

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/119045 A1

(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2010 (21.10.2010)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets : **G01N 27/49** (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2010/054854
- (22) Date de dépôt international : 14 avril 2010 (14.04.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 09157979.7 15 avril 2009 (15.04.2009) EP
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **NEROXIS SA** [CH/CH]; Rue Jaquet-Droz 1, CH-2000 Neuchâtel (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DE COULON, Yves** [CH/CH]; Grand-Rue 25, CH-2075 Thielle-Wavre (CH). **BERIET, Carine** [FR/CH]; Rue du Château 9A, CH-2034 Peseux (CH). **NIEDERMANN, Philippe** [CH/CH]; Rue du Chasselas 32b, CH-2034 Peseux (CH).
- (74) Mandataire : **HONORE, Anne-Claire**; GLN S.A., Rue du Puits-Godet 8A, CH-2000 Neuchâtel (CH).
- (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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LI, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : AMPEROMETRIC ELECTROCHEMICAL SENSOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) Titre : CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE AMPEROMETRIQUE ET SON PROCÉDE DE FABRICATION

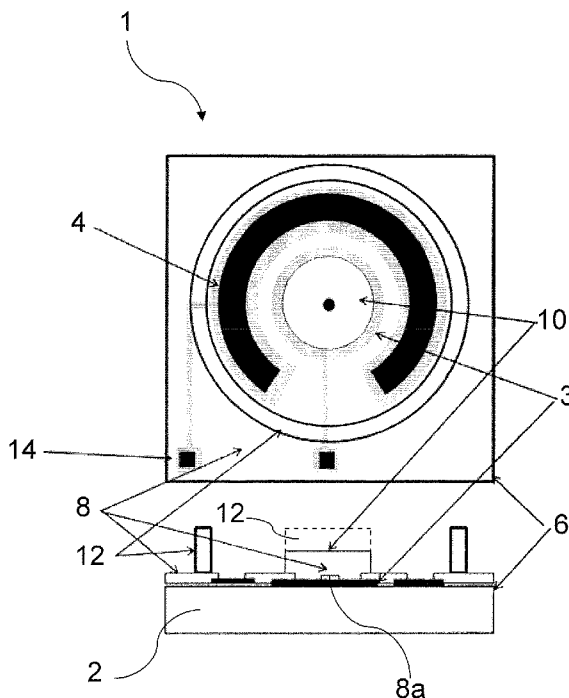


FIG. 1

(57) Abstract : The present invention relates to an amperometric electrochemical sensor with a fixed potential used in a probe for measuring the content of an oxidation reduction substance dissolved in a liquid, in particular the chlorine content. The sensor (1) includes an insulating substrate (2), a set of electrodes consisting of a working electrode (3), an auxiliary electrode (4) and a reference electrode, at least one of said working electrode (3) and auxiliary electrode (4) being configured on said insulating substrate (2). At least one of said working electrode (3) and auxiliary electrode (4) is covered with an insulating layer (8), said insulating layer (8) including at least one opening exposing at least one of said working electrode (3) and auxiliary electrode (4).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un capteur électrochimique ampérométrique, à potentiel fixe, utilisé dans une sonde pour mesurer la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide, et en particulier la teneur en chlore. Le capteur (1) comprend un substrat isolant (2), un jeu d'électrodes composé d'une électrode de travail (3), d'une contre-électrode (4) et d'une électrode de référence, au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4) étant configurée sur ledit substrat isolant (2). Au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4) est recouverte d'une couche d'isolant (8), ladite couche d'isolant (8) comprenant au moins une ouverture laissant apparaître au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4).

WO 2010/119045 A1

Publiée :

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

Description

CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE AMPEROMETRIQUE ET SON
PROCEDE DE FABRICATION

Domaine technique

5 [0001] La présente invention se rapporte au domaine des capteurs électrochimiques. Elle concerne, plus particulièrement, un capteur électrochimique ampérométrique, à potentiel fixe, utilisé dans une sonde pour mesurer la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide, et en particulier la teneur en chlore.

10 Etat de la technique

[0002] La présente invention concerne les capteurs électrochimiques comprenant au moins une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence, pour lesquels on travaille à potentiel constant, et dans lesquels on mesure le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, induit par une réaction d'oxydoréduction au niveau de l'électrode de travail.

15 De ce fait, l'invention ne concerne pas les capteurs basés sur des mesures potentiométriques, de type Ion-Selective Electrodes, comprenant deux électrodes, à savoir une électrode de travail et une électrode de référence, entre lesquelles on mesure une différence de potentiel. De tels capteurs sont

20 décrits dans la publication de Ul Haque et al. A MEMS fabricated cell electrophysiology biochip for in silico calcium measurements, Sensors and Actuators B; Elsevier Sequoia SA. Lausanne, CH, vol. 123, no. 1, 2007-03-30, pages 391-399, dans la publication de Neuman M R et al. Batch-produced microfabricated ion-selective electrodes, Engineering in medicine and

25 biology society, 1995., IEEE 17th Annual Conference Montreal, Vol. 2, 1995-09-20, pages 1557-1558, et dans la publication de Wang S-H et al, Development of a solid-state thick film calcium ion-selective electrode, Sensor and Actuators B, Elsevier Sequoia SA; Lausanne CH, vol. 96, no 3, 2003-12-01, pages 709-716. Ces capteurs sont utilisés dans le domaine des

30 mesures biomédicales, pour mesurer le pH, la concentration en potassium ou en calcium dans les fluides biologiques.

- [0003] L'invention ne concerne pas non plus les capteurs pour lesquels on mesure un courant mais en faisant varier le potentiel au cours du temps, tels que les capteurs utilisant la technique Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASAV) pour mesurer les métaux lourds, décrits dans la publication de
5 KIM H-J et al. A direct analysis of nanomolar metal ions in environmental water samples with Nafion-coated microelectrodes, *Electrochimica Acta*, Elsevier Science Publisher, Barking GB, Vol. 50, no 1, 2004-11-15, pages 205-210. De tels capteurs contenant du mercure ne sont pas conformes aux normes environnementales.
- 10 [0004] Des capteurs ampérométriques du type de celui de la présente invention, sont par exemple décrits dans le brevet EP 0 586 982. Le brevet EP0586982 décrit un premier type de capteur intégré comprenant un substrat isolant sur lequel sont formées trois électrodes, à savoir une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Les électrodes sont ensuite
15 recouvertes d'une membrane de diffusion, qui recouvre l'ensemble des trois électrodes.
- [0005] Un autre type de capteur est également décrit et comprend un substrat isolant comprenant une couche d'isolant, dans laquelle sont réalisées des ouvertures. Chaque ouverture reçoit un dépôt de métal destiné à former l'une
20 des électrodes. Une membrane de diffusion recouvre entièrement la partie conductrice active de l'électrode de travail en débordant par toute sa zone périphérique.
- [0006] Un tel type de capteur nécessite d'adapter la couche d'isolant à chaque variante de réalisation des électrodes et donc de modifier l'ensemble du
25 procédé de fabrication en fonction de la forme recherchée des électrodes.
- [0007] De plus, l'agencement des couches nécessite de prévoir une zone de contact sous les électrodes. Par ailleurs, la dimension géométrique de l'électrode de travail doit être suffisante, de plusieurs centaines de micromètres à un millimètre, pour permettre d'y déposer la membrane.
- 30 [0008] Par ailleurs, on connaît des capteurs utilisés pour mesurer des concentrations de protéines ou de glucose. Ces espèces n'étant pas électroactives, on doit utiliser une membrane dans laquelle est immobilisée

une espèce électroactive servant d'intermédiaire pour la réaction. Cette espèce additionnelle, utilisée pour la mesure au niveau de l'électrode de travail, n'est donc pas dissoute dans le milieu. De tels capteurs sont décrits dans la publication de Kim P et al. An electrochemical interface for integrated biosensors. IEEE International Conference on sensors, New York, vol. CONF. 2, 2003-10-22, pages 1036-1040 vol. 2., et dans la publication de Alonso Lomillo M A et al Biosensor Based on Platinum Chips for Glucose Determination, Analytica Chimica Acta, Elsevier, Amsterdam, NL, vol. 547, no 2, 2005-08-22, pages 209-214. Contrairement aux capteurs ampérométriques du type de l'invention pour lesquels la réaction se produit au niveau de l'électrode de travail, ces capteurs comprennent une membrane qui constitue le lieu de réaction des espèces électro-réactives non dissoutes, le capteur servant à détecter le courant de cette réaction. De tels capteurs présentent l'inconvénient d'avoir une durée de vie limitée car la membrane électro-réactive se charge en espèces à mesurer et a tendance à fuir après un certain temps d'utilisation.

