



**HAL**  
open science

# Intégration sur silicium et caractérisation de films minces de polyuréthane nanocomposite pour le développement de micro-actionneurs MEMS électrostrictifs

Michael Roussel

► **To cite this version:**

Michael Roussel. Intégration sur silicium et caractérisation de films minces de polyuréthane nanocomposite pour le développement de micro-actionneurs MEMS électrostrictifs. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0135 . tel-00876878

**HAL Id: tel-00876878**

**<https://theses.hal.science/tel-00876878>**

Submitted on 25 Oct 2013

**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.

Thèse

# Intégration sur silicium et caractérisation de films minces de polyuréthane nanocomposite pour le développement de micro-actionneurs MEMS électrostrictifs

Présentée devant  
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

École doctorale : Electronique, Electrotechnique et Automatique  
Spécialité : Micro et nano-technologies

Par  
Michael Roussel, Master ès Sciences

Soutenue le 17 décembre 2012 devant la commission d'examen

## Jury :

---

<b>C. MALHAIRE</b>	Maître de conférence/HDR – INSA Lyon	<b>Directeur</b>
<b>B. GUIFFARD</b>	Professeur – Faculté des Sciences et des Techniques, Nantes	<b>Rapporteur</b>
<b>J-F. MANCEAU</b>	Professeur – Institut FEMTO-ST, Besançon	<b>Rapporteur</b>
<b>A. BONVILAIN</b>	Maître de conférence/HDR – TIMA, Grenoble	<b>Examineur</b>
<b>G. BREMOND</b>	Professeur – INSA Lyon	<b>Président</b>
<b>L. PETIT</b>	Professeur – INSA Lyon	<b>Examineur</b>
<b>A-L. DEMAN</b>	Maître de conférence – Université Claude Bernard Lyon 1	<b>Co-encadrant</b>
<b>J-F. CHATEAUX</b>	Maître de conférence – Université Claude Bernard Lyon 1	<b>Co-encadrant</b>

---

Laboratoire de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL - UMR 5270)

## **Intégration sur silicium et caractérisation de films minces de polyuréthane nanocomposite pour le développement de micro-actionneurs MEMS électrostrictifs**

### **Résumé**

---

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général du développement de micro-actionneurs MEMS, à bas coût et de technologie simple, pour de futures applications dans le domaine de la microfluidique, notamment. La motivation de ce travail est d'évaluer la faisabilité d'un micro-actionneur électrostrictif à base de film mince polymère électroactif nanocomposite. Le polyuréthane, chargé en nanoparticules de carbone ou carbure de fer, encore peu étudié mais aux propriétés électrostrictives prometteuses, est choisi comme matériau à intégrer dans une filière MEMS silicium classique. Le premier chapitre dresse un état de l'art sur les actionneurs MEMS, présente les différentes familles de polymères électroactifs et définit ce qu'est l'électrostriction. Le second chapitre est consacré à l'intégration sur silicium de films minces de polyuréthane et au développement de différentes structures de tests. L'accent est mis sur la levée de plusieurs verrous technologiques. Le chapitre trois présente les méthodes de caractérisations mécaniques et électriques et les résultats obtenus sur films purs et nanocomposites. Le quatrième et dernier chapitre concerne la réalisation et la caractérisation de premiers démonstrateurs MEMS. Ces micro-actionneurs sont caractérisés de manière statique et dynamique.

