



**HAL**  
open science

## Réalisation et caractérisation de microélectrodes de pH : Application au contrôle qualité du greffon de la cornée

R. Zeggari, G. Herlem, J.-Y. Rauch, T. Gharbi

### ► To cite this version:

R. Zeggari, G. Herlem, J.-Y. Rauch, T. Gharbi. Réalisation et caractérisation de microélectrodes de pH : Application au contrôle qualité du greffon de la cornée. Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM 2007), May 2007, Lille, France. hal-00493937

**HAL Id: hal-00493937**

**<https://hal.science/hal-00493937v1>**

Submitted on 28 Apr 2021

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# Réalisation et caractérisation de microélectrodes de pH : Application au contrôle qualité du greffon de la cornée

Rabah Zeggari<sup>1</sup>, Guillaume Herlem<sup>2</sup>, Jean-yves Rauch<sup>3</sup>, Tijani Gharbi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut FEMTO-ST, Département du Laboratoire d'Optique PM Duffieux  
16 rte de Gray 25030 Besançon Cedex

<sup>2</sup>Laboratoire de chimie des matériaux et interfaces  
16 rte de Gray, F-25030 Besançon Cedex

<sup>3</sup>Institut FEMTO-ST, Département du Laboratoire de physique et Métrologie des Oscillateurs.  
32, rue de l'observatoire - F-25044 Besançon cedex

**Email :** rabah.zeggari@univ-fcomte.fr

## Résumé

Après le prélèvement d'une cornée pour un greffage éventuel, celle-ci est conservée dans un milieu de culture. Lors de cette conservation il existe un risque de contamination bactériologique. Elle se manifeste par une variation locale de pH de la cornée lorsqu'elle est colonisée par les bactéries. Dans ce contexte nous avons conçu un système de mesures ponctuelles du pH de la cornée. Nous décrivons les étapes qui nous ont permis d'atteindre cet objectif. La miniaturisation de ce capteur de pH potentiométrique tout solide offre la possibilité de mesurer des pH ou un gradient de pH dans plusieurs autres domaines. Son originalité réside dans l'utilisation de polymères transducteurs électro-déposés présentant une sensibilité Nernstienne.

## 1. Introduction

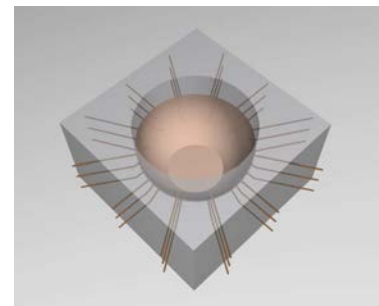
Le potentiel hydrogène, habituellement noté pH, est une mesure de l'acidité et/ou de la basicité en chimie. Elle est utilisée dans de nombreux domaines, citons l'agroalimentaire et l'étude du métabolisme d'un tissu comme indicateur de son milieu nutritif.

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer le pH. La plus simple est l'utilisation du papier pH, dont le changement de couleur dépend du pH de la solution mesurée. La plus répandue est l'utilisation d'un pH-mètre relié soit à une électrode de verre soit à un ISFET ([ion sensitive field effect transistor](#)).

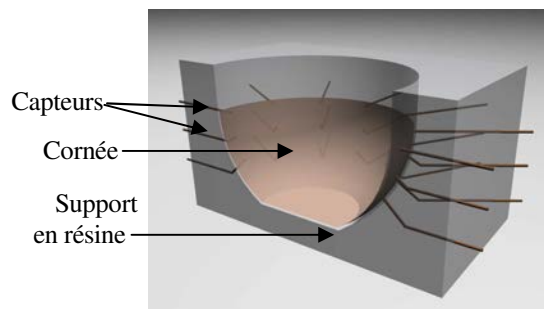
Ces dernières années, plusieurs auteurs ont proposé des pH-mètres miniatures dans le domaine des microsystèmes [1,4]. L'originalité de notre démarche est de proposer un pH-mètre basé sur l'utilisation d'un polymère comme transducteur présentant une courbe potentiométrique linéaire entre 3 et 11 unités de pH. Cette approche nous a permis d'atteindre un grand degré de miniaturisation (20-30 microns de diamètre de la zone active).

