

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2012 (20.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/172253 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
G01N 29/02 (2006.01) G01N 29/036 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051323
- (22) Date de dépôt international :
13 juin 2012 (13.06.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1101881 16 juin 2011 (16.06.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : UNIVERSITÉ DE CERGY PONTOISE [FR/FR]; 33, boulevard du Port, F-95011 Cergy-Pontoise (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SERFATY, Stéphane [FR/FR]; 11, rue Gérard Philippe, F-78620 Achères (FR). GRIESMAR, Pascal, Jean [FR/FR]; 6, avenue du Parc, F-92400 Courbevois (FR). LE HUEROU, Jean-Yves [FR/FR]; 4, boulevard Aristide Briand, F-93100 Montreuil (FR). CAPLAIN, Emmanuel [FR/FR]; 8, rue de la Falaise, F-95690 Nesles la Vallée (FR).
- (74) Mandataire : BREESE, Pierre; Fidal Innovation, 32, place Ronde, F-92035 Paris la Défense (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PIEZOELECTRIC SENSOR FOR THE DETECTION AND CHARACTERIZATION OF AT LEAST ONE BIOCHEMICAL ELEMENT

(54) Titre : CAPTEUR PIEZO-ELECTRIQUE POUR LA DETECTION ET CARACTERISATION D'AU MOINS UN ELEMENT BIOCHIMIQUE

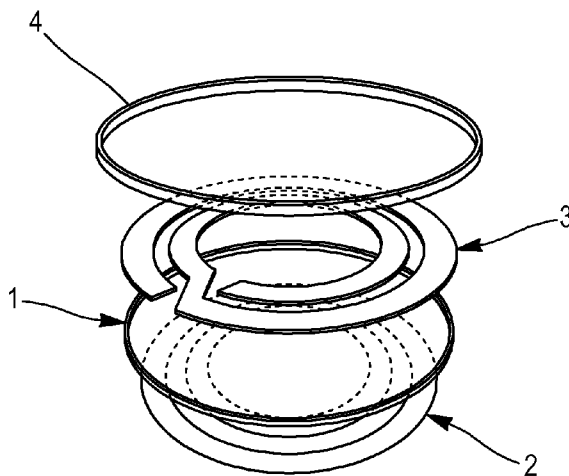


FIG. 1

(57) Abstract : The present invention relates to a piezoelectric sensor for the detection and characterization of at least one biochemical element in a fluid, consisting of a piezoelectric substrate (1) exhibiting at each of its opposite faces at least one conducting surface forming electrodes (2, 3), said electrodes (2, 3) being linked to an electrical generator, one at least of said surfaces being wrapped in a functionalized film (4), characterized in that said electrodes (2, 3) form transmission lines exhibiting a zone constituting an induction loop for the excitation of said piezoelectric substrate (1), the link between said electrodes (2, 3) and said generator being ensured by inductive coupling. It also relates to a system implementing such a sensor, as well as to applications of such a sensor.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un capteur piézo-électrique pour la détection et caractérisation d'au moins un élément biochimique dans un fluide, constitué par un substrat piézo-électrique (1) présentant à chacune de ses faces opposées au moins une surface conductrice formant des électrodes (2,3), lesdites électrodes (2,3) étant reliée à un générateur électrique, l'une au moins desdites surfaces étant revêtue d'un film fonctionnalisé

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/172253 A1

(4), caractérisé en ce que lesdites électrodes (2,3) forment des lignes de transmission présentant une zone constituant une boucle d'induction pour l'excitation dudit substrat piézo-électrique (1), la liaison entre lesdites électrodes (2,3) et ledit générateur étant assurée par un couplage inductif. Elle concerne également un système mettant en oeuvre un tel capteur, ainsi que des applications d'un tel capteur.

CAPTEUR PIEZO-ELECTRIQUE POUR LA DETECTION ET CARACTERISATION
D'AU MOINS UN ELEMENT BIOCHIMIQUEDomaine de l'invention

5

La présente invention concerne le domaine de la détection d'éléments biochimiques, et plus particulièrement la détection à l'aide de capteurs piézoélectriques.

10

Etat de la technique le plus proche

On connaît dans l'état de la technique le brevet américain US7566531 décrivant un biocapteur comprenant une microbalance à quartz et un film de substrat sélectifs disposé sur une surface d'un élément conducteur de la microbalance à cristal de quartz. Le substrat sélectif contient un ou plusieurs sites de liaison qui sont liés de manière covalente au film de substrat sélectif. Ce «substrat sélectifs» est formé par un matériau qui peut être modifié pour contenir des sites de liaison approprié pour la fixation ou de l'association de cellules, et qui peuvent être déposés ou appliqué sur une surface d'une microbalance à quartz : polymères synthétiques (par exemple, ou thiophènes pyrroles, anilines, et leurs dérivés), polymères biologiques (par exemple, des peptides, nucléotides et glucides), composites formés à partir de ces matériaux. Un "site liant" ou "fraction de liaison" dans ou sur le substrat sélectif sur une microbalance à quartz est un composé ou une molécule, par exemple, un peptide, qui dirige la liaison spécifique d'une cellule, par exemple, une cellule épithéliale. Dans un mode de réalisation décrit dans ce brevet, une cellule est fixée sur le substrat sélectif.

On connaît également la demande européenne de brevet EP2017612 décrivant un biocapteur pour la détection

d'un marqueur dans un échantillon. Ce biocapteur de l'art antérieur comprend un résonateur piézoélectrique monté sur une carte de circuit imprimé et relié à un oscillateur. Le capteur est constitué de deux résonateurs piézoélectriques en série
5 séparés par un espace. Un des résonateurs est le résonateur de référence et l'autre résonateur présente sur la surface d'électrode une couche de revêtement incluant une molécule de capture sélective. étant immobilisé sur quoi.

On connaît également dans l'état de la technique
10 l'article N. Wilkie-Chancellier et al. « nouvelle technique magnéto-acoustique à onde de cisaillement pour la caractérisation de fluides visqueux » publié à l'occasion du 10^{ème} congrès Français d'Acoustique le 16 avril 2010, pages 1-6 (<http://cfa.sfa.asso.fr/cdl/data/articles/000106.pdf>).

15 Le contenu de ce document est incorporée au présent brevet par référence.

Ce document décrit concerne non pas un capteur destiné à la caractérisation d'un élément biochimique, objet de l'invention, mais un capteur pour la mesure des propriétés
20 viscoélastiques de fluides visqueux.

Inconvénients des solutions connues

Les solutions de l'art antérieures ne sont pas
25 totalement satisfaisantes car leur capacité discriminante est limitée. La raison est que les capteurs de l'art antérieur ne permettent que la mesure des variations d'origine soit mécaniques soit électriques du substrat piézo-électrique lorsqu'il est en contact avec un matériau à analyser, par
30 l'intermédiaire du film sélectif. L'origine de ces variations peut être multiple, et la mesure de ces variations ne constitue pas une signature univoque de la présence d'un agent cible interagissant avec le film sélectif.

Un deuxième inconvénient de l'art antérieur concerne la liaison filaire reliant les électrodes conductrices disposées à la surface du composant piézo-électrique à une source de tension périodique. Cette liaison électrique impose le passage d'un fil à travers la paroi d'un contenant du matériau à analyser.

Concernant l'article susvisé, il présente l'inconvénient de se rapporter à la caractérisation d'un milieu visqueux venant en contact avec le capteur, et donc fournir une information sur ce milieu visqueux et non pas des éléments qu'il contient. De plus, il ne permet pas la caractérisation de milieux fluides. Il n'est donc pas approprié pour caractériser des éléments biochimiques contenus dans un fluide.

15

Solution apportée par l'invention

Afin de répondre au problème de l'art antérieur, l'invention propose une solution consistant à assurer l'excitation du capteur piézo-électrique par un couplage électromagnétique et non pas par un couplage électrique comme proposé dans l'art antérieur.