**Mots-Clés:** microsystème – actionneur – MEMS – polyuréthane – nanoparticule – électrostriction

---

## **Integration on silicon and characterization of nanocomposite polyurethane thin films for the development of electrostrictive MEMS microactuators**

### **Abstract**

---

This thesis is part of the general development of MEMS microactuators, low cost and simple technology for future applications in the domain of microfluidics. The motivation of this work is to evaluate the feasibility of an electrostrictive microactuator based on electroactive nanocomposite polymer thin films. Polyurethane, loaded with carbon or iron carbide nanoparticles is chosen to be integrated in a conventional silicon MEMS process. The first chapter provides a state of the art of MEMS actuators, presents the different families of electroactive polymers and defines what is electrostriction. The second chapter is devoted to the integration of polyurethane thin films on silicon and to the development of different mechanical and electrical test structures. The emphasis is on identifying and overcoming technological barriers. Chapter three presents the mechanical and electrical characterization methods and the obtained results for pure and nanocomposites films. The fourth and final chapter concerns the realization and the static and dynamic characterizations of first MEMS demonstrators.

**Mots-Clés:** microsystem – actuator – MEMS – polyurethane – nanoparticle – electrostriction

# Remerciement

---

Je souhaite tout d'abord remercier Benoit Guiffard et Jean-Francois Manceau pour avoir accepté de lire et évaluer ce travail de thèse. Je tiens ensuite à remercier Agnès Bonvilain, Lionel Petit et George Bremond pour leur présence au sein de ce jury.

Ma thèse s'est déroulée entre l'équipe de « Dispositif Electronique » et « Microfluidique et microsystèmes » de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon. Je remercie mes encadrants de thèse pour ces trois années passées ensemble qui m'ont beaucoup appris et permis de mener cette thèse à terme. Je ne saurais jamais assez les remercier pour toute l'énergie qu'ils ont déployée et leurs aides afin que je puisse réaliser ce travail. Merci à Anne-Laure et Jean-François pour leur dynamisme. Je remercie enfin Christophe, mon directeur de thèse, pour ces conseils avisés et son écoute.

Je remercie également Laurence Seveyrat (LGEF) et Cédric Segueineau (NovaMEMS) pour leurs aides aux cours de ma thèse.

J'ai également une pensée pour les nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer à l'INL : Jihane, Magalie, Marie-Charlotte, Gégé, Jean-Louis, Laurent, Louis, Michel, Nico, Pascal, Patrick, Philou, Joëlle, Khaled ainsi que tout le personnel de la plateforme NanoLyon. Je les remercie sincèrement pour leurs conseils et les nombreux cafés partagés.

Je tiens enfin à remercier mes amis thésards, stagiaires et autres qui ont croisés ma route : l'inoubliable Jean-Nano « le vosgien », my master Bobby, Les Guillaumes Guinchon et G2, Imène (et Sherif), Kevin, Rabah, Ruoxi, Kyan, Lionel, Aurore, Renaud, Jeremy, Julien et Whitesnake (et Axel). Merci pour tous ces moments et soirées passées ensemble autour d'un jeu, d'un DVD ou d'une pizza ☺

Un grand merci à ma famille qui m'a encouragé et soutenue au cours de ces années. Je terminerai ces remerciements avec la personne qui partage ma vie. Merci Léa pour m'avoir supporté et rassuré dans les moments de doute et de stress, merci pour ta présence. Merci pour tout.

