d'une électrode de référence Ag/AgCl miniaturisée diffère peu de sa version macroscopique (**Figure IV-8**). En effet, la microélectrode mime le même principe, à savoir : une couche d'argent déposée sur un substrat métallique avec sur la partie supérieure, une surface d'argent oxydée chimiquement ou électrochimiquement en milieu Cl^- afin d'obtenir une couche d'AgCl [10]. Cette électrode est en contact avec une solution de KCl. Dans la version macroscopique, cette solution et l'électrode Ag/AgCl sont protégées de l'échantillon par une membrane poreuse (pouvant être d'ailleurs responsable d'un potentiel de jonction liquide).

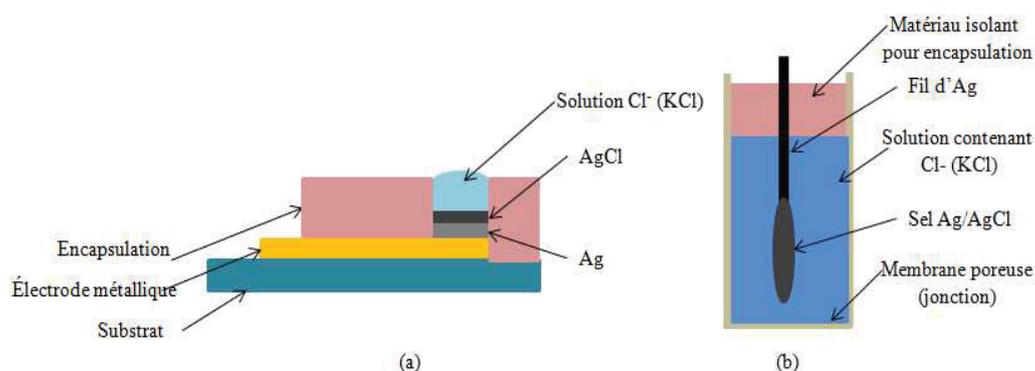


Figure IV-8 : Schéma de principe d'une électrode de référence Ag/AgCl : (a) version microscopique, (b) version macroscopique.

De nombreux protocoles ont été utilisés pour l'intégration et la réalisation de telles électrodes. Il est reconnu dans la littérature que la stabilité dans le temps de telles électrodes est un défi en soi :

- par photolithographie et lift-off : les couches d'Ag et d'AgCl sont déposées l'une après l'autre par évaporation sur un substrat silicium recouvert d'une fine couche de titane pour améliorer l'accroche [11][12]; l'électrode ainsi fabriquée montre une stabilité de plusieurs semaines,
- par dépôt d'une couche d'argent par évaporation suivie de son oxydation chimique dans un bain de KCrO_3Cl [13] ou électrochimique, pour constituer la couche d'AgCl,
- par oxydation électrochimique d'un fil d'Ag introduit dans une cavité remplie de KCl saturé. La cavité est gravée dans un substrat silicium et fermée avec une lame de verre [14]. Cette électrode montre une dérive de 0,25 mV/h,
- par sérigraphie : des travaux ont démontré [15] qu'il était possible de fabriquer par impression des électrodes à partir d'une encre à base d'argent

puis de les recouvrir électrolytiquement d'une couche d'AgCl.

Ces techniques permettent d'obtenir des électrodes de référence Ag/AgCl destinées à être utilisées dans les capteurs électrochimiques. La **Figure IV-9** est un exemple d'une référence Ag/AgCl plane fabriquée par sérigraphie sur une configuration de laboratoire sur puce multiparamétrique (capteur pH, capteur d'oxygène, impédance) [5].

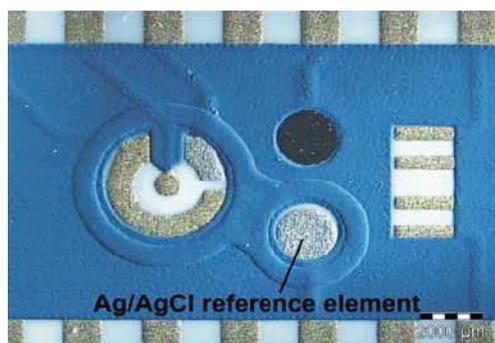


Figure IV-9 : Electrode de référence Ag/AgCl miniaturisée intégrée dans un laboratoire-sur-puce planaire fabriquée par sérigraphie sur un substrat céramique en oxyde d'aluminium [5].

II.1. Fabrication de l'électrode de référence Ag/AgCl

II.1.a. Matériels et réactifs

Tous les produits sont utilisés tels que reçus. De l'eau désionisée a été utilisée pour la fabrication de toutes les solutions. Nous avons utilisé un sel de nitrate d'argent ($\text{AgNO}_3 \geq 99.9\%$) fourni par Roth et de l'ammoniaque (NH_3 25 %) fourni par VWR. Le chlorure de potassium (KCl) a été acheté chez Sigma Aldrich. Le tampon pH 7,0 décrit dans le Chapitre III a été utilisé pour préparer la solution de conservation des électrodes. Les électrodes en or sur lesquelles nous avons réalisé les dépôts Ag/AgCl, ont été préparées par lift-off, soit sur des substrats verre ($5 \times 7,6$) cm, soit sur COC ($3,5 \times 6,7$) cm. Des gabarits en PDMS ont également été utilisés dans cette partie pour délimiter les zones de dépôts sur les électrodes.

II.1.b. Protocole d'électrodépôt

Dans ce travail, nous avons choisi de préparer les électrodes Ag/AgCl par dépôt électrochimique successif d'argent puis de chlorure d'argent. Le protocole d'électrodépôt se déroule en deux étapes :

- Etape 1 : dépôt de l'argent sur le substrat métallique ; l'électrode d'or est

utilisée en tant qu'électrode de travail (WE⁴) avec également une électrode de référence Ag/AgCl commerciale (RE⁵) et une contre électrode en Pt (CE⁶). Cette cellule électrochimique est plongée dans une solution AgNO₃ à 0,2 M et NH₃ à 1 M. Une séquence de potentiel est appliquée : 100 impulsions allant de 0 à - 0,8 V/_{Ag/AgCl} d'une période de 1 s avec un rapport de cycle de 0,5.

- Etape 2 : oxydation de l'argent en présence d'ions Cl⁻ ; la cellule électrochimique est d'abord rincée à l'eau désionisée puis l'ensemble est placé dans une solution de KCl 1 M pour oxyder l'argent. Pour cela, un potentiel de + 0,8 V/_{Ag/AgCl} est appliqué pendant 20 s. Un dépôt blanchâtre d'Ag/AgCl est ainsi obtenu à l'extrémité de la piste d'or.

II.2. Caractérisation de l'électrode de référence Ag/AgCl

II.2.a. Réponse à Cl⁻

Un potentiel stable sur le long terme et qui ne varie pas en fonction de l'échantillon est un critère majeur que doit satisfaire une électrode de référence. La **Figure IV-10** montre le potentiel d'électrodes Ag/AgCl fabriquées suivant le protocole exposé ci-dessus, lorsque celle-ci est plongée dans des solutions de différentes concentrations de Cl⁻ : 1M; 0,1M; 0,01M et 0,001 M.

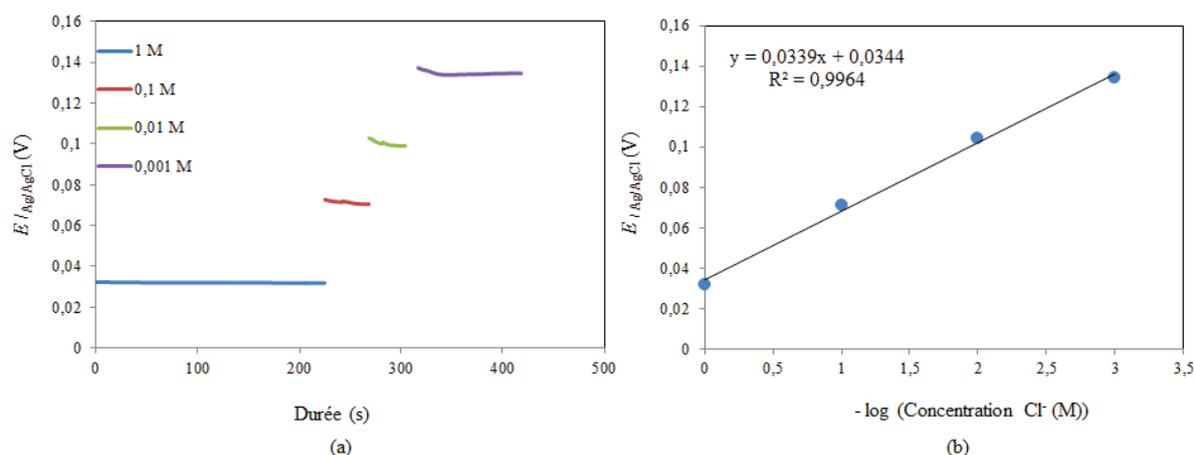


Figure IV-10 : Influence de la concentration de Cl⁻ (1, 0.1, 0.01 et 0.001 M) sur le potentiel de l'électrode Ag/AgCl planaire: (a) réponse en fonction du temps, (b) potentiel en fonction de $\log C_{Cl^-}$.

Le potentiel de cette électrode de référence évolue bien en fonction de la concentration de Cl⁻ dans la solution. Dans une représentation $E = \log C_{Cl^-}$, comme attendu d'après la relation de Nernst, nous obtenons une représentation linéaire. Néanmoins, la pente est de –

⁴ Working electrode

⁵ Reference electrode

⁶Counter electrode

34 mV/décade alors que théoriquement il est attendu - 59 mV/décade à 25 °C. Le potentiel diminue donc lorsque la concentration en Cl⁻ augmente. Dans le reste du travail, nous avons utilisé une concentration en chlorure de 1 M pour fixer le potentiel de cette électrode.

II.2.b. Stabilité

La plus importante qualité d'une électrode de référence est la stabilité de son potentiel au cours du temps. Nous avons quantifié la dérive des électrodes Ag/AgCl ainsi fabriquées en mesurant leur différence de potentiel par rapport à une électrode Ag/AgCl commerciale. Nous avons suivi le potentiel de l'électrode Ag/AgCl plongée dans des solutions de différents pH (respectivement pH 7, 4 et 10) pendant 1 h et ceci sur plusieurs jours. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-11** et résumés dans les **Tableaux IV-2 à IV-4**.

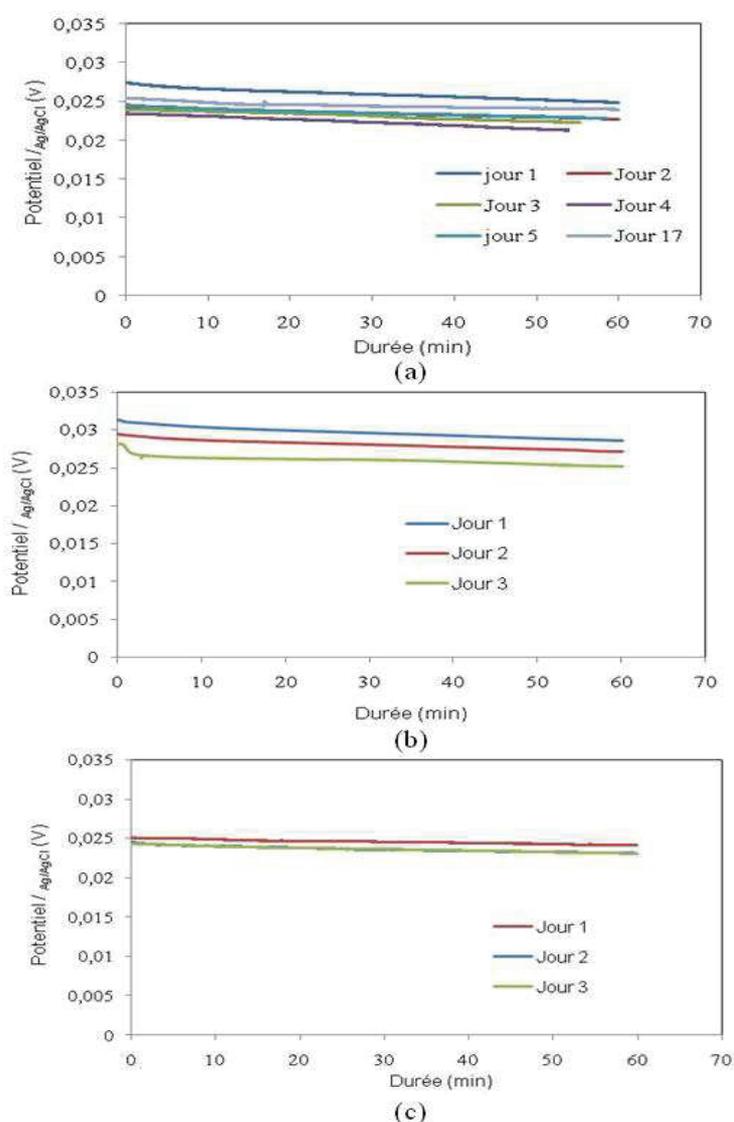


Figure IV-11 : Evolution de $E_{Ag/AgCl}$ d'une électrode Ag/AgCl par rapport à une référence commerciale sur 1 h dans : (a) pH 7+ KCl 1M pendant 17 jours, (b) pH 4+ KCl 1M pendant 3 jours, (c) pH 10+KCl 1M pendant 3 jours.

pH 7			
Temps	Dérive (mV/h)	$E_{/Ag/AgCl}$ (mV)	Ecart-type relatif de $E_{/Ag/AgCl}$ (%)
Jour 1	2,5	27,3	9,1
Jour 2	1,5	24,1	6,2
Jour 3	1,6	23,9	6,6
Jour 4	2,1	23,4	8,9
Jour 5	1,7	24,6	6,9
Jour 17	1,5	25,3	5,9
Valeurs moyennes sur le temps	1,8	24,8	7,2

Tableau IV-2 : Valeurs moyennes, dérives et écarts types de la réponse $E_{/Ag/AgCl}$ dans pH 7+ KCl 1M, sur 17 jours.

pH 4			
Temps	Dérive (mV/h)	$E_{/Ag/AgCl}$ (mV)	Ecart-type relatif de $E_{/Ag/AgCl}$ (%)
Jour 1	2,7	31,3	8,6
Jour 2	3,0	29,5	10,2
Jour 3	3,2	28,2	11,3
Valeurs moyennes sur le temps	3,0	29,7	10,0

Tableau IV-3 : Valeurs moyennes, dérives et écarts types de la réponse $E_{/Ag/AgCl}$ dans pH 4+ KCl 1M, sur 3 jours.

pH 10			
Temps	Dérive (mV/h)	$E_{/Ag/AgCl}$ (mV)	Ecart-type relatif de $E_{/Ag/AgCl}$ (%)
Jour 1	0,9	25,0	3,6
Jour 2	1,4	24,5	5,7
Jour 3	1,3	24,3	5,3
Valeurs moyennes sur le temps	1,2	24,6	4,9

Tableau IV-4 : Valeurs moyennes, dérives et écarts types de la réponse $E_{/Ag/AgCl}$ dans pH 10 + KCl 1M, sur 3 jours.

A pH 7 (**Figure IV-11.a**), la dérive moyenne de la réponse est de 1,8 mV/h sur les 17 jours de mesure. En valeur absolue, le potentiel est de $24,8 \pm 1,6$ mV. Dans une solution acide (pH 4) (**Figure IV-11.b**), la dérive de la réponse sur les 3 jours de mesure est en moyenne de 3 mV/h, la valeur absolue du potentiel est quant à elle de $29,6 \pm 1,5$ mV. Dans une solution basique (pH 10) (**Figure IV-11.c**), la dérive est 1,2 mV/h et la valeur absolue du potentiel est de $24,6 \pm 0,5$ mV.

Plusieurs travaux de la littérature, traitant de la fabrication d'électrodes Ag/AgCl destinées à l'intégration dans un système microfluidique, font état d'études de stabilité :

- Matsumoto [6] a amélioré la stabilité de ses électrodes en ajoutant une couche

de PFPC⁷ qui sert de membrane de diffusion. Le rôle de cette couche est d'empêcher le passage d'espèces interférentes. Ainsi, la dérive de la réponse des électrodes est passée d'environ 22 mV/h à 0,003 mV/h dans une solution de pH 7 saturée de Cl⁻ [6],

- les travaux de Zhou [16] ont abouti à des électrodes de référence Ag/AgCl dont la dérive avoisine 0,6 mV/h. Ces électrodes ont été fabriquées par électrodépôt d'argent sur des électrodes en platine évaporé sur un substrat verre. L'argent a ensuite été oxydé électrochimiquement en présence de chlorures,
- Polk[8] a démontré qu'on pouvait réaliser des références Ag/AgCl très stables (0,12 mV/h). Ces électrodes ont été fabriquées sur un substrat silicium recouvert d'une couche de chrome (5 nm) et d'or (150 nm). L'argent électrodéposé a été oxydé électrochimiquement en présence de chlorure.

En résumé, la stabilité de l'électrode Ag/AgCl ainsi obtenue est moins bonne que celle des électrodes trouvées dans la littérature. Il est possible d'améliorer cette stabilité en protégeant les dépôts Ag/AgCl avec une membrane polymère (ex : Nafion). Toutefois, cet ajout impliquerait une étape technologique supplémentaire, que l'on a préféré mettre de côté pour l'instant.

II.2.c. Reproductibilité

Après avoir étudié la stabilité de l'électrode de référence Ag/AgCl au cours du temps, nous nous sommes intéressés à la reproductibilité de fabrication. Pour ce faire, nous avons suivi la réponse en potentiel de 3 électrodes Ag/AgCl fabriquées suivant le même protocole. La **Figure IV-12** présente le potentiel de chacune des 3 électrodes pendant 5 min lorsqu'elles sont plongées dans une solution de pH 7 + KCl 1 M.

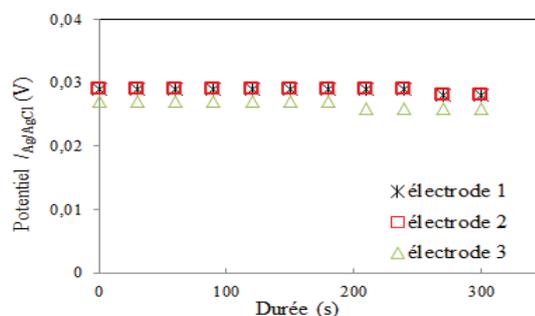


Figure IV-12 : Evolution du potentiel en fonction du temps des 3 électrodes Ag/AgCl dans une solution pH 7 +KCl 1M par rapport à une électrode de référence commerciale.

⁷Polymère perfluoré

On observe sur la **Figure IV-12** que les 3 électrodes fabriquées répondent pratiquement de manière identique. Les résultats résumés dans le **Tableau IV-5** montre le potentiel moyen de ces électrodes et l'écart type relatif associé sur les 10 min. Le potentiel moyen de ces 3 électrodes est de $28 \pm 0,5$ mV (écart de 1,8%).

	$E_{/Ag/AgCl}$ (moyenne) (mV)	Ecart type relatif de $E_{/Ag/AgCl}$ (%)
électrode 1	28	1,82%
électrode 2	28	1,78%
électrode 3	26	1,83%

Tableau IV-5 : Moyennes et écart types relatifs des réponses de potentiel en fonction du temps, par rapport à une électrode commerciale, des 3 électrodes Ag/AgCl fabriquées.

La concentration de Cl⁻ dans l'électrode de référence Ag/AgCl commerciale est de 3,5 M (saturation), alors qu'elle est de 1 M pour nos électrodes. Cette différence de concentration induit une différence de potentiel de 32 mV selon la relation de Nernst. Cette valeur n'est pas éloignée du potentiel que nous avons mesuré 28 mV à 21,3 °C.

III. La cellule électrochimique

Comme nous connaissons désormais les caractéristiques de l'électrode de référence Ag/AgCl et de l'électrode d'IrO_x, nous pouvons envisager de les coupler afin de réaliser une cellule électrochimique complète pour la mesure du pH. La **Figure IV-13.a** présente un exemple de cellule composée d'électrodes d'or (fabriquées par lift-off sur verre) sur lesquelles sont déposés à droite de l'IrO_x et à gauche de l'Ag/AgCl.

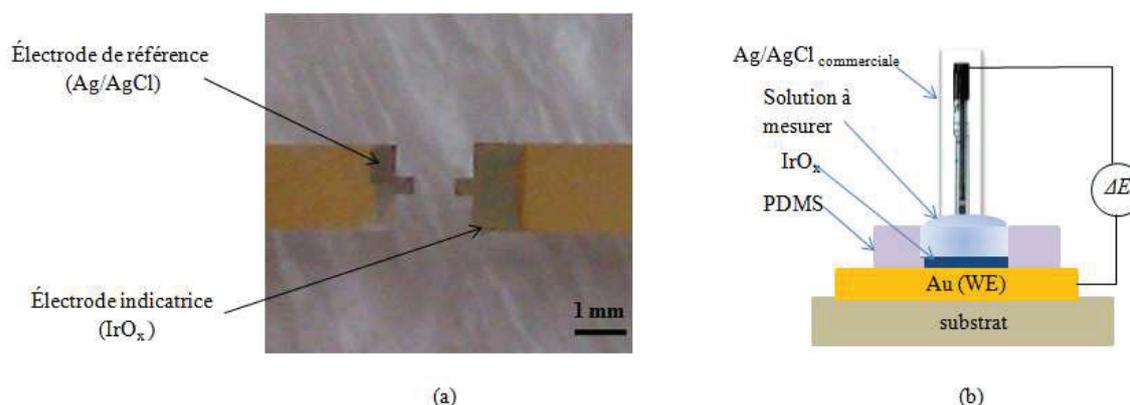


Figure IV-13 : (a) ensemble électrodes indicatrice (IrO_x) et de référence (Ag/AgCl fabriquée) pour la mesure du pH, (b) dispositif de mesure de E(pH) lorsque l'électrode de référence utilisée est commerciale (macroscopique).