Cette solution permet de fournir deux types d'informations indépendantes, correspondant d'une part aux propriétés rhéologiques, et d'autre part aux propriétés électriques, par une mesure unique. La suppression de la liaison filaire nécessite par ailleurs une conception radicalement nouvelle et différente des électrodes de l'art antérieur afin de permettre une excitation électrique du substrat piézo-électrique selon l'axe approprié, par exemple selon la coupe AT.

Elle permet surtout, contrairement à certaines solutions de l'art antérieur, de caractériser des éléments contenus dans un milieu, et non pas le milieu lui-même.

Cette solution permet, selon un mode de mise en œuvre particulier, d'intégrer le capteur dans la paroi d'un réservoir et de coupler à distance pour alimenter le capteur et analyser les signaux.

5 A cet effet, l'invention concerne selon son acception la plus générale un capteur piézo-électrique pour la détection et caractérisation d'au moins un élément biochimique dans un fluide, constitué par un substrat piézo-électrique présentant à chacune de ses faces opposées au moins une
10 surface conductrice, lesdites électrodes étant reliée à un générateur électrique, l'une au moins desdites surfaces étant revêtue d'un film fonctionnalisé. L'invention se caractérise par le fait que lesdites surfaces conductrices forment des lignes de transmission présentant une zone constituant une
15 boucle d'induction, lesdites lignes formant une électrode d'excitation dudit substrat piézo-électrique, la liaison entre lesdites surfaces conductrices et ledit générateur étant assurée par un couplage inductif.

Le capteur est formé de deux électrodes formées par
20 deux bandes conductrices circulaires à plusieurs tours, formées dans des plans parallèles séparés par un diélectrique à faible perte.

les relations tensions - courants de la ligne de transmission et l'impédance caractéristique Z_0 , la condition
25 de résonance est alors donnée par :

$$\frac{L_{tot}\omega}{4Z_0} \tan\left(\frac{\omega\sqrt{\varepsilon}l_m}{4c}\right) = 1$$

où :

- L_{tot} est l'inductance équivalente du système à deux bandes,
- 30 - l'impédance caractéristique de la ligne de transmission Z_0
- la constante diélectrique ε du substrat

- la longueur moyenne l_m de la ligne,
- la célérité c ,
- et ω la pulsation de résonance.

5 Ce type de résonateur a été utilisé pour réaliser des antennes RMN à haut champ. Une version en forme de "galette" permet de réaliser une antenne de surface. Cependant pour l'utiliser à basse fréquence, la solution proposée est jusqu'à présent d'ajouter un condensateur aux bornes des
10 fentes.

Pour réduire la fréquence de résonance d'un tel circuit, on peut pourtant augmenter la longueur de la ligne l_m et l'inductance totale L_{tot} . Du point de vue pratique, cette solution est obtenue en augmentant le nombre de tours de la
15 ligne constituant le résonateur.

De préférence, la fréquence de résonance mécanique du substrat piézo-électrique correspond à la fréquence d'auto-résonance de la ligne de transmission et en ce que ledit
20 capteur est associé à un moyen de mesure unique des propriétés électriques et mécaniques du substrat piézo-électrique lorsqu'il est excité.

Avantageusement, la fréquence de résonance mécanique du substrat piézo-électrique est différente de la
25 fréquence d'auto-résonance de la ligne de transmission et en ce que ledit capteur est associé à un moyen de mesure simultané des propriétés mécaniques à ladite première fréquence, et, à ladite deuxième fréquence, des propriétés électriques du substrat piézo-électrique lorsqu'il est excité.

30 Selon un mode de réalisation préféré, ledit film fonctionnalisé comprenant au moins un élément d'interaction spécifique à au moins une cible d'une part, et des moyens d'accrochage desdits éléments d'interaction sur la surface du substrat piézo-électrique.

35

L'invention concerne également un système de détection et caractérisation d'au moins un élément biochimique dans un fluide comprenant un capteur piézo-électrique et un équipement de commande comportant un générateur pour l'excitation dudit capteur, caractérisé en ce que ledit générateur alimente au moins une boucle d'induction interagissant avec ledit capteur, l'équipement comportant en plus un circuit de traitement électrique du signal résultant de ladite boucle d'induction.

10

L'invention concerne aussi des applications d'un capteur ou d'un système conforme à l'invention pour :

- la détection prédictive de la corrosion de métaux, caractérisé en ce que le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur du processus de corrosion de métaux.

- la détection prédictive de la dégradation de matériaux minéraux, caractérisé en ce que le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur du processus de dégradation desdits matériaux minéraux.

- la détection prédictive de la dégradation de matériaux organiques, caractérisé en ce que le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur du processus de dégradation desdits matériaux organiques.

- la surveillance de circuits de distribution de liquide, notamment d'eau, caractérisé en ce que l'on dispose dans le flux d'eau au moins un capteur dont le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme.

- la surveillance de réservoir de liquides, notamment d'eau ou de carburants, caractérisé en ce que l'on dispose dans ledit réservoir au moins un capteur dont le film

fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur de corrosion.

- la surveillance de réservoir de gaz caractérisé en ce que l'on dispose dans ledit réservoir au moins un capteur dont le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins
5 d'un agent actif.

- la surveillance d'une installation de climatisation caractérisé en ce que l'on dispose dans le circuit de transport du fluide caloripporteur au moins un
10 capteur dont le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins d'un micro-organisme.

- le diagnostic dans les domaines de la santé caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon biologique sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant spécifique à
15 un agent pathogène.

- le diagnostic dans les domaines de la santé caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon biologique sur ledit film fonctionnalisé, ledit film comprenant une sonde d'hybridation.

- le diagnostic dans les domaines de la santé caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon biologique sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant spécifique à
20 un marqueur biologique.

- l'analyse de produits agroalimentaires caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant spécifique à un agent
25 actif.

- l'analyse de produits cosmétiques caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant spécifique à un agent actif.
30

- l'analyse du taux de polysaccharide et/ou d'éthanol dans un réacteur de production d'éthanol à partir d'algues, en vue de la maximisation de la production d'éthanol.

Description détaillée d'exemples non limitatifs de l'invention

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit se référant à des exemples non limitatifs de réalisation, illustrés par les dessins annexés où:

- la figure 1 représente une vue en coupe éclatée d'un capteur selon l'invention

- la figure 2 représente une vue d'une structure typique de la partie transduction ultrasonore à ondes de cisaillement

- la figure 3 représente un schéma général d'un biocapteur selon l'invention

- la figure 4 représente un schéma général d'un système de mesure sans contact préconisé

- la figure 5 représente le schéma électrique du système sonde/capteur en présence du matériau.

- La figure 6 représente la table des caractéristiques des fluides utilisés, constitués par un mélange de glycérol dans l'eau

- La figure 7 représente la courbe de réponse du couple sonde/capteur pour différentes proportions de glycérol dans l'eau

- La figure 8 représente la courbe de la partie réelle de l'impédance mesurée après compensation pour différentes proportions de glycérol dans l'eau en fonction de la fréquence d'excitation

- La figure 9 représente la courbe du décalage de la fréquence de résonance pour différents mélanges d'eau-glycérol à 20°C.

Description détaillée du capteur

L'architecture du biocapteur (utilisable en émission/réception) a la capacité de générer et de capter

simultanément des ondes ultrasonores et électromagnétiques radiofréquences (RF). Sa sensibilité aux modifications simultanées de ces ondes traversant un film biocompatible fonctionnalisé, confère à ce biocapteur une sélectivité et une
5 précision accrue.

Architecture du biocapteur

Le biocapteur représenté en figure 1 est
10 constitué :

- D'un substrat piézo-électrique (1) assurant une transduction électrique-mécanique générant une onde ultrasonore de cisaillement
- D'une ligne de transmission auto-résonante et
15 rayonnant un champ magnétique intense, formée de deux pistes conductrices (2, 3)
- D'un film fonctionnalisé (4), biocompatible et sélectif.