*« Que diable allait-il faire dans cette galère? »...*



# Table des matières

<b>REMERCIEMENT</b> -----	<b>3</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b> -----	<b>5</b>
<b>TABLE DES FIGURES</b> -----	<b>8</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX</b> -----	<b>12</b>
<b>AVANT PROPOS</b> -----	<b>13</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> -----	<b>17</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> -----	<b>22</b>
<b>1 MICRO-ACTIONNEURS ET MICROSYSTEMES A FILM POLYMERE</b>	
<b>ELECTROACTIF</b> -----	<b>23</b>
<b>INTRODUCTION DU CHAPITRE I</b> -----	<b>24</b>
<b>1.I GENERALITES SUR LES MICRO-ACTIONNEURS</b> -----	<b>25</b>
<b>1.II MICRO-ACTIONNEURS NON POLYMERES</b> -----	<b>26</b>
<b>1.II.1 Famille électrique</b> -----	<b>26</b>
1.II.1.a Actionneurs électrostatiques-----	26
1.II.1.b Actionneurs piézoélectriques-----	28
<b>1.II.2 Famille magnétique</b> -----	<b>29</b>
1.II.2.a Actionneurs électromagnétiques-----	29
1.II.2.b Actionneurs magnétostrictifs-----	31
<b>1.II.3 Famille thermique ou à transformation de phase</b> -----	<b>31</b>
1.II.3.a Actionneurs à dilatation de gaz (thermo-pneumatique)-----	32
1.II.3.b Actionneurs à dilatation de solide-----	33
1.II.3.c Actionneur à transformation de phase-----	34
<b>1.II.4 Comparaison des différents principes d'actionnement</b> -----	<b>35</b>
<b>1.III LES POLYMERES ELECTROACTIFS (EAP)</b> -----	<b>36</b>
<b>1.III.1 Les EAP ioniques</b> -----	<b>36</b>
1.III.1.a Gels ioniques-----	37
1.III.1.b Composites polymère ionique/métal-----	37
1.III.1.c Polymère conducteur-----	38
<b>1.III.2 Les EAP électriques</b> -----	<b>38</b>
1.III.2.a Polymères à cristaux liquides-----	39
1.III.2.b Polymères ferroélectriques (piézoélectriques)-----	39
1.III.2.c Polymères électrostrictifs-----	40
<b>1.III.3 Avantage et inconvénient des EAP électriques et ioniques</b> -----	<b>41</b>
<b>1.IV MEMS ACTIONNEURS A FILM POLYMERE ELECTROSTRICTIF</b> -----	<b>41</b>
<b>1.IV.1 Principe d'électrostriction</b> -----	<b>41</b>
1.IV.1.a Force de Maxwell-----	42
1.IV.1.b Principe d'électrostriction intrinsèque-----	42
1.IV.1.c Déformation globale-----	43
<b>1.IV.2 Application à la réalisation de MEMS actionneurs</b> -----	<b>44</b>
<b>1.V INTERET DU POLYURETHANE ET DE L'INCORPORATION DE NANOPARTICULES</b> -----	<b>47</b>
<b>1.V.1 Electrostriction dans le polyuréthane</b> -----	<b>47</b>
<b>1.V.2 Polyuréthane composite</b> -----	<b>49</b>
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE I</b> -----	<b>50</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> -----	<b>51</b>

