Etude et microstructuration de composants et microsystèmes en couches épaisses

Hélène Debéda

▶ **To cite this version:**

Hélène Debéda. Etude et microstructuration de composants et microsystèmes en couches épaisses. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. tel-00994767

HAL Id: tel-00994767

https://theses.hal.science/tel-00994767

Submitted on 23 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre

HDR

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par Hélène DEBEDA

****

Etude et microstructuration de composants et microsystèmes en couches épaisses

****

Soutenue le 4 Juin 2014

Après avis de :

Mme Martine LEJEUNE Professeur Université de Limoges, ENSCI, Laboratoire SPCTS

Mr Yann LE PETITCORPS Professeur Université de Bordeaux, Laboratoire LCTS

Mr Christophe PIJOLAT Professeur à l'ENMSE, Laboratoire SPIN

Devant la commission d'examen formée par :

Mme Elizabeth DUFOUR-GERGAM Professeur Université Paris XI, Laboratoire IEF

Mr Daniel GUYOMAR, Professeur à l'INSA Lyon, Laboratoire LGEF

M. C. LUCAT Directeur de recherches CNRS , Laboratoire IMS

Mr Claude PELLET Université de Bordeaux, Laboratoire IMS

Laboratoire IMS

DOSSIER HDR

Hélène Debéda, MCF Université de Bordeaux 1,

helene.debeda@ims-bordeaux.fr

(33)05 40 00 83 36

2013

Ce ***dossier rassemble***

- ***Un CV synthétique***
- ***Les travaux***
- ***Un CV détaillé***
- ***Les 6 publications choisies***

CURRICULUM VITAE SYNTHETIQUE

Hélène DEBEDA ép. Hickel, MCF à l'Université Bordeaux 1, depuis 01/09/ 2001

I. IDENTIFICATION

Etat civil

43 ans, née le 10 Juin 1969
Mariée, 2 enfants (7 et 10 ans)

Coordonnées professionnelles

Laboratoire IMS
Tél 05 40 00 83 36
Fax 05 56 37 15 45
Courriel : helene.debeda@ims-bordeaux.fr

Situation à l'IMS

Maître de Conférences, classe normale, 6ème échelon, emploi n° 6300MCF0861
Etablissement : UFR de Physique, Université Bordeaux 1
Section C.N.U : 63-Electronique, Optronique et Systèmes
Laboratoire d'accueil : Laboratoire IMS, Université Bordeaux 1-UMR5218 CNRS-IPB, 351 Cours de la Libération F-33405 TALENCE Cedex

Diplômes et titres universitaires

1987 : Baccalauréat Série C, mention AB, Lycée Victor Louis Talence
1992 : Diplôme Ingénieur INSAT, Physique de Matériaux, Université Paul Sabatier, Toulouse
1992 : D.E.A, Instrumentation et Mesures, Université Paul Sabatier Toulouse, Mention AB
1996 : Docteur Université Bordeaux 1, spécialité électronique, Mention : très honorable avec félicitations du jury

Fonctions occupées

- 1992-1996 : Thèse de doctorat à l'IXL Bordeaux (ex IMS), Dir. : F. Ménil, DR CNRS

Thématique : Dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane réalisés en technologie hybride couches épaisses

- 1996-1998 : Stage post-doctoral à l'IMT Karlsruhe, Allemagne (Institut de Microtechnologie)

Thématique : Technologie LIGA et actionneur piézoélectrique

- 1998-2001 : ATER à l'IXL Bordeaux et à l'U.F.R de Physique de l'Université Bordeaux 1 et/ou à l'IUT Mesures Physiques

Thématique : Amélioration du procédé de sérigraphie standard

- Depuis 2001- Maître de Conférences Université Bordeaux 1- Laboratoire IMS -

équipe *PRIMS* (PRInted Microelectromechanical Systems) dirigée par le Professeur Isabelle DUFOUR, Groupe Electronique Organique et MEMS

- *Thématique :* Etude, réalisation et test de composants et microsystèmes en couches épaisses sérigraphiées.

II. **ACTIVITES DE RECHERCHE (**Septembre 1992-Novembre 2012)

Synthèse

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture	24
Conférences invitées	7
Communications dans des congrès avec actes	40
Contrats de recherche ANR Région Aquitaine GIS Matériaux Aquitaine Valorisation Avec industriels	 2 dont 1 coordinatrice 3 dont 1 porteur 2 4 dont 2 coordinatrice 6 (participation)
Chapitres d'ouvrage	1 national + 1 international
Brevets	14
DEA / Masters co-encadrés	2
Post-doctorat co-dirigé	1
Thèses co-dirigées	3 soutenues (15/12/03, 18/11/11,20/12/11), 1 en cours

Thèmes de recherche

Mots clés : composants, microsystèmes, couches épaisses, sérigraphie, technique couche sacrificielle

Mes activités de recherche sont principalement orientées vers la conception et la microstructuration des composants et microsystèmes à l'aide de technologies alternatives mais souvent complémentaires à la technologie Silicium. Elles comportent quatre périodes principales. En **1992**, mes travaux de thèse au Laboratoire IXL de Bordeaux (devenu IMS) concernent la mise au point de dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane fiables, la technologie couche épaisse de sérigraphie ayant été utilisée pour la fabrication de ces microcapteurs. En **1996**, lors d'un séjour post-doctoral en Allemagne à l'IMT Karlsruhe (Institut de MicroTechnologie), je m'intéresse aux microactionneurs piézoélectriques et m'initie à la technologie LIGA pour le développement d'un nouveau procédé technologique intégrant des microstructures sur un substrat piézoélectrique. En **1998**, de retour au laboratoire IXL devenu ensuite IMS, je travaille à nouveau sur la technologie couches épaisses sérigraphiées avec des études sur l'influence de la porosité des couches et des interactions entre les éléments constituant les composants (électrodes, couches sensibles) sur les propriétés de composants. Puis en **2003**, je me focalise plutôt sur les procédés de mise en œuvre de microstructures mobiles avec un nouveau procédé breveté dit de la couche sacrificielle et les applications en découlant. En parallèle avec ces études, une mise en valeur de matériaux novateurs de taille micrométrique ou nanométrique est réalisée avec le développement de composants basés sur des couches composites sérigraphiées. Enfin, depuis Juin 2012, une évolution naturelle vers l'électronique organique se fait puisque l'équipe PRIMS (Printed Microelectromechanical Systems) à laquelle je suis rattachée fait partie du groupe Electronique Organique et MEMS, et participe au LABEX AMADEUS et à l'EQUIPEX ELorprintec.

Co-encadrements de thèses

1- Réalisation de varistances sérigraphiées à base de ZnO pour des applications en électronique de puissance : influence des électrodes sur les propriétés électriques du composant de protection

M.P. Martin, bourse du Ministère, soutenue le 15 décembre 2003

Co-encadrement (50%) avec C. Lucat (DR CNRS IMS)
Devenir : Ingénieur ST Microelectronic (Tours) puis Ingénieur Plateforme CANOE (ARKEMA)

2- Micropoutres en technologie hybride couches épaisses pour applications capteurs

R. Lakhmi, bourse du Ministère, soutenue le 18 Novembre 2011

Co-encadrement (50%) avec C. Lucat (DR CNRS IMS)
Devenir : Ingénieur à l'IMS sur le projet de maturation PICOSSER jusqu'à Jvier 2013, en recherche d'emploi

3- Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés, application en électronique moléculaire

C. Etrillard, bourse GIS AMA Matériaux, soutenue le 20 Décembre 2011

Co-encadrement (10%) avec J. F Létard (DR CNRS ICMCB)
Devenir : Post-doctorat au IPCMS (Strasbourg, France)

4- Etude ce capteurs de benzène (ppb) à base de micropoutres piézoélectriques, fonctionnalisés à l'aide de nanopoudres

P.Clément , bourse du Ministère Espagnol, thèse en cours 2011-2014

Co-encadrement (40%) avec C. Lucat (10%) (DR CNRS) et E. Llobet (50%) (Pr. URV Tarragone Espagne)

Publications les plus significatives

1. Development of an intelligent methane detector
H. Debéda, L. Dulau, Ph. Dondon, F. Ménil, C. Lucat, P. Massok
Sensors and Actuators B, 44/1-3, **1997**, pp. 248-256

2. Development of miniaturized piezoelectric actuators for optical applications realized using LIGA technology
H.Debéda, T.V.Freyhold, J.Mohr, U.Wallrabe, J.Wengelink,
Journal IEEE of Microelectromechanical systems, p.258-263, Vol. 8, n°3, **1999**

3. Influence of the densification parameters on screen-printed component properties
H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Journal of European Ceramic Society, 25, 12, **2005**, 2115-2119

4. Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda and F. Ménil,
Microelectronics Reliability, 48, 6, **2008**, 872-875

5. Force sensors based on screen-printed microcantilevers
R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, C. Lucat
IEEE sensors Journal, 10, 6 **2010**, 1133-1137

6. Study of screen-printed PZT cantilevers both self-actuated and self-read-out,
R. Lakhmi, H.Debéda, M.Maglione, I. Dufour, C. Lucat, International Journal of Applied Ceramic Technology, 1-10 2013, DOI : 10.1111/ijac.12006

Management de la recherche

Liste de projets dont je suis coordinatrice ou porteur à l'IMS

- Projet GIS AMA Matériaux LASINOV (Laser Interaction and New Optical Functionality) porteur T. Cardinal ICMCB, Durée 2008-2012, Montant 45k€

- Projet GIS AMA Matériaux COMET (Commutation Moléculaire et Technologie de l'Information) porteur JF Létard ICMCB, Durée 2008-2012, Montant 27k€

- Projet recherche région Aquitaine COMMODORE (Commutation et magnétisme moléculaire : une nouvelle génération de matériaux pour le développement de disques optiques re-inscriptibles), porteur E. Freysz, CPMOH, Durée 2008-2011, Montant 135k€

- Appel à projet Bordeaux 1, Etude des propriétés piézochromes d'un composite polymère à base de nanoparticules bistables et de particules de PZT, Durée 2011 Montant 20k€

- ANR Programme blanc AMOS Advanced Materials for Optical Sensing (porteur ICMCB V. Jubera), Mars 2011-Mars 2015, Montant 117 k€

- Projet CTP (Conseil TransPyrénéen) PiezoBenz, Optimisation d'un capteur de traces de benzène (ppb) à base de micropoutre sérigraphiée piézoélectrique fonctionnalisée à l'aide de couches sensibles organiques et/ou inorganiques, Durée 2012-2014, Montant 18 k€

- Passeport Aquitaine Valorisation, Réalisation par la méthode de la couche sacrificielle d'un capteur/actionneur à base de piézocomposite sérigraphié, Durée 2012-2013, Montant 69k€

- Projet de maturation région Aquitaine PICOSSER (Piezocomposites sérigraphiés), 2012, Montant 174 k€

Collaborations universitaires et industrielles

Locales : ICMCB, LOMA, LCPO et CRPP

Nationales : LGEF INSA Lyon, LOCIE Université de Savoie, ISAE Toulouse

Internationales : Espagne : Université de Tarragone (URV), San-Sébastian (CEIT), Université Publique de Navarre, Université de Saragosse (IQTMA); Thailande : Prince of Songkla University (Songkla), MTEC Institute (Bangkok)

Industrielles : TEMEX-Ceramics et RESCOLL à Pessac, Sensotran à Barcelone, Sodemasa à Saragossse

Transfert technologique

Responsable depuis Octobre 2012 de la centrale de technologie TAMIS (Technologie Alternative aux Microsystèmes Silicium)

Contrats avec industriels dans le cadre de transferts technologiques

1.Gaz De France, Dispositifs de détection sélective du méthane, Montant 300kF

2.Tonnellerie Demptos, Saint-Caprais (Gironde), Mesure de la diffusion de l'oxygène au travers du bois de chêne de tonnellerie, 2002, 160kF

3.EDF, Développement d'une technologie de plaque chauffante sérigraphiée appliquée à la plasturgie à haute température,2001-2002, 140kF

4.CEA-CESTA , Etude de capteurs de température sérigraphiés sur céramique, 2005-2006, 38k€

Brevets choisis

-Miniatursierte kontinuierlich veränderbarer faseroptischer modulator,
Inventeurs : H.Debéda, P.Krippner, U.Wallrabe, J.Wengelink,
Brevet allemand n° 198 11 660, Novembre 1998
-Production of multilayer microcomponents by the sacrificial thick layer method,
Inventeurs : C. Lucat, P. Ginet, F. Ménil, H Debéda,
Brevet européen EP n°07712639.9, Déposé en Europe 5 Janvier 2007, délivré 25/04/2012 et validé en Belgique, Suisse, Allemagne, Espagne, Grande Bretagne, Italie, Luxembourg et Pays Bas
Titulaire : Université Bordeaux 1

Divers

Rayonnement international

-chair conférence IMAPS/CICMT Avril 2013 , Session Piezoelectric materials and devices

- reviewer revues Sensors IEEE, Sensors and Actuators, Sensors

Expertises : Région Ile de France (Programme SESAME, 2011), Europe (Programme European Research Council Advanced Grant, 2011)

Membre élue du conseil d'UFR Physique depuis 2008

Participations à

- Comité de sélection 63^{ième} section, poste MCF IUT GEII Bordeaux 1, 2011) ,
- Jury de concours : Poste d'IE Bordeaux 1-IMS, 2011
- Commission Ad Hoc promotion MCF Hors classe Université Bordeaux 1, 2012 et 2013

III. ENSEIGNEMENTS (depuis 2001)

Service de 192h éq. TD à l'UFR de Physique, Université Bordeaux 1

- Informatique de base pour physiciens (Langage C ou LabView ou Labwindows CVU ou Maple), licence 2 et 3, IUP3 GEII
- Electronique de base analogique ou numérique (Licence 1 et 2)
- Capteurs et microsystèmes (Licence 3, Master 2)
- Technologies de microassemblage (Licence 3 à Master 2)
- Propriétés des matériaux pour la microélectronique (Master 2)

Interventions hors l'UFR de Physique, Université Bordeaux 1

Nationales

- IPB ENSEIRB-Matmeca,1ère année, Cours Intégrés/TP microassemblage
- IPB-ENSEIRB MatMeca, 3ième année , Cours Propriétés de matériaux pour la microélectronique
- Licence Professionnelle Gestion de la Production Industrielle (GPI), spécialité Métiers de la Microélectronique et des Microsystèmes, Cours Intégrés/TP microassemblage
- Master 2 Microélectronique Université Paul Sabatier Toulouse, Stage microassemblage
- Ecole d'Ingénieur ENSCI Limoges, Stage microassemblage

Internationales

- Master 2 Microélectronique International Nankin, Cours Intégrés/TP microassemblage

Responsabilités collectives

- Année 1 de la nouvelle Licence EEA depuis 2010
- Année 3 Licence EEA, 2004-2005
- Porteur avec JM Vinassa du projet région pédagogie et qualité de l'enseignement supérieur 2005 « Enseignement de la puce au système : Des Microtechnologies d'Assemblage vers l'Electronique de Puissance »

TRAVAUX

ETUDE ET MICROSTRUCTURATION DE COMPOSANTS ET MICROSYSTEMES EN COUCHES EPAISSES

SOMMAIRE

I.INTRODUCTION 4

II.MICROSTRUCTURATION PAR LIGA 8

II.1.Procédé LIGA : « Lithographie, Galvanik, ABformung » 9
II.2.Améliorations du procédé LIGA 11
II.3.Intégration de structures LIGA sur substrat piézoélectrique PZT 12

III.MICROSTRUCTURATION PAR TECHNOLOGIE COUCHES EPAISSES SERIGRAPHIEES 16

III.1. Technologie couches épaisses sérigraphiées « standard » 17
III.1.1. L'encre de sérigraphie 17
III.1.2.Le dépôt par sérigraphie 19
III.1.3.Traitement thermique des couches épaisses 20
III.2. Contributions à l'évolution de la technologie couches épaisses sérigraphiées « standard » 21
III.2.1. Contrôle de la densification 21
III.2.2.Méthode de la Couche sacrificielle 24
III.3. Elaboration de composants pour l'électronique de puissance 26
III.3.1. Varistances à haute tension seuil 26
III.3.2. Couches superépaisses de cuivre pour application puissance 29
III.4. Développement de capteurs de gaz sélectifs 31
III.4.1. Capteurs à oxydes semiconducteurs et catalytiques : vers les dispositifs multi-capteurs pour la détection de méthane 31
III.4.2. Capteurs électrochimiques pour la détection de gaz carbonique et monoxyde d'azote 34
III.5. Composants libérés pour microsystèmes 38
III.5.1. Actionneurs 38
III.5.2. Resistances chauffantes et capteurs catalytiques 42
III.5.3. Capteurs à base de micropoutres 43
III.6. Composites sérigraphiés pour éclairage ou affichage 47
III.6.1. Composants à base de luminophores 47
III.6.2. Composants à base de matériaux bistables 49

IV.TRANSFERT TECHNOLOGIQUE 52

IV.1. Dissipateurs thermiques (EDF) 53
IV.2. Capteurs de température (CEA LE Barp) 55
IV.3. Patchs piézoélectriques (TEMEX-Ceramics, Rescoll) 58
IV.4. Centrale de technologie TAMIS 60
IV.4.1. Présentation 60
IV.4.2. Enseignement 60
IV.4.3. Prestations 62

V.CONCLUSION ET PERSPECTIVES 64

V.1. Conclusion 65
V.2. Perspectives 66
V.2.1.Capteurs et nanomatériaux 66
V.2.2.Récupération d'énergie : inorganique et organique 68
V.2.3. Piézocomposites 71

PARTIE I :

INTRODUCTION

Le Laboratoire de l'**I**ntégration du **M**atériau au **S**ystèmes (**IMS),** UMR 5218 du CNRS rattachée à l'Université de Bordeaux 1, à l'IPB (Enseirb-Matméca et ENSCBP), résulte de la fusion début 2007 de l'IXL avec le PIOM et le LAPS. Au CNRS, l'UMR5218 est intégrée à l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (INSIS) du CNRS.
L'IMS dirigé par le professeur Claude Pellet compte aujourd'hui environ 410 personnes, dont 140 chercheurs et enseignants-chercheurs, 170 doctorants, et 100 ingénieurs et techniciens. L'IMS héberge quatre Laboratoires communs de recherche ST Microelectronics, PSA, THALES et TOTAL. Outre les activités de recherche et d'enseignement habituelles pour une unité mixte CNRS/Université/Ecole d'ingénieurs, le Laboratoire assure une activité importante de formation et de transfert de technologie.

La recherche est organisée au sein de 10 groupes rassemblés dans 4 pôles thématiques. Le groupe Electronique Organique auquel j'appartiens depuis juin 2012 (33 personnes dont 11 permanents) se situe dans le pôle du Matériau au Composant. Ce groupe Electronique Organique et MEMS est constitué de deux équipes :

- L'équipe ELORGA (Electronique Organique) dirigée par L. Hirsch, Directeur de Recherche CNRS a depuis 10 ans une activité en électronique organique et a développé une plateforme technologique permettant d'obtenir des dispositifs (cellules organiques photovoltaïques et transistors) à l'état de l'art. Le domaine d'expertise de l'équipe ELORGA est avant tout centré sur les technologies de fabrication des composants organiques et sur la physique des semiconducteurs organiques. Cette équipe travaille conjointement avec de nombreux laboratoires de chimie organique et participe par ses travaux à la conception de nouveaux matériaux et de nouvelles formulations.
- l'équipe PRIMS (PRInted Microelectromechanical Electromechanical **S**ystems) encadrée par I. Dufour, Professeur, dans laquelle mon activité de recherche s'exerce plus précisément. L'équipe PRIMS focalise ses travaux sur l'étude et le développement de microcomposants utilisant soit des structures mobiles pour capteurs et actionneurs, fonctionnant tant en régime statique qu'en régime dynamique et réalisées à l'aide de technologies silicium ou alternatives au silicium comme les couches épaisses, soit des structures fixes dont la fonctionnalité (capteurs chimiques, microfours, microcanaux, etc.) est conférée par une structuration *ad hoc,* réalisée à l'aide des technologies précitées.

Actuellement, le thème de l'équipe est sous-divisé en trois sous-thématiques:

- **Composants couches épaisses sérigraphiés:**
  - Poutre PZT et patch piézo-composites pour capteur ou actionneur
  - Poutre composite à base epoxy pour capteur
  - Composants à base de nanoparticules (encre composite à base de nanoparticules dans matrice époxy)

- **Composants couches minces via technologies alternatives au silicium:**
  - Poutre polymère avec actionnement et détection intégrés: actionnement électromagnétique et piézoélectrique, détection piézorésistance, piézoélectrique et transistor
  - Poutres poreuses: matériaux à empreintes moléculaires (MIP) ou or poreux

- **Modélisation analytique en vue du problème inverse et de la prise en compte de l'environnement des microstructures:**
    - Interaction fluide/structure (micropoutre) dans le cas de fluides viscoélastiques
    - Vibration et déflexion de micropoutres à base de matériaux viscoélastiques
    - Etude de modes de fonctionnement non-conventionnels de micropoutres (vibration dans le plan, sans couche sensible, etc.)

Les applications visées de ces composants sont actuellement la détection chimique en milieu gazeux, la détection chimique en milieu liquide et la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux (liquides et solides). Mon intervention s'effectue principalement dans la première sous-thématique, en étroite collaboration avec C. Lucat, Directeur de recherche CNRS. Des liens avec les deux autres thématiques existent cependant, avec I. Dufour pour la partie modélisation, et avec C. Ayela chargé de recherche CNRS, pour la partie technologie alternative au silicium.

Mes activités de recherche sont principalement orientées sur la conception et microstructuration des composants et microsystèmes à l'aide de technologies alternatives mais souvent complémentaires à la technologie Silicium. Elles comportent quatre périodes principales. En **1992**, mes travaux de thèse au Laboratoire IXL de Bordeaux (devenu IMS) concernent la mise au point de dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane fiables, la technologie couche épaisse de sérigraphie ayant été utilisée pour la fabrication de ces microcapteurs. En **1996**, lors d'un séjour post-doctoral en Allemagne à l'IMT Karlsruhe (Institut de MicroTechnologies), je m'intéresse aux microactionneurs piézoélectriques et m'initie à la technologie LIGA pour le développement d'un nouveau procédé technologique intégrant des microstructures sur un substrat piézoélectrique. En **1998**, de retour au laboratoire IXL devenu ensuite IMS, je travaille à nouveau sur la technologie couches épaisses sérigraphiées avec des études sur l'influence de la porosité des couches et des interactions entre les éléments constituant les composants (électrodes, couches sensibles) sur les propriétés de composants. Puis en **2003**, je me focalise plutôt sur les procédés de mise en œuvre de microstructures mobiles avec un nouveau procédé breveté dit de la couche sacrificielle et les applications en découlant. En parallèle avec ces études, une mise en valeur de matériaux novateurs de taille micrométrique ou nanométrique est réalisée avec le développement de composants basés sur des couches composites sérigraphiées. Enfin, depuis Juin 2012, une évolution naturelle vers l'électronique organique se fait puisque l'équipe PRIMS (Printed Microelectromechanical Systems) à laquelle je suis rattachée fait partie du groupe Electronique Organique et MEMS et participe au LABEX AMADEUS et à l'EQUIPEX ELorprintec. Ces activités de recherche, ayant pour point commun les technologies alternatives au microusinage du Silicium telles que les technologies LIGA et couches épaisses sérigraphiées seront détaillées parties II et III. Ces parties intègrent les évolutions apportées aux procédés standard jusqu'à la mise en forme de matériaux pour la réalisation composants et microsystèmes originaux.

Il est important de noter que parallèlement à mes activités de recherche, je suis amenée à participer à des activités de transfert de technologie, liées à des sollicitations par des industriels ou à la responsabilité de la centrale de technologie TAMIS (Technologies Alternatives aux Microsystèmes Silicium) créée en 2007. La partie IV de ce manuscrit sera consacrée à ces activités.

Vers les microtechnologies alternatives au silicium

Les microsystèmes désignés généralement par MEMS (**M**icro**E**lectro-**M**echanical**S**ystem) sont issus de la transposition des technologies de microusinage du silicium à la libération de couches mobiles. Les MEMS comportent généralement une partie mobile susceptible d'être actionnée et/ou un capteur, associés à une électronique de commande et de traitement. La fabrication de composants monocouche ou multicouches dédiés aux MEMS à l'aide de technologies autres que le silicium par des procédés indirects (technologies LIGA, LTCC, SU8, moulage PDMS) ou directs (prototypage jet d'encre, extrusion, microstéréolithographie) peut également être préférée. Les procédés sont plus ou moins longs et coûteux et plus ou moins adaptés à la fabrication de petite série de composants. Parmi les technologies présentées, citons la technologie LIGA (acronyme allemand signifiant Lithographie, Electrodéposition et Moulage) qui reste intéressante lorsque un grand rapport de forme est souhaité et surtout lorsqu'elle est utilisée pour le moulage de structures polymères, car elle devient bas coût. Ses possibilités et ses évolutions seront détaillées plus amplement dans la partie II avec en particulier une illustration issue de mes travaux de post-doctorat. Les microsystèmes à base de polymères réalisés grâce à la technologie LIGA et aussi la technologie SU8 (aussi appelée poor-LIGA) font partie des technologies alternatives de nos jours attractives pour des raisons de coût, mise en œuvre et bio-compatibilité. Des structures polymères peuvent aussi être réalisées grâce à la technologie couches épaisse sérigraphiées, comme il a été montré très récemment. Cette technologie s'avère en effet intéressante de part le choix varié des matériaux mis en œuvre (polymères, composites, céramiques, métaux), des substrats, la porosité plus ou moins contrôlée… Elle peut être complémentaire de la technologie silicium. En témoignent des travaux sur des microsystèmes " mixtes " à base de matériaux piézoélectriques en combinant la technologie de microusinage du silicium et la **technologie couche épaisse sérigraphiée** où le volume plus important des couches épaisses par rapport à celui des couches minces reportées sur le silicium permet de générer des forces ou des énergies plus grandes. La majeure partie de mes travaux s'appuyant sur cette technologie de microstructuration couches épaisses et les évolutions conduites au laboratoire seront amplement présentés partie III, suivi des différentes applications qui en découlent.

PARTIE II :

MICROSTRUCTURATION PAR LIGA

II.1.Procédé LIGA : « LIthographie, Galvanik, ABformung »

La technologie LIGA (acronyme allemand signifiant ***LI****thography*=Lithographie ***G****alvanoformung*=électrodéposition ***A****bformung*=moulage) a été développée à la fin des années 70 en Allemagne pour améliorer le facteur de forme par rapport à l'usinage de surface du silicium. Cette technologie n'a commencé à être utilisée qu'au début des années 90. Elle permet d'aboutir à un rapport de forme (RF= hauteur/largeur) très élevé. Le principe du procédé est décrit figure II.1 ainsi qu'un exemple de réalisation à haut rapport de forme figure II.2. Pour cette technologie, la première étape est la lithographie X qui inclut le dépôt d'une résine photosensible très épaisse (plusieurs centaines de microns) qui ne peut être insolée qu'au moyen d'un rayonnement X à haute énergie (rayonnement issu d'une source synchrotron). La longueur d'onde du rayonnement, de quelques dixièmes de nanomètre, permet d'obtenir une très bonne résolution ce qui est le principal atout de cette technologie. Une fois insolée, la résine est développée par dissolution chimique. Etant donné son fort contraste aux RX la résine utilisée est le PolyMethylMetAcrylate (PMMA) dont le masquage, utilisé pour l'insolation, est réalisé avec une membrane en titane et un absorbeur en or. L'épaisseur d'or choisie est fonction de l'épaisseur de PMMA à insoler et de la longueur d'onde. Avec les données expérimentales figure II.3, l'épaisseur d'or doit être de minimum 6µm pour éviter une dose d'insolation de plus de 100J/cm^3 qui est préjudiciable. La hauteur de PMMA qui peut être microstructurée est de 300µm pour cet exemple.
La seconde étape du procédé LIGA est le dépôt électrolytique d'un métal dans le moule polymère. Le nickel est utilisé comme standard mais du cuivre, de l'or et du permalloy (Ni/Fe) peuvent aussi être disponibles. Ce dépôt métallique peut ensuite lui-même constituer un outil (étape trois Fig. II.1) pour fabriquer des microstructures polymères par emboutissage ou injection de polymères. Ces structures polymères peuvent éventuellement servir de moules pour produire des microstructures métalliques (étape 4, Fig. II.1).

Le procédé LIGA offre la possibilité de fabriquer des microstructures ayant différentes applications mécaniques, optiques ou électriques. Ainsi des micropinces, des accéléromètres, des guides d'onde en polymère, des micromoteurs ou parties de micromoteurs et enfin des relais pour l'électronique ont été réalisés. Pour certaines applications, en particulier les parties actionnées, des évolutions de la technologie ont été nécessaires. Notons que ce procédé reste surtout intéressant en termes de coût dans son étape moulage pour produire des pièces en grande série. La lithographie RX nécessitant l'utilisation d'un synchroton qui est un appareillage coûteux, une technologie alternative à la LIGA est apparue, la technologie SU8 ou « poor LIGA ». Pour cette technologie, le principe est le même que celui de la LIGA, mais la résine PMMA est remplacée par une résine épaisse SU-8 (type époxy) qui est insolée à l'aide d'une source UV classique.

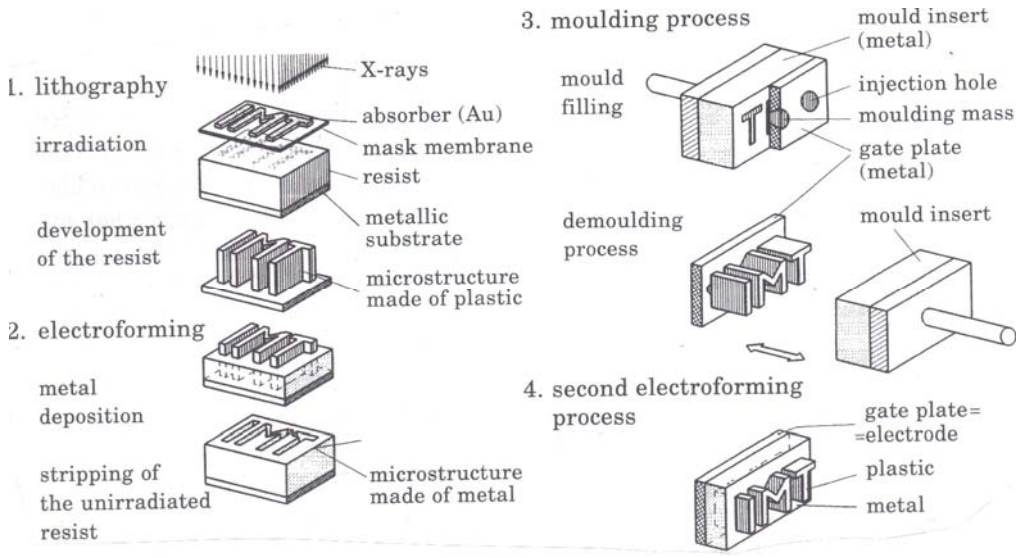


Figure II.1: Etapes de fabrication du procédé LIGA : lithographie RX, électrodéposition et moulage

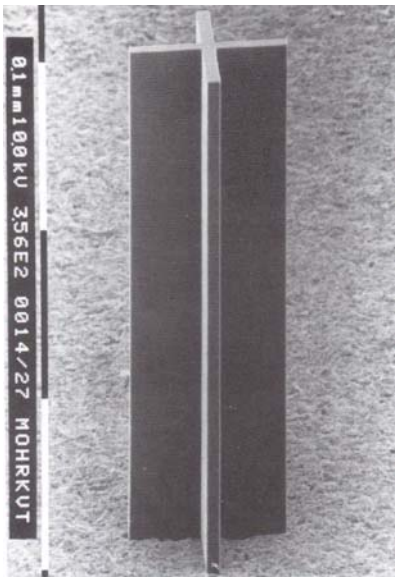


Figure II.2 : Exemple de microstructure à haut rapport de forme (hauteur 100µm, largeur 10µm)

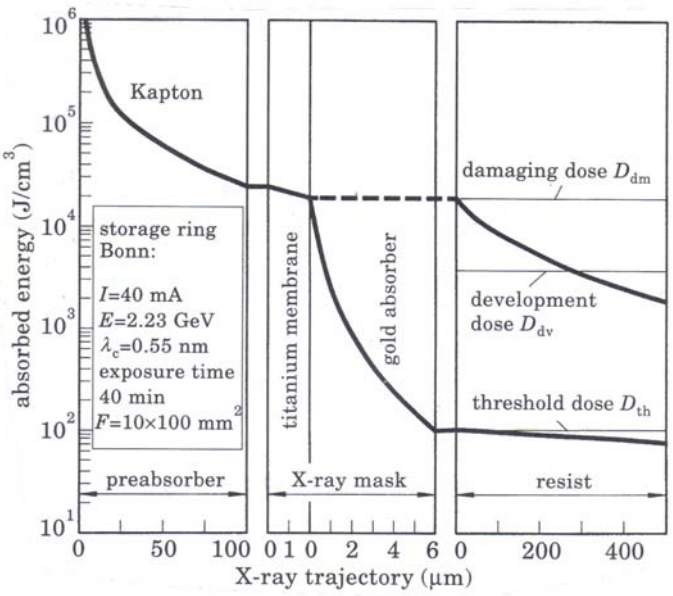


Figure II.3 : Energie absorbée par la résine PMMA en fonction de la trajectoire des RX

II.2.Améliorations du procédé LIGA

Le procédé LIGA de base a été modifié dans les années 90 afin de réaliser des applications plus complexes. Les murs des structures LIGA ont ainsi été structurés, en inclinant l'angle de la radiation synchrotron. Les premières applications avec des murs inclinés à 45° sont en optique afin de changer la direction de la lumière. Pour la réalisation de microstructures mobiles en rotation ou résonantes, la technique de la couche sacrificielle a été associée au procédé LIGA (Fig. II.4). Enfin, des structures LIGA métalliques ont été intégrées sur des circuits intégrés silicium, sans détérioration de la fonction électrique des circuits. L'objet de mon stage post-doctoral est également en lien avec des évolutions nécessaires de la technologie LIGA pour répondre à certains besoins spécifiques, comme on va le voir paragraphe suivant.

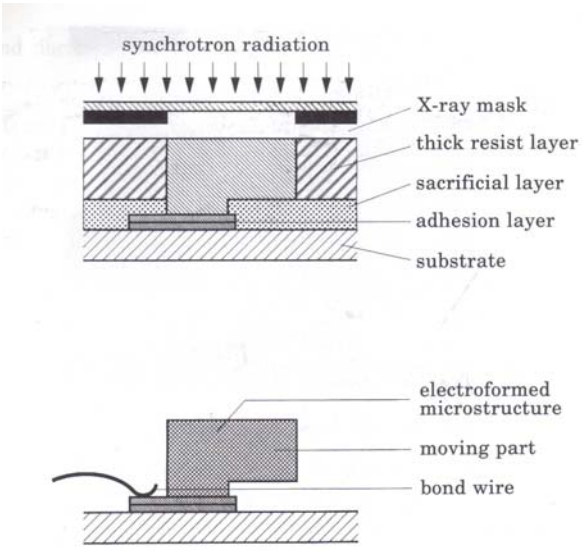


Figure II.4: Technique de la couche sacrificielle associée à la technologie LIGA

II.3.Intégration de structures LIGA sur substrat piézoélectrique PZT

Cadre
Post-doctorat H. Debéda « Integrated Piezoactuator by LIGA technique », IMT Karlsruhe Allemagne 1996-98
Brevet :
Miniatursierte kontinuierlich veränderbarer faseroptischer modulator,
Inventeurs : H.Debéda, P.Krippner, U.Wallrabe, J.Wengelink,
Brevet allemand n° 198 11 660, Novembre 1998
Publications (2), *choisie* (1) :
Development of miniaturized piezoelectric actuators for optical applications realized using LIGA technology
H.Debéda, T.V.Freyhold, J.Mohr, U.Wallrabe, J.Wengelink
Journal IEEE of Microelectromechanical systems, p.258-263, Vol. 8, n°3, Septembre 1999

L'objectif de mon post-doctorat de deux ans a été de démontrer la faisabilité d'un nouveau concept consistant à intégrer des structures LIGA sur un substrat piézoélectrique. A cet effet, des prototypes de micro-actionneurs piézoélectriques LIGA pour une application optique ont été réalisés. Ce nouveau concept consistant à intégrer des structures LIGA sur un substrat piézoélectrique a été choisi pour deux raisons :

- la technologie LIGA, s'inspirant des techniques de la micro-électronique, est bien adaptée pour fabriquer en série des microstructures 3D mobiles ayant un facteur de forme élevé ;

- de plus, le remplacement des substrats LIGA classiques (silicium, alumine) par un substrat céramique piézoélectrique permet de valoriser certaines propriétés des matériaux céramiques piézoélectriques (réponse rapide, précision du déplacement et force élevée).

Pour mener à terme mon projet post-doctoral, des tests préliminaires ont été nécessaires :

1. Une caractérisation des propriétés piézoélectriques de substrats mono-couche et multi-couches type PZT (à base de Plomb, Zirconium et Titane) a été entreprise avant et après chaque étape de la technologie LIGA. Il a été ainsi démontré que les propriétés piezoélectriques n'étaient pas altérées par le procédé LIGA.

2. Certaines étapes du procédé de fabrication LIGA ont été adaptées aux substrats piézoélectriques. Une attention particulière a été portée à la technique de la couche sacrificielle permettant d'avoir des structures mobiles et à l'adhésion de toutes les couches inactives (électrodes, microstructures électrodéposées) sollicitées lors de la mise sous tension du substrat piézoélectrique.

Le détail du procédé complet mis au point illustrant les différentes étapes et matériaux utilisés est donné tableau II.1. On peut noter qu'outre la technologie LIGA, la technologie SU8 a été utilisée pour structurer la couche sacrificielle en cuivre.

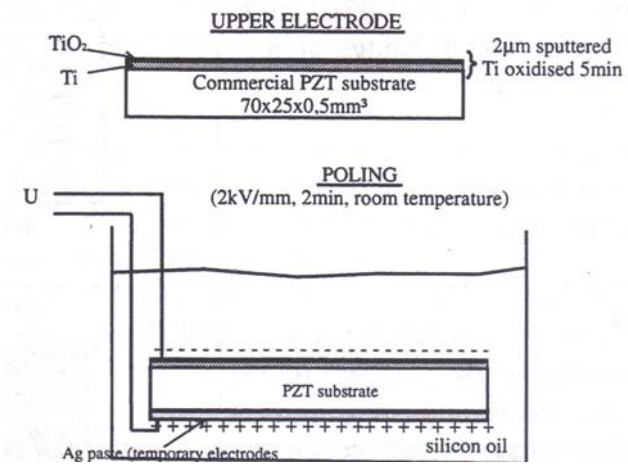
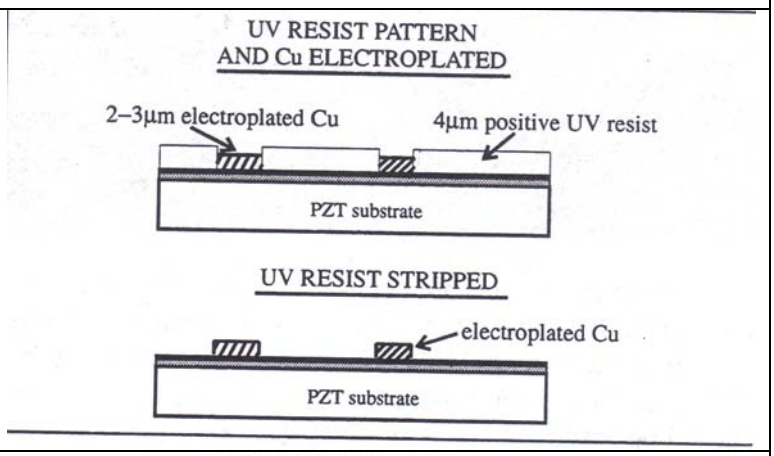
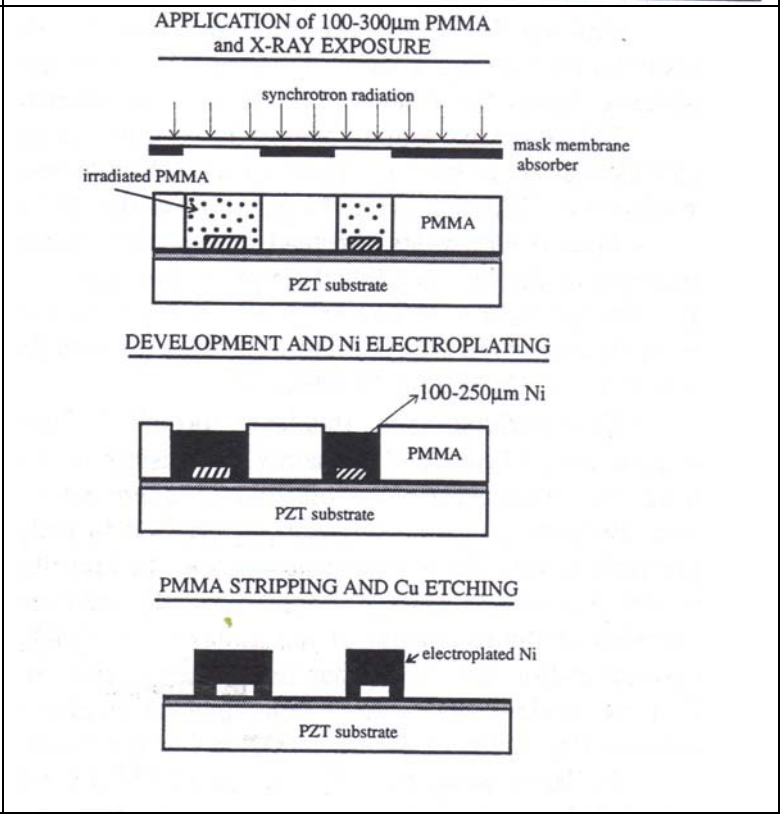
I PREPARATION SUBSTRAT PZT 1.**Pulvérisation** de l'électrode supérieure du substrat PZT : couche de Cr/Au pour l'accrochage puis couche de Ti (l'électrode inférieure en Ag pulvérisé a déjà été déposée par la société PI fournissant le substrat) 2.**Oxydation** du Ti pour l'accroche future de la résine SU8 ou PMMA (5 minutes dans solution de H_20_2) 3.**Polarisation** du substrat PZT 4. **Caractérisation électromécanique** à l'analyseur d'impédance	
II. STRUCTURATION DE LA COUCHE SACRIFICIELLE DE CUIVRE PAR TECHNOLOGIE SU8 (« poor LIGA ») 1.Dépôt de SU8 (résine UV) 2.Insolation, développement 3.Electrodéposition du Cu	
III. STRUCTURATION DU NICKEL par technologie LIGA 1.Dépôt de résine PMMA 2.Irradiation synchrotron RX 3.Développement 4.Electrodéposition du Ni 5.Elimination de la résine PMMA (24h dans éthylacetate) 6.Attaque de la couche sacrificielle de Cu (30min dans $NH_4OH/NaClO_2$)	

Tableau II.1 : Etapes de fabrication des poutres LIGA en Ni intégrées sur substrat PZT

Une fois le procédé de fabrication défini, les premières structures LIGA -simples poutres fixées à leurs deux extrémités sur le substrat piézoélectrique de 0,5mm d'épaisseur- ont permis d'amplifier de manière importante la contraction de ce substrat. Ainsi, une contraction de quelques microns provoque un déplacement de plus de 100µm du milieu de la poutre (Fig**.** II.5). Quarante poutres de différentes dimensions ont été fabriquées puis testées. Pour chaque micro-actionneur, les courbes {déplacement-tension appliquée} présentant un hystérésis ont été caractérisées. Par ailleurs, des tests de vieillissement (tension alternative élevée appliquée pendant plusieurs jours) ont montré que l'adhésion des structures LIGA sur le substrat piézoélectrique était excellente. Enfin, une visualisation pseudo-cinématographique des structures a permis de suivre leur comportement dynamique, grâce à des photos prises toutes les 100 µs.

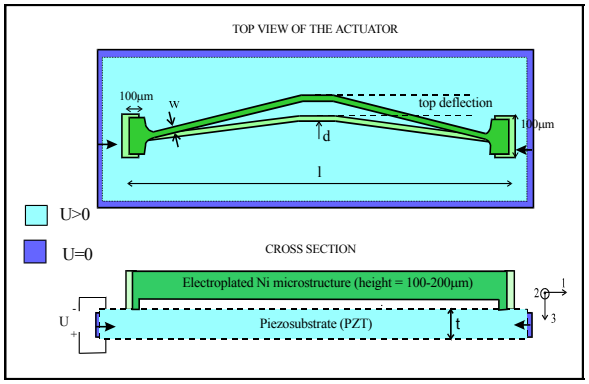


Figure II.5a: Poutre LIGA intégrée sur le substrat piézoélectrique (dimensions l=10 - 12 mm), w=10-20µm, d = 20-100µm)

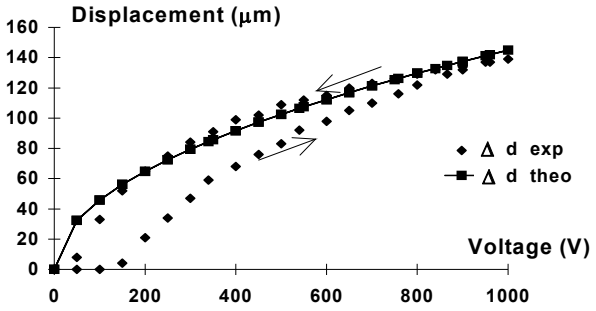


Figure II.5b: Déflections Δd mesurées au centre d'une poutre de dimension {l=10mm , w=d=20µm}, pour une tension appliquée croissante puis décroissante.

Valorisation

Après avoir démontré la faisabilité du projet, la forme des structures LIGA a été modifiée pour une application en micro-optique (Fig.II.6) : il s'agissait d'atténuer ou moduler la lumière se propageant dans les fibres optiques. Les résultats sont prometteurs puisqu'un brevet allemand a été déposé sur cet atténuateur.

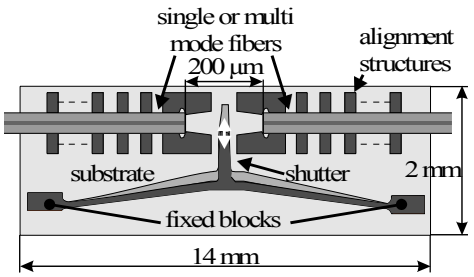


Figure II.6a: Poutre LIGA modifiée et structure d'alignements développées pour des applications optiques

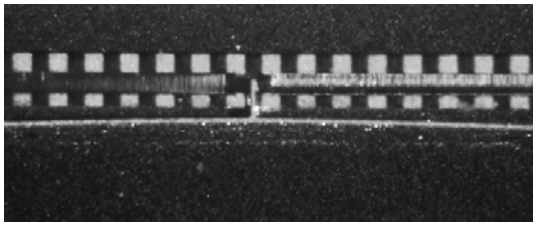


Figure II.6c: Photographie de la poutre se déplaçant entre les deux fibres optiques (tension appliquée = 700V)

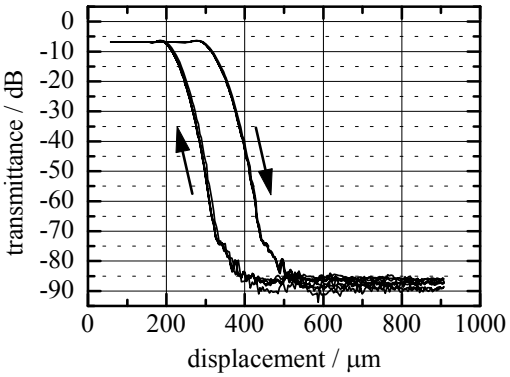
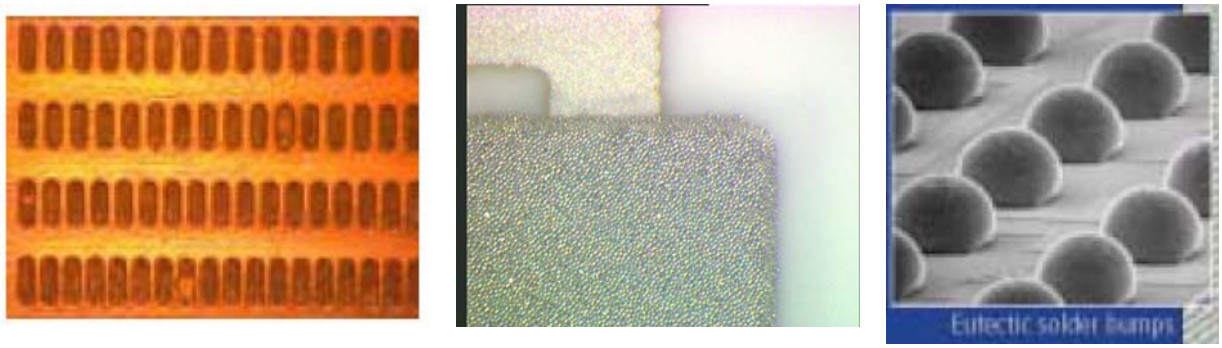


Figure II.6b : Transmittance de l'atténuateur piézoélectrique en fonction de la tension appliquée – 4 cycles complets sont représentés

PARTIE III :

MICROSTRUCTURATION PAR TECHNOLOGIE COUCHES EPAISSES SERIGRAPHIEES

La technologie couches épaisses sérigraphiées "standard" est utilisée en microélectronique comme simple outil de fabrication pour l'assemblage, pour le dépôt de colles ou brasures avant le report de composants CMS. Elle permet également de réaliser les pistes conductrices, les électrodes et les composants passifs pour les circuits mono ou multicouches. Cette technique allie productivité et capacité de miniaturisation importante ce qui répond à la triple exigence de l'électronique de demain : « plus petit, plus vite et moins cher ». Pour suivre ces contraintes du marché microélectronique, des évolutions technologiques permanentes ont lieu, que ce soit sur les sérigraphieuses, les encres ou les écrans de sérigraphie. L'exemple d'amélioration le plus parlant est celui concernant la réalisation de bossages (« bumps ») pour puces retournées (flip chip) qui peuvent être réalisées par sérigraphie de crème à braser sans plomb et dont la taille est actuellement d'environ 75µm de diamètre, grâce à une optimisation des paramètres de sérigraphie, des écrans (type pochoir métallique utilisé) et des pâtes à braser (Fig. III.1).



(a) (b) (c)

Figure III.1 : Pochoir métallique (a), crème à braser après sérigraphie (b) et bumps en alliage (c) sérigraphiés après refusion

La technique de sérigraphie standard comporte plusieurs étapes:

- la fabrication d'une encre sérigraphiable
- le dépôt de l'encre par sérigraphie
- le traitement thermique des couches

Chaque étape sera détaillée dans le paragraphe suivant de manière à mieux comprendre les améliorations apportées par la suite au procédé pour la fabrication de nouveaux composants (capteurs de gaz, etc), ou l'obtention de structures mobiles pour MEMS. Nous détaillerons ensuite les évolutions auxquelles j'ai participé puis les applications qui en découlent.

III.1. Technologie couches épaisses sérigraphiées « standard »

III.1.1. L'encre de sérigraphie

La fabrication de l'encre sérigraphiable est la première étape du procédé. L'encre est un mélange d'une poudre donnant la fonctionnalité finale de la couche et d'un mélange de

liants organiques assurant les propriétés rhéologiques indispensables au dépôt de la couche. Il existe deux types d'encre : les encres dites "minérales" dont la cuisson s'effectue généralement entre 500 et 1100°C et les encres dites "polymères", développées pour des applications basse température, dont la consolidation par polymérisation s'effectue en dessous de 200°C. Nous ne détaillerons pas ici la composition des encres polymères mais plutôt celle des encres minérales composées d'une phase minérale et d'une phase organique dont la composition et le rôle sont résumés figure III.2.

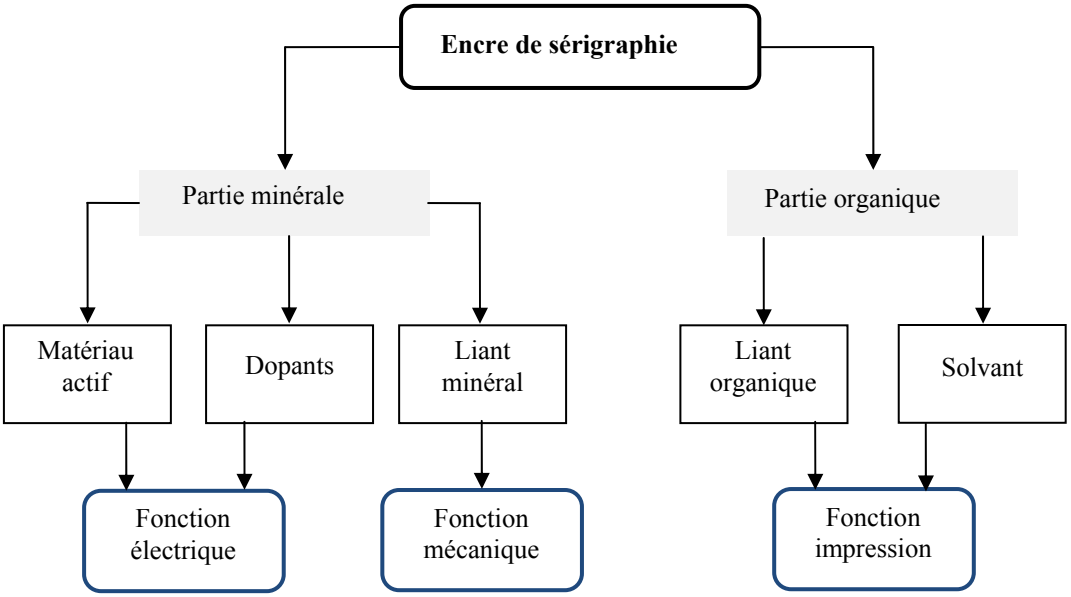


Figure III. 2 : Composition d'une encre de sérigraphie

a) Phase Minérale

C'est la partie qui différencie chaque encre puisqu'elle définit la fonction finale de la couche sérigraphiée. Elle contient :

- le matériau actif sous forme de poudre micrométrique (0,1 à 10µm) calibrée. Il confère à la couche sérigraphiée ses propriétés (isolant, conducteur, magnétique…). Les encres conductrices commerciales les plus utilisées aujourd'hui sont fabriquées à partir de poudres d'argent, d'or, de platine et très souvent d'alliages de ces métaux (Ag-Pt, Ag-Pd, Ag-Pd-Pt, Au-Pt…). Les encres diélectriques sont généralement basées sur des verres de type borosilicate ou aluminosilicate. Enfin, les encres résistives sont généralement constituées de verres auxquels on ajoute des oxydes de ruthénium, de rhodium, de bismuth, etc.
- les ajouts ou dopants : introduits en faible quantité sous forme de poudre, ils peuvent avoir plusieurs rôles dont ceux de modifier les propriétés physico-chimiques de la couche, de favoriser l'adhérence, etc.
- les liants minéraux sont généralement des frittes de verre qui se ramollissent à l'approche de la température de palier. Leur faible viscosité permet alors d'une part de mouiller les grains afin d'assurer leur cohésion et d'autre part de combler les vides laissés par le départ des liants organiques. De plus, ils assurent au refroidissement l'adhérence de la couche avec le substrat.

b) *Phase organique*

Dans une encre minérale, la phase organique doit remplir plusieurs fonctions :

- ✓ assurer de bonnes propriétés rhéologiques à l'encre de sérigraphie. Ceci est réalisé principalement grâce à des solvants de type terpinéol ou acétate de butyl carbitol permettant de dissoudre les liants organiques et d'ajuster la viscosité de l'encre. Ces solvants sont éliminés pour la majeure partie lors de l'étuvage des couches sérigraphiées à 120°C.

- ✓ assurer la cohésion de la partie minérale après étuvage. Ceci est réalisé grâce à des liants organiques tels que l'éthylcellulose ou des résines acryliques. Ces liants sont éliminés en début de cuisson à des températures comprises entre 150 et 550°C.

Dans une encre dite "polymère", les liants organiques sont remplacés par une résine thermodurcissable qui a pour but d'assurer la cohésion de la couche. Par rapport aux encres classiques la différence majeure est la polymérisation de la résine donnant ainsi à la couche sérigraphiée sa structure définitive. Plusieurs types de résines sont actuellement utilisés par les principaux fabricants d'encres :

- les résines phénoliques ayant de très bonnes propriétés diélectriques mais qui sont également utilisées comme encres conductrices quand elles sont chargées avec des poudres métalliques
- les résines époxy qui ont des propriétés semblables à celles des résines phénoliques
- les résines polyimides qui, par rapport aux deux premières, résines affichent une plus grande résistance à la température

III.1.2. Le dépôt par sérigraphie

L'étape 2, la sérigraphie proprement dite est une technique s'apparentant à la technique du pochoir. Elle consiste à déposer l'encre de sérigraphie sur un substrat à travers un écran sur lequel des motifs ont été obtenus par photolithographie d'un film polymère photosensible (Fig. III.3). Pour des dépôts de forte épaisseur (>50µm) on peut être amené à utiliser des clinquants gravés dans une feuille métallique au motif désiré.

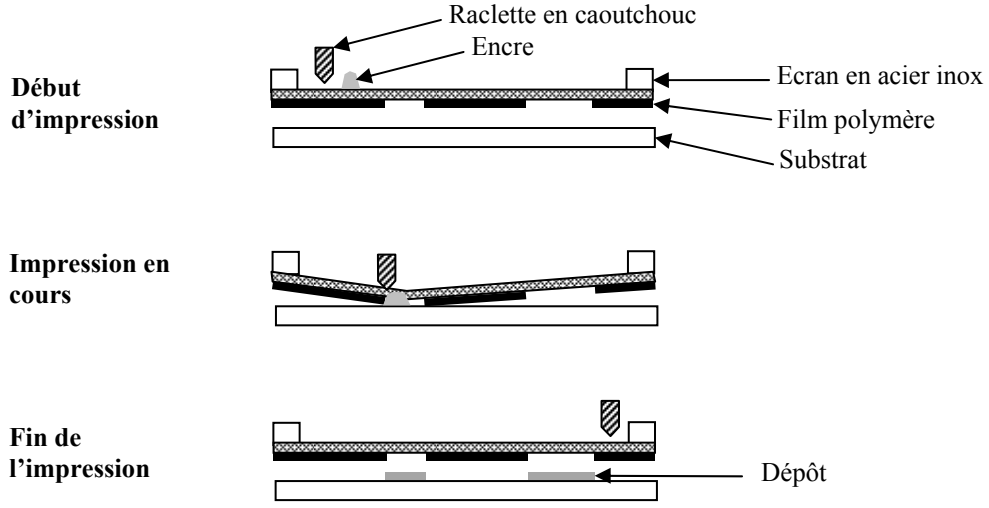


Figure III.3 : Principe du dépôt par sérigraphie

Plusieurs paramètres déterminent la qualité du dépôt final:

- les propriétés rhéologiques de l'encre
- l'écran de sérigraphie
- les réglages de la sérigraphieuse : vitesse de la raclette, distance écran-substrat (hors-contact), etc.