[0009] Un but de la présente invention est donc de pallier ces inconvénients, en proposant un capteur ampérométrique pouvant être réalisé selon un procédé de réalisation simple et dont seule une étape doit être modifiée pour réaliser des électrodes présentant la forme recherchée, toutes les autres étapes du procédé étant communes quel que soit le type d'électrodes.

[0010] Un autre but de la présente invention est de proposer un capteur dont la durée de vie est améliorée notamment en augmentant l'adhésion de la membrane polymère utilisée comme membrane de diffusion sur un isolant choisi.

[0011] Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication permettant la réalisation d'une structure nanométrique d'isolant entre la membrane et les électrodes.

[0012] Un autre but de la présente invention est de proposer un capteur permettant d'accéder directement aux électrodes pour réaliser les connexions.

[0013] Un autre but de la présente invention est de proposer un capteur permettant d'avoir un substrat autre qu'un substrat de silicium, et notamment un substrat transparent.

[0014] Un autre but de la présente invention est de proposer un capteur permettant d'être miniaturisé, sans électrolyte liquide, et d'utiliser dans une même sonde deux mêmes capteurs dans un espace limité.

Divulgateion de l'invention

[0015] A cet effet, il est proposé un capteur électrochimique ampérométrique, à potentiel fixe, de mesure de la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide, comprenant un substrat isolant, un jeu d'électrodes composé d'au moins trois électrodes, à savoir une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence, au moins l'une desdites électrode de travail et contre-électrode étant configurée sur ledit substrat isolant. Selon l'invention, au moins l'une desdites électrode de travail et contre-électrode est recouverte d'une couche d'isolant, et ladite couche d'isolant comprend au moins une ouverture laissant apparaître au moins l'une desdites électrode de travail et contre-électrode, de sorte que la périphérie de l'électrode est recouverte par la couche d'isolant.

[0016] De préférence, l'électrode de travail et la contre-électrode sont toutes les deux sur le substrat isolant.

[0017] De préférence, la substance oxydoréductible est une espèce désinfectante dudit liquide. D'une manière avantageuse, ledit liquide est de l'eau et ladite substance oxydoréductible désinfectante est de préférence choisie parmi le groupe comprenant HOBr, HOCl, ClO₂, Cl₂, Chloramines et l'ozone.

[0018] Selon une autre variante de réalisation, ladite substance oxydoréductible est un gaz dissous dans le liquide, tel que l'oxygène.

[0019] D'une manière avantageuse, ladite ouverture peut avoir été formée par gravure de la couche d'isolant au moyen d'un masque, en particulier un masque photolithographique, dont la configuration est variable en fonction de la configuration de l'électrode souhaitée.

- [0020] Selon les variantes de réalisation, le capteur peut comprendre en outre au moins une première membrane polymère déposée dans ladite ouverture. De préférence, ladite membrane est une membrane présentant une sélectivité à ladite substance oxydoréductible, et de préférence présentant une sélectivité à la substance oxydoréductible désinfectante.
- [0021] De préférence, la membrane peut recouvrir entièrement ladite ouverture en débordant sur la couche d'isolant par toute sa zone périphérique.
- [0022] Selon une variante de réalisation, le capteur peut comprendre une électrode de travail non-planaire disposée dans le substrat isolant, ladite membrane étant réalisée de sorte que sa surface supérieure est au niveau du substrat isolant comprenant la contre-électrode.
- [0023] Selon les variantes de réalisation, le capteur peut comprendre une première membrane polymère pour définir une couche de diffusion et une seconde membrane polymère déposée sur la première membrane pour sélectionner les espèces à mesurer.
- [0024] Selon les variantes de réalisation, la couche d'isolant peut comprendre plusieurs ouvertures séparées par des îlots de matériau isolant, de manière à laisser apparaître un ensemble d'éléments d'électrode. La première membrane polymère peut alors recouvrir toutes les ouvertures ou peut comporter plusieurs éléments de membrane recouvrant respectivement chaque ouverture en débordant individuellement sur la couche d'isolant par toute leur zone périphérique respective.
- [0025] D'une manière avantageuse, la couche d'isolant peut comprendre des ouvertures nanostructurées homogènes réparties sur la surface de l'électrode aléatoirement ou de manière géométrique.
- [0026] De préférence, le substrat peut être réalisé dans un matériau choisi parmi le groupe comprenant le silicium, le verre, les céramiques et le quartz.
- [0027] Selon les variantes de réalisation, au moins l'une des électrode de travail et contre-électrode peut présenter une forme choisie parmi le groupe de forme circulaire, microperforée ou interdigitée.

[0028] D'une manière avantageuse, le capteur peut comprendre des moyens de connexion pour relier les électrodes à un circuit de mesure, lesdits moyens de connexion étant directement reliés aux électrodes.

[0029] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un capteur électrochimique ampérométrique, à potentiel fixe, tel que décrit ci-dessus, comprenant un substrat isolant, un jeu d'électrodes composé d'au moins trois électrodes, à savoir une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence, au moins l'une desdites électrode de travail et contre-électrode étant configurée sur ledit substrat isolant, ledit procédé comprenant les étapes de:

- déposer sur ledit substrat isolant une couche d'un matériau conducteur,
- graver ledit matériau conducteur pour délimiter au moins l'une desdites électrode de travail et contre-électrode,
- déposer sur la couche de matériau conducteur une couche d'isolant spécifique à basse température, et
- réaliser dans la couche d'isolant au moins une ouverture laissant apparaître au moins l'une desdites électrode de travail et contre-électrode.

[0030] Avantageusement, l'étape pour réaliser au moins une ouverture dans la couche d'isolant est réalisée par gravure à l'aide d'un masque photolithographique dont la configuration est variable en fonction de la configuration de l'électrode souhaitée.

[0031] Ce procédé permet de modifier seulement la dernière étape définie ci-dessus en modifiant le masque utilisé pour réaliser les ouvertures pour qu'il corresponde à la forme recherchée des électrodes. Les autres étapes du procédé restent communes à toutes les formes d'électrodes.

[0032] De préférence, le procédé peut comprendre en outre une étape consistant à couvrir la couche d'isolant et ses ouvertures d'au moins une membrane polymère.

[0033] La présente invention concerne également une sonde ampérométrique pour mesurer la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide comprenant au moins un capteur tel que défini ci-dessus.

[0034] D'une manière avantageuse, la sonde peut comprendre un corps contenant des moyens de traitement des données et des moyens de transmission et une tête sèche, sans électrolyte et détachable, dans laquelle est disposé le capteur ou les capteurs pour la redondance.

[0035] D'une manière avantageuse, la tête détachable est jetable et contient les informations de calibration de la sonde et un identificateur numérique unique de la tête.

[0036] Une telle sonde de mesure électrochimique permet de réaliser des opérations de mesure dans un fluide sous pression jusqu'à 10 bars sans aucune maintenance et sans re-calibration sur une période d'une année.

[0037] L'invention concerne également l'utilisation d'un capteur tel que décrit ci-dessus pour mesurer la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide, en particulier une substance oxydoréductible désinfectante dissoute.

Brève description des dessins

[0038] D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, faite en regard des dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue de dessus et en coupe d'une variante de réalisation d'un capteur selon l'invention;
- la figure 2 est une vue en coupe d'une autre variante de réalisation d'un capteur selon l'invention;
- la figure 3 est une vue de dessus d'une autre variante de réalisation d'un capteur selon l'invention;
- la figure 4 représente les différentes étapes d'un procédé de fabrication selon l'invention;
- la figure 5 représente une vue en coupe schématisée de la tête d'une sonde selon l'invention;
- la figure 6 représente schématiquement le montage de deux capteurs utilisés dans une même tête de sonde;

- la figure 7 représente schématiquement le corps d'une sonde selon l'invention, et
- la figure 8 représente schématiquement une sonde selon l'invention.