<b>2</b>	<b>TECHNOLOGIE D'INTEGRATION SUR SILICIUM DE FILMS MINCES DE POLYMERES ELECTROACTIFS</b>	<b>57</b>
	INTRODUCTION DU CHAPITRE II	58
	2.I ELABORATION DES SOLUTIONS DE POLYURETHANE (PU) PUR ET NANOCOMPOSITE	59
	2.I.1 Mise en solution du polyuréthane	59
	2.I.2 Elaboration de solutions composites (PU + noir de carbone) et (PU + nanofils de carbure de fer)	60
	2.II DEPOTS PLEINE PLAQUE DE FILMS DE PU ET PU NANOCOMPOSITES	62
	2.II.1 Paramètres d'étalement à la tournette	62
	2.II.2 Recuit pour l'évaporation du solvant	64
	2.II.3 Nature du substrat et amélioration de l'adhérence	65
	2.II.3.a Couche d'accroche Cr/Au	65
	2.II.3.b Couche d'accroche en carbone amorphe hydrogéné	66
	2.II.3.c Mesures de rugosité par microscopie à force atomique (AFM)	66
	2.III REALISATION DE STRUCTURES METAL/POLYMERE/METAL POUR LES MESURES ELECTRIQUES	68
	2.IV REALISATION DE FILMS AUTOPORTANTS POUR ESSAIS MECANIQUES	70
	2.IV.1 Principe de la gravure anisotrope du silicium par voie humide	71
	2.IV.2 Structuration de la face arrière du substrat	72
	2.IV.3 Structuration de la face avant du substrat et réalisation des membranes	74
	2.IV.3.a Film polymère avec couche d'accroche en Au/Cr	75
	2.IV.3.b Film polymère avec couche d'accroche en carbone amorphe	77
	(a) Carbone amorphe utilisé comme couche d'accroche et comme couche d'arrêt de la gravure KOH	77
	(b) Carbone amorphe utilisé uniquement comme couche d'accroche	79
	2.IV.4 Réalisation de micro-éprouvettes de traction	80
	2.V MESURES DES EPAISSEURS DES DEPOTS EN FILMS MINCES	83
	2.V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	83
	2.V.2 Profilomètre optique	85
	2.V.3 Profilomètre mécanique	86
	2.VI CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)	88
	CONCLUSION DU CHAPITRE II	92
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93
<b>3</b>	<b>PROPRIETES ELECTRIQUES ET MECANIQUES DE FILMS DE POLYURETHANE PUR ET NANOCOMPOSITE</b>	<b>95</b>
	INTRODUCTION DU CHAPITRE III	96
	3.I MESURES DES PROPRIETES MECANIQUES	97
	3.I.1 Méthode du gonflement de membrane	97
	3.I.1.a Principe de la méthode et modèles mécaniques analytiques associés	97
	3.I.1.b Dispositif expérimental et résultats	99
	3.I.1.c Modélisation par éléments finis	103
	3.I.2 Déformation d'une membrane soumise à une force ponctuelle	107
	3.I.2.a Modèle analytique	107
	3.I.2.b Modélisation par éléments finis de la réponse d'une membrane sous l'effet d'une force ponctuelle	109
	3.I.3 Micro-essais de traction uniaxiale	110
	3.I.3.a Principe de mesure	110
	3.I.3.b Résultats expérimentaux de traction	114
	3.I.4 Nanoindentation	115
	3.I.4.a Modèles sur couche mince	115

3.I.4.b	Exploitation des mesures de nanoindentation -----	117
3.II	PROPRIETES ELECTRIQUES -----	122
3.II.1	<i>Principe des mesures</i> -----	122
3.II.2	<i>Résultats expérimentaux : comparaison du PU pur et du PU composite</i> -----	123
3.II.2.a	Mesure de la permittivité relative -----	123
3.II.2.b	Mesure du facteur de dissipation -----	126
	CONCLUSION DU CHAPITRE III -----	129
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-----	132
<b>4</b>	<b>DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DE DISPOSITIFS MEMS</b>	
<b>DEMONSTRATEURS</b>	-----	<b>135</b>
	INTRODUCTION DU CHAPITRE IV -----	136
4.I	ARCHITECTURE DES DEMONSTRATEURS ET ETAPES TECHNOLOGIQUES DE FABRICATION	137
(a)	Structuration de la face arrière -----	137
(b)	Structuration de la face avant -----	138
4.II	CARACTERISATIONS STATIQUES ET DYNAMIQUES DES MICRO-ACTIONNEURS-----	140
4.II.1	<i>Temps de réponse de l'actionneur à un échelon de tension</i> -----	141
4.II.2	<i>Déformations statiques en fonction de la tension continue appliquée</i> -----	142
4.II.3	<i>Etude du comportement dynamique des micro-actionneurs à base de PU88</i>	143
	CONCLUSION DU CHAPITRE IV -----	147
	REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE -----	148
	<b>CONCLUSION GENERALE</b> -----	<b>149</b>
	<b>ANNEXES</b> -----	<b>153</b>
	ANNEXE 1 – DONNEES TECHNIQUES DES RESINES PHOTOSENSIBLES UTILISEES -----	155
	ANNEXE 2 – PROGRAMME DE SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS POUR LA METHODE DE GONFLEMENT DE MEMBRANE-----	156