Nous avons fabriqué une telle cellule et avons comparé les réponses de 4 cellules électrochimiques composées chacune d'une électrode IrO_x et d'une référence Ag/AgCl fabriquée. Après avoir mesuré la réponse $E(\text{pH})$ pour chacune des cellules, nous avons constaté que les cellules fabriquées simultanément répondaient de manière identique aux variations du pH. Une sensibilité moyenne de -66 mV/pH a été obtenue pour l'ensemble (**Figure IV-14.a**) et de 58,5 mV/pH pour le second couple de cellules (**Figure IV-14.b**).

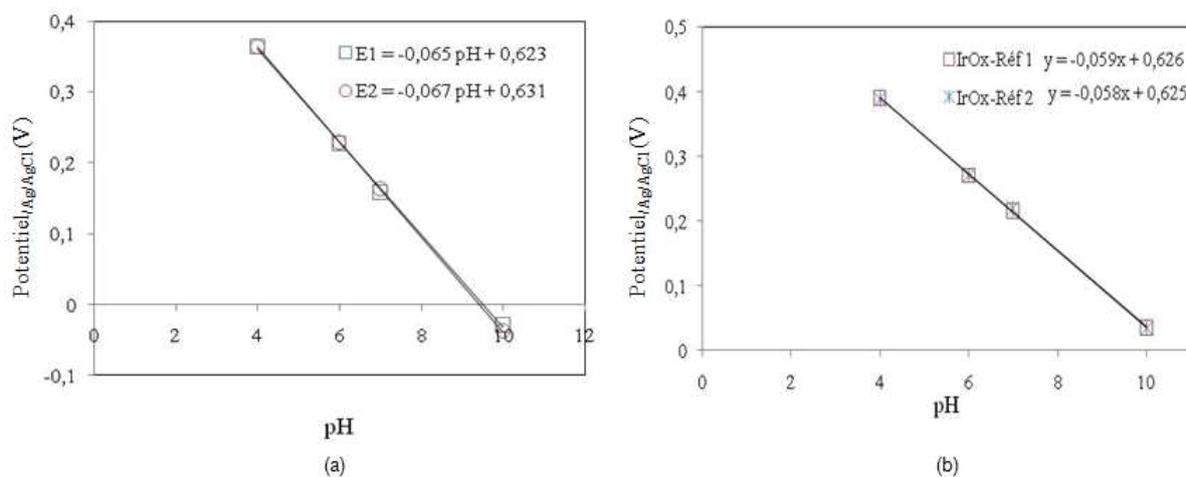


Figure IV-14 : comparaison des réponses $E(\text{pH})$ de 4 cellules IrO_x-Ag/AgCl fabriquée : (a) et (b) sont deux couples de cellules fabriquées simultanément.

IV. Intégration du capteur pH dans un circuit microfluidique polymère

IV.1. Intégration du capteur pH dans un circuit en COC

Cette partie concerne l'intégration du capteur pH dans un système microfluidique en COC réalisé par thermoformage. L'une des difficultés de cette intégration est le bon fonctionnement de l'électrode de pH après collage entre les deux plaques de COC. En effet, l'étape de collage nécessite l'utilisation d'une vapeur de méthylcyclohexane et une mise sous pression. Ces opérations sont susceptibles de détériorer les couches sensibles de l'électrode de pH. Nous avons donc testé deux approches :

- (1) l'approche *in-situ* où l'électrodépôt des matériaux sensibles sur les électrodes s'effectue après l'étape de collage,
- (2) l'approche *ex-situ* où l'électrodépôt des couches sensibles se fait avant le collage.

Les deux approches sont détaillées dans la suite. Les expériences ont été menées sur des dispositifs destinés à des applications de mesure différentielle.

IV.1.a. Approche *in-situ*

La première approche est la fonctionnalisation *in-situ*. Elle consiste d'abord à fermer le dispositif par collage, puis à fonctionnaliser les électrodes.

IV.1.a.i. Fonctionnalisation à deux électrodes internes

Les deux électrodes sont l'électrode à fonctionnaliser et la contre électrode en or pour le dépôt. Sur la **Figure IV-15.a**, nous avons constaté l'absence de pics cathodiques et anodiques et donc a priori l'absence d'oxyde, pendant les cycles de voltammétrie cyclique. Cependant en mesurant le potentiel de cette électrode par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl macroscopique (**Figure IV-13.b**), en fonction du pH de la solution injectée dans le canal, nous avons observé une légère sensibilité au pH avec une pente de $-26,7$ mV/pH (**Figure IV-15.b**). Cette configuration ne permet pas de réaliser des dépôts IrO_x fonctionnels.

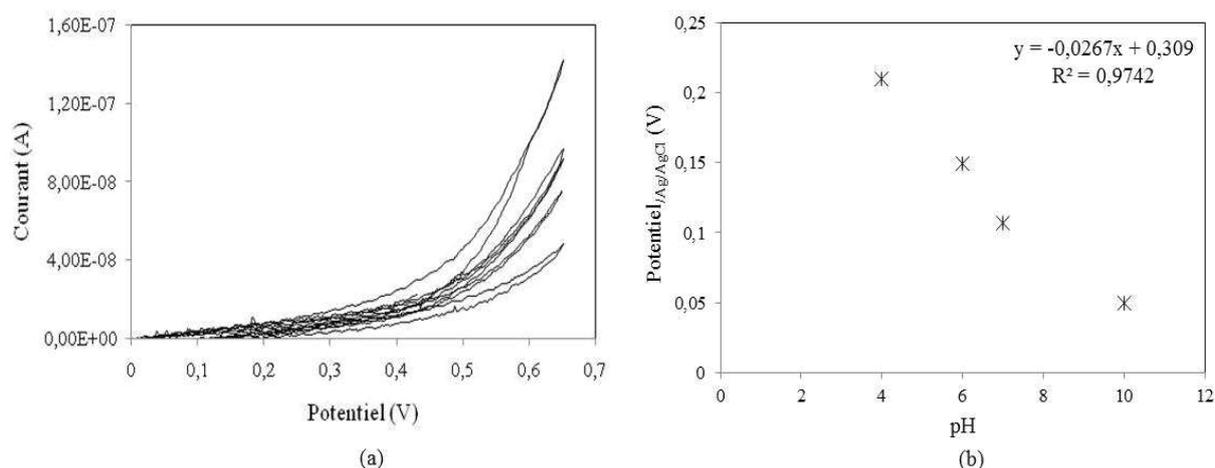


Figure IV-15 : (a) fonctionnalisation à deux électrodes sans écoulement, pas de pics d'oxydation et pas de formation d'IrO_x sur l'électrode Au, (b) courbe $E_{/Ag/AgCl}$ (pH) après dépôt *in-situ*.

IV.1.a.ii. Fonctionnalisation à trois électrodes

L'électrode à fonctionnaliser est dans le dispositif fermé alors que l'électrode de référence Ag/AgCl et la contre électrode de platine sont macroscopiques et positionnées à l'extérieur, précisément à l'entrée du canal. La conduction ionique entre les 3 électrodes est assurée par la solution de dépôt. Dès l'application du potentiel (**Figure IV-16.a**), le dépôt se produit au niveau de l'électrode, les espèces électroactives sont continuellement renouvelées grâce à l'écoulement ($Q = 1$ mL/h). Nous avons constaté que la vitesse de formation de l'oxyde était très rapide, par conséquent la couche d'oxyde s'étalait dans le canal et atteignait les autres électrodes métalliques (**Figure IV-16.c**). Ces contacts entre électrodes ont compliqués

les mesures de différence de potentiel entre elles. Cela étant dit, nous avons pu réaliser une mesure $E(\text{pH})$ d'un dépôt *in-situ*, et avons trouvé une sensibilité de $-42,7 \text{ mV/pH}$ (**Figure IV-16.b**). Donc une sensibilité plus basse que celle obtenue précédemment avec ces électrodes.

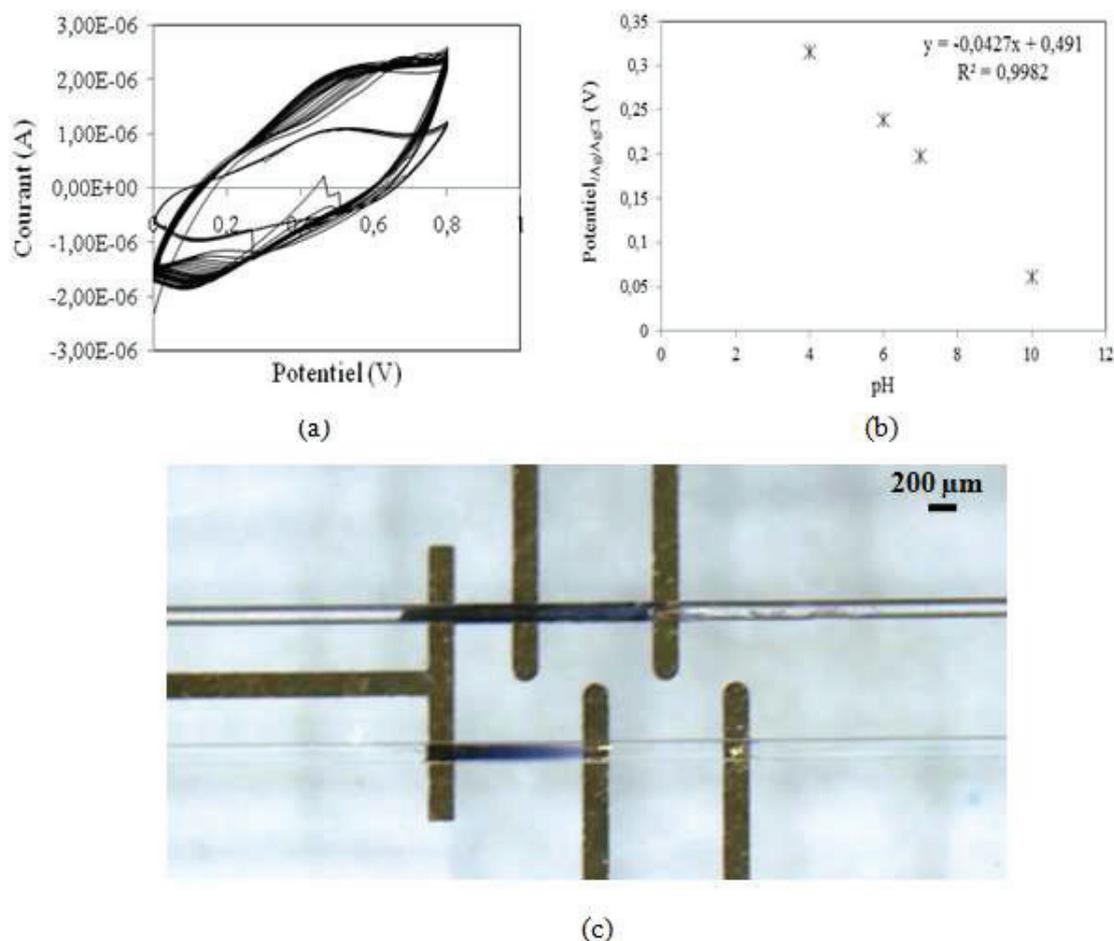


Figure IV-16 : (a) courbes de voltammétrie cyclique du dépôt *in-situ*, (b) réponse en potentiel $E_{\text{Ag/AgCl}}(\text{pH})$ du dépôt IrO_x *in-situ*, (c) problèmes de surcroissance rencontrés lors du dépôt d'IrO_x par l'approche *in-situ*.

L'approche *in-situ* ne semble pas satisfaisante. Il serait nécessaire de contrôler et d'optimiser un paramètre supplémentaire, le débit de la solution, pour obtenir des dépôts avec les sensibilités obtenues précédemment dans les études hors environnement microfluidique. Cette approche *in-situ* est également rendue difficile du fait d'un éventuel dégagement gazeux dans le canal provoquant la génération de bulles qui peuvent bloquer la circulation des fluides. Une nouvelle étude paramétrique des protocoles de dépôt (potentiel, nombre de cycles), des vitesses d'écoulement, pourrait nous aider à améliorer le rendement de cette approche et serait à mener ultérieurement.

IV.1.b. Approche *ex-situ*

Dans cette approche, nous avons reproduit la procédure de fabrication d'électrodes IrO_x que nous avons précédemment utilisée (Chapitres III et IV). Concrètement, les électrodes métalliques sont d'abord fonctionnalisées puis intégrées dans le système grâce à une étape ultime de collage entre la partie fluidique et la partie métallique.

Les zones des électrodes que l'on désire fonctionnaliser sont délimitées par des gabarits en PDMS (**Figure IV-13.b**). A l'intérieur de ces gabarits plongent, dans la solution de dépôt, les électrodes à fonctionnaliser, une électrode de référence commerciale et une contre électrode en platine. La **Figure IV-17.a** montre les voltammogrammes obtenus suite à la fonctionnalisation de l'électrode d'or par IrO_x. Sur ces courbes nous retrouvons bien les pics d'oxydation cathodiques et anodiques à environ 0,3 V_{/Ag/AgCl} correspondant à la formation de couches d'oxydes sur la surface de l'électrode (**Figure IV-17.b**). La même expérience a été répétée pour produire les électrodes de références Ag/AgCl.

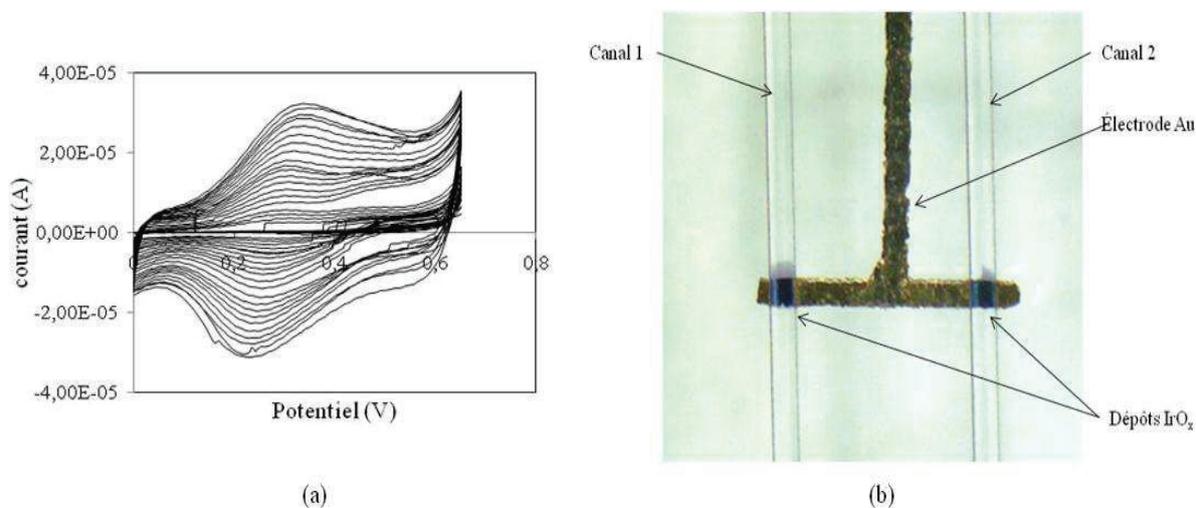


Figure IV-17 : (a) voltammogrammes de dépôt d'IrO_x sur une électrode métallique, protocole de dépôt : 0-0,65 V_{/Ag/AgCl}; 20 mV/s; 25 cycles, (b) dépôts IrO_x par voltamétrie cyclique sur les électrodes d'or au niveau du canal 1 (C1) et du canal 2 (C2).

Le protocole de collage que nous avons utilisé est décrit dans le Chapitre II. Etant donné que le collage comporte une étape chimique (exposition à un solvant), la difficulté était de procéder de manière à éviter que ce solvant ne détériore les parties fonctionnalisées des capteurs. A la fin de l'étape mécanique du collage, le dispositif est à présent soudé. Les connectiques fluidiques sont fixées à l'aide de vis en PEEK (**Figure VI-18.a**) usinées au sein du laboratoire et les connexions électriques sont réalisées à l'aide d'une colle Epoxy

conductive⁸ (**Figure VI-18.b**).

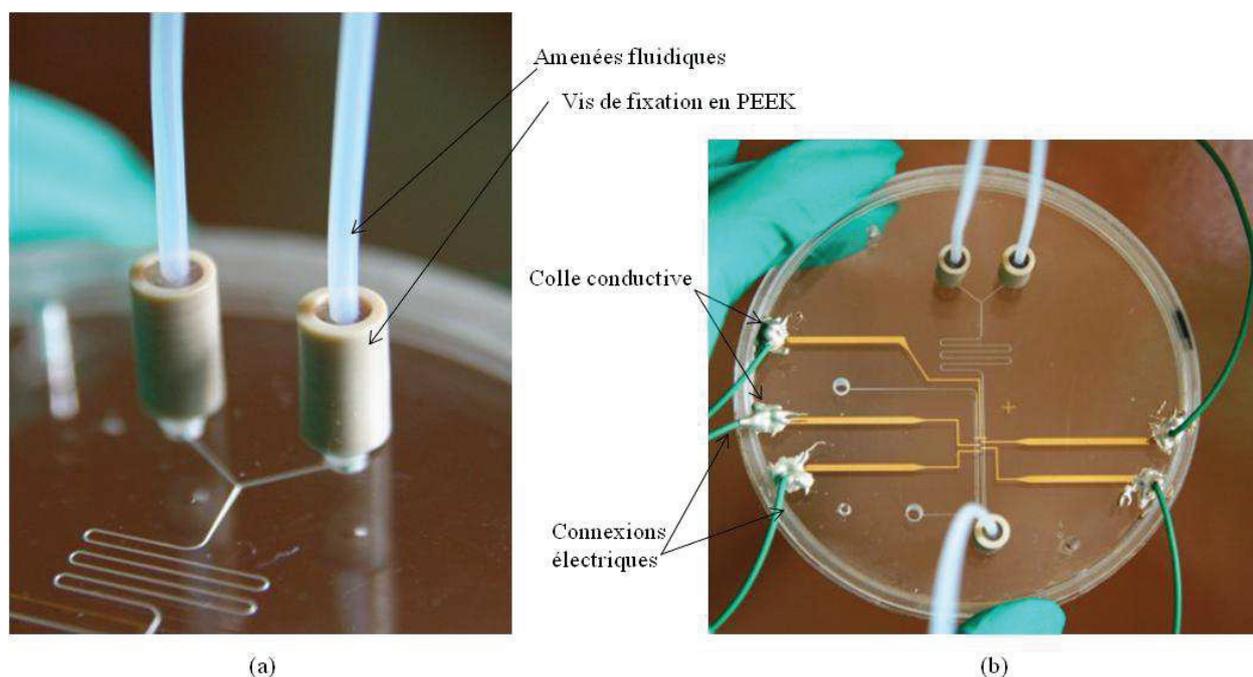


Figure VI-18 : (a) connexions fluidiques du dispositif, (b) dispositif fermé complet en COC avec les connexions fluidiques et électriques.

Une fois le dispositif collé, une procédure de rinçage est nécessaire avant d'effectuer des mesures de pH. Pour ce faire, une solution de (pH 7 + KCl 1M) est injectée dans le dispositif à un débit de 1 mL/h. Puis les solutions dont on veut mesurer le pH sont passées les unes après les autres au niveau des deux canaux. Nous avons mesuré la réponse des cellules électrochimiques vis à vis du pH de ces solutions tampons. Il apparaît clairement que la phase de collage n'a pas altéré de manière notable la fonctionnalisation des électrodes. En effet les réponses des deux cellules sont relativement proches hormis un petit décalage de 16 mV qui provient probablement de l'âge des électrodes de références (**Figure IV-19**). Ceci n'est pas gênant puisque les sensibilités sont très proches : - 59 mV/pH et - 58 mV/pH. Des expériences avec ces cellules électrochimiques intégrées sont en cours.

⁸Farnell (référence CW2400)

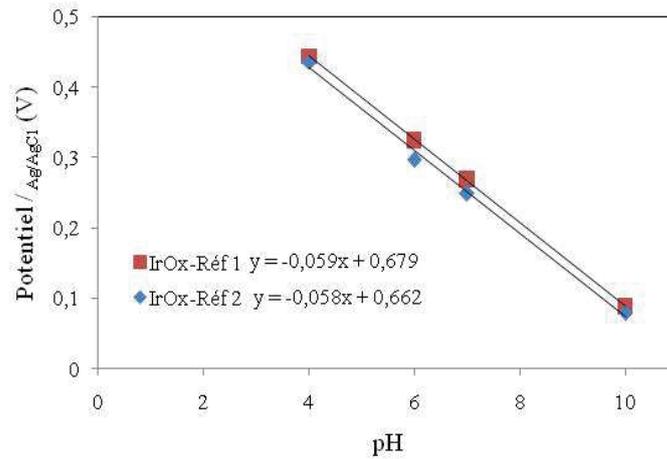


Figure VI-19 : Réponses $E(pH)$ de deux cellules électrochimiques Au/IrO_x et Au/Ag/AgCl après collage.

IV.2. Mesure différentielle du pH à l'aide de deux cellules électrochimiques combinées⁹

Les mesures différentielles consistent à associer deux capteurs l'un en contact avec l'échantillon et l'autre avec une solution de référence dont la concentration (ou le pH) est connue. L'objectif est de comparer les mesures obtenues par chacun de ces capteurs afin de déterminer la concentration inconnue de l'échantillon. Cette mesure différentielle permet ainsi de s'affranchir d'une calibration à chaque mesure. Dans le cadre de mesures dans un environnement microfluidique, trois configurations peuvent être utilisées comme présentées sur la Figure IV-20.

