Méthodes et Protocles

PSE

ESPCI ParisTech Promotion 133

LI Xiaomin, LE TUAN Nghia, WANG Jue

Table des matières :

I.Matétiels

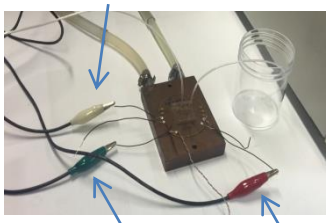
II. Protocoles :

1. Modèle d’électrodes macroscopiques
2. Modèle d’électrodes en micfluidique
3. Mesures électrochimiques, mode d’emploi, différents tests et résultats.

I.**Matériels :**

1. Electrochemical Analyser CH Instruments.

Electrode de Référence



Electrode de Travail

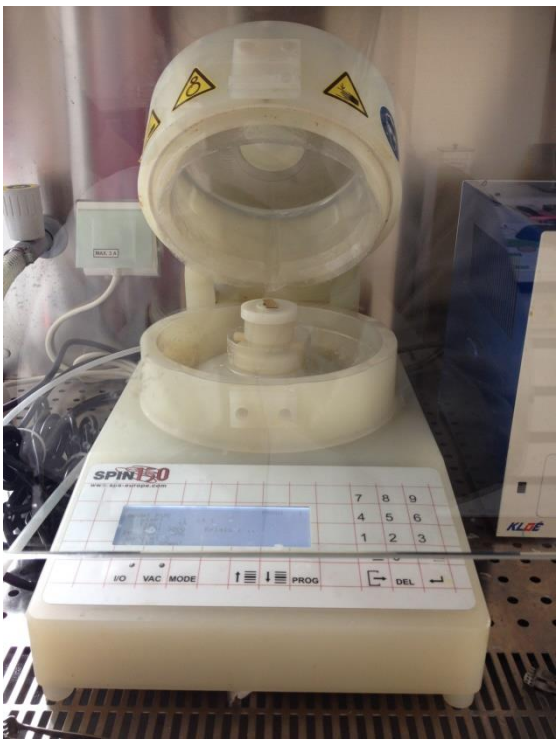
Contre Electrode

2. Pousse-seringue :

3. Thermostat JULABO & plaque chauffante métallique :

6. Thermocouple NI USB –TC01 + logiciel intégré :

7. Appareil de Spin-Coating (labo SIMM):



8. L'éllipsomètre (labo SIMM) :

II. Protocoles :

1. Modèle d'électrodes macroscopiques :

1.1. Nettoyage de la surface du wafer :

On pose le wafer dans un cristallisoir rempli avec 150ml de mélange de H_2SO_4 et H_2O_2 en proportion de 7 :3, puis on chauffe jusqu'à 200°C pendant 15min jusqu'à la fin du dégagement gazeux (O_2). Après on immerge le wafer dans l'eau distillée et puis on le sèche par l'azote.

1.2. Dépôt du chrome et de l'or en phase vapeur sous vide:

Dans l'appareil du dépôt sous vide, le métal se vaporise à très haute température, un jet de cette vapeur est projeté sur le wafer silicium (à surface très propre).

Epaisseurs :

- (1) Couche de chrome : 4nm (pour assurer la cohésion entre le silicium et l'or)
- (2) Couche d'or : 99.8nm

On coupe le wafer en petits morceaux de taille d'environ 2cm×1cm.

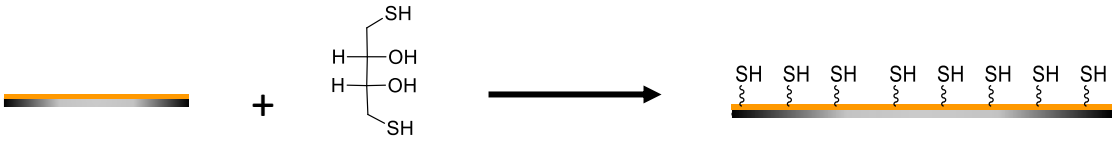
1.3. Mesure les paramètres d'or :

On utilise l'éllipsomètre pour détecter les paramètres de la couche d'or, on prend 9 points au hasard et puis on a noté n_s, k_s, Δ(l'épaisseur),Ψ(l'absorption) et calcule ses valeur moyen. Ces paramètres servent à la mesure l'épaisseur du film de polymère à l'étape suivante.

($n_{équivalent}$ = 0,1862, $k_{équivalent}$ = 3,2850, n_{Si}=3,44)

1.4. Greffage le thiol sur la surface d'or

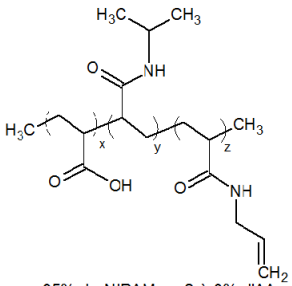
Dans chaque des deux flacons en verre, deux petits morceaux de wafer y ont été introduits. En même temps, on a préparé la solution de thiol dans $CHCl_3$ à une concentration de 1mM/L et puis l'a introduite dans les flacons afin que la quantité permette de couvrir le wafer (environ 15mL), on les a laissé réagir pendent 3 heures. Après 3h on a récupéré les wafers, puis les a rincés dans l'eau et séchés au flux d'azote.



1.5. Mise en solution de Poly-NIPAM :

Le solvant utilisé pour diluer Poly-NIPAM est de mélange de méthanol et butanol (1 :1 en volume). On a préparé 3 solutions de 0,5mL dont les concentrations du Poly-NIPAM sont 1%, 2% et 3% en masse. Les solutions étaient conservées dans les piluliers scellés par le parafilm, les 3 piluliers étaient mis sur l'agitateur pendant une nuit.