# Table des Figures

<i>Figure 1-1. Exemples de microsystèmes à base de polymère ; (a) valve à base de parylène ; (b) capteur d'écoulement à base de résine SU-8 et (c) dispositif microfluidique à base de PDMS.</i>	20
<i>Figure 1-1. Premier MEMS (MOS à grille résonante).</i>	25
<i>Figure 1-2. (a) schéma d'un condensateur plan ; (b) commutateur RF-MEMS [12].</i>	27
<i>Figure 1-3. Structure en peigne pour le mouvement d'une matrice de micro-miroirs [14].</i>	27
<i>Figure 1-4. Schéma d'un système SAW (a) et image MEB du système (b) [16].</i>	28
<i>Figure 1-5. Principe des effets piézoélectriques directs (a) et inverses (b)</i>	28
<i>Figure 1-6. Image MEB d'une poutre de polymère en composite magnétique.</i>	30
<i>Figure 1-7. Micro valve électromagnétique sur substrat de verre.</i>	30
<i>Figure 1-8. Principe d'un actionneur magnétostrictif</i>	31
<i>Figure 1-9. Exemple de réalisation d'une micropompe à base de TbFe.</i>	31
<i>Figure 1-10. Principe d'actionnement utilisant la dilatation d'un gaz</i>	32
<i>Figure 1-11. Schéma d'un actionneur thermo-pneumatique de type membrane utilisant la technologie de circuit imprimé.</i>	33
<i>Figure 1-12. Actionneur à bimorphe thermique.</i>	33
<i>Figure 1-13. Architecture d'un microactionneur bimorphe pour l'actionnement de micro-miroir ; (a) vue du dessus ; (b) et (c) vue en coupe.</i>	33
<i>Figure 1-14. Actionneur thermique à déplacements latéraux et verticaux.</i>	34
<i>Figure 1-15. Micro-pompe à base d'alliage à mémoire de forme TiNi, (a) schéma en coupe, (b) photographie du microsystème.</i>	34
<i>Figure 1-16. Maximum de force d'actionnement en fonction du maximum de déplacement pour les micro et macro-actionneurs [9].</i>	35
<i>Figure 1-17. Déformation d'un gel de PAANA (poly(sodium acrylate)) dans une solution de soude après application d'un champ électrique.</i>	37
<i>Figure 1-18. Principe d'actionnement des IPMC [40].</i>	38
<i>Figure 1-19. Schéma d'une chaîne de polypyrrole qui gonfle pendant l'oxydation (deux anions (A-) s'ajoutent pour équilibrer la charge et deux électrons sont expulsés) et se contracte en réduction avec un mouvement inverse des charges [42].</i>	38
<i>Figure 1-20. (a) Mésogène de poly(vinylidene fluoride-trifluoroéthylène) (rouge) sur un squelette de siloxane (vert), (b) Orientation des mésogènes en fonction de l'orientation du champ électrique.</i>	39
<i>Figure 1-21. Schéma d'une cellule de braille à base de poly(vinylidene fluoride-trifluoroéthylène-chlorofluoroéthylène) (a) et photographie d'un actionneur (b).</i>	40
<i>Figure 1-22. Schéma du mécanisme d'électrostriction d'un élastomère entre deux électrodes, avant et après application d'une tension.</i>	40
<i>Figure 1-23. Forces de Maxwell provenant de l'interaction de Coulomb entre deux électrodes chargées de signes opposés lorsqu'une tension est appliquée [49].</i>	42
<i>Figure 1-24. Effet électrostrictif intrinsèque provenant du couplage entre la polarisation et la réponse mécanique [49].</i>	43
<i>Figure 1-25. Principe d'opération : (a) sans application d'une tension, la lumière est réfléchi sur les électrodes d'or, (b) avec l'application d'une tension, création d'un réseau à la surface du polymère diffractant la lumière incidente.</i>	44
<i>Figure 1-26. Principe de l'actionneur de Pimpin.</i>	45
<i>Figure 1-27. Types d'électrodes : pleines (a), structurées (b).</i>	46
<i>Figure 1-28. Electrodes souples obtenues par implantation ionique d'espèces conductrices, formant ainsi un ensemble de clusters libre de se déplacer [60].</i>	46
<i>Figure 1-29. Photographies d'une puce avec 4 actionneurs en PDMS de 3mm de diamètre (a) et test sur une des membranes à 0V et 1600V (b)(une pression de 125 Pa est appliquée sous la membrane pour favoriser la direction du déplacement) [51].</i>	47