5 Mode(s) de réalisation de l'invention

[0039] En référence à la figure 1, il est représenté un capteur 1 électrochimique ampérométrique destiné à la mesure de la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide, comprenant un substrat isolant 2, un jeu d'électrodes composé d'une électrode de travail 3, d'une contre-
10 électrode 4 et d'une électrode de référence (non représentée), l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 4 étant configurées sur ledit substrat isolant 2. Dans la présente description, le terme "substrat isolant" désigne un substrat plan, isolant de manière intrinsèque (verre, céramique ou quartz par exemple) ou un substrat conducteur (silicium par exemple) rendu isolant par
15 l'application d'une première couche d'isolant. Lorsque le substrat est isolant intrinsèquement, la première couche d'isolant n'est pas nécessaire.

[0040] Le principe de mesure ampérométrique est basé sur celui d'une cellule de Clark avec une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Ce principe d'ampérométrie est basé sur la mesure du courant
20 entre l'électrode de travail et la contre-électrode qui est induit par une réaction d'oxydoréduction au niveau de l'électrode de travail. La référence est choisie de sorte que le courant mesuré à l'électrode de travail est directement proportionnel à la concentration d'une substance oxydoréductible dissoute dans le liquide à analyser. Cette substance
25 oxydoréductible peut être par exemple une espèce désinfectante, telle que le chlore sous forme HOCl ou ClO₂. Le capteur détecte également les bio-chlores, ou le chlore produit par les systèmes d'électrolyse eau-sel. Le potentiel électrique de l'électrode de travail par rapport au liquide mesuré est obtenu par une électrode de référence séparée et est contrôlé par un
30 système électronique potentiostatique.

[0041] Dans les exemples représentés, le substrat 2 est en silicium, découpé, après les traitements photolithographiques appropriés, d'une plaquette de silicium

d'une manière traditionnelle dans la technique de fabrication des composants semi-conducteurs. Il est ensuite recouvert d'une première couche d'isolant 6, par exemple de l'oxyde de silicium SiO_2 , de manière à obtenir un substrat isolant.

5 [0042] L'électrode de travail 3 et la contre-électrode 4 sont déposées sous la forme d'un film fin métallique sur la première couche d'isolant 6. Les électrodes peuvent être en platine, or, titane, ruthénium ou en diamant amorphe.

[0043] Conformément à l'invention, l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 4 sont recouvertes d'une seconde couche d'isolant 8, réalisée de préférence
10 en nitrure de silicium (Si_3N_4), ladite seconde couche d'isolant 8 comprenant différentes ouvertures laissant apparaître le métal pour former les surfaces actives de l'électrode de travail 3 et de la contre-électrode 4. La périphérie des électrodes reste recouverte et protégée par la seconde couche d'isolant 8. Cette seconde couche d'isolant est déposée à basse température pour ne
15 pas nuire aux couches conductrices constituant l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 4, qui peuvent être réalisées en différents type de métaux par exemple.

[0044] Les ouvertures, microscopiques ou nanoscopiques, peuvent être formées dans la seconde couche d'isolant 8 par les techniques traditionnelles de
20 gravure au moyen d'un masque photolithographique. Cette technique permet de réaliser un substrat isolant comportant un film métallique et la seconde couche d'isolant commun à tous les capteurs, et de prévoir seulement lors de l'étape de gravure de la seconde couche d'isolant un masque photolithographique de géométrie adaptée à la forme souhaitée de
25 l'électrode de travail et de la contre-électrode.

[0045] Ainsi, en fonction de la géométrie du masque, il est possible d'obtenir une structuration de la seconde couche d'isolant 8 de manière à créer des électrodes carrées, circulaires, microperforées pour former un réseau de
30 micro-électrodes d'une dimension de quelques dizaines de micromètres, des électrodes interdigitées.

[0046] Par exemple, en référence à la figure 1, la seconde couche d'isolant 8 est gravée de manière à former des ouvertures circulaires en laissant un élément ou îlot 8a de matériau isolant au centre de l'électrode de travail 3.

[0047] La seconde couche d'isolant 8 peut également comprendre des ouvertures nanostructurées formées en réalisant sur la seconde couche d'isolant 8 des nanostructures aléatoires, qui sont ensuite gravées pour former lesdites ouvertures nanostructurées disposées aléatoirement sur la surface de l'électrode mais de manière homogène. Les nanostructures peuvent être formées par séparation de phases de deux polymères non miscibles par enduction centrifuge (spin coating). La taille latérale moyenne des ouvertures peut être ajustée en jouant sur les paramètres du procédé (nature des polymères, vitesse de l'enduction centrifuge et poids des polymères).

[0048] Les ouvertures réalisées dans la seconde couche d'isolant 8 sont remplies par une première membrane polymère 10 qui définit la couche de diffusion de l'oxydation ou de la réduction électrochimique. De préférence, la membrane 10 recouvre entièrement les ouvertures en débordant sur la couche d'isolant 8 par toute sa zone périphérique.

[0049] La première membrane polymère 10 est une membrane avec une certaine sélectivité à la substance oxydoréductible dissoute à mesurer.

[0050] Cette membrane 10 n'a aucun effet de mesure et constitue simplement une membrane de filtration de l'espèce à mesurer. Cette espèce est ensuite oxydée ou réduite au niveau de l'électrode de travail. La détermination de la teneur de l'espèce à mesurer est donc directe et s'effectue directement au niveau de l'électrode de travail.

[0051] Le capteur de l'invention ne comprend aucune membrane contenant une espèce électroréactive servant d'intermédiaire pour la réaction d'oxydoréduction.

[0052] Selon les variantes, une seule première membrane polymère continue peut être utilisée pour recouvrir toutes les ouvertures. Selon d'autres variantes, la première membrane polymère est formée de plusieurs éléments de membrane qui recouvrent respectivement chaque ouverture en débordant

individuellement sur les différents éléments de la seconde couche d'isolant 8 par toute leur zone périphérique respective.

[0053] Ainsi, la membrane de diffusion 10 adhère aux électrodes métalliques mais adhère également à la seconde couche d'isolant 8 au niveau de la périphérie des ouvertures et des îlots de matériau isolant laissés entre les ouvertures. De plus, la forme des ouvertures et des électrodes peut être choisie de manière à régler la proportion de surface de contact membrane polymère/couche d'isolant et membrane polymère/électrodes. Enfin, le matériau de la seconde couche d'isolant 8, tel que nitrure ou oxyde de silicium, permet d'établir des liaisons covalentes avec la membrane polymère 10 grâce à des traitements chimiques de surface au cours du procédé de fabrication.

[0054] Ainsi, l'adhésion de la membrane 10 est grandement améliorée, ce qui conduit à augmenter les performances du capteur en termes de sélectivité, de stabilité et de fiabilité, sur une période d'un an dans l'eau sans recalibration ou entretien.

[0055] La première membrane polymère 10 est de préférence constituée par un hydrogel, tel qu'un hydrogel fait de préférence en poly-hydroxyéthyle-métacrylate (polyHEMA). Elle est photopolymérisée sur la plaquette de silicium avec un masque dont la géométrie est définie de manière à ce que la membrane 10 recouvre soit les ouvertures de la seconde couche d'isolant 8 délimitant l'électrode de travail seule, comme le cercle représenté sur la figure 1, ou l'électrode de travail et la contre-électrode, soit le capteur entier, comme représenté sur la figure 3.

[0056] La première membrane polymère 10 définit les conditions de diffusion, et crée ainsi une condition de diffusion limite reproductible, définie par l'épaisseur de la membrane, permettant d'obtenir un signal ampérométrique indépendant du débit du liquide autour du capteur, et de protéger les électrodes des dépôts de particules. Ainsi, le capteur obtenu ne nécessite pas d'entretien pendant une année. S'il est changé au bout d'une année, le capteur n'aura nécessité aucun entretien intermédiaire. La membrane déposée sur les électrodes permet également d'utiliser un potentiostat

simple, puisque la membrane protège les électrodes de tout dépôt. La sélectivité du capteur pour la substance oxydoréductible est définie par le potentiel approprié appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, ainsi que par la définition de la polymérisation de la membrane.

5 [0057] Une seconde membrane polymère 12 peut être déposée au-dessus de la première membrane polymère 10, avec par exemple une épaisseur trois à six fois supérieure à celle de la première membrane polymère 10. Une telle seconde membrane 12 peut être réalisée en polysiloxane photopolymérisé sur la plaquette de silicium. Selon la surface recouverte, la seconde
10 membrane 12 a pour fonction de choisir l'espèce à mesurer, tel que l'oxygène dissous, et/ou de définir les limites latérales de la résine époxy utilisée pour l'encapsulation finale. L'étape finale d'encapsulation du capteur est ainsi facilitée.