Le bilan de la matière est le suivant :



x=95% de NIPAM, y=2 à 3% d'AA, z=2 à 3% de monomères modifiés

pNIPAM-AA ène fonctionnalisé

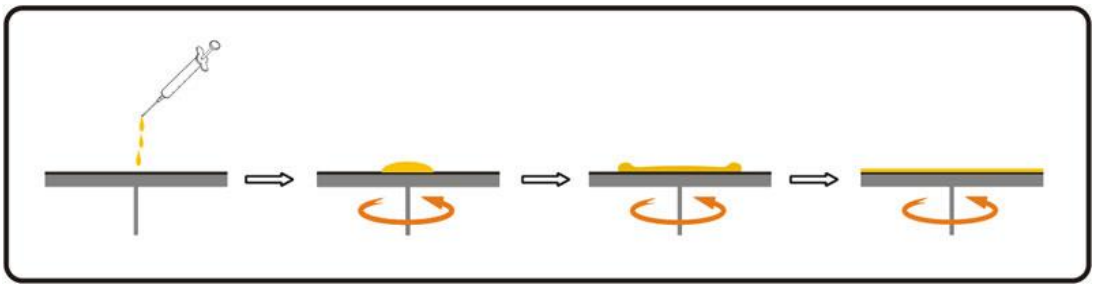
Solution Poly-NIPAM	Poly-NIP1AM(g)	Methanol (g)	Butanol (g)	Wt de polymère (%)
1	0.0042	0.2049	0.2059	1.0
2	0.0079	0.2007	0.2032	1.9
3	0.0122	0.2122	0.2060	2.8

1.6. Spin-coating :

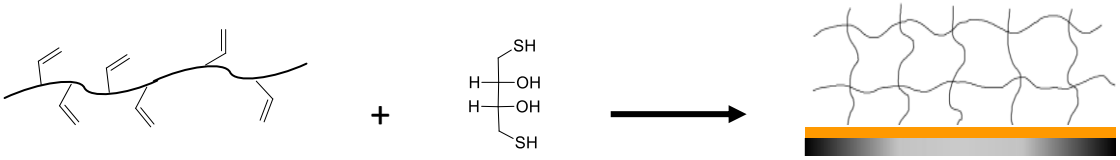
On a préparé la solution de spin-coating dans la solution de Poly-NIPAM, on a ajouté 1,4-dithiolerytritol (en large excès) dans les trois solutions de polymère. Le rapport en masse de polymère - dithiol est de 1: 0.6, donc le rapport molaire de monomère ène-fonctionnalisé - dithiol est 1:30.

Solution Poly-NIPAM	Wt de polymère (%)	Dithiol (g)
1	1.0	0.0031
2	1.9	0.0071
3	2.8	0.0075

Le wafer s'est posé dans l'appareil de spin-coating, il était couvert par la première solution de spin-coating à l'aide de pasteur verre, puis on a fait tourner l'appareil de spin-coating à une vitesse de 3000r/s pendent 30s. Ensuite on a préparé le 2ème wafer pour la solution de 2%, et le 3ème pour la solution de 3%.



Spin-coating



Ensuite, on a mis les wafers dans un grand cristallisoir et l'a laissé dans un four sous vide à 180°C pendent 24h.

1.7. Mesure de l'épaisseur du polymère :

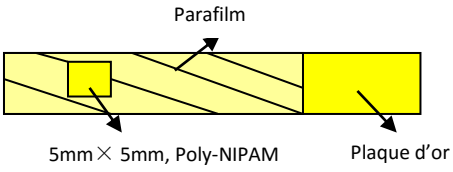
On a mesuré l'épaisseur de la couche de polymère à l'aide de l'éllipsomètre. Pour assurer qu'il ne reste pas de monomère résiduel dans le film, on les a lavé avec l'eau distillée et puis les a séché à l'azote, les plaques étaient passées à l'éllipsomètre à nouveau.

Le bilan de la mesure de l'épaisseur moyen est :

Plaque	Wt de polymère (%)	Référence (nm)	l'épaisseur avant lavage (nm)	l'épaisseur après lavage (nm)
1	1.0	100	128,05	124,1
2	1.9	260	184,02	177
3	2.8	360	396,58	384

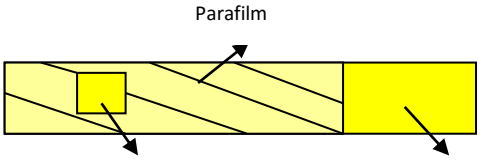
Le résultat montre que l'épaisseur avant et après lavage ne change pas beaucoup, du coup on peut dire que les plaques sont bien stables.

Ensuite, on a collé une couche de parafilm qui a un trou de taille de 5mm×5mm sur la surface d'or pour bien contrôler la quantité du polymère.



Plaque 1-1 avec polymère

En attentant, on a préparé une autre plaque qui n'a pas eu de polymère là-dessus, la surface d'or était comme un conducteur.



Plaque 1-2 sans polymère

1.8. Amélioration : Plaque fabriquée par méthode micro

Comme on va indiquer dans la suite, dans le macro-système, on a rencontré plusieurs problèmes. On a donc pensé de fabriquer les plaques par la méthode photolithographique à améliorer le modèle précédent.

Toutes les étapes sont identiques jusqu'à l'étape du dépôt d'or, on a puis coupé le wafer en petit morceau des plaques. On a ensuite déposé une couche de la résine Su8 sur la plaque d'or par la photolithographie :