Figure 1-30. Morphologie du polyuréthane [64].	48
Figure 1-31. Evolution de l'amplitude de déformation de films libres en fonction du champ électrique appliqué pour du PU pur et composite, (a) SiC [65] et (b) CB [54].	49
Figure 2-1. Pastilles de polyuréthane.	59
Figure 2-2. Poudre de noir de carbone [71].	61
Figure 2-3. Images MEB (LMI) des dépôts d'électrofilage : (a) brut de filage, (b) après traitement thermique à 400°C sous Ar/H <sub>2</sub> .	62
Figure 2-4. Calibration des dépôts à la tournette pour le polyuréthane pur (PU <sub>p</sub> ) et composite (PU <sub>c</sub> ) sur substrat silicium 2 pouces, 2 ml, accélération 200t.min <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .	63
Figure 2-5. Dépôt à la tournette de PU pur épais de 40 µm sur substrat silicium 2 pouces : 500 t.min <sup>-1</sup> , 20 s et profil du dépôt réalisé à l'aide d'un profilomètre mécanique mettant en évidence l'effet de bord.	64
Figure 2-6. Vitesse d'attaque de l'or par l'eau régale en fonction de son niveau de dilution.	66
Figure 2-7. Images 2D des mesures par AFM pour le silicium (a), le carbone amorphe (b), l'or après évaporation (c) et l'or après attaque chimique (d).	67
Figure 2-8. Schéma en coupe des capacités.	68
Figure 2-9. Pochoir inox des électrodes 500 µm, 1mm, 2mm et 3mm image au microscope d'une électrode de 500 µm sur PU pur.	69
Figure 2-10. Schéma d'une puce pour les caractérisations électrique (a) et photographie des dispositifs en polyuréthane (b).	69
Figure 2-11. Principe de la réalisation d'une membrane polymère.	71
Figure 2-12. Principe de gravure en face arrière par hydroxyde de potassium sur un substrat silicium <100>.	72
Figure 2-13. Masques des membranes de 2mm pour un substrat 2 pouces.	73
Figure 2-14. Schéma de préparation de la face arrière (face supérieure ici).	73
Figure 2-15. Différentes architectures pour la réalisation de membranes en polyuréthane.	74
Figure 2-16. Substrat silicium avec couche de chrome et or sans silice après gravure.	75
Figure 2-17. Etape de structuration de la couche métallique par lift-off en face avant.	76
Figure 2-18. Photographie(a) et schéma de la cellule de gravure KOH en plexiglas pour substrats 2 pouces (b).	76
Figure 2-19. Fin de préparation des membranes avec une couche d'accroche de chrome/or.	77
Figure 2-20. Membrane en PU88 pur sur une couche d'accroche d'or.	77
Figure 2-21. Schéma de membranes avec dépôt de carbone amorphe pleine plaque.	78
Figure 2-22. Principe chimique de la gravure plasma.	78
Figure 2-23. Résidu de carbone amorphe sur PU pur après un plasma O <sub>2</sub> (5min, 100W, 200 mtorr).	79
Figure 2-24. Etapes de structuration par photolithographie du carbone amorphe en face avant avec la silice structurée en face arrière.	79
Figure 2-25. Schéma de membranes avec dépôt de carbone amorphe structuré.	80
Figure 2-26. Exemple d'éprouvette de traction.	81
Figure 2-27. Préparation du substrat pour la gravure KOH.	81
Figure 2-28. Structuration de la face avant par lift-off.	82
Figure 2-29. Fin de réalisation des éprouvettes en polyuréthane avec une couche d'accroche en or (a) et (b) ou en carbone amorphe (c) et (d).	82
Figure 2-30. Substrat Si après gravure KOH et avant arrachage du PU. En insert : micro-éprouvette de traction terminée.	83
Figure 2-31. Principe de frange d'interférence dans le film de polymère.	83
Figure 2-32. Spectre FT-IR d'une membrane de 3 mm de côté en polyuréthane pur.	84
Figure 2-33. Principe de fonctionnement du profilomètre optique Wyko® NT1100.	85
Figure 2-34. Profil de film de polyuréthane d'une membrane M1 réalisé au profilomètre optique d'une épaisseur de 48,61 µm.	86
Figure 2-35. Principe de fonctionnement d'un profilomètre mécanique.	87
Figure 2-36. Comparaison de deux mesures réalisées sur le profilomètre optique et mécanique effectuée pour un film de polymère épais de 90 µm environ.	87