## 2. Contexte

L'application visée est le contrôle qualité d'un greffon de cornée. Lors du stockage de la cornée des bactéries peuvent la contaminer. La présence de ces bactéries se traduit par un changement local du pH de la cornée et de son milieu de conservation. Nous indiquons sur la figure 1 le schéma de principe de cette mesure.



Vue générale



Vue en coupe

Figure 1 : Schéma de principe de la mesure du pH de la cornée

Nous allons décrire dans ce qui suit la mise au point des capteurs miniatures de pH qui seront dédiés au contrôle qualité (aspect bactérien) de la cornée. Nous avons opté dans une première étape pour la réalisation de microcapteurs en couches minces.

Nous avons retenu deux architectures pour la réalisation de ces microcapteurs (figure 2). Nous avons

conduit une étude systématique sur la réponse de ces capteurs en fonction de leur taille. Notons que la couche de silice sur le schéma a pour rôle l'isolation des connections du milieu sondé, ainsi seule la zone active participe à la mesure.

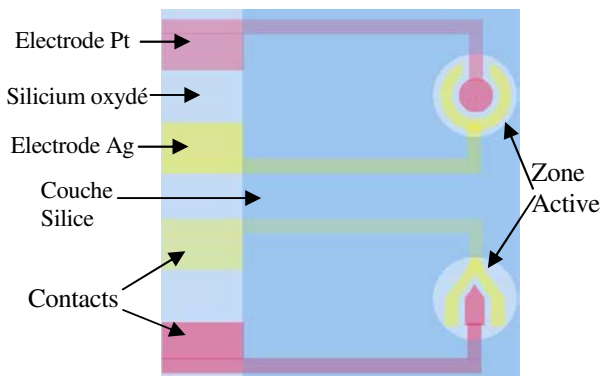


Figure 2 : Schéma retenu pour les microcapteurs de pH

### 3. Polymères utilisée comme transducteur [1-3]

La formation de films polymériques, de façon irréversible, à la surface de nombreux matériaux conducteurs en couche mince est mise à profit afin d'assurer la transduction du signal chimique en variation de potentiel. Le dépôt de polymère est obtenu par voie électrochimique lors de la polarisation de l'électrode de platine au contact d'une solution d'amine. Différentes amines primaires ont été testées dans ce but afin de déterminer quel est le polymère aminé qui favorise la meilleure sensibilité du capteur de pH.

### 4. Méthode de mesure du pH

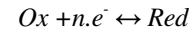
Notre capteur est de type potentiométrique et nécessite deux électrodes, une électrode de référence en Ag/AgCl et une électrode de mesure en platine Pt recouverte par le polymère aminé électrodéposé. Le polymère déposé, qui contient des fonctions amines pouvant être protonées, est sensible aux changements de la concentration des protons  $H^+$ . Le polymère joue le rôle de transducteur. Le principe repose sur la variation locale de la densité de charge au voisinage de l'électrode modifiée par le polymère qui engendre un potentiel proportionnel au pH du milieu étudié.

Cette valeur de potentiel  $E$  (la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice) est mesurée à différentes valeurs de pH et constitue l'étalonnage de l'électrode de pH. Une régression linéaire permet d'obtenir la relation :

$$E = A \times pH + B$$

Où  $A$  et  $B$  dépendent du polymère déposé sur l'électrode de platine.

Cette relation est calquée sur l'expression de la loi de Nernst permet de calculer le potentiel d'un couple redox :



Le potentiel d'oxydoréduction est relié au potentiel standard  $E^0$  du couple redox et à l'activité des espèces du couple par :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

Avec :  $R$  : constante des gaz parfaits  
 $T$  : température  
 $n$  : nombre d'électrons échangés  
 $F$  : nombre de Faraday

$a_{ox}$  et  $a_{red}$  : activité de l'oxydant et du réducteur.