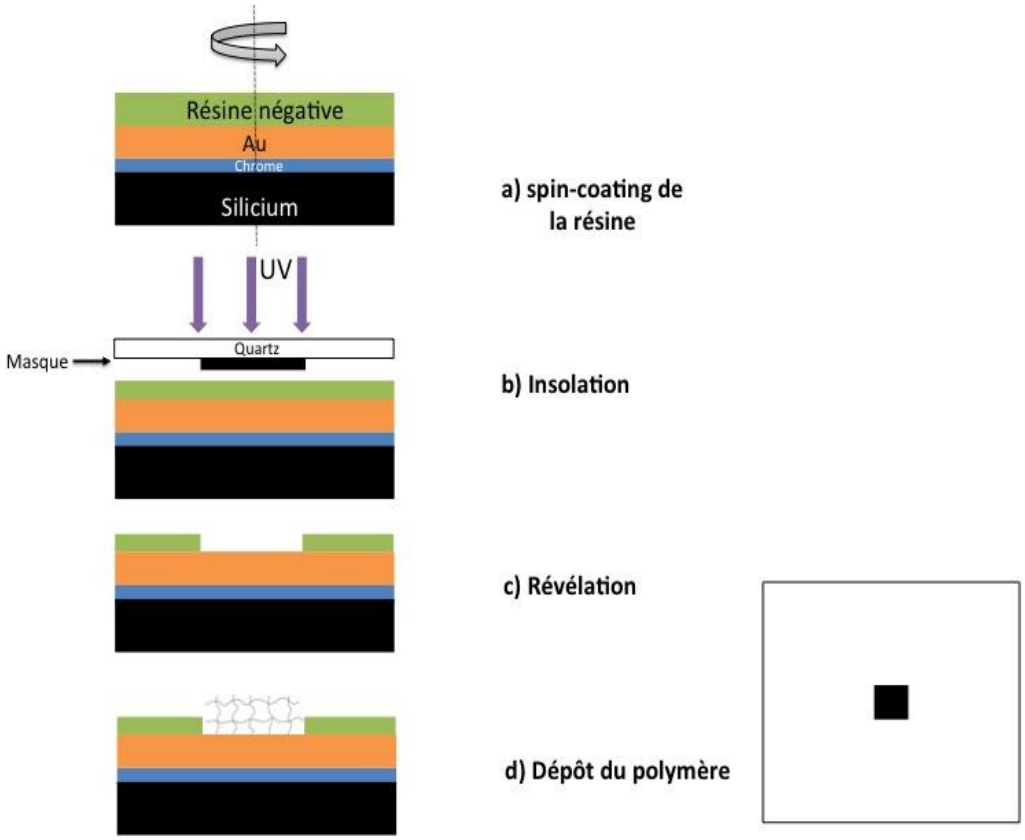


Figure 1 : les processus de la photolithographie et le masque utilisé

A la fin, on a bien déposé une couche de film p-NIPAM avec une taille contrôlée (1mm×1mm) à l'aide de la Dilase.

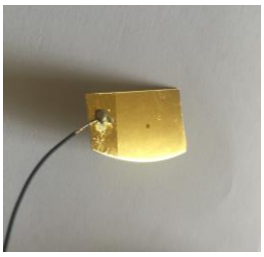


Figure 2: échantillon final (életrode de travail)

2. Modèle d'électrodes en microfluidique :

2.1 Masque :

2.1.1. Masque de la plaque :

En utilisant le logiciel CleWin 5, on a dessiné un circuit électrique dédoublé pour les mesures électrochimiques. Les points noirs sont des endroits à connecter les électrodes extérieures. Les petits points se trouvant aux autres côtés des fils sont des électrodes internes. On a dessiné cinq électrodes alignés, et une électrode (50um de long et 300um de large) se trouve au milieu qui se servie d'une vanne et on va déposer une couche de polymère au-dessus. À deux côtés, il se trouve deux larges électrodes (500um de long et 300um de large) étant considérant comme de la contre-électrode. Afin de faire une mesure de la résistivité de la solution, il y a aussi une petite électrode de l'autre côté à même distance de la vanne que l'autre petite. On dessine donc deux simples électrodes de la même taille (50um de long et 300um de large) dans une configuration symétrique. Comme on a envisagé d'utiliser

une résine positive S1818 dans l'étape de la lithographie, on a mis tous les circuits en noir pour les protéger mais les parties non désirées en transparentes pour laisser passer le laser.

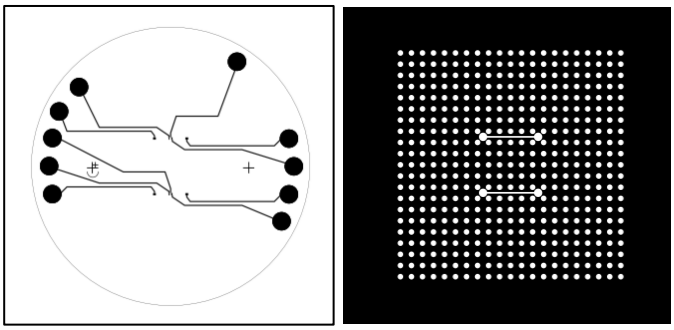


Figure 3: a)masque de la plaque; b) masque du canal.

2.1.2. **Masque du canal :**

Ensuite, on dessine le masque correspondant du canal avec 300um de large et 1cm de long. Les points autour sont des supports du canal afin d'éviter de la collapse du canal.

2.2. Photolithographie du masque :

Toutes les manipulations ont été effectuées dans la salle blanche. Les processus de la photolithographie se représentent ci-dessous :

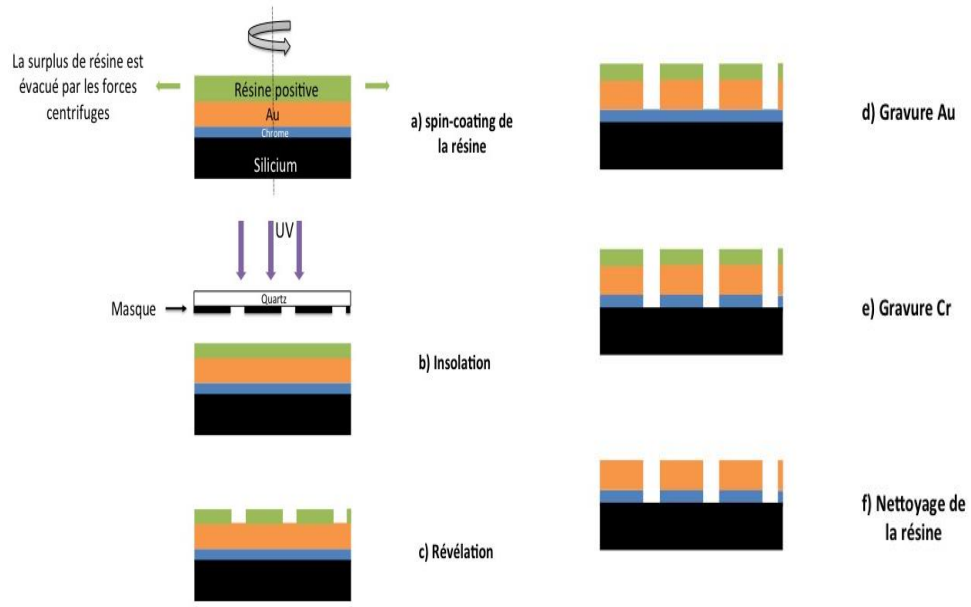


Figure 4: Schéma des étapes de photolithographie. a) Spin-coating de la résine sur le substrat, b) insolation à travers le masque de photolithographie, c) révélation chimique de la résine positive, d) gravure chimique, d) nettoyage de la résine restante.