[0058] L'électrode de référence est réalisée par une fine couche d'Ag-AgCl sur la
15 plaquette de silicium ou par une structure plane métallique liée à la plaquette ou simplement par un fil lié à la plaquette et composé d'Ag-AgCl, réalisant une pseudo-référence. D'une manière très avantageuse, l'électrode de référence est solide, sans gel et sans liquide, ce qui permet de ne pas avoir à effectuer de maintenance.

20 [0059] Le capteur comprend également des ouvertures dans la seconde couche d'isolant 8 sur le côté de la puce, également relié aux électrodes en dessous, autorisant les contacts électriques 14 des fils de liaison pour relier les électrodes à un circuit de mesure externe au capteur ampérométrique. La seconde couche d'isolant 8 étant disposée sur toute la couche métallique
25 pour réaliser les électrodes, ces dernières sont donc directement accessibles sur le côté du capteur à travers cette couche pour réaliser les contacts électriques.

[0060] Le capteur selon l'invention peut être obtenu selon le procédé représenté schématiquement sur la figure 4. On part à l'étape a) d'une plaquette de
30 silicium 16. A l'étape b), cette plaquette est oxydée pour former la première couche d'isolant 6 et constituer ainsi le substrat isolant 2. A l'étape c), on dépose sur le substrat une fine couche de métal 17, dans lequel seront

formées l'électrode de travail 3 et la contre-électrode 4. A l'étape d), la couche de métal 17 est gravée pour délimiter grossièrement les électrodes 3 et 4. A l'étape e), une seconde couche d'isolant 8 est déposée à basse température sur la couche de métal 17. A l'étape f), on forme les ouvertures dans la couche d'isolant 8 pour laisser apparaître précisément la surface active de l'électrode de travail 3 et de la contre-électrode 4. Par exemple, dans la figure 1, un îlot 8a d'isolant est maintenu au centre de l'électrode. Cet îlot peut être de diverses tailles, voire se répéter périodiquement sur la surface de l'électrode, et posséder des dimensions microscopiques, de l'ordre de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, ou nanométriques, inférieure au micromètre. Sa répétition peut être géométrique ou aléatoire, mais homogène sur l'électrode. Pour cela, on utilise un masque photolithographique et un procédé de gravure par attaque chimique, qui permet, en une seule étape, de former l'électrode de travail et la contre-électrode ayant la configuration désirée en utilisant simplement un masque ayant la configuration correspondante. Les autres étapes précédentes peuvent être communes à tous les capteurs, quelle que soit la géométrie des électrodes.

[0061] A l'étape g), on dépose par photopolymérisation et au moyen d'un masque approprié, la première membrane polymère 10 d'hydrogel de polyHEMA sur les ouvertures de la seconde couche d'isolant 8 délimitant l'électrode de travail 3. Comme on l'a vu ci-dessus, la première membrane 10 définit la couche de diffusion et présente une adhésion améliorée du fait de son adhésion préférentielle aux différents éléments de la seconde couche d'isolant 8.

[0062] A l'étape h), on dépose par photopolymérisation la seconde membrane polymère 12 à base de polysiloxane pour préparer l'étape d'encapsulation du capteur. En fonction de la forme du masque de photopolymérisation, cette seconde membrane 12 peut recouvrir également la surface de la première membrane polymère 10, et permettre de conférer une autre sélectivité au capteur.

[0063] Le capteur de l'invention peut être réalisé selon les procédés de photolithographie classiquement utilisés pour réaliser les composants semi-conducteurs à partir de plaquettes de silicium.

5 [0064] Ainsi, les avantages de la production par lots des plaquettes de silicium permettent une excellente reproductibilité de l'épaisseur des membranes, ainsi qu'une excellente reproductibilité de la sensibilité de la sonde obtenue pour l'espèce oxydoréductible. Comparé aux électrodes standards avec réactifs, le rapport signal/bruit est très élevé en raison de la géométrie de la surface active bien définie des électrodes et de la couche de diffusion bien
10 contrôlée.

[0065] En référence à la figure 2, il est représenté une autre variante de réalisation du capteur selon l'invention. Selon cette variante, le substrat 2 a une structure non plane, obtenue par exemple par une attaque chimique anisotrope d'un silicium conducteur dopé de type p. La première couche
15 d'isolant 6, la couche métallique 17 et la seconde couche d'isolant 8 sont appliquées comme décrit ci-dessus. L'électrode de travail 3 et la contre-électrode 4 sont formées par les ouvertures dans la seconde couche d'isolant 8. Une première membrane de type hydrogel de poly HEMA est appliquée sur la seconde couche d'isolant 8 et son ouverture définissant
20 l'électrode de travail 3. Une seconde membrane de polysiloxane 12 est déposée pour préparer l'encapsulation. Les contacts électriques 14 sont prévus ainsi que des contacts arrière 18 pour l'électrode de travail 3.

[0066] L'électrode de travail 3 a été appliquée en suivant la configuration du substrat 2, de sorte qu'elle est renforcée dans la plaquette de silicium et est
25 ainsi protégée. De plus, dans cette configuration, le contact de l'électrode de travail est réalisé en utilisant directement la plaquette de silicium.

[0067] En référence à la figure 3, il est représenté une autre variante de réalisation du capteur selon l'invention. Les références désignent les mêmes éléments que sur les figures précédentes. Dans cette variante, l'électrode de travail 3
30 est sous forme d'un réseau de micro-électrodes et des éléments de la première membrane polymère 10 recouvrent la seconde couche d'isolant 8 et les ouvertures microstructurées ou nanostructurées, délimitant l'électrode

de travail 3 et la contre-électrode 4. Cependant, ce réseau peut être dimensionné sous la forme de nanostructure répartie aléatoirement mais d'une manière homogène sur l'électrode. L'électrode de référence 20 Ag-AgCl est intégrée au capteur, et est entourée par la deuxième membrane polymère 12, permettant son contact avec le milieu aqueux après encapsulation du capteur dans de la résine. Les contacts électriques sont indiqués par la référence 14.

[0068] Le capteur selon l'invention est utilisé dans une sonde ampérométrique pour mesurer la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide, cette substance oxydoréductible dissoute étant par exemple une espèce désinfectante dudit liquide. D'une manière particulièrement avantageuse, le capteur est intégré dans une tête de mesure sèche, donc sans électrolyte, détachable, qui peut être montée de manière amovible à un corps de sonde, comprenant les moyens de traitement et de transmission des données.

[0069] Une telle tête détachable 22 est représentée sur la figure 5. Elle comprend un circuit imprimé 23 sur lequel sont montés, du côté opposé au corps de la sonde, le capteur selon l'invention 1 comprenant l'électrode de travail et la contre-électrode, l'électrode de référence, un circuit intégré d'interface pour l'amplification et le traitement du signal 24 pour transformer le signal de courant du capteur 1 en un signal de tension et l'amplifier, ce circuit intégré 24 pouvant également mesurer la température, ainsi qu'un circuit intégré de type mémoire 25. Ce circuit intégré de type mémoire contient les paramètres de calibration de la tête détachable ainsi que les référence de fabrication et un numéro unique d'identification. Ce numéro peut servir à coder la communication avec le corps de sonde. Ainsi, chaque sonde ne peut opérer qu'avec une sélection de tête, sélectionnée à la fabrication. La face arrière du circuit imprimé 23 comprend des contacts simples 26 pour transmettre le signal électrique provenant du corps de la sonde, et proportionnel à l'espèce oxydoréductible à mesurer. Le circuit imprimé 23 et tous ses composants sont encapsulés ou moulés dans un boîtier 27 en plastique, tel que du PVC, et sont recouverts d'une couche de résine protectrice polymère, par exemple de l'époxy 28, en laissant accessibles le capteur 1 et l'électrode de référence

20. La tête de mesure de la sonde 22 ne contient donc aucun produit chimique ni réactif et est donc bio-compatible avec l'eau ou tout autre liquide.

[0070] Les paramètres de calibration, tels que le zéro ou la sensibilité, et un numéro de codage et d'identification, peuvent être enregistrés dans le circuit de type mémoire 25 de la tête pendant sa fabrication. Ils seront ensuite récupérés par le corps de la sonde pour l'auto-calibration.

[0071] La tête de mesure peut être enlevée et remplacée aisément sur place par l'utilisateur sans l'aide d'un technicien spécialisé.

[0072] D'une manière avantageuse, deux capteurs selon l'invention peuvent être prévus dans la tête de mesure. Ces capteurs sont montés et connectés de manière à obtenir deux signaux électroniques de l'espèce à mesurer.