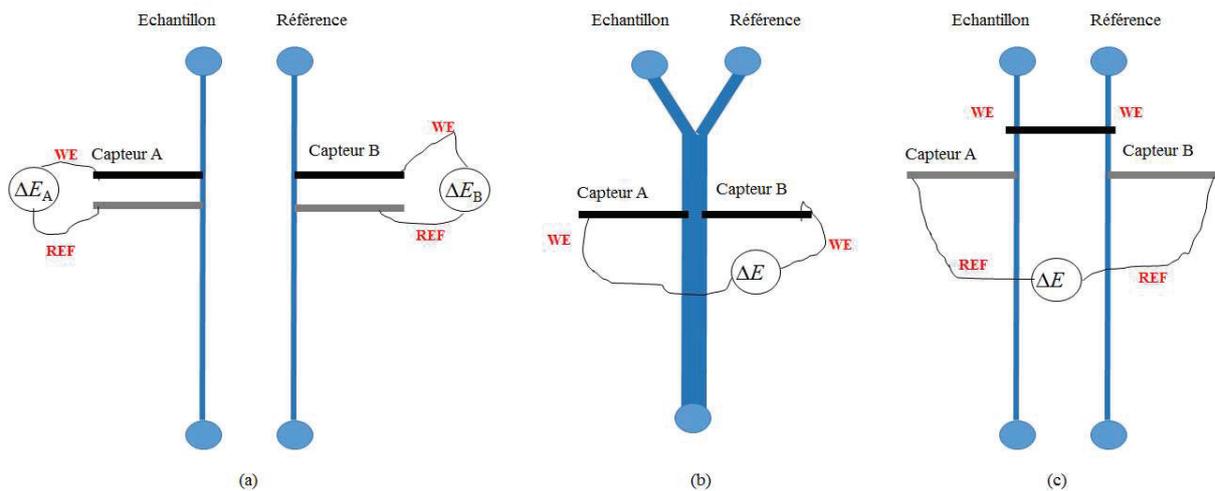


Figure IV-20 : Différentes configurations de systèmes microfluidiques intégrant des capteurs destinés à la mesure différentielle du pH : (a) configuration à deux canaux parallèles et à deux cellules électrochimiques (IrO_x-Ag/AgCl) distinctes, (b) configuration à canal en Y avec une électrode IrO_x de chaque côté du canal, (c) configuration à deux canaux parallèles avec deux cellules électrochimiques dont l'électrode IrO_x est commune.

⁹ Réalisées dans PDMS

Dans la configuration (a), les solutions, échantillon et référence, circulent chacune dans un canal microfluidique séparé. Il n'y a donc pas de contamination possible. La mesure de pH est réalisée en intégrant dans chaque canal une cellule électrochimique indépendante comprenant une électrode sensible WE (IrO_x ici) et une électrode référence REF (Ag/AgCl ici). Chaque cellule délivre un signal ΔE_i et la comparaison de ces deux signaux, la connaissance du pH dans la solution de référence et la sensibilité des capteurs permet de déterminer le pH de l'échantillon. En microfluidique, du fait des écoulements laminaires entre deux solutions dans un canal en Y (configuration (b)), cette mesure différentielle peut être simplifier. En effet, en intégrant deux électrodes sensibles dans le canal commun placées de manière à ce que chaque électrode soit en contact avec une seule des deux solutions, il a été montré qu'il est possible de mesurer une différence de potentiel ΔE qui dépend du rapport de concentration des espèces sensibles dans le cas général et de la différence de pH entre les deux solutions si des électrodes sensibles au pH sont intégrées. Dans un environnement non-microfluidique, cette mesure est comparable à celui d'une pile de concentration telle que représentée sur la **Figure IV-21** où un pont ionique permet de mettre en contact les deux solutions de concentration C et C' .

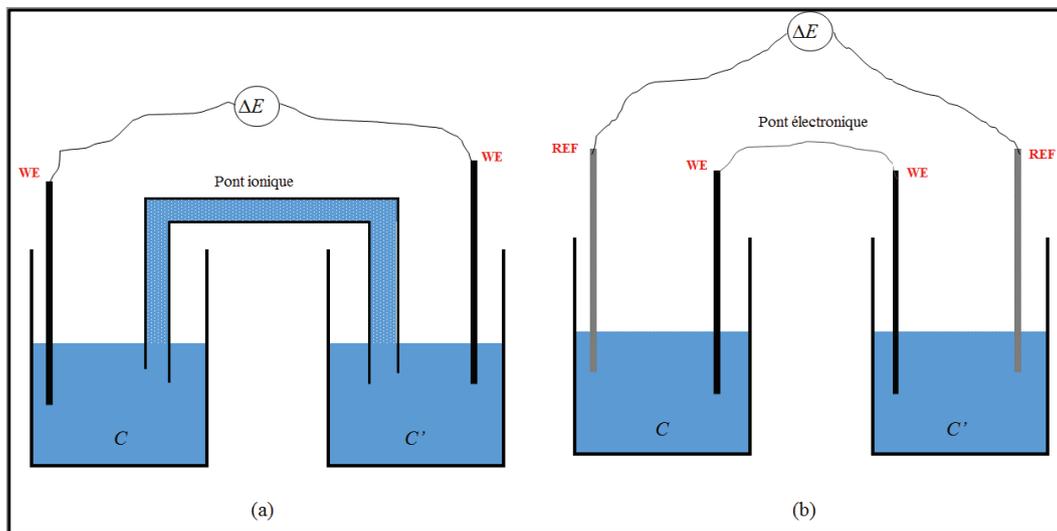


Figure IV-21 : Dispositif de mesure différentielle du pH dans un environnement non microfluidique à l'aide d'un pont ionique assurant la connexion entre les deux solutions de différentes concentrations (différents pH).

L'avantage de la configuration (b) est la réduction du nombre d'électrodes nécessaires à la mesure passant de 4 (2 électrodes sensibles et 2 électrodes de référence) à 2 (2 électrodes sensibles) et le fait qu'une seule mesure soit nécessaire. Néanmoins, cette approche présente également des inconvénients. En effet, du fait du contact entre les deux solutions, l'échantillon en sortie de canal est contaminé par la solution de référence et ne peut donc pas être réutilisé. De plus, l'écoulement doit être maintenu pendant toute l'expérience afin de ne

pas mélanger les deux solutions. Dans ce travail de thèse, nous avons donc testé une troisième configuration (**Figure IV-20.c**). Dans celle-ci, les deux solutions sont en contact à travers un pont électronique constitué par une piste d'or dont les extrémités sont recouvertes de la couche sensible alors que la mesure est réalisée entre deux électrodes de référence. Cette configuration est similaire à une configuration de type pile de concentration telle que présentée sur la **Figure IV-21.b**. Afin de comprendre le fonctionnement de ces configurations, nous avons testé le principe en environnement non-microfluidique (bécher) sur une pile de concentration en argent, puis reproduit l'expérience avec en environnement microfluidique avec «une pile de concentration pH».

IV.2.a. Pile de concentration à base d'argent

Les configurations de la **Figure IV-21** ont été réalisées en utilisant 2 béchers contenant une solution d'AgNO₃ aux concentrations de 0,1 M et 1 mM. Dans le cas de la configuration (a), un pont ionique constitué de KNO₃ relie les deux béchers et la différence de potentiel, ΔE , entre deux électrodes en Ag plongées dans chaque solution est mesurée. Puis, le pont ionique est remplacé par un pont électronique, constitué par deux électrodes en Ag plongées dans les deux solutions et reliées par un fil de cuivre. La différence de potentiel, $\Delta E'$, est mesurée entre deux électrodes de référence au calomel. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau IV-6**.

ΔE (mV) Configuration a (Figure IV-18.a)	$\Delta E'$ (mV) Configuration b (Figure IV-18.b)
110	- 100

Tableau IV-6 : Différences de potentiel mesurées pour chaque configuration de mesure différentielle non microfluidique.

Dans le cas de la configuration (a), la cellule électrochimique à prendre en compte est :



L'équilibre électrochimique ayant lieu aux électrodes en Ag est :



La différence de potentiel mesuré ΔE dans ce cas est distribué selon le schéma de la **Figure IV-22.a** et peut s'exprimer selon :

$$\Delta E = \Phi_{Cu^1} - \Phi_{Cu^2} = \Phi_{Ag^1} - \Phi_{Ag^2} = \Phi_{Ag^1} - \Phi_{S^1} + \Phi_{S^1} - \Phi_{S^2} + \Phi_{S^2} - \Phi_{Ag^2} \quad (IV-6)$$

avec Φ_{Ag^1} et Φ_{Ag^2} les potentiels des électrodes en argent plongées respectivement dans les solutions de concentration C et C' en Ag^+ , Φ_{S^1} et Φ_{S^2} les potentiels des solutions contenant les ions Ag^+ à la concentration C et C' respectivement.

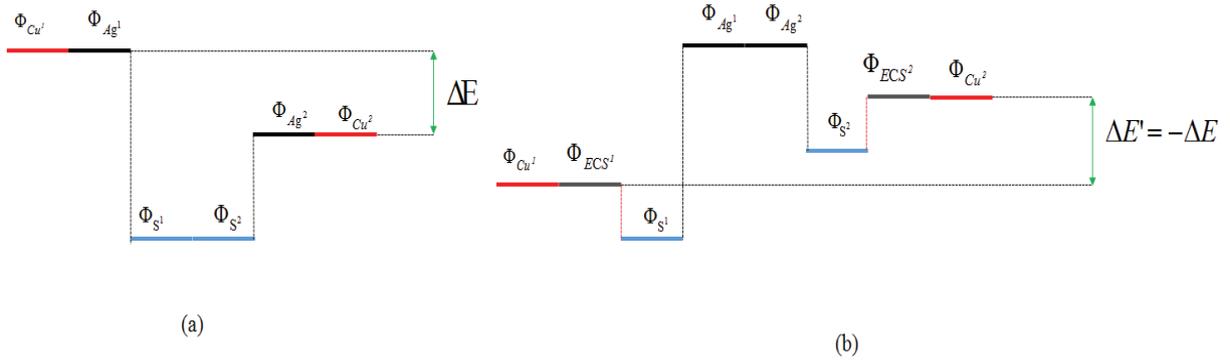


Figure IV-22 : Différences de potentiel des électrodes plongées dans les solutions C et C' pour les deux configurations a et b de la pile de concentration.

Du fait de la présence du pont ionique et en négligeant les potentiels de jonction liquide, $\Phi_{S^1} = \Phi_{S^2}$, donc il est possible d'écrire :

$$\Delta E = \Phi_{Ag^1} - \Phi_{S^1} + \Phi_{S^2} - \Phi_{Ag^2} \quad (IV-7)$$

où

$$\Phi_{Ag^1} - \Phi_{S^1} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}^1 \quad (IV-8)$$

$$\text{et } \Phi_{Ag^2} - \Phi_{S^2} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}^2 \quad (IV-9)$$

Avec $E_{Ag^+/Ag}^0$ le potentiel standard du couple Ag^+/Ag , R est la constante des gaz parfaits ($= 8,3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température en kelvin, F est la constante de Faraday ($= 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ F}$) et $a_{Ag^+}^1$, $a_{Ag^+}^2$ les activités chimiques de Ag^+ .

Donc :

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}^1}{a_{Ag^+}^2} \approx 0.06 \log \frac{C}{C'} \quad (IV-10)$$

En fixant $C = 0,1 \text{ M}$ et $C' = 1 \text{ mM}$, on trouve $\Delta E = 120 \text{ mV}$, valeur peu éloignée de la

valeur expérimentale de 110 mV.

Dans le cas de la configuration (b), la cellule électrochimique à prendre en compte est :



Où ECS représente une électrode de référence au calomel, dont le potentiel est constant par rapport à une solution contenant des ions Ag^+ .

La différence de potentiel mesurée $\Delta E'$ dans ce cas est distribuée selon le schéma de la **Figure IV-22.b** et peut s'exprimer selon :

$$\Delta E' = \Phi_{\text{Cu}^1} - \Phi_{\text{Cu}^2} = \Phi_{\text{ECS}^1} - \Phi_{\text{ECS}^2} = \Phi_{\text{ECS}^1} - \Phi_{\text{S}^1} + \Phi_{\text{S}^1} - \Phi_{\text{Ag}^1} + \Phi_{\text{Ag}^1} - \Phi_{\text{Ag}^2} + \Phi_{\text{Ag}^2} - \Phi_{\text{S}^2} + \Phi_{\text{S}^2} - \Phi_{\text{ECS}^2} \quad (\text{IV-12})$$

avec Φ_{ECS^1} et Φ_{ECS^2} les potentiels des électrodes au calomel plongées respectivement dans les solutions de concentration C et C' en Ag^+ .

Par définition $\Phi_{\text{ECS}^1} - \Phi_{\text{S}^1} = (\Phi_{\text{S}^2} - \Phi_{\text{ECS}^2})$ et du fait de la présence du pont électronique, $\Phi_{\text{Ag}^1} = \Phi_{\text{Ag}^2}$, donc il est possible d'écrire :

$$\Delta E' = \Phi_{\text{ECS}^1} - \Phi_{\text{ECS}^2} = \Phi_{\text{S}^1} - \Phi_{\text{Ag}^1} + \Phi_{\text{Ag}^2} - \Phi_{\text{S}^2} \quad (\text{IV-13})$$

D'où :

$$\Delta E' = \Phi_{\text{ECS}^1} - \Phi_{\text{ECS}^2} = \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^1}{a_{\text{Ag}^+}^2} \approx 0.06 \log \frac{C}{C'} \quad (\text{IV-14})$$

En fixant $C = 0,1 \text{ M}$ et $C' = 1 \text{ mM}$, on trouve $\Delta E' = -120 \text{ mV}$, valeur peu éloignée de la valeur expérimentale de -100 mV .

IV.2.b. Pile de pH en configuration microfluidique

Dans le cas où les solutions en argent sont remplacées par des solutions de pH différents et où l'électrode WE est sensible au pH, le même raisonnement peut être appliqué. Dans ce cas :

$$\Delta E' = \Phi_{\text{Ag/AgCl}^1} - \Phi_{\text{Ag/AgCl}^2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^1}{a_{\text{H}^+}^2} \approx 0.065 \log \frac{C}{C'} = 0.065 (\text{pH}^1 - \text{pH}^2) \quad (\text{IV-15})$$

Nous avons réalisé un système tel que représenté sur la **Figure IV-20.c** où les électrodes de référence sont des électrodes Au/Ag/AgCl planaires et les électrodes sensibles

sont des électrodes Au/IrO_x qui sont reliées entre elles par une piste en Au. Nous avons contrôlé que chaque cellule électrochimique ainsi formée avait des réponses $E(\text{pH})$ identiques. L'une de ces cellules est en contact permanent avec la même solution, la solution de référence (ici une solution pH 7 + KCl 1M). La deuxième cellule est en contact avec successivement 4 solutions « échantillons » de pH 7, 6, 4, 10 et contenant également 1M KCl. La **Figure IV-23** présente les résultats de la mesure de la différence de potentiel, $\Delta E'$, mesurée entre les deux électrodes Au/Ag/AgCl en fonction de la différence de pH des solutions dans lesquelles elles plongent. On peut remarquer que pour une solution échantillon identique à la solution de référence, nous avons une différence de potentiel proche de 0. Lorsque $\Delta\text{pH} > 0$, $\Delta E' < 0$ et pour $\Delta\text{pH} < 0$, nous avons $\Delta E' > 0$ en accordance avec la pente négative de la représentation $E(\text{pH})$ d'une électrode IrO_x. Les points expérimentaux sont distribués de manière linéaire, en accord avec la théorie et la pente de la réponse est de - 55mV/pH.

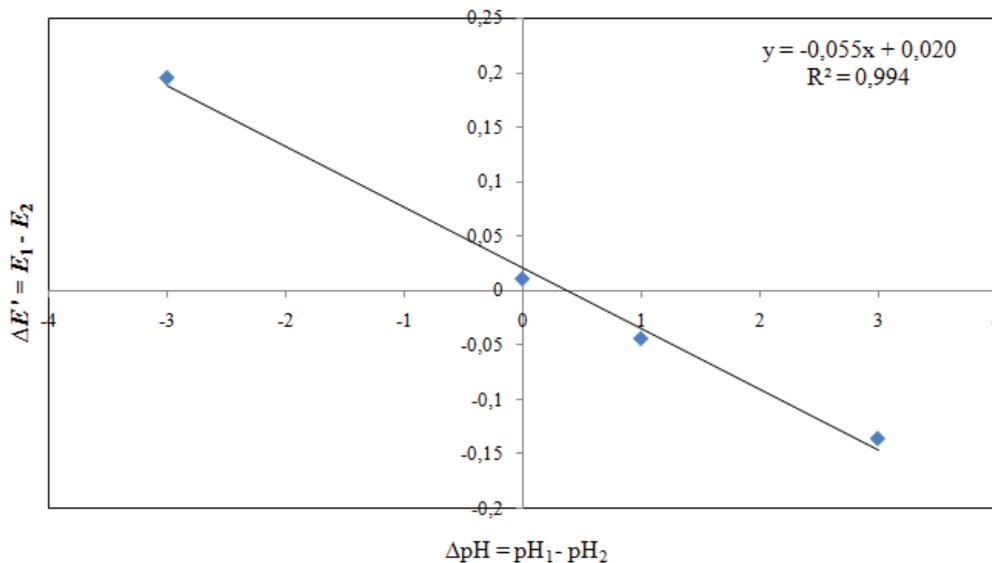


Figure IV-23 : Courbe de potentiel $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en fonction de la différence de pH entre deux cellules électrochimiques IrO_x-Ag/AgCl.

D'après l'équation (IV-15), la pente de cette courbe devrait être autour de - 65 mV/pH (la pente des réponses des électrodes IrO_x). La réponse obtenue est en-deçà de la valeur théorique. Il faudrait améliorer le protocole expérimental de façon à assurer une étanchéité parfaite et isoler parfaitement les deux cellules l'une de l'autre, afin d'améliorer la réponse du système.

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu vérifier la stabilité sur 1 an des couches d'IrO_x électrodéposées sur Au obtenu par microtamponnage passif. Il est ainsi apparu que la stabilité à court terme de ces électrodes est bonne. La valeur obtenue à pH 7 (0,005 pH/h) permet d'envisager l'utilisation de ces électrodes pour des suivis de métabolisme de cellules biologiques. A plus long terme, la stabilité de la sensibilité est bonne (4 %). Ainsi, les précisions de mesures obtenues peuvent satisfaire les besoins de certaines applications (mesure ponctuelle, usage unique du capteur...). Si besoin est, le capteur peut être calibré à l'aide d'une seule solution tampon puisque sa pente est constante au cours du temps.

Une étude a également été menée pour caractériser l'électrode de référence Ag/AgCl. Les résultats obtenus en termes de stabilité (une vingtaine de jours) et de reproductibilité nous permettent d'envisager son couplage avec l'électrode indicatrice IrO_x et leur intégration dans un système tout polymère pour la mesure du pH. Une étude de la stabilité de la cellule complète reste à faire.

En terme d'intégration, nous avons pu réaliser un dispositif microfluidique tout polymère contenant deux capteurs pH dans deux canaux distincts. La fonctionnalisation *ex-situ* suivie d'un collage semble fournir des capteurs résistant à la phase chimique du collage et donnant des mesures $E(\text{pH})$ reproductibles. De plus, cette approche est préférable à l'approche *in-situ* puisqu'elle est plus compatible avec les perspectives d'industrialisation du procédé. Une étude plus poussée de la reproductibilité et de la stabilité à plus long terme reste à effectuer.

Une configuration originale de mesure différentielle de pH a été également démontrée dans des dispositifs en PDMS. Le transfert et la caractérisation de cette configuration dans des dispositifs en COC est en cours. L'étendue de mesure est entre pH 4 et 10. La précision est de 4 % pour pH < 5 mais moins bonne pour des pH supérieurs à 5.

Par manque de temps, nous n'avons pas pu aller au bout de l'intégration complète des capteurs développés. En effet le capteur de température a été intégré dans le dispositif (chapitre II) mais contrairement au capteur pH, nous n'avons pas eu le temps de le caractériser.

Références bibliographiques

- [1] S. Carroll and R. P. Baldwin, "Self-calibrating microfabricated iridium oxide pH electrode array for remote monitoring.," *Anal. Chem.*, vol. 82, pp. 878–885, 2010.
- [2] I. a Ges, B. L. Ivanov, D. K. Schaffer, E. a Lima, A. a Werdich, and F. J. Baudenbacher, "Thin-film IrOx pH microelectrode for microfluidic-based microsystems," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 21, pp. 248–256, 2005.
- [3] E. S. Douglas, S. C. Hsiao, H. Onoe, C. R. Bertozzi, M. B. Francis, and R. a Mathies, "DNA-barcode directed capture and electrochemical metabolic analysis of single mammalian cells on a microelectrode array.," *Lab Chip*, vol. 9, pp. 2010–5, 2009.
- [4] M. Wang, S. Yao, and M. Madou, "A long-term stable iridium oxide pH electrode," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 81, pp. 313–315, 2002.
- [5] U. Guth, F. Gerlach, M. Decker, W. Oelßner, and W. Vonau, "Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, pp. 27–39, 2008.
- [6] T. Matsumoto, A. Ohashi, and N. Ito, "Development of a micro-planar Ag/AgCl quasi-reference electrode with long-term stability for an amperometric glucose sensor," *Anal. Chim. Acta*, vol. 462, pp. 253–259, 2002.
- [7] A. Winsel, "Hydrogen rod electrode with integrated hydrogen source," U.S. Patent 5407555, 1995.
- [8] B. J. Polk, A. Stelzenmuller, G. Mijares, W. MacCrehan, and M. Gaitan, "Ag/AgCl microelectrodes with improved stability for microfluidics," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 114, pp. 239–247, 2006.
- [9] D. J. G. Ives, G. J. Janz, and C. V. King, "Reference Electrodes: Theory and Practice," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, p. 246C–247C, 1961.
- [10] H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki, and I. Karube, "Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 46, pp. 104–113, 1998.