III.1.3.Traitement thermique des couches épaisses

Le traitement thermique d'une couche épaisse est en général composé de deux étapes distinctes :

- pour une encre polymère, l'étuvage et la polymérisation
- pour une encre minérale, l'étuvage et la cuisson

a) L'étuvage

L'étuvage, effectué après une étape de nappage d'environ 15 minutes à température ambiante, a pour but l'élimination des solvants présents dans l'encre. Ces derniers commençant à s'évaporer en faible quantité dès la fin du dépôt, disparaissent lors d'un étuvage de 15-20 minutes à 120°C dans une étuve ventilée. Dans tous les cas et particulièrement dans celui de dépôts très épais, la montée en température doit être contrôlée pour éviter l'apparition de défauts (fissures, trous, …) au sein des couches.

b) La cuisson

Cette ultime étape confère à une couche épaisse sérigraphiée ses propriétés fonctionnelles. Elle est généralement réalisée dans un four à passage comportant plusieurs zones de chauffe. Ce four, de type industriel, ne permet toutefois pas une grande souplesse d'utilisation. Un autre type de four, possédant une zone de chauffe à gradient vertical de température, a été développé au laboratoire dans le cadre de nos travaux afin d'assurer :

- une plus grande souplesse d'utilisation, compatible avec du prototypage,
- un meilleur contrôle des profils de température grâce au pilotage en temps réel du déplacement des échantillons,
- un meilleur contrôle des atmosphères de cuisson.

Généralement, un cycle de cuisson classique dure environ une heure et comprend une montée en température, un palier et une descente en température. Ces trois étapes primordiales pour une bonne qualité de couches en terme de propriétés physico-chimiques, électriques et mécaniques sont résumées figure III.4.

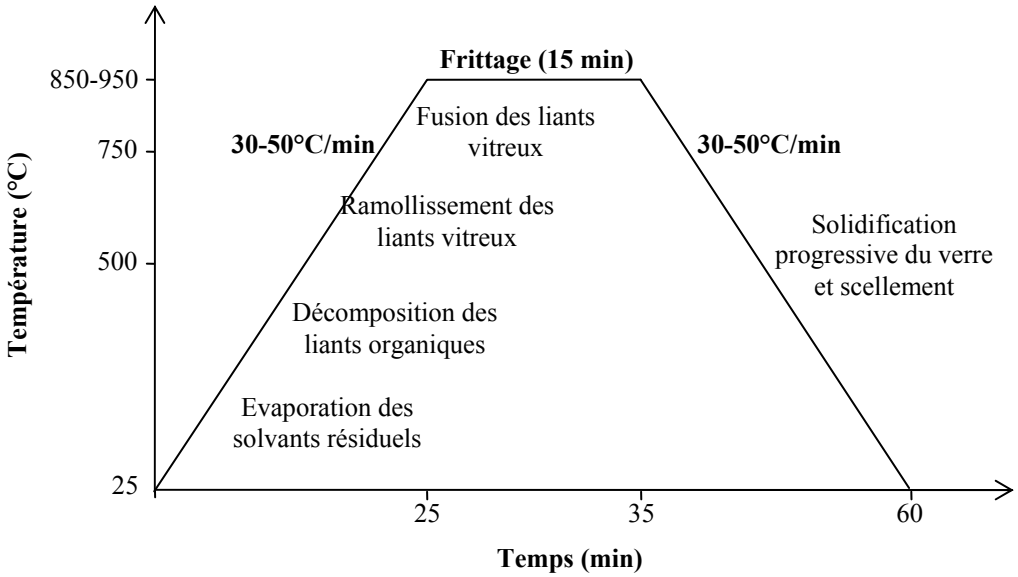


Figure III.4 : Cycle de cuisson classique d'une encre de sérigraphie " minérale "

III.2. Contributions à l'évolution de la technologie couches épaisses sérigraphiées « standard »

Cadre
Brevet
Brevet français FR0600124 déposé le 06/01/2006, délivrée le 05/09/2008
Préparation de microcomposants multicouches par la méthode de la couche sacrificielle
Inventeurs : C. Lucat, P. Ginet, F. Ménil, H Debéda,
Brevet étendu à l'Europe (délivré 04/2012) , aux Etats Unis (délivré 06/2012) et au Japon (délivré 11/2012)
Publications (2)
-Influence of the densification parameters on screen-printed component properties
H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Journal of European Ceramic Society, 25, 12, 2005, 2115-2119
-Screen-printed thick-films : from materials to functional devices
F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat
Journal of European Ceramic Society, 25, 12, 2005, 2105-2113

III.2.1. Contrôle de la densification

- ***Objectif***

La microstructure d'une couche sérigraphiée est plus poreuse que celle d'une céramique. En effet, après traitement thermique, une couche épaisse laisse apparaître une forte porosité due en partie à l'élimination des liants organiques dont la concentration volumique est supérieure à 50% (Fig. III.5). Parfois, cette porosité est recherchée comme dans le cas de capteurs de gaz où une grande surface spécifique est recherchée pour augmenter les échanges gazeux et ainsi améliorer la sensibilité. Mais elle peut s'avèrer néfaste pour certaines applications. Dans le cas d'encres conductrices le défaut de compacité contribue à

l'augmentation de la résistivité des couches épaisses comparée à celle des matériaux massifs (Fig.III.6).

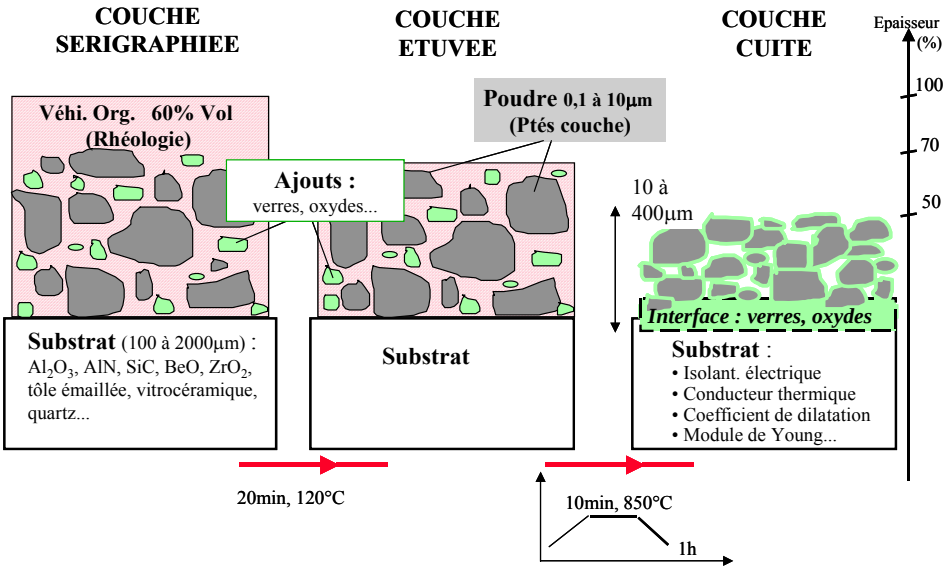


Figure III.5: Evolution de la microstructure d'une couche épaisse durant son cycle de cuisson

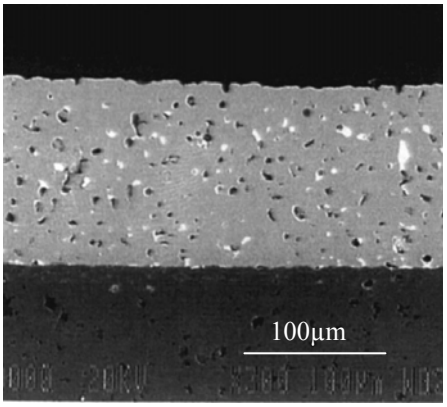


Figure III.6: Vue en coupe MEB d'une couche épaisse poreuse de cuivre cuite à 900°C

- ***Solutions pour contrôler la compacité des couches en lien avec les propriétés***

Suivant la nature des encres (diélectriques, résistives ou conductrices), plusieurs solutions sont envisagées pour maîtriser la compacité des dépôts sérigraphiés :

✓ la solution la plus répandue est l'introduction d'une phase vitreuse en concentration plus ou moins importante. Celle-ci, le plus souvent de type borosilicate de plomb B_2O_3-SiO_2-PbO, se ramollit à la température de palier, mouille les grains, les rapproche et remplit les zones intergranulaires. Le « colmatage» de la couche permet d'obtenir, au refroidissement, un dépôt présentant une porosité très faible. Pour le cas des encres diélectriques, cette phase vitreuse doit être ajoutée en quantité limitée sous peine de voir la constante diélectrique chuter de façon importante. Dans le cas des encres résistives, la phase vitreuse permet à la fois de limiter la porosité mais aussi de modifier la résistance de la couche. Sa quantité relative croît avec la résistance

de la couche de quelques dizaines de pour cent à 80% ou 90% en volume. Outre l'avantage de diminuer la porosité, la phase vitreuse favorise également l'adhérence du dépôt sur le substrat.

- ✓ Dans le cas où la présence d'une phase vitreuse est néfaste (cas des encres conductrices par exemple), le grossissement de grains est favorisé lors de la cuisson à haute température : il en résulte une structure polycristalline continue formant un feuillard mince présentant une faible porosité. La température de cuisson des dépôts sérigraphiés ($850<T(°C)<950$), proche de la température de fusion des métaux utilisés favorise la coalescence des grains métalliques ($T°_{fusion}$ Or : 1063°C, $T°_{fusion}$ Argent : 961°C, $T°_{fusion}$ Cuivre : 1083°C…). A noter cependant que l'ajout en faible quantité d'une phase vitreuse (2 à 10% en volume de borosilicate de plomb) ou d'un liant réactif (3% en volume au maximum de CdO ou CuO sur Al_2O_3) favorise l'accrochage du dépôt au substrat sans trop perturber les propriétés.

- ✓ Lorsque le ou les constituants actifs de l'encre comportent une température de fusion très élevée (1250 à 1400°C) - c'est le cas pour la plupart des oxydes - la température de cuisson des couches épaisses, généralement inférieure à 1000°C n'est jamais assez élevée pour assurer un frittage correct du composant. Dans ce cas, il est possible d'ajouter une phase minérale de type eutectique compatible avec le matériau actif dont le rôle est de provoquer une fusion intergranulaire.

- ✓ La dernière solution complémentaire des 3 premières a été mise au point au Laboratoire. Elle permet d'améliorer la compacité des couches par l'ajout d'une étape supplémentaire, constituée par un pressage mécanique ($10^8<P(Pa)<10^9$) exercé sur la couche sérigraphiée séchée, à l'aide d'une presse isostatique ou uniaxiale. Cette étape, rajoutée au procédé standard de sérigraphie permet ainsi d'améliorer de manière notable la porosité des couches. Elle conduit pour certaines applications à l'obtention de propriétés équivalentes à celles des céramiques. Cette nouvelle méthode a été appliquée avec succès pour la réalisation de varistances basse tension $5<Vs(volts)<20$, $\alpha\sim20$ dont les caractéristiques se rapprochent de celles des composants céramiques. Les photos MEB présentées figure III.7 confirment le gain en densification apporté par le pressage isostatique des couches avant cuisson.

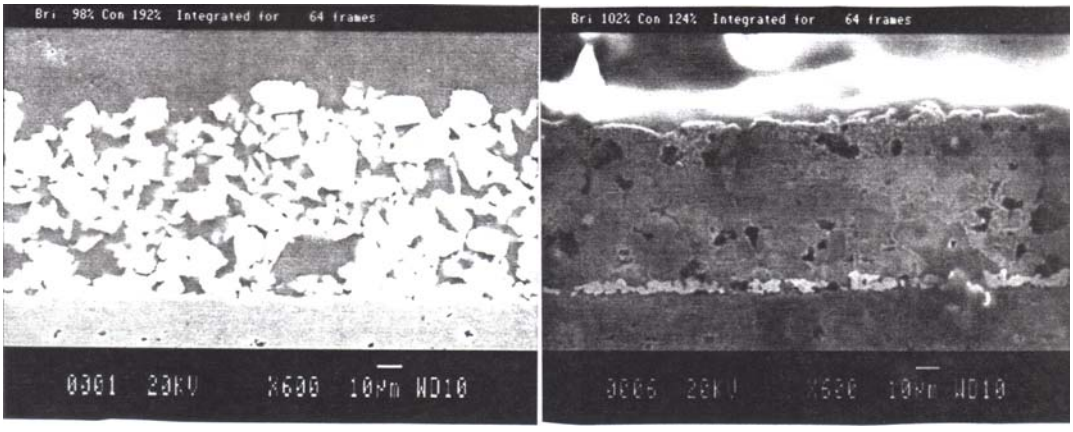


Figure III.7 : Microsections MEB de couches de ZnO frittée à 1150°C, non pressée (gauche) et pressée à $6{,}5 10^8$Pa

L'effet de la densification des couches sur des composants variés, depuis des composants dédiés à des applications de puissance comme des couches de cuivre ou des varistances à des microsystèmes (capteurs de gaz ou actionneurs) a été étudiée. Les résultats seront présentés dans les différentes parties consacrées aux mises en forme et études de composants fixes ou libérés. Une composition appropriée des couches (ajout d'eutectique par exemple), le traitement thermique et l'application d'une pression avant celui-ci sont la clef de l'optimisation de la densification des couches et d'une modification des propriétés.

III.2.2.Méthode de la Couche sacrificielle

- ***Objectif***

L'objectif est de transposer la technologie " couches épaisses standard sérigraphiées " à la libération de couches épaisses. Il s'agit de mettre au point un procédé de fabrication de microstructures sérigraphiées, entrant dans la réalisation de MEMS hybrides et pouvant être actionnées indépendamment du substrat sur lequel elles sont fabriquées. Nous avons choisi d'associer la méthode de la couche sacrificielle, utilisée avec succès en technologie silicium ou LIGA pour la fabrication des microsystèmes, à la technologie couches épaisses sérigraphiées. Elle doit permettre de désolidariser partiellement une couche épaisse du support sur lequel elle est fabriquée en utilisant une couche temporaire d'épaisseur calibrée qui, après frittage de l'ensemble, peut être enlevée par dissolution et/ou traitement thermique et/ou ultrasons, etc. Cette couche temporaire encore appelée "couche sacrificielle" doit servir de surface d'appui, chimiquement et mécaniquement stable, à des dépôts ultérieurs constituant les couches structurales. En conséquence, la "couche sacrificielle" doit être réalisée à partir de matériaux adaptés à l'atmosphère et au traitement thermique des couches structurales à base de métaux, céramiques, composites ou verres, ayant une géométrie variée (poutre, pont, tunnel, etc.).

- ***Principe***

Le nouveau procédé comporte trois étapes fondamentales (Fig.III.8) :
- le dépôt et la consolidation de la "couche épaisse sacrificielle"
- le dépôt et la cuisson des couches structurales
- l'élimination de la "couche sacrificielle" par dissolution, traitement thermique, ultrasons, etc. ou combinaison de ces procédés.

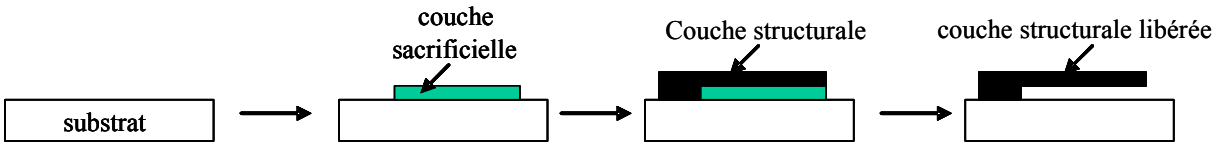


Figure III.8 : Schéma de principe de l'obtention de microstructures libérées.

- ***Mise au point du procédé de libération : élaboration de couches épaisses d'or***

L'encre de la couche sacrificielle fait intervenir deux constituants, la poudre minérale de carbonate de strontium ($SrCO_3$) spécialement tamisée et une résine époxy. Le composant

choisi pour ce premier test de faisabilité est une simple languette en or en forme de poutre. La première étape est le dépôt de la couche sacrificielle. L'étape suivante est la polymérisation de la couche sacrificielle à 120°C. Après étuvage de la couche structurale d'or à 120°C, la cuisson du composant est effectuée à 850°C suivant un profil de température adapté. Après cuisson, le carbonate $SrCO_3$ contenu dans la couche sacrificielle est éliminé dans une solution diluée d'acide phosphorique. Les figures III.9 a et b montrent respectivement une photographie et une coupe MEB de la micropoutre d'or obtenue attestant de l'élimination complète de la couche sacrificielle et la faisabilité du procédé.

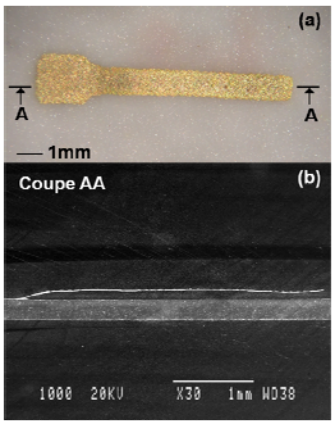


Figure III.9 : Micropoutre en or libérée (a) : photographie, (b) coupe MEB

- ***Potentialités du nouveau procédé***

De même que la technologie standard de sérigraphie, cette méthode de la couche sacrificielle reste totalement compatible avec le caractère collectif de fabrication des couches épaisses (Fig. III.10). Cette nouvelle technique de fabrication flexible et peu coûteuse ouvre des perspectives de microfabrication très larges touchant à de nombreux domaines des MEMS : micromanipulation ou microrobotique, microréacteurs, microfluidique, microcapteurs,…. Le développement industriel de nouveaux MEMS pourrait parfaitement s'envisager sur la base de ce qui peut être considéré comme un saut technologique.

La première application du procédé a été l'élaboration de microactionneurs thermiques en cuivre de type bilame. Les tests fonctionnels effectués sur ces derniers ont été pour la première fois l'occasion de mettre en mouvement alternatif un MEMS hybride fabriqué par sérigraphie. Le procédé a été également mise à profit pour fabriquer d'autres composants partiellement détachés du substrat n'ayant pas pour but d'être actionnés, citons ainsi des résistances chauffantes en alliage métalliques pour le chauffage de capteurs, des microstructures 3D telles que microcanaux. Par ailleurs, la souplesse du procédé a permis la réalisation de composants piézoélectriques à base de PZT dont les applications dans le domaine des capteurs et des actionneurs semblent très prometteuses. Les études réalisées sur ces différents types de microsystèmes ayant fait l'objet de plusieurs thèses auxquelles j'ai participées activement seront explicitées partie III.5.

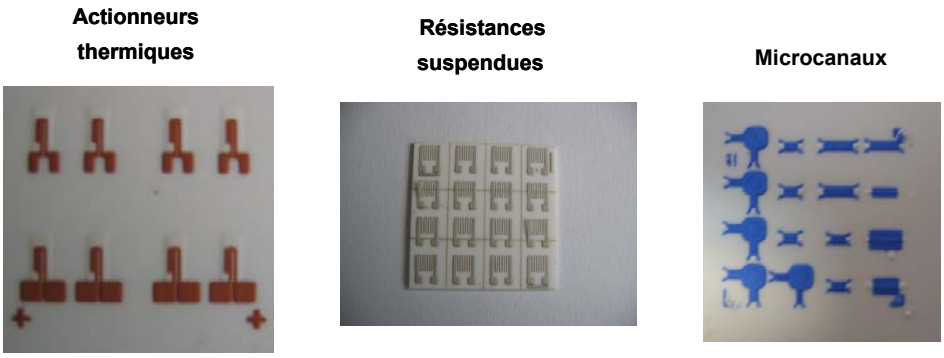


Figure III.10 : Fabrication collective utilisant la méthode de la couche sacrificielle

III.3. Elaboration de composants pour l'électronique de puissance

III.3.1. Varistances à haute tension seuil

Cadre
Encadrement thèse Ministère M.P. Martin, 1999-2003
GDR-CNRS « Intégration en électronique de puissance »
Publications (2):
-Screen-printed varistors: new strategy for high non-linear coefficient,
C. Lucat, M.P. Martin, H. Debéda, A. Largeteau, F. Ménil,
Journal of European Ceramic Society, 27, 13-15, 2007, 3883-3886
- Evaluation of insulated gate bipolar transistor protection with ZnO thick films varistors
H. Debéda, S. Azzopardi, C. Lucat, MP. Martin-Stempin, P. Tardy
IET Pwr. Electr. 3, 1, 2010, 1-10

- ***Objectif***

Une étude de faisabilité de varistances haute tension sérigraphiées à base de ZnO (tension de seuil V_s>600V) est proposée dans le cadre du développement d'un système de protection des interrupteurs de puissance IGBT.

- ***Principe***

Une varistance, composant électronique dont la résistance varie non-linéairement avec la tension appliquée, est la traduction du terme anglais « VARISTOR » (VARiable resISTOR) Ce composant, monté en parallèle avec le circuit à protéger, devient fortement conducteur dès l'apparition de surtensions transitoires et assure la protection du circuit électronique en déviant le courant généré par cette surtension. Dans la zone de non linéarité, leur caractéristique électrique I(U) s'exprime par la loi empirique :

$$I = kV^{\alpha}$$

où k est une constante dépendant de la géométrie de la céramique, V la tension aux bornes de la varistance et α le coefficient de non-linéarité.

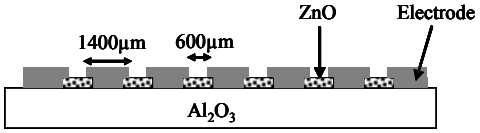
- ***Conception et élaboration***

La technologie couche épaisse se justifie par :

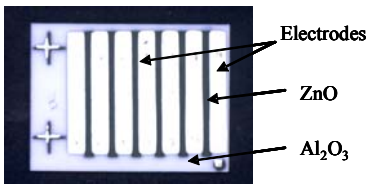
- sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût,
- l'évacuation de l'énergie dissipée par la varistance lors de surtensions répétitives par un contact direct avec le substrat
- l'ajustement de la tension de seuil,
- la réduction de la valeur des inductances de câblage permettant d'améliorer la qualité de l'écrêtage.

Le choix de la configuration coplanaire, favorable à notre application, est lié à la distance inter-électrode de quelques centaines de microns imposée par la valeur élevée de la tension seuil des varistances V_s (Fig.III.11).

L'optimisation des paramètres de fabrication des couches épaisses varistances réalisées à partir d'une poudre fournie par le LGET Toulouse (température de frittage, granulométrie de la poudre, pression isostatique) n'avait pas permis dans un premier temps d'atteindre les objectifs. En particulier, le coefficient de non-linéarité $\alpha<10$ était trop faible pour espérer protéger correctement les composants contre les surtensions. Connaissant par ailleurs l'influence prépondérante de Bi_2O_3 sur le coefficient de non-linéarité des varistances à base de ZnO, nous avons été conduits à considérer l'assemblage {substrat Al_2O_3 / ZnO / électrode} et à étudier l'influence de la composition des électrodes sur les propriétés électriques des varistances.



a) coupe



b) Vue de dessus

Figure III.11 : Configuration coplanaire des varistances sérigraphiées

Avant le dépôt des électrodes et pour lever nos interrogations sur le rôle précis des encres d'électrodes, nous avons effectué une analyse MEB et par microsonde de Castaing de la couche ZnO sérigraphiée puis cuite. La microsonde de Castaing indique certes la présence de bismuth en très faible quantité (<0,2% at.) à l'interface Al_2O_3-ZnO, mais ne montre en revanche aucune trace détectable de bismuth dans ZnO. Cette disparition du bismuth a été corrélée à l'évaporation et/ou à la diffusion de l'oxyde de bismuth dans le substrat.

Après dépôt des électrodes et cuisson des varistances (ZnO+électrodes), les caractéristiques électriques statiques V_S et α ont été déterminées et reportées dans le Tableau III.1 avec la concentration en Bi_2O_3 des différentes encres d'électrodes. Une valeur élevée de α est observée uniquement pour les encres d'électrodes contenant Bi_2O_3, ce dernier permettant de compenser sa disparition lors de la cuisson initiale de la couche varistance à

1200°C. Ceci est confirmé avec l'électrode AgESL9912IXL dont l'encre a été élaborée par adjonction de 0,5%mol. Bi_2O_3 dans l'encre AgESL9912A. Cette nouvelle encre permet d'obtenir des coefficients de non linéarité α~43 au lieu de α~6 pour l'encre sans Bi_2O_3. Ces résultats sont également corroborés par la faible valeur de α~4 obtenue avec les électrodes de platine pulvérisées sur la couche ZnO cuite à 1200°C.

La régénération en Bi à partir des électrodes contribue par conséquent à l'obtention de forts coefficients de non-linéarités α, comparables à celles des varistances céramiques de même composition.

Electrode	**$T_{cuisson}$ (°C)**	**Varistance**		**Bi_2O_3 Initial (mol%)**
		V_S (kV.mm^{-1})	**α**	
Pt ESL 5545LS	**850**	**1.5**	**33**	**0.9**
Pt Heraeus LPA88-11S	**950**	**0.3**	**4**	**0.0**
Ag ESL 9912IXL	**850**	**1.1**	**43**	**0.5**
Ag ESL 9912A	**850**	**1.3**	**6**	**0.0**
Pt pulvérisé	**-**	**0.5**	**4**	**0.0**

Tableau III.1 : Résultats des tests électriques statiques pour différentes électrodes

- ***Tenue aux chocs électriques***

Un circuit test a été réalisé afin d'évaluer la capacité de la varistance à absorber des énergies croissantes (Fig.III.12). Dans ce montage la varistance est placée en parallèle avec un transistor de puissance IGBT et doit le protéger lorsque la tension à ses bornes dépasse 1200V. Cette tension, appelée tension d'écrêtage V_{ECR}, devra être la tension maximale atteinte par la varistance lors de la surtension. Le protocole expérimental est appliqué à des échantillons sérigraphiés sur alumine, comportant des électrodes Pt5545LS et Ag 9912 IXL. Cinq impulsions successives de même densité d'énergie fixée à 30J/cm^3 appliquées toutes les minutes, n'entraînent pas une dégradation notable des caractéristiques électriques des varistances. La densité d'énergie absorbée par les varistances ayant des électrodes Pt5545LS est plus importante que celles comportant des électrodes Ag9912-IXL (Tab.III.2). L'écrêtage V_{ECR}=1173V plus efficace dans le cas du platine permet de protéger l'IGBT. Les densités d'énergie dissipées par les varistances peuvant atteindre 150 J/cm^3.

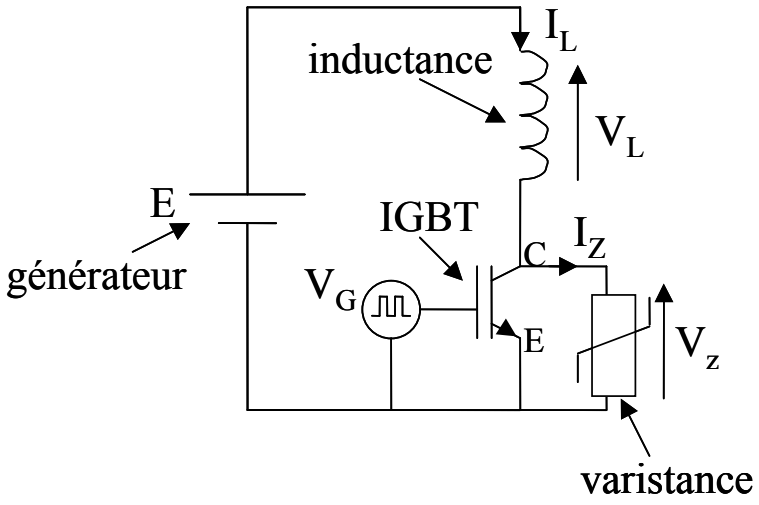


Figure III.12 : Circuit test pour évaluer la tenue aux chocs des varistances

Nature de l'électrode	V_S(V)	α	V_{ECR} (V)	I_Z (A)	Densité d'énergie (J/cm^3)
Pt 5545LS	482 ± 21	34 ± 1	1113 ± 51	8 ± 1	150 ± 17
Ag 9912 IXL	518 ± 20	40 ± 2	1272 ± 34	5 ± 1	72 ± 26

Tableau III.2 : Caractéristiques électriques des varistances en fonction de la nature des électrodes

III.3.2. Couches superépaisses de cuivre pour application puissance

Cadre :
ATER H. Debéda 1998-2000
Publication (1)
New metallized alumina substrates for power hybrids
H. Debéda, O. Rachidi, F. Ménil, C. Lucat,
Industrial ceramics, 21,1, 2001, pp.34-36

- ***Objectif***

En électronique de puissance, la miniaturisation accrue des systèmes électroniques liée à l'intégration d'un grand nombre de composants, nécessite l'emploi de substrats métallisés ayant un pouvoir de dissipation thermique élevé. La fiabilité de ces assemblages dépend du choix des encres de sérigraphie et de la nature du substrat, des paramètres de sérigraphie, de l'atmosphère et de la température de cuisson, etc. Notre objectif est de proposer une nouvelle méthode de métallisation des substrats où peuvent coexister des conducteurs de faible épaisseur et des conducteurs superépais permettant de véhiculer des courants de forte densité (>50A).

- ***Elaboration de couches superépaisses de cuivre sur alumine***

Cette étude concerne un nouveau procédé d'élaboration de couches "superépaisses » de cuivre (300µm) sur alumine pour des applications en microélectronique hybride de puissance (I>50A). Il repose sur une cuisson optimisée ainsi que des conditions particulières de sérigraphie étant donné l'épaisseur des couches. Pour l'obtention des couches superépaisses,

une encre commerciale Dupont (QP153) a été cuite à une température de 1065°C au lieu de la température préconisée de 900°C. Cette température, proche de la température de fusion du cuivre est celle de l'eutectique Cu/CuO ce qui doit permettre d'améliorer la densification de la couche. De plus, un dépôt multi-couches (2 ou 3 couches superposées) a été réalisé pour le dépôt des couches superépaisses. Le tableau III.3 montre l'efficacité du nouveau procédé qui a permis d'améliorer l'adhérence et la résistivité des couches. De plus, pour améliorer encore ces deux propriétés et tendre vers celle du DBC (Direct Bonding Copper), procédé classiquement utilisé, une encre a été développée au Laboratoire $Cu_{Labo,}$ sans fritte de verre, contenant des grains de cuivre oxydés superficiellement. Dans ce cas là, la formation d'aluminates de cuivre $CuAlO_2$ et/ou $CuAl_2O_4$ à l'interface favorise l'adhérence de la couche de cuivre au substrat.

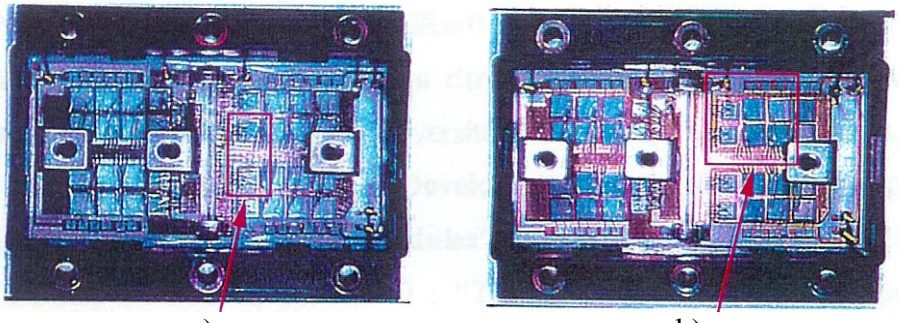
Cette nouvelle voie de fabrication très prometteuse offre une alternative au procédé DBC pour la réalisation de prototypes car elle permet :

- d'intégrer sur le même substrat les composants de puissance (silicium) et les circuits de commande/protection
- de réaliser à moindre coût des prototypes et des préséries dans des délais plus courts
- de s'affranchir de la gravure chimique effectuée avec le DBC
- d'obtenir une meilleure définition des conducteurs
- de pouvoir moduler l'épaisseur des dépôts
- d'augmenter la densité d'intégration

	Encre Dupont QP153		Encre CuLabo	DBC
Epaisseur(µm)	319	319	275	300
$T_{cuisson}$ (°C)	900	1065	1065	1065-1080
Durée du palier	1h	20min	20min	-
Adhérence (N/mm)	1,3	1,5	4,1	3,6
Résistivité (µΩ.cm)	2,5	2,3	2,2	1,8

Tableau III.3 : Influence de la nature de l'encre sur la résistivité et l'adhérence de dépôts mono et multicouches de cuivre sur alumine cuits à 1066°C

Une collaboration avec la société APT Europe sur Mérignac (devenue MicroSemi) a été entreprise sur l'application de ces couches "superépaisses" à la réalisation d'un bras d'onduleur 200V/300A (Fig.III.13).



a) b)

Figure III.13 : Bras d'onduleur 200V/300A utilisant a) DBC, b) couches superépaisses de cuivre

Des mesures d'impédance thermique ont été réalisés sur des assemblages [puce de silicium/brasure/cuivre sérigraphié /alumine /cuivre sérigraphié/brasure/semelle cuivre]. Ces

mesures sont faites à l'issue de la fabrication des échantillons et après cyclages thermiques (-55°C, +125°C, 30min à chaque température). Au bout de 800 cycles, un comportement thermomécanique des échantillons sérigraphiés cuits à 1065°C, meilleur que celui obtenu avec le DBC, a été observé. Par contre, les échantillons cuits à 900°C commencent à se dégrader à partir de 200 cycles.

III.4. Développement de capteurs de gaz sélectifs

Pendant de nombreuses années notre effort a principalement porté sur la sensibilité des couches sérigraphiées d'oxydes semiconducteurs aux gaz réducteurs. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la sélectivité de ces couches puis à la réalisation de dispositifs de détection dont la fiabilité est tout aussi essentielle pour un transfert sur le plan industriel.

Le principe de détection initialement utilisé est lié à une variation de la conductivité de surface de couche d'oxydes semi-conducteurs par adsorption du gaz à détecter. Par souci de diversification de nos recherches et pour améliorer la sélectivité, nous nous sommes intéressés à d'autres principes de capteurs, comme les capteurs catalytiques, les capteurs potentiométriques et ampérométriques à électrolyte solide.

III.4.1. Capteurs à oxydes semiconducteurs et catalytiques : vers les dispositifs multi-capteurs pour la détection de méthane

Cadre
Thèse H. Debéda, 1992-1996,
Contrats 1992-1996 : GDF Systèmes de détection sélective de gaz
Publications (6), *choisies* (2):
- Thick film pellistor array with a neural network patterned post-treatment
H. Debéda, D. Rebière, J. Pistré, F. Ménil
Sensors and actuators, B26-27, 1995, p. 297
- Methane sensing : from sensitive thick-film to a reliable selective device,
H.Debéda, P. Massok, C. Lucat, F.Ménil and J.L. Aucouturier
Meas. Sci. and Technol., 1997, pp. 99-110

- ***Objectif***

A la fin des années 80, Gaz de France, contacte le laboratoire IXL (IMS aujourd'hui) pour une application domotique de capteur sélectif au méthane, en particulier vis à vis de la vapeur d'alcool émanant de la cuisson de sauces alcoolisées et du propane produit par l'utilisation de bombes aérosols. Or, les études précédentes –aussi bien l'analyse bibliographique que les réalisations pratiques- indiquent clairement la difficulté d'obtenir une sélectivité absolue au méthane avec un capteur unique à base d'oxyde semiconducteur. Cette réflexion conduit à concevoir des dispositifs multicapteurs basés sur la différence d'activité catalytique du palladium et du platine vis à vis de la combustion du méthane. En effet, vers 400°C, le palladium catalyse la combustion de tous les gaz réducteurs y compris le méthane, alors que le platine assure la combustion catalytique de tous les gaz réducteurs sauf le méthane. Ce développement de dispositifs multi capteurs sélectifs et fiables fait l'objet des mes travaux de thèse.

- ***Principe des capteurs à oxyde semiconducteur et catalytique (pellistors) et élaboration***

Le capteur à oxyde semiconducteur met en jeu essentiellement la surface du matériau sensible. Celle-ci interagit en permanence avec l'atmosphère qui l'entoure. Si la température est suffisamment élevée (en général 100<T(°C)<500 dans le cas des oxydes semi-conducteurs), les molécules gazeuses se fixent sur la surface ou s'en détachent en échangeant des électrons avec le matériau (chimisorbtion). Lorsque la nature et le nombre de molécules échangées par unité de temps sont constants, il se crée un état stationnaire qui détermine la conductivité du matériau. Plus précisément, ce sont les joints de grains qui assurent la sensibilité aux gaz, que le matériau soit sous forme de céramique ou de couche épaisse. L'adsorption d'un gaz réducteur comme le méthane, l'hydrogène ou le monoxyde de carbone à la surface d'un oxyde semi-conducteur de type n entraîne une augmentation de la conductivité et une diminution s'il est de type p. Aucune sélectivité n'est assurée avec ce principe.

Le principe des capteurs catalytiques de type pellistors est connu depuis plusieurs dizaines d'années et certains sont d'ailleurs commercialisés. Ils sont constitués d'une petite bille ou pastille (« pellet » en anglais, d'où leur nom) d'alumine poreuse imprégnée de catalyseur et traversée par un fil de platine qui sert à la fois de résistance chauffante et de sonde de température. En présence de gaz combustible, le dégagement de chaleur lié à la combustion catalytique provoque une élévation de température mesurée par la résistance du fil de platine. L'élévation de température dépend de la concentration de gaz combustible dans l'air. Néanmoins, tout comme les capteurs à oxyde semiconducteur, un tel capteur ne présente aucune sélectivité.

Sur le plan expérimental, pour les capteurs à oxyde semiconducteur, les couches sensibles sont sérigraphiées sur un substrat d'alumine comportant au dos une résistance de platine servant à la fois de microfour et de sonde de température (Fig.III.14). Après chaque dépôt par sérigraphie des couches, les couches sont étuvées puis cuites à 850°C comme pour la sérigraphie standard. En dehors des encres conductrices, toutes les encres de sérigraphie sont élaborées au laboratoire à partir de poudres commerciales. Les températures de détection sont généralement régulées entre 150 et 450°C. Un filtre peut également être sérigraphié sur la couche sensible pour améliorer la sélectivité comme on le verra par la suite.

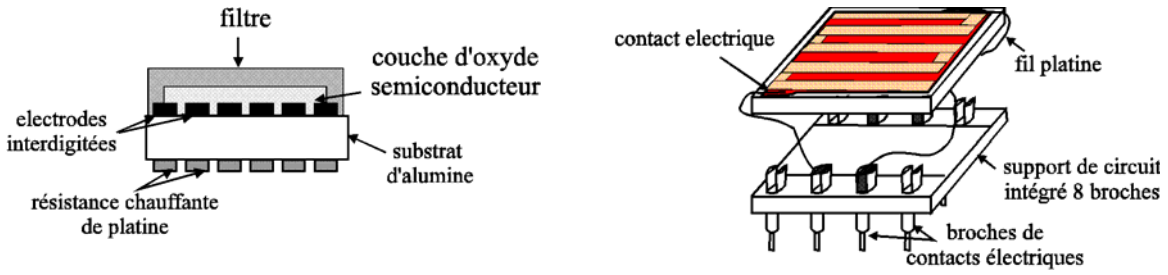


Figure III.14 : Capteur à oxyde semi-conducteur sérigraphié.

Le principe des pellistors est facilement transposable aux couches épaisses. Le fil platine est remplacé par la résistance de platine, et les dépôts d'alumine imprégné de catalyseur sont sérigraphiés sur l'alumine, de part et d'autre si l'on souhaite augmenter la sensibilité.

- ***Vers la sélectivité au méthane***

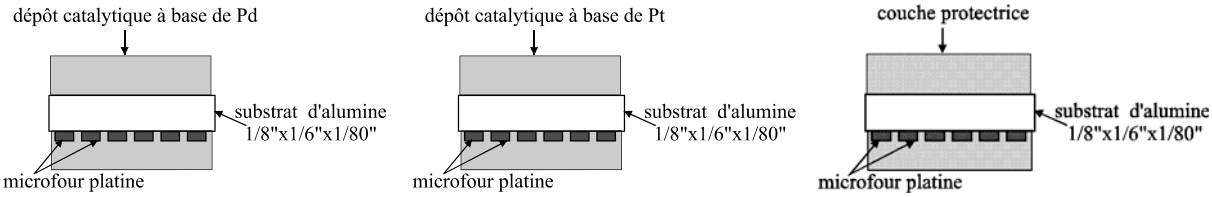
Quatre dispositifs multi-capteurs ont été réalisés tous basés sur la différence d'activité catalytique entre le palladium et le platine :

- réseau de neurones à base de quatre pellistors
- dispositif basé sur l'effet Seebeck
- dispositif « tri-pellistors » à base de trois pellistors
- dispositif « bi –capteurs » à base d'un capteur à oxyde semiconducteur et un capteur de référence

Les deux derniers dispositifs se sont avérés les plus performants en terme de sélectivité et fiabilité pour Gaz de France. Nous présentons ici le dispositif « tri-pellistors » pour lequel la sélectivité au méthane est assurée par la combinaison des réponses de trois capteurs basé sur :

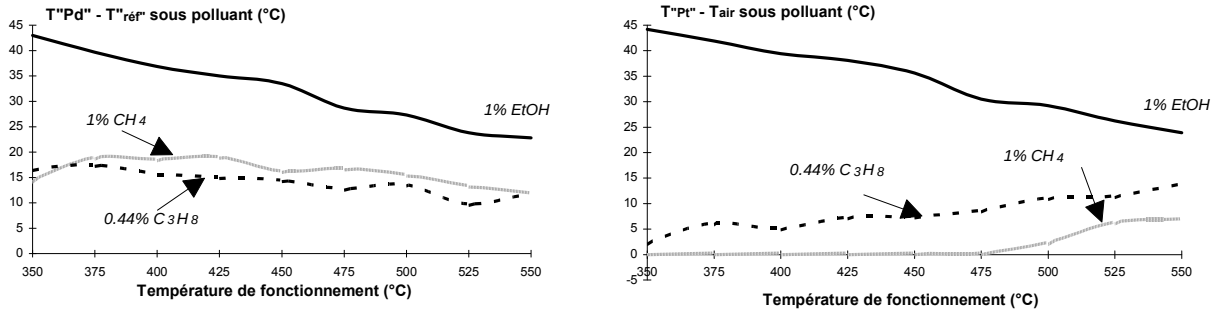
- une couche catalytique d'alumine dopée au palladium pour le premier (Fig.III.15a),
- une couche catalytique d'alumine dopée au platine pour le second (Fig. III.15b),
- une couche vitreuse ne présentant aucune activité catalytique et servant de référence de température pour le dernier (Fig.III.15c).

Comme prévu, la température du pellistor au palladium mesurée par $T_{\text{pellistor Pd}} - T_{\text{réf}}$, s'élève en présence des trois gaz alcool, propane et méthane (Fig.III.16a). Dans le cas du pellistor au platine, seuls l'alcool et le propane produisent cet effet (Fig.III.16b). La comparaison des deux températures différentielles permet de détecter sans ambiguïté 0,5% de méthane.



a/ Pellistor « Pd » b/ Pellistor « Pt » c/ Référence

Figure III.15 : Schéma de principe du dispositif « tri-pellistors » sélectif au méthane.



a) Température différentielle $T_{Pd} - T_{référence}$ b) Température différentielle $T_{Pt} - T_{référence}$

Figure III.16 : Sélectivité au méthane du dispositif « tri-pellistors » vis à vis de l'éthanol et du propane.

Pour un transfert éventuel sur le plan industriel, le problème de fiabilité est tout aussi important que celui de sélectivité. Des tests de vieillissement accélérés, effectués entre 600 et

800°C compte tenu de la température de fonctionnement de 400-450°C. permettent d'établir diverses corrélations entre les procédés de fabrication des capteurs et leur fiabilité dans le temps. Pour les capteurs à oxyde semiconducteur, les inter-diffusions métalliques entre les électrodes d'or sérigraphiées et les fils de Pt au niveau des connexions (effet Kirkendall) sont mises en évidence par des analyses au microscope électronique, avec comme conséquence une fragilisation des contacts, ainsi que des dérives dans les lignes de base et les réponses des capteurs. La solution retenue est de remplacer les électrodes d'or par des électrodes de platine. Un autre point important concerne l'évolution de la résistance chauffante de platine sérigraphié. La solution consiste à protéger cette résistance de l'atmosphère environnante par une couche étanche.

Après ces vieillissements accélérés, une série de prototypes sont testés dans des conditions proches de celles d'utilisation. Les résultats se montrent très encourageants pour les deux dispositifs, tant au niveau de la sélectivité et de la stabilité de la réponse pendant six mois qu'à celui de la reproductibilité de fabrication. A l'issue de ces tests, Gaz de France nous demande la réalisation de 30 maquettes pour chaque dispositif, comprenant non seulement les capteurs, mais toute l'électronique de commande et le traitement des signaux (Fig. III.17). Des démarches sont entreprises en 1995-1996 par Gaz de France pour transférer notre savoir-faire à un industriel fabricant (SAT-SAGEM). Malheureusement, il semble que l'opération échoue pour des raisons d'ordre économique et juridique.

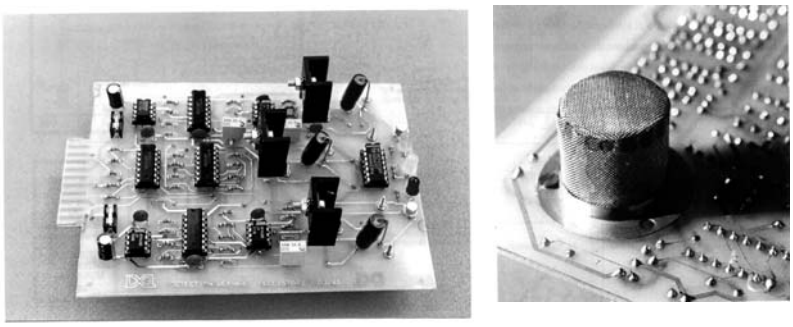


Figure III.17 : Dispositif « bi-capteurs » et son électronique associée.

III.4.2. Capteurs électrochimiques pour la détection de gaz carbonique et monoxyde d'azote

Cadre
Participation thèses : B. OuldDaddah (1998-2000), V. Coillard (1998-99)
Livre : Printed films : Materials science and applications in sensors, electronics and photonics
Co-auteur avec C. Lucat, F. Ménil du chapitre Gas sensors based on electrolytes, Editeurs: M. Prudenziati, et J Hormadaly, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials No. 26, ISBN 1 84569 988 2, ISBN-13: 978 1 84569 988 8 Août 2012
Publications (3), choisies (2) :
-Nitrogen monoxide detection with a planar spinel-coated amperometric sensor,
V. Coillard, H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Sensors and Actuators B, 78, 2001, pp 113-118
- Planar LiSICON-based potentiometric CO_2 sensors : influence of the working and reference electrodes relative size on the sensing properties,
F. Ménil, B. Ould Daddah, P. Tardy, H. Debéda, C. Lucat,
Sensors and Actuators B107, 2005, 695-707

a) *Type potentiométrique, détection de gaz carbonique*

- ***Objectif***

L'application visée est un meilleur contrôle des dispositifs de ventilation dans les locaux d'habitation. Le principe de fonctionnement semble compatible avec notre technologie de fabrication en couches épaisses.

- ***Principe***

Le dispositif le plus représentatif de ce type de capteurs est indéniablement la sonde lambda, pour la mesure de l'oxygène en échappement automobile, et dont la f.e.m. permet la régulation du mélange d'admission à la stœchiométrie (Fig.III.18). Son principe est basé sur une céramique de zircone comme conducteur des ions oxygène O^{2-} (électrolyte solide), muni de deux électrodes poreuses et séparant le compartiment de mesure (échappement) du compartiment de référence dans lequel la pression partielle d'oxygène est connue (air extérieur). La différence de pression partielle d'oxygène entre les deux compartiments induit une f.e.m. régie par la loi de Nernst $E = RT/4F \text{ Log } (P_{O2\ échappement}/P_{O2\ référence})$.

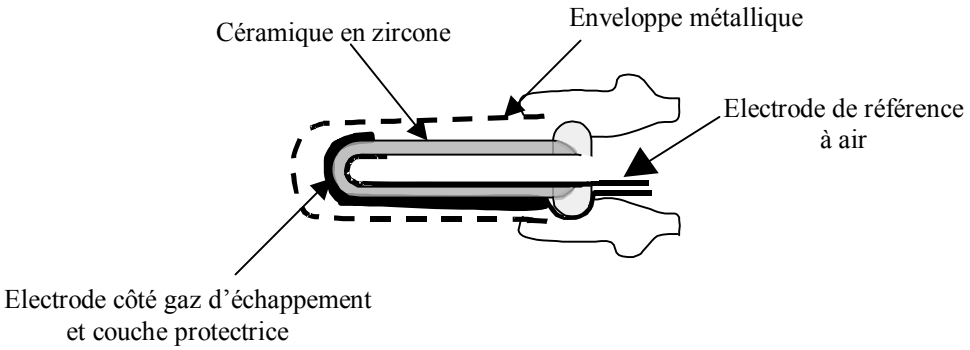


Figure III.18 : Coupe schématique d'une sonde lambda.

La sélectivité de la sonde à zircone provient du fait que les ions O^{2-} aux interfaces sont en équilibre avec le seul gaz oxygène. Malheureusement, ce principe n'est transposable qu'à un nombre très restreint de gaz. La détection de gaz carbonique implique la présence d'une phase auxiliaire entre l'électrode de mesure et le gaz à analyser, de manière à assurer la continuité de la chaîne électrochimique. Le schéma de principe du capteur est représenté à la figure III.19. L'électrolyte solide retenu est le LiSICON, conducteur des ions lithium, sérigraphié sur un substrat d'alumine. Une couche de carbonate de lithium constituant la phase auxiliaire est sérigraphiée sur une des électrodes qui devient alors l'électrode sensible (Fig.III.19a). Bien que les deux électrodes soient immergées dans le même gaz (contrairement au cas de la sonde à oxygène de la figure III.18 qui comporte un compartiment de référence), le fait que seule l'électrode sensible soit en équilibre avec le gaz carbonique *via* la phase auxiliaire de carbonate de lithium, entraîne l'existence d'une f.e.m., qui suit là encore la loi de Nernst avec la concentration en gaz carbonique. Par la suite, le remplacement de la couche de métal et de la couche de carbonate de l'électrode de mesure par une couche unique constituée du mélange des deux matériaux (Fig. III.19b) assure un meilleur échange entre le gaz, les ions et les électrons et améliore les temps de réponse du capteur.

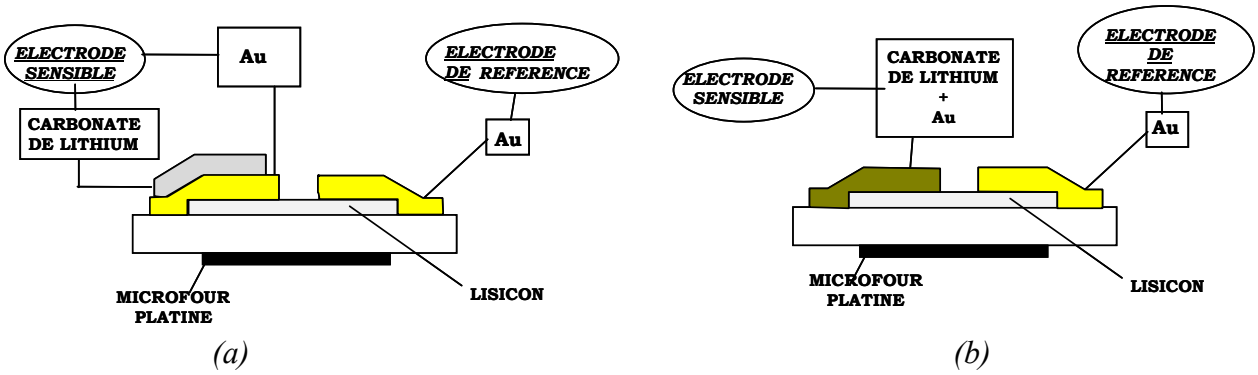


Figure III.19 : Schéma de principe du capteur de gaz carbonique classique (a) et à électrode sensible composite (b).

- ***Influence de la géométrie des électrodes sur la sensibilité du capteur***

La dégradation considérable de la réponse au gaz carbonique du seul fait d'une dissymétrie géométrique des électrodes, constitue certainement le résultat le plus marquant de cette étude. Elle se produit dès que la surface de l'électrode composite devient supérieure à celle de l'électrode de référence. Le phénomène est amplifié par utilisation d'électrodes interdigitées ou grecques dissymétriques, au point de pratiquement annihiler la réponse, voire dans certains cas inverser le signe de la f.e.m.

La première hypothèse susceptible d'interpréter simplement le phénomène est celle d'une diffusion du carbonate de lithium de l'électrode composite vers l'électrode de référence au cours de l'élaboration du capteur. Diverses méthodes d'analyse (microscopie électronique, EDX, PIXE) permettent néanmoins de la réfuter. L'explication finalement privilégiée est celle d'une dissymétrie de la densité de charges liée aux natures différentes de l'électrode d'or et de l'électrode composite.

b) Type ampérométrique, détection de monoxyde d'azote

- ***Objectif***

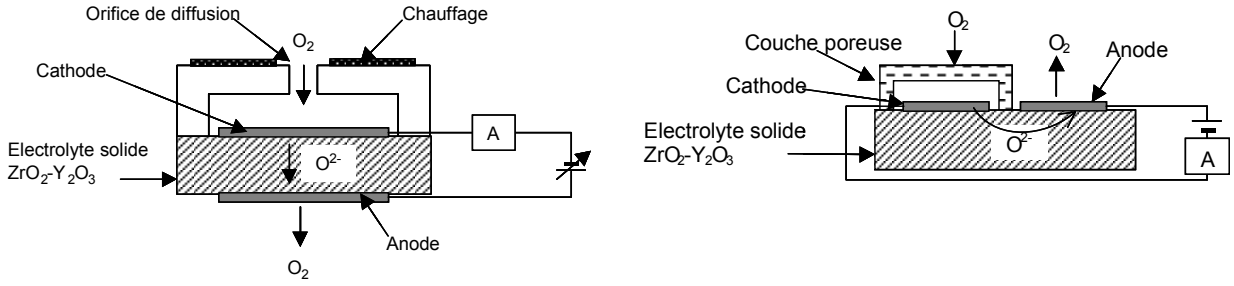
En 1995, la Société PSA nous contacte pour l'étude d'un capteur de monoxyde d'azote en échappement de moteur automobile fonctionnant en mélange pauvre, c'est-à-dire avec un excès d'air par rapport à la composition stœchiométrique. Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme européen EUCAR. Une analyse bibliographique exhaustive, réalisée à partir de la consultation de plus de 300 publications et brevets, nous conduit à privilégier les capteurs ampérométriques à zircone.

L'idée de base est d'utiliser un capteur ampérométrique à oxygène pour mesurer l'oxygène issu de la dissociation de NO en amont de la cathode. Le monoxyde d'azote est en effet une molécule thermodynamiquement instable, susceptible de se dissocier en oxygène et en azote en présence de catalyseur, d'autant plus facilement que la température de fonctionnement en échappement automobile est de l'ordre de 700°C.

- ***Principe***

Le concept d'un capteur d'oxygène fonctionnant en mode ampérométrique est introduit au début des années 80. Il s'agit d'une céramique de zircone (Fig.III.20) munie d'un

volume restreint adjacent à une électrode et communiquant avec le gaz à analyser par un orifice qui sert de barrière de diffusion. Lorsque l'électrode du volume restreint est polarisée négativement, l'oxygène gazeux est réduit à cette cathode à l'état d'ions O^{2-}. Le courant, donné par la loi de Faraday, résulte du transfert de l'oxygène gazeux du volume restreint vers l'autre électrode *via* les ions O^{2-}.



a) b)

Figure III.20 : Schémas de principe de capteurs d'oxygène ampérométriques avec orifice de diffusion (a) et couche poreuse (b).

En régime stationnaire, le flux d'oxygène aspiré par le pompage ionique égale celui s'introduisant par l'orifice de diffusion et est régi par la loi de Fick. Lorsque la tension de pompage est suffisante, la concentration en oxygène dans le volume restreint tend vers zéro. Le courant correspondant, encore appelé courant limite de diffusion, est alors proportionnel à la concentration d'oxygène extérieur. La figure III.20b montre une configuration planaire équivalente, pour laquelle les deux électrodes sont du même côté de la zircone. Une couche poreuse joue le rôle de barrière de diffusion.

Pour la détection de NO, une sonde lambda commerciale du type de la figure III.20 est utilisée, mais dans un montage ampérométrique. En effet, la fiabilité des matériaux utilisés dans les sondes commerciales potentiométriques est parfaitement démontrée. L'emploi des mêmes matériaux dans un montage ampérométrique solutionnerait en principe la plupart des problèmes de fiabilité, non triviaux dans l'environnement particulièrement corrosif de l'échappement automobile. Nous sélectionnons une sonde dont l'électrode exposée au gaz d'échappement est recouverte d'une couche de spinelle $MgAl_2O_4$. En utilisation normale en mode potentiométrique, cette couche n'a qu'un seul rôle de protection mécanique. En montage ampérométrique, nous espérons que cette couche jouera outre le rôle de protection mécanique, celui de barrière de diffusion et de catalyseur de dissociation de NO. La figure III.21 montre la réponse d'un tel dispositif à l'oxygène et à NO, lorsque l'électrode externe recouverte de spinelle sert de cathode. En revanche, lorsque cette dernière sert d'anode, la sensibilité à NO disparaît, alors que celle à l'oxygène est conservée. Le spinelle semble donc bien assurer la décomposition catalytique de NO et assurer le rôle de barrière de diffusion, ce qui permet de valider la proposition.

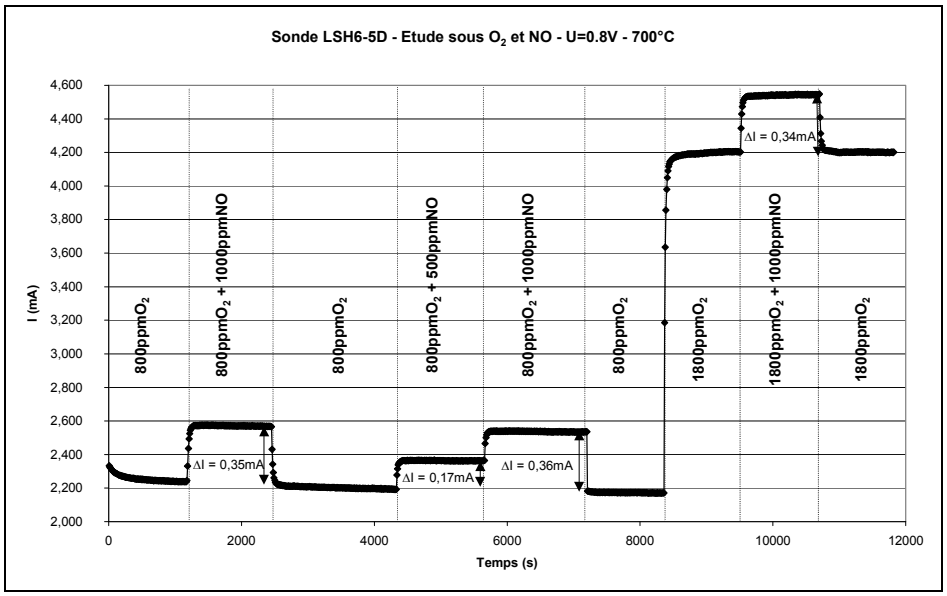


Figure III.21 : Réponse d'une sonde lambda au monoxyde d'azote et à l'oxygène, dans un montage ampérométrique, avec polarisation négative de l'électrode recouverte de spinelle.

- ***Développement de capteurs sérigraphiés***

Le dispositif de base, inspiré de celui de la figure III.20b , comporte un substrat de zircone sur lequel sont déposées deux électrodes sérigraphiées de platine. Une des électrodes est directement recouverte d'une couche de spinelle $MgAl_2O_4$, censée jouer le double rôle de barrière de diffusion et de catalyseur pour la dissociation de NO en amont de la cathode. Après de nombreuses études d'optimisation de la densification des couches de spinelle et d'optimisation de la géométrie des électrodes (un modèle simplifié pour évaluer la résistance d'un substrat de zircone entre deux électrodes coplanaires est développé à cet effet), des résultats comparables à ceux de la figure III.21 sont obtenus.