Les pistes conductrices (2, 3) sont déposées sur chacune
20 des faces principales discales, à la surface du composant piézoélectrique (1). Ce composant, de forme discale dans l'exemple décrit, sépare donc deux surfaces conductrices (2, 3) formant les électrodes, l'ensemble constituant un condensateur électrique. L'effet transducteur piézoélectrique
25 fournit sur les électrodes (2, 3) une charge électrique induite par les contraintes mécaniques subies par la couche de matière piézoélectrique.

Les caractéristiques électromécaniques de cet ensemble sont modifiées par les interactions du film fonctionnalisé (4)
30 avec des molécules, des protéines ou des micro-organismes (bactéries par exemple) susceptible de se fixer sélectivement sur ce film, par adsorption à l'échelle moléculaire.

Alternativement, on peut utiliser une membrane piézoélectrique composée d'un film mince métallique, formant le substrat de base de la membrane, et sur lequel est solidarisée au moins une couche de céramique piézoélectrique. La face externe de la céramique piézoélectrique est métallisée, pour constituer une première électrode, le film mince métallique formant une seconde électrode. Dans d'autres cas, la membrane est composée d'un film mince électriquement isolant, sur lequel est solidarisée au moins une couche de céramique piézoélectrique dont les deux faces sont métallisées et constituent les électrodes.

Les électrodes (2, 3) présente la forme de deux spires hélicoïdales coplanaires.

L'excitation du capteur est réalisé par une sonde circulaire faiblement couplée. Cette sonde est avantageusement utilisée également pour mesurer la réponse du capteur par couplage inductif.

La ligne de transmission réalisée s'approche d'un capteur radoréquence de surface développé pour l'imagerie de la peau par RMN.

Son architecture plane permet :

- de réaliser une la ligne de transmission auto-résonnante et rayonnant un champ magnétique RF intense,
- un fort coefficient de qualité et une induction symétrique sans contact car elle n'utilise aucune capacité d'accord,
- de confiner le champ magnétique radiofréquence à la surface du capteur.

Pour que ce capteur puisse générer des ondes de cisaillement, le substrat diélectrique (1) qui sépare les deux électrodes (2, 3) doit être également piézoélectrique.

La fréquence de résonance est déterminée de manière connue en fonction de la configuration des électrodes (2, 3) et du substrat diélectrique (1).

A titre d'exemple, voici quelques exemples de réalisation :

Pour une fréquence de résonance de 11,16 MHz, chacune des électrodes (2, 3) présente deux tours, d'un diamètre extérieur de 163 millimètres. Les pistes présentent une largeur de 10 millimètres et sont espacées par un entrefer d'un millimètre. Le substrat présente une constante diélectrique de 4,1 et une épaisseur de 0,61 millimètres.

Pour une fréquence de résonance de 7,44 MHz, chacune des électrodes (2, 3) présente trois tours, d'un diamètre extérieur de 163 millimètres. Les pistes présentent une largeur de 10 millimètres et sont espacées par un entrefer d'un millimètre. Le substrat présente une constante diélectrique de 4,1 et une épaisseur de 0,61 millimètres.

Pour une fréquence de résonance de 5,79 MHz, chacune des électrodes (2, 3) présente quatre tours, d'un diamètre extérieur de 163 millimètres. Les pistes présentent une largeur de 10 millimètres et sont espacées par un entrefer d'un millimètre. Le substrat présente une constante diélectrique de 4,1 et une épaisseur de 0,61 millimètres.

Pour une fréquence de résonance de 9,14 MHz, chacune des électrodes (2, 3) présente quatre tours, d'un diamètre extérieur de 163 millimètres. Les pistes présentent une largeur de 11 millimètres et sont espacées par un entrefer de 0,65 millimètres. Le substrat présente une constante diélectrique de 4,1 et une épaisseur de 1,55 millimètres.

Pour une fréquence de résonance de 7,23 MHz, chacune des électrodes (2, 3) présente six tours, d'un

diamètre extérieur de 134 millimètres. Les pistes présentent une largeur de 4 millimètres et sont espacées par un entrefer de 0,5 millimètres. Le substrat présente une constante diélectrique de 4,1 et une épaisseur de 1,55 millimètres.

5

En fonction de ses propriétés piézoélectriques, de son orientation cristalline, de la forme des électrodes (2, 3) aux surfaces opposées du substrat, et du champ électromagnétique appliqué entre les électrodes, le mode de déformation du substrat (1) est complètement contrôlé. Afin d'exploiter au mieux ces propriétés et les performances du capteur, l'épaisseur du substrat est choisie de telle sorte à faire résonner mécaniquement le substrat à la fréquence souhaitée qui peut ou non coïncider à la fréquence de résonance de la ligne de transmission RF selon l'application souhaitée. La figure 2 montre l'exemple d'un substrat piézoélectrique à quartz de coupe AT ($35^{\circ}10'$), assurant la génération d'ondes de cisaillement à l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes (2, 3), et une stabilité de résonance en température.

Les conditions aux limites de la propagation des ondes mécaniques permettant de définir les conditions de résonance sont déduites classiquement par les équations constitutives de la piézoélectricité. En utilisant des modèles électriques adaptés (dérivés soit de Masson, ou de Butterworth-van-Dyke), il est possible de remonter aux propriétés rhéologiques d'un fluide complexe en contact.

Pour l'analyse d'un yaourt en formation, par exemple, on utilise un capteur typique (sans ligne de transmission RF) résonnant mécaniquement à 6 MHz (disque piézoélectrique (substrat) entre 15 et 20 millimètres diamètre, d'épaisseur du 270 μm , électrodes de 5 millimètres de diamètre).

Constitution du film fonctionnalisé

La détection d'une molécule active dans un fluide nécessite de pouvoir attirer préférentiellement cette molécule au voisinage du capteur et de provoquer une interaction avant le film fonctionnalisé (4) apte à modifier le comportement électromécanique de l'ensemble résonnant formé par le composant piézo-électrique (1) et les électrodes (2, 3).

Cette spécificité implique une modification de la surface du capteur afin de renforcer la sensibilité de celui-ci. Une des conséquences visées est de rendre la détection de molécule chimique ou biologique plus précise afin de pouvoir par exemple, dans le cas d'une pollution chimique ou biologique, intervenir sur le milieu à étudier afin de limiter les conséquences par exemple pour la santé, ou pour anticiper les corrosions chimiques ou bactériennes entraînant une dégradation du matériel de stockage.

Afin de pouvoir réaliser un biocapteur pour la détection in-situ et en temps réel d'espèces chimiques ou biologiques, on peut envisager la réalisation d'un matériau possédant des propriétés spécifiques requises à partir de précurseurs moléculaires dans une approche « bottom-up ».

Les précurseurs moléculaires peuvent être d'origine organique et/ou inorganique. L'association de ces précurseurs doit être réalisée par des procédés de chimie-douce, c'est-à-dire par des procédés de polymérisation à température proche de l'ambiante afin de préserver la fonctionnalité de groupements organiques insérés ou greffés sur ces précurseurs. Elle se fait donc par des procédés de polymérisation purement inorganique ou hybride organique-inorganique par procédé Sol-Gel.

Par des réactions concertées d'hydrolyse - condensation le procédé Sol-Gel (SG) permet la formation d'un réseau d'oxyde en solution (aqueuse ou organique). Il se

réalise par polymérisation de précurseurs inorganiques, sans passer par l'étape de fusion à des températures proches de l'ambiante. Ces précurseurs sont en général des alcoxydes de formule $M(OR)_n$, où M est le plus souvent le silicium (métalloïde) ou un métal de transition (titane, zirconium...), et R un groupement alkyle. Dans le cas des précurseurs à base d'alcoxyde de silicium on peut préférentiellement partir de précurseur de type $R'Si(OR)_3$ ou $R'R''Si(OR)_2$ où R' et R'' représentent des groupements organiques spécifiques.