[0073] Le schéma de montage des deux capteurs est représenté sur la figure 6. Le circuit comprend une batterie 30, alimentant un premier potentiostat P1 et un second potentiostat P2. Le potentiostat P1 est relié à l'électrode de référence RE1, à l'électrode de travail WE1 et à la contre-électrode CE1 du premier capteur, ainsi qu'à la contre-électrode CE2 du second capteur. Le second potentiostat P2 est relié à l'électrode de travail WE2 du second capteur. Le premier potentiostat P1 donne un premier signal S1 et le second potentiostat P2 donne un second signal S2. Cela permet une redondance dans le signal avec deux signaux chlorés mais une seule électrode de référence. Le circuit de traitement du signal peut ensuite combiner linéairement les deux signaux, en délivrant la somme et la différence, de manière à obtenir un signal d'état opérationnel de la sonde, en particulier de la qualité de la mesure de l'espèce électrochimique détectée. Un algorithme simple peut être introduit dans le logiciel du corps de la sonde pour calculer la qualité de la mesure, donc le vieillissement de la sonde, et en particulier pour émettre un signal d'alarme si l'un des deux capteurs est défectueux.

[0074] D'une manière avantageuse, la sonde peut comprendre au moins deux capteurs de l'invention, comprenant chacun une membrane sélective différente pour détecter respectivement une substance oxydoréductible dissoute différente de celle de l'autre capteur.

[0075] Le boîtier 27 de la tête de mesure 22 peut comprendre un pas de vis coopérant avec un filetage correspondant prévu sur le corps de la sonde.

[0076] En référence à la figure 7, le corps 32 de la sonde peut être réalisé en plastique ou en métal. Il comprend un circuit imprimé sur lequel sont montés un circuit d'interface 33, un circuit de décodage et de traitement des données 34, tel qu'un microcontrôleur, et des moyens de transmission des données 35 afin de transmettre le signal représentant la teneur de l'espèce oxydoréductible mesurée à l'extérieur de la sonde. Ces moyens de transmission peuvent être un système radio, par exemple GSM, ou un câble électrique. Le corps de la sonde comprend également des moyens de connexion 36, agencés pour relier le circuit imprimé du corps de la sonde aux contacts 26 prévus sur la tête de mesure 22. Il est également prévu une batterie 37, alimentant le circuit imprimé du corps de la sonde. Ces moyens peuvent également être réalisés par onde électromagnétique de faible portée entre la tête de mesure et le corps de la sonde.

[0077] Lorsque la tête de mesure 22 est montée sur le corps 32, on obtient une sonde de mesure telle que représentée sur la figure 8. Lorsque le capteur 1 doit être périodiquement remplacé, seule la tête de mesure 22 doit être changée. Le corps 32 de la sonde qui contient le circuit de traitement des données n'a pas besoin d'être remplacé.

[0078] La sonde obtenue permet notamment de mesurer la qualité de l'eau en ligne, directement dans les canalisations. Elle présente l'avantage de résister aux hautes pressions (10 bars), et de ne pas nécessiter de maintenance. Seule la tête de mesure comprenant le capteur peut être facilement changée, par exemple une fois par an. Elle n'utilise pas de réactifs chimiques pour détecter les espèces à analyser et est donc particulièrement écologique et ne peut pas polluer le fluide à mesurer, par exemple de l'eau potable.

[0079] Il est bien évident que, dans une autre variante, le capteur peut être intégré dans une sonde d'une seule pièce.

Revendications

1. Capteur (1) électrochimique ampérométrique, à potentiel fixe, de mesure de la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide, comprenant un substrat isolant (2), un jeu d'électrodes composé d'au moins trois électrodes, à savoir une électrode de travail (3), une contre-électrode (4) et une électrode de référence (20), au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4) étant configurée sur ledit substrat isolant (2), caractérisé en ce que au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4) est recouverte d'une couche d'isolant (8), et en ce que ladite couche d'isolant (8) comprend au moins une ouverture laissant apparaître au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4).
2. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite substance oxydoréductible est une espèce désinfectante dudit liquide.
3. Capteur selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit liquide est de l'eau et en ce que la substance oxydoréductible désinfectante est choisie parmi le groupe comprenant HOBr, HOCl, ClO₂, Cl₂, Chloramines et l'ozone.
4. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite substance oxydoréductible est un gaz dissous dans ledit liquide.
5. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite ouverture a été formée par gravure de la couche d'isolant (8) au moyen d'un masque dont la configuration est variable en fonction de la configuration de l'électrode souhaitée.
6. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une première membrane polymère (10) déposée dans ladite ouverture.

7. Capteur selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite membrane (10) recouvre entièrement ladite ouverture en débordant sur la couche d'isolant (8) par toute sa zone périphérique.
8. Capteur selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'électrode de travail est non-planaire et est disposée dans le substrat isolant, ladite membrane (10) étant réalisée de sorte que sa surface supérieure est au niveau du substrat isolant comprenant la contre-électrode.
9. Capteur selon l'une quelconques des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une première membrane polymère (10) pour définir une couche de diffusion et une seconde membrane polymère (12) déposée sur la première membrane (10) pour sélectionner les espèces à mesurer.
10. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'isolant (8) comprend plusieurs ouvertures séparées par des îlots (8a) de matériau isolant, de manière à laisser apparaître un ensemble d'éléments d'électrode.
11. Capteur selon les revendications 6 et 10, caractérisé en ce que la première membrane polymère (10) recouvre toutes les ouvertures.
12. Capteur selon les revendications 6 et 10, caractérisé en ce que la première membrane polymère (10) comporte plusieurs éléments de membrane recouvrant respectivement chaque ouverture en débordant individuellement sur la couche d'isolant (8) par toute leur zone périphérique respective.
13. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche d'isolant (8) comprend des ouvertures nanostructurées homogènes.
14. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat (2) est réalisé dans un matériau choisi

parmi le groupe comprenant le silicium, le verre, les céramiques et le quartz.

15. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins l'une des électrodes de travail (3) et contre-électrode (4) présente une forme choisie parmi le groupe de forme circulaire, microperforée ou interdigitée.