III.5. Composants libérés pour microsystèmes

III.5.1. Actionneurs

Cadre :
Participation thèse P. Ginet, 2004-2007
Publication (1)
Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda and F. Ménil,
Microelectronics Reliability, 48, 6, 2008, 872-875

a) Actionneur thermique

- ***Objectif***

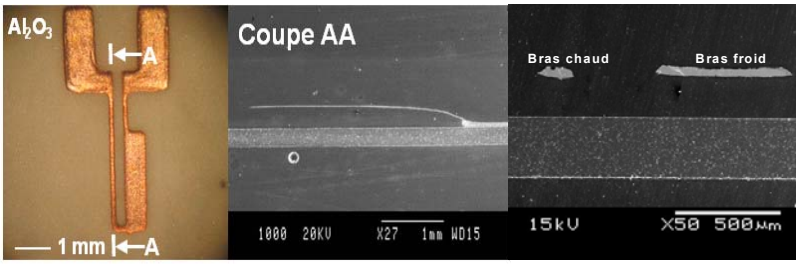
L'actionneur thermique constitue un parfait démonstrateur de la faisabilité du nouveau procédé de libération de couches épaisses sérigraphiées décrit précédemment. Après avoir décrit le principe, une caractérisation thermique et fonctionnelle suivie de simulations

analytique et numérique ont permis de valider la microfabrication à l'aide de la couche sacrificielle. Potentiellement, l'actionneur thermique pourrait être exploité pour des applications RF (réaliser un interrupteur), un manipulateur de micro-objet,…

- ***Principe et élaboration***

L'actionneur thermique asymétrique est constitué de deux bras reliés entre eux et suspendus au-dessus d'un substrat (Fig.III.22a). Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux plots fixés sur ce dernier, le passage du courant dans l'actionneur provoque un échauffement plus important du bras n°1 de plus faible section que celle du bras n°2 ; ces 2 bras sont ainsi respectivement appelés « bras chaud » et « bras froid ». Le bras chaud se dilatant plus que le bras froid, il provoque un déplacement latéral et/ou hors plan en extrémité d'actionneur.

Les figures III. 22 a, b et c représentent respectivement une photographie, une coupe MEB longitudinale et transversale d'un actionneur en cuivre d'épaisseur 17 µm réalisée à l'aide de notre procédé.



a) b) c)

Figure III.22 : Actionneur thermique en cuivre, a) photographie, b) et c) coupe MEB

- ***Etude du déplacement latéral de l'actionneur et caractérisation thermique***

Le déplacement de l'extrémité des actionneurs a été mesuré en fonction de la différence de potentiel appliquée aux bornes des actionneurs grâce à un microscope optique couplé à une caméra CCD.

Afin de valider le fonctionnement des actionneurs, les déplacements mesurés ont été comparés à des résultats de simulations analytiques. Une bonne corrélation entre les valeurs des déplacements mesurés et calculés a ainsi pu être observée (Fig.III.23).

Pour des puissances injectées comprises entre 190 et 425 mW, des mesures par thermographie infrarouge ont également confirmé des simulations par éléments finis (FEM) pour la localisation de la zone la plus chaude (Fig.III.24).

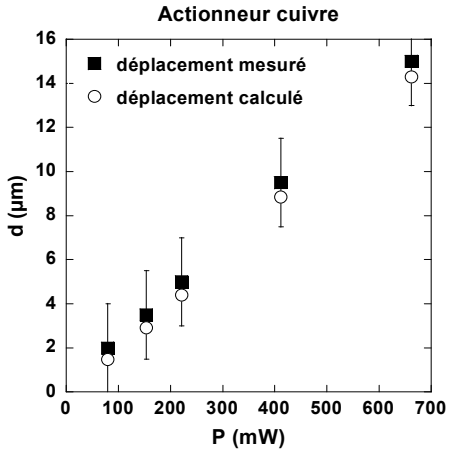
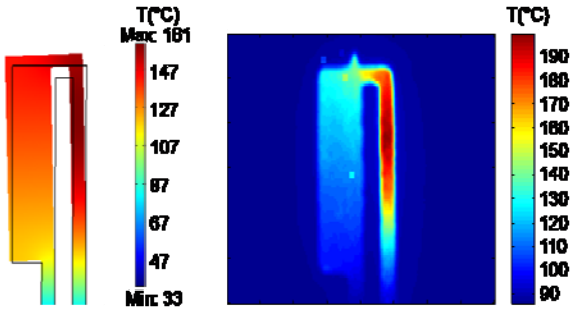


Figure III.23 : Comparaison entre les déplacements mesurés et calculés



a) **b)**

Figure III.24 : (a) Simulation FEM et b) thermographie infrarouge pour une puissance appliquée de 425mW

b)Actionneur piézoélectrique

- ***Objectif***

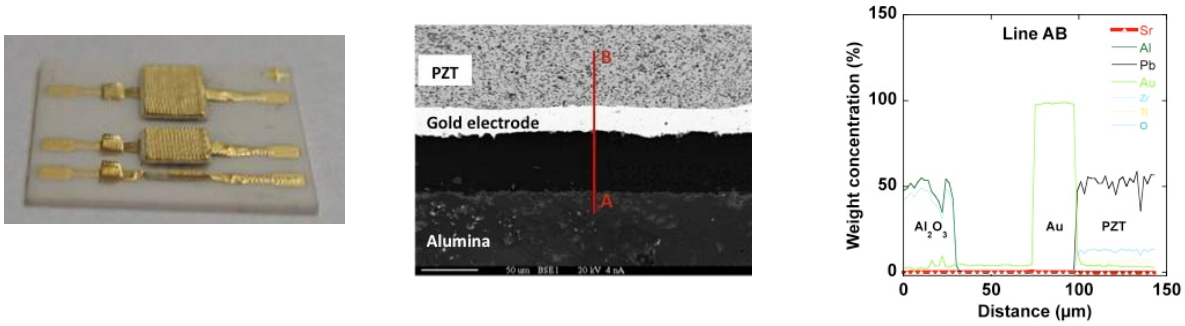
Les matériaux piézoélectriques en couches épaisses s'avèrent intéressants d'un point de vue actionnement car les couches plus épaisses génèrent des forces plus grandes que les couches minces. Un des inconvénients de matériaux piézoélectriques en couches, que ce soit en couches minces ou en couches épaisses est lié au substrat sur lequel sont déposées les couches, celui-ci gênant la vibration des couches dans le plan. L'intérêt de libérer les couches piézoélectriques du substrat parait donc évident.

- ***Réalisation et caractérisation de ponts piézoélectriques***

La faisabilité de libération de couches épaisses piézoélectriques à base de PZT a été démontrée grâce à la réalisation de ponts piézoélectriques à base d'électrodes d'or et matériau PZT ($PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$) qui s'est avérée compatible avec la couche sacrificielle comme le démontre les analyses MEB et microsonde Castaing (Fig. III.25). A noter que pour avoir de bonnes propriétés piézoélectriques, les couches de PZT étuvées sont pressées à 1kBar avant leur cuisson 15min à 850°C, tout comme les varistances. Une compacité de 70%

(ρ_{PZT}~5.5g.cm^{-3}) a été estimée à partir de l'image MEB, et les analyses par microsonde Castaing n'ont révélé aucune trace de Sr dans l'or ou les couches de PZT. Avant les caractérisations électriques, les éléments à base de PZT ont été placés dans une cellule d'Hélium pour une polarisation 10 min à 270°C sous un champ électrique de 50kV/cm.

Contrairement aux éléments PZT non libérés sur alumine, les mesures d'impédances sur les ponts de PZT (2,5x2,5x0,080mm^3) montrent clairement les modes de vibration dans le plan à 463kHz (Fig.III.26). Cependant, les deux types de composants PZT présentent des vibrations hors plan, parallèlement à la direction de polarisation (quelques MHz). Les propriétés électromécaniques de ces ponts sont à améliorer, comme le montre le comparatif avec les propriétés de céramiques commerciales de même composition.



a) b) c)

Figure III.25 a) Photo de ponts Au/PZT/Au b) Microsection MEB and c) Analyse par Microsonde Castaing sur la ligne AB de la photo b)

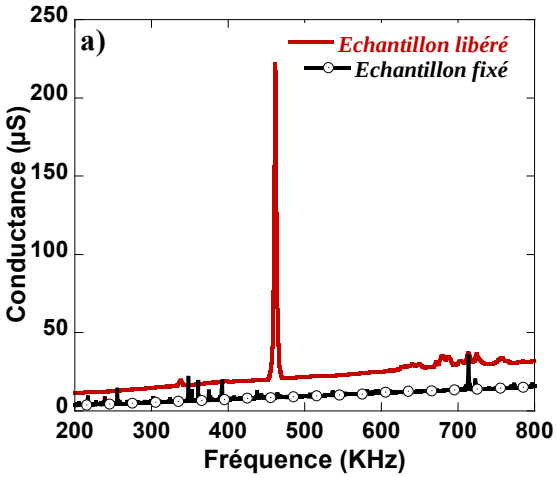


Figure III.26 : Conductance d'un pont Au/PZT/Au ("libéré") et du même échantillon non libéré ("fixé") dimension 2,5x2,5x0,08mm^3

	Pont PZT libéré	Caractéristiques PZT céramique (d'après documentation technique Ferroperm)
Dimension (mm)	3,3x3,3x0,08	-
Densité ($g.cm^{-3}$)	5,5	7,7
Constante diélectrique relative (1kHz)	160	1300
Coefficient de pertes (1kHz)	5%	0,3%
Fréquence de résonance (kHz)	463	-
Facteur de qualité	116	>1000
Coefficient piezoélectrique $d_{31}(pC.N^{-1})$	-14	-290

Tableau III.4 : Comparatif entre les propriétés du pont PZT piézoélectrique et celle d'une céramique à base de la même poudre PZT (PZ26 Ferroperm)

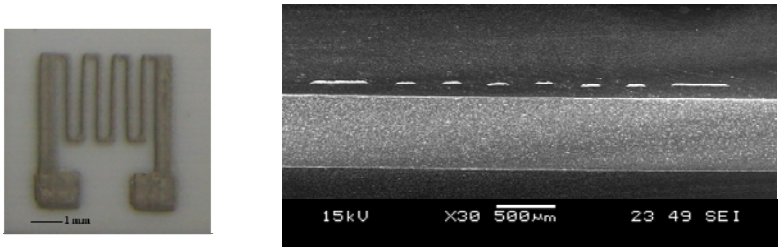
III.5.2. Résistances chauffantes et capteurs catalytiques

Cadre
Stagiaires IUT GEII 2ième année 2009-2010

Des résistances chauffantes métalliques en forme de pont ou de poutre peuvent être réalisées pour :

- diminuer leur consommation par rapport aux mêmes résistances sur substrats
- diminuer les contraintes thermomécaniques exercées lors du chauffage de la résistance
- augmenter la sensibilité et diminuer le temps de réponse de capteurs si elles sont utilisées comme microfour pour ces derniers.

Des résistances métalliques à base d'alliage AgPt ou d'alliage PtAu libérées du substrat ont permis d'atteindre 500°C avec une puissance de chauffe 3 fois inférieure à celle nécessaire lorsque la résistance est directement en contact avec le substrat (Fig.III.27). De plus, au-delà d'une certaine puissance, une cassure du substrat est observée quand la résistance est directement sérigraphiée sur la céramique.



a) b)

Figure III.27 : Photographie(a) et coupe MEB(b) d'une résistance chauffante libérée

En intégrant sur ces microfours libérés une couche catalytique à base d'alumine et de platine, (même composition que celle des pellistors) une application capteur a pu mettre en valeur l'intérêt des ce microfours libérés permettant de réduire la puissance de chauffe. Des tests préliminaires avec ces capteurs catalytiques (Fig. III.28) ont donné une sensibilité de quelques % pour 5000 ppm d'éthanol.

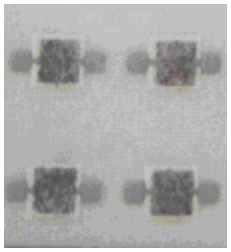


Figure III.28 : Photographie de 4 capteurs catalytiques

III.5.3. Capteurs à base de micropoutres

Cadre
Thèse ministère R. Lakhmi 2008-2011, 1 stagiaire 2ième année IUT Mesures Physiques 2003, 1 stagiaire 2ième année IUT GEII 2007 , Action Spécifique CNRS Microrobot On Chip (MOC) 2002
Publications (3), choisies (2) :
-Force sensors based on screen-printed microcantilevers
R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, C. Lucat,
IEEE sensors Journal, 6, 2010, 1133-1137
-Study of screen-printed PZT cantilevers both self-actuated and self-read-out
R. Lakhmi, H. Debéda, M. Maglione, I. Dufour, C.Lucat ,
International Journal of Applied Ceramic Technology, 1-10, 2013, in press DOI : 10.1111/ijac.12006

Parmi les MEMS, les capteurs à base de micropoutres témoignent d'un nombre important de travaux publiés sur le sujet. Les micropoutres présentent de larges gammes de sensibilités, particulièrement intéressantes pour des applications dans le domaine de la sécurité, de l'environnement, du contrôle de procédés industriels et de qualités des produits, de la santé, etc. La sérigraphie associée avec la méthode de la couche épaisse sacrificielle a ainsi permis la réalisation de poutres à base de matériaux céramiques pour différentes applications capteurs physiques et chimiques.

a)Microcapteurs de force

- ***Objectif***

Parmi les nombreux capteurs de force existants, ceux à base de micropoutres en technologie LTCC (*Low Temperature Cofired Circuits*) développés à l'EPFL utilisent des jauges piézorésistives sérigraphiées sur bandes céramiques « crues » commerciales avant une cocuisson du multicouche, pour une gamme de force variant entre 5 et 100mN. La gamme de forces détectables n'est pas aussi large que celle relative à la technologie silicium dont les capteurs de forces commercialisés sont particulièrement sensibles et capables de mesurer de très faibles forces. Cependant, pour des applications spécifiques nécessitant la détection de forces dans la gamme du mN, les micropoutres à base de matériaux céramiques sérigraphiés peuvent s'avérer intéressantes en termes de coût et fiabilité. Elles présentent en effet une bonne stabilité vis-à-vis des environnements sévères (température, bases, acides….). De plus,

il est possible de réaliser un microsystème hybride intégrant le capteur et l'électronique à l'aide de la technologie couche épaisse basée sur la technique de dépôt par sérigraphie.

- ***Principe***

Le schéma de principe du capteur de force conçu avec ses dimensions est donné figure III.29.

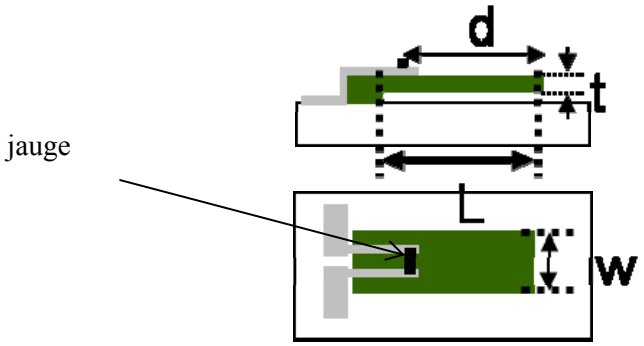


Figure III.29 : Schéma du capteur de force

Pour une force F appliquée en bout de poutre, la variation relative de résistance R de la jauge s'exprime par la relation

$$\frac{\Delta R}{R} = G_F \cdot \varepsilon = G_F \cdot \frac{6Fd}{Et^2 w}$$

où G_F est le facteur de jauge relatif à la jauge de déformation utilisée, ε la déformation de la jauge piézorésistive, E le module d'Young de la micropoutre, w sa largeur, t son épaisseur et d la distance entre la jauge et le point d'application de la force.

- ***Fabrication du capteur***

Des micropoutres de longueur 15<L(mm)<10, de largeur 2<w(mm)<3 et d'épaisseur t~75µm sont fabriquées. Les différences couches sont déposées successivement avec un étuvage à 120°C entre chaque dépôt. Une cocuisson à 850°C est réalisée une fois tous les dépôts effectués. Toutes les encres constituant ce capteur, à l'exception de celle utilisée pour réaliser la couche sacrificielle, sont des encres commerciales. L'encre des contacts est à base d'or, celle pour les poutres sont à base de vitrocéramique (alumine et silice) et enfin, l'encre pour la jauge de déformation à base de mélange de verre silicaté et d'oxyde de ruthénium.

- ***Caractérisation et application potentielle***

La sensibilité de poutres de différentes dimensions est déterminée en appliquant une force F en bout de poutre (Fig. III.30). Compte tenu de la gamme de forces détectables obtenue (0,1-4,5mN), une application dans le domaine de la robotique est envisageable, notamment pour la mesure de forces de préhension durant les manipulations de micro-objets pour analyse MEB. Des travaux dans ce sens ont été menés afin d'intégrer une jauge

sérigraphiée sur une micropince piezoélectrique microusinée dans le cadre du projet MOC. La micropince piézoélectrique pourrait d'ailleurs être réalisée en technologie couches épaisses libérées.

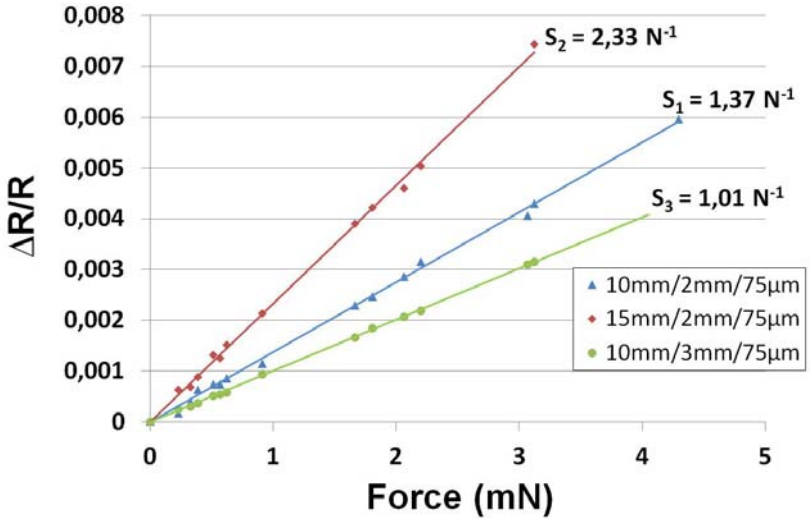


Figure III.30 : Sensibilité des poutres de différentes dimensions (L/w/t)

b)Microcapteurs piézoélectriques chimiques

- ***Objectif***

Les capteurs d'espèces chimiques à base de micropoutres sont de nos jours très attractifs de part leur grande sensibilité à température ambiante. Les micropoutres sont principalement à base de silicium avec différents type d'actionnement (électromagnétique, thermique, piézoélectrique) le plus souvent hors plan (flexion). La mesure de la fréquence de résonance est effectuée à l'aide de l'effet piézorésistif par exemple. Des micropoutres piézoélectriques en couches épaisses pour la détection en milieu gazeux ou liquide présentent un double avantage : l'auto-actionnement et la détection sont réalisées à l'aide de la même couche piézoélectrique. La structure symétrique de la poutre permet de plus une vibration dans le plan avec une résonance élevée qui permet une diminution des pertes visqueuses, non négligeables en milieu liquide.

- ***Elaboration de micropoutres PZT en lien avec les propriétés piézoélectriques***

Par analogie avec l'étude menée au laboratoire sur les structures en « pont », des micropoutres sont réalisées à l'aide du procédé couche sacrificielle. Elles sont de forme rectangulaire avec un rapport longueur/largeur >4, privilégiant ainsi le déplacement longitudinal. Un exemple de micropoutre (L=10mm et w= 2mm t~70µm) à base de PZT est montré à la figure III.31.

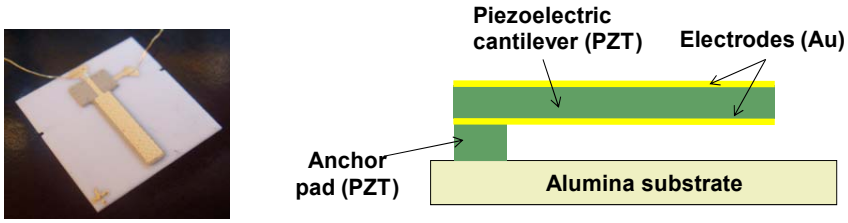


Figure III.31: Photo et schéma d'une micropoutre piézoélectrique à base de couche épaisse de PZT entre deux électrodes d'Au (dimension 8x2x0,1mm^3).

Pour optimiser les propriétés piézoélectriques du PZT la composition et la température de cuisson initialement choisies (thèse de C. Castille) sont modifiées. En remplaçant la fritte verre à base de borosilicate utilisée jusqu'alors par un mélange eutectique d'oxydes métalliques Li_2CO_3, Bi_2O_3 et CuO (dénommé LBCu), et en cuisant 2h à 900°C au lieu de 10 minutes à 850°C, la densification est améliorée, et par la suite les propriétés diélectriques et piezoélectriques. Avec ces conditions, une porosité de 25% est obtenue. Elle était de l'ordre de 30% précedemment. Même si la constante diélectrique relative (340 à 1kHz) à température ambiante et la constante piézoélectrique d_{31} (-100pC.N^{-1}) sont plus faibles que celles classiquement obtenues pour les céramiques massives, la constante d_{31} est nettement améliorée par rapport aux résultats précédent obtenus avec le verre (d_{31}=-14pC.N^{-1}). Un facteur de qualité élevé (environ 300) pour les deux premiers modes de vibration longitudinaux 31 est obtenu.

- ***Application en milieu gazeux et liquide***

L'utilisation des micropoutres dans leur mode de vibration 31-longitudinal permet la détection de gaz. Si la poutre est recouverte d'une couche sensible (polymère PEUT PolyEtherUreThane par exemple), la sensibilité définie ci-dessous est d'autant plus élevée que la fréquence de résonance est élevée d'où l'intérêt du mode de vibration longitudinal par rapport au mode flexion.

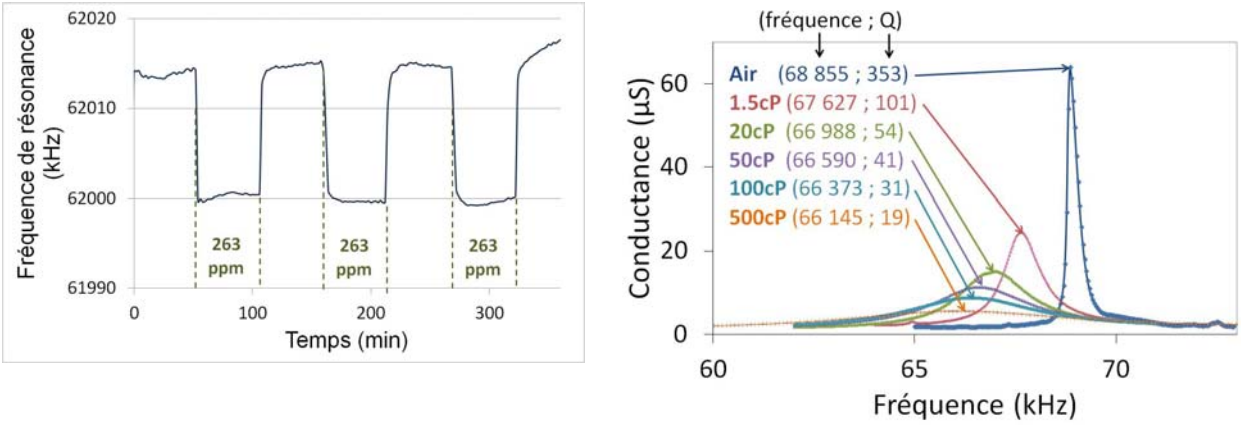
$$S_{C_A} = \left|\frac{df_{31}^{(n)}}{dC_A}\right| = \frac{f_{31}^{(n)}}{2}\frac{Kh_{PEUT}}{\rho_{PZT}h_{PZT} + 2\rho_{AU}h_{Au} + \rho_{PEUT}h_{PEUT}}$$

où h_i et ρ_i sont respectivement les épaisseurs des couches et la masse volumique de PEUT, PZT ou Au selon l'indice i ; C_A *et* K sont respectivement la concentration du gaz, le coefficient de partition du PEUT par rapport à l'analyte détecté.

Afin de déterminer la potentialité de détection de COV des poutres, en particulier le toluène, une couche de PEUT de 30µm est déposée sur les poutres de 8x2x0,1mm^3. Une courbe de détection est montrée figure III.32a. En utilisant le 1er mode 31-longitudinal une limite de détection (*Limit Of Detection* LOD= 3xbruit/Sc$_A$) de 26ppm est obtenue limite de détection légèrement supérieure à celle obtenue avec des poutres silicium développées au laboratoire IMS (thèse de F. Lochon) résonant en flexion.

Il nous est apparu également important d'étudier le comportement de la micropoutre en régime dynamique dans un milieu liquide (Fig.III.32b). La détection en milieu liquide revêt un certain nombre d'intérêts, notamment dans le domaine de la biologie, de la chimie haut débit, de la microfluidique, de la microrhéologie, etc. Dans le cas du mode de vibration

31-longitudinal dans le plan, une variation de fréquence de résonance $\Delta f_r < 2\%$ est observée lors de son passage de l'air au dodécane fluide isolant de viscosité 1,5cP , le facteur de qualité restant supérieur à 100. Ce résultat est très encourageant par rapport à celui obtenu avec une micropoutre silicium opérant en mode de flexion transverse (Δf_r ~50% lors du passage de l'air à l'eau (viscosité 1cP) ainsi que baisse de facteur de qualité de 1000 à 10-20 dans l'eau).



a) : Evolution de la fréquence de résonance (premier mode 31-longitudinal) sous 263ppm de toluène en fonction du temps

b) : Influence du fluide environnant sur la fréquence de résonance de la micropoutre de dimension $8x2x0,1mm^3$

Figure III.32 : Comportement en milieu gazeux ou liquide de la poutre piézoélectrique de dimension $8x2x0,1mm^3$ a) avec couche sensible PEUT b) sans couche

III.6. Composites sérigraphiés pour éclairage ou affichage

III.6.1. Composants à base de luminophores

Cadre
Post-doctorat GIS IMS-ICMCB J. Burgin Sept 2008-Août 2009, GIS Matériaux Lasinov 2008-2012,
Publication (1) :
Phosphor screen-printing for white-light LED emission
J.Burgin, V.Jubera, H.Debéda, B.Glorieux, A.Garcia, C.Lucat,
Journal Mater Sci , 2011, 46:2235–2241

- ***Objectif***

Les lampes à économie d'énergie ciblées par diverses directives européennes et recommandations mondiales sont aujourd'hui les lampes fluorescentes trichromatiques à base de luminophores inorganiques dopés par des terres rares ou du manganèse. Les diodes luminescences blanches (LEDs) sont une des alternatives aux lampes fluorescentes les plus prometteuses dans le domaine de l'éclairage domestique. Il existe aujourd'hui de nombreux matériaux commerciaux employés pour l'éclairage mais leurs performances ne répondent pas aux critères de chromaticité (couleur) ou de rendements adéquats. Des projets de recherche visant à élaborer et à structurer de nouveaux luminophores pour l'éclairage sont ainsi en cours de démarrage. Le travail de post-doctorat de J.Burgin financé par le GIS matériaux Aquitaine a porté sur cette problématique. Plus précisément, les travaux ont eu pour but d'exploiter les possibilités offertes par la technique de sérigraphie de couches épaisses d'encres pour des

applications liées à l'éclairage à partir de diodes électroluminescentes bleues ou ultra-violettes.

- ***Principaux résultats obtenus***

Au cours de cette étude, un luminophore couramment employé pour la génération de lumière blanche, le matériau $Y_3Al_5O_{12}$:Ce (YAG dopé Cérium) est utilisé. Ce luminophore absorbe la lumière incidente à 340 nm ou 460 nm et présente une large bande d'émission à 540 nm. La combinaison de la lumière incidente bleue et celle émise jaune permet de réaliser une première approche correcte de lumière blanche.

Ce type de système existant déjà, nous cherchons à optimiser la chromaticité de la lumière émise en utilisant un second luminophore, absorbant aux mêmes longueurs d'onde, mais émettant dans le rouge. Nous avons opté pour le $Li_6Y(BO_3)_3$ dopé Europium qui présente plusieurs raies autour de 600 nm et 700 nm. La technique de sérigraphie, offrant la possibilité de déposer des couches d'épaisseur contrôlée sur de petits domaines (100µm) et une déposition alternée de différents luminophores permet d'envisager l'optimisation du rendu des couleurs de manière significative en évitant les phénomènes de réabsorption intrinsèques à tout mélange homogène. Nous envisageons également de réaliser des dépôts alternés avec trois luminophores à base de phosphate émettant spécifiquement dans le rouge, vert et bleu et excitables dans le domaine ultra-violet en prévision des prochaines avancées dans le champ de recherche très actif des diodes UV (Fig.III.33).

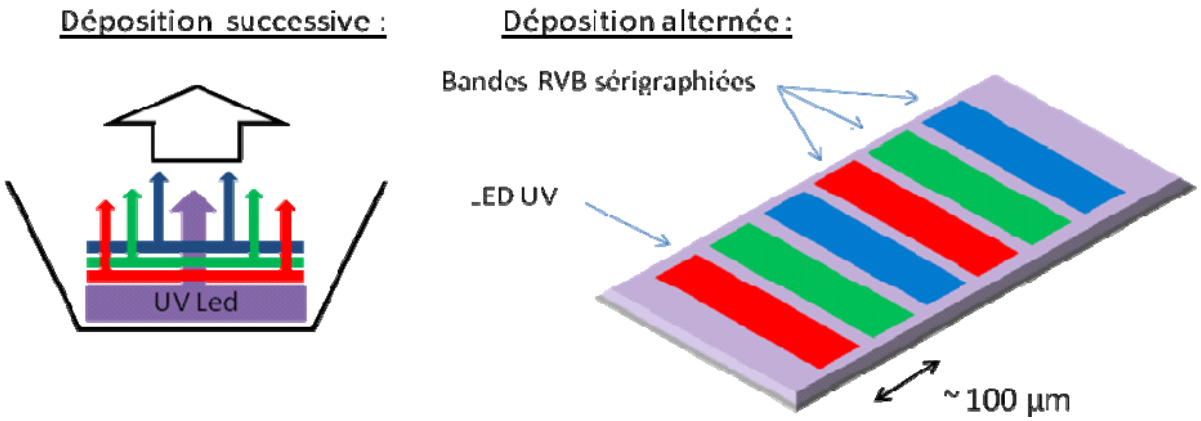
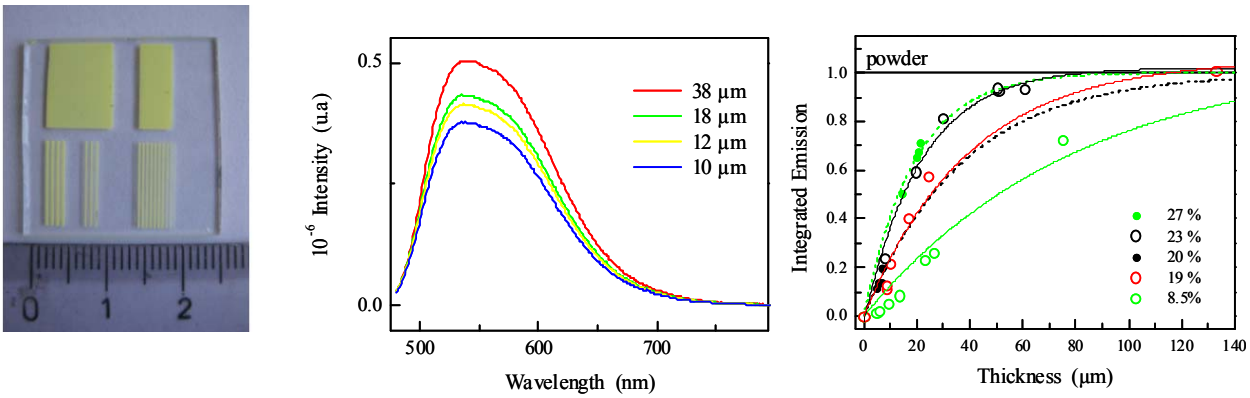


Figure III.33: Représentation schématique des dépôts envisagés pour une conversion avec des luminophores

Les premiers travaux ont concerné d'une part l'élaboration de luminophores dopés terre rare et de l'étude de leur luminescence sous forme de poudre et de couche épaisse sérigraphiée. La synthèse de YAG dopé cérium a été réalisée à 1400°C sous atmosphère réductrice (Ar/H_2) avec différents taux de dopage x (0,2/ 1/ 2/ 4/ 5%). Une analyse par diffraction de rayons X nous a permis de confirmer la nature du produit et de constater que sa pureté est suffisante pour notre étude. L'étude de la luminescence des poudres synthétisées a été réalisée et a permis d'optimiser le dopage en Cérium, autour de 4%. De plus, le rendement de nos produits est comparable à celui de poudres de fabrication industrielle après un recuit sous H_2. Une analyse par microsonde a permis de vérifier que la taille des grains après broyage, de l'ordre de 1µm était compatible avec une mise en encre de sérigraphie. Nous avons ensuite incorporé des poudres broyées de YAG :Ce dans une résine époxy. La viscosité

du mélange s'est avérée être satisfaisante pour répondre au contraintes du procédé de sérigraphie. Les propriétés des dépôts sérigraphiés ont ainsi pu être étudiées, en fonction de l'épaisseur du dépôt et de la concentration en poudre et se sont avérés encourageants (Fig. III.34). Les résultats montrent que la lumière émise ou bien le rendement lumineux dépend de l'épaisseur de la couche et de la concentration de luminophore dans l'encre. Nous pouvons remarquer que pour une épaisseur suffisante on peut retrouver les valeurs obtenues avec la poudre seule.

Des dépôts avec du YAG et $Li_6Y(BO_3)_3$ ainsi que les composés à base de phosphate ont également été réalisés, ainsi que l'étude de leur propriétés colorimétriques.



a) b)

Figure III.34 : a) Couches épaisses YAG:Ce sur une plaque de verre et b) Spectre d'émission de la couche YAG:Ce pour différentes épaisseurs.

III.6.2. Composants à base de matériaux bistables

Cadre :
Thèse GIS C. Etrillard ICMCB-IMS 2008-2011
Projet région COMMODORE 2009-2011, GIS Matériaux COMET 2008-2012, AAP Bordeaux 1 2011

- ***Objectif***

Les matériaux moléculaires à transition de spin (TS) possèdent deux configurations électroniques différentes, appelées haut spin et bas spin, qui commutent sous l'effet d'une perturbation extérieure comme la température, la pression ou la lumière. Ce changement de configuration électronique entraîne des changements de propriétés physiques comme le magnétisme, le volume et parfois la couleur. Ces changements de propriétés permettent ainsi d'envisager des applications telles que le stockage d'information ou l'affichage.

Les activités de recherche détaillées dans les paragraphes qui suivent, réalisées en collaboration avec l'ICMCB portent sur la synthèse et l'étude des propriétés de transition des matériaux bistables en lien avec leur taille. La réalisation de dispositifs sérigraphiés à base de ces matériaux bistables dédiés à des applications d'affichage ou de capteurs est ensuite présentée.

- ***Synthèse de nanopoudres bistables***

Pour cette étude, les matériaux à transition de spin à base de Fer(II) et de triazole, connus à l'échelle macroscopique pour leurs propriétés intéressantes (transition de spin autour

de la température ambiante, large domaine d'hystérésis thermique) sont sélectionnés et l'influence de leurs tailles sur la transition de spin (TS) est étudiée. La synthèse micellaire de quatre matériaux ($[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$, $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$, et $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$) est réalisée, le but est d'identifier les conditions de synthèse capables de modifier la taille et la forme des particules, et ainsi comprendre le lien entre la taille et/ou la forme des particules et les propriétés de transition. Des nanoparticules de morphologie, taille et de propriétés différentes (allure de la transition de spin, des températures de ces transitions) sont obtenues en jouant sur les différents paramètres de synthèse (Tab.III.5).

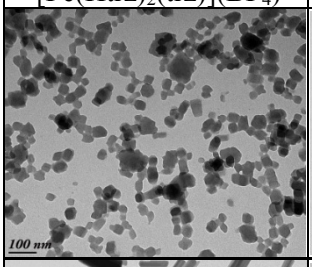
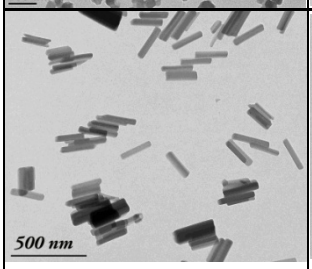
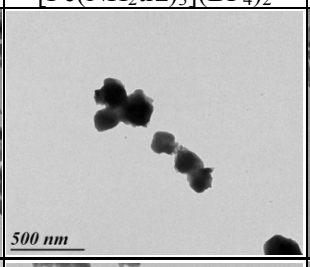
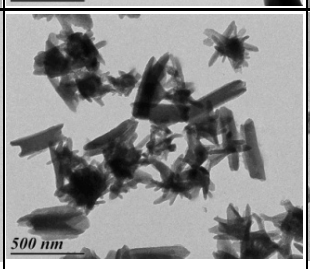
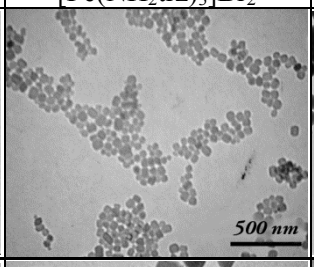
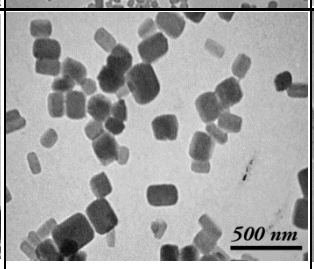
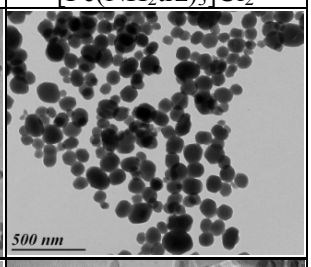
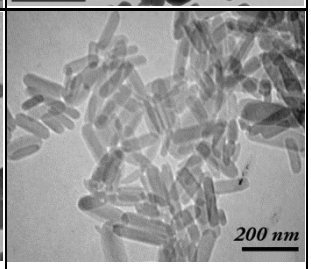
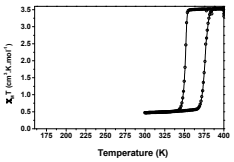
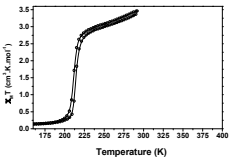
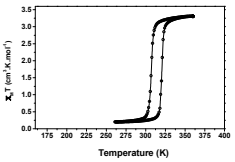
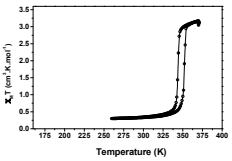
$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$	$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$	$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$
 	 	 	 
Formes allant du bâtonnet à sphère/cube	Formes allant de sphères mal définies à bâtonnets en passant par oursins	Formes allant de petites sphères à des cubes allongés et des bâtonnets	Formes allant de la sphère aux bâtonnets en passant par le disque
Min : 40 x 40 nm Max : 700 x 185 nm Bas Spin à Température ambiante	Min : Ø = 80 nm Max : 1100 x 110 nm Haut Spin à Température ambiante	Min : Ø = 60 nm Max : Ø = 400 nm Etat intermédiaire à Température ambiante	Min : Ø = 55 nm Max : 600 x 200 nm Bas Spin Température ambiante
			
Min : 332-352 K Max : 350-382 K	Min : 210-216 K Max : 240-244 K	Min : 295-312 K Max : 302-318 K	Min : 333-339 K Max : 340-348 K

Tableau III.5 Bibliothèque de nanoparticules, aux tailles, formes et propriétés différentes.

- ***Vers des dispositifs sérigraphiés***

Une fois la synthèse contrôlée, l'influence de la matrice environnant les nanoparticules bistables est étudiée. En effet, l'énergie associée à l'expansion du volume entre Bas Spin et Haut Spin semble être fortement affectée par la rigidité de la matrice. La résine époxy est choisie, celle-ci étant par la suite utilisée pour la mise en forme des nanoparticules par

sérigraphie. Les nanoparticules sélectionnées, ([Fe(Htrz)$_2$(trz)](BF$_4$), de forme cubes/sphères de 40nm x 40nm sont incorporées dans la résine époxy, et l'hystérésis est mesuré par réflectivité. L'augmentation de la largeur de l'hystérésis observée pour le mélange époxy/nanoparticules, ainsi qu'un décalage des températures de transition montrent clairement l'influence de la matrice entourant les particules (Fig. III.35). Cette influence de la matrice devra être par la suite prise en compte lors de toute mise en forme utilisant la matrice « résine époxy ». Pour une application affichage, des particules bistables thermochromes ([Fe(NH$_2$trz)$_3$]Cl$_2$)) sont mises en encre de sérigraphie (résine époxy utilisée pour l'encre). Un démonstrateur sérigraphié mettant en évidence les potentialités d'affichage a été réalisé (Fig.III.36).

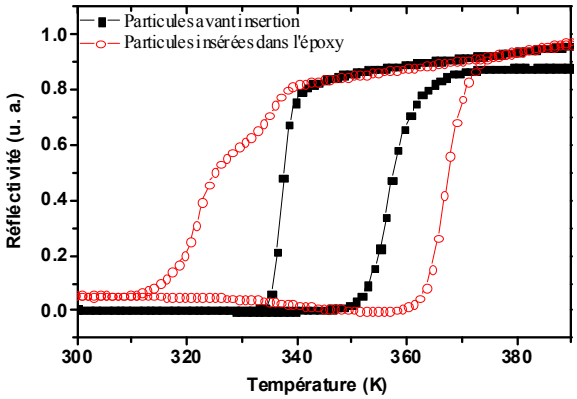
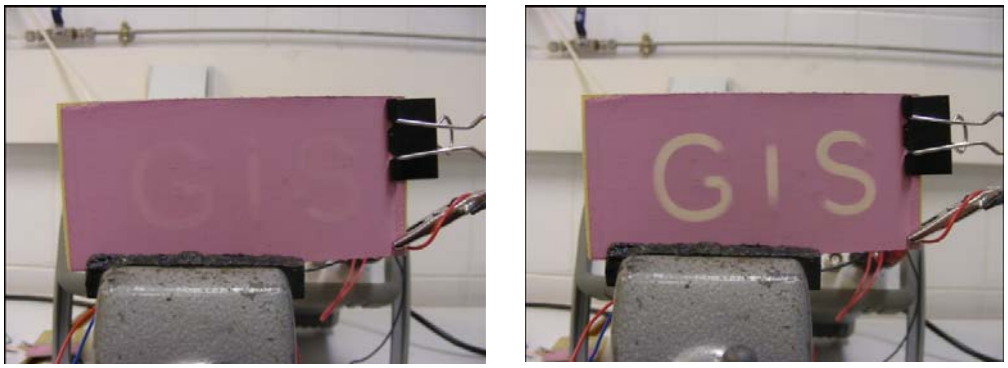


Figure III.35 : Comparaison des courbes de réflectivité particules bistables seules et insérées dans la couche époxy



a) b)

Figure III.36 : Démonstrateur basé sur un afficheur fonctionnant a) à $T_{ambiante}$ et b) à $T>T_{transition}$

Pour une application capteur, nous avons cherché à mesurer de manière électrique la variation de volume (de l'ordre de 20%) survenant lors de la transition de spin induite par un changement d'environnement (gaz, température, pression…). A cet effet, les particules bistables de taille nanométriques ([Fe(Htrz)$_2$(trz)](BF$_4$) sont incorporées dans une matrice époxy chargée au carbone de résistivité donnée. Suite à la contrainte « température » la transition des particules est évaluée grâce à la variation de résistance de la matrice « carbone/nanoparticules bistables/epoxy » induite par le changement de volume des nanoparticules bistables transitant (effet piezorésistif). Les résultats obtenus démontrent les potentialités des dispositifs sérigraphiés pour la réalisation de capteurs. Des essais de détection sous gaz sont en cours.

PARTIE IV :

TRANSFERT TECHNOLOGIQUE

IV.1. Dissipateurs thermiques (EDF)

Cadre :
Contrat EDF , 2001-02, Développement d'une technologie de plaque chauffante sérigraphiée appliquée à la plasturgie à haute température
Stagiaire Licence professionnelle gestion des projets innovants 2001-02

- ***Objectif***

Le but de cette étude était de concevoir et réaliser des plaques chauffantes de faible inertie thermique en technologie planaire afin de remplacer les plaques en fonte utilisées pour chauffer des moules entre 300 et 600°C (Fig.IV.1). Ces derniers sont utilisés pour le préformage des matières plastiques par exemple.

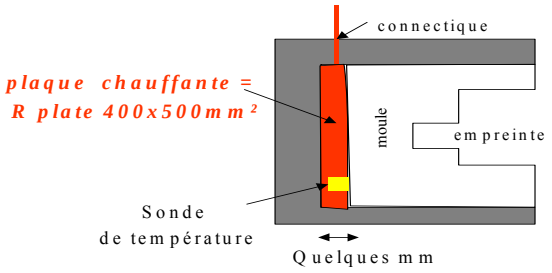


Figure IV.1 : Prototype de moule chauffant

- ***Etude des microassemblages sur substrats AlSiC***

Notre choix s'est porté sur la technique de sérigraphie, largement utilisée pour la réalisation d'éléments chauffants sur verre (dégivrage), sur céramique ou vitrocéramique (plaque chauffante), sur métal (bouilloire), etc. L'utilisation récente de Si_3N_4 dans la fabrication de plaques de cuisson sérigraphiées est déjà très intéressante au niveau des propriétés thermomécaniques. Présentant une excellente résistance aux chocs thermiques et une conductivité thermique environ 5 fois supérieure à celle de Si_3N_4, le composite AlSiC semble un bon matériau pour cette application.

Une première phase concerne la faisabilité et l'étude du comportement électrique et thermomécanique d'un assemblage constitué d'une semelle AlSiC sur laquelle vont être reportées les résistances sérigraphiées. Trois méthodes d'assemblages ont été proposées :

- ***1ière méthode*** : sérigraphie de la résistance chauffante sur le substrat d'alumine puis liaison « in-situ » de AlSiC et Al_2O_3 sérigraphié par imprégnation
- ***2ième méthode*** : sérigraphie de la résistance sur le substrat d'alumine puis liaison eutectique de AlSiC et Al_2O_3 sérigraphié.
- ***3ième méthode*** : sérigraphie de la résistance chauffante sur AlSiC préalablement isolé

-1ère et 2ème méthodes

Une étude préliminaire des résistances sérigraphiées sur un substrat d'alumine 1x1 pouce permet de choisir les encres compatibles avec l'application. Les encres commerciales de la société ElectroScience Laboratory ESL potentiellement utilisables pour la fabrication des résistances sérigraphiées sont :

- des encres conductrices à base d'argent et d'argent-palladium,
- des encres résistives à faible et à fort coefficient de température
- des encres diélectriques de protection compatibles avec la température de cuisson

Avant d'élaborer les assemblages sur les supports AlSiC, des tests de vieillissement préliminaires (supérieurs à 1000 heures) sont réalisés à l'air pour chacune des encres conductrices et résistives :

- à 300°C, aucune dérive significative de la valeur de la résistance recouverte ou non du diélectrique n'est observée (Fig.IV.2)

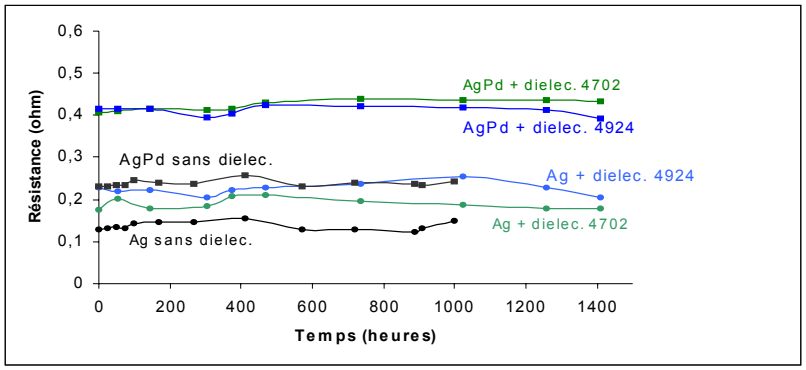


Figure IV.2 : Tests de vieillissement à 300°C

- à 500°C, seule la résistance à base d'argent protégée par un diélectrique présente des résultats acceptables pour la suite de l'étude (Fig.IV.3)

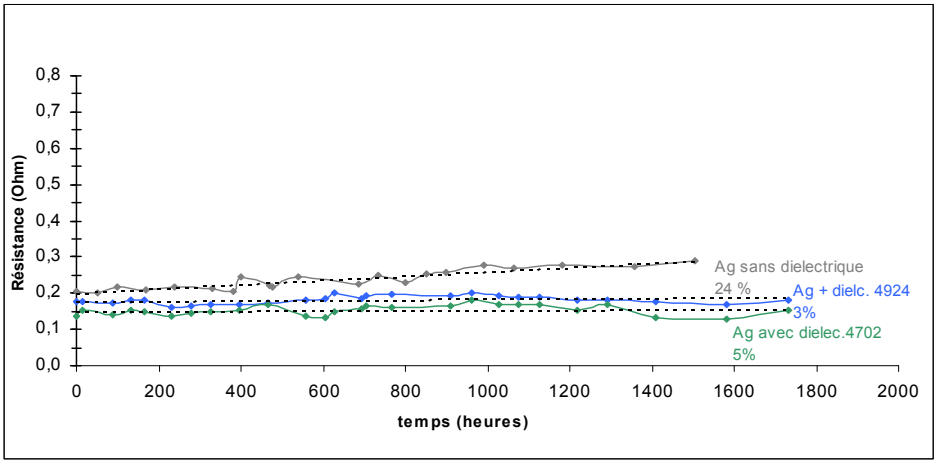


Figure IV.3 : Tests de vieillissement à 500°C

- 3ème méthode

La facilité de fabrication des plaques chauffantes à l'aide de cette méthode nous a conduits à la privilégier par rapport aux deux premières. Le report « direct » de la résistance sur AlSiC (conducteur électrique) nécessite un isolement électrique basé soit sur le dépôt préalable d'une couche diélectrique soit sur une passivation chimique du substrat. Des prototypes de plaques chauffantes (110x60x5mm^3) ont été fabriqués suivant la troisième méthode en sérigraphiant l'encre Ag-ESL 30/3000 directement sur l'AlSiC passivé. Cette résistance est ensuite recouverte de deux couches de diélectrique M4024D (ESL) pour la protéger, en laissant les contacts nus pour alimenter la résistance (Fig.IV.4).

Figure IV.4 : Plaque chauffante fabriquée selon la 3ième méthode

Le tableau IV.1 donne les caractéristiques électriques d'un échantillon type (U : tension appliquée aux bornes de la résistance R, I courant, P puissance dissipée et P_S puissance dissipée par unité de surface du substrat AlSiC).Les plaques chauffantes présentent un bon comportement thermomécanique. Une température de l'ordre de 313°C peut être atteinte avec une puissance injectée de l'ordre de 116 W (1,8W/cm²). Par ailleurs, la stabilisation très rapide de la valeur de la température confirme la faible inertie thermique de l'assemblage. Ces caractéristiques correspondent bien au cahier des charges fixé par EDF et ELECTROVAC .

U(V)	I(A)	R	T(°C)	P (W)	P_s (W/cm²)
2	0,44	4,5	22,2	0,88	0,01
10,34	1,82	5,7	65	18,82	0,29
20,4	2,5	8,2	177	51,00	0,77
30,4	3,07	9,9	262	93,33	1,41
35,6	3,27	10,9	313	116,41	1,76

Tableau IV.1 : Caractéristiques électriques de la plaque chauffante

L'utilisation de matériaux de type MMC « metal-matrix » comme substrat principal devrait normalement conduire à l'élaboration de dispositifs possédant une inertie thermique très faible par rapport aux systèmes actuels. Malgré les résultats encourageants, EDF a dû interrompre cette activité et par voie de conséquence notre partenaire industriel ELECTROVAC, fabricant de substrats AlSiC, a souhaité arrêter ce programme. Compte tenu de la confidentialité des travaux qui nous lie à nos partenaires, aucun résultat n'a pu être publié.

IV.2. Capteurs de température (CEA LE Barp)

Cadre
Contrat CEA-CESTA , 2005-06, Etude de capteurs de température sérigraphiés sur céramique
Stagiaire Licence professionnelle IUT Bordeaux 1, gestion des projets innovants 2005-06

- ***Objectif***

Cette étude a été menée à la demande du CEA-CESTA Le Barp, « groupe thermique et optique » qui souhaitait acquérir des capteurs de température miniaturisés permettant d'évaluer les caractéristiques thermiques de matériaux, en remplacement des thermocouples déjà utilisés. La solution envisagée, les capteurs de température sérigraphiés, présente l'avantage d'être peu intrusive et doit ainsi permettre de mesurer directement la température à

l'arrière d'un échantillon et d'évaluer ainsi les caractéristiques thermiques de matériaux. Le principe de la mesure de température retenu utilise la dépendance en température de la résistance électrique d'une couche de platine sérigraphiée sur un substrat céramique plan.
Cette étude se divise en trois phases, une première a concerné le choix de matériaux constituant le capteur (platine et substrat), la seconde a porté sur l'élaboration et la caractérisation des éléments, et enfin, après leur conception, des prototypes répondant au cahier des charges ont été fabriqués et livrés.

- ***Choix des matériaux***

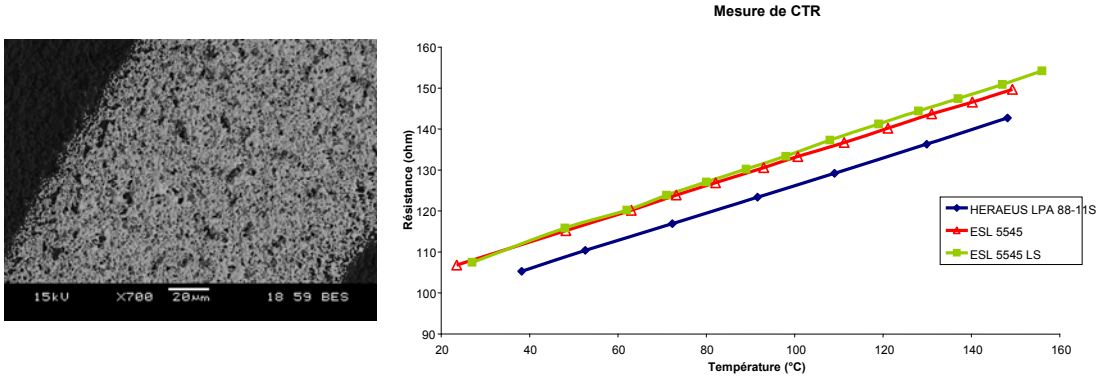
Une recherche sur les encres platine nous a permis de sélectionner trois encres répondant aux contraintes imposées par le CEA (R#100Ω à 0°C) sérigraphiée sur un substrat dont surface <50mm^2) : deux proviennent de la société ElectroScienceLaboratory (ESL), une troisième de la société Heraeus. Ces encres sont compatibles avec le substrat alumine 96% choisi pour cette étude, substrat contenant 4% de liant vitreux (silice SiO_2, magnésie MgO et chaux CaO). Les caractéristiques et compositions de ces encres influant sur les propriétés futures des assemblages (accrochage, résistivité) sont données ci-dessous

Fabricant	ESL	ESL	HERAEUS
Désignation	5545LS	5545	LPA88-11S
Température de cuisson(°C)	850-1300	850-1300	950-1300
Présence de fritte de verre	Oui (SiO_2, Al_2O_3, PbO, Bi_2O_3)	Oui (SiO_2, Al_2O_3, PbO, Bi_2O_3, ZnO)	Oui (SiO_2, Al_2O_3, PbO, Bi_2O_3)
Epaisseur (µm)	3,5- 4,5	8-14	8
Résistance par carré R/□ (**mΩ/□**)	300-400	45-110	< 100
Coefficient en Température Resistif CTR(ppm. K^{-1})	3500 ± 200	Non communiqué	3500

Tableau IV.2: Caractéristiques des encres de platine sélectionnées

- ***Elaboration et caractérisation***

L'élaboration des couches sérigraphiées de platine a porté sur l'optimisation de la cuisson des couches et l'observation des dépôts obtenus. Nous avons choisi de cuire les couches de platine à la température la plus élevée possible soit 1050°C. Cette température est préconisée par le constructeur, afin d'éviter une évaporation de platine apparaissant au-delà de cette température ($Pt+O_2 \rightarrow PtO_2$ oxyde s'évaporant ensuite) et d'assurer un bon frittage de la couche synonyme par la suite de stabilité de la résistance. Une fois le traitement des couches choisi, nous avons caractérisé les couches en terme de morphologie (définition des pistes, qualité du dépôt, microstructure) et propriétés liées au futur dimensionnement (retrait en épaisseur des couches au cours du traitement thermique, résistance par carré et coefficient en température) (Fig.IV.5).



a) Image MEB d'encre EL5545-LS, largeur piste 150µm

b) Mesure du Coefficient en Température Résistif des trois encres étudiées

Figure IV.5 : Caractérisation des encres platine (cuisson à 1050°C)

- ***Conception et livraison prototypes***

Au vu des résultats précédents en terme de qualité des dépôts, nous avons choisi l'encre ESL5545LS. A partir des résistances par carré R/□ mesurées sur nos couches cuites à 1050°C, du coefficient en température résistif CTR, de la contrainte surface occupée par la résistance, les résistances ont été dimensionnées de manière à obtenir une résistance de 100Ω à 0°C, à +/-10%. Nous avons à cet effet utilisé les relations suivantes :

$$R_{totale} = n.R/\square \quad \text{Et} \quad \mathbf{R/\square = \rho/e,} \quad R_{totale\,(T)} = R_{(0)}\,(1+CTR*T),$$

avec R_{totale} la résistance totale de la sonde Platine, ρ la résistivité du dépôt en platine, e son épaisseur, n le nombre de carré série constituant la piste.

Une dizaine d'échantillons répondant aux contraintes imposées par le CEA a ainsi été livrée avec un CTR autour de 3600ppm (Fig. IV.6).