2.2.1. Le traitement du substrat avant dépôt de la résine :

Avant de déposer la résine, on traite toujours les surfaces des substrats car la contamination des surfaces peut affecter bon nombre d'étapes ultérieures du procédé photolithographique [thèse]. L'humidité est un des agents parmi les plus polluants au niveau des procédés lithographiques. En effet, les surfaces des substrats couramment sont hydrophiles et adsorbent l'humidité de l'air ambiant. L'eau sur la surface des substrats favorise la création d'hydroxydes polarisés particulièrement difficiles à éliminer par la suite. La solution consiste en un réchauffage dit de déshydratation.

Les plaquettes ont passé par une étape d'élévation de la température à 200°C sur une plaque chauffante couvrant avec un cristallisoir pendant 3 minutes. Cette cuisson a été effectuée très peu de temps avant l'étape suivante, car la ré-adsorption d'humidité est très rapide.

2.2.2. Dépôt de la résine :

Le film de résine est étalé par un procédé du spin-coating à l'aide de forces centrifuges. Le procédé comprend trois étapes principales :
a) Dépôt quelques millilitres de la résine sur la totalité de la surface de plaquette immobile;
b) Fermeture de la machine de spin-coating et augmentation de la vitesse de rotation afin d'éliminer le surplus de résine à 1000 tr²/min pendant 30 secondes;
c) Rotation à vitesse constante (6000 tr²/min) afin d'établir une couche uniforme de la résine sur toute la surface; Rotation durant 2 minutes pour permettre l'évaporation du solvant.

2.2.3. Cuisson après dépôt :

Cette étape succède immédiatement au dépôt de la résine sur la plaquette. Elle assure l'élimination rapide d'une partie des solvants et la polymérisation de la matrice.
On a donc disposé les wafers sur une plaque chauffante à 97°C pendant une minute pour atteindre le taux de solvant désiré.

2.2.4. Insolation :

L'insolation consiste en l'exposition des zones transparentes de la résine par le masque utilisé, à un rayonnement ultraviolet. Il se crée alors, par réaction photochimique, une image latente dans l'épaisseur de la résine photosensible. Le degré d'exposition dépend essentiellement de l'intensité de la source et du temps d'exposition et est mesuré par l'intermédiaire d'une énergie surfacique (J/m²). Selon notre système et l'épaisseur de la résine désirée, on a fixé la durée d'exposition à 30 secondes.

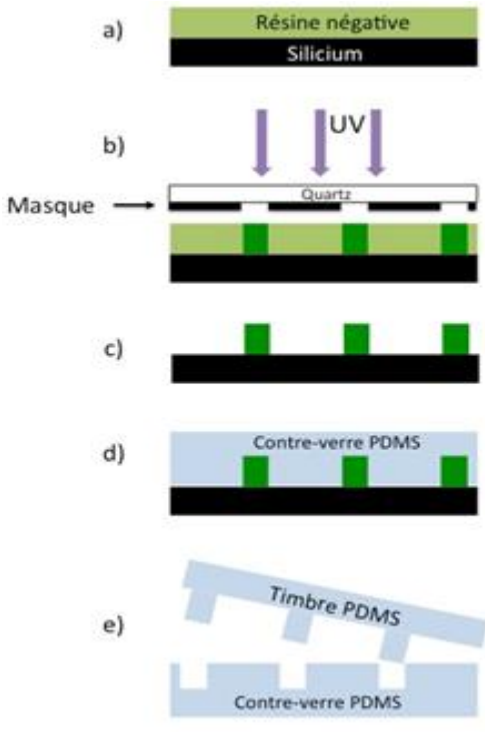
2.2.5. Cuisson post-exposée :

Cette étape consiste à enlever des bulles d'air sur la surface de la résine afin d'obtenir une couche homogène. Dans ce cas, on a fixé la température à 95°C pendant une minute.

2.2.6. Révélation et gravure :

On a trempé le wafer dans une solution du développement pour enlever les monomères sous l'agitation. Puis on l'a trempé successivement dans la solution de la gravure d'or et de chrome. A la fin, on a enlevé la partie de la résine protégeant les circuits électriques.

2.3. Fabrication du canal :



Dans ce cas, on a utilisé la résine Su8 négative. Les processus sont représentés sur la figure ci-dessous :

Figure 5: a) résine Su8 sur le wafer;
b) fabrication du moule par photolithographie;
c) Moule en Su8;
d) Coulage du PDMS sur le moule et Démoulage;
e) Collage du PDMS sur le contre-verre PDMS.

A la fin, on a obtenu le timbre PDMS qui s'est servie d'un moule pour fabriquer le canal dans l'étape suivante.

2.4. Rassemblement :

A l'aide de la Dilase, on a bien déposé une couche mince de film, à l'ordre du micromètre sur l'électrode au milieu avec une taille strictement contrôlée (50um de long et 300um de large). Ensuite, on a rassemblé la plaque du circuit électrique et le canal de NOA. Les étapes sont données ci-dessous :