- [11] G. Gernet, M. Koudelka, and N. F. de Rooij, "Fabrication and characterization of a planar electrochemical cell and its application as a glucose sensor," *Sensors and Actuators*, vol. 18, pp. 59–70, 1989.
- [12] P. A. Compte, "A Field Effect Transistor As A Solidstate Electrode Reference," *Anal. Chim. Acta*, vol. 101, pp. 247–252, 1978.
- [13] L. J. Bousse, P. Bergveld, and H. J. M. Geeraedts, "Properties of Ag/AgCl electrodes fabricated with IC-compatible technologies," *Sensors and Actuators*, vol. 9, pp. 179–197, 1986.
- [14] S. Yee, H. Jin, and L. K. C. Lam, "Miniature liquid junction reference electrode with micromachined silicon cavity," *Sensors And Actuators*, vol. 15, pp. 337–345, 1988.
- [15] Zhou, Jones, Mcadams, and Lackermeier, "Study of the electrode/electrolyte interface of screen printed Ag/AgCl electrodes," *Innov. Technol. en Biol. médecine*, vol. 16, pp. 48–150, 1995.
- [16] J. Zhou, K. Ren, Y. Zheng, J. Su, Y. Zhao, D. Ryan, and H. Wu, "Fabrication of a microfluidic Ag/AgCl reference electrode and its application for portable and disposable electrochemical microchips," *Electrophoresis*, vol. 31, pp. 3083–3089, 2010.

Chapitre V

Réalisation d'une thermorésistance sur substrat polymère à l'aide de techniques de métallisation active

Dans de nombreux systèmes microfluidiques, la détermination de la température est souvent nécessaire [1]. Nous pouvons prendre pour exemple la mesure du pH. En effet, cette mesure potentiométrique doit obligatoirement être couplée à une mesure de température afin de pouvoir déterminer le pH de façon précise en ramenant sa valeur à une température de référence. Dans cette thèse, notre objectif est d'intégrer un capteur de température dans un système microfluidique polymère. Ce capteur doit être simple à réaliser et à mettre en œuvre. De plus il doit être potentiellement compatible avec une production industrielle.

I. Etude bibliographique

Ci-dessous, nous commençons par passer en revue les méthodes existantes pour mesurer la température dans les systèmes microfluidiques. Nous nous sommes limités à deux types de mesures : les méthodes de cartographie externes et les méthodes intégrées.

I.1. Méthodes de cartographie externes

Elles fournissent la distribution globale de la température au niveau du système. On distingue :

- la thermographie infrarouge (IR) : des chercheurs comme Reetz [2], Möllmann [3] ou Roper [4] ont utilisé la thermographie IR par le biais de caméras, pour effectuer des mesures locales de températures grâce au rayonnement émis. Cependant, pour des mesures précises ($\pm 0,5$ °C d'après [3]), il faut connaître les caractéristiques d'émissivité des matériaux et avoir des références de température afin de procéder à une calibration.
- la fluorescence : la méthode repose sur l'utilisation de marqueurs injectés dans des canaux microfluidiques dont la fluorescence varie en fonction de la température [5]. Cette dernière est mesurée au degré Kelvin près [5]. Toutefois, l'addition de marqueurs peut être trop intrusive pour certaines applications.

Ces méthodes impliquent l'utilisation de moyens d'observation optique relativement coûteux et complexes à mettre en œuvre dans le cas de dispositifs portables. Nous présentons ci-dessous d'autres moyens de mesure de la température qui peuvent fournir une mesure directe une fois intégrés dans le dispositif.

I.2. Méthodes intégrées

La température est mesurée in situ dans le dispositif microfluidique en simplifiant l'instrumentation externe. Trois types de capteurs ont été utilisés : les thermocouples [6], les capteurs à jonction semi-conductrice [7] et les capteurs de température de type résistance (ou thermorésistances) [8]. Ainsi :

- Dès 1989, Klonz [6] montre la faisabilité d'exploiter la technologie des films minces en disposant un thermocouple Cu/CuNi sur une membrane SiO_2 (**Figure V-1.a**). Le dispositif permet de mesurer la température et le débit dans un canal microfluidique en PDMS. Cependant la réalisation d'un tel thermocouple nécessite le dépôt de deux métaux communiquant par une jonction. L'opération peut s'avérer complexe.
- Les travaux de Y. Han [7] ont montré qu'on pouvait également utiliser des diodes comme capteur de température. Ces auteurs ont réalisé un réseau de diodes (**Figure V-1.b**) sur un substrat silicium. Ce réseau a permis une mesure locale de la température à l'intérieur d'un microcanal avec une précision de 0,5 °C dans la gamme 0-100°C. L'inconvénient de cette solution est que le substrat est en silicium, ce qui impliquerait dans notre cas une intégration hétérogène dans un dispositif polymère. Là encore il faut faire appel à des procédés technologiques difficiles à mettre en œuvre.

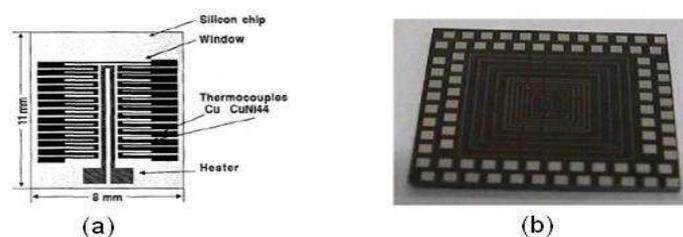


Figure V-1 : Mesure de température intégrée à un système microfluidique (a) thermocouple Cu/CuNi sur membrane SiO_2 [6], (b) réseau de diodes sur silicium [7].

- La technologie de type résistance (**Figure V-2**) est la plus communément utilisée. On distingue deux familles de capteurs résistifs :
 - (i) les thermistances élaborées par compression d'oxydes métalliques à température élevée (typiquement 150 bars à 1000 °C) [9]. De ce fait elles ne sont pas utilisées en microfluidique,

(ii) les thermorésistances à base de métaux comme le platine, le nickel, l'or ou l'argent [10][11][12]. Leur précision varie entre 0,01 et 0,2 °C dans la gamme 0 à 300 °C [13].

Les résistances de platine sur verre ont largement été utilisées comme capteurs de température dans des applications microfluidiques pour la chimie ou la biologie [8]. D'autres matériaux moins coûteux que le platine ont également été employés. Ce fut le cas dans les travaux de Weiping [14] où le capteur de température est une résistance en nickel (Ni) sur un substrat SiO₂. Choi et Ryu [15] ont intégré un capteur constitué d'un simple film mince en or/chrome déposé sur verre dans un canal en PDMS/verre (**Figure V-2.a**). Wu a essayé d'intégrer le capteur de température dans le PDMS en métallisant l'intérieur du canal avec un film d'argent [16]. La thermorésistance ainsi fabriquée présentait une bonne linéarité de 40°C à 105°C (**Figure V-2.b**).

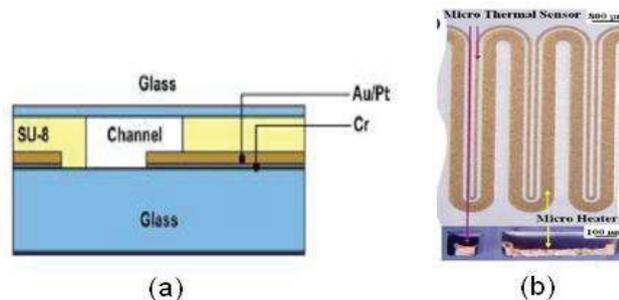


Figure V-2: Thermorésistances utilisées en microfluidique : (a) capteur Au /Pt sur verre dans un canal en SU-8 [8], (b) capteur en argent dans un canal en PDMS [17].

La simplicité de fabrication des thermorésistances, les possibilités d'intégration, la compatibilité de leur élaboration avec une production de masse et leurs performances nous ont conduits à tenter de les utiliser. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons le principe de fonctionnement des capteurs de température à base de résistance, les métaux dont ils sont fabriqués et le type de supports utilisés. Nous donnons également les raisons qui justifient nos choix en termes de matériaux.

II. Les thermorésistances

La résistance électrique d'une thermorésistance varie avec la température. Dans le cas d'un métal, la résistance croît avec la température suivant la relation (V-1) de Callendar-van Dusen [18] pour des températures positives en degré Celsius:

$$R_T = R_0 [1 + \alpha T + \beta T^2] \quad (V-1)$$

où R_T est la résistance du capteur à la température T [$^{\circ}\text{C}$], R_0 est la résistance à la température 0°C , α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] est le coefficient de température propre au métal et β [$^{\circ}\text{C}^{-2}$] est une constante qui dépend du métal utilisé.

Pour de faibles plages de températures, le terme β dans la relation (V-1) est extrêmement faible devant α ; la variation est quasi-linéaire et on peut utiliser la relation (V-2) :

$$R_T = R_0 [1 + \alpha T] \quad (\text{V-2})$$

Le métal de la thermorésistance doit répondre aux critères suivants [19] :

- Sensibilité : celle-ci correspond à la variation de la résistance en fonction de la température; elle doit être aussi grande que possible. Pour une bonne sensibilité, on choisira un métal possédant un coefficient de température α élevé avec lequel on constituera une résistance aussi grande que le permet l'encombrement du dispositif.
- Fidélité : le métal est choisi de manière à ce que la thermorésistance soit apte à délivrer des mesures répétitives concordantes entre elles. Pour cela le métal doit être exempt de défauts structuraux, de contraintes et doit présenter une grande résistance à la corrosion et à la pollution.
- Linéarité : la variation de la résistance du métal en fonction de la température doit être le plus proche possible d'une droite. Cela présente un avantage pratique lors de l'acquisition et du traitement des données qui peuvent aisément être effectuées à l'aide d'une électronique intégrée.

Le **Tableau V-1** présente les principales caractéristiques des métaux utilisés pour l'élaboration de thermorésistances :

Matériau	Résistivité du matériau (à 25°C)/ $\Omega\cdot\text{cm}$	Coefficient de température (α)/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Gamme de température $^{\circ}\text{C}$
Platine	$10,8 \times 10^{-6}$	$3,85 \times 10^{-3}$	-250 à 1100
Nickel	$7,20 \times 10^{-6}$	$5,86 \times 10^{-3}$	-60 à 180
Cuivre	$1,72 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-3}$	-90 à 150
Or	$2,27 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-3}$	-270 à 300

Tableau V-1 : Propriétés des métaux les plus utilisés pour la réalisation de thermorésistances [20][13].

Comme mentionné précédemment, le matériau de prédilection est le platine. Il présente entre autre une bonne stabilité chimique et peut être utilisé dans une large gamme de température (**Tableau V-1**). Sa résistivité est plus élevée que celles des autres matériaux comme le nickel ou le cuivre, ce qui permet de diminuer l'encombrement surfacique.

Les autres métaux comme le nickel et le cuivre [21] présentent des coefficients de température plus élevés que le platine [22], ce qui du point de vue de la sensibilité est intéressant. Néanmoins, ces métaux présentent le désavantage d'avoir une gamme d'utilisation en température plus restreinte. De plus ils sont sensibles aux altérations d'origine chimique (corrosion).

L'or peut également être un très bon candidat pour la réalisation de thermorésistances au vu de ses caractéristiques. En effet, c'est un matériau ayant un coefficient de température du même ordre de grandeur que celui du platine mais avec une résistivité plus petite, impliquant donc un plus fort encombrement. Il est de plus, chimiquement inerte dans les conditions habituelles d'utilisation des circuits microfluidiques.

Le dernier critère que doit satisfaire le métal est sa compatibilité avec les techniques de métallisation utilisées lors de ce travail de thèse. Sur cette base, le platine n'a pas été retenu puisque le laboratoire ne maîtrise pas les procédés de métallisation autocatalytique du platine. Le cuivre a été écarté à cause de sa faible résistivité et de son manque d'inertie chimique.

Finalement, nous avons retenu deux métaux pour réaliser nos capteurs :

- le nickel : notamment pour ses bonnes caractéristiques électriques et la maîtrise de procédés de métallisation autocatalytique (electroless) au sein du laboratoire et de son partenaire l'Institut des Sciences Analytiques. Les motifs en nickel peuvent être obtenus par microtamponnage actif,
- l'or : puisque nous sommes capables au sein de l'INL de le microstructurer par des méthodes de microtechnologie et de microtamponnage passif.

Pour élaborer les thermorésistances, nous avons mené une étude en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons fabriqué des thermorésistances test par microtechnologie classique (lift-off) afin de valider leur fonctionnement. Puis, nous avons fabriqué des thermorésistances par microtamponnage actif suivant deux variantes.

III. Géométrie des thermorésistances

La géométrie proposée pour la thermorésistance est simple et permet d'écarter les obstacles technologiques dus à des dimensions trop petites. Elle consiste en un serpentins avec deux plots à chaque extrémité (**Figure V-3**). Les deux plots externes permettront d'appliquer un courant à la résistance, via une source de courant, tandis qu'une mesure de tension sera effectuée sur les deux plots internes de façon à déterminer la résistance du capteur. La longueur de la piste est de 105 mm entre les plots extrêmes tandis qu'elle est de 87 mm entre les plots internes. La partie en serpentins est composée de 8 segments d'une largeur de 300 μm chacun. Les segments sont raccordés par des coudes courts. L'interpiste, c'est-à-dire l'écart entre les segments, est de 100 μm .

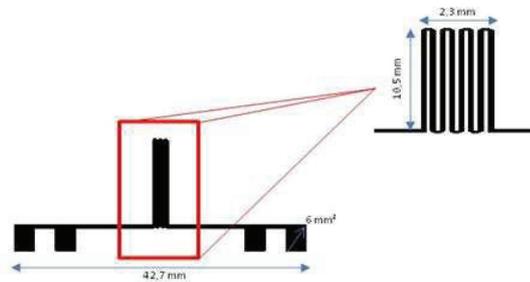


Figure V-3 : Géométrie de la thermorésistance avec une surface totale d'environ 5 cm².

Dans le cas d'une thermorésistances en nickel pur, en prenant la valeur théorique de la résistivité de ce dernier, la géométrie présentée permet d'avoir une valeurs de résistance de 100 Ω . Cette valeurs dépend de l'épaisseur de métal déposée, le calcul a été fait, à partir de la relation (V-3), pour une couche métallique de 250 nm de nickel :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\text{V-3})$$

où R [Ω] est la résistance d'une piste métallique, ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] est la résistivité du matériau, L [m] est la longueur de la piste et S [m²] sa section.

Le **Tableau V-2** récapitule ce qui précède :

	Longueur totale	Largeur pistes	Espace inter-pistes	Longueur pistes	Encombrement total	Résistance théorique (nickel)
Géométrie	≈ 87 mm	300 μm	100 μm	10,5 mm	4,48 cm ²	100 Ω

Tableau V-2 : Dimensions caractéristiques et résistance théorique de la géométrie de thermorésistance proposée avec une épaisseur théorique de nickel de 250 nm.

Avant de passer à la caractérisation de ces capteurs, nous commençons par décrire ci-dessous le banc de mesure utilisé.

IV. Description et validation du banc de caractérisation

La caractérisation consiste à appliquer au capteur une consigne en température, contrôlée par un dispositif indépendant et à mesurer la valeur de la thermorésistance. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à caractériser des résistances sur substrat plan non intégrées dans un dispositif microfluidique.

Le banc de caractérisation est présenté dans les **Figures V-4** et **V-5**. La thermorésistance est placée sur un support en aluminium de $50 \times 35 \times 5$ mm (face active contre le support) au-dessus d'une résistance chauffante de 100Ω (**Figure V-4**). Celle-ci est parcourue par un courant compris entre 0 et 1,2 A réglé par une source de courant. L'énergie créée par effet Joule est transmise à la thermorésistance dont la température va augmenter. Un thermocouple de type K est disposé dans le bloc en aluminium, dans un trou aménagé entre la résistance chauffante et le capteur à caractériser. Pour des soucis d'isolation électrique, une feuille de mica est placée entre la thermorésistance et le support en aluminium. La température du thermocouple, dont l'erreur peut atteindre $1,5^\circ\text{C} + 0,3\% \text{EM}^1$. Elle correspond donc à la température de consigne.

Un appareil de mesure Keithley 6517 permet de récupérer les données du thermocouple en fonction du temps et de les envoyer vers le programme Labview via une liaison GPIB². Pendant ce temps, un autre appareil de mesure Keithley 2000 permet de mesurer la résistance aux bornes de l'échantillon. Les variations de la température et de la résistance en fonction du temps sont enregistrées et représentées sur l'interface du logiciel Labview (**Figure V-6**). Puis elles sont traitées de façon à fournir la variation de la résistance du capteur en fonction de la température de consigne prise sur le thermocouple.

¹ Etendue de Mesure.

² General Purpose Interface Bus.

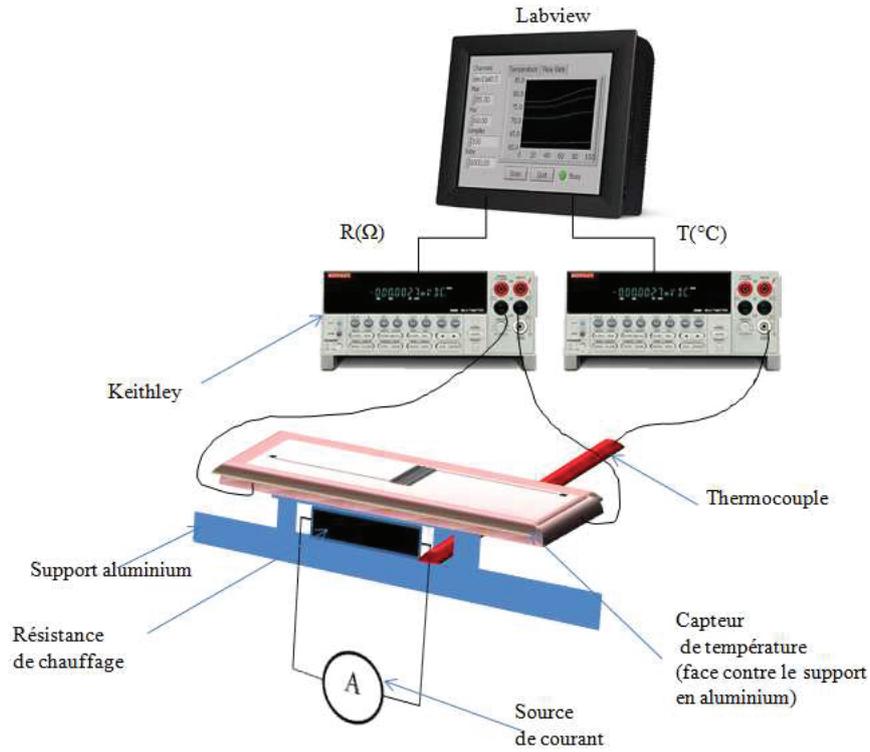


Figure V-4 : Schéma du banc expérimental de caractérisation des thermorésistances.

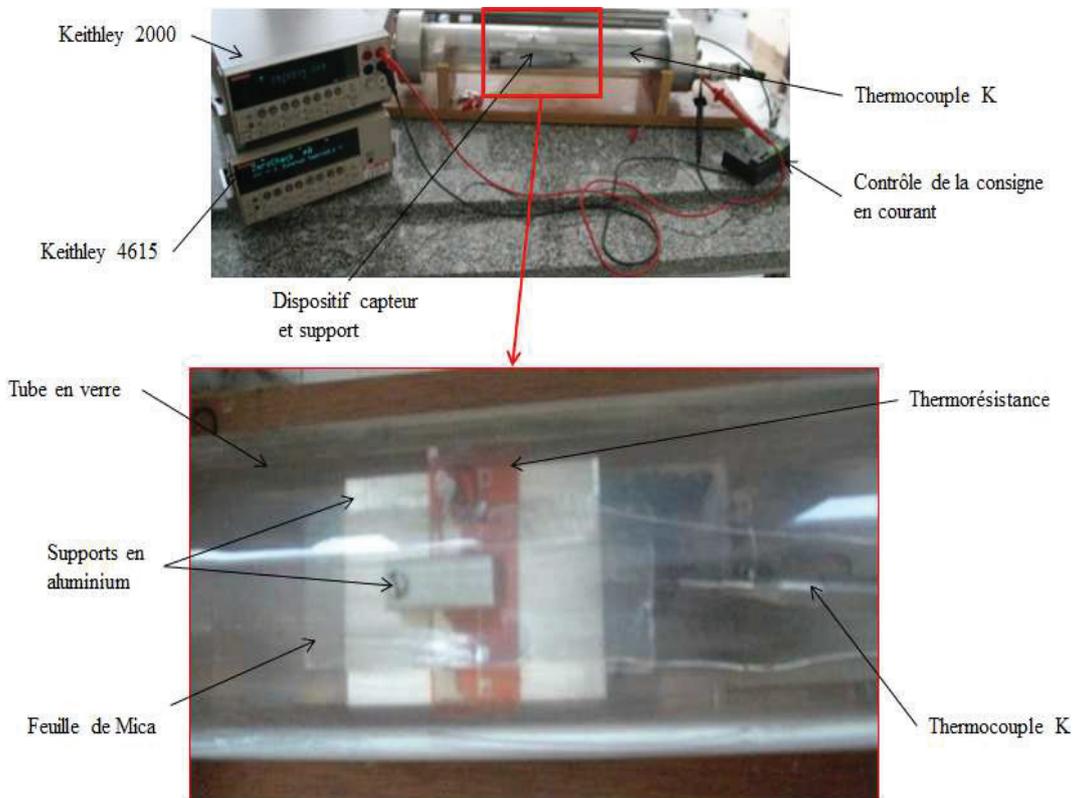


Figure V-5 : Banc de caractérisation des thermorésistances.