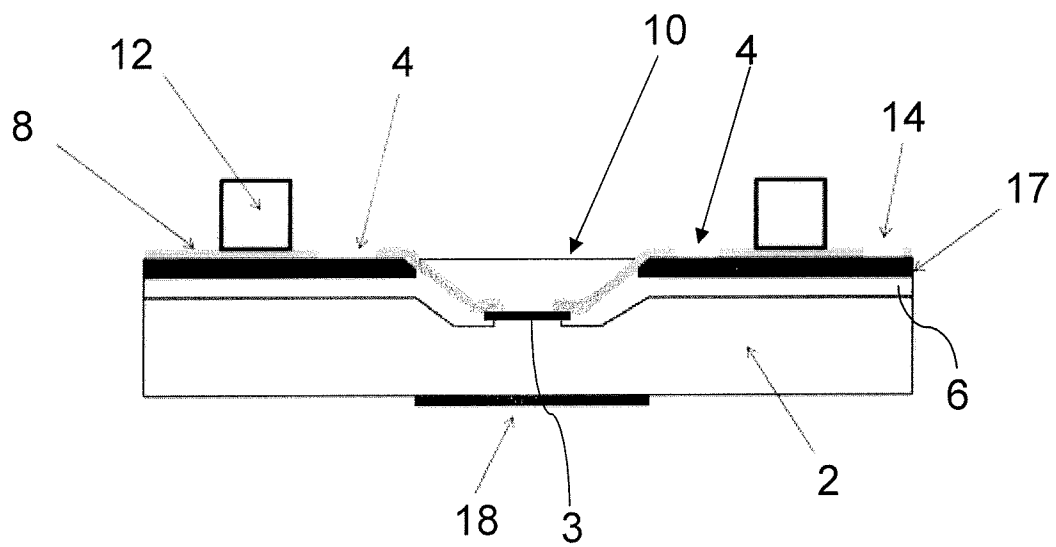
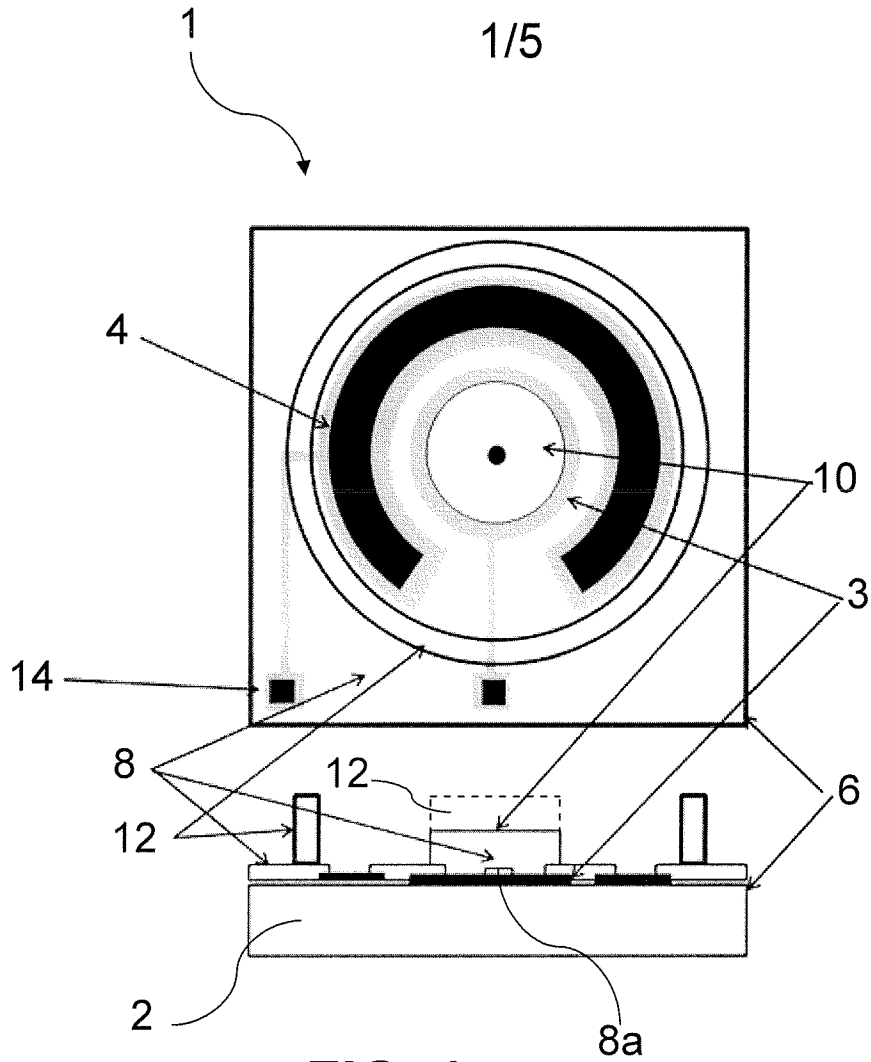
16. Capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de connexion pour relier les électrodes à un circuit de mesure, lesdits moyens de connexion étant directement reliés aux électrodes.

17. Procédé de fabrication d'un capteur électrochimique ampérométrique, à potentiel fixe, comprenant un substrat isolant (2), un jeu d'électrodes composé d'au moins trois électrodes, à savoir une électrode de travail (3), une contre-électrode (4) et une électrode de référence (20), au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4) étant configurée sur ledit substrat isolant (2), selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de:

- déposer sur ledit substrat isolant (2) une couche d'un matériau conducteur (17),
- graver ledit matériau conducteur (17) pour délimiter au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4),
- déposer sur la couche de matériau conducteur (17) une couche d'isolant (8), et
- réaliser dans la couche d'isolant (8) au moins une ouverture laissant apparaître au moins l'une desdites électrode de travail (3) et contre-électrode (4).

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'étape pour réaliser au moins une ouverture dans la couche d'isolant (8) est réalisée par gravure à l'aide d'un masque photolithographique dont la configuration est variable en fonction de la configuration de l'électrode souhaitée.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 et 18, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape consistant à couvrir la couche d'isolant (8) et ses ouvertures d'au moins une membrane polymère (10).
20. Sonde ampérométrique pour mesurer la teneur d'une substance oxydoréductible dans un liquide comprenant au moins un capteur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
21. Sonde selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins deux capteurs comprenant chacun une membrane sélective différente pour détecter respectivement une substance oxydoréductible dissoute différente de celle de l'autre capteur.
22. Sonde selon l'une quelconque des revendications 20 et 21, caractérisée en ce qu'elle comprend un corps (32) contenant des moyens de traitement des données et des moyens de transmission et une tête (22) sèche, sans électrolyte et détachable, dans laquelle est disposé le capteur (1).
23. Sonde selon la revendication 22, caractérisée en ce que ladite tête de mesure détachable est jetable et contient les informations de calibration de la sonde et un identificateur numérique unique de la tête.
24. Utilisation d'un capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour mesurer la teneur d'une substance oxydoréductible dissoute dans un liquide.