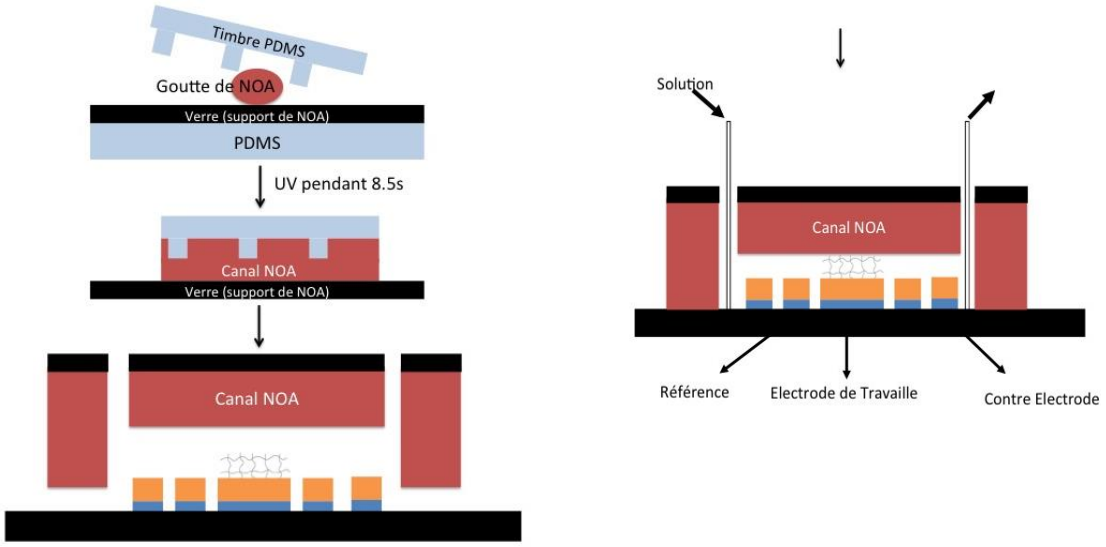


Figure 6 : fabrication de canal NOA et rassemblement du canal et le wafer

Tout d'abord, sur un verre fin, on a déposé une goutte de NOA puis le timbre PDMS préparé précédemment. L'ensemble a été exposé sous UV pendant 30 secondes afin de solidifier légèrement le NOA sous forme complémentaire du timbre. Puis on a enlevé le timbre et coupé le NOA en taille adaptée. A l'aide du microscope, on a collé soigneusement le canal NOA sur le wafer, en particulier, il faut aligner le canal de NOA et les électrodes. A la fin, on a ramené l'ensemble sous UV pendant 2 minutes pour durcir le canal. On a également mis un petit couvercle de PDMS avec une entrée et une sortie afin d'injecter la solution facilement.

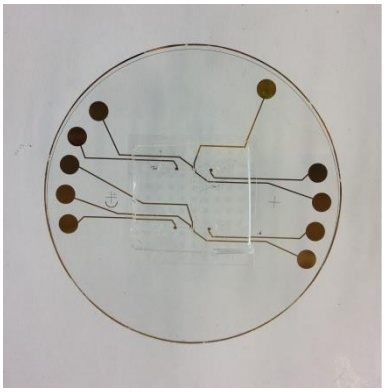
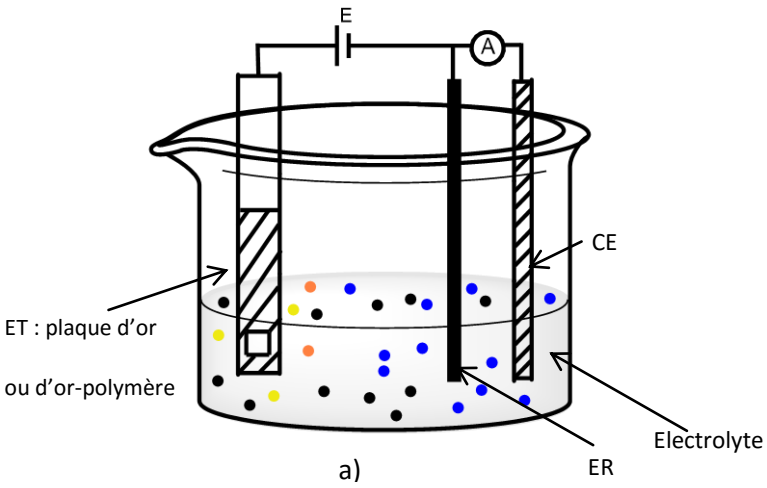


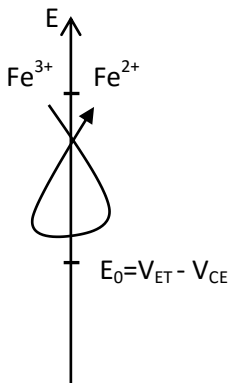
Figure 7: échantillon final

3. Mesures électrochimiques, mode d'emploi et différents tests :

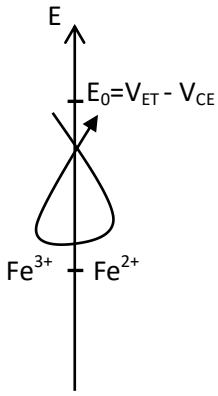
3.1. Principe de l'électrochimie :



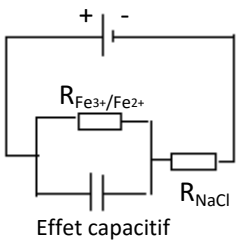
a)



b)



c)



d)

Considérons la réaction électrochimique d'une solution de Fe^{2+} :

a) Montage aux électrodes macros

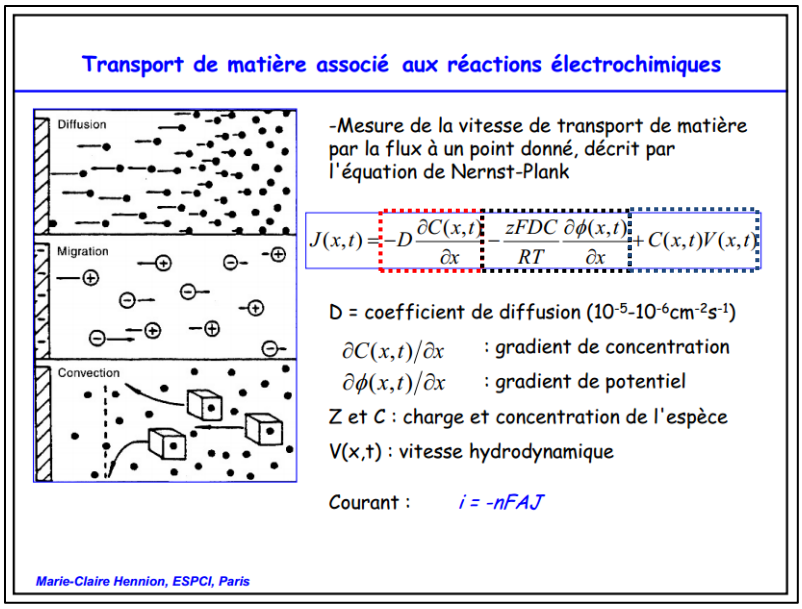
b) $E_0 < E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$: il n'y a pas de réaction car il n'y a pas de Fe^{3+} dans la solution, on ne détecte pas le courant dû à la réaction rédox.

c) $E_0 > E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$: Fe^{2+} est oxydé en Fe^{3+}, le courant détecté augmente considérablement.

d) Schéma électrique équivalent.