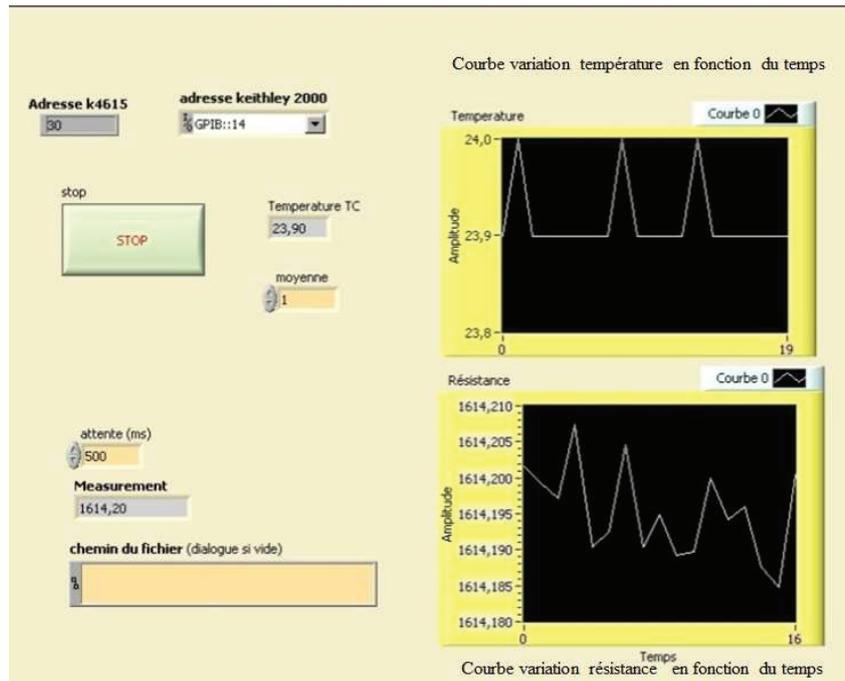


Figure V-6 : Interface Labview du programme de caractérisation.

Les capteurs sont caractérisés lors de cycles thermiques. Dans la phase aller du cycle, lorsque nous débutons l'acquisition des données, la source de courant est éteinte et l'ensemble du banc est à température ambiante. On lance le programme qui commence à enregistrer les variations de la température de consigne et de la résistance de l'échantillon. L'application d'un courant constant à la résistance chauffante (environ 0,5 A) provoque une augmentation de température au niveau du support et donc l'augmentation de la résistance de l'échantillon. Dès que la température de consigne atteint 80°C, la source de courant est éteinte. On passe alors à la phase de descente du cycle thermique. L'acquisition de données se poursuit jusqu'à ce que le banc revienne à la température ambiante. Après avoir traité les données de température et de résistance, nous obtenons les courbes de variations de la résistance en fonction de la température.

Dans toutes les caractérisations que nous avons effectuées, nous avons représenté les deux étapes du cycle thermique. Afin d'estimer la validité des mesures, en particulier l'écart de température entre le thermocouple et le capteur à étudier, nous avons mis à la place de notre capteur une sonde commerciale³ de platine Pt100 de forme plane (2×10 mm) d'une précision de 0,15°C. Dans les conditions habituelles de mesure, l'écart de température est de

³Radiospares référence 362-9799

l'ordre de 3 °C entre le thermocouple et la Pt100 permettant ainsi une mesure de température avec une précision de 3 °C comme le montre la **Figure V-7**.

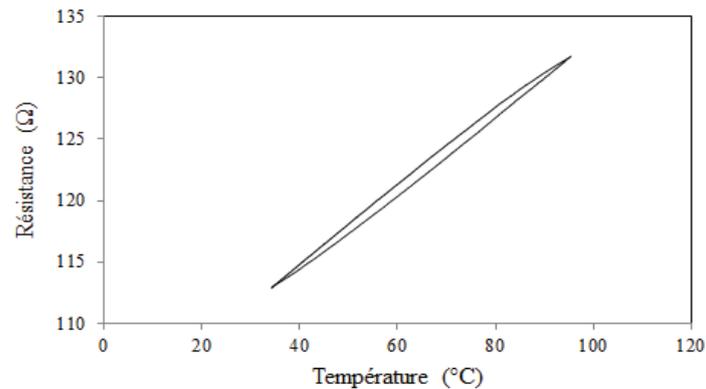


Figure V-7 : Variation de la résistance en fonction de la température pour une sonde commerciale de platine Pt100.

Cette précision est moins bonne que la précision intrinsèque de la sonde Pt100 commerciale. Elle dépend essentiellement de la constante de temps thermique de l'ensemble banc de caractérisation/capteur. Il est possible de l'améliorer en réduisant l'écart entre les cycles de chauffage et de refroidissement. Pour ce faire, il est nécessaire d'accroître lentement la température de consigne en appliquant un courant plus faible que précédemment à la résistance et en s'assurant que l'ensemble du dispositif atteint l'équilibre thermique avant de procéder à toute mesure. Dans ces conditions, l'écart de température est de l'ordre de ± 1 °C entre le thermocouple et la sonde commerciale Pt100. Pour l'améliorer encore, il conviendrait de contrôler les échanges thermiques entre le banc de caractérisation et l'extérieur.

Quoi qu'il en soit dans la suite de ce chapitre, nous avons appliqué des cycles thermiques correspondant à la **Figure V-7**. Le protocole de mesure ne permet donc pas d'obtenir une précision meilleure que 3 °C.

V. Fabrication et caractérisation des thermorésistances

Comme indiqué au début du chapitre, les thermorésistances ont été fabriquées soit par microtechnologie classique (lift-off), soit par microtamponnage. Les substrats utilisés sont du verre, du COC et du polyimide. Le **Tableau V-3** liste les capteurs fabriqués ainsi que leurs caractéristiques (matériaux, épaisseur du métal, technologie). Toutes les combinaisons n'ont pas été testées. Après la réalisation des dépôts métalliques, les connexions électriques ont été

réalisées à l'aide d'une colle conductive, sauf pour la thermorésistance sur verre, dont les connexions électriques ont pu être réalisées par soudure.

Échantillon N°	Substrat	Métal	Épaisseur	Technique de fabrication
R ₁	Verre	Nickel	208 nm	lift-off
R ₂	COC	Or	250 nm	lift-off
A ₁ à A ₂	Polyimide	Nickel-phosphore	319 à 414 nm	μTP actif
B ₁			4,44 μm	
C ₁ à C ₆			2,45 à 2,71 μm	
R ₃	Polyimide	Nickel (hydrazine)	200 nm	μTP actif

Tableau V-3 : Récapitulatif des thermorésistances fabriquées ainsi que des matériaux et techniques utilisés.

V.1. Par microtechnologie classique (lift-off)

Les thermorésistances en nickel R₁ (Tableau V-3) et en or R₂ (Tableau V-3) ont été fabriquées par lift-off sur des substrats verre et COC respectivement (Figure V-8). Afin d'améliorer la tenue de ces métaux sur les substrats, une couche d'accroche en chrome d'environ 10 nm a été préalablement déposée.

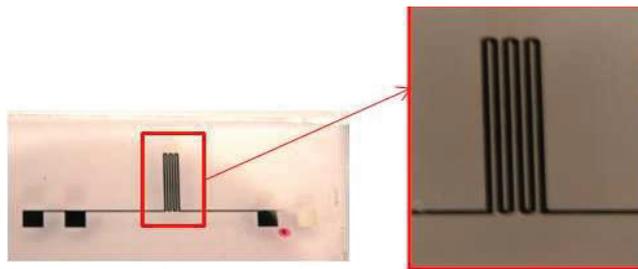


Figure V-8 : Thermorésistance en nickel de géométrie 1 réalisée par lift-off sur substrat verre.

Une épaisseur de nickel de 208 nm a été mesurée au profilomètre mécanique (Dektak) pour la thermorésistance R₁. (Figure V-9.a). La thermorésistance R₂ en or présente quant à elle une épaisseur moyenne de 278 nm (Figure V-9.b).

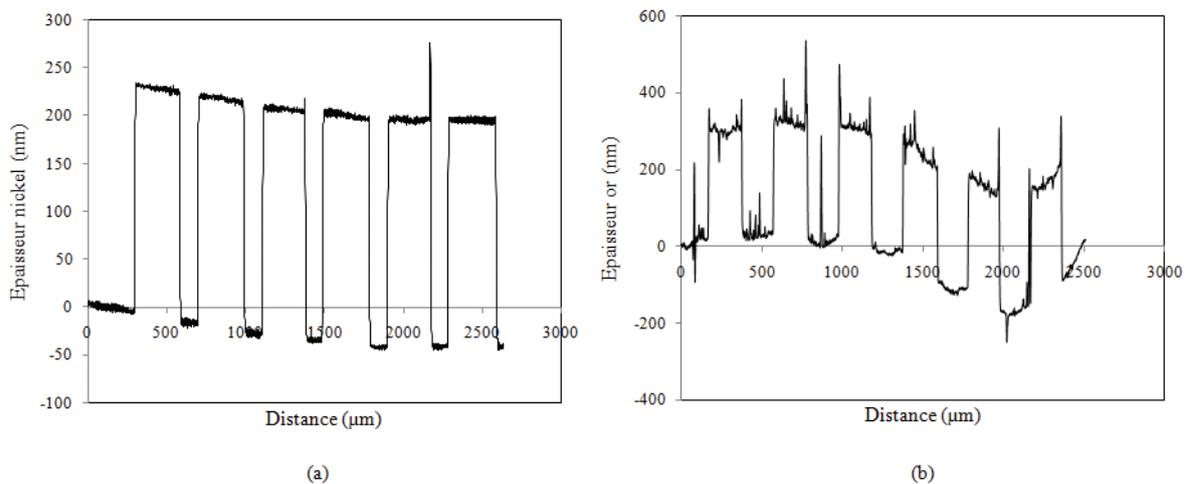


Figure V-9 : Courbes de profilométrie mécanique des thermorésistances (a) R_1 : en nickel sur verre, (b) R_2 : en or sur COC.

A température ambiante (25 °C), la résistance mesurée au multimètre sur l'échantillon R_1 est de 179 Ω au lieu d'une valeur calculée (relation V-3) de 100,3 Ω (pour une épaisseur de nickel de 208 nm). Pour l'échantillon R_2 , la résistance mesurée est de 85 Ω au lieu d'une valeur calculée de 44 Ω (pour une épaisseur d'or de 278 nm). La différence entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées peut être expliquée par:

- la non prise en compte de la résistance de la couche d'accroche en chrome dans le calcul théorique,
- des dimensions de pistes légèrement différentes par rapport aux masques en raison des étapes technologiques,
- la résistance des interconnexions vers l'extérieur réalisées par soudure (verre) ou par collage (COC).

V.1.a. Réponse de la thermorésistance nickel sur verre

La variation de la thermorésistance en nickel sur verre est représentée en fonction de la variation de la température dans la **Figure V-10**. Deux cycles thermiques ont été appliqués.

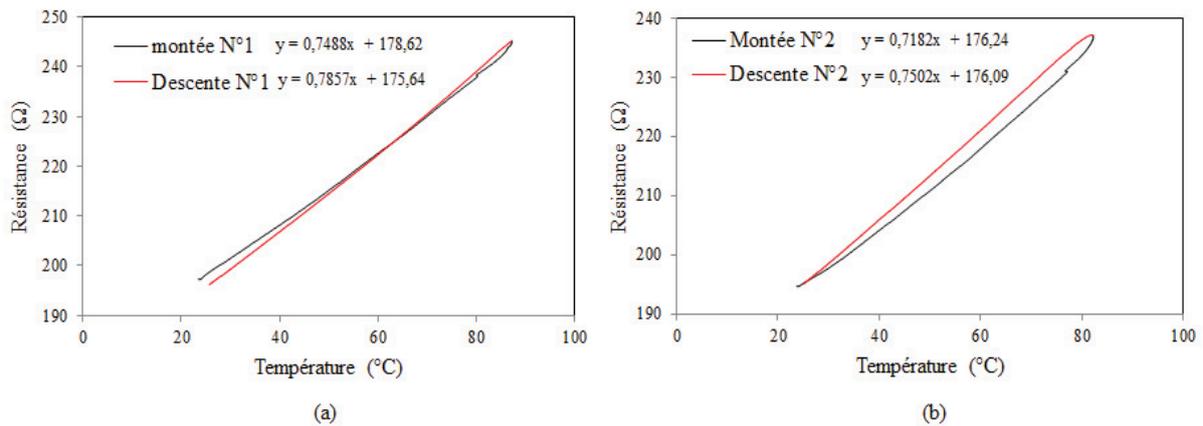


Figure V-10 : Caractérisation de la thermorésistance R_1 (nickel sur verre) fabriquée par lift-off (a) premier cycle thermique, (b) deuxième cycle thermique.

Nous obtenons des courbes $R(T)$ « relativement » linéaires. La pente des droites (le terme $R_0\alpha$) permet de d'évaluer la sensibilité du capteur qui est liée au coefficient de température du matériau. Celle-ci est de $0,74 \text{ } \Omega/^\circ\text{C}$ en moyenne pour les deux cycles ; la résistance R_0 étant de $179 \text{ } \Omega$. Cette sensibilité correspond à un coefficient de température α de $4,2 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$. Le coefficient de température du dispositif diffère de celui d'une thermorésistance qui serait en nickel pur, dont le coefficient est en effet compris entre $0,55 \times 10^{-3}$ et $0,7 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ [23]. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence de la couche d'accroche en chrome.

La **Figure V-11** montre la superposition des deux tests effectués sur la thermorésistance R_1 et montre clairement une hystérésis. On verra plus loin que d'autres capteurs présentent des hystérésis plus importantes. La faible valeur de celle-ci pourrait s'expliquer par des coefficients de dilatation thermique très proches : $9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour le verre et $13,3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour le nickel. Néanmoins, la précision du capteur n'est pas meilleure que $\pm 4,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ (valeur de ΔT majorée sur les deux cycles) dans la gamme $20\text{-}90 \text{ } ^\circ\text{C}$. Par ailleurs, nous n'avons pas procédé à des tests de longévité avec des cycles thermiques en plus grand nombre⁴.

⁴ Nous verrons plus loin que des capteurs réalisés dans d'autres matériaux ont soufferts de problèmes de dérive en fonction du nombre de cycles appliqués.

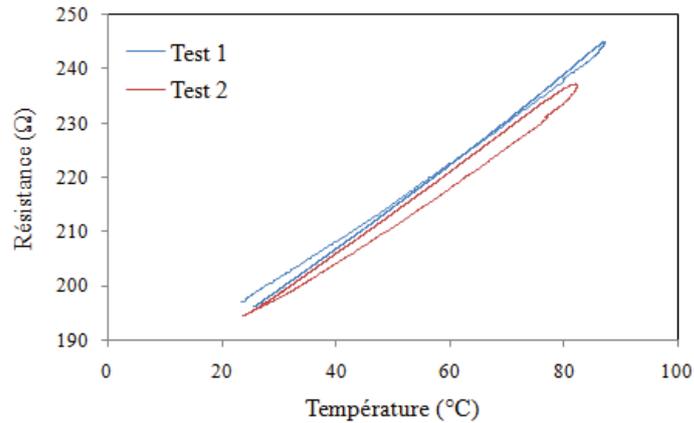


Figure V-11 : Superposition des réponses de la thermorésistance R_1 .

V.1.b. Réponse de la thermorésistance or sur COC

La réponse de la thermorésistance en or fabriquée par lift-off sur substrat COC est présentée dans la **Figure V-12**.

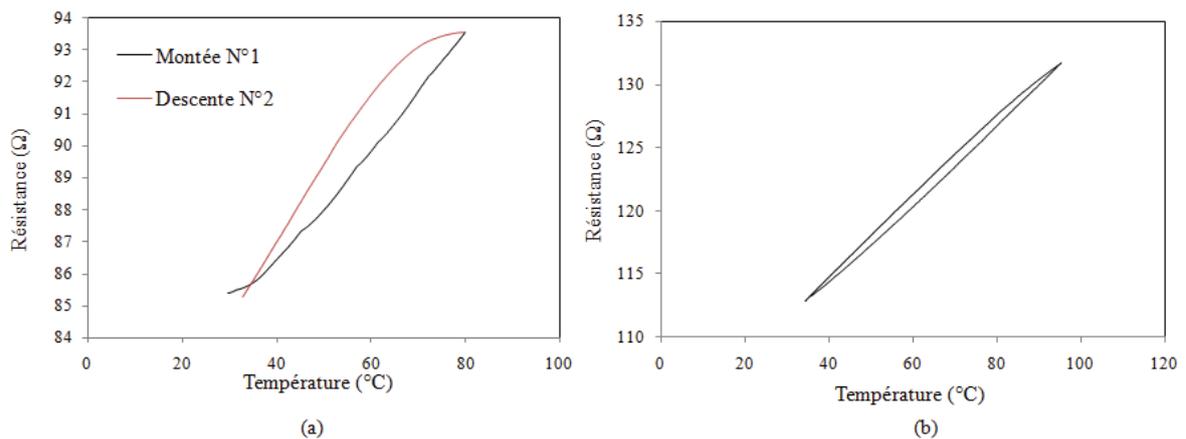


Figure V-12 : Réponse de la thermorésistance R_2 (or sur COC) fabriquée par lift-off : (a) une montée-descente en température, (b) test final après une vingtaine de cycles.

Par rapport au capteur sur verre, les résultats obtenus montrent un comportement totalement différent :

- la variation de résistance du capteur en fonction de la température est non linéaire ;
- l'évolution de la résistance lors de la montée en température est différente de celle mesurée lors du refroidissement,

- on constate également une dérive de la réponse de la thermorésistance, puisque la valeur de celle-ci à $T = 25\text{ °C}$ connaît une grande variation au fur et à mesure des tests (de 85 à 110 Ω).

Cependant après plusieurs cycles de montée-descente en température, l'hystérésis diminue et les courbes finissent par mieux se superposer. L'apparition de cycle d'hystérésis est généralement attribuée à la présence de contraintes entre le substrat polymère et la couche résistive. Notamment, lorsque l'on chauffe le capteur, la différence de dilation thermique entre métal et polymère crée des contraintes. Par ailleurs durant les cycles, le dispositif se rapproche de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère support (soit 80 à 95 °C pour le COC dont la T_g est de 102 °C). On sait alors que les polymères peuvent avoir un comportement viscoélastique [24], ce qui pourrait expliquer les modifications de la réponse au cours des cycles. Il est possible aussi que des recuits partiels et successifs tant du métal que du substrat induisent des changements importants dans les matériaux.

Quoi qu'il en soit la précision du capteur dans le dernier cycle est de $\pm 1,6\text{ °C}$ dans la gamme 35-95 °C, alors qu'elle était de $\pm 6,4\text{ °C}$ après le premier cycle.

V.2. Par microtamponnage actif sur substrat polyimide

Nous avons mis en œuvre le savoir-faire de l'ISA en termes de réalisation de motifs métalliques en nickel par microtamponnage pour réaliser des thermorésistances sur substrat polyimide. Le protocole de métallisation, comme décrit dans le Chapitre II, s'appuie sur l'utilisation d'un tampon PDMS imprégné d'un catalyseur. Le tamponnage permet de transférer ce catalyseur sur le substrat de manière localisée. La métallisation débute au moment où le substrat tamponné est plongé dans le bain electroless. Deux bains différents ont été utilisés :

(1) Dans le premier bain (type 1), l'agent qui réduit les ions Ni^{2+} en $\text{Ni}(0)$ est l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2). Ce bain permet la croissance de couches de nickel contenant du phosphore, dont la résistivité est très sensiblement différente de celle du nickel pur massif [18][25]. Elle dépend d'ailleurs de la quantité de phosphore.

(2) Dans le second bain (type 2) l'hypophosphite de sodium a été remplacé par de l'hydrazine (N_2H_4). On sait alors que la résistivité est beaucoup plus proche de celle du nickel pur massif [26][27].

V.2.a. Bain de métallisation nickel-phosphore

Neuf thermorésistances (géométrie 1) ont été métallisées (en collaboration avec S. Gout) à l'aide du bain nickel-phosphore (Ni/P). Les résultats sont résumés dans le **Tableau V-4** ci-dessous qui sera commenté par la suite. Il regroupe les résultats des caractérisations géométriques obtenus ainsi que les valeurs des résistances théoriques et mesurées. Chaque capteur a été caractérisé. Les dimensions telles que la largeur et l'épaisseur des pistes ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique DEKTAK. La mesure de la résistance des échantillons n'a pas été effectuée par la méthode des quatre pointes, puisque celles-ci transpercent le substrat polyimide. Les mesures des résistances ont donc été réalisées à l'aide d'un multimètre.

	A_1	A_2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	B_1
<i>Durée de métallisation [min]</i>	≈ 4	≈ 3	≈ 26	≈ 26	≈ 27	≈ 26	≈ 24	≈ 26	≈ 44
<i>Épaisseur moyenne [μm]</i>	0,414	0,319	2,64	2,69	2,71	2,69	2,45	2,68	4,447
<i>Largeur moyenne [μm]</i>	309	306,7	304,15	303,27	304,7	303,38	299,6	305,23	315,42
<i>Ecart type (%)</i>	<i>Largeur</i>	≈ 0,5	≈ 0,6						
	<i>Épaisseur</i>	≈ 18	≈ 3,7						
<i>Résistance calculée [Ω]</i>	490,3	636,3	76,8	75,4	74,9	75,4	82,8	75,7	45,7
<i>Résistance mesurée [Ω]</i>	1749,2	1608,1	124,1	130,1	131,8	128,6	136,6	130	64,5
<i>R mesurée/R théorique</i>	3,5	2,5	1,6	1,7	1,7	1,7	1,6	1,7	1,4
<i>Ecart type résistance (%)</i>	≈ 6		≈ 2,1						

Tableau V-4 : Caractéristiques géométriques et électriques des thermorésistances fabriquées par métallisation active sur substrat polyimide et écarts types entre les thermorésistances issues du même protocole. Les thermorésistances notées A_x , B_x et C_x correspondent à 3 différentes durées de métallisation.