Ces matériaux, entre la solution et le solide, passent par des états intermédiaires constitués de colloïdes formant des sols ou des gels. En partant d'un sol, on peut contrôler les propriétés finales des gels obtenus en jouant sur des paramètres chimiques et/ou physiques.

L'utilisation de solvants aqueux ou organiques durant la synthèse, permet d'envisager la fabrication de matériaux hybrides organiques-inorganiques, c'est-à-dire la formation de deux réseaux, possédant des propriétés physico-chimiques différentes, dans un même gel. Ces matériaux hybrides, visent à combiner la solidité et la stabilité que peut apporter leur composante inorganique avec les nombreuses propriétés spécifiques générées par la composante organique. Ces réseaux, peuvent s'associer de deux manières : soit par des liaisons faibles (classe I) soit par des liaisons covalentes (classe II).

Les conditions d'élaboration de ces matériaux permettent de réaliser des matériaux possédant des propriétés spécifiques puis de copolymères organiques possédant une fonction chimique ou biologique. Le greffage de cette fonction a pour objectif de mettre au point un matériau innovant par exemple pour l'encapsulation d'entités biologiques comme les bactéries. Ces matériaux peuvent dans cet exemple constituer la partie organique d'un matériau hybride en vue de réaliser un biocapteur.

Leurs interactions avec le matériau hybride entraînent des modifications de ses propriétés électriques et mécaniques. Ces modifications sont par conséquent détectées par la partie transducteur présentée auparavant.

5 Fonctionnalisation de la surface du biocapteur

Le principe général du biocapteur est l'utilisation d'une matrice sol-gel. Après avoir formé cette matrice, on insère (directement ou indirectement) des molécules
10 biologiquement actives qui permettront une reconnaissance spécifique d'une autre entité biologique. Elle est associée à un mode de détection électrique et/ou mécanique permettant alors de déterminer et/ou de quantifier la présence de cette entité. L'objectif est donc d'élaborer une matrice sol-gel
15 hybride organique-inorganique, où on fixe par exemple des anticorps sur les électrodes d'or du capteur résonnant.

Pour réaliser le dépôt de la matrice sol-gel sur l'électrode d'or, celle-ci doit être préalablement immergée dans une solution d'un précurseur inorganique hydrolysé. Le
20 précurseur utilisé généralement est le MPTS puisque celui possède des fonctions thiol permettant alors le greffage des nanoparticules en surface sur la matrice.

Pour permettre la bioencapsulation de bactéries sur la matrice sol-gel, il est nécessaire que celle-ci favorise
25 les interactions biomolécules-matrice. Il est donc intéressant d'envisager l'insertion/greffage de molécules facilitant ces interactions sur le matériau SG.

Le greffage d'acides aminés sur le réseau organique semble être une bonne solution pour créer un environnement
30 optimal pour la bioencapsulation de bactéries. Il est plus simple de réaliser un acide aminé "polymérisable" assurant la

formation du réseau par réaction avec un agent réticulant. On peut aussi former directement un réseau inorganique à partir d'un précurseur possédant une fonctionnalité type "acide aminé". Une autre solution pour améliorer les interactions biomolécules-matrices est d'utiliser, par exemple, des sucres favorisant l'encapsulation.

Exemple : Greffage d'acides aminés sur une matrice polymère

Dans les matériaux hybrides organiques-inorganiques, le réseau organique est le plus souvent constitué d'un polymère réticulé sur lequel on peut par exemple greffer des acides aminés (exemple mono-, di- et tri-peptides sur un copolymère).

La réalisation du greffage peut être effectuée par la synthèse à priori d'un copolymère. On peut utiliser trois différents acides aminés : l'alanine (R = -Me), la glycine (R = -H) et la sérine (R = -CH₂-OH).

Le polymère peut être réalisé par copolymérisation de l'acide acrylique (AAc) avec le N-isopropylacrylamide (NIPAM), à partir d'un amorceur radicalaire (l'azobisisobutyronitrile), dans le diméthylformamide (DMF). Il est purifié par double précipitation dans l'éther diéthylique ; puis séché dans une étuve.

Système de mesure en temps réel et modèle associé

Description du système de mesure

Le capteur est excité par une sonde, circulaire et faiblement couplée. Cette sonde est également utilisée pour mesurer la réponse du capteur. Dans le cas d'un faible couplage entre la sonde et le capteur, leurs interactions

dépendent de la surface de la sonde et du rapport quadratique
champ magnétique induit sur courant d'excitation (dans la
 sonde). Les modifications du champ magnétique induit par le
 capteur mis à proximité de la sonde impliquent alors par
 5 réciprocité des modifications des propriétés de la sonde. Une
 mesure d'impédance, vue de l'entrée de la sonde, permet, dans
 ce cas, de caractériser le capteur en présence ou non du
 matériau.

Les interactions du couple sonde/capteur sont
 10 purement inductives. Le couplage entre la sonde et le capteur
 peut donc être représenté par un transformateur, de
 coefficient de couplage k_m , dont le primaire est la sonde
 (inductance avec pertes) et le secondaire est le capteur
 chargé par le matériau viscoélastique ou non. Le schéma
 15 équivalent de l'ensemble "sonde/capteur chargé" est représenté
 par la figure 5.

L'impédance vue à l'entrée est alors donnée par :

$$Z_e = Z_p + \frac{M^2 \omega^2}{Z_s + \eta_v Z_i} \quad (1)$$

où Z_p est l'impédance équivalente de la sonde, Z_s
 20 est l'impédance du capteur (à vide) et M la mutuelle
 inductance entre la sonde et le capteur. Les éléments
 équivalents L_s , C_s et R_s sont respectivement l'inductance, le
 condensateur et la résistance intrinsèque du capteur à vide. Z_i
 est représentatif des effets liés au matériau déposé sur le
 25 piézoélectrique du capteur.

Dans cette configuration, l'évolution de la réponse
 du capteur en présence du matériau ne suffit pas pour
 déterminer les propriétés mécaniques du milieu. Le matériau
 étant faiblement conducteur, il faut distinguer l'énergie
 30 magnétique créée dans le volume du milieu étudié, de l'énergie
 magnétique créée à l'extérieur de ce volume. Le coefficient de
 remplissage η_v ($\eta_v < 1$) permet de quantifier cette notion. Il
 tient compte des courants induits dans le matériau en présence

du champ magnétique. En considérant que les propriétés électriques et le volume des matériaux étudiés sont constants, il est alors possible de relier $\eta_V Z_i$ aux propriétés viscoélastiques et électriques.

5 Afin de remonter aux propriétés mécaniques du matériau en contact avec le capteur magnéto-acoustique, on peut décrire le lien entre l'impédance électrique du capteur en charge (en présence du matériau) et l'impédance mécanique. A la surface de contact, cette impédance s'exprime par le
 10 rapport entre la contrainte appliquée et la vitesse de déplacement au niveau de l'électrode. Ceci explique, d'une certaine manière, que les conditions de résonance du capteur soient modifiées par les caractéristiques du matériau en contact. Une description macroscopique des interactions permet
 15 de distinguer deux effets : un effet d'inertie qui est décrit par Sauerbrey pour la microbalance à quartz chargée par un film mince parfaitement rigide, et un effet lié aux propriétés viscoélastiques du matériau en contact. Cet effet est mesurable en sollicitation sinusoïdale du capteur en contact
 20 avec le matériau viscoélastique. Si l'on ne tient compte que des effets liés à la propagation de l'onde ultrasonore ainsi générée, l'impédance mécanique à la surface de l'électrode est alors celle de l'impédance caractéristique du matériau, soit :

$$Z_m = \sqrt{\rho_{mat} G^*(\omega)} \quad (2)$$

25 où ρ_{mat} est la masse volumique du matériau en contact.