2/5

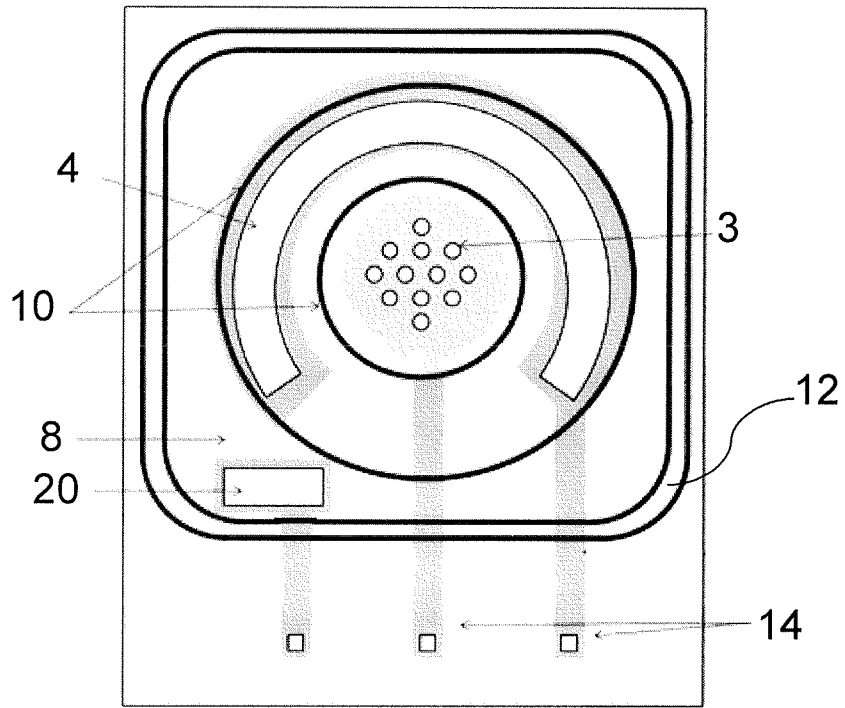


FIG. 3

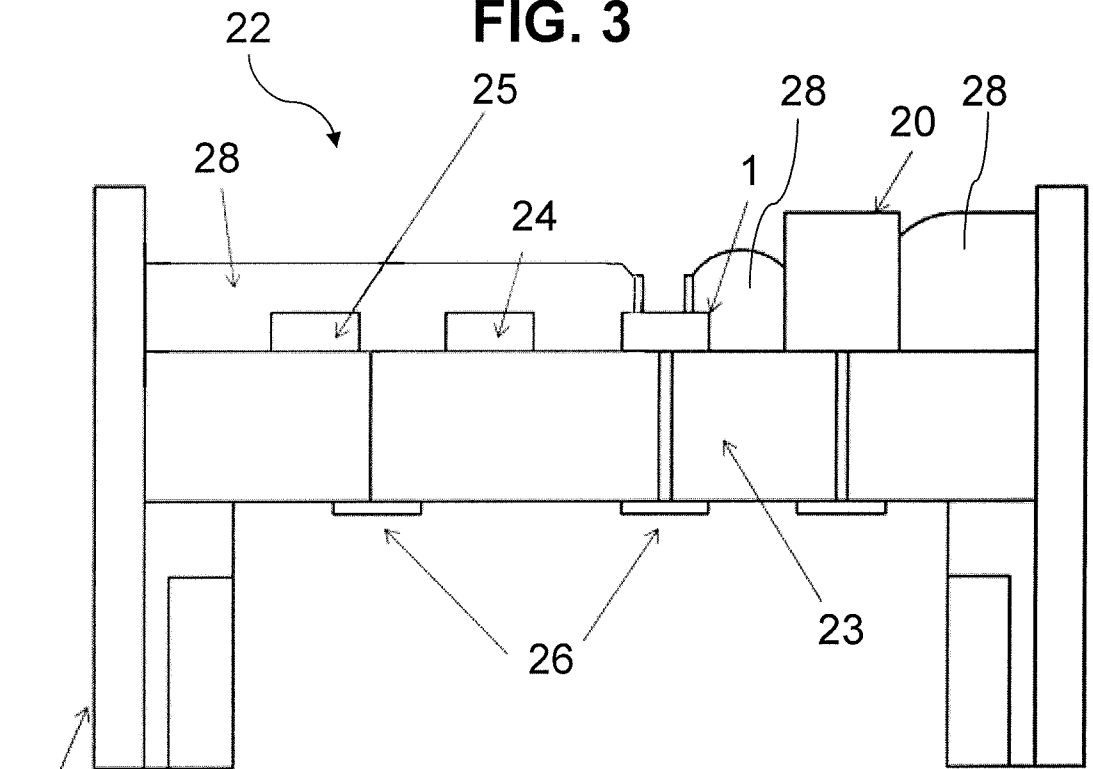


FIG. 5

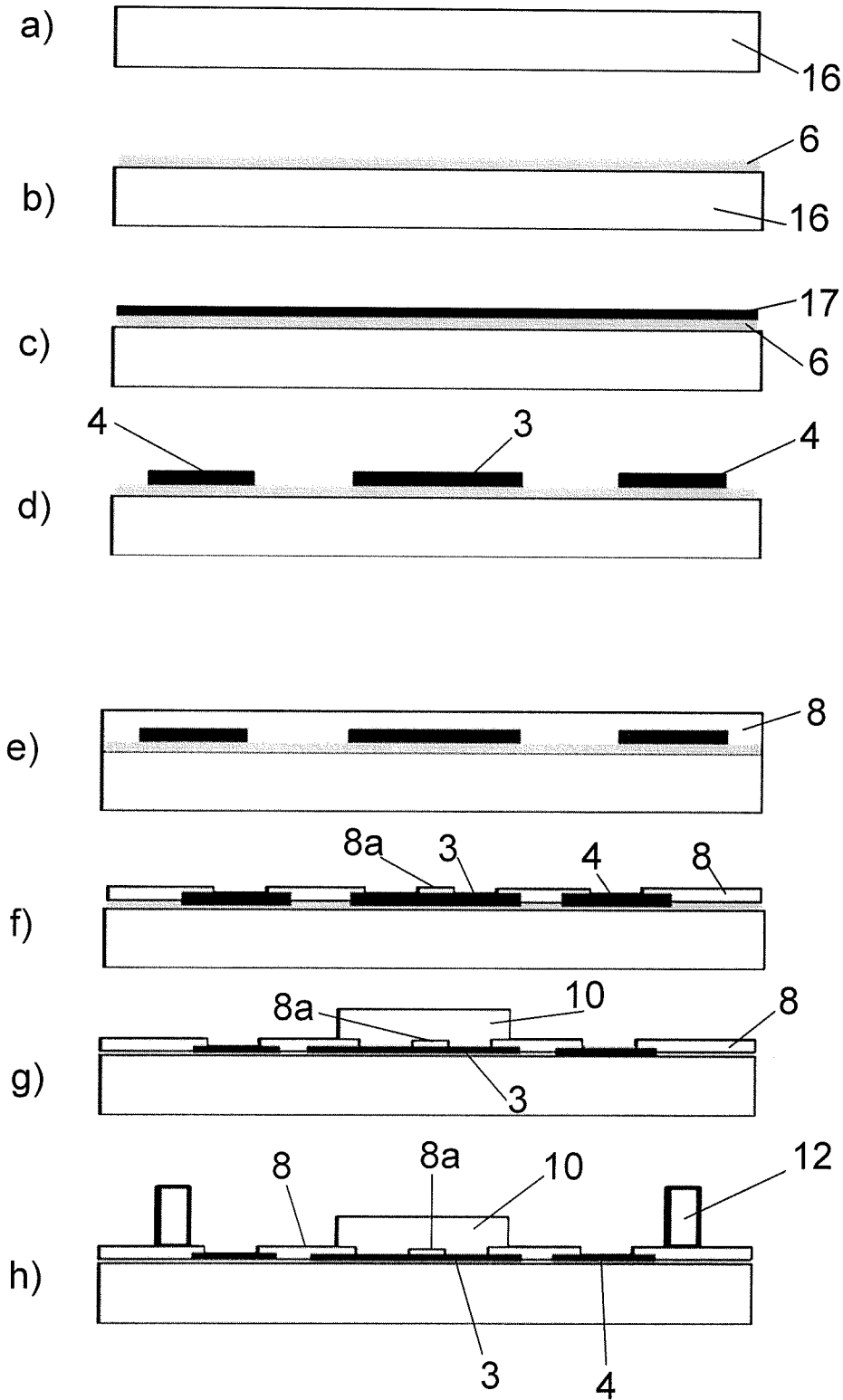


FIG. 4

4/5

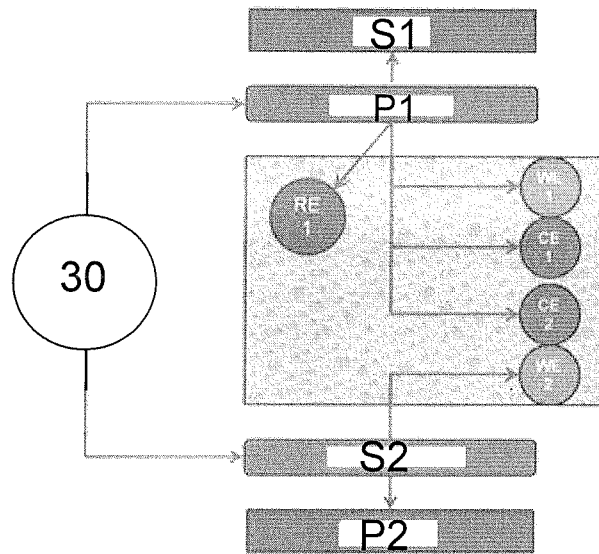


FIG. 6

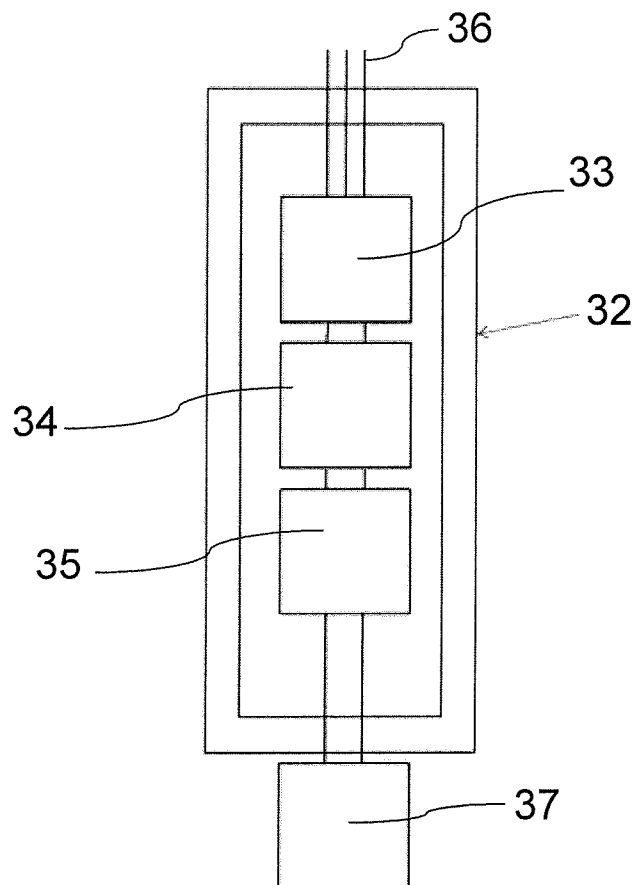


FIG. 7

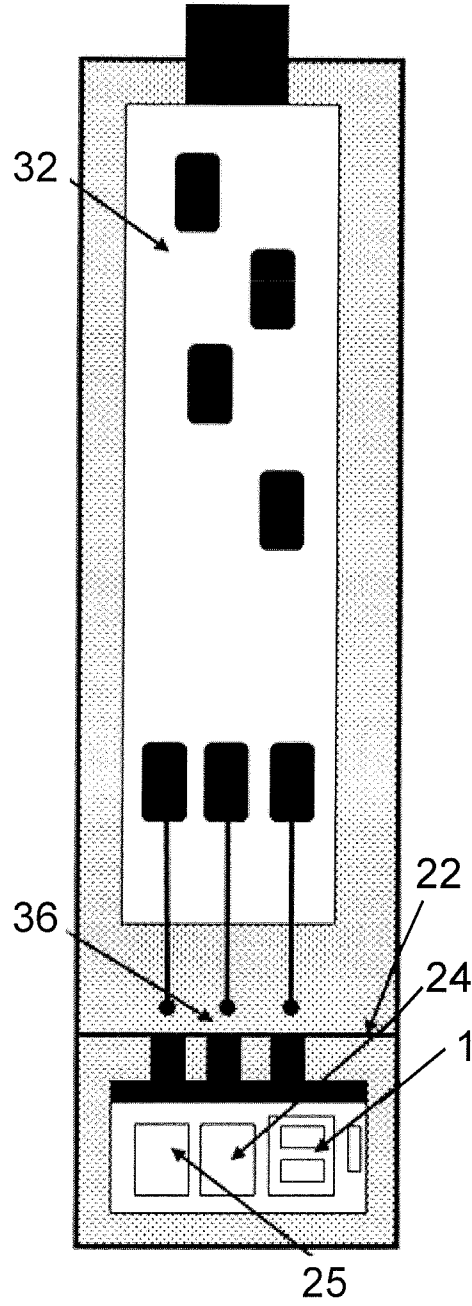


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/054854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. GOIN27/49 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) GOIN				
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	UL HAQUE ET AL: "A MEMS fabricated cell electrophysiology biochip for in silico calcium measurements" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 123, no. 1, 30 March 2007 (2007-03-30), pages 391-399, XP022011225 ISSN: 0925-4005 paragraphs [0002], [03.1]; figure 1 ----- -/--	1-8, 10-14, 16-18, 20-23		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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	*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			
E earlier document but published on or after the international filing date	*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			
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)	*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.			
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family			
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">18 June 2010</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">07/07/2010</p>			
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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Stussi, Elisa</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054854

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KIM H-J ET AL: "A direct analysis of nanomolar metal ions in environmental water samples with Nafion-coated microelectrodes" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 50, no. 1, 15 November 2004 (2004-11-15), pages 205-210, XP004603611 ISSN: 0013-4686 paragraphs [0002], [0003]; figure 1 -----</p>	1-23
X	<p>KIM P ET AL: "An electrochemical interface for integrated biosensors" PROCEEDINGS OF IEEE SENSORS 2003. 2ND. IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SENSORS. TORONTO, CANADA, OCT. 22 - 24, 2003; [IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SENSORS], NEW YORK, NY : IEEE, US, vol. CONF. 2, 22 October 2003 (2003-10-22), pages 1036-1040VOL.2, XP010691066 ISBN: 978-0-7803-8133-9 page 1038, column 2 - page 1039, column 1; figure 3 -----</p>	1-23
X	<p>ALONSO LOMILLO M A ET AL: "Biosensor based on platinum chips for glucose determination" ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 547, no. 2, 22 August 2005 (2005-08-22), pages 209-214, XP004999141 ISSN: 0003-2670 paragraph [0002]; figure 2 -----</p>	1-23
X	<p>F. J. DEL CAMPO, O. ORDEIG, F. J. MUÑOZ: "Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications" ANALYTICA CHIMICA ACTA, vol. 554, 19 September 2005 (2005-09-19), pages 98-104, XP002587694 paragraphs [02.1], [2.2] -----</p>	1-4,17, 20,21,24
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054854

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>NEUMAN M R ET AL: "Batch-produced microfabricated ion-selective electrodes: reproducibility, reliability and yields" ENGINEERING IN MEDICINE AND BIOLOGY SOCIETY, 1995., IEEE 17TH ANNUAL CONFERENCE MONTREAL, QUE., CANADA 20-23 SEPT. 1995, NEW YORK, NY, USA, IEEE, US, vol. 2, 20 September 1995 (1995-09-20), pages 1557-1558, XP010214855 ISBN: 978-0-7803-2475-6 page 1557; figure 1</p>	1-24
A	<p>WANG S-H ET AL: "Development of a solid-state thick film calcium ion-selective electrode" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 96, no. 3, 1 December 2003 (2003-12-01), pages 709-716, XP004475599 ISSN: 0925-4005 paragraphs [0001], [0002]; figure 1</p>	1-24
A	<p>EP 0 586 982 A (CYLERGIE GIE [FR]) 16 March 1994 (1994-03-16) cited in the application page 3, line 53 - page 4, line 37</p>	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054854