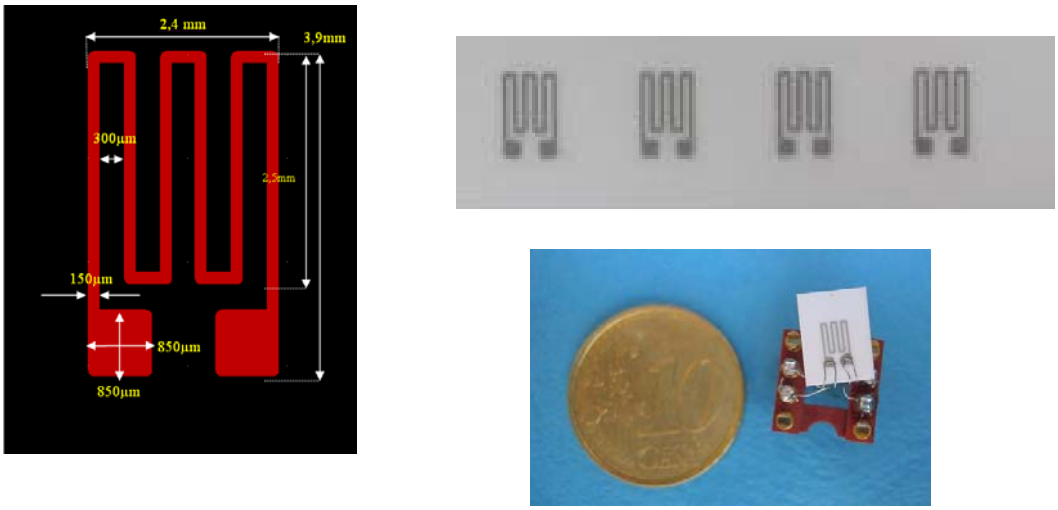


Figure IV.6: Motif des échantillons fournis au CEA ainsi que photos des résistances sur substrat puis câblées

IV.3. Patchs piézoélectriques (TEMEX-Ceramics, Rescoll)

Cadre :
Projets de valorisation ANR/Aquitaine valorisation
2009-2010 Fabrication de microcomposants par la technique de la couche sérigraphiée : cas du piézocomposite totalement libéré
2011-2012 Réalisation par la méthode de la couche sacrificielle d'un capteur/actionneur à base de piézocomposite sérigraphié
2012-2013 Projet de maturation région PIezoCOmpoSite SERigraphiés PICOSSER, partenaires TEMEX-Ceramics et RESCOLL
Collaboration ISAE Toulouse

- ***Objectif***

Des composants ou patchs composites à base de microcéramiques piézoélectriques sont étudiés en vue de la réalisation de capteurs, actionneurs ou transducteurs. Ces microsystèmes, intégrés sur des structures métalliques ou composites, planes ou courbes, peuvent être des outils pour le diagnostic de défauts, l'activation de structures ou la récupération d'énergie dans des structures mobiles utilisées dans les domaines aéronautique ou spatial, automobile, etc.

- ***Préétude***

Pour ces résultats préliminaires, nous avons choisi d'utiliser le procédé de libération des couches épaisses pour la fabrication de ces composants ou patchs piézoélectriques que nous avons ensuite caractérisés. A la différence des exemples précédents, le composant piézoélectrique doit être complètement désolidarisé du support sur lequel il est fabriqué pour pouvoir être enrobé dans un polymère puis reporté dans une structure ou intégré « nu ». Pour des opérations de report une structure, il est nécessaire de mettre au point une technologie d'enrobage spécifique du composant totalement libéré afin de le manipuler.
La figure IV.7 présente un composant comportant une couche épaisse de type PZT prise en sandwich entre deux électrodes interdigitées d'or. Cette configuration correspond à une application ponctuelle du composant dans le domaine des capteurs, actionneurs et de récupération d'énergie.

Figure IV.7 : Composant piézoélectrique totalement libéré

Après polarisation, le composant ainsi libéré est reporté sur une poutre composite dont l'amortissement des vibrations a pu être détecté (Fig.IV.8).

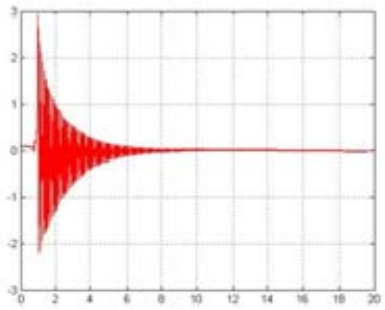


Figure IV.8 : Détection de la vibration d'une poutre lors d'un test de lâcher à l'aide du composant piézoélectrique totalement libéré (mesures ISAE)

Les premiers résultats obtenus sont très encourageants. Ils démontrent les potentialités de notre procédé pour la fabrication de microsystèmes avec cette technologie de libération totale. L'étude sur l'enrobage de ces composants, soutenue financièrement par Aquitaine Valo a été menée en collaboration avec Rescoll. Ces pré-études ont permis l'obtention en Janvier 2012 d'un projet de maturation PICOSSER (PIezoCOmpositeS SERigraphiés) entièrement financé par la région où sont fortement impliqués deux entreprises régionales Rescoll et TEMEX-Ceramics. Le but est de réaliser un démonstrateur capteur/actionneur à base de piézocomposite sérigraphié par la méthode de la couche sacrificielle. Il sera ensuite testé par un utilisateur potentiel dans le domaine des SHM (Structural Heath Monitoring), Latecoere, fabriquant de portes d'avions à Toulouse et intéressé par cette application.

- ***Projet de maturation PICOSSER***

Ce projet qui a démarré en Janvier 2012 a permis l'embauche d'un ingénieur et d'un technicien. Outre la participation forte de Rescoll et TEMEX-Ceramics, nous collaborons avec l'ICMCB et l'ISAE (Toulouse) qui apportent respectivement leurs compétences en caractérisations physico-chimiques et électromécaniques de matériaux piézoélectriques. Le but de ce projet étant d'offrir avant tout une technologie substitutive de production offrant un bon ratio qualité / prix et constituant une nouvelle source d'approvisionnement locale, trois problématiques sont traitées dans l'ordre chronologique :

- Technologique : les propriétés et/ou fonctionnalités des composants ainsi produits sont-elles à minima aussi satisfaisantes que celles des produits existants ?
- Economique : quel sera le prix de revient du produit industriel fabriqué par le procédé par rapport à ses concurrents ?
- Marché : quel est le panel de débouchés envisageables ?

Nous sommes actuellement attachés à résoudre la première problématique technologique. Des transducteurs composites de type piézo-électrique ont été fabriqués et testés par ISAE. Les résultats sont encourageants. Mais le procédé de fabrication non optimisé ne permet pas encore de tendre vers les propriétés de composants commerciaux équivalents et des modifications sont en cours. En parallèle, Rescoll poursuit ses investigations sur les choix de l'enrobage le mieux adapté.

IV.4. Centrale de technologie TAMIS

Cadre :
Responsable depuis 2000 des stages de microassemblage proposés aux Laboratoire IMS (niveau BAC +3-BAC +6)
Responsable depuis 2012 de la centrale de technologie TAMIS
Projet région enseignement 2005 « Enseignement de la puce au système :
Des Microtechnologies d'Assemblage vers l'Electronique de Puissance » ,
CNFM Pôle Bordeaux PCB

IV.4.1. Présentation

La plateforme de technologie TAMIS (Technologies Alternatives Aux Microsystèmes Silicium) a été créée en 2007. Elle est constituée de 250m^2 de salle blanche existant depuis la construction du bâtiment A31 20 ans auparavant et qui étaient alors dédiées uniquement à la technologie hybride couches épaisses. Les activités de la plateforme sont principalement adossées aux activités des équipes PRIMS et MDA utilisant les équipements de la salle blanche pour la microstructuration de microsystèmes organiques ou inorganiques. Des outils de dépôt couches minces et épaisses minérales ou organiques (tournettes, spray, pulvérisations, sérigraphieuse) sont alors utilisés. La plateforme est également impliquée dans la formation d'étudiants de niveau BAC+2 à BAC+5 sur les technologies de microassemblage dont je suis responsable. Des prestations extérieures et internes sont également proposées, en lien avec le microassemblage. Le but de la centrale n'est pas de faire de la production mais de réaliser des propotypes.

Avant d'assumer la responsabilité de la centrale TAMIS en 2012, j'ai fortement participé à son démarrage avec en particulier la formation d'un assistant ingénieur (poste AI CDD CNRS en 2009) puis d'un ingénieur (IGE Bordeaux 1 en 2011) sur les technologies de microassemblage (câblage, report de composants CMS, sérigraphie). J'ai également été impliquée dans la réorganisation de la centrale (salle des fours, salle de microassemblage et salle blanche rénovée). De plus, mes connaissances sur les technologies d'assemblage et les microtechnologies que j'enseigne m'ont permis naturellement de participer aux choix technologiques pour les prestations et aux évolutions des équipements ou le contenu des enseignements. Les liens avec la recherche et l'enseignement ont également permis de monter des projets de financement (région ou CNFM) pour des équipements dédiés à la plateforme TAMIS. La sérigraphieuse, la câbleuse petits fils wedge-wedge, la machine de report flip-chip, etc. ont pas exemple été financés dans ce cadre.

IV.4.2. Enseignement

Le stage de microassemblage est proposé depuis une dizaine d'années à des étudiants de niveau BAC+3 à BAC+6 de l'université ou d'école d'ingénieurs. Citons ainsi parmi les étudiants qui suivent ou ont suivi ce stage, des étudiants des filières EEA de Bordeaux (Licence 3, Master 1 et 2 Microélectronique, et Licence Pro de l'IUT GEII), du Master Microélectronique International Nankin, des écoles d'ingénieur IPB-Enseirb-MatMéca ou ENSCI Limoges et enfin des doctorants du Laboratoire IMS. Les technologies d'assemblage relatives aux deux premiers niveaux d'assemblage (Fig.IV.9) sont enseignées au cours de ces stages. Ainsi les techniques d'interconnexions puce / module sont mises en pratique: brasage, câblage filaire, flip chip… Différents types de boîtiers et de substrats sont observés et

manipulés (CMS, TAB, flip-chip, MCM-ceramic…). La technique de sérigraphie utilisée dans de nombreuses étapes de fabrication (dépôts de crèmes à braser ou de colles avant brasage, sérigraphie de conducteurs et composants passifs sur substrat céramique cru) est mise en œuvre à plusieurs reprises, pour différentes applications.

Les principaux équipements industriels ou semi-industriels utilisés lors de ce stage de microassemblage sont : câbleuses, sérigraphieuses, machines de reports, fours à passage pour la cuisson des couches sérigraphiées, équipement de refusion (tapis, phase vapeur), insoleuses UV pour la fabrication d'écrans de sérigraphie ou circuits imprimés (Fig.IV.10).

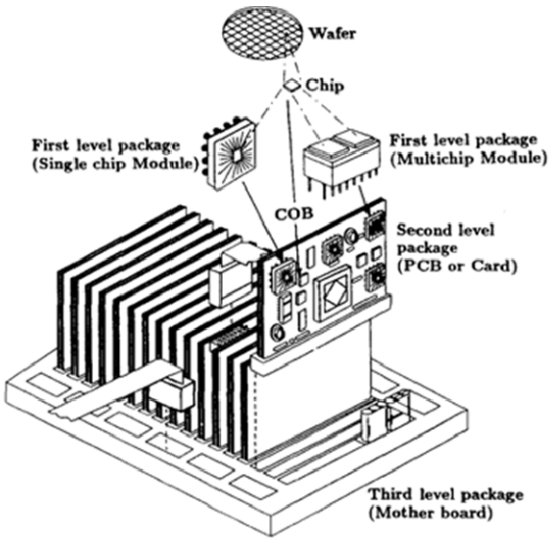
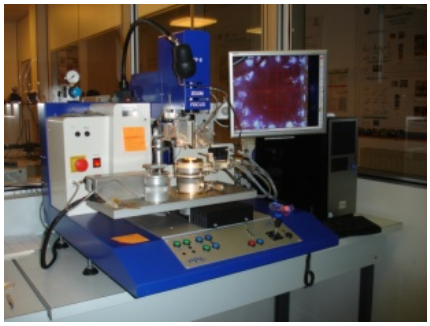


Figure IV.9 : Définition des 3 niveaux d'assemblages :
« first level » = niveau 1 :puce reportée dans un module,
« second level » niveau 2 : module reporté sur une carte,
« third level » =niveau 3 : carte dans un coffret



a) Machine de report flip chip JFP Microtechnic

b) Sérigraphieuse DEK

c) Refusion phase vapeur IBL

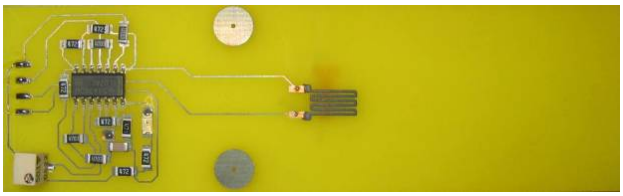
d) Câbleuse K&S

Figure IV.10: Exemples d'équipements semi-industriels utilisés au cours du stage de microassemblage

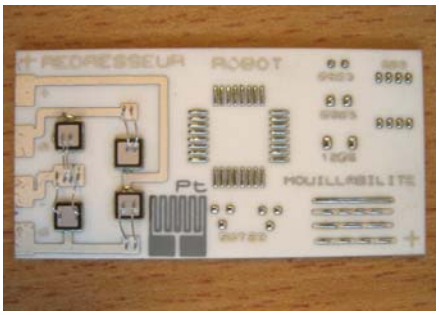
Les deux modules proposés aux étudiants sont les suivants :

1. *Report de composant CMS sur carte* : les étudiants réalisent une jauge de déformation en couches épaisses et son électronique de traitement en composants CMS (Fig.IV.11 a). Ce module a un triple intérêt pour les étudiants :
   - une approche manuelle du brasage qui permet de les sensibiliser à la taille des différents composants CMS et au procédé de brasage (mode de dépôt de la crème avec son comportement rhéologique et cycle thermique de refusion)
   - la fabrication d'un capteur de déformation en couches épaisses sérigraphié
   - enfin un enseignement autour des capteurs et microsystèmes qui peut venir en complément de modules dispensés pendant le cursus universitaire

   2. Report de puces nues sur substrat (COB = Chip On Board) : les stagiaires réalisent un circuit redresseur de puissance sur alumine (Fig. IV.11b). Ce module permet d'illustrer de manière pratique 2 techniques de microassemblage très utilisées : le report de puces nues par brasage et le cablâge filaire. Il permet de plus de sensibiliser les étudiants aux problèmes de fiabilité des circuits de puissance et au rôle important des substrats et des assemblages pour de telles applications.



a) Jauge de déformation sérigraphiée sur le corps d'épreuve et intégrant à son extrémité l'électronique de conditionnement



b) Circuit redresseur complet avant test (sonde de Platine incluse)

Figure IV.11: Photos des deux circuits réalisés au cours des stages de microassemblage

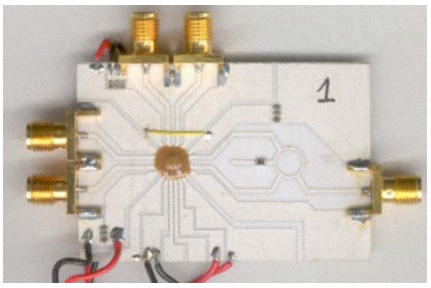
IV.4.3. Prestations

En interne, la plateforme TAMIS permet principalement le câblage de puces nues conçues au Laboratoire et fabriquées à l'extérieur (circuits type ASIC, microsystèmes Silicium) ou le report de composants montés en surface dont les tailles ou le type de connexion ne permettent pas un report manuel.

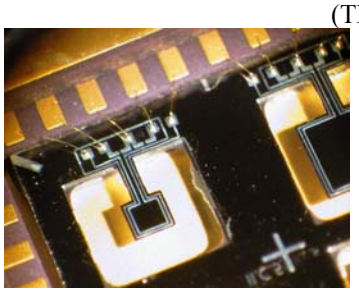
En externe, des PME ou start-up (TFE, XMOD, Innoptics) ou des Laboratoires de recherche (LASMEA Clermont-Ferrrand) sont des clients réguliers pour lesquels des électrodes sérigraphiées, des microfours ou du cablâge sont réalisés.

Des exemples de réalisations sont donnés ci-dessous (Fig.IV.12) :

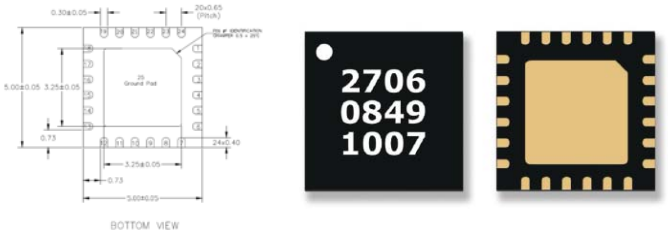
a) Typon pour substrats contacts AgPd sérigraphiés sur alumine (TFE)



b)Puce enrobée câblée sur substrat alumine avec contacts AgPd sérigraphiés



c)MEMS (poutre Si) câblée (ball bonding Or 25µm)



d)Boitier de type QFN reporté sur circuit imprimé (dimension puce 5x5mm^2, dimension plot 0,3x0,4mm^2)

Figure IV. 12 : Exemples de réalisations réalisées au sein de la technologie TAMIS

PARTIE V :

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

V.1. Conclusion

Mes travaux de recherche retracés tout au long de ce manuscrit ont pour point central les technologies alternatives au silicium constituées par la technologie LIGA et la technologie couches épaisses. Nous avons su, par exemple, faire évoluer cette dernière technologie depuis la densification des composants jusqu'à son utilisation dans le domaine des microsystèmes jusqu'ici impossible sans l'introduction de la technique de la couche sacrificielle.

Les résultats scientifiques qui me semblent les plus originaux sont :

1. la mise au point intégrale au Laboratoire IMS de microsystèmes et microstructures libérées en combinant la technologie couche épaisse standard et la méthode de la couche sacrificielle, à partir d'un brevet internationalisé;
    - premiers actionneurs en couches épaisses sérigraphiées : actionneurs thermiques de cuivre ou d'argent,
    - micropoutres piézoélectriques dont le déplacement longitudinal est difficile à obtenir avec d'autres microdispositifs. Le bon facteur de qualité des micropoutres permet d'envisager différentes applications (capteurs en milieu gazeux et liquide, la caractérisation des fluides, transducteurs pour la récupération d'énergie thermique et mécanique, etc.)
2. la mise au point de dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane et fiables réalisés en technologie hybride couches épaisses
3. la densification de couches sérigraphiées par ajout d'une étape intermédiaire de pressage mécanique au procédé standard de sérigraphie, avec un intérêt particulier pour les varistances, les composants pyroélectriques et la zircone
4. l'intégration originale de structures LIGA sur substrats piézoélectriques pour pouvoir actionner les structures

Ces différents résultats peuvent répondre aux problématiques de notre société et/ou au cahier des charges fixé par un industriel qui nécessite des évolutions constantes au niveau technologique. La bonne maitrise des technologies utilisées associée au choix judicieux des matériaux m'a ainsi permis de développer des dispositifs originaux (capteurs de gaz basés sur divers principes, capteurs de température, varistances, résistances chauffantes, actionneurs thermiques, piezoélectriques…) qui pour certains sont allés jusqu'au transfert technologique. Citons ainsi parmi les applications les plus marquantes, les dispositifs à base de capteurs à oxyde semiconducteurs et catalytiques valorisés avec Gaz de France, le chopper en technologie LIGA breveté en Allemagne, les actionneurs/capteurs piezoélectriques partiellement ou totalement désolidarisés du substrat dont le procédé est en cours de transfert avec TEMEX-Ceramic et Rescoll.

Enfin, mes activités d'enseignante sur les techniques de microassemblage utilisées en microélectronique, sur les propriétés des matériaux pour la microélectronique, sur les Microsystèmes et Capteurs et mon implication dans la centrale de technologie TAMIS me permettent de valoriser mon savoir-faire, complémentaire aux technologies alternatives au silicium pour la microstructuration de dispositifs ou microsystèmes en couches épaisses sérigraphiées.

V.2. Perspectives

A court terme, mes activité de recherche s'appuient sur des projets pluridisciplinaires en cours ou acceptés récemment dont le fil conducteur reste l'utilisation de la technologie couches épaisses basée sur des dépôts par sérigraphie.pour la réalisation de composants ou MEMS dédiés à des applications particulières. On peut citer des capteurs à propriétés optiques dans le cadre de l'ANR AMOS, des capteurs de benzène dans le cadre du CTP PiézoBenz,des transducteurs pour la récupération d'énergie avec l'ANR ELENA et le programme du PHC Franco-thai et enfin des piézocomposites avec le projet de maturation PICOSSER. Les perspectives à court terme sont directement liées aux projets précités en cours.

A plus long terme, les activités resteront centrées sur des technologies alternatives au microsystèmes avec une évolution naturelle vers l'électronique organique puisque l'équipe PRIMS (PRInted Microelectromechanichal Systems) à laquelle je suis rattachée fait partie depuis octobre 2012 du groupe Electronique Organique et MEMS et participe au LABEX AMADEUS et à l'EQUIPEX ELorprintec. D'autres technologies alternatives de microstructuration à des échelles plus petites de type nanoinprint, et jet d'encre seront ainsi explorées.

V.2.1.Capteurs et nanomatériaux

Cadre
ANR AMOS : porteur *ICMCB 2011-2015*
Thèse en co-tutelle URV-IMS (P. Clément) 2012-2013, CTP : porteur IMS

- ***ANR AMOS- Nanomatériaux luminescents***

L'ANR blanche AMOS (Matériaux avancés pour capteurs optiques, Advanced Materials for Optical Sensing) porte sur le développement de matériaux photoniques luminescents pouvant servir de capteurs. Il est certifié par le pôle de compétitivité Route des lasers. Il implique des Laboratoires d'Aquitaine (ICMCB-porteur, IPREM-Pau, IMS) et un laboratoire toulousain (LCC). Au cours de ce projet, des matériaux luminescents non dopés et dopés terres rares seront préparés. Une approche fondamentale sera menée afin de comprendre le lien entre propriétés de luminescence, composition des matériaux et mise en forme (couches minces ou couches épaisses). Les propriétés étudiées seront en lien avec une application capteurs, avec en particulier l'impact de l'irradiation et leurs stabilités en émission et sous atmosphères et températures contrôlées.

Deux types de matériaux vont être préparés. Des semiconducteurs nanométriques (ZnO et TiO_2) seront synthétisés par le LCC et l'ICMCB avec un contrôle de l'état de surface pour une application capteurs de gaz. La recombinaison électron/trou sera étudiée par luminescence en fonction de la nature des gaz et du degré oxydo-réducteur de l'atmosphère. Les seconds types de matériaux sont des diélectriques cristallisés ($Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$) synthétisés à l'ICMCB et étudiés en tant que capteurs de température. Dans ce cas, nous suivrons le processus redox de paires Ce-In dans une matrice de type elpasolite pour déterminer le seuil de stabilité thermique de la luminescence visible sous différentes atmosphères.

Bien que l'ANR soit démarrée depuis un an et de demi, l'implication de l'IMS dans AMOS se situe en milieu de projet, avec l'embauche prochaine (Septembre 2013) d'un post-doctorat chimiste ayant des connaissances en chimie colloïdale. Ce post-doctorat sera chargé de mettre en forme (film sérigraphié épais) les particules microcrystallines d'elpasolite ou les nanoparticules luminescentes de ZnO ou TiO_2 et d'étudier le rôle de leur dispersion dans la

matrice ainsi que l'influence de l'épaisseur du film sur les propriétés de luminescence. La dispersion des particules dans la matrice organique choisie sera un point critique, en lien avec une viscosité adaptée à la sérigraphie. Un choix judicieux des constituants de l'encre sera à faire, tels que les agents dispersifs de type tensioactifs, différents additifs tels que les liants, humectants,…

Figure V.1 : Luminescence d'une nano particule de ZnO obervée à différentes longueurs d'onde

- ***CTP PiezoBenz- Poutres piézoélectriques pour la détection de benzène***

Ce projet CTP PiezoBenz Communauté Transpyrénéen entre la région Aquitaine, la Catalogne et l'Aragon est intitulé « Optimisation d'un capteur de traces de benzène (ppb) à base de micropoutre sérigraphiée piézoélectrique fonctionnalisée à l'aide de couches sensibles organiques et/ou inorganiques ». On trouve dans ce projet, l'IMS porteur, deux Laboratoires espagnols (URV Tarragona et UNIZAR Zaragossa) et 3 entreprises, une française TEMEX-Ceramics, et 2 espagnoles Sensotran et Sodemasa. Les recherches concernent la détection de benzène, composé organique volatile très présent dans notre environnement et cancérigène, problème considéré comme majeur de notre société, pour preuve une directive européenne récente (2008) ayant fixé son seuil de détection à quelques ppb. De nos jours, le seul équipement portatif permettant de détecter le benzène à l'état de trace (sensibilité > 100ppb), basé sur la détection par photo ionisation, n'est pas complètement sélectif au benzène et montre également une sensibilité à d'autres composés organiques volatils. D'où l'intérêt de nos recherches dans ce domaine. Un premier projet CTP déposé en 2008 pour l'application d'un microsystème piézoélectrique à la détection du benzène porté par l'URV de Tarragone et impliquant l'IMS et l'UPN de Pamplone a permis d'utiliser les micropoutres sérigraphiées PZT développées au cours de la thèse de C. Castille puis optimisées au cours de celle de R. Lakhmi. Ces micropoutres vibrant à haute fréquence dans le plan (mode longitudinal) ont été fonctionnalisées en utilisant comme couches sensibles des polymères conducteurs polyanilines ou polypyrroles déposés par un procédé électrolytique (UPN) et des dépôts inorganiques à base de nanoparticules (dioxyde d'étain et charbon actif) déposés à l'aide d'un micro-dispenseur (URV). La détection réversible de quelques ppm benzène à température ambiante a été possible avec le charbon actif et laisse espérer une limite de détection de l'ordre du ppb (Fig.V.2). Une analyse de marché effectuée par la société Sensotran a également montré l'intérêt potentiel de notre dispositif, par comparaison aux technologies existantes.

Au cours de ce nouveau projet CTP une amélioration de la sensibilité et de la fiabilité de la plateforme de détection piézoélectrique est envisagée en optimisant les propriétés piézoélectriques du transducteur (IMS, TEMEX-Ceramics), en poursuivant l'étude de nouvelles couches sensibles développées côté Espagnol (nanotubes de carbone, ou zéolites ou matériaux mésoporeux) et en réalisant une électronique adaptée (Sensotran). De plus, la sélectivité sera abordée par le biais du contrôle de la température qui sera intégré au microsystème et par l'utilisation d'une matrice de micropoutres fonctionnalisées différemment. En fin de projet, la société Sodemasa se chargera de tester le capteur dans des conditions réelles et de les comparer avec les systèmes de détection déjà en place.

Côté IMS, la collaboration forte avec TEMEX-Ceramics et la thèse en co-tutelle de *Pierrick Clément* que je co-encadre avec le Pr E.Llobet de l'URV conforte ce projet. Les performances du transducteur seront optimisées en terme de qualité du signal (facteur de qualité, bruit). Un travail autour d'une meilleure densification de la poutre PZT et le bon choix des dimensions de la poutre est à l'étude.

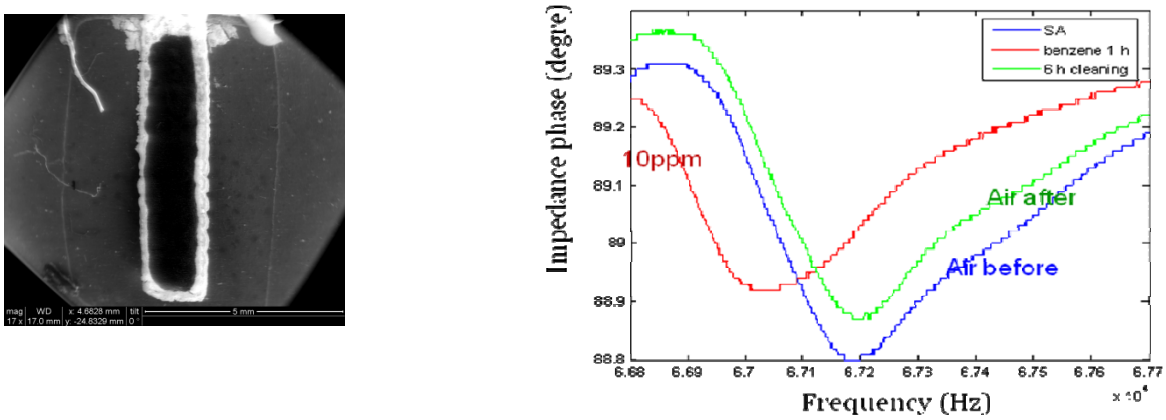


Figure V.2 : Détection (courbes de phase de l'impédance) à l'aide d'une poutre sérigraphiée à base de PZT fonctionnalisée au charbon actif (sensibilité obtenue de 13Hz/ppm)

V.2.2.Récupération d'énergie : inorganique et organique

Cadre
ANR ELENA : porteur CRPP, co-direction de thèse, 2013-2017
PHC franco-thai : porteur IMS, 2012-2013

- ***ANR ELENA- Récupération d'énergie mécanique à l'aide de polymères***

Le projet ELENA (Giant ELEctrostriction of soft NAnomaterials for energy harvesting) concerne la récupération d'énergie grâce aux vibrations mécaniques pour l'alimentation de MEMS sans fil et les réseaux de capteurs autonomes. Le consortium regroupe 3 Laboratoires académiques ayant des expertises en chimie, physique, conception et fabrication de MEMS et électronique (CRPP porteur, LOF et IMS) et une entreprise travaillant dans le domaine de l'électronique organique (Rhodia-Solvay). Pour la récupération d'énergie, le choix s'est porté sur des capacités variables à base de matériaux électrostrictifs (i.e. dont les propriétés diélectriques changent sous déformation) qui présentent l'avantage d'être aisément intégrables et fonctionnant à basse tension (Tab.V.1). L'originalité de ce projet consiste à obtenir de grandes variations de capacités sous déformations mécaniques en utilisant des nanocomposites sous le seuil de percolation (polymère poly-dimethyl siloxane chargé avec des nanotubes de carbone conducteur). Les différentes études menées au cours de ce projet sont résumées sous forme de « WorkPackage » figure V.3. L'IMS, associé au LOF et au CRPP pour les parties synthèse des matériaux à électrostriction géante et caractérisation (WP1, coordinateur P. Poulin CRPP et WP2 coordinateur A. Colin LOF), intervient dans ce projet pour la partie intégration des nanocomposites dans des MEMS organiques ou hybrides (WP3-coordinateur I. Dufour IMS), avec l'électronique associée (WP4- coordinateur JM Vinassa IMS).

Type	Advantages	Disadvantages
Piezoelectric	1. No separate voltage source. 2. Voltages of 2 to 10 volts. 3. No mechanical stops. 4. Highest energy density.	1. Microfabrication processes are not compatible with standard CMOS processes and piezo thin films have poor coupling.
Electrostatic	1. Easier to integrate with electronics and microsystems 2. Voltages of 2 to 10 volts.	1. Separate voltage source needed. 2. Mechanical stops needed.
Electromagnetic	1. No separate voltage source. 2. No mechanical stops.	1. Max. voltage of 0.1 volts. 2. Difficult to integrate with electronics and microsystems.

Tableau V.1 : Avantages and inconvénients des technologies utilisées pour la récupération d'énergie

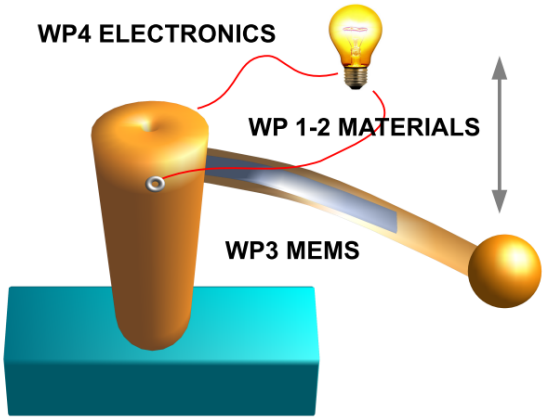


Figure V.3 : Le projet ELENA se divise en 4 « WorkPackage » : de la production de matériaux électrostrictifs (WP1 et WP2) à la caractérisation de l'énergie électrique (WP4) récupérée par le MEMS organique, structure mécanique vibrante (WP3)

Mon implication dans le projet ELENA se fera dans le Work Package 4 « fabrication de MEMS capacitifs de type micropoutres intégrant la couche électrostrictive » avec un co-encadrement de thèse prévu en 2013, avec C. Ayela. Pour la réalisation de la micropoutre (Fig.V.4), plusieurs procédés de fabrication alternatifs seront utilisés : la technique de sérigraphie associée à la technique de la couche sacrificielle et le dépôt par spray associé à un masquage à l'aide de microstrencil. Ces deux techniques ont déjà permis la réalisation de poutres polymères au Laboratoire pour des applications capteurs de gaz (Fig.V.5) et présentent des avantages connus en terme de coût, choix des matériaux en lien avec les propriétés (Module d'Young, masse volumique, etc.) et fabrication collective tout comme la technologie silicium. Pour la réalisation de la poutre de faible rigidité, la technique de spray par masquage sera alors plus appropriée (dépôts fins et bonne résolution) alors que pour l'extrémité de la poutre comportant un élément épais et lourd, la technique de sérigraphie sera préférée (dépôt épais). La difficulté résidera dans la partie jonction entre ces deux parties. Enfin, l'intégration par impression encore (sérigraphie, dépôt par spray ou jet d'encre) de la couche capacitive se fera sur la partie la plus souple de la poutre là où les contraintes et déformations sont les plus élevées. L'alignement et la compatibilité entre couches seront des difficultés supplémentaires au cours de cette intégration. Des modélisations et caractérisations permettront l'optimisation de la structure poutre.

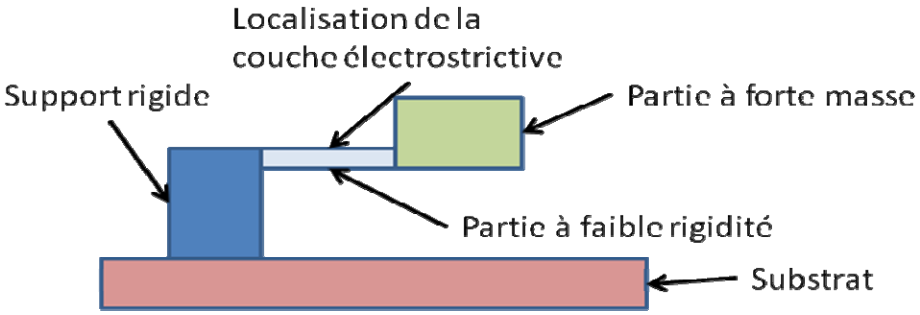
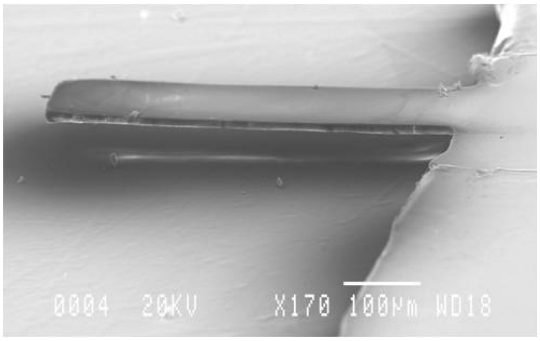
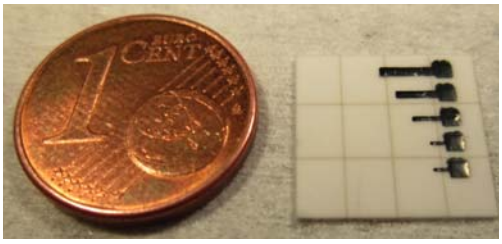


Figure V.4 : Exemple de géométrie de poutre proposée pour le projet ELENA



a) Poutre en SU8 de taille 400x100x5µm^3



b) Poutres sérigraphiées en epoxy chargé au carbone de taille 1mmx220µmx40µm pour les plus petites

Figure V.5: Poutres polymères fabriquées au laboratoire grâce aux techniques alternatives a) dépôt par spray avec microstencil, (b) sérigraphie

- ***PHC Franco-thailandais- Utilisation de matériaux électrocaloriques pour le refroidissement***

Laboratoires impliqués : Material Physics, PSU, (Songkla, Thailande) et MTEC, (Bangkok, Thailande) et LGEF (Lyon), LOCIE (Univ. Savoie, Chambéry) et IMS

Le but de ce projet porté par l'IMS et qui fait suite à un projet PHC impliquant déjà l'IMS, le PSU et le LGEF est d'étudier la faisabilité de dispositifs électro-caloriques performants autour de la température ambiante. Le but est de montrer leurs potentialités pour la récupération d'énergie et pour le rafraichissement de bâtiment. Dans le dernier cas, des variations importantes de températures de 10-20°C autour de la température ambiante de 20°C sont attendues. L'utilisation de l'effet électro-calorique de matériaux diélectriques, plus particulièrement des matériaux ferroélectriques ou des polymères spécifiques sous forme de couches minces et couches épaisses est envisagé pour cette application rafraichissement.

Notre rôle est de structurer des dispositifs de dimensions moindres sous forme de couches épaisses permettant de favoriser une diffusion rapide de la chaleur et par voie de conséquence à une augmentation de la puissance du système. L'expertise des laboratoires PSU, LOCIE et du LGEF dans le choix des matériaux électrocaloriques (type par exemple PMN-PT (1-x)[$Pb(_{Mg1/3}Nb_{2/3})O_3$]-x[$PbTiO_3$]) pour une application à température ambiante) et leur caractérisations électriques et nos compétences dans le domaine des films épais auto-supportés doivent permettre l'élaboration de dispositifs dont le rapport surface/volume est

favorable à la cinétique d'échange de chaleur avec le milieu extérieur. Les connaissances reconnues du laboratoire MTEC vont permettre une bonne caractérisation physicochimique de ces matériaux. La récupération d'énergie sera enfin basée sur un traitement non-linéaire de la tension de sortie qui permet d'augmenter la conversion d'énergie, nouvelle technique développée au LGEF permettant d'obtenir jusqu'à 10 fois plus d'énergie par cycle que l'approche classique.

V.2.3. Piézocomposites

Cadre
Projet de maturation Région PICOSSER : porteur IMS, deux ingénieurs contractuels, 2012

Ce projet PICOSSER (PIezoCOmpositeS SERigraphiés) constitue une application directe des améliorations auxquelles j'ai participées et qui ont été apportées au niveau de la technologie de microstructuration directe de composants en couches épaisses sérigraphiées.

Un premier financement de la Région Aquitaine a été obtenu récemment en partenariat avec les sociétés TEMEX-Ceramics et RESCOLL et le concours de l'ICMCB et de l'ISAE-Toulouse envisageant l'utilisation de composants de type « piézocomposite » pour la détection de vibrations et/ou l'actionnement dans les structures composites. La principale difficulté de ce projet est de réaliser des composants de dimensions millimétriques voire centimétriques de faible épaisseur (quelques centaines de microns). Les conditions d'élaboration de ces structures hétérogènes influent fortement sur leur géométrie et les caractéristiques électromécaniques, ces dernières devant se rapprocher de celles des céramiques massives. Compte tenu de la confidentialité de ce programme, il n'est pas possible d'en donner les détails. Cependant, il est intéressant de noter qu'un programme en trois phases a été retenu : si les résultats sont prometteurs, ils devraient permettre d'enclencher les deux étapes suivantes comportant la participation de la SATT (PRES Nouvelle Université Bordeaux) et d'OSEO pour un transfert industriel.

CURRICULUM VITAE DETAILLE

SOMMAIRE

I. ACTIVITES DE RECHERCHE 6

I.1 RESUME 7

a. 1992-1996 : THESE à L'IXL (devenu IMS) 7

b. 1996-1998 : Post-doctorat à l'IMT Karlsruhe 7

c. 1998-2003 : ATER IMS et début de MCF 8

d. Depuis 2003: MCF IMS 9

I.2 PUBLICATIONS LES PLUS SIGNIFICATIVES 12

I.3 MANAGEMENT DE LA RECHERCHE 12

I.4 TRANSFERT TECHNOLOGIQUE 14

I.5 SYNTHESE DES TRAVAUX/PERSPECTIVES 14

II. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT 17

II.1 PRESENTATION SUCCINTE DES ENSEIGNEMENTS 18

II.2 RESPONSABILITES d'UNITES d'ENSEIGNEMENTS 19

II.3 ACTIONS PEDAGOGIQUES 20

III. ACTIVITES ADMINISTRATIVES OU COLLECTIVES 22

III.1 ENSEIGNEMENT 22

III.2 ADMINISTRATIVE 23

III.3 COLLECTIVE 23

III.4 ACTIVITES DIVERSES 24

IV. PRODUCTION SCIENTIFIQUE 25

IV.1 PUBLICATIONS DANS DES REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITES DE LECTURE 25

IV.2 CONFÉRENCES INVITÉES 27

IV.3 CHAPITRES D'OUVRAGE 27

IV.4 BREVETS 28

IV.5 COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES AVEC ACTES 28

IV.6 SEMINAIRES, COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES A DIFFUSION RESTREINTE 32

IV.7 PRIX 35

IV.8 CONTRATS DE RECHERCHE AVEC INDUSTRIELS 35

IV.9 PROJETS DE RECHERCHE (REGION, ANR..) 36

IV.10 PROJETS DE VALORISATION 37

IV.11 ENCADREMENTS SCIENTIFIQUES 37

IV.12 DIVERS 39

Etat civil

Hélène DEBEDA ép. HICKEL

Née le 10 Juin 1969 à Bègles 33, 2 enfants (7 et 10 ans)

Diplômes et titres universitaires

1987 : Baccalauréat Série C, mention AB, Lycée Victor Louis Talence

1992 : Diplôme Ingénieur INSAT, Physique de Matériaux, Université Paul Sabatier, Toulouse

1992 : D.E.A, Instrumentation et Mesures, Université Paul Sabatier Toulouse, Mention AB

1996 : Docteur Université Bordeaux 1, spécialité électronique, Mention : très honorable avec félicitations du jury
Bourse BDI CNRS, Laboratoire d'Etude de l'Intégration des Composants et Systèmes Electroniques (IXL – CNRS UMR 5818 – ENSEIRB – Université Bordeaux 1)

Titre : "Dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane réalisés en technologie hybride couches épaisses" sous la direction de Francis MENIL Directeur de Recherches CNRS

Fonctions occupées

2001- Maître de Conférences Université Bordeaux 1- Laboratoire IMS

2000-2001 : ATER à l'I.U.T. Mesures Physiques de l'Université Bordeaux 1, rattaché au Laboratoire IXL de Bordeaux 1

1999-2000 : ATER à l'U.F.R de Physique (1/2 poste) et à l'I.U.T. Mesures Physiques (1/2 poste) de l'Université Bordeaux 1, rattaché au Laboratoire IXL de Bordeaux 1

1998-1999 : ATER (1/2 poste) à l'U.F.R de Physique de l'Université Bordeaux 1, rattaché au Laboratoire IXL de Bordeaux 1

1996-1998 : POST-DOCTORAT en Allemagne à l'Institut de MicroTechnologie (IMT) de Karlsruhe, Bourse européenne du programme Human Capital and Mobility

Fonction actuelle

Maître de Conférences, classe normale, 6ème échelon, emploi n° 6300MCF0861

Etablissement : UFR de Physique, Université Bordeaux 1

Section C.N.U : 63-Electronique, Optronique et Systèmes

Laboratoire d'accueil : Laboratoire IMS, Université Bordeaux 1-UMR5218 CNRS-IPB, 351 Cours de la Libération F-33405 TALENCE Cedex

Tél : 05 40 00 83 36 *Fax* 05 56 37 15 45 *mél* : helene.debeda@ims-bordeaux.fr

Chercheur dans l'équipe *PRIMS* (PRINted Microelectromechanical Systems) dirigée par le Pr. Isabelle DUFOUR, Groupe Electronique organique et MEMS/ Pôle du Matériau au Composant

Activités de recherches : Etude et microstructuration de composants et microsystèmes en couches épaisses. Ces recherches concernent des matériaux à propriétés particulières (piézoélectriques, piézorésistives, semiconducteurs, catalytiques, luminophores, à transition de spin..) et de taille variée pouvant être nanométrique, que nous mettons en forme à l'aide de procédés novateurs (adaptation de la compacité des couches, technique de la couche sacrificielle, encres de type composites). Les applications concernent les capteurs, actionneurs ou des transducteurs pour la récupération d'énergie thermique ou mécanique.

Mots clés : composants, microsystèmes, couches épaisses, sérigraphie, technique couche sacrificielle

I. ACTIVITES DE RECHERCHE

Mes activités de recherche sont principalement orientées vers la conception et la microstructuration des composants et microsystèmes à l'aide de technologies alternatives, souvent complémentaires à la technologie Silicium. Elles comportent quatre périodes principales. En **1992**, mes travaux de thèse au Laboratoire IXL de Bordeaux (devenu IMS) concernent la mise au point de dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane fiables, la technologie couche épaisse de sérigraphie ayant été utilisée pour la fabrication de ces microcapteurs. En **1996**, lors d'un séjour post-doctoral en Allemagne à l'IMT Karlsruhe (Institut de Microtechnologies), je m'intéresse aux microactionneurs piézoélectriques et m'initie à la technologie LIGA pour le développement d'un nouveau procédé technologique intégrant des microstructures sur un substrat piézoélectrique. En **1998**, de retour au laboratoire IXL devenu ensuite IMS, je travaille à nouveau dans le domaine des couches épaisses sérigraphiées. Des études sur l'influence de la porosité des couches et des interactions entre les éléments constituant les composants (électrodes, couches sensibles) sur les propriétés de composants sont alors entreprises. Puis en **2003**, je me focalise plutôt sur les procédés de mise en œuvre de microstructures mobiles avec un nouveau procédé breveté dit de la couche sacrificielle et les applications qui en découlent. Dans le même temps, une mise en valeur de matériaux novateurs de taille micrométrique ou nanométrique est réalisée avec le développement de composants basés sur des couches composites sérigraphiées. Enfin, depuis Juin 2012, une évolution naturelle vers l'électronique organique se fait puisque l'équipe PRIMS (PRInted Microelectromechanical Systems) à laquelle je suis rattachée fait partie du groupe Electronique Organique et MEMS. Je participe au LABEX AMADEUS et à la mise en place de l'EQUIPEX ELorprintec.

Je présente ci-dessous un résumé de mes différents travaux ayant donné lieu à des publications. Ils m'ont permis de m'initier et de prendre la responsabilité de programmes de recherches conduisant parfois au transfert technologique. Enfin, ces recherches se poursuivent sur la microstructuration de composants et microsystèmes.

I.1 RESUME

a. 1992-1996 : THESE à L'IXL (devenu IMS)

Le problème de la ***détection sélective de méthane en milieu domestique à l'aide de microcapteurs*** constituait le sujet de mes travaux de thèse. De par leur principe, la majorité des capteurs de gaz inflammables commercialisés (capteurs à oxyde semiconducteur ou capteurs catalytiques) ne sont pas sélectifs. Leur utilisation dans des locaux domestiques ou industriels conduirait à un taux trop important de fausses alarmes, causées par la présence de vapeurs d'alcool, de propane contenu dans les bombes aérosol, etc. Dans le cadre d'une collaboration avec GDF, nous avons conçu et réalisé au Laboratoire IXL plusieurs dispositifs pour la détection sélective de méthane en milieu domestique, à l'aide de la technologie couches épaisses utilisant des dépôts sérigraphiés. Celle-ci est en effet bien adaptée à une fabrication reproductible à faible coût de microcapteurs, indispensable pour une application grand public. Pour résoudre le problème de sélectivité, nous nous sommes inspirés d'un concept basé sur la différence d'activité catalytique entre le palladium et le platine, vis à vis de la combustion du méthane. Cinq dispositifs multi-capteurs ont ainsi été conçus et réalisés, basés sur des microcapteurs à oxyde semiconducteur et/ou catalytiques. Il s'est avéré que ce travail de thèse, en apparence appliqué, a cependant nécessité des recherches de nature plus fondamentale portant sur des domaines divers tels que les phénomènes de diffusion, de frittage, les interactions gaz-solide, et de manière générale les phénomènes physico-chimiques susceptibles de se manifester au niveau des couches sensibles, et de leur interface avec les autres éléments des microcapteurs. Dans la perspective d'une application grand public, la fiabilité des capteurs est un paramètre qui devait être également bien maîtrisé. A cet effet, de nombreuses études de reproductibilité, vieillissement, empoisonnement, résistance mécanique ont été effectuées. *S*ur la base de mes travaux, une cinquantaine de prototypes de détecteurs de méthane incluant l'électronique de commande ont été réalisés au Laboratoire à la demande de GDF.

b. 1996-1998 : Post-doctorat à l'IMT Karlsruhe

L'objectif de mon post-doctorat de deux ans était de ***démontrer la faisabilité d'un nouveau concept consistant à intégrer des microstructures LIGA*** (acronyme allemand pour lithographie RX, électrodéposition et moulage) ***sur un substrat piézoélectrique***. A cet effet, des prototypes de micro-actionneurs piézoélectriques LIGA pour une application optique ont été réalisés. Ce nouveau concept, consistant à intégrer des structures LIGA sur un substrat piézoélectrique, a été choisi pour deux raisons :

- la technologie LIGA, s'inspirant des techniques de la micro-électronique, est bien adaptée pour fabriquer en série des microstructures 3D mobiles ayant un facteur de forme élevé

- de plus, le remplacement des substrats LIGA classiques (silicium, alumine) par un substrat céramique piézoélectrique permet de valoriser certaines propriétés des matériaux céramiques piézoélectriques (réponse rapide, précision du déplacement et force élevée).

On comprend alors l'intérêt de la combinaison LIGA-substrats piézoélectriques dans le domaine des microsystèmes. Elle offre en effet la possibilité de fabriquer des micro-actionneurs pouvant avoir une fonction mécanique (micro-pince), électrique (micro-relais) ou optique (interféromètre Perot-Fabry, chopper).

Des tests préliminaires ont d'abord été réalisés :

1. Une caractérisation des propriétés piézoélectriques de substrats mono-couche et multi-couches type $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ appelé communément PZT a été entreprise avant et après chaque étape de la technologie LIGA. Nous avons ainsi démontré que les propriétés piézoélectriques n'étaient pas altérées par le procédé LIGA.

2. Certaines étapes du procédé de fabrication LIGA ont été adaptées aux substrats piézoélectriques. Une attention particulière a été portée à la technique de la couche sacrificielle (permettant d'avoir des structures mobiles) et à l'adhésion de toutes les couches inactives (électrodes, microstructures électro-déposées) sollicitées lors de la mise sous tension du substrat piézoélectrique.

Une fois le procédé de fabrication défini, les premières structures LIGA -simples poutres fixées à leurs deux extrémités sur le substrat piézoélectrique de 0,5mm d'épaisseur- ont permis d'amplifier de manière importante la contraction de ce substrat , contraction de quelques microns entrainant un déplacement de plus de 100µm du milieu de la poutre. Après avoir démontré la faisabilité du projet, la forme des structures LIGA a été modifiée pour une application en micro-optique : il s'agissait d'atténuer ou moduler la lumière se propageant dans les fibres optiques. Les résultats étaient prometteurs puisqu'un brevet allemand a été déposé sur cet atténuateur.

c. 1998-2003 : ATER IMS et début de MCF

Après mon stage post-doctoral, je rejoins l'IMS dans le groupe Microsystèmes où l'on me propose d'***élaborer de nouveaux composants à propriétés particulières*** (varistances, capteurs de gaz, substrats chauffants,…) en optimisant et/ou « enrichissant » la technologie couches épaisses standard basée sur la technique de dépôt par sérigraphie. J'ai pu ainsi participer au co-encadrement de 3 thèses. Au cours de ces travaux nous avons fait évoluer ce procédé de fabrication en proposant

une nouvelle méthode de densification des dépôts. Pour les capteurs de gaz, les études portant sur la détection de monoxyde d'azote (NO) dans les gaz d'échappement automobile ont conduit à utiliser un capteur ampérométrique à zircone, mesurant l'oxygène lié à la dissociation catalytique du NO au travers d'un filtre de spinelle $MgAl_2O_4$ situé en amont du capteur d'oxygène *(thèse de Véronique Coillard)*. Nous avons alors montré que la densification de la couche épaisse de spinelle par recuits successifs conditionnait la réponse du capteur au monoxyde d'azote. Nous nous sommes également intéressés aux dépôts sérigraphiés de fortes épaisseurs de cuivre sur alumine, solution alternative au Direct Bonding Copper (DBC) utilisé en électronique de puissance *(thèse de Omar Rachidi)*. Pour obtenir une compacité aussi élevée et ainsi rendre possible le passage de forts courants, un procédé de fabrication non-standard a été mis au point au Laboratoire. Ce procédé nécessitait des conditions d'impression particulières (un dépôt multicouches), une élévation de la température de cuisson (proche de la fusion du cuivre), une atmosphère de cuisson parfaitement contrôlée (zonage et concentration de quelques ppm d'O_2 pour éviter l'oxydation du cuivre) et enfin une utilisation des propriétés de l'eutectique « Cu/O » (accrochage sur le substrat). Pour les varistances, composant de protection contre les surtensions utilisé en électronique, une étape de pression avant cuisson des couches de ZnO sérigraphiées (pressage isostatique d'environ 40MPa) a permis d'améliorer la densification des couches et de se rapprocher ainsi des propriétés des céramiques massives de même composition. Outre la composition et la compacité de la couche active à base de ZnO, l'optimisation des propriétés des varistances a permis de mettre en évidence l'importance des interactions ZnO/électrodes constituant le composant. Ainsi, nous avons démontré que la présence d'oxyde Bi_2O_3 dans la composition des électrodes améliorait le coefficient de non linéarité du ZnO, ce dernier se rapprochant sensiblement de celui des varistances massives *(thèse de Marie-Pascale Martin)*.

Durant cette période, j'ai aussi participé à des actions ponctuelles par une mise au point d'un dispositif original de mesure de diffusion de l'oxygène et une étude sur le temps de réponse des capteurs.

d. Depuis 2003: MCF IMS

Depuis ma titularisation, mes activités de recherche sont principalement axées sur la ***mise au point d'un procédé de fabrication novateur associé à la technique de la couche sacrificielle*** pour des applications dans le domaine des microsystèmes. De plus, une partie plus récente de mes activités concerne la mise en valeur et la caractérisation de matériaux à propriétés particulières (luminophores, bistables) grâce à la réalisation de composants sérigraphiés à partir d'encres composites constituées de ces matériaux.

Compte tenu de mes compétences acquises précédemment, j'ai fortement participé à la mise au point de la technique de la couche sacrificielle associée à la technique couches épaisses sérigraphiées *(thèse de Patrick Ginet)*. Nous avons alors travaillé autour d'un nouveau thème de recherche très prometteur sur les microsystèmes en technologie couches épaisses. Au même titre que les MEMS silicium sont issus des technologies des circuits intégrés, nous avons réussi à transposer la technologie standard couches épaisses à la libération partielle ou totale de couches épaisses d'or du substrat sur lequel elles sont réalisées. Nous avons mis au point ce procédé qui combine la sérigraphie et la méthode de la couche sacrificielle à base de carbonate de strontium. Un brevet sur ce procédé innovant a été déposé en 2006 par le CNRS étendu depuis à l'Europe et très récemment aux Etats Unis et au Japon. Pour la première fois, des dépôts épais sérigraphiés ont pu être élaborés et pour certaines applications, actionnés indépendamment du substrat:

- ✓ Microcanaux
- ✓ Résistances chauffantes suspendues pour fusibles ou capteurs catalytiques
- ✓ Micropoutres vitro-céramiques pour capteurs de forces
- ✓ Actionneurs thermiques
- ✓ Composants piézoélectriques à base de PZT :
  - Micropoutres résonants dans le plan suivant un mode longitudinal, inhabituel et extrêmement difficile à obtenir avec les technologies de microstructuration connues (Si, LTCC, …) et présentant un bon facteur de qualité. Des potentialités de détection en milieu gazeux et liquide ont été mises en évidence.
  - Patchs pour détection et actionnement. Dans ce cas là les éléments sont complètement désolidarisés du substrat.

Les études sur les poutres piézoélectriques pour capteurs de gaz ainsi que sur les poutres vitrocéramiques pour capteurs de force ont d'ailleurs fait l'objet de la *thèse de Riadh Lakhmi* que j'ai co-encadrée. Le travail sur les poutres piézoélectriques continuent puisque qu'une thèse en co-tutelle avec Tarragone (*thèse de Pierrick Clément*) a été démarrée en 2012 et porte sur l' étude de capteurs de benzène (ppb) à base de micropoutres piézoélectriques, fonctionnalisés à l'aide de nanopoudres. L'étude sur les patchs piézocomposites est également d'actualité puisque faisant partie d'un projet de maturation région (PICOSSER) démarré depuis Janvier 2012, et impliquant 2 entreprises régionales (TEMEX-ceramics et Rescoll) ainsi que les laboratoires ICMCB et ISAE à Toulouse.

Le deuxième volet de mes activités concerne les composants sérigraphiés composites à base de matériaux novateurs. En lien avec le Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) Matériaux Aquitaine

initié en 2009, des collaborations avec 2 groupes de l'ICMCB principalement (groupe 3 Matériaux pour l'optique et groupe 6 Sciences Moléculaires) ont ainsi permis de développer des encres composites à base de résine et de matériaux aux propriétés particulières: luminophores ou matériaux bistables de taille micrométrique puis nanométriques pour des applications respectives dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage. Des dépôts de ces encres à base de luminophores dopés terre rares ($Y_3Al_5O_{12}$:Ce) ou elpasolites (Rb_2KInF_6:Ce^{3+}) ont ainsi pu être sérigraphiés en vu d'améliorer le rendu de couleur « plus blanc » de LED bleues. Des encres à base de particules bistables (type $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$) ont permis de réaliser un afficheur, le but ultime étant d'aller vers l'électronique moléculaire. Ces derniers travaux s'inscrivent dans le cadre de la *thèse de Céline Etrillard* que j'ai co-encadrée.

Production scientifique

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture	24
Conférences invitées	7
Communications dans des congrès avec actes	40
Contrats de recherche ANR Région Aquitaine GIS Matériaux Aquitaine Valorisation Avec industriels	 2 dont 1 coordinatrice 3 dont 1 porteur 2 4 dont 2 coordinatrice 6 (participation)
Chapitres d'ouvrage	1 national + 1 international
Brevets	14
DEA / Masters co-encadrés	3
Post-doctorat co-dirigé	1
Thèses co-dirigées	3 soutenues (15/12/03, 18/11/11,20/12/11), 1 en cours

Thèses (co-encadrements)

1- Réalisation de varistances sérigraphiées à base de ZnO pour des applications en électronique de puissance : influence des électrodes sur les propriétés électriques du composant de protection
M.P. Martin, bourse du Ministère, soutenue le 15 décembre 2003
Co-encadrement (50%) avec C. Lucat (DR IMS)
Devenir : Ingénieur ST Microelectronic (Tours) puis Ingénieur Plateforme CANOE (ARKEMA)

2- Micropoutres en technologie hybride couches épaisses pour applications capteurs
R. Lakhmi, bourse du Ministère, soutenue le 18 Novembre 2011
Co-encadrement (50%) avec C. Lucat (DR IMS)
Devenir : Ingénieur à l'IMS sur le projet de maturation PICOSSER jusqu'à Jvier 2013, en recherche d'emploi

3- Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés, application en électronique moléculaire
C. Etrillard, bourse GIS AMA Matériaux, soutenue le 20 Décembre 2011

Co-encadrement (10%) avec J. F Létard (DR ICMCB)
Devenir : Post-doctorat au IPCMS (Strasbourg, France)

4- Etude ce capteurs de benzène (ppb) à base de micropoutres piézoélectriques, fonctionnalisés à l'aide de nanopoudres
P.Clément , bourse du Ministère Espagnol, thèse en cours 2011-2014
Co-encadrement (40%) avec C. Lucat (10%) (DR IMS) et E. Llobet (50%) (Pr. URV Tarragone Espagne)

I.2 PUBLICATIONS LES PLUS SIGNIFICATIVES

1. Development of an intelligent methane detector
H. Debéda, L. Dulau, Ph. Dondon, F. Ménil, C. Lucat, P. Massok
Sensors and Actuators B, 44/1-3, **1997**, pp. 248-256

2. Development of miniaturized piezoelectric actuators for optical applications realized using LIGA technology
H.Debéda, T.V.Freyhold, J.Mohr, U.Wallrabe and J.Wengelink,
Journal IEEE of Microelectromechanical systems, p.258-263, Vol. 8, n°3, **1999**

3. Influence of the densification parameters on screen-printed component properties
H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Journal of European Ceramic Society, 25, 12, **2005**, 2115-2119

4. Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda and F. Ménil,
Microelectronics Reliability, 48, 6, **2008**, 872-875

5. Force sensors based on screen-printed microcantilevers
R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, C. Lucat
IEEE sensors Journal, 10, 6 **2010**, 1133-1137

6. Study of screen-printed PZT cantilevers both self-actuated and self-read-out,
R. Lakhmi, H.Debéda, M.Maglione, I. Dufour, C. Lucat,
International Journal of Applied Ceramic Technology,1-10, 2013, in press DOI:10.1111/ijac.12006

I.3 MANAGEMENT DE LA RECHERCHE

Après mes expériences de jeune chercheur en thèse et post-doctorat, j'ai appris progressivement à mener de manière autonome les activités de recherche en tant qu'ATER dès mon retour en 1998 puis en tant que MCF au Laboratoire IXL devenu ensuite IMS. Dans un premier temps j'ai encadré des stagiaires (IUT, Licence pro, élève ingénieur ou master 2 , participé aux travaux de thèses puis ai co-

encadré des thèses ou post-doctorat en lien avec des contrats avec des industriels ou des projets de recherche animés par les collègues F. Ménil et C. Lucat avec qui je travaille étroitement.