Nous présentons à titre d'exemple le capteur C_6 . La **Figure V-13** montre une vue au MEB de ce capteur :

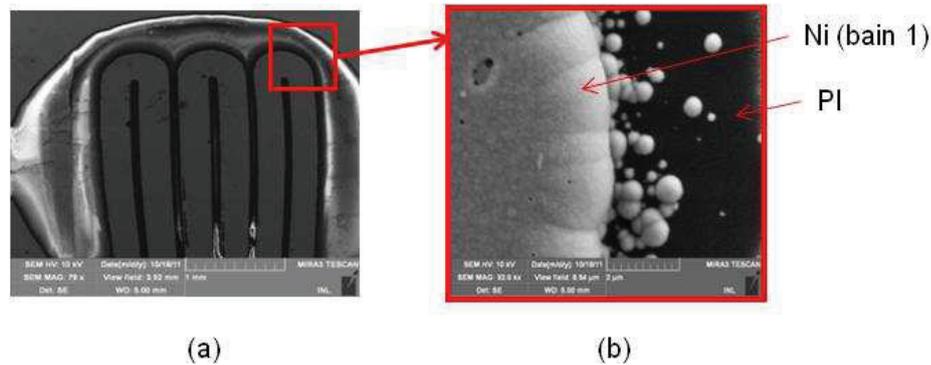


Figure V-13 : (a) image MEB de la thermorésistance C_6 (Ni/P) sur PI grossissement $\times 79$, (b) zoom au MEB sur une région de la thermorésistance grossissement $\times 32k$.

La Figure V-14 montre le résultat de la caractérisation au profilomètre : l'épaisseur de nickel déposée est en moyenne de $2,68 \mu\text{m}$ avec une métallisation d'une durée de 26 minutes.

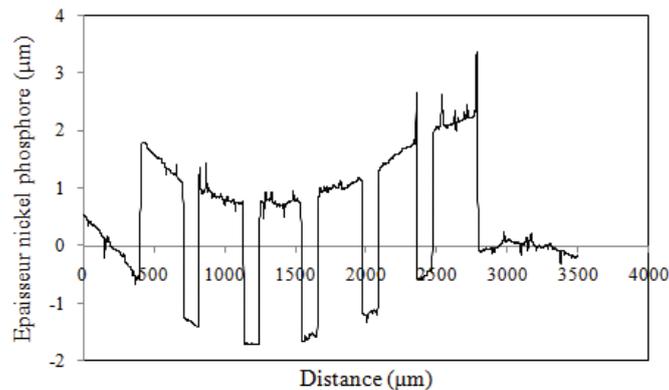


Figure V-14: Caractérisation au profilomètre mécanique d'une thermorésistance C_6 en nickel-phosphore sur polyimide.

Si nous revenons au **Tableau V-4**, il faut noter que les thermorésistances ont été fabriquées en trois séries notées A, B et C. Chaque série correspond à une durée de métallisation différente, soit 3-4 minutes pour la série A, 26 minutes pour la série C et 44 pour la série B. La différence de la durée de métallisation et du recuit (2 h à $200 \text{ }^\circ\text{C}$) influent sur l'épaisseur des dépôts de nickel. La caractérisation géométrique des thermorésistances réalisées montre un écart type sur l'épaisseur de 18 % pour les échantillons de la série A et de 3,8 % pour la série C. L'écart sur la largeur quant à lui n'excède pas 0,6 %. Les écarts sur l'épaisseur et sur la largeur des échantillons induisent une variation entre les résistances obtenues comprise entre 3,7 et 18 %. On peut donc conclure que le microtamponnage permet d'obtenir des motifs de largeur reproductible mais que la métallisation electroless est moins reproductible. Il faut noter que le calcul de la résistance théorique de chaque capteur a été effectué à partir des dimensions réelles (largeur et épaisseur) mesurées au profilomètre

mécanique. La valeur de la résistivité a quant à elle été tirée de la littérature, où l'on trouve, pour des dépôts de nickel-phosphore d'une teneur en phosphore de 7 %, une résistivité de l'ordre de $70 \mu\Omega.cm$ [28].

Le rapport entre les résistances mesurées⁵ et celles calculées (relation V-3) pour la série C est compris entre 1,4 et 1,7. Ce rapport traduit une résistivité un peu plus grande ($118 \mu\Omega.cm$) que celle de la littérature ($70 \mu\Omega.cm$). Cela peut être attribué à la présence de défauts dans la couche métallique. Nous pouvons remarquer également que les capteurs A_1 et A_2 présentent des couches beaucoup plus fines (414 et 319 nm) que les capteurs des séries B et C. Leur résistivité est beaucoup plus importante (1,5 et 2,1 fois plus grande respectivement) que celle des séries B et C, ce qui peut s'expliquer par la présence de défauts dans la couche et par la faible épaisseur des dépôts. Il est sans doute possible d'améliorer la qualité des dépôts grâce à un meilleur contrôle des paramètres du bain de métallisation (température, composition, stabilité,...). L'agitation au cours du bain pourrait permettre également d'avoir un dépôt de nickel d'une épaisseur plus uniforme sur le substrat polyimide.

La **Figure V-15** présente la réponse en température lors du premier cycle thermique appliqué à 3 échantillons pris de chaque série A_x , B_x et C_x . Par exemple, l'échantillon A_1 (**Figure V-15.a**) montre un comportement quasiment linéaire de la résistance avec la température.

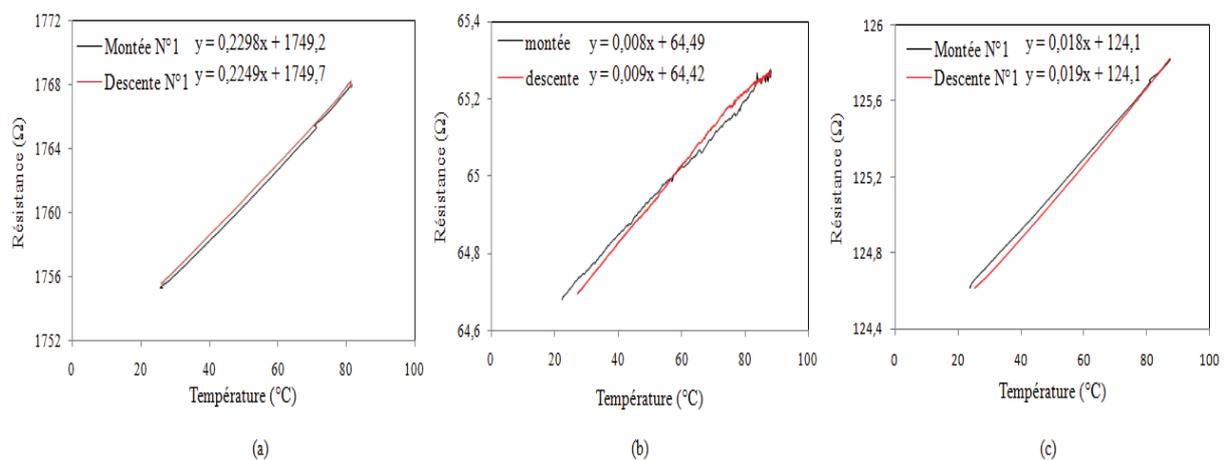


Figure V-15: Courbes de caractérisation (montée et descente en température) des thermorésistances (a) A_1 , (b) B_1 , (c) C_1 , en nickel-phosphore fabriquées par microtamponnage actif sur substrat polyimide.

Le résultat de l'application d'un second cycle thermique est présenté dans la **Figure V-16**.

⁵ Au multimètre

Réalisation d'une thermorésistance sur substrat polymère à l'aide de techniques de métallisation active

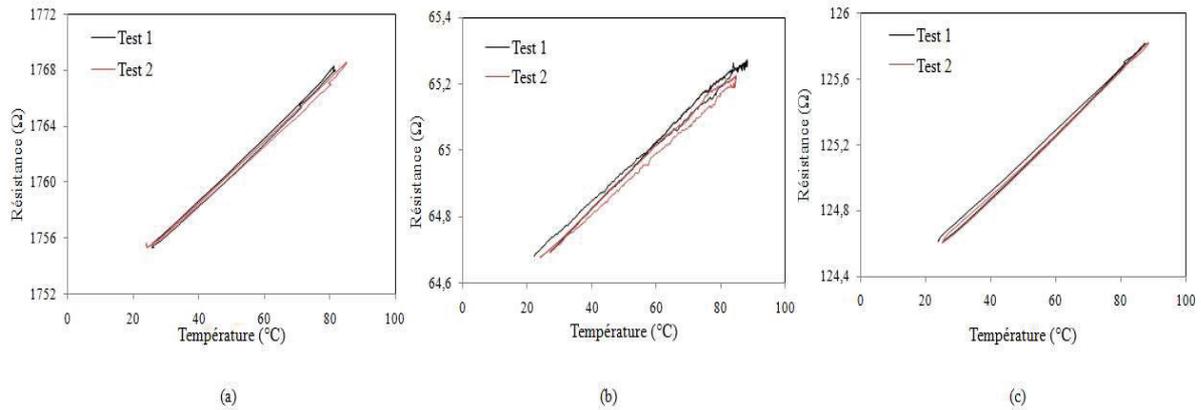


Figure V-16 : Courbes de caractérisation suite à l'application de deux cycles thermiques consécutifs sur les thermorésistances (a) A_1 , (b) B_1 et (c) C_1 , en nickel-phosphore fabriquées par microtamponnage actif sur substrat polyimide.

La réponse des trois échantillons aux deux cycles thermiques qui leur sont appliqués, est similaire. On note la présence d'une d'hystérésis de faible amplitude. Cela pourrait s'expliquer par la faible différence entre les coefficients de dilatation thermique du polyimide et du nickel-phosphore, qui sont respectivement de $2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{K}$ et de $1,3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{K}$.

Le **Tableau V-5** résume les résultats des caractérisations des 3 séries de thermorésistances sur polyimide. La sensibilité des dépôts, le coefficient de température des échantillons ainsi que la précision des mesure y sont regroupés.

	Série A	Série B	Série C
Sensibilité moyenne ($\Omega/^\circ\text{C}$)	0,22	0,01	0,02
Coefficient de température moyen α ($^\circ\text{C}$) ($R_0 = 100 \Omega$)	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}
R^2	0,999	0,999	0,992
Précision ($^\circ\text{C}$) Gamme $T^\circ [25-90] ^\circ\text{C}$	2,5	3,6	3,3

Tableau V-5 : Récapitulatif des résultats de caractérisation électrique des thermorésistances en nickel-phosphore fabriquées par métallisation active.

En ce qui concerne le coefficient de température, l'étude de Dearden [29] montre que celui des couches déposées est de l'ordre de $\alpha = 5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour des concentrations de phosphore variant entre 7 et 12 % (**Figure V-17**). Cependant, cette valeur doit être considérée avec précaution puisque l'épaisseur des couches étudiées était de 25 nm. Le coefficient trouvé,

de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, est donc légèrement supérieur aux valeurs déterminées dans cette étude mais reste dans le même ordre de grandeur.

Mean Surface Resistivity $\Omega/\text{Squ.}$	T.C.R. ppm/ $^\circ\text{C}$	% Phosphorus by weight.	Film Thickness in nm
500,000	-10 to -100	5	22
50,000	± 50	7	25
500		12	40
50		12	67
5	+10 to +30	13	270
0.5	+50 to +100	16	2,500

Figure V-17 : Coefficient de température de couches de nickel phosphore en fonction du pourcentage de phosphore [29].

Plusieurs cycles thermiques ont été appliqués sur les thermorésistances afin d'observer le comportement des couches métalliques suite à des sollicitations successives en température (Figure V-18). Des modifications de résistance sont observées. Ainsi, sur l'échantillon A₁, le plus fin, nous observons une dérive de 13 Ω alors que la sensibilité ne change pas. Pour l'échantillon B₁, la dérive est de 0,25 Ω et la sensibilité diminue de 9 m $\Omega/^\circ\text{C}$ à 6 m $\Omega/^\circ\text{C}$. La dérive de l'échantillon C₁ est de 8,7 Ω et sa sensibilité passe de 18 m $\Omega/^\circ\text{C}$ à 42 m $\Omega/^\circ\text{C}$. Les thermorésistances A₂, C₃ et C₄ montrent le même comportement. On constate donc que la résistivité de la couche varie de manière importante en fonction des recuits effectués lors de la fabrication et de la caractérisation de la couche provoquant la modification de sa structure cristalline et ainsi de fortes variations de résistivité [30]. En effet, cette dérive peut s'expliquer par la migration du phosphore dans le nickel lors des élévations de température [31].

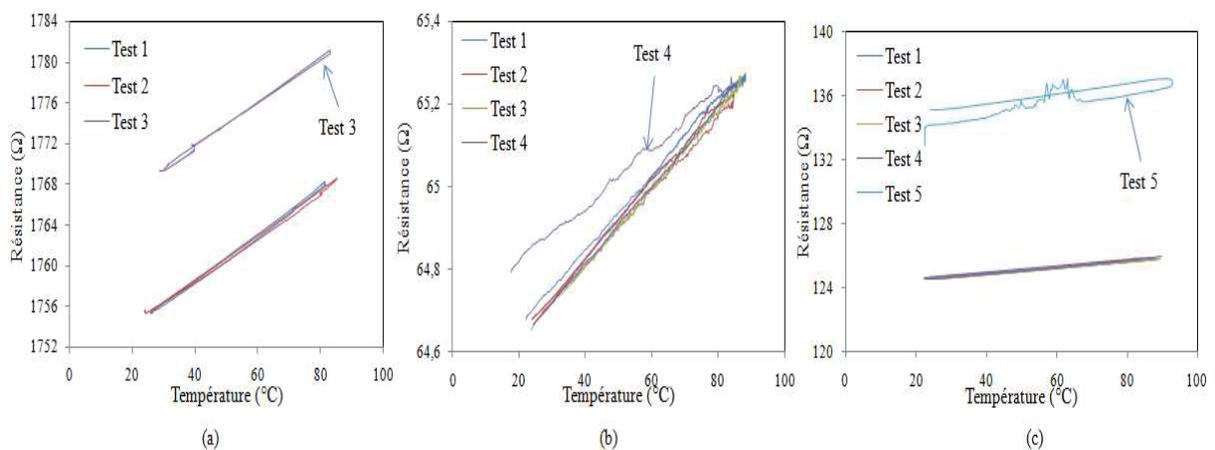


Figure V-18 : Observation de la dérive de la réponse des thermorésistances (a) A₁, (b) B₁ et (c) C₁, en nickel-phosphore fabriquées par microtamponnage actif sur substrat polyimide.

En conclusion, l'utilisation de substrat polyimide présentant un faible taux de dilatation permet la fabrication de thermorésistances par microtamponnage actif et croissance électroless de Ni/P. La variation de la résistance en fonction de la température est linéaire avec une faible hystérésis. La sensibilité des capteurs fabriqués est proche des valeurs rapportées dans la littérature. Cependant, les importantes dérives observées rendent ces capteurs inutilisables pour une mesure de température absolue. Pour des mesures relatives, il paraît possible d'utiliser ces capteurs, à condition de se limiter à un usage unique (dispositifs jetables). Une étude complémentaire systématique paraît donc nécessaire pour valider entièrement ce type de thermorésistance dont le comportement évolue avec le temps.

V.2.b. Bain de métallisation nickel-hydrazine

Dans ce bain, l'hypophosphite de sodium est remplacé par un autre agent réducteur : l'hydrazine (N_2H_4). Contrairement au NaH_2PO_2 , l'hydrazine permet d'avoir des dépôts de nickel relativement "pur". Nous avons fabriqué (en collaboration avec J. Coulm) une thermorésistance (R_3) sur polyimide à base de ce nouveau bain (**Figure V-19**). Puis nous avons tenté de la caractériser physiquement pour avoir une idée de l'épaisseur déposée. La caractérisation au profilomètre mécanique s'est avérée impossible car la rugosité du substrat noie la faible épaisseur des dépôts. L'analyse topographique de la thermorésistance R_3 d'une valeur de 720Ω , à l'aide d'un microscope à force atomique a permis d'estimer l'épaisseur du dépôt à environ 200 nm.



Figure V-19 : Thermorésistance (R_3) fabriquée par métallisation active (durée ~ 20 min) dans un bain électroless à base d'hydrazine sur un substrat polyimide.

. La thermorésistance R_3 a été caractérisée en fonction de la température au cours de 5 cycles thermiques; les résultats sont présentés dans la **Figure V-20**.

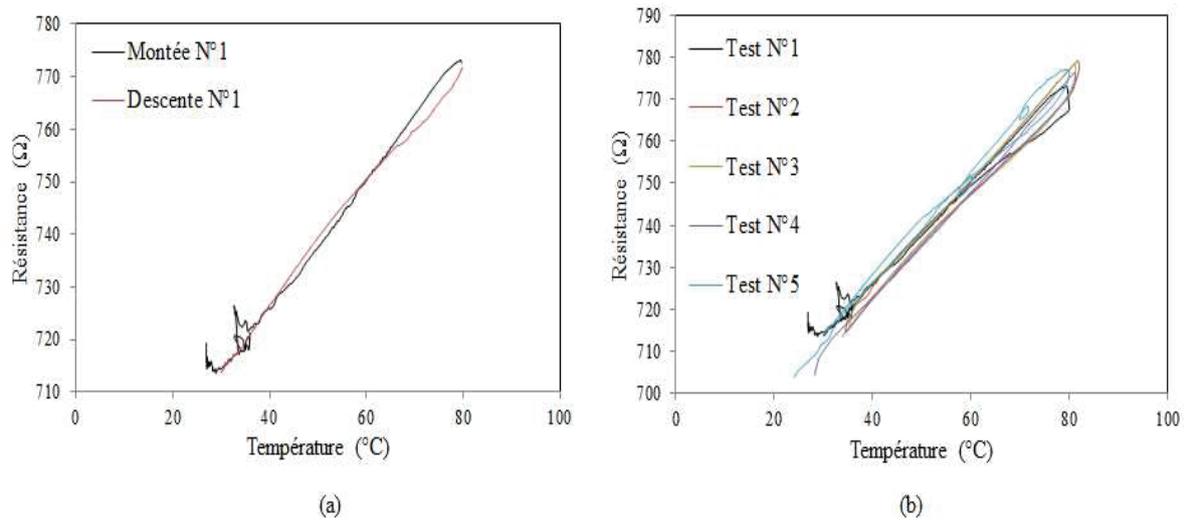


Figure V-20 : Courbes de caractérisation de la thermorésistance R_3 de 730 Ω en nickel hydrazine fabriquée par microtamponnage actif sur substrat polyimide : (a) une montée et une descente en température, (b) 5 cycles thermiques consécutifs.

l'évolution de la résistance (720 Ω) en fonction de la température est linéaire dans la plage de température 40-80 $^{\circ}\text{C}$ (pour la montée) (**Figure V-20**). Le coefficient de température moyen est de $1,65 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Il n'est certes pas de la même grandeur que celui du nickel pur ($\alpha = 5,86 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) mais ce nouveau bain a permis d'augmenter la sensibilité de nos dépôts d'un facteur 13 par comparaison aux dépôts Ni/P ($\alpha = 1,24 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). De plus ce capteur a résisté aux cinq cycles thermiques qui lui ont été appliqués. Toutefois la précision n'est pas meilleure que $\pm 7,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (en prenant une valeur majorée de ΔT sur les 5 cycles réalisés).

Les résultats préliminaires obtenus avec la thermistance élaborée avec le bain autocatalytique nickel hydrazine sont encourageants. La sensibilité obtenue est acceptable mais la valeur des cycles d'hystérésis est importante. Il reste à vérifier la reproductibilité du protocole en fabriquant plusieurs séries d'échantillons, dont le vieillissement est également à étudier.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré les résultats obtenus suite à la fabrication de thermorésistances et à leur caractérisation. Deux méthodes de fabrication ont été adoptées.

La première méthode, classique par lift-off, a été utilisée pour élaborer deux thermorésistances l'une sur verre à base de nickel et l'autre sur COC à base d'or.

La thermorésistance sur verre montre un comportement relativement linéaire. La sensibilité du nickel déposé par évaporation est plus faible que la sensibilité théorique attendue. Nous attribuons cette différence à la présence de la couche d'accroche en chrome dont l'influence est à étudier. La précision du capteur est de $\pm 4,3$ °C dans la gamme 20-90 °C. Ce capteur n'a été testé que durant deux cycles thermiques; aucun problème de dérive n'a été observé mais il conviendrait de procéder à des tests plus poussés.

La thermorésistance en or sur substrat COC présente une forte hystérésis. Après plusieurs cycles de température consécutifs, l'hystérésis diminue. Les cycles d'hystérésis convergent vers un cycle limite; sur le cycle limite la précision du capteur est $\pm 1,6$ °C dans la gamme 35-95 °C. L'hystérésis provient probablement de la différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'or d'une part et du COC d'autre part. Là encore, nous n'avons testé qu'un seul dispositif. Il conviendrait de procéder à des tests plus poussés.

La seconde méthode employée pour l'obtention de thermorésistances, est le microtamponnage actif sur polyimide et la métallisation electroless dans des bains de nickel. Deux types de bains ont été testés.

A l'aide du premier banc electroless nickel/hypophosphite de sodium, neuf thermorésistances ont été produites puis caractérisées (64,5 à 1749,2 Ω). Cela a permis de démontrer que le microtamponnage permet de définir le motif de manière répétable. Le banc electroless induit une plus grande imprécision pour l'épaisseur de nickel. Sur les deux premiers cycles, la précision des 3 séries d'échantillons est comprise entre $\pm 2,5$ et $\pm 3,6$ °C. Malheureusement les dispositifs se sont révélés instables après plusieurs cycles thermiques. Les dispositifs ne sont donc pas fonctionnels. La raison de cette instabilité provient probablement de la migration du phosphore dans le réseau de nickel au cours des cycles thermiques.

C'est la raison pour laquelle, un deuxième bain electroless nickel-hydrazine (sans phosphore) a été testé. Un dispositif a été élaboré (720 Ω). Il s'est montré trois fois plus sensible que les précédents. Sa réponse n'a pas été détériorée après les 5 cycles thermiques appliqués. La précision du capteur est de $\pm 7,9$ °C sur les 5 cycles dans la gamme de température 25-80 °C. Là encore, nous n'avons testé qu'un seul dispositif. Il conviendrait de confirmer ces résultats avec des tests plus poussés.

A l'issue de ce travail exploratoire, notre conclusion est que nous avons pu démontrer que le microtamponnage actif permet de réaliser de manière reproductible des dépôts métalliques de différentes épaisseurs. Le principe d'utiliser ces dépôts pour la mesure de la température est intéressant et peut faire l'objet dans le futur d'une étude plus poussée.