Dans le cas d'un fluide newtonien (liquide uniquement visqueux), $G^*(\omega)$ ne dépend que de la viscosité dynamique η et de la fréquence d'excitation. Les parties
 30 réelle et imaginaire de l'impédance caractéristique sont alors égales et deviennent proportionnelles à :

$$Z_m = \sqrt{\frac{\rho_{mat} \omega \eta}{2}} (1+j) \quad (3)$$

La charge peut alors être modélisée, d'un point de vu électrique, par une résistance en série avec une inductance. Cette équation laisse de ce fait présager une diminution du coefficient de qualité du résonateur et un décalage de la fréquence de résonance lorsque l'élément piézoélectrique est chargé par un liquide. Conformément à l'expression fréquemment utilisée et décrite par Kanazawa et Gordon pour les microbalances à quartz, le décalage de la fréquence de résonance, dans le cas des fluides faiblement visqueux, devrait donc s'écrire :

$$\Delta f \approx K \sqrt{\rho_{\text{matériau}} \eta} \quad (4)$$

Exemples de mesures de la réponse du capteur en contact avec des fluides newtoniens de viscosité différente

15

La description qui suit concerne l'évaluation qualitative de l'évolution de la réponse du capteur en fonction de la viscosité. Une série de mesures de validation a été réalisée lorsque le capteur magnéto-acoustique a été chargé par un mélange eau-glycérol de concentration de glycérol contrôlée (entre 0 à 80% de glycérol dans l'eau). Les caractéristiques de ces mélanges eau-glycérol (masse volumique et de la viscosité dynamique) sont parfaitement connues et tabulés. Le tableau ci-dessous décline les caractéristiques mécaniques des fluides à 20°C. En outre, leur propriété électrique reste constante pour une température donnée.

Une mesure systématique de l'impédance électrique aux bornes de la sonde a été réalisée en déposant, au centre d'un capteur à ligne de transmission RF utilisant un piézoélectrique en PVDF, 150 µL de mélange à 20°C.

Son architecture a permis d'ajuster la fréquence de résonance électromagnétique à 40MHz et d'assurer la transduction électrique/mécanique. Compte tenu de la

répartition des champs électriques dans le substrat lors de l'excitation sinusoïdale du capteur, le mouvement généré au centre de la boucle est un mouvement de cisaillement.

Afin de ne mesurer que l'effet sur le capteur, on réalise au préalable une opération de compensation de l'impédance de la sonde Z_p . D'après l'équation 2, cette opération nous permet de mesurer l'impédance suivante :

$$Z_{mes} = \frac{M^2 \omega^2}{Z_s + \eta_V Z_i} \quad (5)$$

La figure 7 représente, dans un plan complexe, l'impédance électrique mesurée aux bornes de la sonde (après compensation) pour différents fluides.

Quel que soit le pourcentage de glycérol dans l'eau, la réponse du couple capteur/sonde est fidèle à la réponse habituellement obtenue pour un résonateur. Dans le plan complexe, les mesures autour de la résonance du capteur, constituent, en effet, des cercles dont le centre et le rayon évoluent en fonction du couplage électrique et des propriétés mécaniques. Les fluides utilisés ayant une conductivité constante proche de celle de l'eau, on peut clairement distinguer que les effets liés au couplage électrique entraînent une modification verticale du centre du cercle. En revanche, un changement de viscosité du fluide déposé entraîne essentiellement une réduction du rayon du cercle.

Puisque les fluides déposés sur le PVDF sont newtoniens, la mesure de la partie réelle de l'impédance suffit pour extraire l'effet de la viscosité sur la variation de fréquence et sur les pertes du résonateur (voir figure 8)

On note que la masse volumique évoluant très faiblement en fonction de la concentration de glycérol (écart maximum de 17%) la résistance induite du capteur est surtout affectée par la variation de viscosité. Ce constat peut être observé dans figure 6 au regard de la diminution de

l'amplitude et de l'augmentation de la largeur des pics de résonance. L'augmentation de la viscosité.

La figure 9 montre les variations observées de la fréquence de résonance du capteur lorsqu'il est chargé par 5 150 µL de mélanges eau-glycérol à des viscosités contrôlées.

Application corrosion

Le biocapteur tel que décrit concerne en 10 particulier une application de détection précoce de corrosion, pour l'organisation de la maintenance préventive. Le biocapteur est implanté dans le bouchon de purge en dessous des réservoirs d'avion, pour récupérer l'eau de condensation qui se dépose au fond du réservoir et qui stagne.

15 Le capteur conforme à l'invention est traité avec une couche fonctionnalisée spécifique aux champignons et bactéries impliqués dans la corrosion. La détection de la prolifération du biofilm permet de fournir une information par mesure d'impédance sur l'apparition de corrosion provoquée par 20 les rejets acides des bactéries.

Le capteur est remplacé en cas de formation d'un biofilm, ou nettoyé manuellement ou automatiquement.

Le traitement du signal délivré par le biocapteur s'effectue par rapport à la référence « eau ». Une variante 25 consiste à prévoir un capteur de référence sur l'aspect mécanique et un autre sur l'aspect électrique. On procède à une analyse du décalage de fréquence avec un circuit comprenant un amplificateur opérationnel et un coupleur (séparateur d'onde incidente / Onde réfléchi) ainsi qu'un 30 comparateur entre les deux ondes.

On analyse l'évolution du capteur avec une référence théorique ou un capteur de référence sous scellé.

On procède à u enregistrement périodique par RFID pour réaliser une maintenance prédictive et pour procéder à la détection à distance pour les pièces de structure enfuies.

Revendications

1 - Capteur piézo-électrique pour la détection et caractérisation d'au moins un élément biochimique dans un fluide, constitué par un substrat piézo-électrique (1) présentant à chacune de ses faces opposées au moins une surface conductrice formant des électrodes (2, 3), lesdites électrodes (2, 3) étant reliée à un générateur électrique, l'une au moins desdites faces opposées étant revêtue en outre d'un film fonctionnalisé (4), caractérisé en ce que lesdites électrodes (2, 3) forment des lignes de transmission présentant une zone constituant une boucle d'induction pour l'excitation dudit substrat piézo-électrique, la liaison entre lesdites surfaces conductrices (2, 3) et ledit générateur étant assurée par un couplage inductif.

2 - Capteur piézo-électrique selon la revendication 1 caractérisé en ce que les dimensions L_{tot} et l_m desdites lignes de transmission sont déterminées par la formule :

$$\frac{L_{tot}\omega}{4Z_0} \tan\left(\frac{\omega\sqrt{\varepsilon}l_m}{4c}\right) = 1 \text{ où :}$$

- L_{tot} désigne l'inductance équivalente du système à deux électrodes,
- Z_0 désigne l'impédance caractéristique de la ligne de transmission
- ε désigne la constante diélectrique du substrat
- l_m désigne la longueur moyenne de la ligne,
- c , désigne la célérité
- ω désigne la pulsation de résonance.

3 - Capteur piézo-électrique selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la fréquence de résonance mécanique du substrat piézo-électrique correspond à la fréquence d'auto-résonance de la ligne de transmission et en

ce que ledit capteur est associé à un moyen de mesure unique des propriétés électriques et mécaniques du substrat piézo-électrique lorsqu'il est excité.

5 4 - Capteur piézo-électrique selon la revendication
1 ou 2 caractérisé en ce que la fréquence de résonnance
mécanique du substrat piézo-électrique est différente de la
fréquence d'auto-résonnance de la ligne de transmission et en
ce que ledit capteur est associé à un moyen de mesure
10 simultané des propriétés mécaniques à une première fréquence,
et, à une deuxième fréquence, des propriétés électriques du
substrat piézo-électrique lorsqu'il est excité.