Depuis 3 ans, je suis de plus en plus impliquée dans le management de la recherche puisque notamment porteur de 3 projets (AAP Bordeaux1, projet CTP PiezoBenz avec l'Espagne et projet région PICOSSER) ou responsable scientifique IMS au niveau du GIS Matériaux projet COMET (porteur ICMCB JF Létard) ou LASINOV (porteur ICMCB JF Létard) ou de l'ANR AMOS 2011 (porteur ICMCB V.Jubera). Le caractère pluri-disciplinaire de mes recherches dans le domaine des technologies alternatives au silicium m'amènent à travailler avec des Laboratoires ayant des compétences dans le domaine des matériaux, de la physico-chimie… collaborations universitaires locales mais aussi nationales et internationales. Des liens avec les industriels sont aussi présents avec par exemple le projet PICOSSER qui est un projet de maturation où sont impliqués des Laboratoires (ICMCB et ISAE de Toulouse) et des industriels de la région (TEMEX Ceramics et Rescoll), ou le projet région Transpyrénéen Franco-espagnol où des industriels sont aussi présents (sociétés espagnoles Sodemasa et Sensotran).

Liste de projets dont je suis coordinatrice ou porteur à l'IMS :

- Projet GIS AMA Matériaux LASINOV (Laser Interaction and New Optical Functionality) porteur T. Cardinal ICMCB, 2008-2012, Montant 45k€

- Projet GIS AMA Matériaux COMET (Commutation Moléculaire et Technologie de l'Information) porteur JF Létard ICMCB, 2008-2012, Montant 27k€

- Projet recherche région Aquitaine COMMODORE (Commutation et magnétisme moléculaire : une nouvelle génération de matériaux pour le développement de disques optiques re-inscriptibles), porteur E. Freysz, CPMOH, 2008-2011, Montant 135k€

- Appel à projet Bordeaux 1, Etude des propriétés piézochromes d'un composite polymère à base de nanoparticules bistables et de particules de PZT, 2011 Montant 20k€

- ANR Programme blanc AMOS Advanced Materials for Optical Sensing (porteur ICMCB V. Jubera), 2011- 2015, Montant 117 k€

- Projet CTP Conseil TransPyrénéen PiezoBenz, Optimisation d'un capteur de traces de benzène (ppb) à base de micropoutre sérigraphiée piézoélectrique fonctionnalisée à l'aide de couches sensibles organiques et/ou inorganiques, 2012-2014, Montant 18 k€

- Passeport Aquitaine Valorisation, Réalisation par la méthode de la couche sacrificielle d'un capteur/actionneur à base de piézocomposite sérigraphié, 2012-2013, Montant 69k€

- Projet de maturation région Aquitaine PICOSSER (Piezocomposites sérigraphiés), 2012, Montant 174 k€

Collaborations universitaires et industrielles en lien avec des projets où je suis coordinatrice ou porteur:

Locales : ICMCB, LOMA, LCPO, LOF et CRPP

Nationales : LGEF INSA Lyon, LOCIE Université de Savoie, ISAE Toulouse, IPREM, LCC

Internationales : Espagne : Université de Tarragone (URV), San-Sébastian (CEIT), Université Publique de Navarre, Université de Saragosse (INA); Thailande : Prince of Songkla University (Songkla), MTEC Institute (Bangkok)

Industrielles : TEMEX-Ceramics et RESCOLL à Pessac, Sensotran à Barcelone, Sodemasa à Saragossse

I.4 TRANSFERT TECHNOLOGIQUE

Parallèlement avec mes activités de recherche, je suis amenée à participer à des activités de transfert technologique liées à des sollicitations par des industriels. Par ailleurs, j'assume la responsabilité avec depuis 2012 de la centrale de technologie TAMIS (Technologie Alternative aux Microsystèmes Silicium). Toutes ces activités ont un lien avec les technologies basées sur les couches épaisses sérigraphiées, ou les technologies d'assemblage ou les capteurs de gaz, spécificités du Laboratoire. Nous avons été sollicités par des sociétés diverses telles que le CEA-Le Barp, EDF, la tonnelerie Demptos, ou des start-up (XMOD, Innoptics) dont les activités de transfert ont donné lieu à des contrats cités ci-dessous :

Contrats avec industriels dans le cadre de transferts technologiques

1.Gaz De France, Dispositifs de détection sélective du méthane, Montant 300 kF

2.Tonnellerie Demptos, Saint-Caprais (Gironde), Mesure de la diffusion de l'oxygène au travers du bois de chêne de tonnellerie,2002, 160kF

3.EDF, Développement d'une technologie de plaque chauffante sérigraphiée appliquée à la plasturgie à haute température,2001-2002, 140kF

4.CEA-CESTA , Etude de capteurs de température sérigraphiés sur céramique, 2005-2006, 38k€

I.5 SYNTHESE DES TRAVAUX/PERSPECTIVES

La réalisation de composants monocouche ou multicouches dédiés aux MEMS à l'aide de technologies autres que le silicium par des procédés indirects (technologie LIGA, LTCC, SU8, moulage

PDMS) ou directs (prototypage jet d'encre, extrusion, microstéréolithographie, sérigraphie, coulage en bande) est depuis quelques années très attractive.

Au cours de mes travaux de recherche, j'ai su faire évoluer la technologie couche épaisse sérigraphiées en mettant au point de nouveaux procédés de densification des composants. Par ailleurs, la combinaison originale de la sérigaphie et d'une couche sacrificielle a permis une libération partielle des dépôts du substrat sur lequel ils sont microstructurés. Sans ce nouveau procédé mis au point au laboratoire, la microstructuration de microsystèmes comportant un partie mobile était jusqu'ici impossible. Je me suis également intéressée à la technologie LIGA utilisant la technique de la couche sacrificielle et que j'ai pu modifier pour la réalisation de microstructures en nickel actionnées par effet piézoélectrique (travaux de post-doctorat à Karlsruhe-IMT Allemagne).

Les résultats scientifiques qui me semblent les plus originaux sont :

1. la mise au point intégrale au Laboratoire IMS de microsystèmes et microstructures libérées en combinant la technologie couche épaisse standard et la méthode de la couche sacrificielle, à partir d'un brevet internationalisé;
    - premiers actionneurs en couches épaisses sérigraphiées : actionneurs thermiques de cuivre ou d'argent,
    - micropoutres piézoélectriques dont le déplacement longitudinal est difficile à obtenir avec d'autre microdispositif. Le bon facteur de qualité des micropoutres permet d'envisager différentes applications (capteurs en milieu gazeux et liquide, la caractérisation des fluides, transducteurs pour la récupération d'énergie thermique et mécanique, etc.)
2. la mise au point de dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane et fiables réalisés en technologie hybride couches épaisses
3. la densification de couches sérigraphiées par ajout d'une étape intermédiaire de pressage mécanique au procédé standard de sérigraphie, avec un intérêt particulier pour les varistances, les composants pyroélectriques et la zircone,
4. l'intégration originale de structures LIGA sur substrats piézoélectriques pour pouvoir actionner les structures

Ces différents résultats peuvent répondre aux problématiques de notre société et conduire jusqu'au transfert technologique. Citons ainsi les dispositifs à base de capteurs à oxyde semiconducteurs et catalytiques valorisés avec Gaz de France, le chopper en technologie LIGA breveté en Allemagne, les actionneurs/capteurs piézoélectriques partiellement ou totalement

désolidarisés du substrat dont le procédé issu du brevet IMS internationalisé est en cours de transfert avec les sociétés régionales TEMEX-Ceramic et Rescoll.

Mes activités futures de recherche s'inscrivent parfaitement dans la continuité du développement de microsystèmes à l'aide de la technologie de microstructuration couches épaisses.

A court terme, elles s'appuient sur des projets pluridisciplinaires en cours ou acceptés récemment dont le fil conducteur reste l'utilisation de la technologie couches épaisses basée sur des dépôts par sérigraphie pour la réalisation de composants ou MEMS dédiés à des applications particulières. On peut citer des capteurs à propriétés optiques dans le cadre de l'ANR AMOS, des capteurs de benzène dans le cadre du CTP PiezoBenz, des transducteurs pour la récupération d'énergie avec l'ANR ELENA et le programme du PHC et enfin des piézocomposites avec le projet de maturation PICOSSER. Les perspectives à court terme sont directement liées aux projets précités en cours.

A plus long terme, les activités resteront centrées sur des technologies alternatives au microsytèmes avec une évolution naturelle vers l'électronique organique puisque l'équipe PRIMS (PRInted Microelectromechanical Systems) à laquelle je suis rattachée fait partie depuis octobre 2012 du groupe Electronique Organique et MEMS et participe au LABEX AMADEUS et à l'EQUIPEX ELorprintec. D'autres technologies alternatives de microstructuration à des échelles plus petites de type nanoinprint, et jet d'encre seront ainsi explorées.

II. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Ma formation d'ingénieur généraliste à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSAT) avec une spécialité Physique de matériaux, associée à mes activités de recherche autour des capteurs, microsystèmes et microtechnologies m'a orientée vers des enseignements autour de :

- **l'informatique de base pour physiciens** (Langage C ou LabView ou Labwindows ou Maple), niveau IUT, IUP ou licence 2 et 3
- **l'électronique de base** analogique ou numérique (Licence 1 et 2 ou IUT)
- **des capteurs et microsystèmes** (Licence 3, Master 2)
- **des technologies de microassemblage** (Licence 3 à Master2)
- **des propriétés des matériaux pour la microélectronique** (Master 2)

Le tableau ci-dessous résume l'état de mes services depuis mon affectation en 2001 par année, avec la répartition entre Cours, Cours Intégrés (CI), TD et TP (source SGSE depuis 2006)

Année universitaire	*Activités coordination/ responsabilités*	*Cours*	*TD/CI*	*TP*	*Service total (eq.TD)*
2001/2002		*-*	*66*	*185*	*210h*
2002/2003		*4,7*	*80*	*93*	*202h*
2003/2004		*9,3*	*153*	*111,2*	*241,1h*
2004/2005		*8,7*	*115,3*	*137,2*	*219,7h*
2006/2007		*14,8*	*71,4*	*79*	*146,3(80%)*
2008/2009		*23,5*	*73,4*	*66,4*	*153 (80%)*
2009/2010		*32*	*117,3*	*41,5*	*193 (80%) passage hTD=TP*
2010/2011	*12*	*27,3*	*115,8*	*39,4*	*195*
2011/2012	*20*	*8*	*98*	*44,2*	*193,5*

II.1 PRESENTATION SUCCINTE DES ENSEIGNEMENTS

1992-1994 : Cours de soutien de Mathématiques au Lycée Technique de Talence, Seconde-Terminale, section Sports-Etudes Hand-Ball (4h/semaine)

1994-1995 : Vacataire à l'IUT de Mesures Physiques de Bordeaux 1

Travaux pratiques d'informatique instrumentale en 1ère et 2ème année sous Labwindows CVI (160hTP)

1998-1999- ATER 1/2 UFR de Physique Bordeaux 1

- Travaux pratiques d'Electronique en DEUG A 2ième année
- Travaux Pratiques de Maple à l'I.U.P. G.E.I.I. , 2ième année
- Travaux dirigés de Langage C à l'I.U.P. G.E.I.I., 1ième année
- Travaux pratiques de Langage C en Licence E.E.A.

1999-2000- ATER IUT Mesures Physiques Bordeaux 1

- Travaux pratiques d'électricité (TP Cours et TP classiques) en 1ère année
- Travaux pratiques d'électronique en 1ère et 2ième année
- Travaux pratiques d'informatique instrumentale en 1ère et 2ème année sous Labwindows CVI et Labview
- Encadrement de stages de 2ième année
- Intervention à l'UFR de Physique – département EEA pour l'encadrement du stage de DESS de microélectronique hybride (12H)
-

2000-2001- ATER 1/2 poste IUT Mesures Physiques Bordeaux 1 et ½ poste UFR de Physique Bordeaux 1

Enseignements à l'I.U.T. Mesures Physiques :

- Travaux pratiques d'électronique en 2ième année
- Travaux pratiques d'informatique instrumentale en 1ère et 2ème année sous Labwindows CVI et Labview

Enseignements à l'UFR de Physique :

- TER, Travaux d'Etude et de Recherche.
- Stage en DESS de micro-électronique hybride intitulé « Technologie, intégration ».
- Travaux de Réalisation (TR) en électronique à l'I.U.P. Génie G.E.I.I., 1ière année
- Travaux pratiques de Langage C en Licence E.E.A.

Depuis 2001- Maitre de Conférences UFR de Physique Bordeaux 1

Licence 1 à Licence 3:

Licence 1

- *semestre 1*, MISMI, Physique et Ingénierie, partie électronique : cours, TD et TP
- *semestre 1,* MISMI, Méthodologie, TD
- *semestre 2,* Physique et Ingénierie, Instrumentation et Electronique, Cours, TD et TP
- *semestre 2*, Physique et Ingénierie, Circuits, TD et TP

Licence 2

- *semestre 3*, Physique et Ingénierie, Electronique numérique, TD
- *semestre 3*, Physique et Ingénierie, Informatique, TP

- *semestre 4 :* responsable stages

Licence 3

- *semestre 5*, Licence EEA, Langage C, TP
- *semestre 6*, Licence EEA, Capteurs, Cours, TD, TP
- *semestre 6*, stage Microassemblage

Master 1 à master 2 :

Master 1

- *Semestre 8* : Microassemblage, Cours et TP

Master 2

-*Semestre 9 :*

Master Qualité Fiabilité, UE Du Composant au Système, Propriétés de matériaux pour la microélectronique, Cours

Master Microélectronique, Cours Microsystèmes

Master ISI, Cours « Microsystèmes sérigraphiés »

-*Semestre 10* : Master Microélectronique, Stage microassemblage

IUP GEII

3ième année, informatique industrielle

Interventions hors UFR Physique, nationales :

Ecole d'ingénieurs IPB ENSEIRB-Matmeca , 1ère année Formation Ingénieur en Systèmes Electroniques Embarqués, module SEE6-C- ME101 Technologies de fabrication, Cours Intégrés/TP microassemblage (5h, 2009 et 2013)

Ecole d'ingénieurs IPB ENSEIRB-Matmeca , IPB-ENSEIRB MatMeca, 3ième année mutualisé avec Master 2 QFiabilité UE Du Composant au Système, Propriétés de matériaux pour la microélectronique, Cours (6h de 2007 à 2010)

Licence Professionnelle Gestion de la Production Industrielle (GPI), spécialité Métiers de la Microélectronique et des Microsystèmes, CI et TP technologies de microassemblage (chaque année depuis 2007 3hCI et entre 10 et 20hTP)

Master 2 Microélectronique Université Paul Sabatier Toulouse, Stage microassemblage, 2006 (12h)

Ecole d'Ingénieur ENSCI Limoges, Stage microassemblage 2005-2006 (10h)

Interventions hors UFR Physique, internationales :

Master 2 Microélectronique International Nankin, Cours Intégrés/TP de microassemblage (10h, 2011 et 2012)

II.2 RESPONSABILITES d'UNITES d'ENSEIGNEMENTS

- 2000-2001 : Travaux d'Etudes et Réalisations TER
- 2003-2004 : Responsable stage DEUG 2ième année EEA

- Depuis 2002 : Stage microassemblage (à l'UFR ou à l'IUT)
- 2009-2011 : Instrumentation et mesures, UE PNG208
- Depuis 2009: MISMI Physique et ingénierie EEA, UE MIS103 devenu Q1MI1005

II.3 ACTIONS PEDAGOGIQUES

Par ordre chronologique, j'ai participé aux actions pédagogiques suivantes :

Licence 3, semestre 6, TER, Travaux d'Etude et de Recherche. A ce titre, j'ai contribué à définir les modalités de ces TER devant permettre aux étudiants d'acquérir un esprit de synthèse, une autonomie dans leur travail, et enfin apprendre à rédiger un compte-rendu et présenter oralement leur travail.

Stage microassemblage , licence 3 à master 2 et niveau PhD:

Depuis mon arrivée en 2001 en tant que Maitre de Conférences, j'ai participé à l'évolution du contenu des stages de microassemblage avec une prise de responsabilité dès 2002. Des nouveaux modules en lien avec les technologies d'assemblage (câblage, brasage, sérigraphie, reports composants CMS) ou les microsystèmes ont été mis en place à mon initiative. En 2007, une communication au Colloque dédiée à l'enseignement CETSIS (ref S9, partie V.6 *)* a d'ailleurs été consacrée au contenu de ce stage « rénové ». A noter que depuis peu, ce stage proposé aux filières locales « s'internationalise ». En effet le stage est proposé à des étudiants chinois de Nankin réalisant un master international en microélectronique ainsi qu'à des étudiants européens en doctorat (programme Eurodots en lien avec le CNFM)

Licence 1, semestre 2, Instrumentation et mesures, **UE PIN2011 devenue PNG2O8** : réalisation d'un nouveau TP « mesure de température » utilisant une thermistance et électronique associée (pont de Wheatstone et montage d'amplification)

Master 2, semestre 9, Propriétés des matériaux pour la microélectronique (UE EEA931) : Création d'un nouveau cours où les propriétés thermiques et mécaniques, une fois définies, sont étudiées pour des matériaux céramiques, alliages ou polymères utilisés dans les substrats, les brasures, les résines d'encapsulations, les colles.

Licence 1, MISMI, semestre 1, Physique et Ingénierie, EEA (UE Q1MI1005, 2011-2012) : pour la nouvelle habilitation, et en tant que responsable de cette UE, j'ai fortement participé à la modification du programme incluant une initiation aux montages à Amplificateurs (bases sur l'électronique numérique et analogique maintenus), et par la suite aux contenus des cours, TD.

Licence 1, MISMI, semestre 1 , Sciences expérimentales (UE F1MI1006, 2011-2012) : pour la nouvelle habilitation j'ai fait partie de l'équipe pédagogique. J'ai participé aux modes d'évaluation de cette UE, à la nouvelle structuration des TD de sciences expérimentales issus de l'ancienne UE méthodologie (4TD au lieu de 6 à la nouvelle habilitation). J'ai de plus aidé à la rénovation des TP d'électronique faisant partie de cette UE (avec ceux de chimie, optique, mécanique) rénovation nécessaire à l'attractivité devant les étudiants de l'électronique, qui en fin de premier semestre doivent choisir leur orientation Physique et ingénierie, mathématiques, chimie ou informatique. J'ai enfin participé à la mise en place des TP d'examen d'électronique ré-introduits avec cette nouvelle habilitation.

Licence 1, MISMI, semestre 1, coordinatrice d'un groupe dans une série à contrat d'études (2 années de suite, 2011 et 2012), et enseignants référents pour 4 étudiants en semestre 1 et 2 étudiants en Semestre 2. J'ai d'ailleurs suivi la formation Conduire un entretien et La boîte à outils de l'enseignant référent

III. ACTIVITES ADMINISTRATIVES OU COLLECTIVES

III.1 ENSEIGNEMENT

a.Responsable de l'année 1 de la nouvelle Licence EEA depuis 2010-

J'assure depuis 2010 la responsabilité de l'année 1 de la licence EEA. Cela se traduit par le suivi de la mise en place de l'emploi du temps, la participation aux jurys MISMI du premier semestre ainsi que celui du second semestre Physique et Ingénierie, et la mise en place des équipes pédagogiques intervenant en MISMI-EEA.

Dans ce cadre, je suis également responsable de l'enseignement en EEA au premier semestre MISMI, en concertation étroite avec les collègues opticiens et mécaniciens dans le cadre du module commun Physique et Ingénierie incluant les enseignements de Mécanique-Optique-EEA. Cet enseignement, qui concerne environ 600 étudiants chaque année nécessite une équipe pédagogique d'environ 20 à 25 personnes uniquement pour l'EEA, permettant d'assurer la prise en charge d'une vingtaine de groupes organisés en 5 séries, chacune divisée en 4 à 5 groupes de TD et le double de TP. Jusqu'à la nouvelle habilitation, chaque série avait un cours en amphi, puis de TD et des TP. Depuis la nouvelle habilitation, des cours Intégrés ont remplacé les Cours. Outre la formation de l'équipe pédagogique, je suis responsable, aidée par quelques enseignants volontaires, de la rédaction des fascicules (TD et TP et support de cours), de DS, et de TP examen. Avec la nouvelle habilitation, de nombreuses modifications ont été apportées.

Au second semestre, deux modules de Physique et Ingénierie orientés EEA (Circuits et électronique du quotidien) sont concernés. Les étudiants ayant choisi l'orientation Physique et Ingénierie après le premier semestre sont moins nombreux à suivre ces enseignements, et le chargé de cours de chaque module assure plus directement la direction de l'équipe pédagogique impliquée.

b.Responsable de la licence 3 EEA- Juin2004-Décembre2005

J'ai assuré pendant 1 an la responsabilité de la licence 3, avant la réforme LMD. La licence 3 EEA n'était alors pas gérée par le département licence, et la gestion reposait en grande partie sur le responsable de filière avec en particulier

- l'emploi du temps relativement complexe du fait de l'existence de plusieurs parcours
- l'organisation des jurys de licence 3
- la déclaration du service des intervenants sous SGSE

III.2 ADMINISTRATIVE

Membre élue du conseil d'UFR depuis 2008.

Cette fonction se traduit par la participation aux conseils d'UFR et aussi aux sous commissions recherche et enseignement (1 fois par mois ou plus selon les calendriers). J'ai été ainsi plusieurs fois rapporteurs sur des dossiers d'ATER 63ième section, AAP Bordeaux 1 recherche puis enseignement, délégation CNRS.

III.3 COLLECTIVE

Fortement impliquée dans la mise en place de la centrale de technologie **TAMIS** (**T**echnologies **A**utres que le **MI**crousinage **S**ilicium), on m'en a confié la responsabilité depuis Octobre 2012. Les activités de la centrale TAMIS de 250m^2 sont principalement adossées aux recherches des équipes PRIMS et MDA du laboratoire IMS, orientées vers la réalisation de microsystèmes à l'aide de procédés de dépôts de couches épaisses, couches minces minérales et polymères, etc., qui sont des technologies alternatives aux techniques de microusinage du silicium. Les autres groupes du Laboratoire sollicitent également de manière ponctuelle la centrale, principalement pour des reports ou assemblages de composants. La centrale peut également être amenée à répondre à des demandes de prestations extérieures. Enfin la plateforme TAMIS est impliquée au niveau de la formation des étudiants de l'Université Bordeaux 1 (Licence Pro IUT GEII, Licence 3 EEA, Master 1 EEA, etc.) dont j'assume la responsabilité.

Mes implications au niveau de la centrale sont multiples :

1. ***Moyens humains*** : j'ai participé au recrutement d'un Assistant Ingénieur contractuel sur 2 ans (2009-2011) et ai été amenée à le former sur les technologies d'assemblage. Suite à la satisfaction du fonctionnement de la Plateforme TAMIS, la direction du Laboratoire nous a permis de recruter récemment une Ingénieur d'Etudes Bordeaux 1, Isabelle Favre (sur concours dont j'étais membre du jury). Depuis son recrutement en Septembre 2011, je participe très activement à sa formation.

2. ***Moyens techniques*** : je me suis impliquée dans des demandes de financement auprès du CNFM ou à travers des projets région (enseignement ou recherche) ou ANR. Des moyens d'assemblage (câbleuse petits fils, machine de report flip-chip) ou de cuisson performants

(four vertical, four de refusion phase vapeur) ont ainsi été obtenus grâce à ces financements. Une salle chimie en salle blanche ainsi que les moyens de dépôts, structuration et caractérisation de couches minces et polymères ont aussi été acquis dans ce cadre (tournette, hottes, aligneur de masque, profilomètre optique).

3. ***Gestion administrative de la centrale :*** une estimation du coût des prestations a été mise en place, coût impliquant les frais de personnel, le fonctionnement salle blanche et le cout d'utilisation des machines.

4. ***Choix technologiques, conseils et expertises*** concernant les prestations externes ou internes au Laboratoire.

Il est à noter que depuis peu, un rapprochement avec les activités de la plateforme ELORGA consacrée à l'électronique organique a permis, en partenariat avec les chimistes locaux, le développement sur Bordeaux d'un pôle reconnu dans le domaine de l'électronique organique. L'EQUIPEX (9M€, porteur Pr. G. Hadzioannou du LCPO) baptisé ElorPrintTec est en train de se mettre en place. J'ai été sollicitée pour la mise en œuvre de la Salle Blanche.

III.4 ACTIVITES DIVERSES

- Co-organisation de séminaires :
H. Debéda, C. Déjous, P. Rey, Séminaire du Réseau Doctoral en Microtechnologies « Capteurs et intégration de l'électronique associée », Bordeaux, 3 juin 1994.

S.. Azzopardi, L. Bechou, C. Bordieu, H. Debéda, C. Déjous, P. Paillet, P. Rey, Séminaire du Réseau Doctoral en Microtechnologies « Les biocapteurs et leurs applications », Bordeaux, 16 juin 1995.

-Participation à **Comité de sélection** 63ième section, poste IUT GEII Bordeaux 1, Mai 2011

-Participation à **Jury de concours** Poste d'Ingénieur d'Etude Bordeaux 1-IMS, Juillet 2011

-Participation à **Commission Ad Hoc** promotion MCF Hors classe Université Bordeaux 1 2012 et 2013

-Expertises : Région Ile de France (Programme SESAME, 2011), Europe (Programme European Research Council Advanced Grant, 2011

-Reviewer pour revue Sensors IEEE , Sensors and Actuators Elsevier, Sensors

IV. PRODUCTION SCIENTIFIQUE

IV.1 PUBLICATIONS DANS DES REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITÉS DE LECTURE

P1- Thick film technology applied to chemical sensors
F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda
Microelectronics International, 36, 1995, p. 13

P2- The thick film route to selective gas sensors
F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda
Sensors and Actuators, B25, 1995, pp. 415-420

P3- Capteurs en couches épaisses sélectifs au méthane
H.Debéda, C. Lucat, F.Ménil, P. Massok
Annales de Chimie, 20, 1995, pp. 481-486

P4- Thick film pellistor array with a neural network patterned post-treatment
H. Debéda, D. Rebière, J. Pistré, F. Ménil
Sensors and actuators, B26-27, 1995, p. 297

P5- Methane sensing : from sensitive thick-film to a reliable selective device
H.Debéda, P. Massok, C. Lucat, F.Ménil and J.L. Aucouturier
Meas. Sci. and Technol., 1997, pp. 99-110

P6- Development of an intelligent methane detector
H. Debéda, L. Dulau, Ph. Dondon, F. Ménil, C. Lucat, P. Massok
Sensors and Actuators B, 44/1-3, 1997, pp. 248-256

P7. Development of miniaturized piezoelectric actuators for optical applications realized using LIGA technology
H.Debéda, T.V.Freyhold, J.Mohr, U.Wallrabe, J.Wengelink,
Journal IEEE of Microelectromechanical systems, p.258-263, Vol. 8, n°3, Septembre 1999

P8- Nitrogen monoxide detection with a planar spinel-coated amperometric sensor
V. Coillard, H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Sensors and Actuators B, 78, 2001, pp 113-118

P9- New metallized alumina substrates for power hybrids
H. Debéda, O. Rachidi, F. Ménil, C. Lucat,
Industrial ceramics, 21,1, 2001, pp.34-36

P10- A simplified model for evaluating the electrical resistance of a zirconia substrate with co-planar electrodes
F. Ménil, V. Coillard, H. Debéda, C. Lucat,
Sensors and Actuators B, 3959, 2001, pp 84-89

P11- Testing and improvement of micro-optical-switch dynamics
C. Rembe, H. Aschemann, S. Wiesche, E.P. Hofer, H. Debéda, J. Mohr, U. Wallrabe
Microelectronics Reliability, 41, 3, 2001, 471-480

P12- Mise en évidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituant les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. Premiers résultats.",
N. Vivas, H. Debéda, F. Ménil, N. Vivas de Gaulejac, M-F. Nonier,
Sciences des Aliments, 23 , 2003, pp. 655-678.

P13- Evidence of a correlation between the non-linearity of chemical sensors and the asymmetry of their response and recovery curves,
F. Ménil, M. Susbielles, H. Debéda, C. Lucat, P. Tardy,
Sensors and Actuators B 106, 2005, 407-423

P14- Planar LiSICON-based potentiometric CO_2 sensors : influence of the working and reference electrodes relative size on the sensing properties,
F. Ménil, B. Ould Daddah, P. Tardy, H. Debéda, C. Lucat,
Sensors and Actuators B107, 2005, 695-707

P15- Influence of the densification parameters on screen-printed component properties
H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Journal of European Ceramic Society, 25, 12, 2005, 2115-2119

P16- Screen-printed thick-films : from materials to functional devices
F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat
Journal of European Ceramic Society, 25, 12, 2005, 2105-2113

P17- Screen-printed varistors: new strategy for high non-linear coefficient,
C. Lucat, M.P. Martin, H. Debéda, A. Largeteau, F. Ménil,
Journal of European Ceramic Society, 27, 13-15, 2007, 3883-3886

P18- Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda and F. Ménil,
Microelectronics Reliability, 48, 6, 2008, 872-875

P19- Evaluation of insulated gate bipolar transistor protection with ZnO thick films varistors
H. Debéda, S. Azzopardi, C. Lucat, MP. Martin-Stempin, P. Tardy
IET Pwr. Electr. 3, 1, 2010, 1-10

P20- Modeling and Performance of Uncoated Microcantilever-based Chemical Sensors
S. Tétin, B. Caillard, F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat, C. Pellet, I. Dufour
Sensors and Actuators: B. Chemical, 143, 2, 2010, 555-560

P21- Force sensors based on screen-printed microcantilevers
R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, C. Lucat
IEEE sensors Journal, 10, 6 2010, 1133-1137

P22- Phosphor screen-printing for white-light LED emission
J.Burgin, V.Jubera, H.Debéda, B.Glorieux, A.Garcia, C.Lucat,
Journal Mater Sci , 2011, 46:2235–2241

P23- Use of the longitudinal mode of screen-printed piezoelectric cantilevers coated with PEUT for toluene detection. Comparison with silicon cantilevers
H.Debéda, R. Lakhmi, C. Lucat, I. Dufour,
Sensors and actuators B Chemical, accepté pour publication **2012**, doi 10.1016/j.bbr.2011.03.031

P24- Study of screen-printed PZT cantilevers both self-actuated and self-read-out,
R. Lakhmi, H.Debéda, M.Maglione, I. Dufour, C. Lucat,
International Journal of Applied Ceramic Technology,1-10, **2013**, in press DOI:10.1111/ijac.12006

IV.2 CONFÉRENCES INVITÉES

I1- The thick film route to selective gas sensors
5th International Meeting on Chemical Sensors, Rome, Juillet 1994

I2- Technologie hybride couches épaisses. Applications aux capteurs chimiques.
Ecole thématique du CNRS, « Capteurs chimiques », Autrans, 5-9 mars 2001

I3- Screen-printed thick-films : from materials to functionnal devices
Electroceramics IX, Cherbourg, Mai 2004

I4- Thick-film technology for microsystems implementation
GDR International, Oct. 17-23, 2010, Tokyo, Japan

I5- Screen-printed thick film of piezoelectric cantilevers
GDR SEEDS, Journée « Des matériaux piézoélectriques et électroactifs et de leurs applications », Mai 2011, Lyon, France

I6- Influence of fluid-structure interaction on microcantilever vibrations: applications to rheological fluid measurement and chemical detection,
SPIE Microtechnologies, 24-26 Avril 2013, Grenoble, France

I7- Poutres piézoélectriques sérigraphiées fonctionnalisées pour la détection de benzène
1er Workshop sur les innovations récentes dans le domaine des capteurs environnementaux, 12 Juin 2013, TEMIS innovation, Besançon, France

IV.3 CHAPITRES D'OUVRAGE

L1. Technologies de transformation des fruits.
Co-auteur avec N. Vivas, F. Ménil, N. Vivas de Gaulejac et M-F. Nonier, du chapitre :

Mise en évidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituant les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. Premiers résultats."
Collection Sciences et techniques agroalimentaires, G. Albagnac, P. Varoquaux, J.C. Montigaud, coordinateurs, Editions Lavoisier 2000-2004

L2. Printed films: Materials science and applications in sensors, electronics and photonics
Co-auteur avec C. Lucat et F. Ménil du chapitre :
Printed gas sensors based on electrolytes
Editeurs: M. Prudenziati, Université de Modena, Italie et J Hormadaly, Ben-Gurion Université de Negev, Israel, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials No. 26, ISBN 1 84569 988 2, ISBN-13: 978 1 84569 988 8, Août 2012

IV.4 BREVETS

-*Miniatursierte kontinuierlich veränderbarer faseroptischer modulator,*
Inventeurs : H.Debéda, P.Krippner, U.Wallrabe, J.Wengelink,
Brevet allemand n° 198 11 660, Novembre 1998

Famille de brevets ***(13) brevets basés sur***
- *Préparation de microcomposants multicouches par la méthode de la couche sacrificielle*
Inventeurs : C. Lucat, P. Ginet, F. Ménil, H Debéda,
Titulaire : CNRS, Université Bordeaux1
Brevet français FR0600124 déposé le 06/01/2006, délivrée le 05/09/2008

Et étendus en Europe, Etats Unis et Japon
-Production of multilayer microcomponents by the sacrificial thick layer method,
Inventeurs : C. Lucat, P. Ginet, F. Ménil, H Debéda, Titulaire : Université Bordeaux 1
Titulaire : Université Bordeaux 1
Brevet européen EP n°07712639.9, Déposé en Europe 5 Janvier 2007, délivré 25/04/2012 et validé en Belgique, Suisse, Allemagne, Espagne, Grande Bretagne, Italie, Luxembourg et Pays Bas
Brevet USA B0741US délivré 21/06/2012
Brevet Japon B0741US délivré 06/11/2012

IV.5 COMMUNICATIONS DANS DES CONGRÈS AVEC ACTES

C1- Thick film technology applied to chemical sensors
F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda
International Conference on Electronics Technologies, Windsor, Juin 1994, oral

C2- The thick film route to selective gas sensors
F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda
5th International Meeting on Chemical Sensors, Rome, Juillet 1994, oral

C3-Thick film pellistor array with a neural network pattern post-treatment
H. Debéda, D. Rebière, J. Pistré, F. Ménil
Eurosensors VIII, Toulouse, Septembre 1994

C4- Long-term drifts in semiconductor and pellistor gas sensors : metal diffusion as a possible source
H.Debéda, C.Lucat, F.Ménil, P. Massok,
6th International Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg (US), July 1996, oral

C5- Development of an intelligent methane detector
H.Debéda,L. Dulau, Ph. Dondon, C.Lucat, F.Ménil, P. Massok,
Eurosensors X, Leuven, September 1996, oral

C6. Fully batch fabricated LIGA actuators integrated on piezoelectric ceramic substrates, H. Debéda, J. Mohr, C. Rembe, J. Schulz, U. Wallrabe, J. Wengelink,
Actuators 98, p.54-57, Bremen, Allemagne, Juin 1998

C7. Miniaturised piezoelectric fiber optical attenuator realized using LIGA technology, J.Wengelink, H.Debéda, J.Mohr and U.Wallrabe,
OPTO 98 (Optoelectronics, optical sensors and measuring techniques), p.133-136, Erfurt, Germany, Mai 1998

C8. Miniaturised piezoelectric chopper for fiber optical multimode applications realized using LIGA technology,
T.V.Freyhold, H.Debéda, P.Krippner, J.Mohr, U.Wallrabe and J.Wengelink,
MOEMS'98 (IEEE LEOS Summer Topical Meeting on Optical MEMS), p.75-76, Monteray, Californie, USA, Juillet 1998

C9. Nontactile reliability Testing of a Micro Optical Attenuator,
C. Rembe, H.Aschemann, S. Wiesche, E.P. Hofer, H. Debéda, J. Mohr, U. Wallrabe,
IEEE 2000 International Reliability Physic Symposium, Avril 10-13, San José, Californie, 2000

C10- Spinel $MgAl_2O_4$ nitrogen monoxide reduction catalyst in amperometric zirconia-based sensors
F. Ménil, V. Coillard, H. Debeda, C. Lucat,
Eurosensors XIV, Copenhague, Août 2000, oral

C11- A simplified model for evaluating the electrical resistance of a planar zirconia oxygen sensor
V. Coillard, H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil,
8th IMCS, Basel, Juillet 2000, oral

C12- A simple model to foresee the experimental response time of gas sensors
Francis Ménil, Hélène Debéda, Claude Lucat,
MATCHEMS (International workshop on materials and technologies for chemical sensors),
Brescia (Italie), Septembre 2001, oral

C13- Experimental validation of a model foreseeing the response/recovery times of chemical sensors,
F. Ménil, P. Tardy, H. Debéda, C. Lucat
International Meeting on Chemical Sensors, Boston, July 2002,

C14- Planar LiSiCON-based potentiometric CO2 sensor,
F. Ménil, B. Ould Daddah, P. Tardy, H. Debéda, C. Lucat
Eurosensors, Guimaraes, Sept 2003, oral

C15- Performances of high voltage screen-printed ZnO varistors,

M. P. Martin, H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil, P. Tardy
IMAPS, 36th International Symposium on Microelectronics, Boston, Nov 2003

C16- On the compacity of screen-printed layers
H. Debéda, F. Ménil, C. Lucat
Electroceramics IX, Cherbourg, Mai 2004

C17- Screen-printed thick-films : from materials to functionnal devices
F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat
Electroceramics IX, Cherbourg, Mai 2004, oral

C18- Asymmetry of the response and recovery curves of exhaust gas sensors, correlated to the non-linearity of the operating principle
Francis Ménil, Claude Lucat, Hélène Debéda, Pascal Tardy
Sensact 2005 (Paris), Déc 2005, oral

C19- Influence of the electrode composition on the non-linear electrical properties of thick film varistors
C. Lucat , H. Debéda, MP. Martin, A. Largeteau[1], F. Ménil
Electroceramics IX, TOLEDE (Espagne), Juin 2006, oral

C20- New screen-printed MEMS : study of a thermal microactuator
P. Ginet, C. Lucat, F. Ménil, M. Budinger, H. Debéda,
Smart System Integration, Paris, Mars 2007, oral

C21- Devices based on free standing thick-films made with a new sacrificial layer process
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda, F. Ménil
31 Int. Conf. IMAPS Poland, Rzeszow-Krasiczyn, 23-26 Sept 2007

C22- Potentialities of piezoresistive cantilever force sensors based on free-standing thick-films
H. Debéda, I. Dufour, P. Ginet, C. Lucat,
Mecatronics, 5th Europe-Asia Congress, Le Grand-Bornand, 21-23 May, 2008, oral

C23- Varistances sérigraphiées à forte tension de seuil pour la protection d'IGBT
H. Debéda, M.P. Martin-Stempin, C. Lucat, F. Ménil, S. Azzopardi,
EPF, XIIième Conférence Electronique de Puissance du Futur, Tours, 2-3 Juillet 2008, oral

C24- Improvement of standard screen-printing process for new free-standing materials implemented in sensors and actuators.
C. Lucat, H. Debéda, P. Ginet
JNTE08, Toulouse, 19-21 Nov. 2008,

C25- Chemical Sensing using Microcantilever without Sensitive Coating
S. Tétin, B. Caillard, F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat, C. Pellet, I. Dufour
Frequency Control, Besançon 2009, oral

C26- Sensor Application Using Longitudinal Mode of Screen-Printed PZT Cantilever
C. Castille, I. Dufour, H. Debéda, C. Pellet, C. Lucat
Eurosensors XXIII, Lausanne, 6-9 Sept. 2009

C27- Determination of Young's Moduli for free-standing screen-printed thick film layers used in MEMS

R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, C. Lucat,
20th workshop on Micromachining, Micromechanics and Microsystems 2009 Toulouse

C28 - Screen-Printed BZT for Cantilever
N. Binhayeeniyi, C. Lucat, H. Debéda and S. Muensit
NanoTech, Bangkok (Thailande), 21-22 Dec. 2009, oral

C29- Screen-printing technology for piezoelectric-based microsystems
R. Lakhmi, C Castille, I Dufour, H Debéda, C Lucat
JNTE10, Paris, 24-26 Nov. 2010

C30- Benzene gas sensor based on screen-printed PZT cantilevers
H Debéda,R M. Vázquez, R Lakhmi, FJ. Arregui, C Lucat, E Llobet, C. R. Zamarreño, R Calavia, M Delgado,
CICMT, San-Diego (USA), 4-6 Avril. 2011, oral

C31- Study of self-actuated screen-printed PZTcantilevers
R. Lakhmi, H Debéda, C Castille, I Dufour, M. Maglione, C Lucat,
CICMT, San-Diego (USA), 4-6 Avril. 2011, oral

C32- Use of in-plane longitudinal vibrations of screen-printed PZT cantilevers for applications in liquid media
R. Lakhmi, H Debéda, C Castille, I Dufour, M. Maglione, C Lucat,
European Meeting on Ferroelectricity. Bordeaux, Juin 26 - Juillet 2, 2011, oral

C33- Functionalized screen-printed PZT cantilevers for room temperature benzene detection,
R. Vázquez, R. Lakhmi, H. Debéda, F. J. Arregui, C. R. Zamarreño, M. Delgado, C. Lucat, E. Llobet,
Eurosensors XXV, Athènes, Grèce, 4-7 Sept. 2011.

C34- New polymer thick-films processing for cantilevers applied to moisture detection.
H. Debéda, G. Blanchot, C. R. Zamarreño, F. J. Arregui, C. Lucat,
MNE, Berlin, Allemagne, 19-23 September, 2011

C35- Screen-printed PZT cantilevers coated with PEUT for toluene detection. Comparison with silicon cantilevers**,**
Riadh Lakhmi, Hélène Debéda, Claude Lucat
IMCS 14, Nuremberg, Allemagne, 20-23 Mai, 2012

C36- Uncoated PZT thick film cantilever for chemical species detection in gaseous phase,
R. Lakhmi, H. Debéda, C. Lucat
IMCS 14, Nuremberg, Allemagne, 20-23 Mai, 2012

C37-Electrospun nanofibers fabricated on screen-printed PZT cantilevers for room temperature VOCs detection , C. R. Zamarreño , F. J. Arregui, Y. R. García, R. Vázquez, E. Llobet, R. Lakhmi, P. Clement, H. Debéda,
IMCS 14, Nuremberg, Allemagne, 20-23 Mai, 2012

C38- Use of vapor-phase process for micro-structuration of organic cantilever-based sensor
H. Debéda, R. Lakhmi, C. Lucat
MNE, Toulouse, France, 16-20 Septembre, 2012

C39-Unusual behavior of uncoated thick-film PZT cantilevers towards fluid phases sensing. Application to water and ethanol detection
Riadh Lakhmi, Claude Lucat, Isabelle Dufour, Hélène Debéda,
17ième International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Barcelone,16-20 Juin, 2013,

C40- Feasibility of screen-printed PZT microceramics for piezocomposites applications
Hélène Debéda, Riadh Lakhmi , Isabelle Favre, Jonathan Argillos, Claude Lucat, Mario Maglione, Valérie Budinger, Xavier Hochart
CICMT (IMAPS/ACerS 9th International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies), Orlando (USA), 23-25 Avril. 2013

C41- Influence of fluid-structure interaction on microcantilever vibrations: applications to rheological fluid measurement and chemical detection,
I. Dufour, E. Lemaire, B. Caillard, H. Debéda, C. Lucat, S.M. Heinrich, F. Josse, O. Brand
SPIE Microtechnologies, 24-26 Avril 2013, Grenoble, France

IV.6 SÉMINAIRES, COMMUNICATIONS DANS DES CONGRÈS À DIFFUSION RESTREINTE

S1- Détection sélective du méthane en milieu domestique par des dispositifs Bi ou Tri-capteurs en couches épaisses
H.Debéda, F.Ménil, C. Lucat, P. Massok
Journées CMC2, "Réactivité de surface et capteurs", Rennes, mars 1995

S2- Capteurs en couches épaisses sélectifs au méthane,
H.Debéda, C. Lucat, F.Ménil, P. Massok
Journées SEE "Matériaux et composants de détection", St Etienne, mai 1995.

S3- Adaptation de la compacité des couches sérigraphiées aux propriétés recherchées
H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Journée SEE « Couches épaisses pour électrocéramiques », Paris, Mars 1999

S3- Capteurs et systèmes de mesure pour le médical, l'agro-alimentaire
H. Debéda, Y. Danto, C. Dejous, C. Lucat, F. Ménil, C. Pellet, J. Pistré, D. Rebière,
Congrès de Métrologie, Bordeaux, Octobre 1999

S4- Capteurs potentiométriques de gaz carbonique, réalisés en technologie« couches épaisses ». Influence de la géométrie des électrodes
Francis Ménil, Brahim Ould Daddah, Pascal Tardy, Hélène Debéda, Claude Lucat,
Madica 2001 (Journées Maghreb-Europe sur les matériaux et leurs applications aux dispositifs capteurs), Hammamet (Tunisie), Octobre 2001

S5- Chemical sensors and electronic devices : a common thermodynamical approach
H. Debéda, F. Ménil, C. Lucat

Université de Tarragone, Tarragone, Juin 2003

S6- Jauges de contrainte piezorésistives sérigraphiées intégrées sur substrat piezoélectrique pour une application microrobot on chip "MOC"
H. Debéda-Hickel, C. Pellet, M. Harispuru, B. Lapeyre, C. Lucat, F. Ménil
Journées du pôle Robotique, Bourges, Déc 2003

S7- Nouveau procédé de fabrication d'un microsystème entièrement sérigraphié : réalisation d'un actionneur thermique sur alumine.
P. Ginet, C. Lucat, H. Debéda
Journées Réseau Doctoral, Rennes, Mai 2006

S8- Couches épaisses sérigraphiées partiellement libérées pour des applications MEMS
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda, F. Ménil, I. Dufour, C. Pellet
Journées Micro et Nanotechnologies, Paris, 28-29 Nov. 2007

S9- Stage de Microassemblage CNFM / IMS Bordeaux : réalisation de circuits hybrides et capteurs
Debéda H., Dejous C., Lachaud J.-L., Dematos M., Plano B., Gracia-Guedon A.
6ème Colloque Sur Enseignement des Technologies et des Sciences de l'Information (CETSIS 2007) Bordeaux

S10- Toward hybrid MEMS based on free-standing thick-films
C. Lucat, C. Castille, P. Ginet, H. Debéda, F. Ménil
Trans-Pyrénées Meeting on Micro and Nano Systems, Zaragoza, 28-29 Nov., 2007

S11- Cantilever force sensors based on free standing thick-films
H. Debéda, P. Ginet, S. Tetin, C. Lucat, I. Dufour and C. Pellet
Trans-Pyrénées Meeting on Micro and Nano Systems, Zaragoza, 28-29 Nov., 2007

S12- Microsystèmes en couches épaisses sérigraphiées
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda, C. Pellet, M. Maglione, J-L. Battaglia
GEI'2008, Sousse, 17-19 mars 2008

S13- Microsystems based on free-standing screen-printed thick-films
C. Lucat, P. Ginet, H. Debéda, C. Castille, R. Lakhmi, I.Dufour, F. Ménil
Journées IBERNAM-CMC2, Toulouse, 16-17 Oct. 2008,

S14- Free- standing thick-films for Microsystems
P. Ginet, C. Castille, R. Lakhmi, H. Debéda, C. Lucat,
GDR Micro-NanoSystèmes, Montpellier, 3-5 Déc. 2008,

S15- Force sensors based on screen-printed microcantilevers
R. Lakhmi, H. Debéda, I.Dufour C. Lucat,
GDR Micro-NanoSystèmes, Montpellier, 3-5 Déc. 2008,

S16- Microcapteurs de force (mN) à base de micropoutres sérigraphiées
R. Lakhmi, H. Debeda, I. Dufour, C. Lucat,
12ème Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique 2009 Lyon

S17- Utilisation de micropoutres sans couche sensible pour la détection de gaz
S. Tetin, B. Caillard, F. Menil, H. Debeda, C. Lucat, C. Pellet, I. Dufour

12ème Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique 2009 Lyon

S18- White-light LED: screen-printing method for phosphors deposition
V. Jubera, J. Burgin, H. Debéda, B.Glorieux, A. Garcia, C. Lucat
VIème Rencontre Franco-Espagnole de Physique et de Chimie de l'état solide, Tarragone, Espagne, 17-19 Mars, 2010

S19- Functionalization of screen-printed PZT microcantilevers for gas detection
R M. Vázquez, R Calavia, E Llobet, F J. Arregui, C. R. Zamarreño, R Lakhmi, H Debéda, C Lucat, M Delgado
5ième Journées franco-espagnoles IBERNAM-CMC2, Barcelone (Espagne), 25-26 Nov. 2010

S20- Microsystèmes en couches épaisses sérigraphiés / Screen-printed thick-films for microsystems
H. Debéda, C. Lucat
Séminaire invité à Femto-ST , Besançon, 17 Mars 2011

S21- Association of screen-printing process and sacrificial layer for free-standing PZT thick-films: application to energy harvesting?
H. Debéda, I. Dufour, C. Pellet, C. Lucat
Journées Récupération d'énergie, Bidart, France, 28-29 Nov. 2011

S22- Détection de gaz à l'aide de micropoutres organiques et inorganiques micro-structurées par sérigraphie,
H. Debéda, R. Lakhmi, P. Clément, E. Llobet, C. Lucat
Colloque /MADICA 2012/. 8èmes Journées Maghreb-Europe sur les Matériaux et Applications aux Dispositifs et Capteurs. Sousse 7-9 Novembre 2012

S23- VOC detection with screen-printed piezoelectric cantilevers coated with PEUT and nanoporous sensitive layers. Comparison with silicon cantilevers, H. Debéda, R. Lakhmi, P. Clément, E. Llobet M.P. Pina, M.A.Urbiztondo,
6ièmes Journées Franco-espagnoles IBERNAM-CMC2, Micro and nanosensors and microsystems, 22-23 Novembre 2012, Marseille

S24- Stage de microassemblage Pôle CNFM de Bordeaux / IMS Bordeaux :
réalisation de circuits hybrides et capteurs",
H. Debéda, C. Déjous, H. Frémont, A. Gracia, I. Favre, JL. Lachaud, B. Plano, J. Tomas,
12èmes journées pédagogiques du CNFM, 28 - 30 novembre 2012, Saint Malo

S25- Study of microstructured PZT thick-films
Hélène Debéda, Riadh Lakhmi, Mario Maglione, Claude Lucat
CFSAM3 "3rd China-French Symposium on Advanced Materials", 17-20 Mars, Bordeaux

S26- Faisabilité de Microcéramiques Piézoélectriques En Couches Epaisses Pour La Récupération D'Energie Mécanique et/ou Thermique
Hélène Debéda, Riadh Lakhmi, Claude Lucat, Danile Guyomar, Gaël Sebald
3èmes Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage d'Energie (JNRSE'2013)
pour l'alimentation des microsystèmes autonomes, 27-28 Mars 2013

S27- Poutres piézoélectriques sérigraphiées fonctionnalisées pour la détection de benzène
Hélène Debéda, Pierrick Clément, E. Llobet, C. Lucat

1er Workshop sur les innovations récentes dans le domaine des capteurs environnementaux, 12 Juin 2013, TEMIS innovation, Besançon, France

IV.7 PRIX

Prix pour conférences

- IMAPS/ACerS 3rd International Conference on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies, San Diego, Avril 2011, best student award

- IMAPS 31 Conférence Internationale, Pologne, Rzeszow-Krasiczyn, 23-26 Sept 2007, best poster

IV.8 CONTRATS DE RECHERCHE AVEC INDUSTRIELS

C1- Systèmes de détection sélective de gaz
Coordinateur F. Ménil
Convention MRT/Gaz de France
Durée 1992-1994, Montant 700 kF

C2- Dispositifs de détection sélective du méthane
Coordinateur F. Ménil
Convention GdF
Durée 1994-1996, Montant 300 kF

C3- Mise au point d'un dispositif de mesure de la diffusion de l'oxygène au travers du bois de tonnellerie.
Coordinateur F. Ménil
Convention Tonnellerie Demptos, Saint-Caprais (Gironde)
Durée 1999-2000, Montant 150kF

C4- Développement d'une technologie de plaque chauffante sérigraphiée appliquée à la plasturgie à haute température
Coordinateur C. Lucat
Convention EDF
Durée 2001-2002, Montant 140kF

C5- Mesure de la diffusion de l'oxygène au travers du bois de chêne de tonnellerie
Financement du Conseil Régional Aquitaine/Pôle Forêt Bois Papier et de la Société Demptos (tonnellerie).
Coordinateur F. Ménil
Durée 2002, Montant : 160kF

C6- Etude de capteurs de température sérigraphiés sur céramique
Coordinateur C .Lucat
CEA-CESTA
Durée 2005-2006, Montant 38k€

IV.9 PROJETS DE RECHERCHE (RÉGION, ANR..)

Avec collaborations nationales

P1. LasINOF - *Laser Interaction and New Optical Functionality* (porteur T. Cardinal ICMCB)
GIS AMA Matériaux
Durée 2008-2012, Montant 45k€

P2. COMET- Commutation Moléculaire et Technologie de l'Information (porteur JF Létard ICMCB)
GIS AMA Matériaux
Durée 2008-2012, Montant 27k€

P3. COMMODORE- Commutation et magnétisme moléculaire : une nouvelle génération de matériaux pour le développement de disques optiques re-inscriptibles (porteur E. Freyss CPMOH)
Conseil Régional Aquitaine
Durée 2009-2011, Montant 135k€

P4. Microsystèmes électromécaniques réalisés à partir de matériaux organiques (porteur C Pellet IMS)
Conseil Régional Aquitaine 2010 Durée 1an, 60 k€

P5. AMOS Advanced Materials for Optical Sensing (porteur ICMCB V. Jubera)
Coordinatrice IMS : H. Debéda
ANR Programme blanc
Durée 2011-2015, Montant 118 k€

P6. Etude des propriétés piézochromes d'un composite polymère à base de nanoparticules bi-stables et de poudre piézoélectrique PZT
Porteur H. Debéda
Projet AAP Université de Bordeaux
Durée 2011, Montant 20k€

P7. ELENA Giant Electrostriction of soft Nanomaterials for energy haversting (porteur CRPP P. Poulin)
Coordinatrice IMS I. Dufour
Projet ANR P2N
Durée 2011-2015, Montant 444k€

Avec collaborations internationales

P8. Développement de filtres pour améliorer les performances de capteurs de gaz toxiques et inflammables
Coordinateur F. Ménil
Fonds commun Aquitaine/Euskadi
Durée 2000-2002, Montant 100 kF

P9. Etudes de fiabilité de capteurs de gaz avec filtre intégré
Coordinateur F. Ménil
Fonds commun Aquitaine/Euskadi

Durée 2002-2003, Montant 100 kF

P10. Microsystème piézoélectrique fonctionnalisé à l'aide de nanopoudres pour la détection sélective de composés organiques volatiles.
Coordinateur C. Lucat
Communauté Trans-Pyrénées
Durée 2009-2011, Montant 26k€

P11. Matériaux électrocaloriques pour le rafraichissement de bâtiment et la récupération d'énergie
Coordinateur C. Lucat
Egide, Programme PHC
Durée 2012-2013, Montant 58,5k€

P12. Optimisation d'un capteur de traces de benzène (ppb) à base de micropoutre sérigraphiée piézoélectrique fonctionnalisée à l'aide de couches sensibles organiques et/ou inorganiques
Coordinateur H. Debéda
Communauté Trans-Pyrénées (CTP)
Durée 2012-2013, Montant 18,4k€

IV.10 PROJETS DE VALORISATION

V1. Fabrication de microcomposants par la technique de la couche sacrificielle.
C. Lucat
Aquitaine-Valorisation
Durée 2006, Montant 5k€

V2. Fabrication de microcomposants par la technique de la couche sacrificielle : cas d'un piézocomposite totalement libéré
C. Lucat
ANR / Aquitaine-Valorisation
Durée 2009-2010, Montant 25k€

V3. Réalisation par la méthode de la couche sacrificielle d'un capteur/actionneur à base de piézocomposite sérigraphié
H. Debéda
ANR / Aquitaine-Valorisation
Durée 2012-2013, Montant 69k€

V4. Piézocomposites sérigraphiés (Projet PICOSSER)
H. Debéda
Région Aquitaine
Durée 2012-2013, Montant 175k€

IV.11 ENCADREMENTS SCIENTIFIQUES

Co-encadrements de thèses

1- Réalisation de varistances sérigraphiées à base de ZnO pour des applications en électronique de puissance : influence des électrodes sur les propriétés électriques du composant de protection

M.P. Martin, bourse du Ministère, soutenue le 15 décembre 2003

Co-encadrement (50%) avec C. Lucat (DR CNRS IMS)
Devenir : Ingénieur ST Microelectronic (Tours) puis Ingénieur Plateforme CANOE (ARKEMA)

2- Micropoutres en technologie hybride couches épaisses pour applications capteurs
R. Lakhmi, bourse du Ministère, soutenue le 18 Novembre 2011

Co-encadrement (50%) avec C. Lucat (DR CNRSIMS)
Devenir : Ingénieur à l'IMS sur le projet de maturation PICOSSER

3- Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés, application en électronique moléculaire
C. Etrillard, bourse GIS AMA Matériaux, soutenue le 20 Décembre 2011

Co-encadrement (10%) avec J. F Létard (DR CNRS ICMCB)
Devenir : Post-doctorat au IPCMS (Strasbourg, France)

4- Etude ce capteurs de benzène (ppb) à base de micropoutres piézoélectriques, fonctionnalisés à l'aide de nanopoudres
P.Clément , bourse du Ministère Espagnol, thèse en cours 2011-2014

Co-encadrement (40%) avec C. Lucat (10%) (DR CNRS IMS) et E. Llobet (50%) (Pr. URV Tarragone Espagne)

Participations thèses

1.Capteurs de monoxyde d'azote pour moteurs automobiles à mélange pauvre, réalisés en technologie « couches épaisses »
V. Coillard, CIFRE PSA, thèse soutenue en 1999
Directeur thèse F. Ménil (DR CNRS), participation 10%
Devenir : Ingénieur PSA

2. - Capteurs de gaz carbonique à électrolyte solide sérigraphié
B. Ould Daddah, bourse du gouvernement mauritanien, thèse soutenue en décembre 2000
Directeur thèse F. Ménil (DR CNRS), participation 10%
Devenir : Maitre de Conférences en Mauritanie

3.- Conception et élaboration de microstructures en technologie hybride couches épaisses pour des applications MEMS
P. Ginet, bourse du Ministère, thèse soutenue en 2007, post-doctorat à LIMMS-IIS (Tokyo)
Directeur thèse C. Lucat (DR CNRS), participation 30%
Devenir : Ingénieur de recherche Air-Liquide (Japon)

Co-encadrement post-doctorat

J. Burgin dans le cadre du GIS AMA Matériaux LASINOV, 2009-2010
Co-encadrement (50%) avec V. Jubera MCF ICMCB
Devenir MCF LOMA Université Bordeaux 1

Co-encadrements stagiaires (M2 à IUT)

Master 2 recherche Bordeaux 1 mention physique, spécialité « Laser, Matière et Nanophysique » à l'Université de Bordeaux I, 2013

H. Nesser, « Micropoutres polymères imprimées pour récupération d'énergie mécanique : fabrication et caractérisation »

Master 2 Recherche Science et technologie Bordeaux 1, Mention Chimie, 2008 :
R. Lakhmi, élève de 3ème année de l'Ecole Nationale Supérieure de Physique et Chimie de *Bordeaux*, « Capteurs de force à base de micropoutres sérigraphiées »

Elève ingénieur 1ière année, Université de Navarre ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS DE TECNUN , section ingénierie industrielle
S. Gracia Felices, Espagne, « transposition de la technique de la couche sacrificielle à la technologie hybride couches épaisses »

IUT Licence Professionnelle « Gestion de la production industrielle » option Gestion des Projets innovants (étudiants en alternance)

-J. Coquempot, 2001-2002, Conception et élaboration d'assemblages chauffants à base de substrats AlSiC sérigraphiés, projet EDF

-A.Duvert, 2005-2006, Etude de capteurs de température sérigraphiés sur céramiques (projet CEA-CESTA)

-B. Dorronsoro, 2010-2011, Elaboration et caractérisation de microcpoutres péizoélectriques sérigraphiées dédiées à la détection de gaz (projet CTP 2009-2011)

-V. Vincent, 2011-2012, Etude des propriétés piézochromes d'un composite polymère à base de nanoparticules bistables et particules de PZT (projet AAP Bordeaux 1)

IUT Bordeaux 1 Département Génie Electrique et Informatique Industrielle, Mesures Physiques, Science et Génie des Matériaux : accueil de 1 à 2 étudiants par an

IV.12 DIVERS

Participation à jurys :

-Doctorat Bordeaux 1: thèse de MP Martin 2003, thèse de R Lakhmi 2011 et thèse de C. Etrillard 2011

-Master 2 Science et technologie Mention Chimie : Masters 2 de R. Lakhmi (2008) et Q. Letrequesser (2010)

Publication dans le rapport "Success Story" du département Science, Recherche et Développement de la CEE regroupant les travaux de recherche financés par les "bourses institutionnelles" jugés les plus intéressants

PUBLICATIONS LES PLUS SIGNIFICATIVES

1. Development of an intelligent methane detector
H. Debéda, L. Dulau, Ph. Dondon, F. Ménil, C. Lucat, P. Massok
Sensors and Actuators B, 44/1-3, **1997**, pp. 248-256

2. Development of miniaturized piezoelectric actuators for optical applications realized using LIGA technology
H.Debéda, T.V.Freyhold, J.Mohr, U.Wallrabe, J.Wengelink,
Journal IEEE of Microelectromechanical systems, p.258-263, Vol. 8, n°3, **1999**

3. Influence of the densification parameters on screen-printed component properties
H. Debéda, C. Lucat, F. Ménil
Journal of European Ceramic Society, 25, 12, **2005**, 2115-2119

4. Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process
C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda and F. Ménil,
Microelectronics Reliability, 48, 6, **2008**, 872-875

5. Force sensors based on screen-printed microcantilevers
R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, C. Lucat
IEEE sensors Journal, 10, 6 **2010**, 1133-1137

6. Study of screen-printed PZT cantilevers both self-actuated and self-read-out,
R. Lakhmi, H.Debéda, M.Maglione, I. Dufour, C. Lucat,
International Journal of Applied Ceramic Technology,1-10, 2013, in press DOI:10.1111/ijac.12006

ELSEVIER

Sensors and Actuators B 44 (1997) 248–256

SENSORS AND ACTUATORS B CHEMICAL

Development of a reliable methane detector

Hélène Debeda [a,*], Laurent Dulau [a], Philippe Dondon [a], Francis Menil [a], Claude Lucat [a], P. Massok [b]

[a] *Laboratoire IXL, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*
[b] *Gaz de France, Direction de la Recherche, 95000 La Plaine St. Denis, France*

Abstract

Present commercial combustible detectors (semiconductors or pellistors) are basically non-selective and they could lead to a non-neglectable rate of false alarms. In order to solve the selectivity problem, we have designed a detection system based on the differential catalytic activity of platinum and palladium, versus the oxidation of methane. Two detectors based on semiconductor oxides and/or pellistors and their electronic control circuits are presented. The results of the whole system and long term stability are finally given and discussed. © 1997 Published by Elsevier Science S.A.