Pour poursuivre ce travail, il conviendrait de choisir un substrat polymère dont la température de transition vitreuse est la plus éloignée possible de la température maximum de fonctionnement du dispositif. Il existe des polymères COC avec une température de transition vitreuse de 180°C.

Le design choisi pour le capteur de température est proche de celui d'une jauge de contrainte. Il conviendrait donc d'étudier sa forme pour diminuer l'influence d'une contrainte mécanique sur la résistance du capteur.

Pour ce qui concerne le choix du métal, il faudrait que son coefficient de dilatation thermique soit le plus proche possible de celui du polymère.

On pourrait aussi étudier une solution basée sur une architecture hétérogène avec un Lab-on-chip élaboré dans un premier polymère (COC) et un capteur de température disposé sur un polymère technique (polyimide par exemple).

Pour ce qui concerne l'intégration du capteur de température et du capteur de pH dans le même dispositif microfluidique, la solution finalement retenue au chapitre 2 est d'utiliser le microtamponnage passif pour définir directement les motifs des deux capteurs. Le métal retenu pour la thermorésistance est donc l'or. Ainsi nous diminuons les étapes technologiques par rapport à une solution hétérogène (dépôt unique). Le capteur de température pourrait être conditionné (stabilisation après plusieurs cycles thermiques) et recouvert d'une couche d'isolant électrique avant la fermeture du dispositif.

Références bibliographiques

- [1] R. M. Guijt, A. Dodge, G. W. K. van Dedem, N. F. de Rooij, and E. Verpoorte, “Chemical and physical processes for integrated temperature control in microfluidic devices.,” *Lab Chip*, vol. 3, pp. 1–4, 2003.
- [2] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, and A. Holzwarth, “Time-Resolved IR-Thermographic Detection and Screening of Enantioselectivity in Catalytic Reactions,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, pp. 2647–2650, 1998.
- [3] K. Möllmann, N. Lutz, M. Vollmer, and A. Sciences, “Thermography of Microsystems,” in *Inframation Proceedings*, vol. 1, 2004.
- [4] M. G. Roper, C. J. Easley, L. A. Legendre, J. A. C. Humphrey, and J. P. Landers, “Completely Noncontact Polymerase Chain Reaction in Microfluidic Chips,” *Anal. Chem*, vol. 79, pp. 1294–1300, 2007.
- [5] D. Ross, M. Gaitan, and L. E. Locascio, “Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye.,” *Anal. Chem.*, vol. 73, pp. 4117–23, 2001.
- [6] M. Klonz and T. Weimann, “Accurate thin film multijunction thermal converter on a silicon chip,” *Instrum. Meas. IEEE Trans.*, vol. 38, pp. 335 – 337, 1989.
- [7] I. Y. Han and S. J. Kim, “Diode temperature sensor array for measuring micro-scale surface temperatures with high resolution,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 141, pp. 52–58, 2008.
- [8] L. Schöler, B. Lange, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, N. Friedrich, D. Ehrhardt, F. Schönfeld, G. Zech, and M. Böhm, “Monolithically integrated micro flow sensor for lab-on-chip applications,” *Microelectron. Eng.*, vol. 78–79, pp. 164–170, 2005.
- [9] Georges Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Dunod. 2006.
- [10] J. F. Creemer, D. Briand, H. W. Zandbergen, W. van der Vlist, C. R. de Boer, N. F. de Rooij, and P. M. Sarro, “Microhotplates with TiN heaters,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 148, pp. 416–421, 2008.

- [11] S. Z. Ali and J. W. Udre, F.; Milne, William I.; Gardner, “Tungsten-Based SOI Microhotplates for Smart Gas Sensors,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 17, pp. 1408 – 1417, 2008.
- [12] K. D. Paik, S. P. L. Kihm, and D. M. Pratt, “Spatially and Temporally Resolved Temperature Measurements for Slow Evaporating Sessile Drops Heated by a Microfabricated Heater Array,” *J. Heat Transfer*, vol. 129, 2006.
- [13] P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, and C. a. Long, “Review of temperature measurement,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 71, p. 2959, 2000.
- [14] W. Yan, H. Li, Y. Kuang, L. Du, and J. Guo, “Nickel membrane temperature sensor in micro-flow measurement,” *J. Alloys Compd.*, vol. 449, pp. 210–213, 2008.
- [15] S. R. Choi, J. Hong, and D. Kim, “A micromachined AC thermal sensor for monitoring the liquid–gas interface in a microchannel,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 150, pp. 40–45, 2009.
- [16] J. Wu, W. Cao, W. Wen, D. C. Chang, and P. Sheng, “Polydimethylsiloxane microfluidic chip with integrated microheater and thermal sensor,” *Biomicrofluidics*, vol. 3, p. 12005, 2009.
- [17] H. Wu, B. Huang, and R. N. Zare, “Construction of microfluidic chips using polydimethylsiloxane for adhesive bonding,” *Lab Chip*, vol. 5, pp. 1393–8, 2005.
- [18] F. Lacy, “Investigating Thin Films for use as temperature sensors,” *Proceeding World Congr. Eng. Comput. Sci.*, 2007.
- [19] J.-M. AUTRAN, “Thermomètres à résistance métallique,” *Tech. l'ingénieur*, pp. 1–19, 1985.
- [20] Georges Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*. 2010.
- [21] Y. Parmantier, “Capteurs - Principes de constitution,” *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, 2013.
- [22] “http://www.allaboutcircuits.com/vol_1/chpt_12/6.html” .

- [23] “<http://www.atomer.fr>.” .
- [24] R. K. Jena, H. K. Taylor, Y. C. Lam, D. S. Boning, and C. Y. Yue, “Effect of polymer orientation on pattern replication in a micro-hot embossing process: experiments and numerical simulation,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, 2011.
- [25] C. Tellier and A. Tossier, “Variations Comparées De Différentes Propriétés Électriques De Couches Minces Métalliques Avec Leur Épaisseur,” *Rev. Phys. appliquée*, vol. 13, p. 441, 1978.
- [26] M. Gustafsson, A. Fischer, A. Ilyukhin, M. Maliarik, and P. Nordblad, “Novel polynuclear nickel(II) complex: hydrazine, sulfato, and hydroxo bridging in an unusual metal hexamer. Crystal structure and magnetic properties of $[\text{Ni}_6(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{10}$,” *Inorg. Chem.*, vol. 49, pp. 5359–61, 2010.
- [27] J. W. Park, E. H. Chae, S. H. Kim, J. H. Lee, J. W. Kim, S. M. Yoon, and J.-Y. Choi, “Preparation of fine Ni powders from nickel hydrazine complex,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 97, pp. 371–378, 2006.
- [28] M. Schlesinger, “Electroless deposition of nickel,” in *Modern electroplating 5th edition*, vol. 4, no. 3, M. Schlesinger and M. Paunovic, Eds. pp. 447–458, 2010.
- [29] J. Dearden, “Electroless Plating – Its Applications in Resistor Technology,” *Electrocompon. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 103–111, 1976.
- [30] J. P. Marton and M. Schlesinger, “The Nucleation, Growth, and Structure of Thin Ni□P Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 115, pp. 16–21, 1968.
- [31] M. Viard, R. Charotte, and J. Flechon, “Résistivité des films minces de nickel phosphore déposés par voie chimique,” *Thin Solid Films*, vol. 35, pp. 237–246, 1976.

Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit présente les résultats obtenus lors du développement d'un capteur pH accompagné d'un capteur de température et de leur intégration dans un système microfluidique polymère. L'intégration de fonctions intelligentes comme la détection ou la mesure apporte une valeur ajoutée à des pièces plastiques réalisées par des techniques connues de la plasturgie telle que le thermoformage et la thermo-injection.

Dans le chapitre I, une étude bibliographique a d'abord été menée sur les matériaux les plus courants dans le domaine de la microfluidique et les techniques de fabrication associées. Cette étude a mis en évidence que pour du prototypage rapide de canaux microfluidiques l'usinage constituait une voie intéressante et que pour de la fabrication à plus grande échelle le thermoformage est mieux adapté. Concernant la métallisation, notre étude a montré que le microtamponnage peut être exploité pour la fabrication de motifs métalliques sur substrat polymère. Dans ce travail de thèse, nous l'avons appliqué à la réalisation d'un capteur pH (voie passive) et d'un capteur de température (voie active).

Dans le chapitre III, nous avons étudié la formation du film d'oxyde d'iridium par électrodépôt et avons caractérisé sa sensibilité au pH. Différents protocoles d'électrodépôt ont été utilisés : (i) voltammétrie cyclique, (ii) courant constant, (iii) potentiel constant, (iv) potentiel pulsé. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'importance de l'uniformité de la couche d' IrO_x pour sa sensibilité. Ainsi, pour chaque méthode d'électrodépôt, nous avons déterminé des paramètres permettant d'obtenir une sensibilité de ~ -73 mV/pH et une stabilité de cette sensibilité de ~ 3 % sur 1 mois.

Du point de vue de la fabrication de ces couches, la méthode par potentiel pulsé présente l'avantage d'un temps de dépôt court de 1 min 15 s, ce qui permettrait de l'intégrer dans une chaîne industrielle de production de masse. Il serait intéressant d'étudier dans le futur ces films IrO_x par des techniques telles que XPS et diffraction X afin de déterminer leur composition, leur stœchiométrie et l'état d'oxydation de l'iridium. L'étude des interférents possibles restent également à faire.

Dans le chapitre IV, nous avons associé ces films IrO_x à des électrodes de référence AG/AgCl (obtenues également par électrodépôt sur or), afin de réaliser une cellule potentiométrique de mesure du pH. Comme déjà décrit dans la littérature, la réalisation

d'électrodes de référence stables en microfluidiques est un réel défi. Dans notre travail, nous avons obtenu des électrodes présentant des dérives de ~ 2 mV/h à pH 7. Cette valeur ramenée à une dérive en pH est de 0,03 pH/h, valeur largement supérieure à celle mesurée pour les films IrO_x (5×10^{-3} pH/h). Nous pouvons néanmoins conclure que pour des applications futures ciblées, pour ces électrodes (suivi métabolique), cette dérive reste inférieure aux valeurs attendues (0,6 à 0,12 pH/h à pH 7).

L'étude de la précision de la réponse reste à réaliser. Nous avons en effet démontré une bonne précision pour des solutions de $\text{pH} < 5$ et des précisions moins bonnes pour des $\text{pH} > 11$.

Par ailleurs, des expériences d'intégration de cellules électrochimiques composées d'électrodes IrO_x et Ag/AgCl ont pu être réalisées suivant deux approches : la voie *in-situ*, qui consiste à fonctionnaliser les électrodes une fois intégrées (dispositif collé), et la voie *ex-situ* dont le principe repose sur la fonctionnalisation externe des électrodes puis la fermeture du dispositif par collage.

L'approche *in-situ* n'a pas fourni de résultats probants puisque la sensibilité de dépôts issus de cette approche est très faible (≈ -26 mV/pH). Alors que l'approche *ex-situ* a démontré sa capacité à fournir des dépôts fonctionnels dont la sensibilité avoisine -63 mV/pH. C'est donc cette voie là qui a été adoptée pour la fonctionnalisation du capteur pH avant son intégration dans le dispositif polymère, de plus il est facile d'envisager d'intégrer cette méthode dans une chaîne de fabrication industrielle.

Nous avons également proposé une configuration originale de mesure différentielle de pH adaptée à la microfluidique où l'échantillon et la solution de référence ne sont pas contaminés. Cette approche doit encore être implémentée dans un dispositif en COC et utilisée dans l'application ciblée de suivi métabolique de cellules cancéreuses.

Des études de reproductibilité et de stabilité des cellules électrochimiques ainsi intégrées doivent être envisagées pour le futur.

Dans le chapitre V, nous avons étudié les étapes de fabrication d'un capteur de température sur polymère.

Nous avons tout d'abord travaillé sur des thermorésistances en nickel car le coefficient de température de ce matériau est très intéressant, il est abordable et accessible au niveau de la plateforme NANOLYON. La thermorésistance a été fabriquée suivant deux méthodes : par

lift-off à base de nickel "pur", puis par microtamponnage actif et métallisation dans des bains autocatalytiques sur substrat polyimide.

A l'issue de la première méthode, deux thermorésistances, l'une en nickel sur verre et l'autre en or sur COC ont été réalisées. La première thermorésistance montre un comportement relativement linéaire avec un coefficient de température de $4,2 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$. Celui-ci est légèrement inférieur au coefficient de température attendu pour du nickel (entre $0,55 \times 10^{-3}$ et $0,7 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$). Cette différence peut provenir de la présence de la couche d'accroche en chrome. Quant à la seconde thermorésistance (or sur COC), elle présente de fortes hystérésis qui diminuent au cours des nombreux cycles thermiques qu'elle a subi, cependant la valeur de la thermorésistance a dérivé de 25 Ω . La différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la couche métallique pourrait être à l'origine de ces hystérésis. Au dernier cycle appliqué, la thermorésistance présentait une précision de $\pm 1,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ dans la gamme 35-95 $^\circ\text{C}$. L'approche de microtamponnage actif sur substrat polyimide a fourni des nombreux échantillons. A l'aide du premier bain testé (à base d'hypophosphite de sodium), les dépôts de nickel comportaient une teneur d'environ 7 % de phosphore. Cette composition donnait lieu à des résistivités plus faibles ($\sim 2 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$) mais qui convergent avec les valeurs trouvées dans la littérature. Toutefois, après plusieurs cycles thermiques, la majorité des thermorésistances montrent des dérives importantes du comportement R(T). Là encore, la présence du phosphore et sa migration dans le réseau de nickel, pourrait être à l'origine de cette instabilité.

Un second bain de métallisation a été testé. Sa composition (à base d'hydrazine) nous a permis d'obtenir des dépôts de nickel relativement "pur", dont la sensibilité était 3 fois plus élevée que celle des dépôts nickel-phosphore. L'échantillon fabriqué montre un coefficient de température de $1,65 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$, il a également résisté aux 5 tests qu'il a subi sans dérive importante. Quoiqu'il en soit la stabilité des capteurs est, pour l'instant, insuffisante pour envisager des applications pratiques.

Des investigations supplémentaires sont à faire pour la suite de ce travail de thèse. Bien que les techniques de microstructuration soient maîtrisées, les protocoles de métallisation peuvent être améliorés notamment concernant la métallisation par voie active. Néanmoins, les résultats obtenus avec la thermorésistance en or sur COC sont encourageants si l'on veut par exemple réaliser les deux capteurs (pH et température) par microtamponnage passif, de manière homogène (métal et support uniques : or sur COC).

Annexes

Annexe 1 : résine SU-8

La SU-8 (**Figure 1**) connaît une utilisation croissante depuis le milieu des années 90. Elle a été développée par IBM (Watson Research Center: US Patent No. 4882245, 1989). Cette résine est un bon matériau pour la photolithographie ainsi que pour les applications MEMS [1][2].

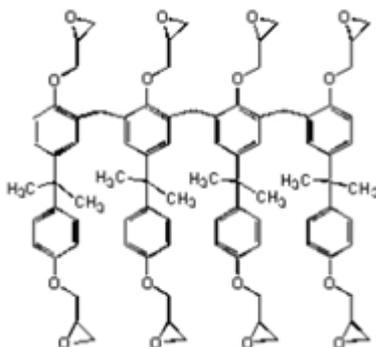


Figure 1 : Molécule SU-8 avec ses 8 groupes Epoxy (structure idéale car elle existe dans une grande variété de tailles et de formes) [3].

C'est une résine époxy de type Novolac (résines de phénol-formaldéhyde dont le rapport molaire formaldéhyde/phénol est inférieur à 1) dont la structure chimique de la fonction de base est Ether Glycidyle de Bisphénol A. En ajoutant à la résine un photo-initiateur (sel triarylsulfonium) et un solvant organique le GBL (Gamma-Butyrolactone) qui détermine, par sa quantité, la viscosité du mélange et par la même les gammes d'épaisseurs de dépôt. La SU-8 devient une résine photosensible dont le photo-initiateur est sensible à l'ultraviolet (365 nm-436 nm). Dans cette gamme longueurs d'ondes, la SU-8 absorbe peu d'énergie ce qui lui confère la potentialité d'atteindre de fortes épaisseurs [4], tout en conservant un très bon facteur de forme, pouvant atteindre des valeurs de 20 à 50 et des flancs pratiquement verticaux (**Figure 2**).

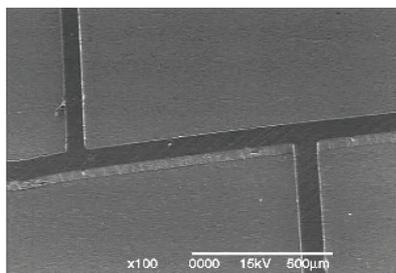


Figure 2 : Canaux microfluidiques en SU-8 sur silicium [5].

Grâce à sa fonction aromatique (cycles carbonés hexagonaux) et à sa structure hautement réticulée, la SU-8 devient chimiquement et thermiquement stable après exposition aux UV [4]. Elle a également l'avantage de supporter de fortes températures, sa température de transition vitreuse après réticulation (T_g) étant de 200°C et sa température de destruction (T_d) de 380°C [6].

Plusieurs techniques existent pour la fabrication de canaux microfluidiques en SU-8. Guérin et Chung l'utilisent non réticulée comme couche sacrificielle [6][7]. Fu exploite le pouvoir d'absorption de la SU-8 qui dépend de la longueur d'onde utilisée pour faire des canaux microfluidiques fermés [9]. Il est vrai que cette technique présente la possibilité de structurer un canal microfluidique dans une seule et même couche, le contrôle de l'épaisseur du capot recouvrant la canalisation et la possibilité (en théorie) de faire du multi-niveaux, mais la technologie est difficile à mettre en œuvre ce qui limite les designs possibles. De plus les applications biologiques ou chimiques nécessitent souvent des canaux longs de plusieurs centimètres, c'est là où la technique connaît ses limites notamment à cause de la difficulté de libérer la résine non réticulée lors du développement. Abgrall, Tuomikoski et Franssila décrivent des films secs de SU-8 non réticulée, fabriqués par une méthode de laminage [10][11], un procédé complexe car il s'agit de déposer plusieurs niveaux de SU-8 sur un substrat de silicium oxydé afin de construire graduellement un canal microfluidique. D'après Li, l'efficacité de cette méthode reste relativement faible en termes de reproductibilité et d'homogénéité [12]. La SU-8 est également utilisée pour fabriquer des maîtres-modèles à l'aide d'une technique appelée UV-LIGA (**Annexe 2**).

Compte tenu de ces caractéristiques, la SU-8 paraît répondre à tous les besoins de la fabrication de microsystèmes polymères, cependant elle s'avère délicate à manipuler et à mettre en œuvre. Les conditions de température et d'hygrométrie de la salle blanche, influent considérablement sur le résultat escompté, sans oublier que la grande variété de résines SU-8, oblige le manipulateur à revoir la totalité de ses paramètres technologiques à chaque type de résine utilisée [13].

Annexe 2 : UV-LIGA

Le protocole de fabrication de maîtres-modèles en UV-LIGA est le suivant :

- i. Le polissage :
 - Le disque en inox 316L est poli à l'aide de tapis de différentes tailles de grains (successivement 600, 1200, 2400 puis 4000) pendant 15 min pour chaque papier de polissage à une vitesse de 100 tr/min,
 - Le disque est ensuite nettoyé dans un bain ultrasons d'isopropanol, puis passé dans un plasma O₂ (200 mTorr, 200 W, 100 cm³/min, 10min).

- ii. Une première étape d'électrodéposition pleine plaque du disque à l'aide de deux bains de nickel successifs (Wood puis Watts). Pour ce faire la pièce est placée dans le bain contenant les solutions d'électrodéposition. La pièce est polarisée négativement alors qu'une électrode de nickel est connectée à l'anode d'un générateur de courant. Les conditions d'électrodéposition sont décrites ci-dessous :
 - a) Bain nickel de Wood (la composition est donnée par la suite)
 - Température optimale entre 55 et 57 °C
 - Densité de courant : 30 mA/cm²
 - Voltage inférieur à 10 V
 - Vitesse de rotation agitateur du bain : 500 tr/min
 - Durée de l'opération ≈ 5 min
 - b) Bain nickel de Watts (la composition est donnée par la suite)
 - Température optimale entre 55 et 57 °C
 - Densité de courant : 50 mA/cm²
 - Voltage inférieur à 10 V
 - Vitesse de rotation agitateur du bain : 700 tr/min
 - Durée de l'opération ≈ 10 min

La couche de nickel ainsi obtenue a une épaisseur variant entre 10 et 15 µm et permet d'améliorer l'adhésion de la couche microstructurée de nickel par la suite (le nickel microstructuré accroche mieux sur du nickel que sur de l'inox).

iii. L'insolation :

- La résine photosensible SU-8 (environ 3 ml) est déposée par centrifugation (500 tr/min pendant 15 s puis 1800 tr/min pendant 30 s), sur le disque recouvert de nickel à nouveau poli. L'épaisseur de résine obtenue est comprise entre 100 et 150 μm ,
- Le premier recuit est réalisé à 65 °C pendant 7 min puis à 95 °C pendant 30 min,
- La résine est insolée à travers un masque et reçoit une dose d'UV de 8 mJ/cm² pendant 31s,
- Un second recuit est réalisé à 65 °C pendant 5 min puis à 95 °C pendant 7 min,
- La résine est développée dans un bain de PGMEA¹ (ou à la pissette),
- Le disque est rincé à l'isopropanol pour arrêter la réaction de développement,
- Eventuellement un nettoyage au plasma (O₂ 100 cm³/min + SF₆ 1 cm³/min) peut être appliqué pour éliminer les résidus de résine.

iv. La seconde étape d'électrodéposition est réalisée dans un premier bain nickel de Wood pendant 5 min, puis dans le second bain nickel de Watts pendant environ 1 h (en fonction de l'épaisseur de la résine \approx 100 μm). Entre les deux bains il est préférable de laisser la pièce dans de l'eau désionisée.

v. Polissage : le disque est une nouvelle fois poli pour enlever l'excédent de nickel électrodéposé (papier 1200, 100 tr/min)

vi. Elimination de la résine (removal) : La résine est éliminée à l'aide du remover PG chauffé à 80°C dans un bain ultrasons. L'opération peut durer 1 h pour enlever toute l'épaisseur de résine SU-8. Le disque est ensuite rincé à l'isopropanol. Si nécessaire un nettoyage au plasma O₂ (200 mT, 200 W, 100 cm³/min, 10 min) peut être appliqué.

vii. Un dernier recuit à 200 °C pendant 20 min est appliqué au disque. Le but étant de le préparer à l'opération de thermoformage (durée 8 min) des canaux microfluidiques.