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0586982	A	16-03-1994	AT 168195 T	15-07-1998
			CA 2105510 A1	08-03-1994
			DE 69319516 D1	13-08-1998
			DE 69319516 T2	04-03-1999
			ES 2121041 T3	16-11-1998
			FR 2695481 A1	11-03-1994
			JP 3292938 B2	17-06-2002
			JP 6213863 A	05-08-1994
			US 5393399 A	28-02-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/054854

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

 INV. G01N27/49
 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, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	UL HAQUE ET AL: "A MEMS fabricated cell electrophysiology biochip for in silico calcium measurements" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 123, no. 1, 30 mars 2007 (2007-03-30), pages 391-399, XP022011225 ISSN: 0925-4005 alinéas [0002], [03.1]; figure 1 ----- -/--	1-8, 10-14, 16-18, 20-23

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

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)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juin 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/07/2010

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

Stussi, Elisa

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/054854

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>KIM H-J ET AL: "A direct analysis of nanomolar metal ions in environmental water samples with Nafion-coated microelectrodes" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 50, no. 1, 15 novembre 2004 (2004-11-15), pages 205-210, XP004603611 ISSN: 0013-4686 alinéas [0002], [0003]; figure 1</p>	1-23
X	<p>KIM P ET AL: "An electrochemical interface for integrated biosensors" PROCEEDINGS OF IEEE SENSORS 2003. 2ND. IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SENSORS. TORONTO, CANADA, OCT. 22 - 24, 2003; [IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SENSORS], NEW YORK, NY : IEEE, US, vol. CONF. 2, 22 octobre 2003 (2003-10-22) , pages 1036-1040VOL.2, XP010691066 ISBN: 978-0-7803-8133-9 page 1038, colonne 2 - page 1039, colonne 1; figure 3</p>	1-23
X	<p>ALONSO LOMILLO M A ET AL: "Biosensor based on platinum chips for glucose determination" ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 547, no. 2, 22 août 2005 (2005-08-22) , pages 209-214, XP004999141 ISSN: 0003-2670 alinéa [0002]; figure 2</p>	1-23
X	<p>F. J. DEL CAMPO, O. ORDEIG, F. J. MUÑOZ: "Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications" ANALYTICA CHIMICA ACTA, vol. 554, 19 septembre 2005 (2005-09-19), pages 98-104, XP002587694 alinéas [02.1], [2.2]</p>	1-4,17, 20,21,24
A	<p>NEUMAN M R ET AL: "Batch-produced microfabricated ion-selective electrodes: reproducibility, reliability and yields" ENGINEERING IN MEDICINE AND BIOLOGY SOCIETY, 1995., IEEE 17TH ANNUAL CONFERENCE MONTREAL, QUE., CANADA 20-23 SEPT. 1995, NEW YORK, NY, USA, IEEE, US, vol. 2, 20 septembre 1995 (1995-09-20), pages 1557-1558, XP010214855 ISBN: 978-0-7803-2475-6 page 1557; figure 1</p>	1-24

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/054854

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>WANG S-H ET AL: "Development of a solid-state thick film calcium ion-selective electrode" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 96, no. 3, 1 décembre 2003 (2003-12-01), pages 709-716, XP004475599 ISSN: 0925-4005 alinéas [0001], [0002]; figure 1 -----</p>	1-24
A	<p>EP 0 586 982 A (CYLERGIE GIE [FR]) 16 mars 1994 (1994-03-16) cité dans la demande page 3, ligne 53 - page 4, ligne 37 -----</p>	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/054854

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0586982	A	16-03-1994	AT 168195 T 15-07-1998
			CA 2105510 A1 08-03-1994
			DE 69319516 D1 13-08-1998
			DE 69319516 T2 04-03-1999
			ES 2121041 T3 16-11-1998
			FR 2695481 A1 11-03-1994
			JP 3292938 B2 17-06-2002
			JP 6213863 A 05-08-1994
			US 5393399 A 28-02-1995