Dans le modèle électrique équivalent simplifié ce cette cellule électrochimique : la résistance $R_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ est reliée à la réaction rédox du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} à l'électrode de travail. La résistance R_{NaCl} est faible si la concentration en NaCl est élevée. L'effet capacitif correspond à la formation de la couche de Debye à l'électrode de travail.

Le courant dû à la réaction rédox (grand devant le courant capacitif) est proportionnel à la quantité d'ions rédox qui arrivent à la surface de l'ET par unité de temps, donc le flux de d'ion multiplié par la surface libre de l'ET.



Terme diffusion

Terme electromigration

Terme convectif

J(x,t) : flux d'ions à la surface de l'électrode de travail.
A : aire libre de l'électrode de travail.
n : nombre d'électron échangé par réaction
F : constante de Faraday

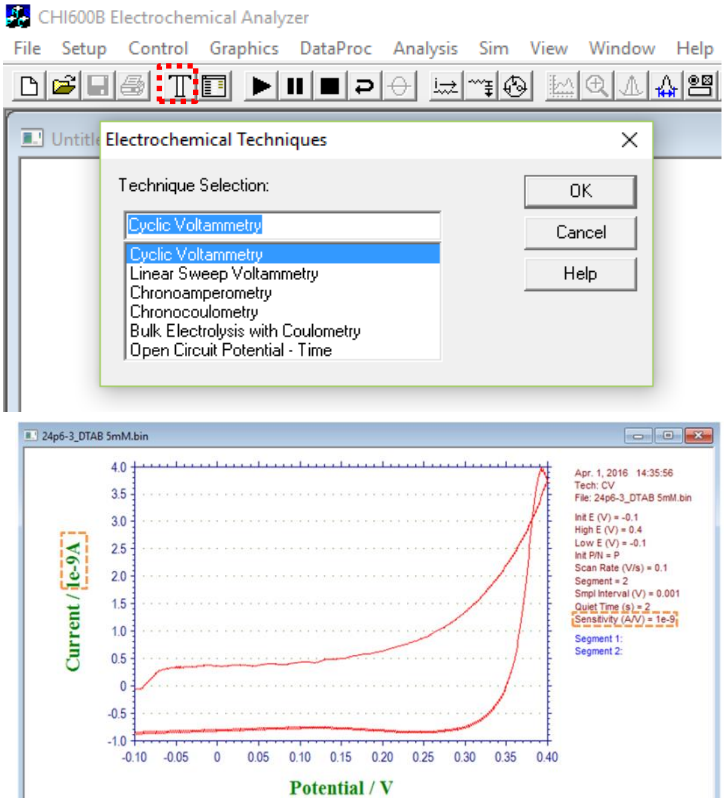
(Cours électrochimie, Marie-Claire Hennion, ESPCI)

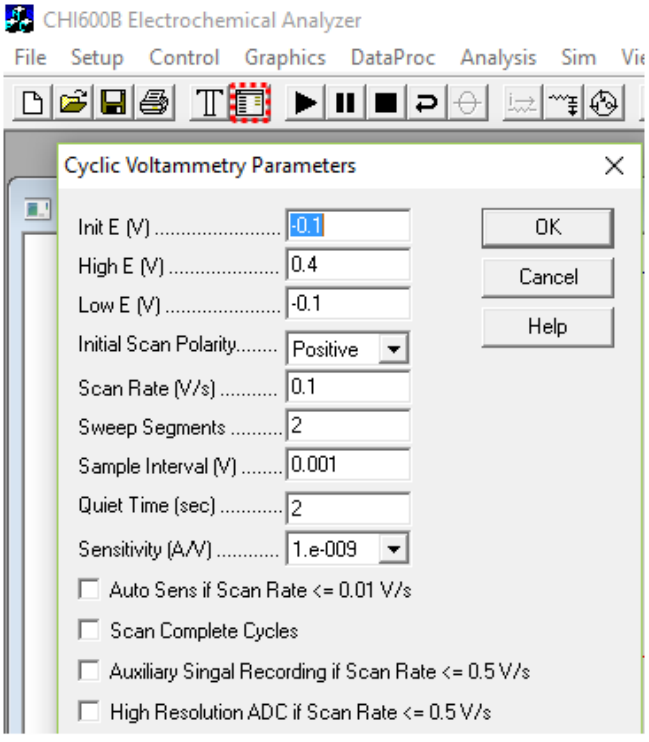
3.2. La mesure Voltampérométrie cyclique :

a) Matériels :

- L'analyseur électrochimique
- L'ordinateur avec le logiciel Chi600b (ne fonctionne que sur Windows, pas Mac ou Linux).

b) Paramètres :





- Technique -> Cyclic Voltammery.
- Parameters :
    - Init E (V) : Potentiel de départ (-0.1V)
    - High E (V) : Potentiel maximum (varie de 0.3 à 0.5V, souvent on le fixe à 0.4V, à ne pas monter trop haut sous peine d'oxyder et solubiliser l'or et d'autre substances).
    - Low E (V) : Potentiel minimum (-0.1V)
    - Initial Scan Polarity (le sens de variation du potentiel vers les positifs ou les négatifs)
    - Scan Rate (V/s) : Vitesse de scanner du potentiel, peut varier de 0.01 à 1V/s, pour étudier le régime de diffusion naturelle pure des ions vers la surface d'électrode de travail (montage sans convection). Dans le montage microfluidique, on le fixe à 0.1V/s.
    - Sample Interval (V) : Pour régler la fréquence d'échantillonnage de l'acquisition du signal électrique.
    - Sensitivity (A/V) : Pour régler le gain de l'amplificateur dans l'analyseur électrochimique, peut varier plusieurs ordres de grandeurs (1.e-009 -> 5.e-008 dans le montage microfluidique, 1.e-005 dans le montage macroscopique), à augmenter cette valeur au cas de saturation en courant, souvent on choisit cette valeur de même ordre de grandeur du courant réel mesuré.