Les conditions de préparation et la composition des bains d'électrodéposition sont décrits ci-dessous :

1) Bain de nickel de Wood :

- Chauffer 2,5 L d'eau à environ 50 °C,

¹Propylène glycolmonométhyléther acétate

Annexes

- Dissoudre 960 g de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$),
 - Ajouter 500 mL d'acide chlorhydrique (HCl 37 %),
- 2) Bain nickel de Watts :
- Chauffer environ 3 L d'eau à $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$,
 - Dissoudre 1425 g de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 300 g de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et 225 g d'acide borique (H_3BO_3),
 - Ajouter 5 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30%, dilué 1:10),
 - Après 10 min, compléter avec de l'eau jusqu'à 5 L,
 - Ajuster le pH à 4,3 avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) dilué 1:10,
 - Ajouter 5 mL de SIRIUS-TOP et de 50 mL de SIRIUS-BASIS.

Annexes

solution dans laquelle elle trempe, c'est-à-dire en fonction de son pH. Cette membrane doit être hydratée afin de permettre l'échange entre les cations monovalents (les cations bis- et trivalents sont fortement emprisonnés dans la structure en silicate) du réseau (verre) et les ions H^+ de la solution.

La membrane de verre doit donc être conductrice, cette conduction nécessite (implique) le mouvement des ions H^+ , les ions Na^+ sont les porteurs de charge à l'intérieur de la membrane. La position de l'équilibre de cette réaction est déterminée par l'activité des ions H^+ dans les solutions de part et d'autres de la membrane. La surface où la dissociation est la plus grande devient négative et un potentiel E_1 se développe à travers la membrane. La valeur de ce potentiel dépend du taux d'ions H^+ présents dans les deux solutions (interne et externe). C'est cette différence de potentiel qui sert de paramètre d'analyse dans les mesures potentiométriques du pH.

L'électrode de verre peut être mise en contact avec de puissantes espèces oxydo-réductrices, des protéines ou des gaz, dans des environnements visqueux ou semi-solides, cependant des erreurs peuvent survenir lors de son utilisation (**Tableau 1**).

Annexes

Source de la perturbation	Effets	Solution
Erreur alcaline à pH élevé	A partir de pH=12, participation non désirée des ions alcalins Na ⁺ (ou Li ⁺) qui se lient aux groupes silanolate (SiO ⁻), et modifient la charge globale de la surface externe de l'électrode	Utiliser autre type de verre (verre U: armé d'une structure en fil inoxydable)
Erreur acide à pH < 0.5	Le pH mesuré est supérieur au pH réel, car la présence en quantité de H ⁺ sature les sites du verre	
Stockage à sec	<ul style="list-style-type: none"> - Perd ses propriétés - Dérive du point zéro (point d'interception) 	
Solution contenant du HF	<ul style="list-style-type: none"> - Attaque et dissolution de la membrane de verre, - Potentiel de corrosion pendant la mesure, - Durée de vie raccourcie 	<ul style="list-style-type: none"> - Eviter les solutions à base de HF - Utiliser l'électrode de Sb
Hautes températures	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation rapide de la résistance de la membrane (vieillesse) - Effets de polarisation et dérive 	Utiliser autre type de verre (verre U: armé d'une structure en fil inoxydable)
Basses températures	<ul style="list-style-type: none"> - Résistance élevée de la membrane - Effets de polarisation 	Utiliser un autre type de verre (verre T : verre incorporant des fils électriques chauffants)
Milieu non aqueux	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilité réduite - Temps de réponse long 	- Stockage dans l'eau
Dépôt de solides sur la surface de la membrane	<ul style="list-style-type: none"> - Temps de réponse long - Point zéro décalé - Diminution de la pente 	- Nettoyage en utilisant des solvants ou acides forts

Tableau 1 : Sources de perturbations de mesure de pH, effets et solutions [18].

Annexes

L'électrode de verre ainsi décrite possède des caractéristiques satisfaisantes en terme de précision ($\pm 0,1$ pH) et de résolution (0,01 pH). Néanmoins, elle présente quelques inconvénients : sa réponse dépend de la pression et de la température, elle nécessite une calibration à l'aide de solutions tampons, sa réponse est lente, elle est mécaniquement fragile et son interférence avec certains ions ainsi que ses dimensions limitent son utilisation.

Annexe 4 : pH-FET (Ion-Selective-Field-Effect-Transistor)

Appelé aussi Chem-FET, initialement décrit en 1970 par Bergveld [19]. Son fonctionnement est analogue à un transistor à effet de champs (MOSFET) à l'exception que l'oxyde de grille n'est pas recouvert d'un métal mais d'une membrane sélective aux ions et exposée à l'électrolyte dont on veut déterminer la concentration pour ces ions [20]. Un potentiel de référence est appliqué au système électrolyte-oxyde-substrat par le biais d'une électrode de référence plongeant dans la solution (**Figure 4**).

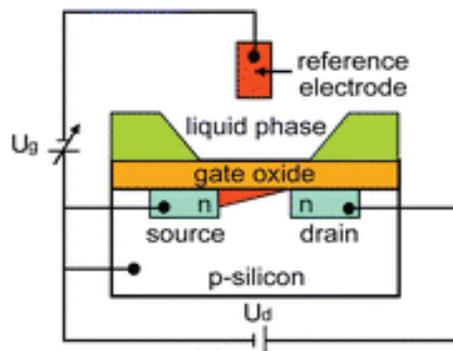


Figure 4 : Représentation schématique d'un ISFET [21].

La membrane consiste en des couches de SiO_2 , Si_3N_4 , Ta_2O_5 ou Al_2O_3 (**Tableau 2**). Dans le cas de la détermination de l'activité des ions H_3O^+ (mesure de pH), le Ta_2O_5 est le plus adapté. L'oxyde de grille est amphotérique, il peut accepter des protons ou en libérer.

Matériau de grille	Sensibilité	Réponse et stabilité
SiO_2	20-40 mV pH^{-1}	<ul style="list-style-type: none"> • Réponse non linéaire • Réponse subnernstienne • Courte durée de vie
$\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ sur silicium Canal: 20 μm x 100 μm . Electrode de référence: Ag AgCl NaCl	53 mV pH^{-1}	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de réponse élevé. • Sensibilité décroissante dans le temps (formation d'oxynitride) • Réponse nernstienne • Durée de vue supérieure à une année
Al_2O_3	53-57 mV pH^{-1}	<ul style="list-style-type: none"> • Réponse linéaire • Très faible dérive
Ta_2O_5	55-59 mV pH^{-1}	<ul style="list-style-type: none"> • Réponse linéaire • Photosensibilité non désirée

Tableau 2 : Propriétés des ISFET à différents matériaux de grille [22].

Annexes

Le fonctionnement de l'ISFET est basé sur les mécanismes d'absorption de charges à l'interface solide/électrolyte, ce phénomène entraînant la modulation de sa tension de seuil. Le principe de mesure est basé sur le contrôle du courant circulant entre deux électrodes semi-conductrices l'une appelée drain et l'autre source. Les ions H^+ se trouvent à la surface de la membrane sensible proportionnellement au pH. La charge positive de ces ions produit un champ électrique qui influence le courant entre le drain et la source. Lorsque la valeur du pH change, le courant varie. Afin de le maintenir constant, un potentiel de contrôle est appliqué entre la grille et la source, à travers une électrode de référence dont le fonctionnement est similaire à la référence d'une électrode de verre conventionnelle. La variation de cette tension de contrôle (U_{GS}) permet de mesurer le pH de l'échantillon.

Les ISFET peuvent être utilisés dans des conditions extrêmes de température ou de pression sur des échantillons liquides et semi-solides. Ils présentent de nombreux avantages comme la robustesse, la rapidité de réponse ($<1\text{sec}$), la précision pour des valeurs de pH extrêmes, mais surtout ils n'ont pas besoin d'être hydratés. Leurs dimensions sont telles que l'on peut réaliser une mesure de pH sur une goutte d'eau de pluie d'environ $5\mu\text{L}$, ou détecter la présence de *Lactobacillus Acidophilus* dans $1\mu\text{l}$ d'échantillon. Ils sont 50 fois plus petits que la plus petite des microélectrodes de pH [23].

Cependant la fabrication en masse des ISFET, comme n'importe quel composant électronique de complexité similaire, est étroitement liée à la technologie silicium et nécessite la mise en œuvre d'investissements lourds et de matériels performants.

Les ISFET sont très sensibles aux changements brusques de température, sont photosensibles (présence de jonctions P-N) et peuvent être détériorés s'ils sont mis en contact avec certains produits comme le chlore par exemple. Ils nécessitent des sources d'énergie à cause de l'effet FET et ne conviennent pas à une implantation à long terme dans des environnements *in vivo* par exemple, notamment à cause de leur dérive temporelle qui implique une calibration fréquente et leur courte durée de vie [24][25].

Annexe 5 : Méthodes optiques de mesure du pH

La plus basique de ces méthodes est sans doute la colorimétrie [26]. Elle fait appel à la lumière du jour, à un indicateur de pH et à l'œil humain. L'indicateur de pH est soit sous forme de solution ou de ruban (ou bâtonnets). La solution indicatrice (Bleu de bromothymol, Rouge Congo,...) est ajoutée à l'échantillon dont on désire mesurer le pH, celle-ci prend une couleur particulière suivant son pH. La couleur est simplement comparée à une échelle de référence pour en déduire le pH. On peut également se servir de bâtonnets plastiques (ou de rubans) sur lesquels est déposé l'indicateur de pH, il suffit de plonger le bâtonnet dans l'échantillon de pH inconnu, le principe reste le même qu'avec la solution indicatrice.

La colorimétrie est une méthode de choix pour les mesures isolées (mesurer le pH d'une piscine privée), toutefois elle ne répond pas aux exigences de haute précision. La valeur mesurée dépend entre-autres de la lumière du jour et de la perception des couleurs par l'utilisateur. La combinaison de plusieurs indicateurs permet de couvrir une large plage de mesure. L'incertitude des méthodes colorimétriques est de loin supérieure à celle des méthodes électrochimiques. La résolution des bâtonnets indicateurs disponibles dans le commerce est $\Delta\text{pH} = 0,5$ au mieux. La mesure photométrique du pH applique les mêmes principes que la colorimétrie, mais la mesure de l'intensité de la couleur est faite par un photomètre. Ces appareils comportent une lampe comme source de lumière et un élément photosensible comme récepteur. La mesure photométrique de pH donne des résultats plus reproductibles que ceux de la colorimétrie. De plus, la sensibilité supérieure du récepteur de lumière donne une plus grande résolution de la mesure. Cependant le matériel mis en œuvre est plus coûteux.

Annexe 6 : fabrication de dépôts IrO_x par SIROF (Sputtering iridium oxide films)

Cette technique consiste à utiliser la pulvérisation cathodique dans un plasma d'argon et d'oxygène pour déposer une couche d' IrO_x sur un substrat. Des ions d'argon sont accélérés par un champ électrique continu en direction d'une cathode (cible en iridium). Les atomes d'iridium sont éjectés de la cible et en présence d' O_2 , une couche d' IrO_x est déposée sur le substrat iridium [27].

Cette méthode a l'avantage d'être compatible avec la miniaturisation. Cependant, elle est très coûteuse en raison du coût élevé des cibles d'iridium et également des équipements spécifiques requis pour un tel dépôt. Les films préparés par cette technique sont caractérisés par une faible interférence avec des cations métalliques et une haute interférence avec l'oxygène dissous. Ils fournissent également une réponse nernstienne reproductible. La dérive du potentiel et l'interférence redox sont liées aux conditions de pulvérisation : la pression d'oxygène et d'argon, l'humidité, la vitesse de dépôt, la température du substrat et le champ électrique [28].

Annexe 7 : fabrication de dépôts IrO_x par TIROF (Thermal deposition of iridium oxide films)

Dans ce procédé, le dépôt d'IrO_x est obtenu par la décomposition thermique de sels d'iridium ou de l'oxydation du matériau d'iridium. Plusieurs méthodes de préparation d'électrodes TIROF ont été proposées dans la littérature [29][28] :

- la pyrolyse de l'IrCl₃ sur un substrat en titane à 400-500 ° C;
- l'oxydation du fil d'Iridium dans un KNO₃ fondu à 420 ° C;
- l'oxydation directe d'iridium métallique à 800 °C, préalablement humidifié dans une solution de NaOH à l'air;
- l'oxydation thermique en présence de carbonate de lithium conduit à une couche épaisse d'environ 20 µm très stable.

Les couches obtenues ont généralement un aspect sec fissuré. La dérive du potentiel est le principal obstacle à la généralisation de cette technique.

Annexe 8 : fabrication de dépôts IrO_x par AIROF (Anodic oxidation of iridium oxide films)

Dans ce procédé, le film IrO_x est formé par oxydation électrochimique du fil d'iridium lui-même. Il en résulte un oxyde poreux qui présente une grande capacité de charge. Le dispositif proposé pour la formation AIROF est le suivant : libération oxydative d'un proton suivie de la formation de ponts oxy et hydroxyl entre les complexes d'iridium, qui précipitent sur l'électrode [30].

Références bibliographiques

- [1] J. Le Rouzic, P. Delobelle, P. Vairac, and B. Cretin, “Caractérisation mécanique dynamique de 2 polymères (PDMS et résine SU8) par 3 techniques fonctionnant à différentes échelles (macro , micro et nano),” pp. 1–6, 2011.
- [2] J.-M. Haudin, “Elaboration des polymères,” in *Matériaux pour l’ingénieur*, 2010, pp. 42–49.
- [3] Del Campo and C. Greiner, “SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, pp. R81–R95, 2007.
- [4] J. Zhang, K. L. Tan, and H. Q. Gong, “Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS),” *Polym. Test.*, vol. 20, pp. 693–701, 2001.
- [5] J. Li, D. Chen, J. Zhang, J. Liu, and J. Zhu, “Indirect removal of SU-8 photoresist using PDMS technique,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 125, pp. 586–589, 2006.
- [6] K. Y. Lee, “Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 13, pp. 3012–3016, 1995.
- [7] L. J. Guerin, M. Bossel, M. Demierre, S. Calmes, and P. Renaud, “Simple and low cost fabrication of embedded micro-channels by using a new thick-film photoplastic,” *Proc. Int. Solid State Sensors Actuators Conf. (Transducers ’97)*, vol. 2, pp. 1419–1422, 1997.
- [8] C. Chung and M. Allen, “Uncrosslinked SU-8 as a sacrificial material,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 15, pp. N1–N5, 2005.
- [9] F.-C. Huang, C.-S. Liao, and G.-B. Lee, “An integrated microfluidic chip for DNA/RNA amplification, electrophoresis separation and on-line optical detection,” *Electrophoresis*, vol. 27, no. 16, pp. 3297–305, 2006.
- [10] P. Abgrall, C. Lattes, V. Conédéra, X. Dollat, S. Colin, and A. M. Gué, “A novel fabrication method of flexible and monolithic 3D microfluidic structures using

- lamination of SU-8 films,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 16, pp. 113–121, 2006.
- [11] S. Tuomikoski and S. Franssila, “Free-standing SU-8 microfluidic chips by adhesive bonding and release etching,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 120, pp. 408–415, 2005.
- [12] S. Li, C. B. Freidhoff, R. M. Young, and R. Ghodssi, “Fabrication of micronozzles using low-temperature wafer-level bonding with SU-8,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 13, pp. 732–738, 2003.
- [13] R. Fulcrand, “Etude et développement d’une plateforme microfluidique dédiée à des applications biologiques Intégration d’un actionneur magnétique sur substrat souple.”
- [14] W. Vonau and U. Guth, “pH Monitoring: a review,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 10, pp. 746–752, 2006.
- [15] S. Carroll and R. P. Baldwin, “Self-calibrating microfabricated iridium oxide pH electrode array for remote monitoring,” *Anal. Chem.*, vol. 82, pp. 878–885, 2010.
- [16] D. A. Skoog, D. M. West, and J. F. Hollar, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition. 1997.
- [17] “<http://www.ph-meter.info/pH-electrode-construction>.” .
- [18] “www.metrohm.fr/ph_metre/Images/Theorie%20electrode.pdf” .
- [19] P. Bergveld, “Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements,” *Biomed. Eng. IEEE*, vol. 17, pp. 70–71, 1970.
- [20] S. Schmid, “Ion sensitive Field Effect Transistors (ISFETs) Basics and Applications,” pp. 1–8, 2006.
- [21] A. Hierlemann and H. Baltes, “CMOS-based chemical microsensors,” *Analyst*, vol. 128, pp. 15–28, 2003.
- [22] F. Hafner, “Cytosensor Microphysiometer: technology and recent applications,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 15, pp. 149–58, 2000.

Annexes

- [23] MICROSENS, “Ion Sensitive Field-Effect Transistor - ISFET.”
- [24] I. Humenyuk, “Développement De Microcapteurs Chimiques Chemfets Pour L’analyse De L’eau,” 2005.
- [25] M.-R. Ag, “Electrode combinée de pH ISFET,” pp. 3–6, 2011.
- [26] M. Kremer, “Guide de la mesure du pH,” JUMO, 2007.
- [27] J. HU, “Fabrication, characterization and optical applications of electrochemically deposited nanostructured IrOx films.”
- [28] S. Chrisanti, “A P H Electrode Based On Melt-Oxidized Iridium Oxide,” 2003.
- [29] E. Lesniewska and J. Guicquero, “Nano-pH Sensor for the Study of Reactive,” vol. 79, pp. 7560–7564, 2007.
- [30] H. A. Elsen, C. F. Monson, and M. Majda, “Effects of Electrodeposition Conditions and Protocol on the Properties of Iridium Oxide pH Sensor Electrodes,” J. Electrochem. Soc., vol. 156, pp. F1–F6, 2009.

Résumé

Afin de réaliser des dispositifs en polymère à forte valeur ajoutée, l'industrie de la plasturgie s'intéresse depuis quelques années à la convergence possible entre les microtechnologies et les méthodes industrielles de mise en œuvre des polymères (le thermoformage et la thermo-injection). Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de démontrer l'intérêt d'une approche à base de microtamponnage pour l'intégration de capteurs à base métallique dans des circuits microfluidiques en thermoplastique réalisés par thermoformage. Pour ces matériaux, cette approche apparaît plus pertinente en terme de production de masse qu'une approche de photolithographie classique. Nous avons choisi de démontrer ce concept en étudiant l'intégration d'un capteur de pH et d'un capteur de température dans un système microfluidique en copolymère d'oléfine cyclique (COC) réalisé par thermoformage. En effet, la mesure de ces paramètres physico-chimiques est extrêmement répandue dans différents domaines d'application allant de la chimie à la biologie et à la médecine. Pour le capteur de pH, nous avons développé une couche sensible au pH à base d'oxyde d'iridium (IrO_x) électrodéposé sur or. L'influence de différents paramètres (solution d'électrodépôt, méthode d'électrodéposition, nature du substrat métallique et son mode de préparation) sur la réponse au pH de ces couches a été étudiée. Nous avons ainsi pu démontrer qu'une approche par microtamponnage passive est adaptée à la préparation de capteurs de pH sur un substrat en COC/Au ayant une sensibilité de -72 mV/pH et une durée de vie de 1 an. Pour le capteur de température, la solution retenue est basée sur le principe d'une thermorésistance. Les capteurs ont été élaborés en utilisant une approche par microtamponnage actif avec croissance d'une couche de nickel (dont l'épaisseur varie entre 0,2 et 5 μm) par métallisation autocatalytique sur polyimide. La dérive des capteurs est actuellement trop importante pour une application pratique. Finalement, des résultats préliminaires d'intégration de ces capteurs dans un microsystème fluide thermoformé sont présentés avec notamment une configuration originale de mesure différentielle du pH.

Mots clés : microfluidique, pH, thermorésistance, laboratoire sur puce, microtechnologies, microtamponnage, lithographie douce, polymères.

Abstract

The plastics industry has been interested for some years in the possible convergence between microtechnologies and conventional polymer manufacturing (hot embossing and injection molding). In this context, this thesis aims at demonstrating the potential of a process based on microcontact printing in order to integrate metal based sensors in thermoplastic microfluidic devices shaped by hot embossing. For the mass production of thermoplastic devices, this approach appears more relevant than conventional photolithography. We chose to demonstrate this concept by investigating the integration of both a pH sensor and a temperature sensor in a thermoformed Cyclo Olefin Copolymer (COC) microfluidic system. Indeed, the measurement of these physicochemical parameters are extremely widespread in different applicative areas ranging from chemistry to biology and medicine. For the pH sensor, we developed a pH-sensitive layer based on electrodeposited iridium oxide (IrO_x) on Au. The influence of various parameters (plating solution and method, nature of the metal substrate and its method of preparation) on the pH response of these layers was studied. We were able to demonstrate that microcontact printing based on a passive approach is suitable for the preparation of pH sensors on a COC substrate with a sensitivity of -72 mV/pH and a 1 year lifetime. As regards the temperature sensor, the solution was to design a thermistor. Sensors were implemented with an approach based on active microcontact printing followed by electroless deposition of nickel (thickness varies between 0,2 and 5 μm) on polyimide. The drift of these sensors is too large for practical application. Finally, preliminary results presenting the integrating of these sensors in a fluidic microsystem are reported using an original configuration based on differential measurement of pH.

Keywords : microfluidic, pH, resistance temperature detectors, lab-on-chip, microtechnologies, microcontact printing, soft lithography, polymers.