À 25° C, pour des espèces dissoutes en solution, la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

En toute rigueur une électrode de pH a une pente de 59 mV ( $n=1$ ) et dans ce cas il s'agira d'un comportement Nernstien (cas des électrodes en verre).

### 5. Les étapes expérimentales pour la réalisation des microcapteurs en couches minces

Dans cette réalisation nous exploitons notre savoir faire en technologie MEMS. Les substrats utilisés sont des wafers de silicium oxydé et de verre.

#### 5.1 La photolithographie

La première étape de cette technique consiste à dessiner l'architecture du capteur à l'aide d'un logiciel commercial « Cadence ». Par la suite un masque Cr/verre sur lequel la forme du capteur a été schématisée, est réalisé par un générateur de masque (Electromask Optical Pattern Generator).

La procédure de réalisation commence par un wafer de silicium orienté (100) et oxydé thermiquement, pour avoir une couche de 2000 Å d'épaisseur de SiO<sub>2</sub> (figure 3.1). Puis, une résine photosensible, suivie pour le lift off (AZ 5214 de Clariant Co), est étalée d'une façon homogène sur le wafer à l'aide d'une tournette (figure 3.2). La résine sur le wafer est exposée une première fois aux rayons Ultra Violets à travers le masque en utilisant un Aligneur (EVG de Karl Suss) à 36 mJ/cm<sup>2</sup> (figure 3.3). Elle est exposée une deuxième fois au même rayonnement sans masque à 210 mJ/cm<sup>2</sup>. Ces étapes permettent de transférer les motifs sur la résine, qui est alors développée à l'aide du développeur MF A26. Cette dernière opération permet de dissoudre la résine à l'emplacement des électrodes. La figure 3.4, montre que cette technique permet d'avoir des flancs de résine rentrant (comme prévue).

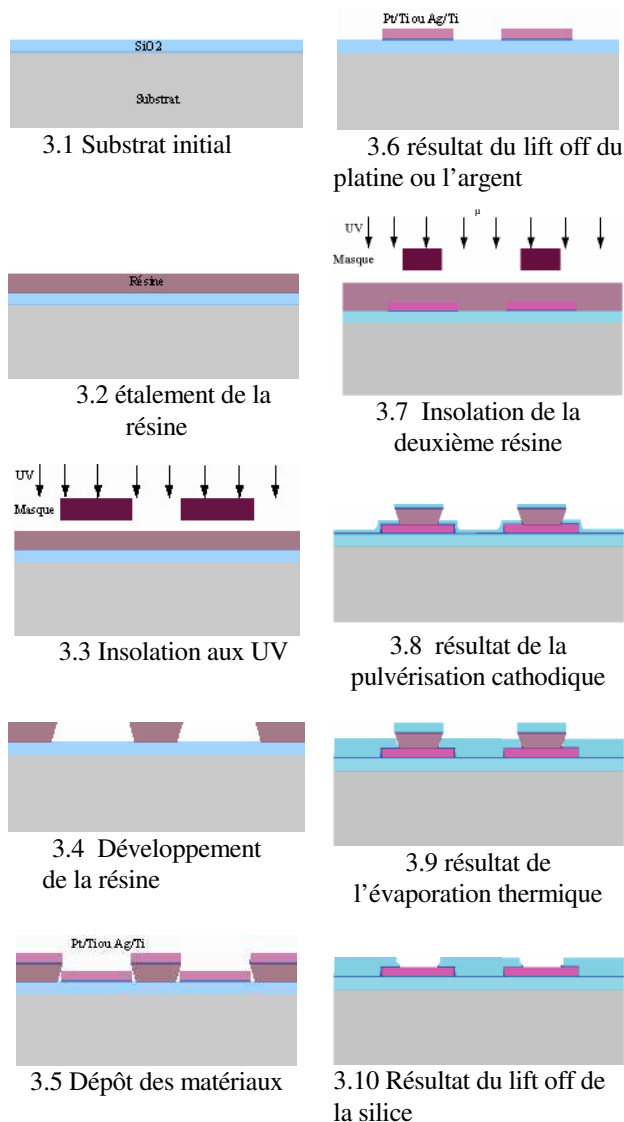
## 5.2 Procédures du dépôt des matériaux