Keywords: Methane; Detection; Semiconductor; Pellistors

1. Introduction

Most present commercial methane detectors (semiconductors or pellistors) are basically non-selective and their use in a domestic environment could produce false alarms, for example, in the presence of ethanol vapours, or propane, which are the main interfering gases. Gaz de France has been interested for several years in developing a reliable leak detector and this paper comes from a collaboration with this company. Several devices using hybrid technology have been developed in the Laboratory IXL, for this purpose [1].

In order to solve the selectivity problem, we have adapted a concept based on the differential catalytic activity of platinum and palladium, versus the oxidation of methane [2] and two devices have been developed:

- The first one consists of three sensors mounted differentially, a catalytic sensor based on palladium, a second one based on platinum and a reference sensor;
- The second device combines both principles of conductivity change and temperature increase due to the exhaust of combustion heat, with a tin oxide layer doped with palladium, and covered with a catalytic layer based on platinum.

A commercial methane detector must be satisfactory not only in terms of selectivity but also in terms of reliability. The reliability can be divided in two parts of the same importance: the reliability of the fabrication process and the long-term reliability.

Hybrid thick film technology which has been extensively used for the last 20 years in microelectronics appears well adapted for reproducibility of fabrication at low cost.

Long-term reliability is a parameter more difficult to overcome since the observation of possible drifts in the characteristics and/or responses of the sensors may require several months or even years of testing. Many factors can be a cause of ageing (grain growing, poisoning, diffusion processes, etc.). The ageing of each individual sensors has been studied in two ways: by operating the sensor at its regular working temperature, or at a higher temperature, to accelerate the diffusion processes. Metal interdiffusion in the sensors connections (Kirkendall effect) and between the catalysts and the other metallics parts of the sensors has been demonstrated to be a major cause of instability. These long term reliability results have already been presented [3] and will not be developed in this paper.

The first part of this paper briefly describes the principle of the two multi-sensors devices, and their methane selectivity is demonstrated. Then, before any commercialization of the leak methane detector, the

* Corresponding author. IMT, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany. Tel.: +49 724 7822786; fax: +49 724 7824331; e-mail: debeda@imt.fzk.d400.de

0925-4005/97/$17.00 © 1997 Published by Elsevier Science S.A. All rights reserved.
PII S0925-4005(97)00164-0

realization and the reliability of the electronics control circuits for the two multi-sensors devices must be taken in account. In order to ease the design of the electronic circuits, the static and dynamic behaviors of the screen-printed platinum heater have been first studied; Section 3 reports on this characterization. For technical and cost reasons, two ways of heating the sensors have been chosen and compared: with and without temperature regulation. Moreover, the possibility of advising in case of a dangerous situation (ethanol or propane) has been proposed. In the last paragraph, the performances of both circuits with or without temperature regulation are discussed, under influences like air speed or high ambient temperature, or under methane and interfering gases.

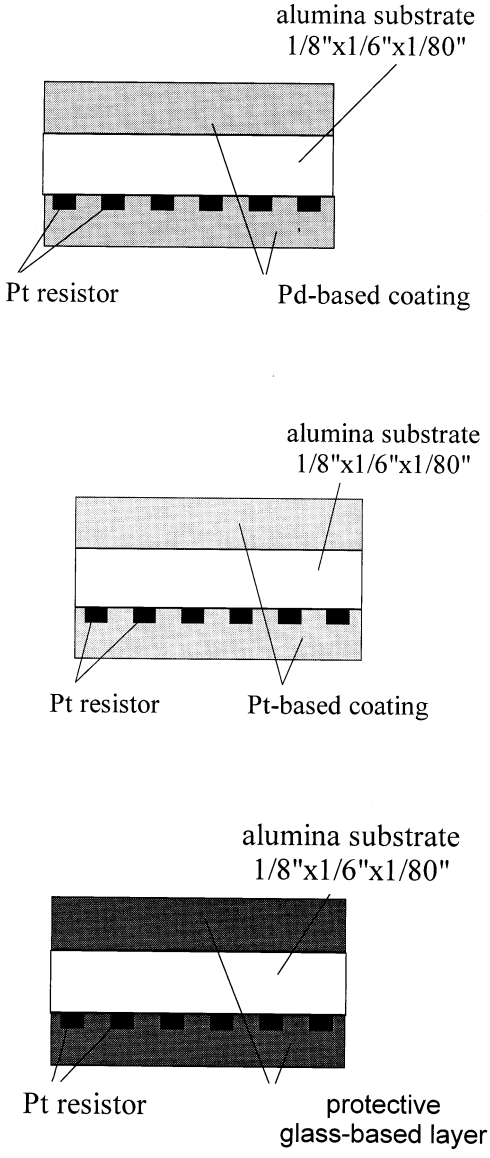


Fig. 1. Device based on pellistors. (a) 'Pd' pellistor; (b) 'Pt' pellistor; (c) reference sensor.

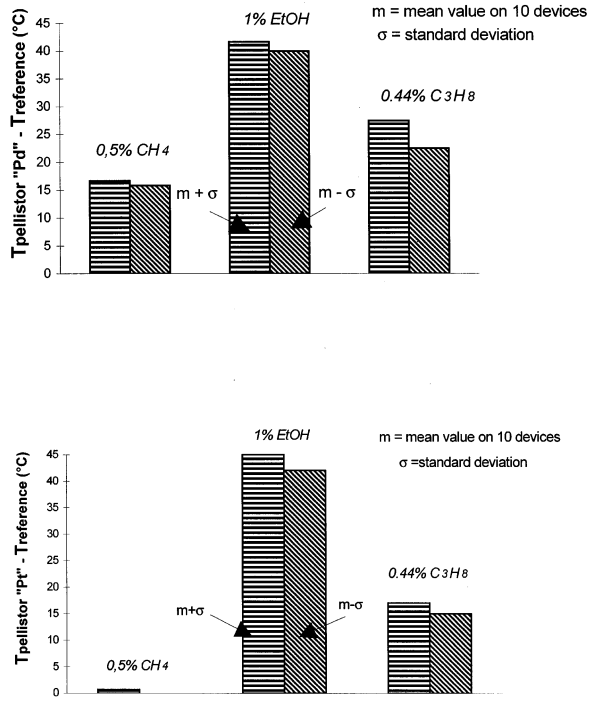


Fig. 2. Methane selectivity of the device and fabrication reproducibility (working temperature: 450°C). (a) Differential temperature $T_{(\text{pellistor 'Pd'})} - T_{(\text{reference})}$; (b) differential temperature $T_{(\text{pellistor 'Pt'})} - T_{(\text{reference})}$.

2. Selectivity to methane by using the differential activity of Pd and Pt

2.1. Principle

Methane selectivity has been achieved by adapting a concept proposed by Logothetis et al. [2] based on the differential activity of Pd and Pt versus the oxidation of methane and by combining two sensing principles on the same alumina substrate. At around 400°C all reducing gases including methane should be oxidized by palladium. Conversely, platinum should scarcely activate the combustion of methane at this temperature, whereas other reducing gases (ethanol, propane, etc.) should be oxidized.

For both multi-sensors devices using that concept, each sensor is heated by a screen-printed Pt resistor at the desired temperature (around 400°C).

2.2. Device based on pellistors

The first device consists of two screen-printed pellistors, one based on palladium, the other one on platinum (see Ref. [4] for the description of the manufacturing process) and a reference sensor without any catalytic activity (Fig. 1).

The pellistor temperature increase is measured versus the reference sensor which is supposed to have exactly the same temperature variations as the pellistors when the three sensors are submitted to changes in gas flow and/or in ambient temperature.

With ethanol and propane, the temperature increases with both Pd and Pt catalysts, whereas with methane, it increases only with Pd but not with Pt. An increase of both differential temperatures $[T_{(\text{pellistor 'Pd'})} - T_{(\text{reference})}]$ and $[T_{(\text{pellistor 'Pt'})} - T_{(\text{reference})}]$ will be due to ethanol or propane. An increase of the sole $[T_{(\text{pellistor 'Pd'})} - T_{(\text{reference})}]$ will reflect the presence of methane.

The results presented in Fig. 2 demonstrate the validity of the above selectivity principle. They also show the good reproducibility of the fabrication of the sensors.

For the whole three-sensors device, the conditions to set up an alarm above 0.5% CH_4 are:

$$[T_{(\text{pellistor Pd'})} - T_{(\text{reference})}] > \text{threshold 1} \ (\approx 15°\text{C})$$
$$\text{and} \quad [T_{(\text{pellistor Pt'})} - T_{(\text{reference})}] < \text{threshold 2} \ (\approx 5°\text{C}) \tag{C1}$$

In the case of a dangerous situation not due to methane but to another combustible (ethanol or propane):

$$[T_{(\text{pellistor Pd'})} - T_{(\text{reference})}] > \text{threshold 1}$$
$$\text{and} \quad [T_{(\text{pellistor Pt'})} - T_{(\text{reference})}] > \text{threshold 2} \tag{C2}$$

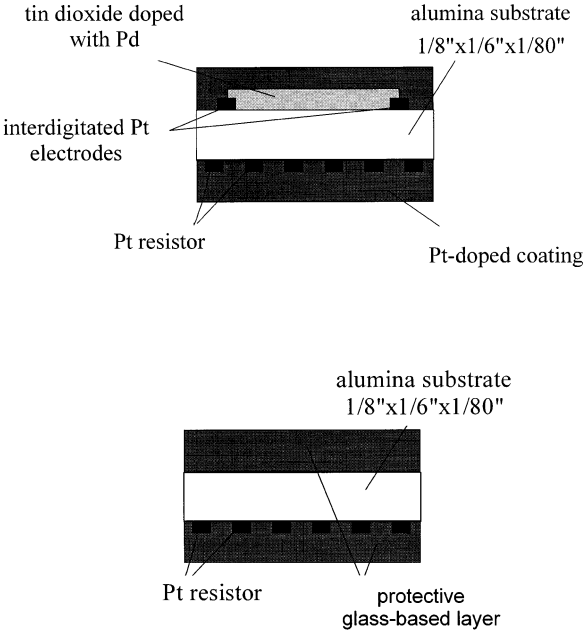


Fig. 3. Device based on a semiconductor oxide and a pellistor. (a) Main sensor; (b) reference sensor.

2.3. Device based on a semiconductor oxide and a pellistor

The second device combines both principles of conductivity change with a semiconductive layer and temperature increase due to the exhaust of combustion heat (Fig. 3) [5].

The Pt-based catalytic coating deposited on the top of the screen-printed tin oxide doped with Pd has a double function:

- To burn out a maximum of ethanol or propane prior to its reaction with the tin oxide layer, and thus dramatically reduce the conductivity response of tin oxide sensor to ethanol and propane, but not to methane (Fig. 4a);
- To cause a strong temperature increase (measured versus the reference sensor without any catalytic activity) in the presence of ethanol or propane, but not in the presence of methane (Fig. 4b). The effect is enhanced by depositing such a coating on both sides of the substrate.

For the whole bi-sensors detector, two signals are measured $[G/G_{\text{ref}}]$ and $[T_{(\text{main sensor})} - T_{(\text{reference sensor})}]$.

The conditions to set up an alarm for more than 0.5% CH_4 are:

$$G/G_{\text{ref}} > 1 \quad \text{and}$$
$$[T_{(\text{main sensor})} - T_{(\text{reference sensor})}] < \text{threshold} \ (\approx 5°C) \tag{C3}$$

The sole condition:

$$[T_{(\text{main sensor})} - T_{(\text{reference sensor})}] > \text{threshold} \tag{C4}$$

reflects the presence of ethanol or propane.

3. Electrical characterization of the Pt resistor

A correct design of the electronic control system requires the knowledge of the static and dynamic behaviour of the screen-printed Pt resistor.

The design of the Pt 5 μm thick resistor is shown Fig. 5.

The resistance of the Pt resistor is proportional to the temperature and is given by the normalized equation:

$$R(T)/R(50) = 2.57 \times 10^{-3}T + 0.87$$

(with T in °C and $R(50)$ = resistance value at 50°C)

The larger the injected current in the Pt resistor, the more the resistance increases (Fig. 6a), according to the following quadratic law:

$$R(\Omega) = 49.25 + 0.032I + 0.0038I^2 \text{ (with } I \text{ in mA)}$$

The operating temperature of the Pt resistor is then set up by the current value.

The dynamic behaviour is shown in Fig. 6b. A current step of 100 mA (corresponding approximately to an operating temperature of 400°C) is applied to the Pt resistor and the voltage across the resistor is mea-

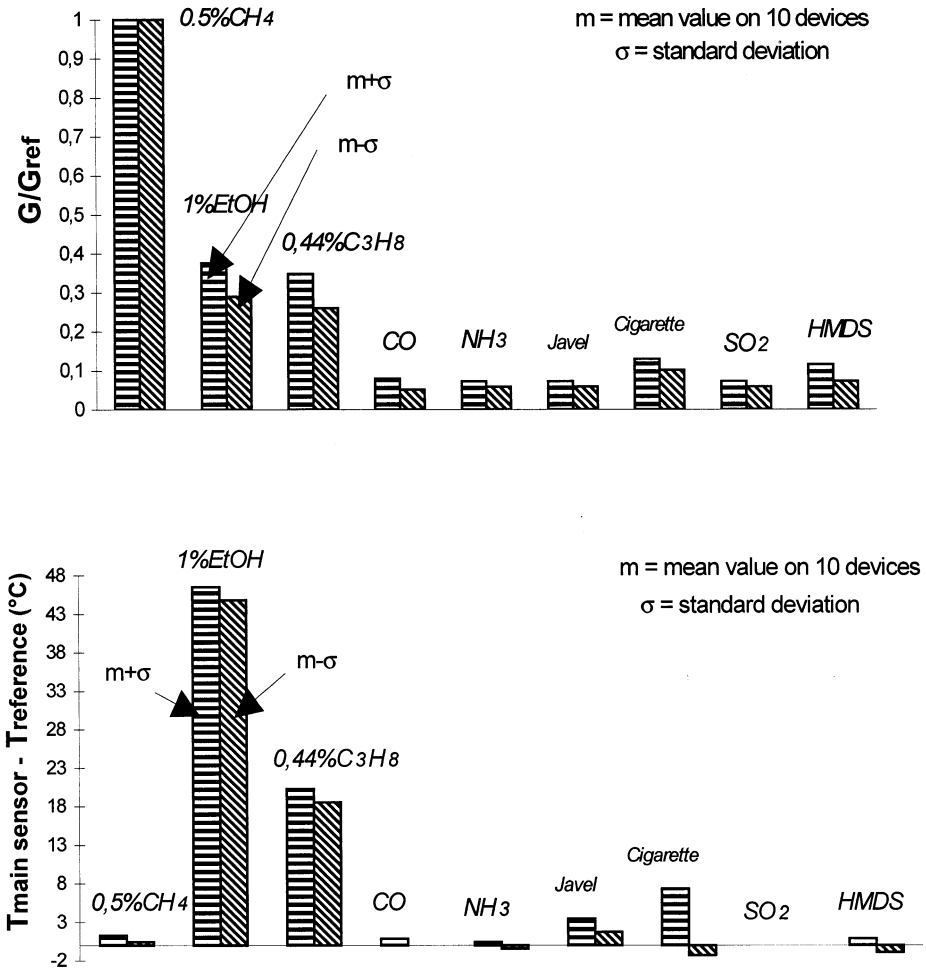


Fig. 4. Methane selectivity and fabrication reproducibility of the device based on a semiconductor oxide and a pellistor (operating temperature: 400°C). (a) Conductivity response of the main sensor; (b) differential temperature $T_{(\text{main sensor})} - T_{(\text{reference sensor})}$.

sured. The curve response of Fig. 6(b) gives an electrical time constant of around 7 s.

Before using the resistor as the heater of sensors, the long-term stability of the Pt resistor has been studied by annealing at temperature higher than that of operation, or by injecting the operating current for 400°C for 3 months [3]. No drifts of the Pt resistance values have been observed.

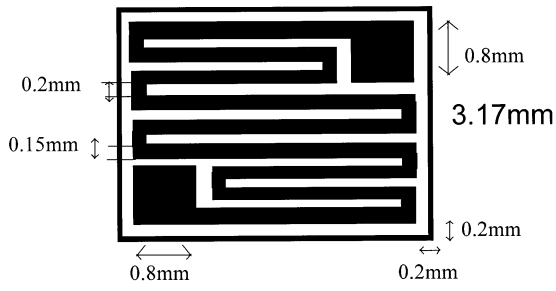


Fig. 5. Design of the screen-printed Pt-resistor.

4. Electronic control circuits

The aims of these circuits are to control the current injected into the Pt resistor to obtain the required operating temperature, to bias the semiconductor layer and to generate the analog and logical alarm signals. The specifications—defined by Gaz de France—are given below, for the circuits with or without temperature regulation:

- All the sensors are packaged under a steel grid
- Two power supplies (+ 15 V, − 15 V) are used for the circuits
- For the pellistor device, three analog outputs represent either the power supplies for the three Pt resistors when they are regulated, or on the contrary, their resistance
- For the semiconductor device, as for the pellistor device, two analog outputs represent the two Pt resistor power supplies or their resistance; the third output represent the resistance of the tin oxide layer

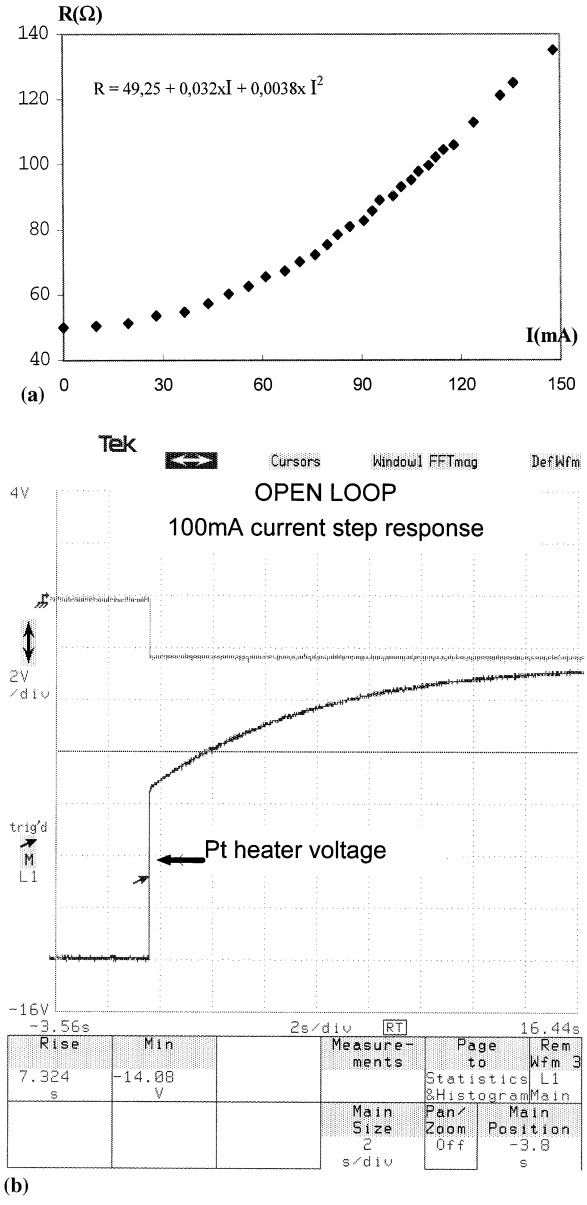


Fig. 6. Electrical characterization of the Pt resistor. (a) Static characterization; (b) dynamic characterization.

- A logical output, connected to a green LED informs of the detector operation
- A logical output, connected to a red LED, indicates the presence of more than 0.5% methane
- A logical output, linked with a yellow LED, advises in case of a dangerous situation (propane or ethanol)

4.1. Principle of the non-regulated electronic circuit

In the semiconductor device (Fig. 7) a constant reference current is injected in the resistive tin oxide layer and the voltage U generated by the semiconductive layer, decreasing under pollutant, is compared to the threshold 1 previously set. The Pt heating resistor of the

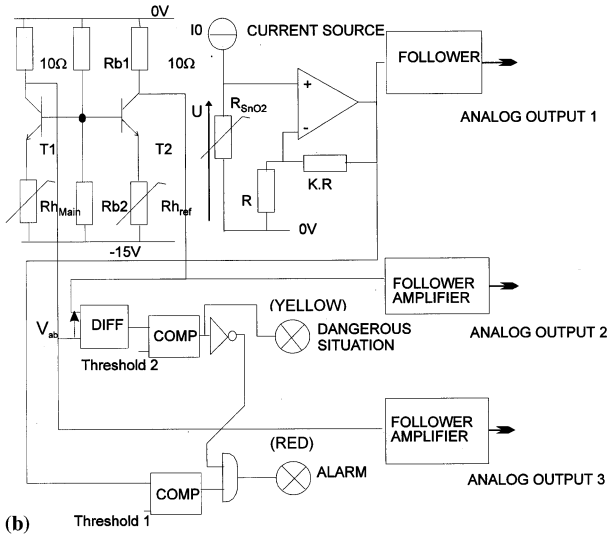


Fig. 7. Non-regulated biasing circuit for the semiconductor device.

main sensor ($R_{\text{h main}}$) and the reference sensor ($R_{\text{h ref}}$) are simply biased by applying an adjustable voltage corresponding to the required operating temperature.

When methane is detected, only the voltage U decreases and the red LED switches on. With propane or ethanol, a differential voltage V_{ab} is produced, and the threshold 1 can be passed with a strong concentration of propane or ethanol (see Fig. 4). The yellow LED for dangerous situations switches on. In case of a room temperature variation, the differential voltage V_{ab} is invariant.

It should be observed that since the two heaters are not perfectly matched, an offset voltage appears which is simply compensated by adjusting the threshold 2.

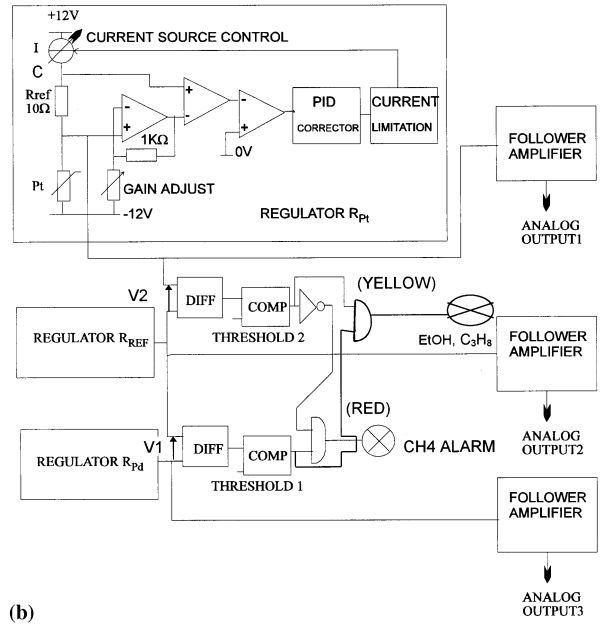
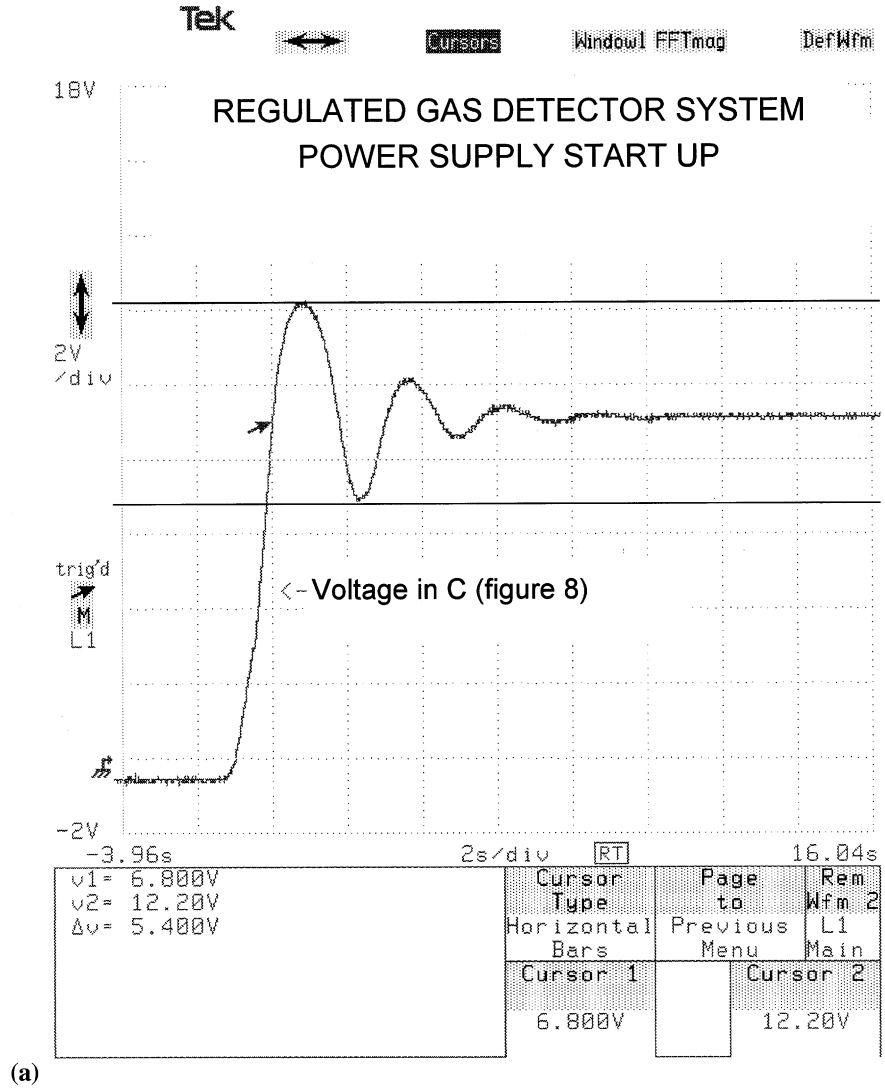


Fig. 8. Regulated biasing circuit for the pellistor device.



(a)

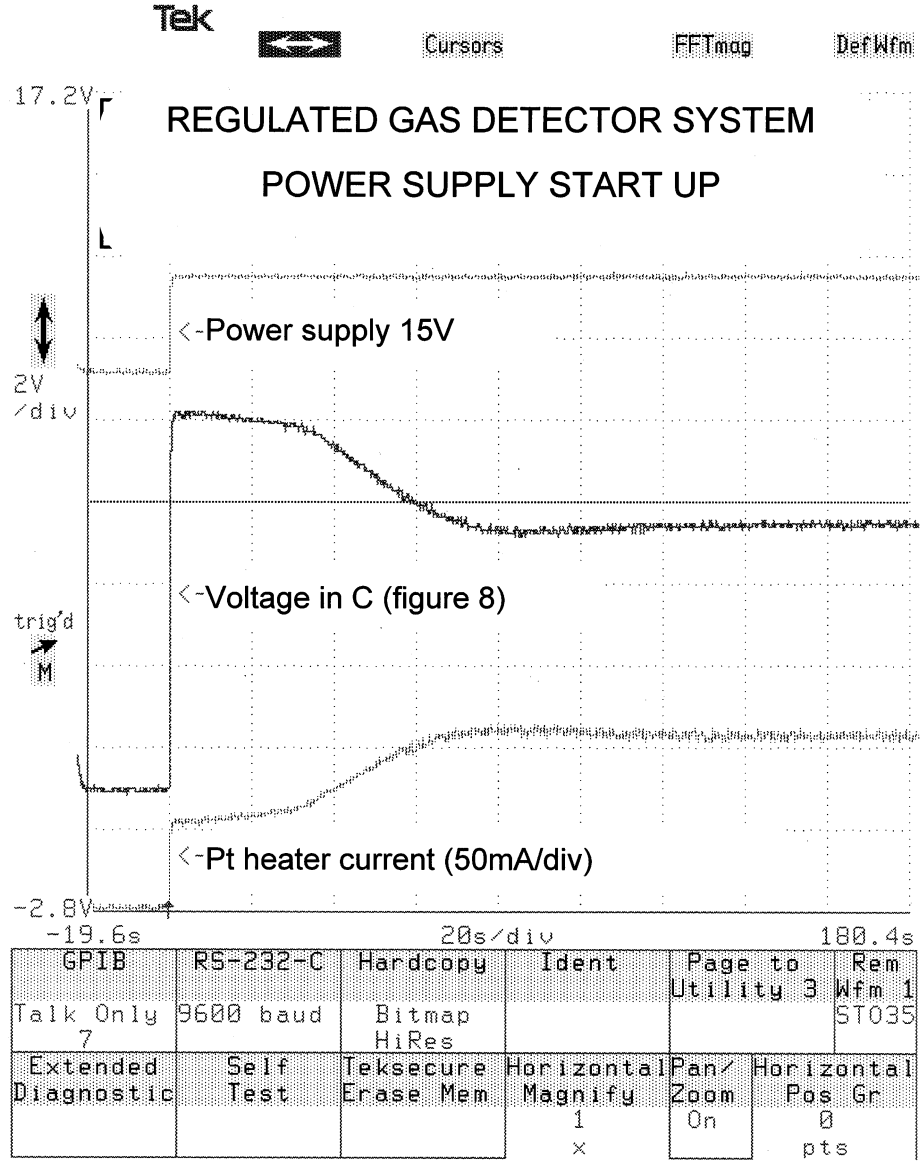
Fig. 9. Efficiency of stability correction. (a) Response without correction; (b) with correction.

In the pellistor device, the three analog outputs corresponding to the three Pt resistors of the sensors (Pd pellistor, Pt pellistor and reference sensor) are biased as for the main and reference sensor of the semiconductor device. Two differential voltages corresponding to $T_{Pd} - T_{ref}$ (or $R_{Pd} - R_{ref}$) and $T_{Pt} - T_{ref}$ are measured. The conditions to switch on the red or yellow LEDs are Eqs. (C1) and (C2) (see Section 2.2).

4.2. Principle of the regulated electronic circuit

For the temperature regulation, the resistance value of each Pt heater is controlled by an electronic feed back loop so that this value remains constant and equal to the reference value R_{ref}. Fig. 8 represents the pellistor device. With methane, the variation of the current through the Pt heater of the Pd pellistor produces a differential voltage V_1 and the red LED corresponding to the methane alarm switches on when the threshold 1 is passed. With propane or ethanol, both differential voltages V_1 and V_2 are produced and the yellow LED for dangerous situations switches on when both thresholds 1 and 2 are passed.

The stability of the loop has been studied using SPICE simulator and an equivalent electrical model of the Pt heater coming from its characterization. A classical PID corrector has been added for the loop characterization. In fact, without any PID, sudden temperature variations (because of draught, sudden pollutant introduction, or power supply start up) can produce big oscillations bigger than the alarm threshold (Fig. 9). Nevertheless, the presence of the PID obviously slows down the time regulation (a minute longer).



(b)

Fig. 9. (*Continued*)

The static accuracy of the loop is given by the maximum value of the error voltage (5 mV) and the temperature drift of R_{ref} (50 ppm °C^{-1}). At 400°C, the resistance value of the Pt heater is then locked at 100 Ω with an accuracy better than 1 per 1000 corresponding to a temperature regulation better than 1°C. For safety reasons, a current limitation protects the sensor against overshoot (current limitation = 200 mA).

For the semiconductor device, the temperature regulation principle of the main and reference sensors is similar. The measure of the resistance of the tin oxide layer and the conditions to switch on the leds are the same as those explained in the previous paragraph.

5. Results and discussion

The four devices (the non-regulated and regulated pellistor device, the non-regulated and regulated semiconductor device) have been tested in Gaz de France Laboratories.

The thresholds have been fixed as follows:

- For the semiconductor device, the threshold 1 corresponding to G/G_{ref} of the tin oxide layer has been fixed with 0.5% methane. To fix the threshold 2 corresponding to a differential temperature ($T_{\text{main sensor}} - T_{\text{reference}}$), of 5°C, we have sent 0.2% of propane (see Fig. 4).

Table 1
Responses of the different devices under influence conditions—temperature and air speed

Influences	Devices			
	Non-regulated pellistor	Regulated pellistor	Non-regulated semiconductor	Regulated semiconductor
Temperature 40°C	Green LED (no alarm)	Green LED (no alarm)	Green LED (no alarm)	Green LED (no alarm)
Air speed 2 m s^{-1}	Green LED (no alarm)	Green LED (no alarm)	Green LED (no alarm)	Green LED (no alarm)
Air speed 4 m s^{-1}	Red LED (methane alarm)	Yellow LED (dangerous situation)	Green LED (no alarm)	Green LED (no alarm)

Table 2
Responses under CH_4 and interfering gases at $t = 0$, 1, 2, and 3 months for the non-regulated and regulated pellistor devices

Time (t, months)	Non-regulated pellistor device			Regulated pellistor device		
	CH_4	C_3H_8	EtOH	CH_4	C_3H_8	EtOH
0	Red LED	Yellow LED	Yellow LED	Red LED	Yellow LED	Yellow LED
1	Red LED	Yellow LED	Yellow LED	Red LED	Red LED	Yellow LED
2	Red LED	Yellow LED	Yellow LED	Red LED	Yellow LED	Yellow LED
3	Red LED	Yellow LED	Yellow LED	Red LED	Red LED	Yellow LED

Table 3
Responses under CH_4 and interfering gases at $t = 0$, 1, 2, and 3 months for the non-regulated and regulated semiconductor devices

Time (t, months)	Non-regulated semiconductor device			Regulated semiconductor device		
	CH_4	C_3H_8	EtOH	CH_4	C_3H_8	EtOH
0	Red LED	Green LED (no alarm)	Yellow LED	Red LED	Green LED (no alarm)	Yellow LED
1	Red LED	Green LED (no alarm)	Yellow LED	Red LED	Green LED (no alarm)	Yellow LED
2	Red LED	Green LED (no alarm)	Yellow LED	Red LED	Green LED (no alarm)	Yellow LED
3	Red LED	Yellow LED	Yellow LED	Red LED	Green LED (no alarm)	Yellow LED

● For the pellistor device, the threshold 1 corresponding to a differential temperature ($T_{Pd} - T_{reference}$) has been fixed with 0.5% of methane, and the threshold 2 corresponding to a differential temperature ($T_{Pt} - T_{reference}$) has been fixed with 0.2% of propane (see Fig. 2).

After the setting of each threshold, the devices have been tested under influence conditions such as temperature or air speed and the LED responses have been checked (Table 1).

Then, the devices have been evaluated in long term stability under methane and interfering gases. They have been kept in operating mode for three months, and each month, they have been tested under increasing concentrations of methane (from 0 to 1% CH_4), ethanol vapors (from 0 to 1% EtOH) and propane (from 0 to 0.44% C_3H_8). The LED responses of the devices have been checked (Tables 2 and 3), and the methane concentrations allowing the red LED to switch on have been reported on a curve (Fig. 10).

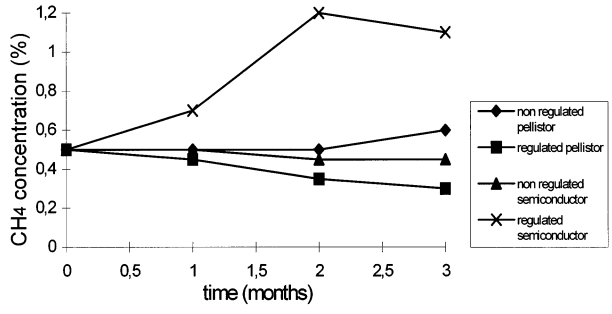


Fig. 10. Methane concentrations allowing the red LED to switch on versus time.

Both pellistor devices give a false alarm with a high air speed (Table 1), but 4 m s^{-1} is a very high value which can rarely appear in a domestic environment. In view of the results under influence conditions (temperature and air speed), both devices are quite satisfactory.

The long-term results show that the temperature regulation is not necessary to improve the reliability of the detector (Tables 2 and 3), and, moreover, the results are worse. Indeed, the regulated pellistor device gives in some case (under propane) a methane alarm; and the

regulated semiconductor device gives no combustible alarm under propane, and a drift of its methane response is observed (Fig. 10).

The non-regulated devices are better and cheaper. The methane concentration allowing the methane alarm to start is stable (Tables 2 and 3). The combustible alarm starts well with ethanol. But for the semiconductor device, under propane, we notice that the yellow LED does not switch on. Some improvements should now be made on the non-regulated devices, especially under interfering gases. Besides, work is in progress to reduce the total power consumption and also the size of the electronic board (replacement of the discrete components with an ASIC) to make our system perfectly reliable. The room temperature operating range is only 0–40°C but should be also improved by the power consumption reduction. Finally, the effect of an high air speed on the pellistor device could be reduce by using more appropriated packaging. We hope that a final prototype will be available in 1997.

References

[1] F. Menil, C. Lucat, H. Debeda, The thick film route to selective gas sensors, Sensors and Actuators B 24/25 (1995) 415–420.
[2] E.M. Logothetis, M.D. Hurley, W.J. Kaiser, Y.C. Yao, Selective methane sensors, in: Proc. 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux, France, July, 1986, pp. 175–178.
[3] H. Debeda, P. Massok, C. Lucat, F. Menil, J.L. Ausouturier, Methane sensing: from sensitive thick films to a reliable selective device, Meas. Sci. Technol. 7 (1996) 1.
[4] H. Debeda, D. Rebiere, J. Pistre, F. Menil, Thick film pellistor array with a neural network post treatment, Sensors and Actuators B 26/27 (1995) 297–300.
[5] P. Dutronc, F. Menil, M. Loesch, L. Combes, A new approach to selectivity in methane sensing, Sensors and Actuators B 15/16 (1993) 24–31.

Development of Miniaturized Piezoelectric Actuators for Optical Applications Realized Using LIGA Technology

Hélène Debéda, Thilo v. Freyhold, Jürgen Mohr, Ulrike Wallrabe, and Jörg Wengelink

***Abstract*—To combine the advantages of the LIGA technology and piezoelectric materials, first prototypes of movable elastic LIGA structures have been realized on piezoelectric substrates. The structures consist of a flexible beam fixed to the piezoelectric substrate at its two ends in order to amplify the d_{31}-contraction of the piezoelectric substrate. By using this flexible LIGA beam as a magnification mechanism, the small displacements of the piezoelectric substrate are amplified by more than a factor of 20, offering various possibilities of applications, especially in micro-optics. In this paper, first the fabrication process and the performance of these new prototypes of LIGA piezoelectric actuators are described in detail, demonstrating the feasibility of the new concept combining the LIGA technique and piezoelectric substrates. Subsequently, LIGA-piezoelectric actuators developed for micro-optical applications are presented. These new optical actuators are also based on an elastic beam but slightly modified in order to modulate light propagating in optical fibers. They find promising applications as micro-optical attenuators or choppers whose performance is demonstrated. [400]**

***Index Terms*— Attenuators, choppers, microactuators, piezoelectric material, X-ray lithography.**

I. Introduction

AMONG the different actuator principles, the piezoelectric mechanism is promising because of its fast response, the precision in displacement, the large force, and an operation frequency of several kilohertz. However, an important drawback is the limitation of strain to about 0.1%. Therefore, magnification mechanisms have been developed to produce sizable displacements at low voltages. The most common types are multilayer and bimorph actuators [1]–[3].

Except the recent research on piezoelectric thick and thin films [4]–[6], no magnification principles have been reported enabling the batch fabrication of piezoactuators for microsystems. Even more, there is a need for actuators providing a sizable displacement with sufficient force and low voltage, i.e., filling the gap between multilayer and bimorph actuators.

At the Institute of Microstructure Technology at Forschungszentrum Karlsruhe, a new concept based on the fabrication of LIGA microstructures on piezoelectric substrates has been developed. The replacement of the normally used silicon or alumina substrates by piezoelectric substrates takes advantage of the promising properties of piezoelectric actuator materials as well as of the possibility of batch processing by means of LIGA. In addition, the LIGA structures are well suited as displacement magnification mechanisms. Cantilevers or flexible beams may amplify the small displacements of the piezoelectric substrates which typically are of the order of a few micrometers. Thus, this concept is promising for actuator fabrication.

First prototypes have been fabricated on piezoelectric monolayer substrates in order to show the feasibility of this new concept. Furthermore, new micro-optical LIGA piezoelectric actuators have been developed. The first prototypes consist of a flexible beam fabricated using LIGA technology on the piezoelectric substrate. It is fixed at its two ends and designed in order to amplify the d_{31}-actuation of the piezoelectric substrate. The fabrication of these LIGA beams will be described in the first part of this paper including the magnification principle, the design of the beam, and the fabrication process adapted to the piezosubstrate. A static and dynamic study of the deflection of the beam and aging tests illustrate the successful combination of LIGA and piezoelectric substrates.

In the second part, the piezoelectric LIGA actuators developed for micro-optical applications are presented. These optical actuators are also based on the elastic beam, however, in a slightly modified design: they exhibit a shutter blade which is moved into the spacing between two optical fibers in order to modulate light. These new optical LIGA piezoelectric actuators offer promising applications as micro-optical attenuators or choppers whose performance is demonstrated in this second part.

Manuscript received November 10, 1998; revised May 8, 1999. This work was supported by the European Community in the framework of an HCM Postdoc funding. Subject Editor, O. Tabata.

H. Debéda is with Laboratorie IXL, Université de Bordeaux, 33405 Talence Cedex, France.

T. v. Freyhold is with Fraunhofer Gesellschaft Institute for Applied Optics and Precision, D-07745 Jena, Germany.

J. Mohr, U. Wallrabe, and J. Wengelink are with Forschungszentrum Karlsruhe, Institute for Microstructure Technology, D-76021 Karlsruhe, Germany.

Publisher Item Identifier S 1057-7157(99)07179-6.

II. First Prototypes of LIGA Piezoelectric Actuators

A. Principle and Design

LIGA structures have been fabricated on alumina or silicon substrates so far. By replacing these classical LIGA substrates by a piezoelectric substrate, it is possible to actuate the LIGA structures by applying a voltage to the piezoelectric substrate.

1057–7157/99$10.00 © 1999 IEEE

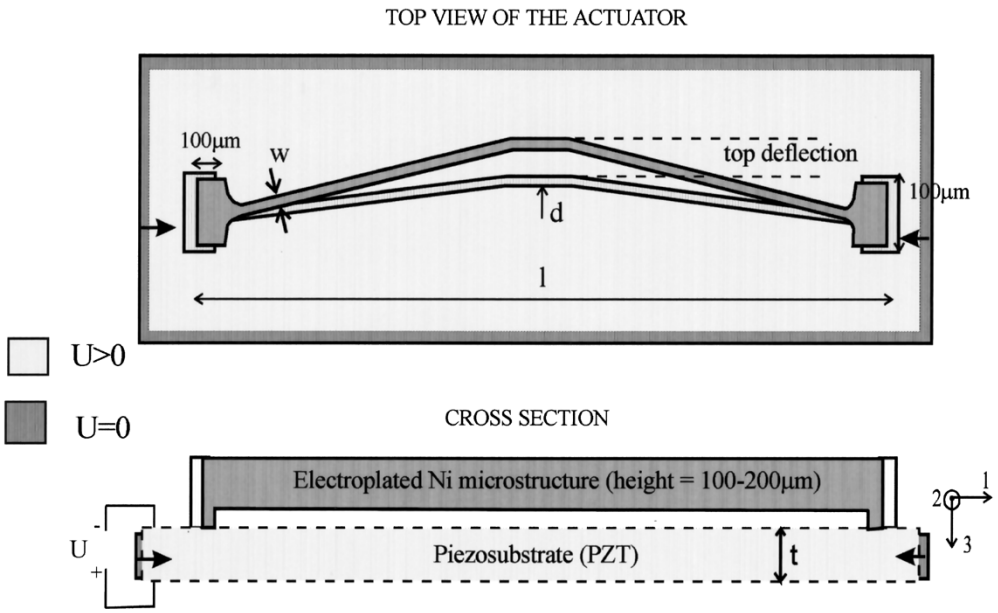


Fig. 1. LIGA beam fabricated on top of a piezoelectric substrate.

Fig. 1 illustrates this principle for an elastic beam fabricated on top of a piezoelectric substrate. The beam is fixed to the substrate by two blocks. It is movable thanks to a sacrificial layer process. The voltage is applied across the thickness, e.g., in the poling direction, and leads to an expansion of its thickness and to a contraction of the length and width of the substrate. Because of the contraction of the substrate along the beam, the beam bends in its preshaped direction. In our device, we use the d_{31}-piezoelectric effect. Hence, the substrate is typically long, slim, and thin. The maximum contraction Δl of the beam along the direction 1 perpendicular to the poling direction 3 (see Fig. 1) is

$$\Delta l = d_{31}\frac{l}{t}U \tag{1}$$

where d_{31} is the piezoelectric charge coefficient, l the length of the substrate, respective to the spacing between the two fixing blocks of the beam, and t the thickness of the substrate.

The contraction Δl of the substrate leads to a displacement Δd of the center of the beam. When the beam is approximated by two legs of a triangle having an initial height d, then Δd becomes

$$\Delta d = -d + \sqrt{d^2 - \left(\frac{\Delta l}{2}\right)^2 + \frac{\Delta l \times l}{2}}. \tag{2}$$

To quantify experimentally the influence of the dimensions of the beam on the deflection, on its generative force, and on its adhesion to the substrate, 40 beams with different dimensions were fabricated. The beams are 10 or 12 mm long (l), 10 or 20 μm wide (w), and have preshaped deflections of 20 or 100 μm (d). They have rectangular fixing blocks either 100 μm wide and 100 μm long or, respectively, (100, 500 μm) or (500, 100 μm).

TABLE I
CHARACTERISTICS OF THE USED COMMERCIAL SOFT PZT

Curie temperature T_c (°C)	250
Piezoelectric charge coefficient (C/N)	
d_{33}	450.10^{-12}
d_{31}	-210.10^{-12}
Coupling factor	
k_p	0.62
k_{33}	0.69
k_{31}	0.34
Dielectric constant	
$K_{33}^T = \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	2100
$K_{11}^T = \varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	1980
Dielectric loss factor tanδ	15.10^{-3}
Mechanical factor Q_m	120

B. The LIGA Process Adapted to the Piezoelectric Substrate

The movable beam is fabricated by means of the LIGA process extended by sacrificial layer technique [7]. The piezoelectric substrates are commercial soft PZT monolayer substrates. The main characteristics are given in Table I. They are 0.5 mm thick and exhibit a sputtered Ag electrode on the bottom side.

To fabricate the LIGA structures on top of the piezosubstrate, a 2-μm-thick Ti layer is first sputtered on the top side of the substrate and chemically oxidized. This oxidized Ti layer is used as an adhesion layer for the X-ray resist and as a seed layer for the subsequent electroplating. It is used additionally as the top electrode.

It turned out that the PZT substrate is depolarized during the Ti sputtering because the temperature rises above the PZT Curie temperature (250 °C) and because of the bias voltage which is applied to the substrate. Anyway, these sputtering conditions result in an excellent adhesion of the Ti layer. Thus, the PZT substrate is polarized afterwards again. For this purpose, the piezoelectric substrate is placed in a thermostatic silicon oil bath, and a field of 2 kV/mm is applied for 2 min

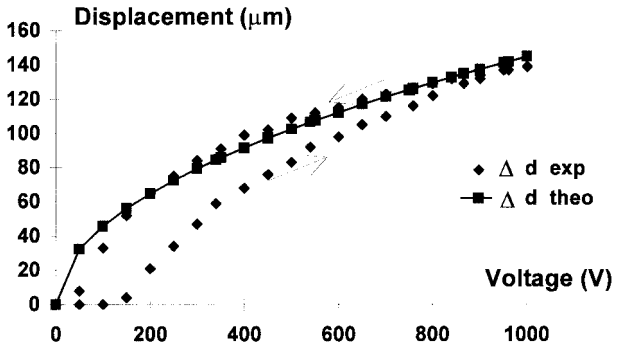


Fig. 2. Hysteresis loop: experimental and theoretical beam deflections as a function of the voltage.

at room temperature (poling conditions recommended by the manufacturer).

After the poling, the sacrificial layer is patterned by means of optical lithography and subsequent electroplating of 5 μm Cu. Deep X-ray lithography is successively performed in PMMA using synchrotron radiation. The comparison of the impedance spectra as a function of the frequency of the PZT plate (especially the thickness resonance mode) before and after the synchrotron radiation does not show any differences in the resonance or antiresonance mode. So, the X-ray lithography is not critical for the PZT. The beams are then electroplated in Ni (75–175 μm thick) and the X-ray resist is stripped. By wet etching of the Cu layer, the beams are released from the substrate. Finally, the substrate is diced by sawing in $14 \times 2 \times 0.5$ mm^3 pieces, before testing.

C. Experimental Results

To supply a voltage to the actuators, they are connected to a pulse generator and an amplifier. The static deflection is observed and measured using a microscope. The maximum deflection Δd at the center of the beam for a voltage of 1000 V has been compared to the theoretical deflections predicted by (2) [8]. The deflections were measured for different beam lengths l (10 or 12 mm), beam widths w (10 or 20 μm), preshaped deflections d (20 or 100 μm) and Ni heights h (75 to 175 μm). As expected, Δd increases with increasing l and decreasing d. No influence of w or of h is noticed. The experimental deflections are larger than the theoretical ones. This is caused by a reduction of d at the end of the process compared to the design value because of internal tensile stresses in the beam. The stress is generated during the electroplating of the Nickel because this process is performed at a temperature of 54 °C. For a beam length of 10 mm and a preshaped deflection of 20 μm, a deflection Δd of 140 μm was achieved, giving a magnification coefficient $\{\Delta d/\Delta l\}$ of approximately 30.

For the analysis of the hysteresis of the LIGA piezo actuator, a beam with $w = 20$ μm, $l = 10$ mm, and $d = 20$ μm was used. The hysteresis curve (Δd as function of voltage U) is shown in Fig. 2. In case of the increasing U-branch, a deflection is observed starting from 150 V. On the back-loop, a deflection of almost 30 μm remains when U is decreased below 50 V. The theoretical deflection, which is also shown in Fig. 2, is based on (2) calculated with $d = 0$ instead of 20 μm as the beam is stretched at the end of the process. It fits rather well with the back loop of the hysteresis curve.

In addition to the static behavior, the dynamic behavior of the beam has also been studied with high-speed cine photomicrography [8]. From these studies, the maximum reactive speed has been estimated to be approximately 0.5 m/s, and the damping of the LIGA beam seems to be rather high since only a single oscillation is observed. In fact, there are some faster oscillations which can be detected by means of integrated optics as described in Section III-B. Furthermore, the maximum deflection of the beam observed dynamically is reduced (120 μm) compared to the one measured statically (140 μm). Thus, unlike the static use, the beam geometry appears not to be adapted for dynamic use at high frequencies ($f > 500$ Hz) in order to avoid oscillations and to achieve a full displacement.

To complete the study of the piezoelectric actuator, aging tests have been made. The fatigue of the Ni beam as well as the adhesion of the fixing blocks to the substrate with the oxidized Ti layer was investigated. The actuators were tested for four days with a square pulse voltage of 600 V at 500 Hz. One beam broke because the Ni height was not homogeneously electroplated. Twelve other beams having different dimensions have overcome the four days of repetitive shear and tensile stresses due to the substrate contraction and to the bending of the beam. A fatigue of the PZT substrate was not observed in this time scale.

III. Piezoelectric LIGA Actuators for Optical Applications

This new concept, which combines the LIGA technique and piezoelectric actuators, offers the possibility of various applications in microsystem technology. In a slightly modified design, the beam is used as micro-optical attenuator and as chopper. Fig. 3 shows a schematical view of the modified beam in which a shutter is attached to the center of the beam. When the beam bends, the shutter moves into the gap between the fibers (Fig. 4), thus controlling the light transmittance of the device. In addition, fiber fixing blocks which facilitate the positioning and the assembly of the fibers are patterned in the same process sequence as the beam.

This LIGA device can be used for different purposes, by driving the shutter respective to the piezoelectric substrate statically or dynamically and by using single or multimode optical fibers. The attenuation of the transmittance using single-mode fibers and the chopping of the transmittance using multimode fibers are examples of applications [9], [10] presented in the following paragraphs.

A. Optical Attenuator

Compact low-cost attenuators are desirable for protecting optical devices against high power levels of the input signal. Such devices often suffer from limitations in the usable wavelength range, relatively complex setups, or fixed degrees of attenuation. In this paragraph, we present a miniaturized optical attenuator based on the modified LIGA beam as

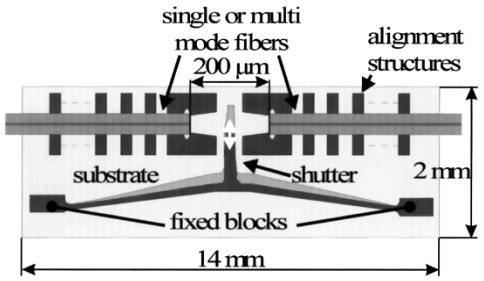
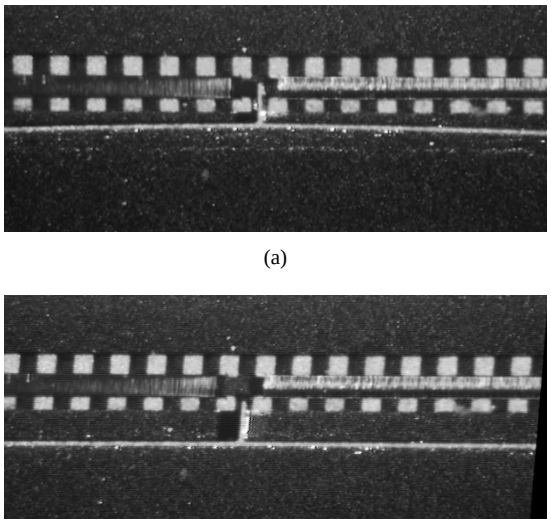


Fig. 3. Modified LIGA elastic beam from Fig. 1 and alignment structures designed for optical applications.



(a)

(b)

Fig. 4. Photographs of the piezoelectric driven shutter attached to an elastic beam moving into the gap between the two optical fibers; applied voltage: (a) 700 V and (b) 0 V.

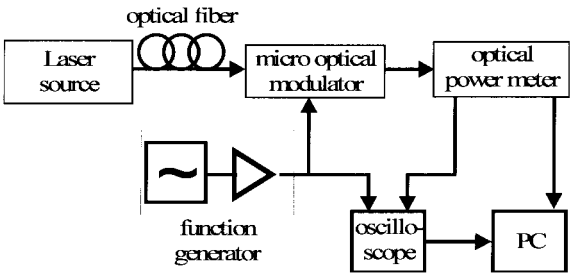


Fig. 5. Experimental setup for optical characterization of the optical attenuator [9].

schematized in Fig. 3. It can be used in a large wavelength window and offers a high degree of attenuation as well as a low-cost fabrication process.