 5 - Capteur selon l'une des revendications 1 à 4
15 caractérisé ledit film fonctionnalisé comprenant au moins un
élément d'interaction spécifique à au moins une cible d'une
part, et des moyens d'accrochage desdits éléments
d'interaction sur la surface du substrat piézo-électrique.

20 6 - Système de détection et caractérisation d'au
moins un élément biochimique dans un fluide comprenant un
capteur piézo-électrique et un équipement de commande
comportant un générateur pour l'excitation dudit capteur,
caractérisé en ce que ledit capteur est conforme à l'une au
25 moins des revendications précédentes et en ce que le
générateur alimente au moins une boucle d'induction
interagissant avec ledit capteur, l'équipement comportant en
plus un circuit de traitement électrique du signal résultant
de ladite boucle d'induction.

30 7 - Application d'un capteur ou d'un système selon
l'une au moins des revendications précédentes pour la
détection prédictive de la corrosion de métaux, caractérisé en

ce que le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur du processus de corrosion de métaux.

8 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour la détection prédictive de la dégradation de matériaux minéraux, caractérisé en ce que le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur du processus de dégradation desdits matériaux minéraux.

10

9 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour la détection prédictive de la dégradation de matériaux organiques, caractérisé en ce que le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur du processus de dégradation desdits matériaux organiques.

10 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour la surveillance de circuits de distribution de liquide, notamment d'eau, caractérisé en ce que l'on dispose dans le flux d'eau au moins un capteur dont le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme.

11 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour la surveillance de réservoir de liquides, notamment d'eau ou de carburants, caractérisé en ce que l'on dispose dans ledit réservoir au moins un capteur dont le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins un micro-organisme inducteur de corrosion.

12 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour la surveillance de réservoir de gaz caractérisé en ce que l'on dispose dans

ledit réservoir au moins un capteur dont le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins d'un agent actif.

13 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour la surveillance d'une installation de climatisation caractérisé en ce que l'on dispose dans le circuit de transport du fluide caloripporteur au moins un capteur dont le film fonctionnalisé est sélectif pour au moins d'un micro-organisme.

10

14 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour le diagnostic dans les domaines de la santé caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon biologique sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant spécifique à un agent pathogène.

15

15 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour le diagnostic dans les domaines de la santé caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon biologique sur ledit film fonctionnalisé, ledit film comprenant une sonde d'hybridation.

20

16 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour le diagnostic dans les domaines de la santé caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon biologique sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant spécifique à un marqueur biologique.

25

17 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour l'analyse de produits agroalimentaires caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant spécifique à un agent actif.

30

18 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour l'analyse de produits cosmétiques caractérisé en ce que l'on dépose un échantillon sur ledit film fonctionnalisé, ledit film étant
5 spécifique à un agent actif.

19 - Application d'un capteur ou d'un système selon l'une au moins des revendications 1 à 6 pour l'analyse du taux de polysaccharide et/ou d'éthanol dans un réacteur de
10 production d'éthanol à partir d'algues, en vue de la maximisation de la production d'éthanol.