3.3. Modèle d'électrodes macroscopiques :

3.3.1. Solution d'électrolytes :

La solution de férrocèneméthanol (électrolyte) était préparée par la quantité suivante

	Férrocèneméthanol	NaCl	Eau
Masse(g)	0,0098	0,2625	45,1626
Concentration (mM/L)	1	95,6	-

3.3.2. La mesure d'électrochimie :

Les trois électrodes :
Contre Électrode-----Graphite
Référence----Ag/AgCl
Électrode Travail----- Plaque d'or

Les courants a été mesurés à basse température et à haute température (avec différentes vitesse de balayage de 1000 jusqu'à 30 mV/s).

	Le courant mesuré(E-4)			
Vitesse de balayage (1000mV/s)	1000	300	100	30
Plaque sans polymère à 22℃	0,55	0,29	0,16	0,15
Plaque sans polymère à 40℃	0,75	0,41	0,25	0,14
Rapport T=40℃/T=22℃	1,36	1,41	1,56	1,43

En plus les plaques qui ont eu les différentes concentrations du polymère sont passées à la mesure aussi, le courant et le rapport de courant entre deux températures était calculé, vitesse de balayage est de 1000 jusqu'à 10.

(1) Polymère en concentration de 2,8%

	Le courant mesuré(E-4)			
Vitesse de balayage	1000	300	100	30
Plaque du polymère c=2,8% à 22℃	1,56	0,96	0,44	0,29
Plaque du polymère c=2,8% à 40℃	2,7	1,47	0,93	0,44
Rapport T=40℃/T=22℃	1,63	1,53	2,11	1,52

(2) Polymère en concentration de 1,9%

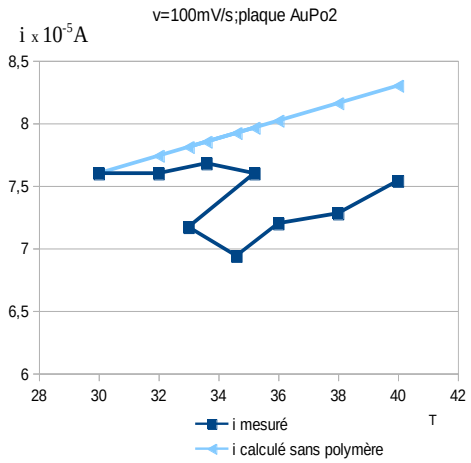
	Le courant mesuré(E-4)				
Vitesse de balayage (mV/s)	1000	300	100	30	10
Plaque du polymère c=1,9% à 28℃	1,367	7,898	4,589	2,464	1,379
Plaque du polymère c=1,9% à 41,3℃	1,81	9,882	5,437	2,845	1,59
Rapport T=40℃/T=22℃	1,32	1,25	1,18	1,15	1,15

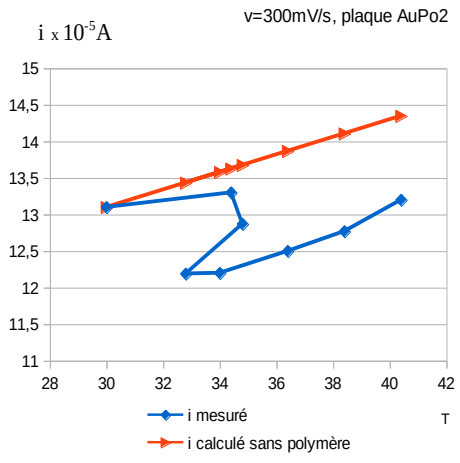
(3) Polymère en concentration de 1%

	Le courant mesuré(E-5)				
Vitesse de balayage(mV/s)	1000	300	100	30	10
Plaque du polymère c=1% à 28℃	5,823	3,169	1,831	1,069	0,637
Plaque du polymère c=1% à 41,2℃	7,436	4,007	2,365	1,386	0,868
Rapport T=40℃/T=22℃	1,28	1,26	1,29	1,3	1,36

3.3.3. Effet température :

On a augmenté la température progressivement en mesurant le courant et puis on a ploté la figure où comment le courant varie avec la température





Selon la courbe on voit bien que le courant chute à 33°C où on peut trouver la température de transition, ce phénomène montre que le polymère se contracte à la température de transition, et que la perméabilité du pNIPAM diminue. Cependant, le courant ne diminue pas drastiquement, ce qui

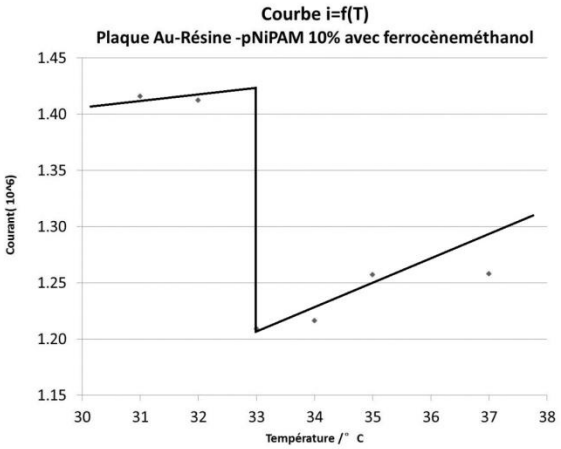
suggère que le film pNIPAM collapsé ayant toujours des pores de grandes tailles par rapport à la taille de férrocène méthanol. La diminution du courant correspond à la diminution de surface accessible total des ions de férrocène.