### 5.2.1 Le dépôt du platine et de l'Argent

Pour déposer des couches, de ces deux matériaux, de 200 nm, nous avons utilisé l'évaporation thermique (EVD), à l'aide d'un évaporateur (Evap 450 de Alliance concept Carssus). Afin d'améliorer l'accrochage des matériaux sur le wafer, le dépôt d'une fine couche (25 nm) de titane est nécessaire. Le dépôt se fait en 3 étapes :

Une première étape consiste à nettoyer les substrats par un décapage avec un bombardement par des ions d'Argon pendant 90 secondes. Dans la deuxième étape nous déposons la couche du titane. Nous avons retenu le titane pour sa biocompatibilité. La dernière étape consiste à déposer la couche de platine ou d'argent (figure 3.5).

La dissolution de la résine après le dépôt se fait dans l'acétone assistée par les ultrasons. À la fin de cette étape nous obtenons les électrodes de Platine ou d'Argent sur le silicium oxydé (figure 3.6).



**Figure 3 : Principe du lift off pour réaliser le Microsystème**

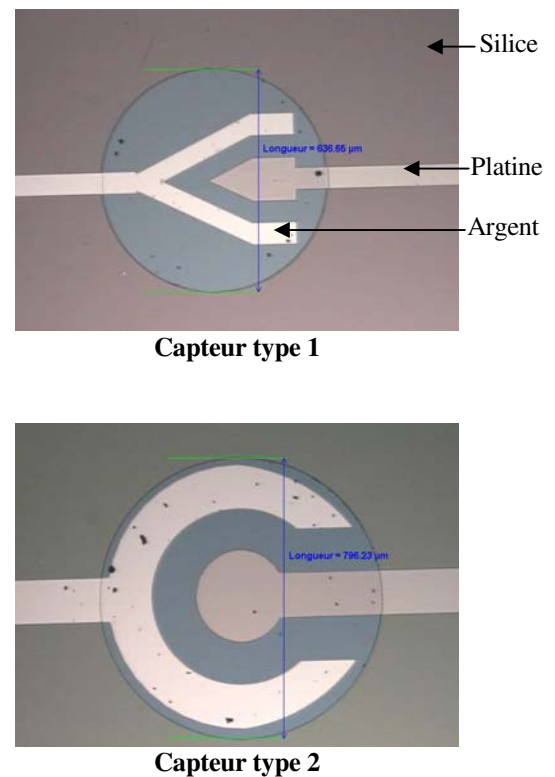
### 5.2.2 Le dépôt de la silice

Dans le but d'obtenir une bonne répétabilité des mesures de pH nous avons délimité la zone active (zone non isolée par une couche de SiO<sub>2</sub>) par une surface circulaire entourant les électrodes. Cette opération nécessite, comme pour les autres dépôts, une photolithographie et un alignement précis des motifs du masque de silice, avec les motifs des matériaux déposés.

Le dépôt en lui-même est composé de deux étapes en raison de l'utilisation de deux techniques de PVD. En premier lieu nous utilisons la pulvérisation cathodique (sputtering), à l'aide d'un pulvérisateur Alcatel SCM 450, pour déposer une fine couche de titane (25 nm) et une couche de silice de 100 nm d'épaisseur. Cette technique assure une meilleure déposition du SiO<sub>2</sub> sur les flancs (figure 3.8). En deuxième lieu nous déposons par évaporation thermique 300 nm de silice, ce qui couvre les électrodes d'une façon homogène (figure 3.9).