1 / 4

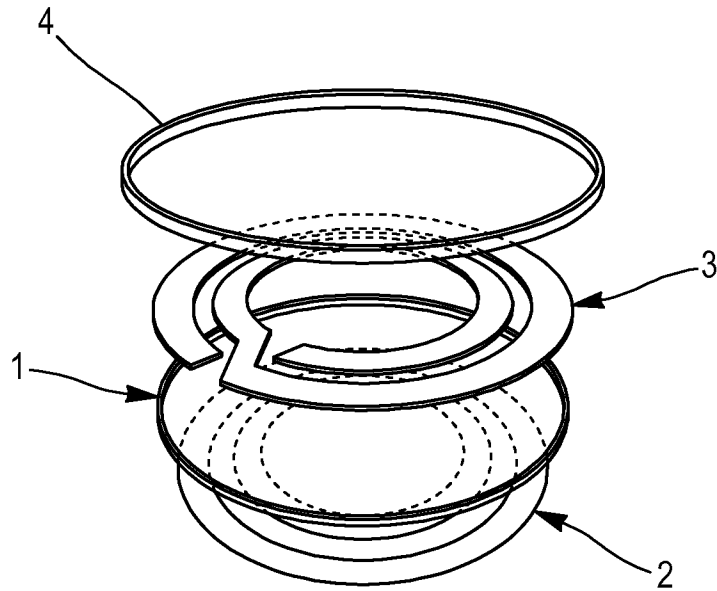


FIG. 1

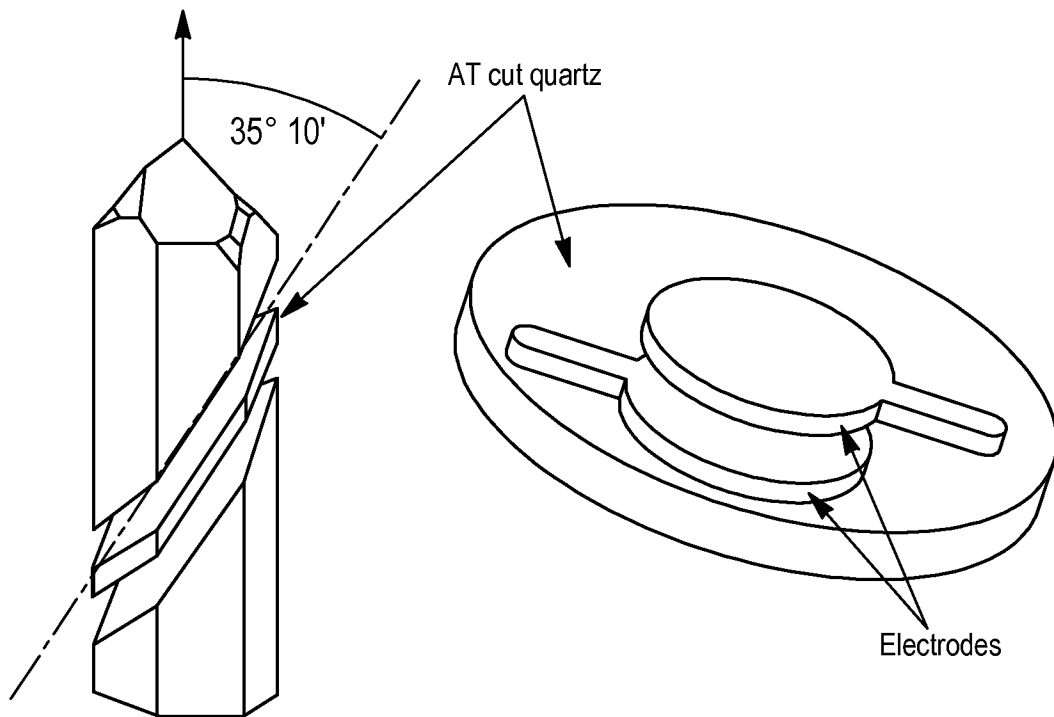


FIG. 2

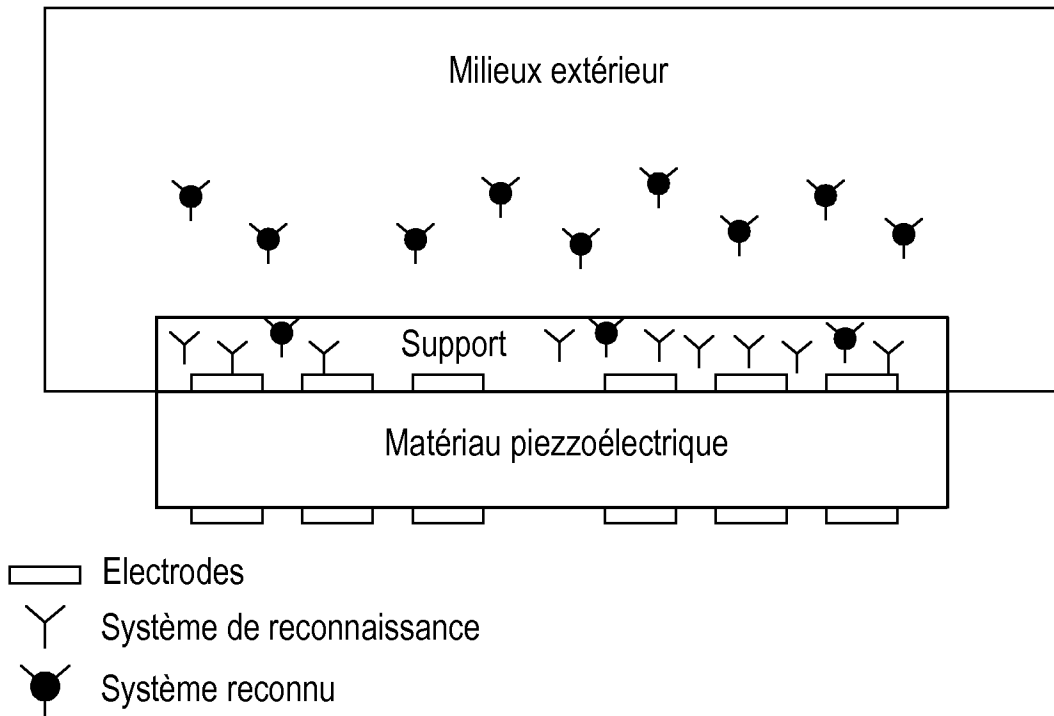


FIG. 3

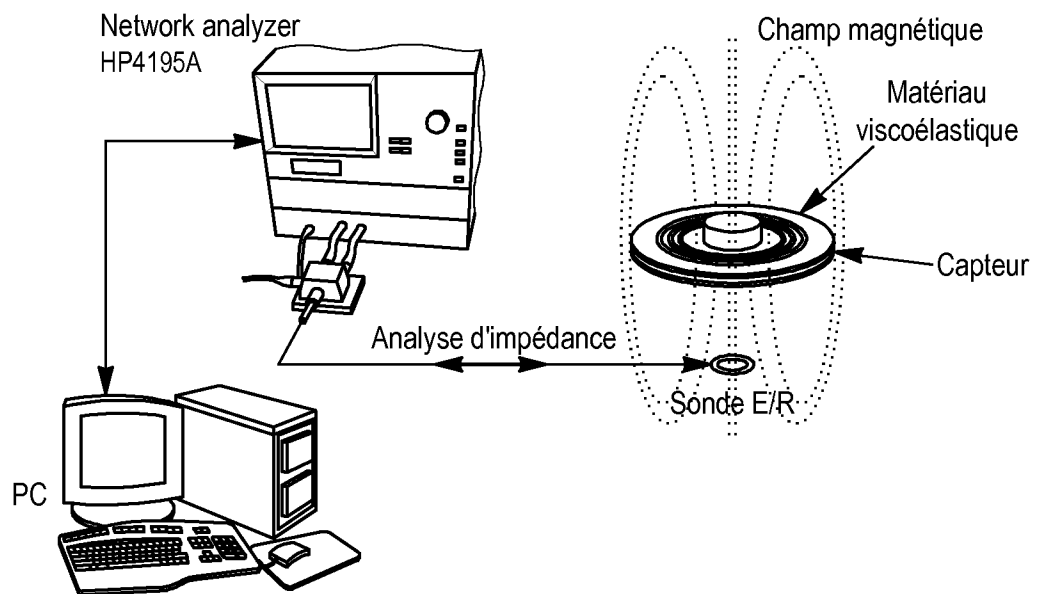


FIG. 4

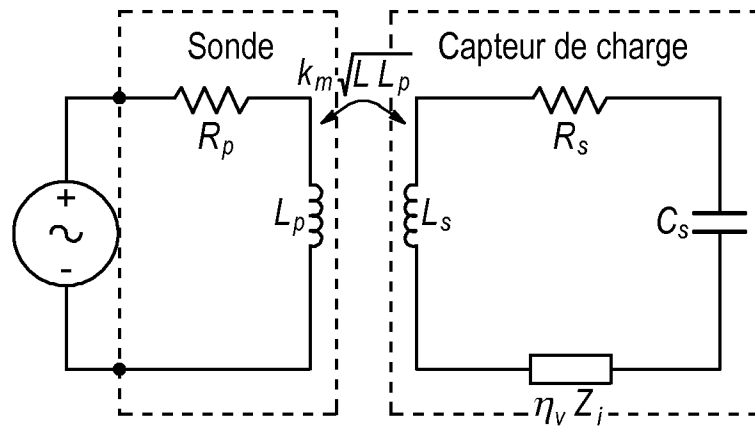


FIG. 5

glycerol (%)	ρ (kg.m ⁻³)	η (kg m ⁻¹ .s ⁻¹)	$\sqrt{\rho\eta}$ (kg.m ⁻² .s ^{-1/2})
eau	1000	1	
20	1047,8	1,76	42,943
30	1073	2,5	51,793
40	1100,3	3,72	63,977
50	1127	6	82,231
77	1177	17,7	144,34