3.3.4. Amélioration :

On a eu des difficultés qui empêche d'avoir des résultats précis et reproductibles : une variation non négligeable de la température et à la surface de polymère, la convection non contrôlé de la solution (même en absence de l'agitation), l'influence des impuretés par le parafilm collé sur l'ET, le contrôle peu précis de la surface conductrice par une simple couche de parafilm. Donc on propose de changer :

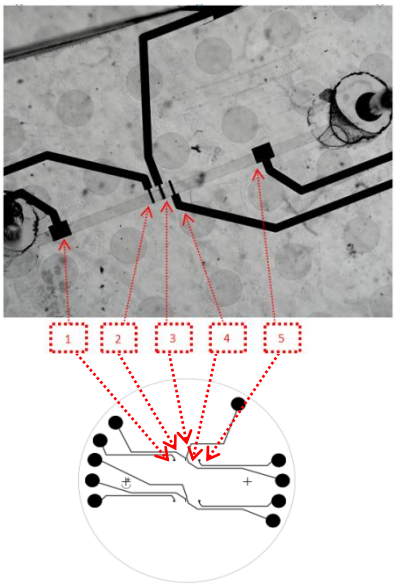
- *La taille d'ions utilisés : le Cytochrome C, un système glucose-glucosage-ferrocène, ou encore DTAB et SDS. Les deux premiers donnent des réactions électrochimiques alors que les deux derniers ne donnent qu'un courant capacitif de faible intensité.*
- *Le taux de réticulation du film de polymère.*
- *La méthode de fabrication d'électrode (par lithographie).*

En utilisant une méthode de lithographie pour fabriquer des plaques d'or, on a pris la mesure dans la même condition comme précédemment puis à la fin on a obtenu une courbe de courant i en fonction de la température.

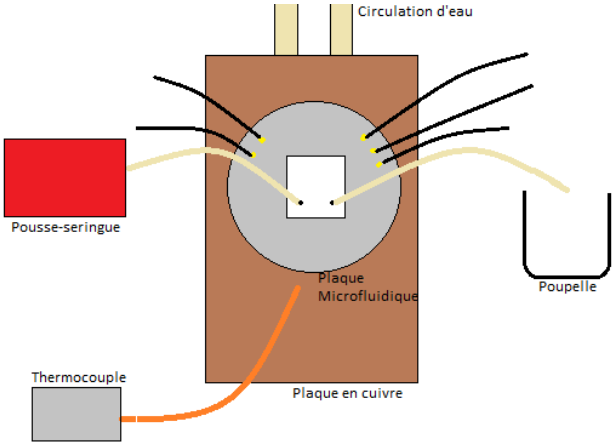


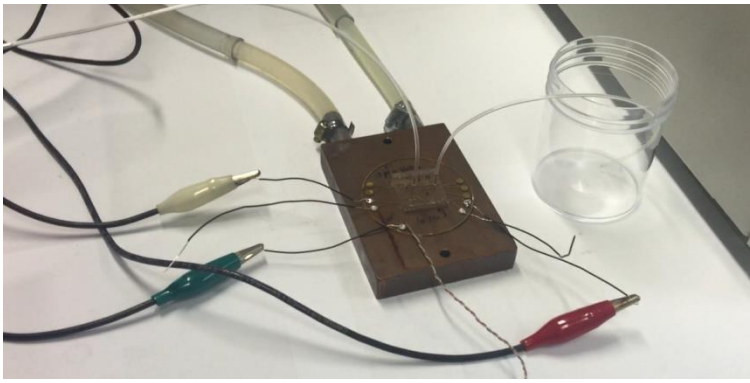
Ce résultat est cohérent et assez répétable.

3.4. Modèle microfluidique :



Dimensions :
Le canal fait 300µm de large, environ 10µm de haut et 1cm de long.
Le patch de gel fait 100µm de large.
Les électrodes fines font 50µm de large.
Les électrodes larges font 500µm.





Remarque :

- Des électrodes 1 et 5, 2 et 4 sont équivalentes et ne se diffèrent que par le sens d'injection. Le film de poly mère se trouve sur l'électrode 3.
- Electrode de travail (verte) = ET

  Electrode de référence (blanche) = EF

  Contre électrode (rouge) = CE

- Il faut vérifier qu'il n'y a pas de bulle d'air dans les tuyaux et le canal pendant l'injection.
- On ajoute une goutte d'huile silicone entre la plaque en cuivre et la plaque microfluidique pour fixer cette dernière et assurer la conduction thermique. Il y a une différence d'environ 2°C entre la température de la plaque en cuivre et la face supérieure de la plaque microfluidique. Il y a également une différence entre la température de consigne de l'appareil bain thermo avec la plaque en cuivre.

3.4.1. Lavage du canal microfluidique :

On fait couler une solution de HCl à pH=2, puis NaOH à pH=9 chaque fois pendant environs 10-15mins et enfin de l'eau MiliQ pendant environ 15-20mins pour éliminer le plus possible des ions qui s'adsorbent aux électrodes, dans le film et les parois du canal. A refaire cette étape avant de changer la température pour assurer que les ions ne restent pas dans le film d'hydrogel. On peut faire une mesure de la ligne de base du courant pendant ces lavages.

3.4.2. Test de la tenue du film de pNIPAM sur l'électrode n°3 :

Configuration :

- (CE –> 2, ET->4, EF->5) compare à (CE –> 2, ET->3, EF->5), on regarde s'il y a une variation significative du courant.
- Alternative : (CE –> 1, ET->2, EF->5), (CE –> 1, ET->4, EF->5) puis (CE –> 1, ET->3, EF->5) pour avoir ordre de grandeur de la fluctuation du signal sur des électrodes sans film.

Électrolytes : Solution NaCl 100mM

Ce test permet d'avoir une idée sur la dégradation du film polymère au cours du temps. À faire au début de chaque séance pour que les résultats soient valides. Une étude plus profonde sur la dégradation du film d'hydrogel nous paraît nécessaire.

3.4.3. Mesure de la ligne de base du courant :

Configuration : (CE –> 2, ET->3, EF->5)
Mesurer le courant I avec l'eau miliQ.

3.4.4. Diverses mesures :

Configuration : (CE –> 2, ET->3, EF->5)

On utilise des solutions de tensioactifs pour n'observer que le courant capacitif : DTAB à 5mM, 20mM (CMC_{DTAB} de 7 à 10 mM), SDS à 5mM, 20mM.

On réutilise aussi la solution de Ferrocène méthanol 1mM dans NaCl 100mM.