The experimental setup used for device characterization is shown in Fig. 5. The piezoelectric substrate is driven by a function generator. The applied voltage is measured using an oscilloscope connected to a PC. A DFB laser diode emitting at a wavelength of 1.56 μm is used as light source. The light is coupled into the input fiber, which comprises a polarization controller. The fiber is arranged on top of the piezoelectric substrate by alignment structures. The output fiber is connected to an optical powermeter detecting directly the intensity of the transmitted light.

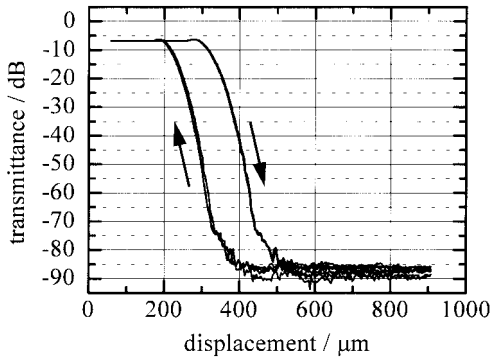


Fig. 6. Transmittance of the piezoelectric attenuator in dependence of applied external voltage; four complete cycles are shown [9].

Fig. 6 shows the variation of the voltage-dependent transmittance for several periods of modulations. The transmitted intensity is varied over a range of >75 dB and is limited due to background illumination. The insertion loss is measured to be 6.4 dB, which is in good agreement with theoretical calculations using overlap integrals predicting 6.24 dB insertion loss. The insertion loss as well as the range of transmittance can be improved by decreasing the fiber–fiber spacing in a further design (200 μm in the design). Additionally, the background illumination can be reduced by appropriately designed alignment structures and by packaging the device.

Altering the voltage over 240 V changes the transmittance by 75 dB. Because of the hysteresis of the piezoelectric substrate, a shift of approximately 100 V between transmittance characteristics for increasing and decreasing voltages occurs. For driving the attenuator, an offset voltage of 170 V and a modulation voltage of 340 V for changing the transmittance in the range of -6.4 to -85 dB are necessary. The offset voltage can be reduced in further designs, shifting the rest position of the shutter closer toward the optical axis. Since the contraction of the piezoelectric substrate depends on the electric field between top and bottom electrode, the overall voltage can be strongly reduced by use of thinner piezoelectric substrates or piezoelectric films laminated on top of mechanically stable substrates.

B. Chopper for Fiber Optical Multimode Applications

Choppers are used in optical systems for the modulation of light, mainly to increase the signal-to-noise-ratio in the field of optical measurement. In the course of the miniaturization of optical systems, size- and cost-adapted choppers with high performances are preferred.

The miniaturized chopper for fiber optical multimode applications presented in this section is again based on the device of Fig. 3. Its optical performance was investigated statically and dynamically. For the measurements, light from a diode laser module emitting at wavelength of 1290 nm is coupled to the input fiber and detected at the output fiber with a germanium photodiode.

The static behavior of the chopper has been measured the same way as the attenuator by measuring the transmittance as a function of the voltage. Due to the multimode fibers used here (core diameter of 105 μm) the transmittance characteristics

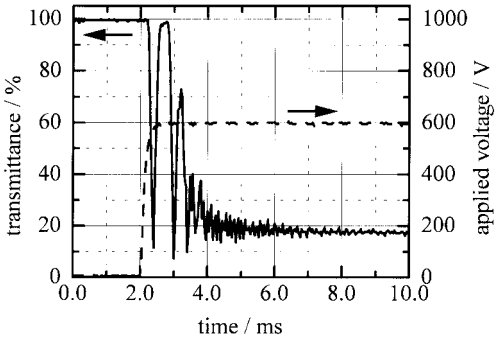


Fig. 7. Step response of the transmittance for a discrete change of the applied voltage from 0–600 V [10].

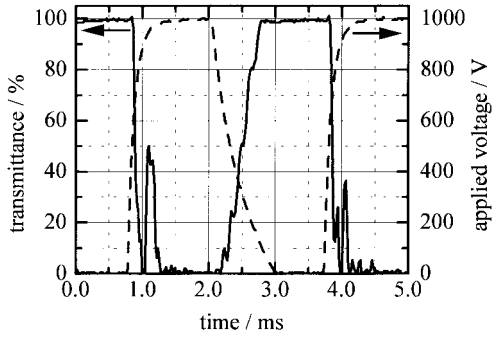


Fig. 8. Transmittance modulation for an applied square voltage of 1000 V at 145 Hz [10].

differ from that of the attenuator. The insertion loss was measured to be 2.3 dB, and applying the voltage, the transmittance can be varied within the range of 45 dB.

By studying the dynamic behavior of the chopper, the resonance characteristics of the shutter were observed by the step response of the beam. Fig. 7 shows the transmittance for a discrete change of the applied voltage from 0 to 600 V. The step response is mainly composed of two resonant oscillations with frequencies of about 3 and 9 kHz. The initial amplitude and the attenuation of each resonant oscillation strongly depends on the mechanical stress of the beam. When the stress is increased, e.g., by applying an additional offset voltage to the substrate, the initial amplitude and the fading time decrease. This effect is stronger for the resonance at 3 kHz than at 9 kHz.

Fig. 8 shows the transmittance modulation for an applied square voltage of 1000 V at 145 Hz. The step response of the beam has only a slight influence on the modulation, because both rest positions of the shutter are located outside of the light path of fiber–fiber coupling. Increasing the frequency leads to more and more unstable behavior of the shutter.

As mentioned above, the oscillations of the shutter can be reduced by applying additional mechanical stress to the beam. In order to operate the shutter at high frequencies, however, a harmonic voltage instead of a square pulse voltage is recommended. Fig. 9 shows a harmonic transmittance modulation at a frequency of 1 kHz and a modulation depth of 60%, clearly demonstrating the stable behavior of the shutter.

It can be finally concluded that the optical performance of this first type of miniaturized LIGA piezoelectric chopper

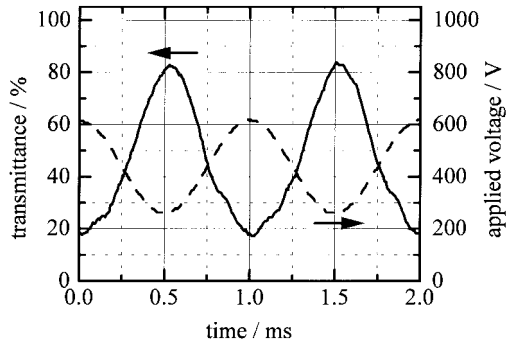


Fig. 9. Transmittance modulation for an applied harmonic voltage of 360 V at 1 kHz, added to an offset voltage of 260 V [10].

is promising. In a following design, the shutter mechanism will be improved in order to minimize the step response of the beam. The insertion loss can be reduced by decreasing the spacing between the two fibers. The voltage needed for steering the shutter can be strongly reduced using thinner monolayer piezoelectric substrates, multilayer piezoelectric substrates, or piezoelectric thick films.

IV. Conclusion and Perspectives

First prototypes of batch-fabricated piezoelectric microactuators have been developed and tested successfully. These first LIGA piezo actuators consist of a movable beam fabricated on top of a monolayer piezoelectric substrate. The typical small displacements of the piezoelectric substrate are amplified more than a factor of 20, and aging tests did not show severe fatigue so far.

This new concept which combines the LIGA technique and piezoelectric substrates has already been used in micro-optics. We have presented a miniaturized fiber optical attenuator and a miniaturized chopper. Both fiber optical devices are based on a slightly modified design of the beam in order to modulate light. It could be shown that these first types of miniaturized piezoelectric optical devices are already promising. For further development, however, the design will be adapted to the specific demands in terms of shape of the shutter, of the displacement, the overall size, etc. In addition, the supply voltage needs to be decreased using thinner piezoelectric films.

It is important to note that the purpose of this study was to prove the feasibility between the LIGA technology and the piezoelectric substrates, what was checked and illustrated with optical actuators. In case of these optical actuators, the force generated by the LIGA structure is negligible compared with the one provided by the piezoelectric substrate, and thus, a complete study of the generated force appeared useless.

In general, the new LIGA piezo actuators provide efficient mechanical magnification mechanisms to realize sizable displacements and reasonable forces. This offers different perspectives of applications in micro-optics but also for micro mechanical applications such as micro relays and micro grippers. For the above-mentioned two micromechanical applications requiring reasonable forces, a complete study of the different forces in presence should necessarily be taken into account.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank A. Weddigen and O. Jacobi from the Institute of Material Science at Forschungszentrum Karlsruhe for their helpful discussion. They also would like to thank C. Rembe from the Department of Measurement, Control and Microtechnology at Ulm University who contributed with high-speed photographs.

REFERENCES

[1] U. Dibbern, "Piezoelectric actuators in multilayer technique," *Actuator 94*, Bremen, Germany, June 1994, pp. 114–118.
[2] M. J. Verkerk *et al.*, "Multilayer piezoelectric benders," *Actuator 94*, Bremen, Germany, June 1994, pp. 175–178.
[3] G. Haertling, "Ceramic materials for electronics," in Processing, Properties and Applications, R. C. Buchanan, Ed., ch. 3 of *Piezoelectric and Electrooptic Ceramics*.
[4] A. Schönecker *et al.*, "PZT thick films for microsystems-recent trends and issues," *Micro Materials 97*, Berlin, p. 101.
[5] Ph. Luginbuhl *et al.*, "Piezoelectric cantilevers beams actuated by PZT sol-gel thin films," *Sensors and Actuators*, vol. A54, pp. 530–535, 1996.
[6] M. Mescher *et al.*, "Piezoelectric lead-zirconate-titanate actuator films for microelectromechanical systems applications," *IEEE J. Microelectromech. Syst.*, vol. 4, pp. 261–266, 1995.
[7] J. Mohr *et al.*, "Movable microstructures manufactured by the LIGA process as basic elements for microsystems," *Microsystem Technologies*, H. Reichl, Ed. Berlin: Springer-Verlag, 1990, pp. 529–537.
[8] H. Debéda *et al.*, "Fully batch fabricated LIGA actuators integrated on piezoelectric ceramic substrates," in *Actuator 98*, Bremen, Germany, June 1998, pp. 54–57.
[9] J. Wengelink *et al.*, "Miniaturized piezoelectric fiber optical attenuator realized using LIGA technology," in *OPTO 98, 3rd Int. Congr. Exhibition on Optoelectronics, Optical Sensors and Measuring Systems*, Germany, May 1998, pp. 133–136.
[10] T. v. Freyhold *et al.*, "Miniaturized piezo electric chopper for fiber optical multimode applications realized using LIGA-technology," in *Optical MEMS'98, IEEE/LEOS Summer Topical Meetings*, Monterey, CA, July 1998, pp. 75–76.

Hélène Debéda received the Ph.D. degree in electronics from Bordeaux University, France, in 1996, for her work on the selectivity and reliability of thick film methane gas sensors.

She is an Engineer in physics of materials. From 1996 to 1998, she was a European postdoctoral Researcher at the IMT Laboratory of Karlsruhe, Germany, and worked on "Integrated piezoactuators made by the LIGA technique." Thanks to both Ph.D. and postdoctoral, she acquired a microsystem culture and obtained a one-year position at the University of Bordeaux, where she is currently working on thick film technology applied to gas sensors and passive components.

Thilo v. Freyhold received the diploma in physics from the University of Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, in 1998.

After working for five months as a Research Assistant in micro-optics at the Forschungszentrum Karlsruhe, Institute for Microstructure Technology, he changed to the Fraunhofer Institute for Applied Optics and Precision Engineering in Jena, where he is presently a candidate for the Ph.D. degree. His current research interests include micro-optics and micro-optical design, especially concepts for beam shaping of broad area laser diodes.

Jürgen Mohr, photograph and biography not available at the time of publication.

Ulrike Wallrabe studied physics at Karlsruhe University, Karlsruhe, Germany. In 1992, she received the Ph.D. degree from the Faculty of Mechanical Engineering at Karlsruhe University for work on microturbines and micromotors made by the LIGA technique

Afterwards, she joined the Institute of Microstructure Technology (IMT) at Forschungszentrum (FZK) Karlsruhe.

Jörg Wengelink received the diploma of physics from University Göttingen, Göttingen, Germany, in 1991 and the doctors degree in electrical engineering from University Ulm, Ulm, Germany, in 1996.

From 1992 to 1995, he was a Ph.D. student at Heinrich-Hertz-Institute Berlin GmbH. In 1996, he was with Ferdinand-Braun-Institute Berlin GmbH. Since 1996, he has been a member of the scientific staff of the Institute for Microstructure Technology at Karlsruhe Research Center, Karlsruhe, Germany.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2115–2119
www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Influence of the densification parameters on screen-printed component properties

Hélène Debeda-Hickel *, Claude Lucat, Francis Menil

Laboratory of Microelectronics IXL, University of Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Available online 9 April 2005

Abstract

Standard screen-printing is a very versatile technology for the elaboration of thick films and hybrid circuits. However, in order to obtain components with particular properties such as gas sensors, varistors, PZT-based pyroelectric sensors, super-thick copper pads, etc., a better control of the layer compacity is necessary. This has been made possible, thanks to the preparation of specific inks and thanks to the development of new fabrication processes. Most examples will be drawn from our own experience.
© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Densification; Sensors; Varistors; Films; Ferroelectric properties

1. Introduction

Standard screen-printing technology has been principally developed for hybrid circuits manufacturing. The advantages are well known: versatility in the conception, miniaturisation, mass production at low cost, etc. This technology may also be used to elaborate other thick-film components (chemical and physical sensors, heating resistors, varistors, capacitors, etc.). Moreover, the development of inks specific to the required application is relatively simple, at least at the laboratory level. However, a good control of the ink composition, screen-printing parameters, drying and firing process, is often necessary to obtain a layer compacity adapted to the desired properties. For example, porous layers will be preferentially used to develop catalytic and semiconductor oxide gas sensors. Conversely, conductors, varistors, dielectrics, etc. need compact layers. Thus, because of the poor densification generally obtained with the standard process, the original solution proposed herein is to add a new step to the standard screen-printing process, by applying uniaxial or isostatic pressure onto the oven-dried layers at room temperature. Besides pressure application, other possibilities to increase the compacity of films containing a small amount of inorganic binder are to add a temporary eutectic phase and/or to fire at a peak temperature close to the melting point of the active material.

In this paper, we present the basis of the standard screen-printing process and of the modifications introduced to enhance the densification of the films. We then focus on the correlations between the compacity and the component properties. Examples, mostly drawn from our own experience, deal with gas sensors, varistors, PZT-based pyroelectric sensors, super-thick copper pads, etc.

2. Processing and densification of thick films

2.1. Ink preparation

While conductive, resistive and dielectric pastes are commercially available, fabrication of our own inks may be necessary for specific applications. The latter contain two main constituents: about 60–80 vol.% of inorganic materials, which give the required electrical and mechanical properties to the film, and about 20–40 vol.% of a temporary organic vehicle, which controls the rheological properties of the ink.[1] The organic part contains ethylcellulose, terpineol, dibutyl phthalate and butyl carbytol. The inorganic fraction consists of a powder of active material(s) such as semiconductor ox-

* Corresponding author. Tel.: +33 5 40 00 83 36; fax: +33 5 37 15 45.
E-mail address: debeda@ixl.fr (H. Debeda-Hickel).

0955-2219/$ – see front matter © 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.206

ide, varistor, PZT, metal, etc. which normally will determine the characteristics of the component.

A controlled concentration of inorganic binder (glass frit, fusible phase, etc.) is usually added to ensure the cohesion and/or the compacity of the layer and its adherence to the substrate. However, a particular attention to the influence of the inorganic binder on the required electrical properties of the layers must be paid. When the electrical properties are mostly dependent on those of the active material, a significant amount of glass frit will obviously modify the electrical performance of the layers. The effect may be beneficial: in resistors, for example, both resistance and TCR can be adjusted, by selecting an optimal concentration of glass frit. Conversely, in varistors, the addition of glass frit destroys the non-linear effect.

2.2. Screen-printing

Thick layers of some tens to hundreds of micrometers are obtained by a transfer of the ink through a screen onto the substrate. The final thickness of the layer depends strongly on the screen, the thickness of the emulsion, the settings of the screen-printing machine (squeegee pressure and speed, screen–substrate distance, etc.) and the ink viscosity.

2.3. Drying

The samples are dried for 20 min at 120 °C in an oven to eliminate the solvents. It is important to emphasise that the lack of compacity of the films mostly originates from the removal of this volatile part.

2.4. Pressure application (optional)

Because of the poor densification generally obtained with the standard process, it is not easy to manufacture screen-printed capacitors or varistors whose performances are comparable to those of ceramic components.

The original solution proposed herein is to add a new step to the standard screen-printing process, by applying uniaxial or isostatic pressure up to 5×10^8 Pa onto the oven-dried layers at room temperature. In both cases, 30% reduction of the thickness of the oven-dried layer is obtained. A densification close to that of ceramics may thus be expected.[2]

2.5. Firing

Unpressed or pressed samples are fired in a conventional belt furnace at peak temperature from 850 to 1100 °C. In the whole furnace, the atmosphere is either dry air or nitrogen containing 5–10 ppm oxygen. For higher temperature (up to 1450 °C), a laboratory prototype furnace has been specially designed to control the temperature profile. A particular attention has to be given to the strong chemical interactions between the layers themselves and/or between the films and the substrate, which can occur during firing.

Densification of the layers is of course dependent on the firing temperature cycle. Besides pressure application, addition of small amount of inorganic binder and/or a temporary eutectic phase and firing at a peak temperature close to the melting point of the active material are expected to increase the compacity of thick films.

3. Gas sensors

Screen-printed chemical sensors have been developed for the last 20 years, using different detection principles: semiconductor, catalytic, solid electrolyte, etc.

3.1. Semiconductor oxide gas sensors

The design of a semiconductor gas sensor is shown in Fig. 1a. Interdigitated gold electrodes and a platinum resistor are screen-printed on each side of an alumina substrate. The sensitive layer is then deposited above the electrodes and fired at 850 °C. Sometimes it is desirable to deposit a porous membrane on the sensitive layer for protection or filtering purposes.[1] Finally, the sensor is connected on a socket with Pt wires (Fig. 1b).

A glass binder is often needed for the reasons discussed previously. The addition of only 2 wt.% of CaBAlSi glass frit ($CaCO_3$, B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2) to 10 wt.% Pd-doped SnO_2 leads to a reduction by a factor of about 20 of the response towards 1% CH_4.[1] The collapse may have two reasons: the inhibition of the sensing properties of tin oxide and/or that of the catalytic activity of palladium. Response to CO is also reduced by addition of CaBAlSi to SnO_2.[3]

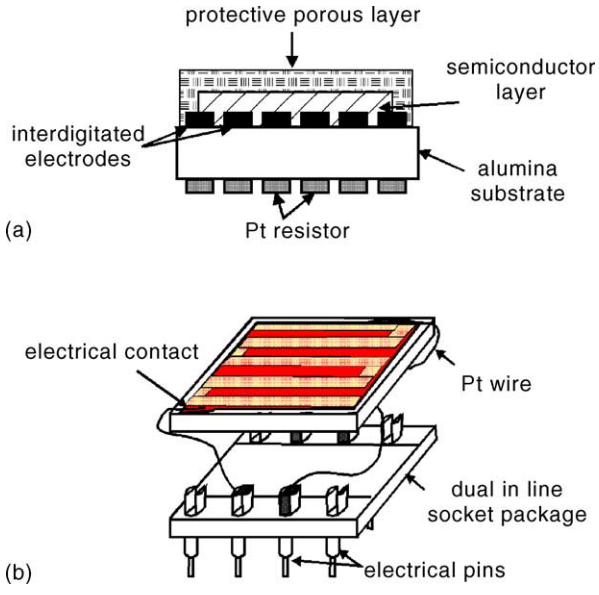


Fig. 1. Typical design of a screen-printed semiconductor gas sensor: (a) cross-section; (b) sensor mounted on a socket.

Conversely, a highly favourable influence of the glass binder was observed with $SrFeO_{3-x}$ semiconductor layers towards CH_4.[4] The addition of 40 vol.% CaBAlSi leads to a response to 1% methane of about 25%, whereas no detection is observed without binder.

3.2. Catalytic gas sensors

Catalytic gas sensors consist of an alumina substrate with a heating platinum resistor, coated on both sides with a catalytic deposit made of alumina powder either Pd- or Pt-doped.[5] The heating resistor also enables measurement of the temperature increase, i.e. the sensor response, correlated to the combustion of a reducing gas. The inhibition of the catalytic activity of Pd by CaBAlSi towards methane combustion is again clearly demonstrated in Table 1. A similar evolution is observed with ethanol.[1]

3.3. Solid electrolyte gas sensors

Conversely to semiconductor oxide and catalytic gas sensors, the densification of glass-free solid electrolyte layers may have a strong benefit effect on the sensing properties. Screen-printed yttrium-doped zirconia films have been shown to exhibit rather poor oxygen sensing properties compared to ceramics, in both designs of potentiometric and amperometric sensors.[6] This has been attributed to the porosity of the YSZ screen-printed layer, which likely induces diffusion of gaseous oxygen in the electrolyte as well as a lower ionic conductivity. Obviously, application of a mechanical pressure onto an oven-dried zirconia screen-printed layer was suggested by us as a potential solution to solve these problems.[2] This has been demonstrated a few years later by Prof. K.H. Haerdlt.[7]

4. Low voltage varistors

The $I(V)$ characteristic of varistors can be expressed by the empirical relation $I = kV^{\alpha}$, where k is a constant and α the non-linear coefficient. Up to now, the strong non-linear varistor effect is believed to take place at the grain boundaries. The presence of the glass phase in the so-called ZnO "glaze varistors" is prejudicial to electrical properties as clearly demonstrated in Fig. 2.[8,9] It is thus believed that the glass binder may envelop or react with the grain-boundary phases. Consequently, pressure application on glass-free varistors layers should enhance their electrical characteristics.

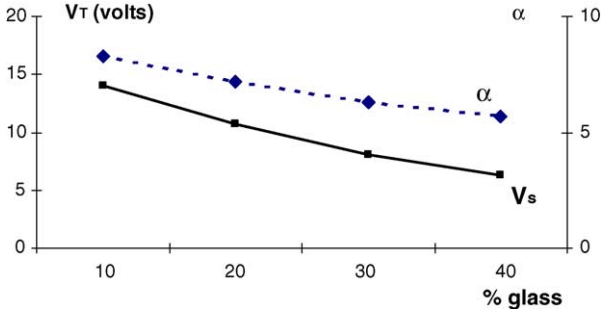


Fig. 2. Influence of the glass concentration on the threshold voltage (V_T) and the non-linear coefficient (α) of glaze varistors.

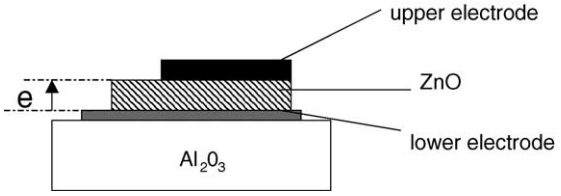


Fig. 3. Cross-section of sandwich varistors.

Planar varistors have been designed with a sandwich configuration (Fig. 3).[2] The common platinum electrode is first screen-printed on the alumina substrate and fired at 950 °C. Then, a ZnO-based ink (95% ZnO + other oxides) is screen-printed, oven-dried, eventually pressed and fired for 15 min at 1150 °C. Finally, upper silver electrodes deposited above the varistor layer are fired at 850 °C. Unpressed varistors were mostly short-circuited. The non-linear coefficients of pressed varistors, higher than that of the so-called "glaze varistors", approach those of commercial ceramic varistors (Table 2).

Table 1
Influence of glass (CaBAlSi) on the sensitivities of catalytic Pd-doped Al_2O_3 layers towards CH_4 and C_2H_5OH at 400 °C

Catalytic layer	Al_2O_3:Pd	(Al_2O_3:Pd) + 7 wt.% glass
Temperature increase (1% CH_4) (°C)	10.7	0
Temperature increase (1% C_2H_5OH) (°C)	27	15

Table 2
Characteristics V_T and α for different low voltage varistors

	Laboratory screen-printed varistors		Commercial samples	
	Unpressed	Pressed	Glaze varistor[a]	Ceramic[b]
Threshold voltage (V_T (V))	2.4–10.1	16–18	6–21.5	8
Non-linear coefficient (α)	–	17–19	6.5–8.1	18

[a] Matsuchita.
[b] GEMOV.[2]

Table 3
Influence of the sample preparation on the pyroelectric coefficient[11]

	p(300 K) (nC cm^{-2} K^{-1})	p(320 K) (nC cm^{-2} K^{-1})
Unpressed	5.5	6
Pressed (uniaxial, 4×10^8 Pa)	17.3	20.6
Pressed (isostatic, 4×10^8 Pa)	15.2	19.3
Ceramic	14.2	16.9

Table 4
Influence of the firing temperature on the adhesion and the resistivity of the super-thick copper layers and DBC[12]

	Thick film (Dupont QP153)		Thick film (laboratory ink)	DBC
Thickness (μm)	319	319	275	300
Firing temperature (°C)	900	1065	1065	1065–1080
Temperature cycle	1 h	20 min	20 min	–
Peel strength (±0.1 N mm^{-1})	1.3	1.5	4.1	3.6
Resistivity (±0.2 μΩ cm)	2.5	2.3	2.2	1.8

Moreover, current surge tests performed with high-energy pulse have also shown the outstanding behaviour of these pressed screen-printed varistors.[10]

5. Application to pyroelectric components

Up to now, pyroelectric coefficients of screen-printed layers have been shown to be lower than those of corresponding ceramics.[11] This difference is thought to be due to the lack of layer compacity. Application of a mechanical pressure onto screen-printed pyroelectric layers should again increase the compacity and thus improve the pyroelectric properties.

The pyroelectric ink is based on lead zirconate (PZNFT) mixed with 2% of an eutectic phase (PbO, PbF_2). The pressed or unpressed pyroelectric layer, deposited on a previously fired gold electrode, is sintered at 900 °C. Finally, a gold electrode is screen-printed and fired on top of the PZNFT layer. Then, the samples are polarised for 10 min under 50 kV cm^{-1} at 90 °C.

The pyroelectric coefficient $p(T)$, deduced from the relation $i = S \times dP_s/dt = S \times dP_s/dT \times dT/dt$, where S is the surface of the sample, is measured during the temperature cycle between 0 and 60 °C at a constant rate of 5 °C min^{-1}. The values of p at 300 and 320 K are reported in Table 3. The beneficial effect of the mechanical pressure is clearly demonstrated. The pyroelectric coefficient of the pressed thick film samples is close to those of the corresponding bulk ceramics. However, no noticeable difference is observed between uniaxial and hydrostatic pressure.

6. Copper super-thick films for power application

For high power devices, the standard thickness of screen-printed copper films (about 10 μm) does not allow high current densities. Metallized alumina substrates with 300 μm copper foil called DBC (direct bonding copper), are normally used for this application. However, commercially available DBC necessitate custom fabrication by chemical etching of the foil. This process may turn out to be long and expensive for prototypes and/or small series production. Therefore, we proposed the fabrication of unusual screen-printed super-thick films as an alternative solution to DBC.[12]

The deposition of high copper thicknesses (>250 μm) on alumina requires particular screen-printing conditions. Using Dupont QP153 ink, we improved the densification and adhesion properties of the copper layers on alumina thanks to a firing temperature increase close to the Cu–CuO eutectic temperature (1065 °C instead of 900 °C) combined with a multi-print (two to three superimposed layers). Electrical resistivity and peel strength measurements reported in Table 4, illustrate the beneficial effect of this special process. Moreover, in order to improve the resistivity and the adherence of the super-thick copper layers, we successfully developed our own copper ink without any inorganic binder.[12] The properties of these multi-print super-thick copper layers clearly appear comparable to those of the DBC (Table 4). Super-thick and dense copper layers fired at 1065 °C were shown to be an alternative solution to DBC for the fabrication of power hybrid prototypes.

7. Conclusion

The aim of this paper was to emphasise the influence of the densification parameters of screen-printed layers on their final properties. Though most results presented above are drawn from our own experience, many other authors have also pointed out this influence.

Interesting results can still be obtained with the standard screen-printing process. For example, well-controlled porous thick films have been developed to achieve unusual potentiometric ZrO_2-based CO selective sensor against H_2, H_2O, SO_x and NO_x[13] or amperometric zirconia O_2 sensor.[14] In the same way, pyroelectric sensors based on PZT porous layers exhibit higher figures of merit in voltage and current compare to PZT ceramics.[15] Another type of porous thick films application such as lanthanum–strontium cobaltite

cathode for zirconia-based solid oxide fuel cells is also very promising.[16]

Nevertheless, improvements of the densification process of thick films may be required when firing occurs at temperatures lower than the sintering ones of bulk materials. In this context, some efforts have been done recently on powder preparation and ink composition.[17–21]

References

1. Debéda, H., Massok, P., Lucat, C., Ménil, F. and Aucouturier, J. L., Methane sensing: from sensitive thick films to a reliable selective device. *Meas. Sci. Technol.*, 1997, **8**, 99–110.
2. Gouverneur, S., Lucat, C., Ménil, F. and Aucouturier, J. L., New densification process of thick films. *IEEE Trans. Components Hybrids Manuf. Technol.*, 1993, **16**, 505–510.
3. Dutronc, P., *Conception réalisation et optimisation de capteurs de gaz sélectifs à base de couches sérigraphiées d'oxydes semi-conducteurs*. Ph.D. thesis, IXL, University of Bordeaux I, France, 1992.
4. Cauhapé, J. S., Lucat, C., Bayle, C., Ménil, F. and Portier, J., Role of the mineral binder in the sensing properties of screen-printed layers of semiconductor oxides $Sr_{1-y}Ca_yFeO_{3-x}$ ($0 \leq y \leq 1$; $0.19 \leq x \leq 0.5$). *Sens. Actuators B*, 1988, **15**, 399–416.
5. Debéda, H., Rebière, D., Pistré, J. and Ménil, F., Thick film pellistor array with a neural post-treatment. *Sens. Actuators B*, 1995, **27**, 297–300.
6. Chu, W. F., Leonhard, V., Erdmann, H. and Ilgenstein, M., Thick-film chemical sensors. *Sens. Actuators B*, 1991, **4**, 321–324.
7. Haerdlt, K. H., University of Karlsruhe, private communication.
8. Oda, H., Aoki, M., Otani, M. and Kasakawa, N., Glaze varistors. *Nat. Technol. Rep.*, 1978, **24**, 15–22.
9. Lucat, C., Maire, B., Navarro, D., Salardenne, J., Chambre, J., Pinel, J. and Val, C., Elaboration de varistances basse tension sérigraphiées: corrélations entre les propriétés électriques et physico-chimiques. In *Proc. Journées SEE*, 1985.
10. Gouverneur, S., *Mise au point d'une nouvelle méthode de densification de couches épaisses. Application aux composants varistances, ferroélectriques et capteurs*. University of Bordeaux I, France, 1994.
11. Lucat, C., Von der Mühll, R., Ménil, F. and Aucouturier, J. L., Couches épaisses densifiées. Application aux capteurs pyroélectriques. In *Proc. Journées SEE "Matériaux et composants piezo-pyro-ferroélectriques"*, mars 1996.
12. Rachidi, O. M., Lucat, C. and Ménil, F., New metallized alumina substrates for hybrid circuits. In *Proceedings of Ninth International Conference on Modern Materials and Technologies, CIMTEC 98*, 1998.
13. Mochizuki, K., Sorita, R., Takashima, H., Nakamura, K. and Lu, G., Sensing characteristics of a zirconia-based CO sensor made by thick-film lamination. *Sens. Actuators B*, 2001, **77**, 190–195.
14. Maskell, W. C., Progress in the development of zirconia gas sensors. *Solid State Ionics*, 2000, **134**, 43–50.
15. De Cicco, G., Morten, B., Dalmonego, D. and Prudenziati, M., Pyroelectricity of PZT-based thick-films. *Sens. Actuators A*, 1999, **76**, 409–415.
16. Srdic, V. V., Ormojan, R. P. and Seydel, J., Electrochemical performances of (La, Sr)CoO_3 cathode for zirconia-based solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **116**, 119–124.
17. Miyachi, Y., Sakai, G., Shimanoe, K. and Yamazoe, N., Fabrication of CO_2 sensor using NASICON thick-film. *Sens. Actuators B*, 2003, **93**, 250–256.
18. Rivière, B., Viricelle, J.-P. and Pijolat, C., Development of tin oxide material by screen-printing technology for gas sensor application. In *Proceedings of the IX International Meeting on Chemical Sensors*, July 2003, p. 148.
19. Simon, L., Le Dren, S. and Gonnard, P., PZT and PT screen-printed thick films. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 1441–1444.
20. Tanaka, K., Kubota, T. and Sakabe, Y., Preparation of piezoelectric $Pb(Zr, Ti)O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thick films on ZrO_2 substrates using low-temperature firing. *Sens. Actuators A*, 2002, **96**, 179–183.
21. Lin, J. C. and Wang, C. Y., Effect of surface properties of silver powder on the sintering of its thick film conductor. *Mater. Chem. Phys.*, 1996, **45**, 253–261.

Microelectronics Reliability 48 (2008) 872–875

Contents lists available at ScienceDirect

Microelectronics Reliability

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microrel

Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process

Claude Lucat *, Patrick Ginet, Christophe Castille, Hélène Debéda, Francis Ménil

IMS Laboratory, University of Bordeaux, 351 cours de la Libération, Talence 33405, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 November 2007
Received in revised form 27 February 2008
Available online 21 May 2008

ABSTRACT

A new process derived from screen-printing technology and based on thick sacrificial layers has been developed in our laboratory for the fabrication of films partially released from the substrate. The sacrificial layer acts as a stable mechanical support during the firing of the active layer and is totally removed after the final thermal treatment of the sample. Fabrication of a copper electrothermal actuator was undertaken to demonstrate the efficiency of this simple, collective and low cost process. Passive components based on this new process include the fabrication of heating resistors, strain gauges and microchannels. Moreover, the process can also be used to facilitate the implementation of piezoelectric devices.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Screen-printing technology may be considered for the fabrication of hybrid microsystems. This cost-effective process, mainly used in microelectronics for interconnections and packaging purposes, has already been extended to the development of passive components (varistors, heating elements, etc.) and sensors [1,2]. However, the fabrication of thick-film actuators suffers from the lack of technological solutions for releasing the free-standing layers (also referred as structural layers), which have to be actuated separately from the substrate. Up to now, most suggested routes to solve this problem include the use of an epoxy-based sacrificial layer in the screen-printing process [3–7]. The authors underlined that processing parameters with carbon-based sacrificial layers have to be accurately chosen to obtain satisfactory results and that chemical etching may attack the structural layers when using glass or metal-based sacrificial layers. In order to overcome these difficulties, we decided to replace carbon, metal and glass phases by carbonates. For example, strontium carbonate represents a good compromise with regard to thermal stability, melting point, solubility in weak acidic solutions, toxicity, etc., to be used as basic material of the sacrificial layer in the fabrication process of screen-printed MEMS.

The paper describes the sacrificial layer process which makes use of an epoxy-strontium carbonate composite ink developed in our laboratory for the fabrication of electrothermal microactuators, microresistors, strain gauges, microchannels and to the implementation of piezoelectric devices.

2. Set-up of the strontium carbonate-based sacrificial layer process

During the overall free-standing thick-film fabrication, it is of primary importance that the sacrificial layer serves as a stable temporary support that can be removed gently without any modification of the final microsystem properties.

2.1. Preparation of the carbonate-based sacrificial layer paste

The sacrificial layer paste has been prepared by addition of mineral filler in an epoxy-based vehicle to fulfil, at different step of the thick-film process, some requirements such as printability, thermal and mechanical stability, chemical harmlessness, etc. Concerning the mineral filler, strontium carbonate powder has been chosen because it is chemically stable up to the usual firing temperatures (850–900 °C) and dissolves easily in a weak acidic solution at the end of the process. Commercial strontium carbonate powder has been first sieved to eliminate the agglomerates in order to obtain 3 μm average particle sizes. Then, $SrCO_3$ powder and epoxy-based vehicle have been mixed in a mortar and homogenized in a ball mill during 12 h. A 55% by weight of strontium carbonate has been adjusted to match the rheological properties of the paste. Fig. 1 shows a thermogravimetric study of polimerized sacrificial layer paste carried out under air atmosphere with a heating rate of 5 °C min^{-1}. Pyrolysis of the epoxy resin begins at 275 °C and finishes at 450 °C. The onset temperature of $SrCO_3$ decomposition

* Corresponding author. Tel.: +33 (0) 540006544; fax: +33 (0) 556371545.
E-mail address: claude.lucat@ims-bordeaux.fr (C. Lucat).

0026-2714/$ - see front matter © 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.microrel.2008.03.016

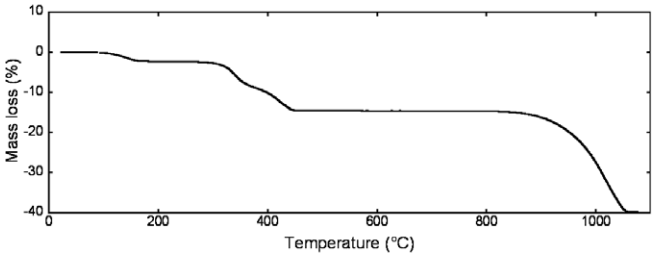


Fig. 1. TGA of $SrCO_3$ polymerized sacrificial layer.

is about 900 °C. However, X-rays analysis of $SrCO_3$ sacrificial layer fired 15 min at 960 °C do not show any strontium oxide traces in the powder.

2.2. Fabrication of a cantilever type structure

Processing of free-standing thick-films was achieved with gold cantilevers on an alumina substrate [8]. A sacrificial layer pad was first printed and cured 25 min at 125 °C prior to the screen-printing of a gold film (Fig. 2). The sample was then fired 15 min at a plateau temperature of 850 °C under ambient air and finally immersed 5 min in the 0.9 mol L^{-1} H_3PO_4 aqueous solution. Fig. 2a and b shows, respectively, a photograph and a SEM micrograph of a gold cantilever released from the alumina substrate. No diffusion of any chemical element from the sacrificial layer towards the Au structural layer was detected by energy-dispersive X-ray analyses. These results demonstrate the harmlessness and the efficiency of the process for the fabrication of a cantilever type structure.

3. Applications of the sacrificial layer process

3.1. Electrothermal actuator

Prior to the deposition of copper thick-film, a $SrCO_3$ + epoxy-based sacrificial layer was screen-printed and polymerised 25 min at 125 °C [9]. The samples were fired at 900 °C under nitrogen. A 50 μm thick copper actuator is shown in Fig. 3a. In Fig. 3b, the SEM micrograph of the actuator cross-section shows the regular spacing of 100 μm obtained after the removal of the sacrificial layer. Whilst increasing dc voltage (0–0.3 V) between both anchors, the electrothermal microactuator is constrained to deflect laterally up to 16 μm in an arcing motion towards the largest arm.

3.2. Free-standing microresistors

Compared to heating resistors directly printed on the substrate, free-standing resistors either with a bridge or with a cantilever configuration would allow a decrease of the power consumption,

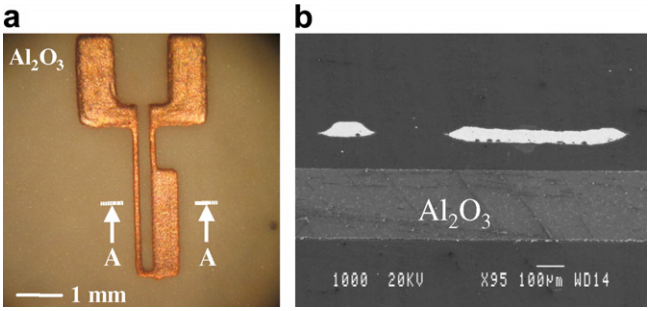


Fig. 3. Screen-printed copper actuator, (a) top view photograph and (b) SEM micrograph of AA cross-section.

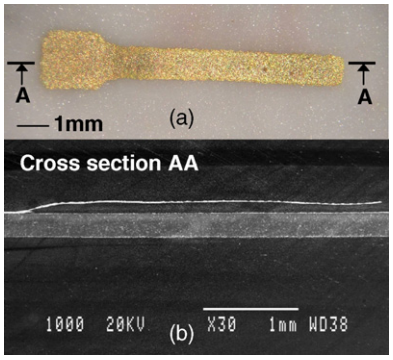


Fig. 2. Gold cantilever beam (a) photograph and (b) SEM micrograph of AA cross-section.

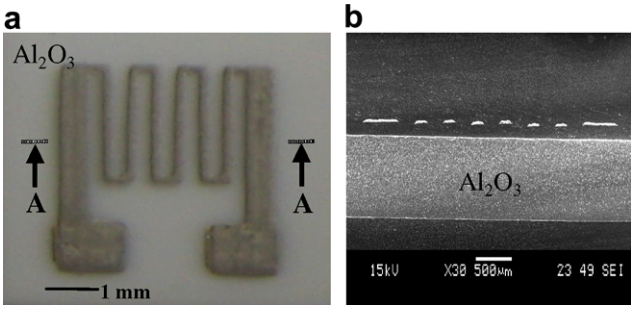


Fig. 4. Free-standing AgPt resistor of cantilever type (a) top view and (b) SEM micrograph of cross section.

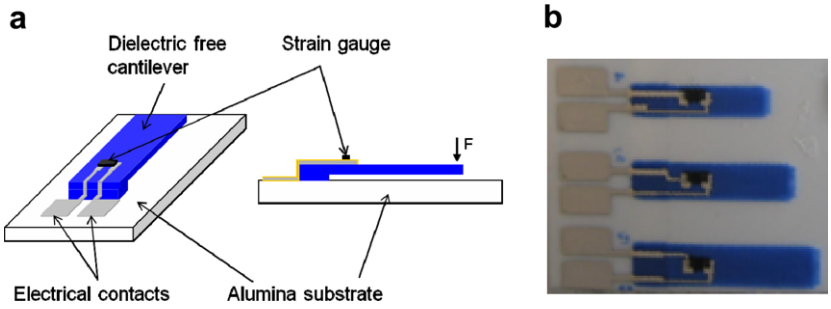


Fig. 5. Design of the force sensor (a) and photograph of three cantilevers of different size (b).

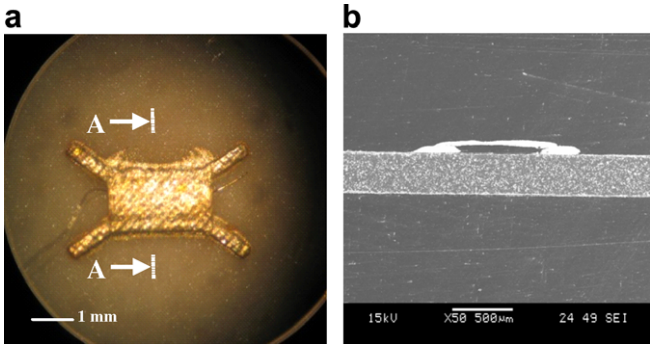


Fig. 6. (a) Photograph of a silver microchannel (b) SEM micrograph of AA cross-section.

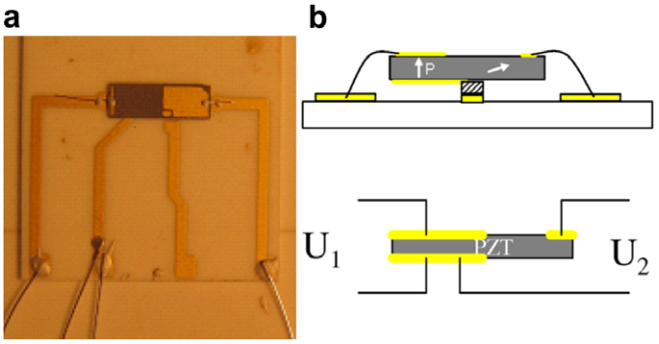


Fig. 8. (a) Photograph and (b) scheme with poling modes of a PZT transformer.

a reduced thermal inertia, a weaker thermomechanical stress, etc. Fig. 4a shows a AgPt microresistor fabricated with the sacrificial layer process described above. The SEM micrograph emphasizes the regular spacing of 220 μm between the free-standing resistor and the alumina substrate, created after removing the sacrificial layer (Fig. 4b).

3.3. Cantilever force sensors

Thick-film technology may be attractive for the fabrication of very sensitive force sensors (mN) provided the low thickness and small elastic modulus of the screen-printed cantilever (Fig. 5a). Force sensors, based on piezoresistive thick-film directly screen-printed on a dielectric beam, were made with the sacrificial layer process described above (Fig. 5b). A 0.1 mm tip deflection of a cantilever of $10 \times 2.5 \times 0.05$ mm, corresponding roughly to a calculated force of 1 mN, lead to a strain response $\Delta R/R \approx 0.05\%$.

3.4. Microchannels

The increasing number of papers dealing with microchannels fabrication indicates the strong interest of these elements, particularly in microfluidics, microreactors, high flow chemistry, etc. [10]. Fig. 6a shows a silver microchannel fabricated with the $SrCO_3$ + epoxy-based sacrificial layer process. A SEM micrograph of the AA cross-section (Fig. 6b) shows the free space between the alumina substrate and the silver structural layer after the removal of the sacrificial layer.

3.5. Implementation of piezoelectric devices

The $SrCO_3$ + epoxy-based paste was screen-printed onto a classical 96% alumina substrate and cured at 25 min 125 °C. Then, after deposition and drying of gold electrode onto the sacrificial pad, PZT layer was screen-printed and dried before the deposition of the top gold electrode. The sample was then fired at a plateau temperature of 850 °C under ambient air. Fig. 7a and b shows, respectively, a

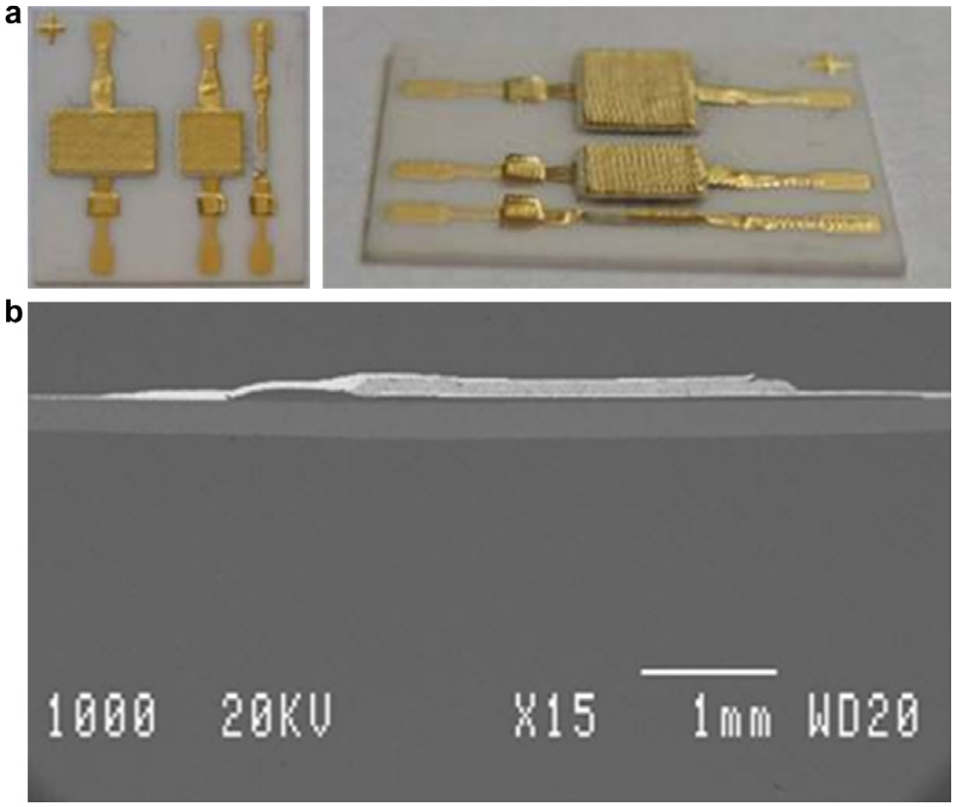


Fig. 7. (a) Photograph and (b) SEM micrograph of PZT screen-printed device.

photograph and a SEM micrograph of the PZT sample released from the alumina substrate. Three main resonance frequencies at 0.5, 0.7 and 10.0 MHz were observed with a $2.5 \times 2.5 \times 0.08$ mm PZT thick-film previously poled.

A microceramic-based-piezoelectric transformer has also been implemented with the help of the sacrificial layer process described above. The PZT microceramic was poled at 280 °C with an electric field of 1 kV mm^{-1}, as shown in Fig. 8. As expected, the application of a voltage U_1 (0.3 V) induced a larger U_2 voltage (10 V) at the resonant frequency of 160.6 kHz. The transformation ratio was thus found to be around 30 at this frequency.

4. Conclusions

The original thick-film sacrificial layer process described in this paper may well open new routes of investigation for MEMS, complementary to silicon, LTCC or PCB ones. The efficiency of this simple and low cost process has been demonstrated by the preliminary results obtained in this work. It is worth noting that the process offers the same facilities of large scale production as the standard screen-printing process of films directly on the substrate.

References

[1] Ménil F, Debéda H, Lucat C. Screen-printed thick-films: from materials to functional devices. J European Ceramic Soc 2005;25:2105–13.
[2] Prudenziati M. Thick-film sensors. Handbook of sensors and actuators 1. Amsterdam: Elsevier Science BV; 1994.
[3] Stecher G. Free supporting structures in thick-film technology: a substrate integrated sensor. In: Proceedings of 8th European microelectronics conference 1987:421–7.
[4] Sippola CB, Ahn CH. A ceramic capacitive pressure microsensor with screen-printed diaphragm. In: Proceedings of the 4th IEEE conference on sensors 2005:1271–4.
[5] Birol H, Maeder T, Ryser P. Processing of graphite-based sacrificial layer for microfabrication of low temperature co-fired ceramics (LTCC). Sensor Actuator A 2006;130–131:560–7.
[6] Pranonsatit S, Lucyszyn S. Self assembled screen-printed microwave inductors. Electron lett 2005;41(November):23.
[7] Gongora-Rubio MR, Espinoza-Vallejos P, Sola-Lagunac L, Santiago-Aviles JJ. Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST). Sensor Actuator A 2001;89:222–41.
[8] Lucat C, Ginet P, Ménil F, Debéda H. Préparation de microcomposants multicouches par la méthode de la couche épaisse sacrificielle, WO2895986 Patent.
[9] Ginet P, Lucat C, Budinger M, Ménil F. New screen-printing thermal microactuator. In: 2nd IEEE international conference on nano/micro engineered and molecular systems, Bangkok; 2007 [January].
[10] Colin S. Microfluidique. Hermès Science Publication; 2004.

Force Sensors Based on Screen-Printed Cantilevers

Riadh Lakhmi, Hélène Debéda, Isabelle Dufour, and Claude Lucat

***Abstract*—In this paper, the design, the fabrication, and the characterization of glass ceramic screen-printed force sensors are described. They are based on the use of cantilevers with integrated piezoresistors. The choice of the materials constituting the cantilever and the strain gauge, so as the dimensions of the cantilever have been optimized in order to measure forces in mN range. The sensors have been fabricated using the screen-printing technique associated with the sacrificial layer technique to release the free-standing part of the cantilevers. Afterwards, they have been characterized: measurement of sensitivity, reproducibility, and materials properties (Young's modulus and strain gauge factor). The performances of these sensors are compared to the existing silicon, polymer, and ceramic sensors.**

***Index Terms*—Cantilevers, ceramic, force sensor, piezoresistor, screen-printing.**

I. Introduction

THE microsystems, generally designated as microelectromechanical systems (MEMS), have been used for some years in the fields of microelectronics, microrobotics, microfluidics, etc. Microcantilevers are common structures for MEMS, employed for different applications (mechanical sensors, gas sensors, AFM [1]–[4], etc.). Most of them are fabricated thanks to silicon micromachining. Nevertheless, other fabrication processes (ceramic and polymer based) are attractive in terms of cost but also sensitivity or stability [5]–[8].

Low-temperature co-fired circuits (LTCC) technology is an example of an alternative low cost ceramic process successfully applied for the fabrication of cantilever force sensors operating in mN range [7], [8]. In this LTCC technology, the piezoresistive element integrated on the cantilever for the force measurement is a screen-printed thick-film resistor. Another low cost process based on the association of standard screen-printing technology with the sacrificial layer [9], [10], is suggested for the fabrication of cantilevers devoted to new force sensors.

The purpose of this paper is to show the feasibility of such sensors, using screen-printed glass ceramic cantilevers and integrated thick-film piezoresistor. Comparison of their performances with those of other ceramic sensors made with LTCC technology is proposed.

The first part of this paper describes the design of force sensors working in the mN range sensitivities needed for example in robotic applications [11]. The second part highlights the fabrication process of the sensors. Finally, the third part is dedicated to the materials characterization (Young's modulus of the cantilever and gauge factor of the piezoresistors) and the metrological sensor characterization.

Manuscript received December 23, 2009; accepted December 28, 2009. Current version published April 07, 2010. The associate editor coordinating the review of this paper and approving it for publication was Prof. Evgeny Katz.

The authors are with the University of Bordeaux, IMS Laboratory, Microsystem Group, Talence, F-33405, France (e-mail: riadh.lakhmi@ims-bordeaux.fr; helene.debeda@ims-bordeaux.fr; isabelle.dufour@ims-bordeaux.fr; claude.lucat@ims-bordeaux.fr).

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at http://ieeexplore.ieee.org.

Digital Object Identifier 10.1109/JSEN.2010.2040387

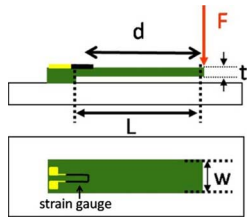


Fig. 1. Geometry of cantilever structures.

TABLE I
CHARACTERISTICS OF STRAIN GAUGES MATERIALS

Material	G_F	*TCR* (ppm/°C)	*TCGF* (ppm/°C)	Stability
Metallic sheets and films	1-2	20	100	Excellent
Silicon single crystals	50-80	1000	-1500	Good
Thick Film Resistors	2-35	50 -200	-300	Very Good

II. Sensor Design

A. Principle

The cantilever force sensor principle and its dimensions are given in Fig. 1.

An applied force F at the free-end induces a strain in the cantilever which is maximal closed to the clamped-end. The strain gauge integrated in this area enables the conversion of this strain into a resistance variation. The resistance variation induced by the applied force can be written [12]:

$$\frac{\Delta R}{R} = G_F \varepsilon_l = G_F \frac{6Fd}{Et^2 w} \tag{1}$$

where G_F is the intrinsic gauge factor of the strain gauge, ε_l the longitudinal strain, E the Young's modulus of the cantilever, w its width, t its thickness, and d the distance between the strain gauge and the application point of the force.

B. Cantilever Choice (Geometry and Material)

The sensor force range depends on the geometry of the cantilever but also on the parameters E and G_F which are linked to the materials and their fabrication process [13]–[15]. Table I illustrates for example the characteristics of different strain gauge materials. Compared to silicon or metallic strain gauges, the

1530-437X/$26.00 © 2010 IEEE

TABLE II
CALCULATED SENSITIVITIES S AND MINIMUM FORCE $F_{\min}$ FOR DIFFERENT SIZES OF SCREEN-PRINTED CANTILEVERS

	L (mm)	15	10	15	10
	w (mm)	2	3	2	3
	t (μm)	50	50	100	100
S (N^{-1})	E=10GPa / G_F=35	63	28	16	7.0
	E=100GPa / G_F=2	0.35	0.15	0.10	0.05
F_{min} (μN)	E=10GPa / G_F=35	1.6	3.5	6.3	14
	E=100GPa / G_F=2	276	624	1108	2500

TABLE III
COMPARISON WITH EXISTING CANTILEVER FORCE SENSORS WITH PIEZORESISTORS

Cantilever nature	L /w / t (mm/mm/μm)	E/G_F (GPa/ -)	S (N^{-1})	F_{min}
Silicon Si	1/0.35/100	180 /50	0.5	1 mN
	0.35/0.03/0.34	100 /65	393598	7 pN
SU8 Polymer	0.22/0.28/1.5	4.5/2	931	-
LTCC Ceramic	15/3/130	150/10	0.118	10mN
Alumina Al_2O_3	15/3/250	330/10	0.015	200mN
Screen-printed glass-ceramic cantilevers	see table II		0.05 – 63	1.6μN – 2.5mN

thick-film resistors are a good compromise in terms of sensitivity but also stability.

The temperature coefficient resistance (TCR) and the temperature coefficient of the gauge factor (TCGF) point out the influence of the temperature on the gauge resistance.

Taking into account the geometric limitations of the screen-printing technique and the screen-printed thick layer materials properties (glass-ceramic cantilever and strain gauge), we have calculated the sensitivities $S = \Delta R/(RF)$ for different sensor dimensions (Table II). The range of E and G_F corresponds to what can be expected for glass-ceramic screen-printed materials. Those sensitivity values have been compared to those obtained for other existing cantilevers with piezoresistors (Table III) [16]. The minimum detectable force linked to the electronic noise ($\Delta R/R$ minimum $= 0.01\%$) has also been estimated.

The results clearly show that the screen-printing technique can not compete with other techniques (silicon, polymer) in terms of sensitivity. They nevertheless present better sensitivities than other ceramic techniques (alumina or LTCC), and, as for the above ceramic technologies, they are interesting in terms of costs and reliability. Indeed, they have a good stability towards harsh environments (temperature, bases, and acids). Moreover, it is possible to realize a hybrid microsystem integrating the sensor and its electronic thanks to the standard thick-film technology [17].

C. Strain Gauge Design

The geometry adopted for the strain gauge is given Fig. 2. It is a classical geometry used in silicon force sensors [18] and it derives from the "streamer" geometry mainly used

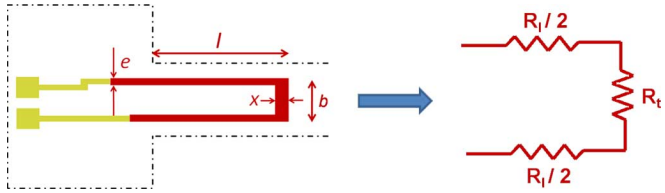


Fig. 2. Geometry of the strain gauge and equivalent circuit.

for metallic gauges. The dimensions of l, b, x, and e are, respectively, 2.67 mm/1.52 mm/0.25 mm/0.25 mm (0.105 in/ 0.060 in/0.010 in/0.010 in) and are compatible with thick-film technology.

The adhesion between the piezoresistive layer and the structural layer is supposed to be perfect. In those conditions, the strain gauge's longitudinal branches will follow the cantilever's longitudinal strain and the transversal branches will follow the cantilever's transversal strain:

$$\frac{\Delta R_l}{R_l} = G_F \varepsilon_l \tag{2}$$

$$\frac{\Delta R_t}{R_t} = G_F \varepsilon_t = -G_F \nu_0 \varepsilon_l \tag{3}$$

where R_l and R_t are, respectively, the longitudinal and transversal branch resistances (Fig. 2), ε_l and ε_t are, respectively, the cantilever's longitudinal and transversal strain and ν_0 its Poisson coefficient.

Considering the expressions (2) and (3), the output signal can be expressed the following way:

$$\frac{\Delta R}{R} = G_F \varepsilon_l \frac{1 - \nu_0 \alpha}{1 + \alpha} \tag{4}$$

where α is the ratio between R_t and R_l .

The intrinsic gauge factor G_F of a material (semiconductor, metallic, or thick-film) does not take in account the geometry of the gauge. From the relation (4), the effective gauge factor K_j can be extrapolated:

$$K_j = G_F \frac{1 - \nu_0 \alpha}{1 + \alpha}. \tag{5}$$

Considering a Poisson ratio $\nu_0 = 0.2$, an effective gauge factor $K_j = 0.73 G_F$ is found for the chosen dimensions of the screen-printed gauge. Equation (5) shows the importance of the strain gauge geometry on the sensor performances.