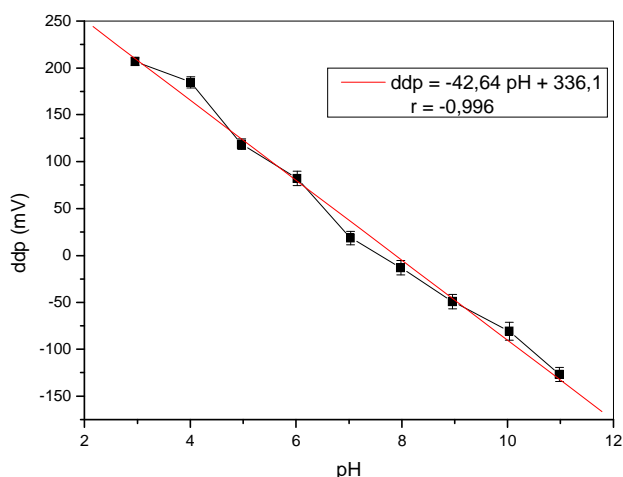
La dissolution de la résine après le dépôt se fait dans l'acétone assistée par les ultrasons. À la fin de cette étape nous obtenons des zones bien délimitées par une couche de silice avec une épaisseur d'environ 200 nm au dessus des électrodes (figure 3.10).

La figure 4, montre les résultats de la réalisation expérimentale des microcapteurs.



**Figure 4 : Images des zones actives des microcapteurs**

## 6. Résultats expérimentaux des mesures de pH sur microélectrode de 60 $\mu\text{m}$



**Figure 5 : Mesures obtenues sur électrode de taille micrométrique**

La figure 5 illustre la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de platine de taille micrométrique (60  $\mu\text{m}$ ) fonctionnalisée par un polymère aminé (glycine) et une électrode de référence en Ag/AgCl en fonction du pH du milieu sondé. Cette courbe présente une pente de 42,6 mV/pH et un coefficient de corrélation linéaire de 0,996. La littérature de notre capteur sur la plage de 3 à 13 unités de pH constitue un résultat très encourageant.

## 7. Conclusion

Nous nous sommes orientés vers la réalisation et l'utilisation d'électrodes de taille micrométriques en vue de développer des capteurs ou biocapteurs sous forme de microsystèmes. Nous sommes pour l'instant au stade de la validation de ce concept. Les résultats préliminaires nous indiquent que ce concept peut être étendue à des pH mètres de type nanométriques.

## Références

1-« Anodic oxidation of w-amines for new polymer modified electrodes », G. Herlem, B. Lakard et al., Recent Res. Devel. Electroanal. Chem, 3, 21-33, Ed. Transworld Research Network, ISBN 81-7895-010-3 (2001).

2-« pH Sensing at Pt electrode surfaces coated with linear polyethylenimine from anodic polymerization of ethylenediamine », Guillaume Herlem, Boris Lakard, Michel Herlem, and Bernard Fahys, J. Electrochem. Soc., 148 (11) p. E435-E438 (2001).

3-« Surface Modification of p-Si by a Polyethylenimine Coating: Influence of the Surface Pre-treatment. Application to a potentiometric transducer as pH Sensor », M. Herlem, K. Reybier, B. Fahys, B. Lakard, G. Herlem, A. Trokourey, T. Diaco, S. Zairi, N. Jaffrezic-Renault, Electrochem. Acta 47, p. 2597-2602 (2002).

4-« Development of a micro-planar Ag/AgCl quasi-reference electrode with long-term stability for an amperometric glucose sensor » T. Matsumoto, A. Ohashi, N. Ito, Analytica Chimica Acta 462 (2002) 253–259

## Remerciement

Ce travail est financé en partie par « La Fondation Transplantation ».