FIG. 6

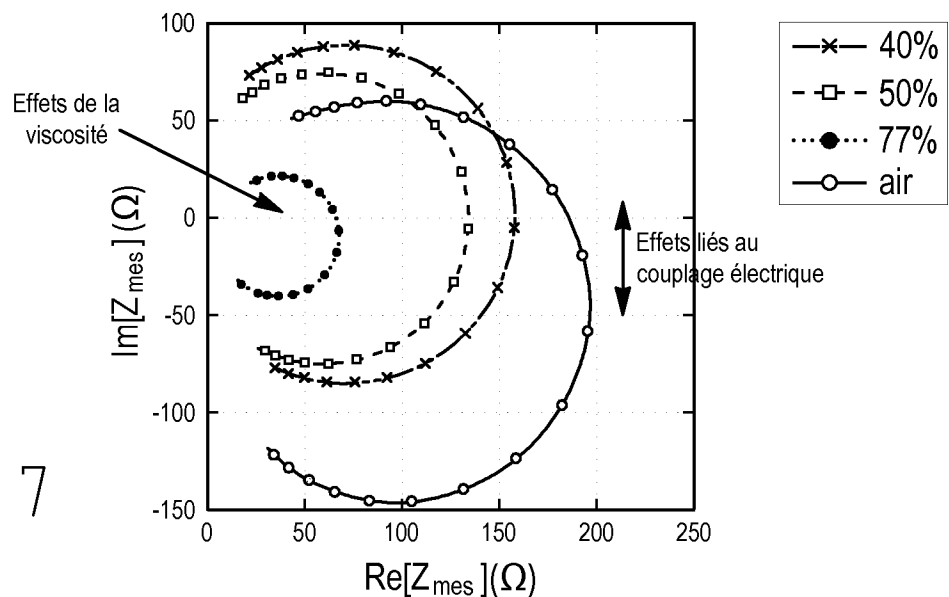


FIG. 7

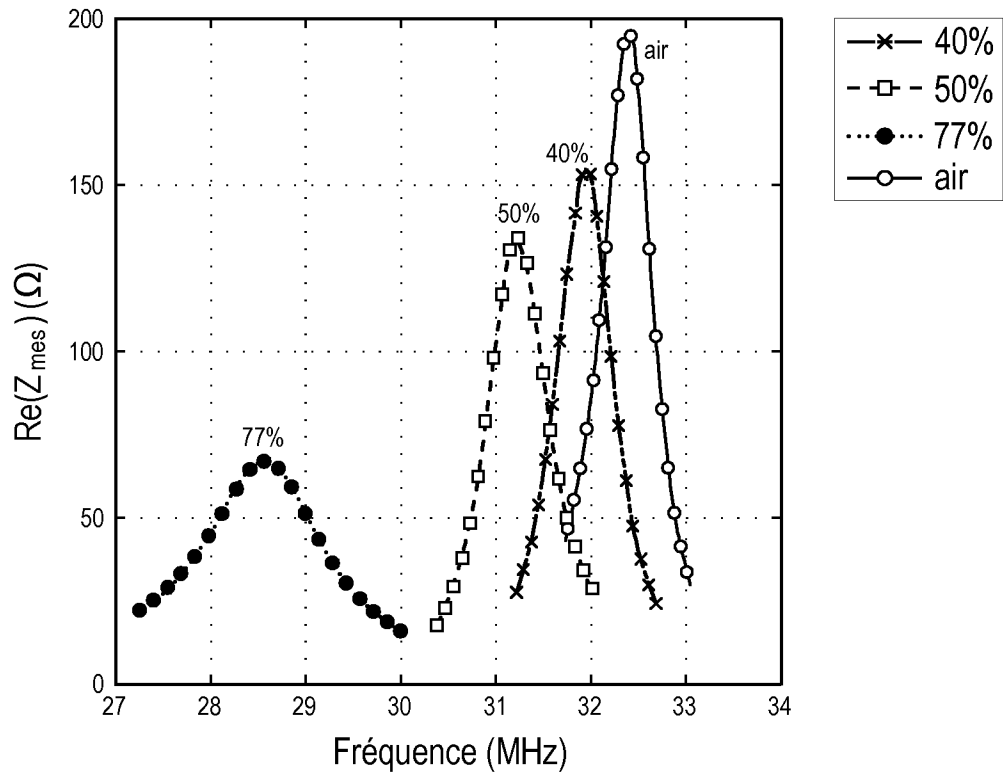


FIG. 8

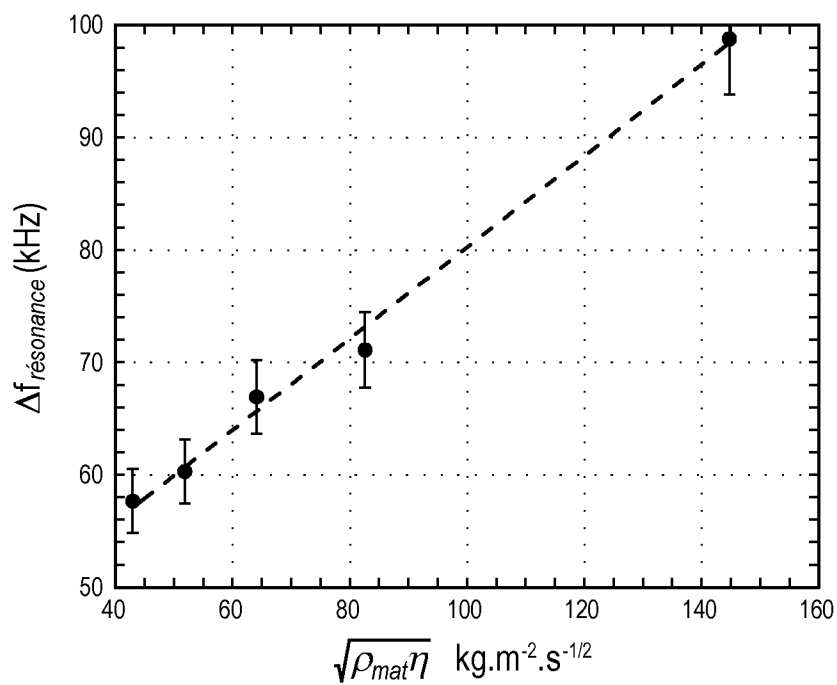


FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/051323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. G01N29/02 G01N29/036
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>N. Wilkie-Chancellier ET AL: "Nouvelle technique magnéto-acoustique à onde de cisaillement pour la caractérisation de fluides visqueux", 10ème Congrès Français d'Acoustique 16 April 2010 (2010-04-16), pages 1-6, XP055020111, Retrieved from the Internet: URL: http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/53/72/04/PDF/000106.pdf [retrieved on 2012-02-23] the whole document</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2012

Date of mailing of the international search report

22/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couteau, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051323

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>POVILAS MIECINSKAS ET AL: "QCM study of microbiological activity during long-term exposure to atmosphere-aluminium colonisation by Aspergillus Niger", JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY ; CURRENT RESEARCH AND DEVELOPMENT IN SCIENCE AND TECHNOLOGY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 11, no. 7, 23 February 2007 (2007-02-23), pages 909-913, XP019493607, ISSN: 1433-0768, DOI: 10.1007/S10008-007-0286-4 abstract</p>	7-19
A	<p>PETER HAUPTMANN ET AL: "Application of ultrasonic sensors in the process industry", MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 13, no. 8, 1 August 2002 (2002-08-01), pages R73-R83, XP020063596, ISSN: 0957-0233, DOI: 10.1088/0957-0233/13/8/201 Section 1 table 1 figures 1,8</p>	7-19
A	<p>DONALD F MCCANN ET AL: "Recent advances in lateral field excited and monolithic spiral coil acoustic transduction bulk acoustic wave sensor platforms; Recent advances in lateral field excited and monolithic spiral coil acoustic transduction BAW sensor platforms", MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 20, no. 12, 124001, 1 December 2009 (2009-12-01), pages 1-12, XP020168440, ISSN: 0957-0233 Sections 3.2, 4.2 and 5.4 figures 5,13</p>	1-19
A	<p>STÉPHANE SERFATY ET AL: "Multi-turn split-conductor transmission-line resonators", MAGNETIC RESONANCE IN MEDICINE, vol. 38, no. 4, 1 October 1997 (1997-10-01), pages 687-689, XP055020217, ISSN: 0740-3194, DOI: 10.1002/mrm.1910380424 the whole document</p>	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051323

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N29/02 G01N29/036 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G01N				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	N. Wilkie-Chancellor ET AL: "Nouvelle technique magnéto-acoustique à onde de cisaillement pour la caractérisation de fluides visqueux", 10ème Congrès Français d'Acoustique 16 avril 2010 (2010-04-16), pages 1-6, XP055020111, Extrait de l'Internet: URL:http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/53/72/04/PDF/000106.pdf [extrait le 2012-02-23] le document en entier ----- -/--	1-19		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents				
<input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 août 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/08/2012		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Couteau, Olivier		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>POVILAS MIECINSKAS ET AL: "QCM study of microbiological activity during long-term exposure to atmosphere-aluminium colonisation by Aspergillus Niger", JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY ; CURRENT RESEARCH AND DEVELOPMENT IN SCIENCE AND TECHNOLOGY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 11, no. 7, 23 février 2007 (2007-02-23), pages 909-913, XP019493607, ISSN: 1433-0768, DOI: 10.1007/S10008-007-0286-4 abrégé</p>	7-19
A	<p>PETER HAUPTMANN ET AL: "Application of ultrasonic sensors in the process industry", MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 13, no. 8, 1 août 2002 (2002-08-01), pages R73-R83, XP020063596, ISSN: 0957-0233, DOI: 10.1088/0957-0233/13/8/201 Section 1 tableau 1 figures 1,8</p>	7-19
A	<p>DONALD F MCCANN ET AL: "Recent advances in lateral field excited and monolithic spiral coil acoustic transduction bulk acoustic wave sensor platforms; Recent advances in lateral field excited and monolithic spiral coil acoustic transduction BAW sensor platforms", MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 20, no. 12, 124001, 1 décembre 2009 (2009-12-01), pages 1-12, XP020168440, ISSN: 0957-0233 Sections 3.2, 4.2 and 5.4 figures 5,13</p>	1-19
A	<p>STÉPHANE SERFATY ET AL: "Multi-turn split-conductor transmission-line resonators", MAGNETIC RESONANCE IN MEDICINE, vol. 38, no. 4, 1 octobre 1997 (1997-10-01), pages 687-689, XP055020217, ISSN: 0740-3194, DOI: 10.1002/mrm.1910380424 le document en entier</p>	1-19