III. FABRICATION PROCESS

A. Screen-Printing

The screen-printing process is widely used in hybrid microelectronic for the fabrication of interconnections, thick layer passive components (conductors, resistors, and dielectrics) and the packaging of hybrid circuits. It enables the realization of any pattern (minimum line width 100 μm) with a controlled thickness (from a few micrometers to a few tens of micrometers per deposit). Thick layers are generally screen-printed on alumina substrate. Once it is screen-printed, the ink is dried at 120 °C and then fired at high temperature (classically 850 °C) to give

the layer its final electrical and mechanical properties (adhesion to the substrate and cohesion thanks to the sintering) [17].

The standard thick-film process has been associated to the sacrificial layer technique for the obtaining of free-standing structures. The sacrificial layer, used as a support for the deposition of the active layer, is removed at the end of the process in order to set the active layer free from the substrate. The sacrificial layer is realized at the IMS laboratory from a polymer ink epoxy type loaded with strontium carbonate ($SrCO_3$). After the screen-printing step, the layer is polymerized at 120 °C before the printing of the active layer. The samples are fired at temperature above 850 °C. Then, the sacrificial layer is removed by dissolution in an acid phosphoric (H_3PO_4) solution ($pH = 1$) [9].

B. Application to Cantilever Type Force Sensor

The following materials have been chosen for the sensor fabrication.

- An alumina substrate (96%Al_2O_3) is used as a support for the structures. The substrate has been precut by laser for the collective fabrication of sensors.
- A glass-ceramic ink has been used for the cantilever because of its good dielectric properties, its good aptitude to sintering, its good adherence to the alumina substrate and its relatively low Young's modulus (a few tens of GPa). The dielectric ink from ElectroScience Laboratory ESL4702, mainly based on alumina, silica, and barium oxide, has been chosen.
- The strain gauge, realized from a resistive ink (ESL3414), has been chosen for its piezoresistive properties ($G_F = 17, TCR \approx \pm 100$ ppm/°C, resistance per square $R_{/\square} \approx 4\ \mathrm{k}\Omega/\square$ for a thickness of 10 μm).
- The gauge electrical contacts are realized with the conductive gold ink ESL8836.

The fabrication steps are described in Fig. 3. The different layers of the sensor have been successively screen-printed with a drying at 120 °C between each deposit. A co-firing at 850 °C has been performed once all the layers have been printed.

In Fig. 3, we can notice the presence of two piezoresistors on the cantilever: the active gauge described Section II-C integrated in the free-standing part of the cantilever, and the passive one placed on the fixed part of the cantilever. These resistances can be integrated in a Wheatstone bridge to eliminate temperature effect.

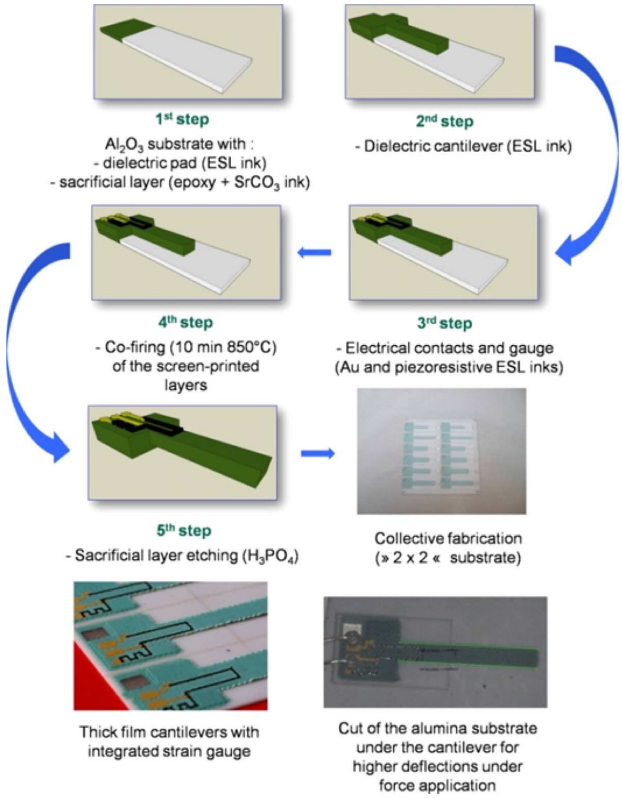


Fig. 3. Fabrication steps of the force sensor.

IV. Characterization of the Force Sensor

A. Experimentation

Applications of known forces F at a distance 0.5 mm from the free-end of the cantilever allows the determinations of sensitivity $S = \Delta R/(RF)$, Young's modulus E and gauge factor K_j. The force is either obtained thanks to home-calibrated SnAgCu solder balls (from 20 to 430 mg) or thanks to the stylus of a mechanical Tencor profilometer (from 5 to 100 mg). During the force application, the deflection is measured with an optical profilometer *Altisurf 500* (range 3 mm, resolution 0.5 μm). This deflection, which depends on the stiffness of the material and consequently on E, is given by the following relationship [12]:

$$\delta = G_F \frac{4L^3 F}{Et^3 w}. \tag{6}$$

The Young' modulus can be thus calculated, providing that cantilever's dimensions are accurately known.

The dimensions L, w, and t used in the calculations are measured by two methods. The length of the cantilever and its width are obtained thanks to the *Altisurf 500* optical profilometer (range 300 μm, resolution 0.1 μm). The thickness is estimated with a manual micrometer (resolution ± 2 μm). The cantilever roughness ($\mathrm{R} = 4.5 \pm 1.2$ μm) and the micrometer resolution induce an uncertainty on the thickness measurement evaluated to 5 μm.

B. Material Characterization (E and K_j)

Young's modulus and gauge factor are, respectively, obtained thanks to the slope measurement of the curve $F(\delta)$ (Fig. 4) and the curve $\Delta R/R(\varepsilon)$.

The determined mean Young's modulus is $36\ \mathrm{GPa} \pm 4\ \mathrm{GPa}$ [19]. The mean value measured for the effective gauge factor $K_j = 11.8 \pm 0.9$ is closed to the calculated one $K_j = 12.1$ (from the constructor data $G_F = 17$).

C. Metrological Sensor Characterization

The main static metrological characteristics, among which the detectable forces range, the hysteresis, the linearity and the sensitivity, have been determined.

TABLE IV
MEASURED AND CALCULATED SENSITIVITIES FOR DIFFERENT CANTILEVER DIMENSIONS

L / w / t (mm/mm/µm)	12/3/80 (P5)	10/3/75 (P3)	11/3/75 (P4)	15/3/80 (P6)	10/2/75 (P1)	15/2/75 (P2)
$S_{measured}$ (mass) (N^{-1})	0.97 ± 0.09	1.01 ± 0.09	1.06 ± 0.09	1.08 ± 0.08	1.38 ± 0.09	2.33 ± 0.12
$S_{measured}$ (stylus) (N^{-1})	-	-	1.13 ± 0.09	-	-	-
$S_{calculated}$ (N^{-1}) (E=36GPa K_j=12.1)	1.02	0.92	1.04	1.34	1.39	2.28

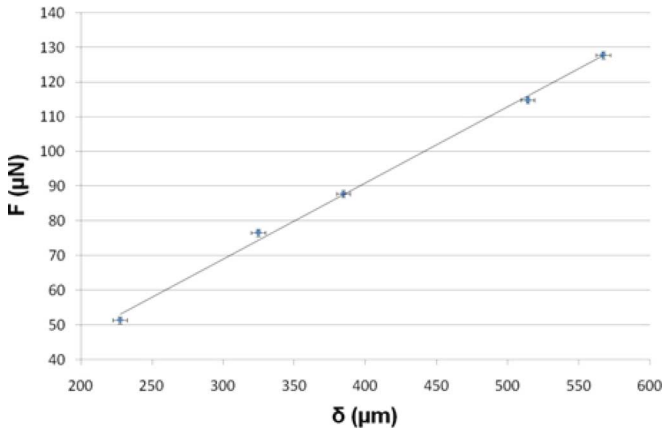


Fig. 4. Applied force F as a function of the cantilever free-end deflection δ.

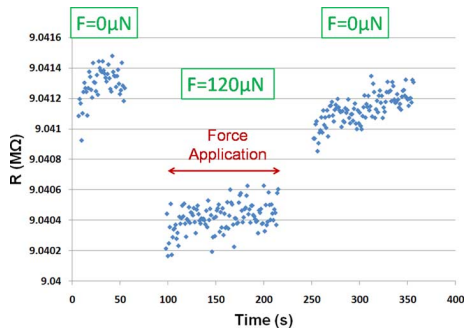


Fig. 5. Resistance measurement during the application of a force F on the tip cantilever (stylus test).

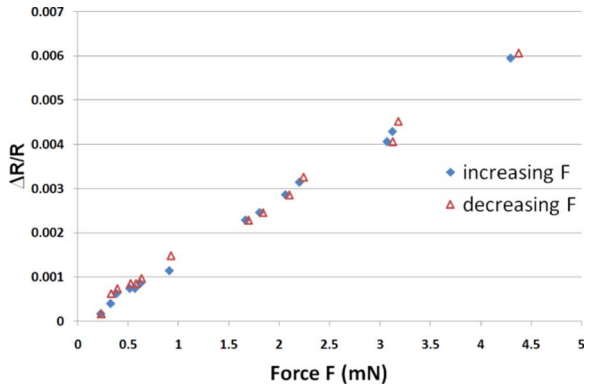


Fig. 6. Cantilever hysteresis evaluation (cantilever dimensions: 10 mm/ 2 mm/75μm).

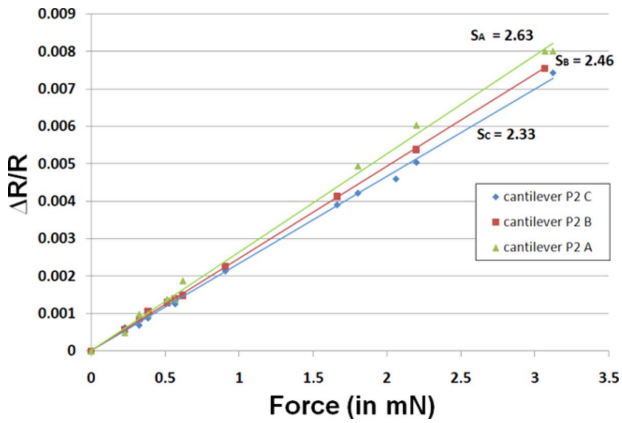


Fig. 7. Fabrication reproducibility of the P2 type cantilevers (15 mm/2 mm/ 75 μm).

The limit of force detection is chosen when the ratio *(signal noise/resistance variation)* reaches 50% (Fig. 5). The minimum and the maximum detectable forces are linked to the cantilever dimensions. Minimum detectable forces of 100 μN have been determined.

Besides, the maximum detectable force (also called scale load), defined as the limit force for which the sensor properties are guaranteed are close to 4 mN for the chosen cantilever dimensions. Indeed, for most of them, the properties are guaranteed even for a force corresponding to 4.3 mN; but a few ones break under this last force value.

The resistance variation of the strain gauge, consecutive to the force application, has been evaluated for increasing and decreasing forces varying in the range 0.2–4.3 mN (Fig. 6). An hysteresis value of 1.7% and a linearity error of 3.5% have been found.

Sensors sensitivities deduced from the slope of the curve $\Delta R/R = f(F)$ have been determined for different cantilever dimensions (Table IV). Within the range 0.97–2.33 N^{-1}, measured sensitivities match the predicted ones except for the P6 cantilever. For this cantilever, the measured gauge factor is $K_j = 10$, whereas the calculation gives $K_j = 12.1$.

The fabrication reproducibility has been evaluated on three cantilevers P2 type. A good reproducibility linked to the fabrication process is observed (Fig. 7). The differences are related to the uncertainty on cantilever dimensions but also to measurement uncertainties related to the application point.

V. CONCLUSION

The feasibility of force sensors based on screen-printed glass ceramic cantilevers with the low cost thick-film process has

been demonstrated. Compared to ceramic LTCC cantilevers force sensors, sensors studied in this paper exhibit a lower minimum measurable force of 100 μN [8]. Moreover, good fabrication reproducibility has been observed.

The size and the shape of cantilevers could be optimized with the main objective to improve the sensitivity [20], [21]. According to the resolution obtained with screen-printing process, width of 100 μm and thickness of a few microns are reasonable for our cantilever. This size reduction should allow a better integration in microsystems. In agreement with microrobot application [11], where the microgripper are made with different micromachining technologies, our process could be a simple and cost effective alternative process, for a whole "screen-printed microrobot" fabrication [10].

REFERENCES

[1] X. Li, D. Su, and Z. Zhang, "A novel technique of microforce sensing and loading," *Sens. Actuators A*, vol. 153, pp. 13–23, 2009.

[2] E. Peiner and L. Doering, "Force calibration of stylus instruments using silicon microcantilevers," *Sens. Actuators A*, vol. 123–4, pp. 137–145, 2005.

[3] N. V. Lavrik, M. J. Sepaniak, and P. G. Datskos, "Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 3, pp. 2229–2253, 2004.

[4] K. M. Goeders, J. S. Colton, and L. A. Bottomley, "Sensing chemical interactions via mechanical motion," *Chem. Rev.*, vol. 108, pp. 522–542, 2008.

[5] A. Johansson, M. Calleja, P. A. Rasmussen, and A. Boisen, "SU-8 cantilever sensor system with integrated readout," *Sens. Actuators A*, vol. 123–124, pp. 111–115, 2005.

[6] J. Thaysen, A. D. Yalcinkaya, R. K. Vestergaard, S. Jensen, M. W. Mortensen, P. Vettiger, and A. Menon, "SU-8 based piezoresistive mechanical sensor," in *Proc. IEEE MEMS Conf.*, 2002, pp. 320–323.

[7] H. Birol, T. Maeder, C. Jacq, G. Corradini, M. Boers, S. Sträsler, and P. Ryser, "Structuration and fabrication of sensors based on LTCC (Low temperature co-fired ceramic) technology," *Key Eng. Mater.*, vol. 336–338, pp. 1849–1852, 2007.

[8] H. Birol, T. Maeder, I. Nadzeyka, M. Boers, and P. Ryser, "Fabrication of a millinewton force sensor using low temperature co-fired ceramic (LTCC) technology," *Sens. Actuators A*, vol. 134, pp. 334–338, 2007.

[9] C. Lucat, P. Ginet, and F. Ménil, "New sacrificial layer based screen-printing process for free-standing thick-films applied to MEMS," *Int. J. Microelectro. Electron. Packag.*, vol. 4, pp. 86–92, 2007.

[10] C. Castille, C. Lucat, P. Ginet, F. Ménil, and M. Maglione, "Free-standing piezoelectric thick-films for MEMS applications," in *Proc. IMAPS/ACerS 4th Int. Conf. Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies*, Münich, Germany, Apr. 21–24, 2008, pp. 82–86.

[11] R. Perez, N. Chaillet, K. Domanski, P. Janus, and P. Grabiec, "Fabrication, modeling and integration of a silicon technology for sensor in a piezoelectric micro-manipulator," *Sens. Actuators A*, vol. 128, pp. 367–375, 2006.

[12] S. P. Timoshenko, *Strength of Materials, Part 1: Elementary Theory and Problems*, 2nd ed. New York: Van Nostrand, 1968, pp. 88–170.

[13] M. F. Ashby and D. R. H. Jones, *Engineering Materials II*, 3rd ed. New York: Elsevier, 2008, p. 464.

[14] C. H. Cho, "Characterization of Young's modulus of silicon versus temperature using a "beam deflection" method with a four-point bending fixture," *Current Appl. Phys.*, vol. 9, pp. 538–545, 2009.

[15] M. Prudenziati, *Thick Film Sensors and Actuators*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1994, vol. 1.

[16] H. Debéda, I. Dufour, P. Ginet, and C. Lucat, "Potentialities of piezoresistive cantilever force sensors based on free standing thick films," in *Proc. Mechatronics*, Le Grand Bornand, France, 2008.

[17] M. Haskard and K. Pitt, *Thick Film Technology and Applications*. Isle of Man, U.K.: Electrochemical, 1997.

[18] A. A. Barlian, W. T. Park, J. R. Mallon, A. J. Rastegar, and B. L. Pruitt, "Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems," *Proc. IEEE*, vol. 97, pp. 513–552, Mar. 2009.

[19] R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, and C. Lucat, "Determination of Young's moduli for free-standing screen-printed thick film layers used in MEMS," in *Proc. 20th Workshop on Micromachining, Micro Mechanics and Micro Systems*, Toulouse, France, 2009, pp. 214–217.

[20] P. R. Wilkinson, W. S. Klug, B. Van Leer, and J. K. Gimzewski, "Nanomechanical properties of piezoresistive cantilevers: Theory and experiment," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, 2008.

[21] J. A. Harley and T. W. Kenny, "High-sensitivity piezoresistive cantilevers under 1000 Å thick," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 2, 1999.

Riadh Lakhmi graduated from the Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux in 2008. He received the M.S. degree in inorganic chemistry from the University of Bordeaux, Talence, France, in 2008. He is currently pursuing the Ph.D. degree at the same university.

His research work deals with the realization of a physical force sensor and a chemical fluid sensor, both using the screen-printing technique.

Hélène Debéda received the Ph.D. degree from Bordeaux University, Talence, France, in 1996, for her work on the selectivity and reliability of thick-film methane gas sensors.

From 1996 to 1998, she was supported by a European Postdoc Grant from the IMT Laboratory, Karlsruhe, Germany, to work on "integrated piezoactuators made by the LIGA technique." Thanks to both the Ph.D. degree and the postdoctoral position, she acquired a microsystem culture. She is now an Associate Professor with the IMS Laboratory, Microsystem Group, University of Bordeaux, where she is currently working on thick-film technology applied to microsystems and passive components.

Isabelle Dufour graduated from the Ecole Normale Supérieure de Cachan in 1990 and received the Ph.D. and H.D.R. degrees in engineering science from the University of Paris-Sud, Orsay, France, in 1993 and 2000, respectively.

She was a CNRS Research Fellow from 1994 to 2007. She is now a Professor of Electrical Engineering at the University of Bordeaux and her research interests are now in the areas of microcantilever based sensors.

Claude Lucat received the Ph.D. degree in inorganic chemistry from Bordeaux University, Talence, France, in 1980.

He joined the Centre National de la Recherche Scientifique in 1979. Currently, he is Director of Research with the IMS Laboratory, University of Bordeaux. His main research interests were in thick-film materials for hybrid components and chemical sensors. Now, his research efforts are on the fabrication and characterization of free-standing structures for microsystems applications, using the association of screen-printing technology and sacrificial layer method specifically developed at IMS. Microcantilevers or self-supporting devices for gas sensing, force sensors, energy harvesting, etc., are also studied.

Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1–10 (2013)
DOI:10.1111/ijac.12006

International Journal of
Applied Ceramic TECHNOLOGY
Ceramic Product Development and Commercialization

Study of Screen-Printed PZT Cantilevers Both Self-Actuated and Self-Read-Out

Riadh Lakhmi, Hélène Debeda,* Isabelle Dufour, and Claude Lucat

Université de Bordeaux, IMS, UMR 5218, F-33400 Talence, France

Mario Maglione

CNRS, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

Usually, resonating cantilevers come from silicon technology and are activated with pure bending mode. In this work, we suggest to combine high-sensitive cantilever structure with both self-actuated and self-read-out piezoelectric thick-film for high electrical–mechanical coupling. This cantilever is realized through screen-printing deposition associated with a sacrificial layer. It is composed of a PZT layer between two gold electrodes. Optimum performances of piezoelectric ceramics generally imply the use of mechanical pressure and very high sintering temperature that are not compatible with the screen-printing process. Addition of eutectic composition Li_2CO_3-Bi_2O_3-CuO or borosilicate glass-frit to PZT powder and application of isostatic pressure improve the sintering at a given temperature. Firing temperature of 850°C, 900°C, and 950°C is tested. Microstructural, electrical and mechanical characterizations are achieved. In addition to the bending mode, the in-plane 31-longitudinal vibration mode and the out-of-plane 33-thickness resonance mode are revealed. Correlations between experimental results and modeling of the different vibration modes are established. The piezoelectric parameters of PZT cantilevers approach those of ceramics. Quality factors between 300 and 400 associated with the unusual 31-longitudinal mode make screen-printed PZT cantilevers good candidates for detection in liquid and gaseous media.

Introduction

As other devices, microcantilever-based silicon ones are commonly used for chemical sensor applications, as their relatively simple structure allows high sensitivity to the environment.[1–6] In the latter case, the actuation part (electrothermal, electromagnetic, piezoelectric, or electrostatic) and the integrated read-out (piezoresistive, piezoelectric, etc.) are included in most of the microcantilever devices developed for species detection in gaseous or

*helene.debeda@ims-bordeaux.fr
© 2013 The American Ceramic Society

liquid media. The integration of those actuation and read-out parts into microcantilever devices enables to get rid of most of the external equipment to perform the detection and follow the current tendency to head toward so-called laboratories-on-a-chip.

Measurement can be achieved with static or various dynamic modes.[7] Assuming that piezoelectric materials can be used for both actuation and detection, one may consider that they are suitable for simplified and low-cost devices.[8–10] The electromechanical properties of mass-sensors made by screen-printing pure PZT layers on silicon microcantilevers show the influence of the porosity of PZT structures fired at 800°C.[11] Higher sintering temperatures (1200–1300°C) leading to higher densification of pure PZT would confer high actuating force or sensitivity to sensor/actuator devices. To obtain equivalent electromechanical properties using the screen-printing process (T_{firing} < 1100°C), addition of sintering aids is recommended for PZT densification at lower firing temperature.

A new type of PZT-based cantilevers containing 7 wt% borosilicate glass-frit, fired at low temperature (850°C) has been successfully processed.[12,13] This fabrication combines screen-printing process and $SrCO_3$ sacrificial layer method set-up in our laboratory. From these results, it is expected that the optimization of powder composition (nature and concentration of sintering aid) and firing conditions would improve the piezoelectric performances of screen-printed PZT cantilevers. On this way, Corker *et al.*[14] show that with low eutectic concentration (3 wt% PbO-Cu_2O), PZT ceramics fired at 900°C exhibit good piezoelectric properties similar to those obtained with 1.06 wt% Li_2CO_3-Bi_2O_3-CuO (LBCu) eutectic for ceramics fired at 880°C.[15] Other studies using 2–3 wt% LBCu eutectic phase for the fabrication of ceramics and screen-printed thick films on Al_2O_3 substrates confirm that good piezoelectric behavior is observed for samples fired at 900–950°C.[16] These results show the potentialities of LBCu eutectic for the fabrication of PZT-based layer. Moreover, it is noticed that thick films directly screen-printed on the substrate do not favor the 31 in-plane mode, conversely to PZT cantilever structure.[17]

In this work, we propose the realization of PZT cantilevers with improved piezoelectric properties, using the association of the sacrificial layer to the standard screen-printing technology. SEM characterizations and electromechanical properties of cantilevers prepared from a mixture of a PZT powder with 3 wt% LBCu or reduced concentration of borosilicate glass-frit (5 wt%) are investigated for different sintering temperatures (850°C, 900°C, and 950°C). Correlations between experimental results and modeling of the different vibrations modes are studied.

Design and Fabrication of Screen-Printed Cantilevers

The simple design of PZT cantilevers used for this study is shown in Fig. 1. Thanks to the combination of the standard screen-printing technology with a sacrificial layer process; free-standing piezoelectric cantilevers are fabricated and released from the alumina substrate.

This multilayered component is achieved by deposition of successive layers dried or polymerized 20 min at 120°C after each printing step (Fig. 2): (a) PZT pad, (b) sacrificial layer, (c) bottom electrode, (d) PZT cantilever, (e) top electrode. Once all the layers are deposited and dried, the samples are isostatically pressed 1 min at 1 kbar to improve the densification.[18] The samples are then co-fired 2 h at 850°C, 900°C, and 950°C with an heating rate of 20°C/min and a cooling rate of 20°C/min. Finally, the removal of the sacrificial layer is performed in a diluted acidic solution (Fig. 2f) and thus allows free movement of one extremity of the two-face electroded cantilever, whereas the other one is clamped on the substrate via the pad. The decomposition of $SrCO_3$ into SrO under controlled air atmosphere, taking place at a temperature around 850°C, might not have any effect on the final device properties. Yet, it will affect the removal of the sacrificial layer since, contrary to $SrCO_3$, SrO is not soluble in acidic solutions. The introduction of CO_2 in the firing atmosphere would prevent the decomposition of $SrCO_3$ and thus the SrO formation.

This cantilever is self-actuated thanks to the simple structure PZT beam sandwiched between symmetrical

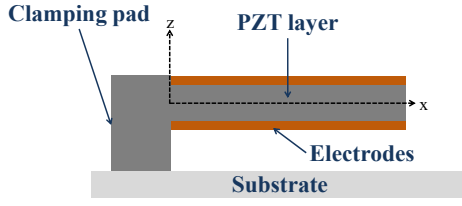


Fig. 1. Design of the PZT cantilever.

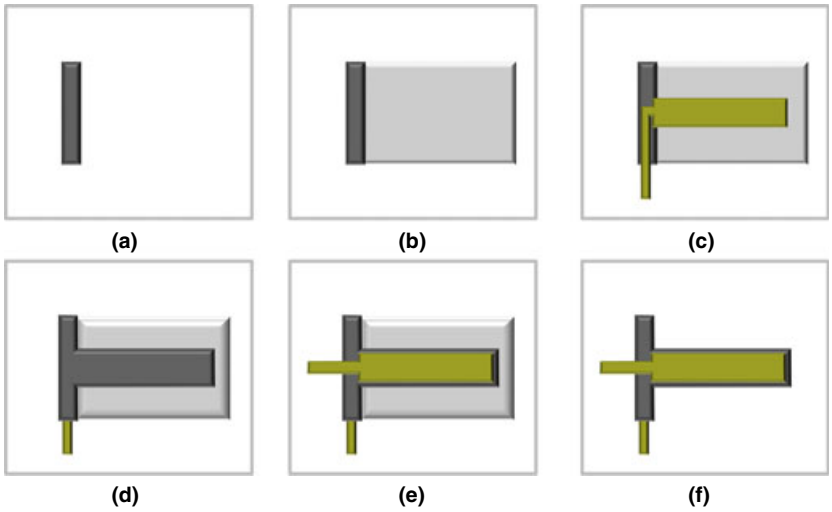


Fig. 2. PZT cantilever fabrication: (a) PZT pad, (b) sacrificial layer, (c) bottom layer (d) PZT cantilever (e) top electrode (f) after firing and removal of the sacrificial layer.

electrodes, also used at the same time to perform the signal transduction.

Two piezoelectric inks based on PZT powder (Pz26 from Ferroperm) are prepared by adding different metal oxide sintering aids. Each ink contains 3 wt% LBCu (25 wt% Li_2CO_3, 40 wt% Bi_2O_3, 35 wt% CuO) or 5 wt% borosilicate glass-frit (PbO, B_2O_3, SiO_2). After drying, the piezoelectric powders are mixed with an organic binder (ESL400 from Electro-Science Laboratories) and homogenized between two rotating plates to form a PZT paste with a suitable viscosity and rheology for the subsequent screen-printing process. The sacrificial layer paste is composed of $SrCO_3$ dispersed in an epoxy binder CV59 from Electro-Science Laboratories. Concerning the bottom and top electrodes, commercial gold paste ESL8836 from Electro-Science Laboratories is used. For the two compositions of fired PZT cantilevers, the dimensions used in this study are for the length L_p=8 mm, width b_p=2 mm, and thickness h_p~105 μm (Fig. 3). The symmetrical electrodes (thickness h_{Au}~7 μm) have a slightly smaller area than those of PZT beam to prevent short-circuits.

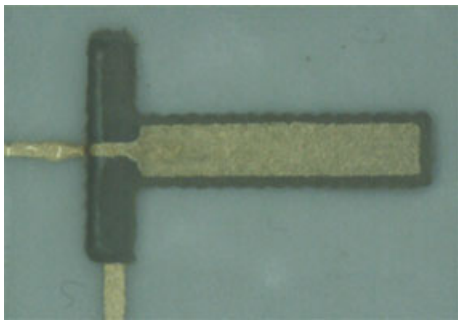


Fig. 3. Screen-printed fired PZT cantilever.

Characterization

Microstructural Characterization

Porosity plays an important role in piezoelectric ceramic. Indeed, a high porosity will have a detrimental effect on the piezoelectric properties of the ceramic as the pores act like small capacitors decreasing the efficiency of the electric field. Therefore, according to the firing conditions and the sintering aid addition, a control of the samples' porosities is required. The porosity has been evaluated thanks to SEM images by grey level analysis on different parts of the cantilever. Then, the estimated porosity is a mean value of the porosities observed.

SEM analyses of samples containing 5 wt% glass-frit and fired 15 min at 850°C show a porous microstructure with grain dimensions and agglomerates from a few hundreds of nanometer to about 10 μm, corresponding roughly to the initial PZT grain sizes and/or agglomerates (Fig. 4). Moreover, the sample exhibits a very high porosity estimated at 45% with macroporosities reaching

10 μm diameter. The PZT layer is composed of grains having no cohesion giving rise to poor mechanical properties and stability. These preliminary results explain the choice of sintering time of 2 h at higher temperature to improve the densification of the samples.

Figure 5 shows the SEM analyses of the samples fired at 850°C, 900°C, and 950°C for (a–c) 5 wt% borosilicate glass-frit and (a′–c′) 3 wt% LBCu, respectively. Concerning the 5 wt% glass-frit samples, it can be noticed that rising the sintering time from 15 min to 2 h improves the compacity of the PZT layer up to 70%. Increasing more the sintering temperature leads to lower porosity (~25%) for samples fired at 900°C and ~20% for those fired at 950°C.

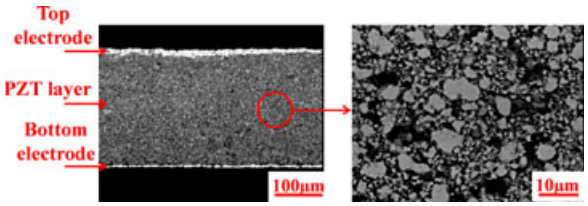


Fig. 4. Scanning electron microscopy analysis of a sample fired 15 min at 850° C.

Concerning the 3 wt% LBCu samples fired at 850°C for 2 h, high porosity (~45%) is observed. As well, sintering at 900°C and 950°C decreases the porosity of the PZT layer to estimated values ~35% and ~25%, respectively.

X-ray microprobe analyses of PZT cantilevers shows low diffusion, into PZT layer, of SrO (Fig. 6). This strontium oxide is formed during the decarbonation of sacrificial layer during the firing process, starting from 850°C under air atmosphere.

Electrical Characterization

Prior to piezoelectric properties studies, the PZT cantilevers are poled under dry helium atmosphere to avoid any conduction phenomenon between the electrodes leading to sample's breakdown. Therefore, a vacuum of 0.1 mbar is achieved before the introduction of helium, chosen for its good thermal conduction properties enabling better temperature homogenization inside the poling chamber. This poling is performed by applying an electric field of 50 kV/cm between the electrodes for 15 min at 280°C, just below the measured Curie temperature (T_C#284°C). It is worth noticing that the leakage current is controlled to make sure that it does

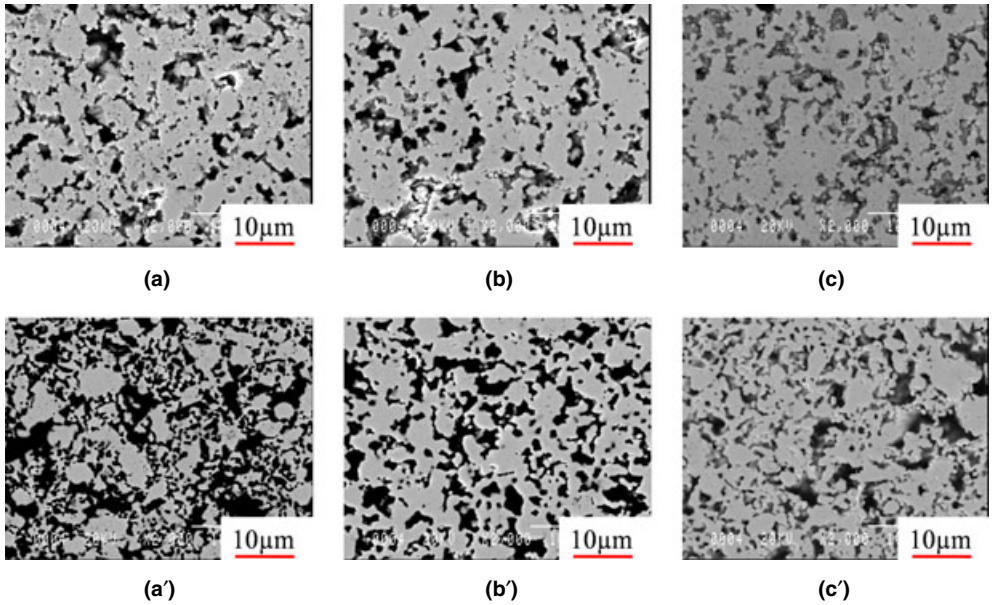


Fig. 5. Scanning electron microscopy analysis of samples with 5 wt% borosilicate glass-frit fired 2 h at (a) 850° C, (b) 900° C, (c) 950° C and with 3 wt% LBCu fired 2 h at (a′) 850° C, (b′) 900° C, (c′) 950° C.

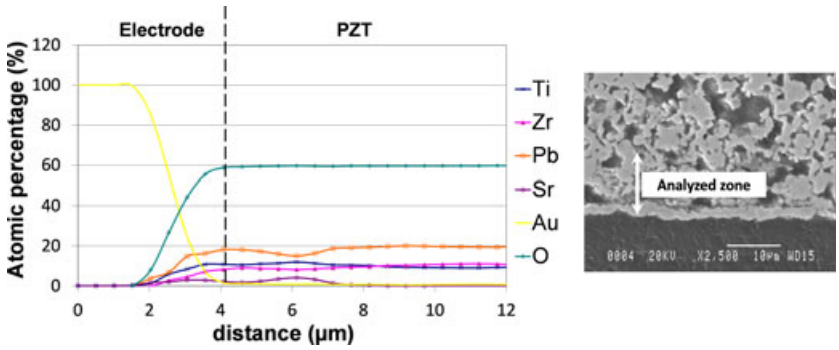


Fig. 6. X-rays microprobe analysis of the PZT/electrode interface in contact to the sacrificial layer.

not exceed 20 μA. Then, the temperature is lowered to room temperature before turning off the electric field.

The ferroelectric hysteresis loop is obtained at room temperature, thanks to a Sawyer-Tower circuit for samples fired at 900°C for 2 h (Fig. 7). The measured coercive field E_c = 26 μC/cm^2 remains lower than the electric field E_p = 50 μC/cm^2 used to pole the samples. Compared to the remanent polarization of PZT ceramics ($30 < P_r$[μC/cm]<50), those observed for the screen-printed cantilevers P_r = 2.2 μC/cm are relatively low. This can be explained by the high porosity remaining in PZT thick films and/or the low diffusion of SrO at the electrode/PZT interface.

The vibration spectrum of PZT cantilevers is recorded with an impedance meter *HP4194A*. The first resonance peaks are observed for resonant frequencies around 75 kHz, 220 kHz, and 370 kHz (Fig. 8). From those peaks, corresponding to in-plane 31-longitudinal vibration modes, information on the quality factor Q and piezoelectric characteristics like d_{31} can be extracted.

At frequencies around 10 MHz, another resonance peak corresponding to out-of-plane 33-thickness vibration mode is observed (Fig. 9).

The fabrication and poling processes have been validated on PZT cantilevers whose measured first in-plane 31-longitudinal and first out-of-plane 33-thickness modes are, respectively, within the range 65–75 kHz and 8–10 MHz. Indeed, quite reproducible results are obtained, and the differences between the samples being mostly due to thickness variations.

For the in-plane modes and the out-of-plane ones, the quality factor has been calculated from the admittance spectra with $Q = \frac{f_r}{\Delta f}$ (Δf taken at −3dB) (Table 1). Piezoelectric coefficients d_{31}, dielectric constant K^T_{33}, and dielectric dissipation factor (tanδ) are, respectively, extracted from admittance spectra and capacitance (C_p)/*tan*δ spectra (Fig. 10) of the PZT cantilevers containing 5 wt% borosilicate glass-frit and 3 wt% LBCu composition fired at 850°C, 900°C, and 950°C (Table 1).[9] K^T is defined as the ratio of the material's permittivity to the permittivity of free space, whereas *tan*δ is defined as the ratio of power dissipated by the ceramic on the active power. In a previous study,[12] it has been pointed out that PZT layers containing 7 wt% of the same borosilicate glass-frit but fired 15 min at 850°C exhibited Q values around 300 and 20, respectively, for the in-plane longitudinal modes and the out-of-plane thickness mode, with a coefficient d_{31} = −20 pC/N.

For our samples, Q values ranging from 240 to 770 for in-plane longitudinal modes and from 20 to 40 for the out-of-plane thickness mode are obtained.

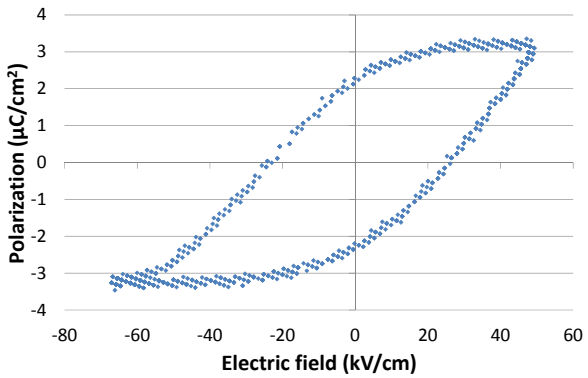


Fig. 7. Ferroelectric hysteresis loop at room temperature obtained, thanks to a Sawyer-Tower circuit for samples fired for 2 h at 900° C.

The lower Q values of out-of-plane thickness mode could be explained by the fact that for this type of resonance, the waves move through the sample's thickness whose relative roughness (5%) is not negligible. Moreover, this resonance is close to the electrical resonance of the sample coupling to the electrical connection of the impedance meter which also affects the resonance peak. Results related to Q values are comparable to those obtained for samples fired 15 min at 850°C and even better in some cases (Table 1). Actually, the quality factor depends not only on sintering but also on poling conditions and remanent polarization of the poled sample. Therefore, the obtained quality factors cannot be directly linked to the sintering temperature even if slightly better quality factors are obtained for samples fired 2 h at 900°C.

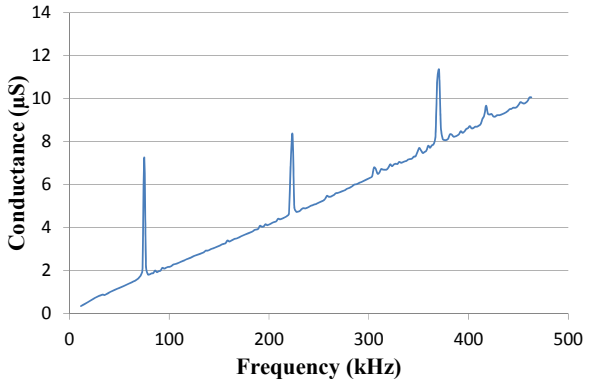


Fig. 8. Electrical signature of the in-plane longitudinal vibration modes.

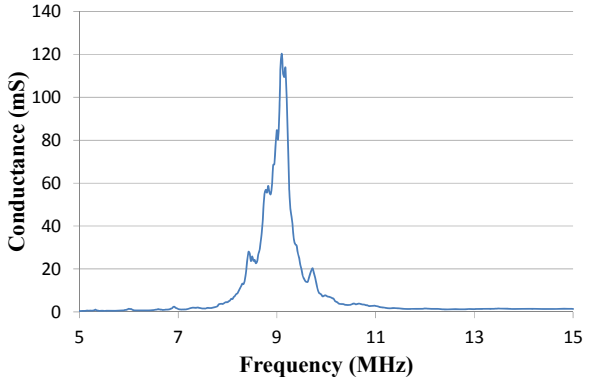


Fig. 9. Electrical signature of the out-of-plane thickness vibration mode.

The dielectric constant is an important property for a piezoelectric material because it is related to the capacity of the electroded piezoelectric material to store charge under a given electric field, so as the loss tangent which quantifies its inherent dissipation of electrical energy. A high porosity results in a poor effective dielectric constant K^T_{33} and a reduced efficiency of the electric field which is, then, mainly applied on the porosities. For the poled samples, dielectric constant goes from 250 to 400. Conversely, the observed porosity has a positive impact on the dielectric dissipation values which remains quite low (0.5 to 0.9%) for all the used firing cycles.

The piezoelectric constant d_{31} is the ratio between the mechanical strain produced by converse piezoelectric effect and the applied electric field. In case of actuation applications, where a high electromechanical coupling is needed, the d_{31} value is of high interest. Compared to samples fired 15 min at 850°C, improved values $80 < -d_{31}$ (pC/N) <100 are obtained for $850 < T(°C) < 950$. These best mechanical and

Table 1. Electro-Mechanical Properties of Samples Fired 2 h

		Quality factor (Q)					
	T_{firing} (°C)	First 31 mode	Second 31 mode	33 mode	K^T_{33} (at 1 kHz)	tan(δ) (at 1 kHz)	$-d_{31}$ (pC/N)
Glass-frit	850	–	–	–	–	–	–
	900	320	770	20	340	0.007	90
	950	430	270	20	390	0.009	80
LBCu	850	240	320	20	330	0.007	100
	900	330	370	40	340	0.006	100
	950	330	340	30	270	0.009	80

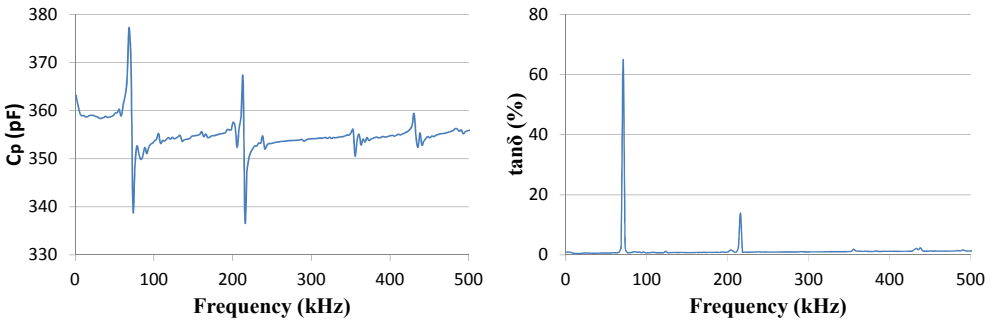


Fig. 10. Capacity/Dielectric dissipation factor spectra of a cantilever.

Table 2. Influence of the Sintering Time on the Properties of Samples Containing Borosilicate Glass-Frit

		Quality factor (Q)					
T_{firing} (°C)	Firing time (h)	First 31 mode	Second 31 mode	33 mode	K^T_{33}	tan(δ) (at 1 kHz)	$-d_{31}$ (pC/N)
850	2	–	–	–	–	–	–
	13	220	220	20	310	0.006	90
900	2	320	770	20	340	0.006	90
	13	330	340	30	390	0.005	90

piezoelectric properties observed for samples fired at 900°C confirm the results of Corker *et al.*[14] and Wang *et al.*[15] on PZT ceramics presenting improved electromechanical properties at an optimal low firing temperature, related to the nature and the concentration of sintering aid. Indeed, Wang *et al.*[15] observed on PZT ceramics a maximum value for k_p (and thus piezoelectric coefficient d_{31}) at 880°C with the same LBCu sintering aids, although the dielectric constant is continuously decreasing with sintering temperature. It is worth noticing that in their case, the compacity is well higher than 95%. In the same way, Corker *et al.*[14] have shown optimum piezoelectric properties at given sintering aid concentration $3 < \text{wt}(\%) < 7$ at temperatures $800 < T(°C) < 850$. In their case, the variations of $\tan(\delta)$ and piezoelectric properties are not linear with density. Moreover, the slight decrease in piezoelectric properties and increase in dielectric losses may result from the low diffusion of SrO at the electrode/PZT interface at increasing sintering temperature.

For samples containing borosilicate glass-frit and fired at 850°C for 2 h, tested samples electrically broke down. Therefore, a higher sintering time (13 h) has been tried and the influence of sintering time has been evaluated for samples with borosilicate glass-frit and fired at 850°C and 900°C (Table 2). For both sintering temperatures, the effect of the sintering time on the piezoelectric and dielectric properties is positive because the samples fired at 850°C for 13 h can be poled and exhibit good properties. Dielectric properties of the sample fired at 900°C for 13 h have also been improved. The piezoelectric constant d_{31} is almost unchanged.

Mechanical Characterization

Whatever the firing temperature and the sintering aid, electrical characterizations show different resonance peaks that we attributed to in-plane longitudinal vibrations and out-of-plane thickness vibrations. Mechanical analysis performed with a vibrometer Polytec MSA 500 (Polytec, Waldbronn, Germany) confirms that the assumed resonance modes are the correct ones. Indeed, the vibrometer can be used in its "out-of-plane mode" to detect the cantilever movements along the z axis or in its "in-plane mode" to detect movements in the x

and the *y* axis. Moreover, it enables to highlight the classical bending mode whose electrical signature is not sufficient to be electrically detected in the case of our cantilevers. Electromechanical characterizations are performed on samples fired 2 h at 900°C with LBCu sintering aid.

Out-of-Plane Measurements: First, the vibrometer *Polytec MSA 500* is used with its out-of-plane detection mode based on the Doppler Effect analysis of a laser beam reflection onto the cantilever's surface. The analysis is performed for an actuation voltage of a few mV. At low frequencies (Fig. 11), peaks corresponding to the bending transverse modes are detected.

Our cantilever structure is composed of one PZT layer between two gold electrodes as seen in Fig. 4. The well-known equation for the transverse bending resonant frequency in this case is[19]

$$f_{\text{bend}}^{(n)} = \frac{\lambda_{\text{bend}}^{(n)^2}}{2\pi L^2}\sqrt{\frac{E_p h_p^3 + E_{\text{Au}}\left((h_p+2h_{\text{Au}})^3 - h_p^3\right)}{12(\rho_p h_p + 2\rho_{\text{Au}} h_{\text{Au}})}} \quad (1)$$

where, $\lambda^{(1)}_{\text{bend}} = 1.875$, $\lambda^{(2)}_{\text{bend}} = 4.694$, $\lambda^{(3)}_{\text{bend}} = 7.855$, *and n, L, b, h, E, ρ* are, respectively, the mode's order, the cantilever's length, width, thickness, Young's modulus and density. The indexes *p* and *Au* refer, respectively, to the PZT layer and the gold electrodes.

The first measured bending resonant frequency ($f^{(1)}_{\text{bend}}$) is located around 600 Hz. At this frequency, the noise level is high and the peak resolution is not quite good. This is why we decided to focus on the second transverse bending mode whose related resonant frequency is $f^{(2)}_{\text{bend}} = 3.757$ kHz.

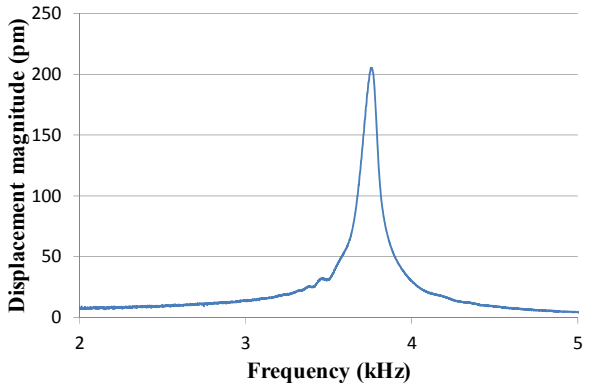


Fig. 11. Mechanical spectrum of a sample in its bending mode.

The frequency limit of the optical vibrometer is 2.5 MHz. Therefore, the thickness mode could not be mechanically detected. For this mode, the equation of the resonant frequency is[19]

$$f_{33}^{(n)} = \frac{\lambda_{33}^{(n)}}{2\pi}\sqrt{\frac{\frac{E_p E_{\text{Au}}}{2E_p h_{\text{Au}} + E_{\text{Au}} h_p}}{\rho_p h_p + 2\rho_{\text{Au}} h_{\text{Au}}}} \quad (2)$$

where $\lambda_{33}^{(n)} = n\pi$.

In-plane Measurements: To analyze the in-plane vibrations of the cantilever, the vibrometer *Polytec MSA 500* is used with its in-plane detection mode. In this case, the frequency spectrum is obtained by stroboscopic effect. The analysis is performed for an actuation voltage of 9V. Peaks are detected around 75 kHz and 220 kHz (Figs 12 and 13) corresponding, respectively, to the first and the second in-plane longitudinal modes observed with the impedance meter. To verify that the observed modes correspond to in-plane 31-longitudinal modes, that is to say vibrations along the *x* axis, the displacement magnitudes on the three axis directions are compared. For the in-plane mode observed at 75 kHz, peaks' amplitudes of 800 nm, 50 nm and a few hundreds of pm are measured, respectively, for *x* (Fig. 12a), *y* (Fig. 12b), and *z* displacements. Besides, the same observation of a vibration mainly along the *x* axis (Fig. 13) is made for the resonance mode at 220 kHz. Displacements along y axis cannot be clearly determined because of the signal's noise. Thus, those measurements confirm that both peaks at 75 and 220 kHz are related to in-plane 31-longitudinal modes whose resonant frequency for this multilayer geometry can be expressed by the following equation[19]:

$$f_{31}^{(n)} = \frac{\lambda_{31}^{(n)}}{2\pi L}\sqrt{\frac{h_p E_p + 2h_{\text{Au}} E_{\text{Au}}}{\rho_p h_p + 2\rho_{\text{Au}} h_{\text{Au}}}} \quad (3)$$

where $\lambda_{31}^{(n)} = \frac{(2n-1)\pi}{2}$

Resonant Frequency Agreement: The PZT thickness (105 μm), Young's modulus ($E_{\text{Au}} = 55$ GPa), density ($\rho_{\text{Au}} = 18{,}500$ kg/m^3), thickness (7 μm) of gold layers have been determined with vibrometer and profilometer measurements.[20] For samples fired 2 h at 900°C with LBCu sintering aid, PZT density of 5500 kg/m^3 is estimated thanks to SEM photograph. Because of PZT's brittleness, Young's modulus cannot be measured directly with a monolayer PZT beam. Assuming that

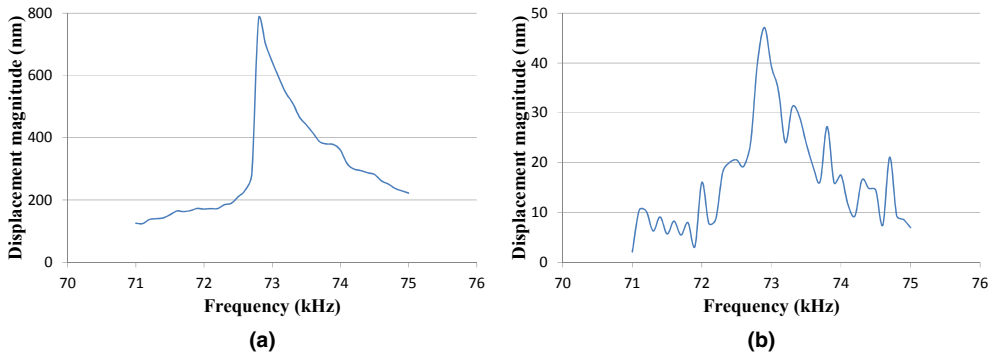


Fig. 12. First in-plane longitudinal mode for vibrations along (a) x axis and (b) y axis.

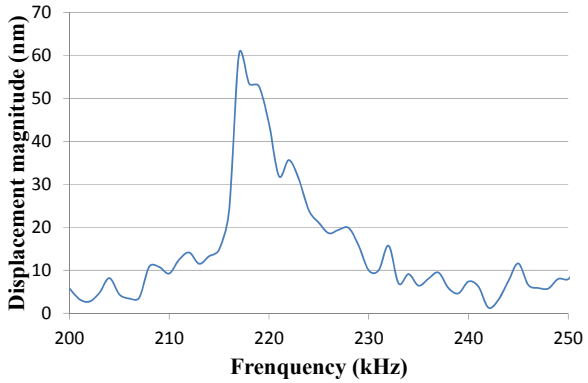


Fig. 13. Second in-plane longitudinal mode for vibrations along x axis.

PZT is isotropic, the only unknown Young's modulus parameter is varied to obtain the best frequency fit with Eq. (3). The in-plane 31-longitudinal mode is the most reliable one for extraction of E_p~36 ± 2 GPa, lower than the PZT ceramic's Young's modulus (~70 GPa). Indeed, the out-of-plane thickness and bending modes are both very sensitive to the layers' thicknesses because of the layers' roughness. Therefore, extraction of Young's modulus value is carried out thanks to fitting with 31-longitudinal mode Eq. (3). Then, errors made on the calculated out-of-plane bending and 33-thickness resonant frequencies are evaluated using the extracted E_p value. In the worst cases, measurements and calculated results for out-of-plane bending and 33-thickness modes revealed errors of, respectively, 23% and 12%, as it can be seen on Table 3.

Conclusion

In this study, a self-actuated and self-read-out PZT cantilever has been realized by screen-printing technique associated with a $SrCO_3$ sacrificial layer. The microstructure revealed an evolution according to the sintering aid and the firing temperature used. Porosities of 20% and 25% are obtained, respectively, for samples with borosilicate glass-frit fired 2 h at 950°C and samples with LBCu fired 2 h at 950°C.

From the electrical characterization, two resonance modes are identified: an in-plane longitudinal mode around 75 kHz and an out-of-plane thickness vibration mode around 10 MHz. The quality factors

Table 3. Comparison Between Experimental and Calculated Values for the Flexural and Thickness Modes for Three Cantilevers (L = 8 mm/w = 2 mm/t = 120 µm)

	$f^{(2)}_{\text{flex exp}}$ (Hz)	$f^{(2)}_{\text{flex model}}$ (Hz)	Error (%)	$f_{33\ \text{exp}}$ (MHz)	$f_{33\ \text{model}}$ (MHz)	Error (%)
Cantilever 1	4135	4516	9.2	8.702	9.599	10.3
Cantilever 2	4073	4425	8.6	9.525	9.298	2.4
Cantilever 3	3757	4625	23.1	8.923	9.947	11.5

(20–40), quite low for the out-of-plane thickness mode extracted from electrical measurement are much better for the in-plane vibration mode (300–400). Although the dielectric constant (250–400) is lower than those of ceramics, the piezoelectric coefficient d_{31} (−75 to −100 pC/N) approaches the values generally obtained with ceramics.

Mechanical characterizations performed on PZT cantilevers confirm the assumed vibration modes. Furthermore, analytical equations are used to predict the resonance behavior of the samples. 31-longitudinal mode is used to extract Young's modulus value of PZT, and the errors on the calculated out-of-plane resonant frequencies are evaluated with this extracted value. The errors on the out-of-plane bending and thickness modes reach, respectively, 20% and 12%.

Moreover, the cantilevers are very attractive for species detection in gas and liquid media for many reasons, the high-quality factor of the in-plane 31-longitudinal mode, the good mass sensitivity $S_m = -2.3$ kHz/mg or sensitivity to surfacic mass $S_{m\Sigma} = -36$ kHz/mg/mm^2, the low actuation power ($P < 10$ μW).

References

1. A. Boisen, S. Dohn, S. S Keller, S. Schmid, and M. Tenjer, "Cantilever-Like Micromechanical Sensors," *Rep. Prog. Phys.*, 74 036101 (30 pp) (2011).
2. M. Sepaniak, P. Datskos, N. Lavrik, and C. Tipple, "Microcantilever Transducers: A New Approach in Sensor Technology," *Anal. Chem.*, 74 [56], 8–575 (2002).
3. K. Goeders, J. Colton, and L. Bottomley, "Microcantilevers: Sensing Chemical Interactions via Mechanical Motion," *Chem. Rev.*, 108 [52], 2–542 (2008).
4. K. Länge, B. E. Rapp, and M. Rapp, "Surface Acoustic Wave Biosensors: A Review," *Anal. Bioanal. Chem.*, 391 [150], 9–1519 (2008).
5. T. M. A. Gronewold, "Surface Acoustic Wave Sensors in the Bioanalytical Field: Recent Trends and Challenges," *Anal. Chim. Acta*, 603 [11], 9–128 (2007).
6. K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, and S. Clifford, "A Review of gas Sensors Employed in Electronic Nose Applications," *Sens. Rev.*, 24 [18], 1–198 (2004).
7. Q. Zhu, "Microcantilever Sensors in Biological and Chemical Detections," *Sens. Trans. J.*, 125, 1–21 (2011).
8. T. Yan, B. E. Jones, R. T. Rakowski, M. J. Tudor, S. P. Beeby, and N. M. White, "Design and Fabrication of Thick-Film PZT-Metallic Triple Beam Resonators," *Sens. Actuators, A*, 115 [40], 1–407 (2004).
9. R. Lou-Moeller, *et al.*, "Screen-Printed Piezoceramic Thick Films for Miniaturised Devices," *J. Electroceram.*, 19 [33], 3–338 (2007).
10. Z. Wang, J. Miao, C. W. Tan, and T. Xu, "Fabrication of Piezoelectric MEMS Devices-From Thin Film to Bulk PZT Wafer," *J. Electroceram.*, 24 [2], 5–32 (2010).
11. J. H. Park, H. Kim, D. S. Yoon, S. Y. Kwang, J. Lee, and T. Song Kim, "Effects of the Material Properties on Piezoelectric PZT Thick Film Micro Cantilevers as Sensors and Self Actuators," *J. Electroceram.*, 25, 1–10 (2010).
12. C. Castille, "Étude de MEMS piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie: application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide," Ph.D. Thesis, Université Bordeaux 1, (France), 2010.
13. C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda, and F. Ménil, "Microsystems Elements Based on Free-Standing Thick-Films Made With a new Sacrificial Layer Process," *Microelectron. Reliab.*, 48 [87], 2–875 (2008).
14. D. L. Corker, R. W. Whatmore, E. Ringgaard, and W. W. Wolny, "Liquid-Phase Sintering of PZT Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 [203], 9–2045 (2000).
15. X. X. Wang, K. Murakami, O. Sugiyama, and S. Kaneko, "Piezoelectric Properties, Densification Behavior and Microstructural Evolution of low Temperature Sintered PZT Ceramics With Sintering Aids," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 [136], 7–1371 (2001).
16. L. Seveyrat, "Elaboration et caractérisation de films épais piézoélectriques sérigraphiés sur alumine, aciers inoxydables et vitrocéramiques," Ph.D. Thesis, Université de Lyon, (France), 2002.
17. C. Castille, C. Lucat, P. Ginet, F. Ménil, and M. Maglione, "Free-standing piezoelectric thick-films for MEMS applications," IMAPS/ACerS 4th International Conference on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies, Münich, April 21–24, 2008.
18. S. Gouverneur, C. Lucat, F. Ménil, and J. L. Aucouturier, "New Densification Process of Thick Films, IEEE Transactions," *Comp. Hybrids Manuf. Technol.*, 16 [50], 5–510 (1993).
19. R. D. Blevins, *Formulas for Natural Frequency and Mode Shape*, Van Nostrand Reinhold, New York 1979
20. R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, and C. Lucat, "Determination of Young's Moduli for Free-Standing Screen-Printed Thick Film Layers Used in MEMS," *Proceedings of the 20th Workshop on Micromachining, Micro Mechanics, and Micro Systems*, Toulouse, France, 2009.