Figure 2-37. Principe de fonctionnement de la DSC.	89
Figure 2-38. Comparaison en DSC entre un polyuréthane recuit avec un processus long et un processus court.	90
Figure 2-39. Comparaison de mesures DSC entre PU pur, PU pur plongé 1 min dans l'eau, plongé 30 min dans l'eau, 1 min dans le KOH et 30 min dans le KOH.	91
Figure 3-1. Principe de la méthode du gonflement de membrane.	97
Figure 3-2. Profil de membrane usinée pour l'essai de gonflement.	99
Figure 3-3. Principe de la fixation d'un échantillon pour les essais en pression (a). Microscope interférométrique (Wyko NT1100) utilisé pour mesurer la déformation des membranes sous pression (b).	99
Figure 3-4. Principe de mesure différentielle de la déflexion par profilométrie.	100
Figure 3-5. Membrane présentant un défaut d'encastrement, vue en face arrière (a) et en face avant (b) : bords de membrane arrondis.	101
Figure 3-6. Courbe de $P/h=f(h^2)$ pour la membrane PU <sub>pur</sub> _M1.	101
Figure 3-7. Mesures de bulge-test sur membranes de PU (2mm de côté) pur avec couche d'accroche en or structuré, les flèches indiquent le sens de montée et de descente en pression.	103
Figure 3-8. Élément-type quadratique utilisé pour définir le polymère et le silicium (SOLID 95).	104
Figure 3-9. Repère utilisé pour le modèle de simulation par éléments finis.	105
Figure 3-10. Images du maillage de la membrane (a) et d'une modélisation de déformation sous pression d'un film de PU pur (b).	105
Figure 3-11. Comparaison valeurs expérimentales et simulées pour la membrane PU <sub>pur</sub> _M1.	106
Figure 3-12. Mesures de déflexions sous pointe.	108
Figure 3-13. Comparaison valeurs expérimentales et simulées pour la membrane PU <sub>pur</sub> _M1.	110
Figure 3-14. Schéma d'une éprouvette et de ses dimensions caractéristiques	111
Figure 3-15. Représentation d'une courbe de traction.	111
Figure 3-16. Banc de microtraction acheté par le CNES à l'INPG (projet ANR Microtraction) (a) et schéma de principe d'un essai de traction (b).	113
Figure 3-17. Éprouvette polyuréthane 21 $\mu$ m d'épaisseur (a) et principe d'un essai de traction (b).	113
Figure 3-18. Courbe de traction pour une poutre de PU88 pur pour deux vitesses de traction.	114
Figure 3-19. Courbe de charge et décharge pour un PU88 pur.	116
Figure 3-20. Représentation d'une série de mesures comprenant douze indents.	117
Figure 3-21. Mesures de nanoindentation sur PU88 pur et composite (noir de carbone) avant et après les étapes de fabrications.	118
Figure 3-22. Mesures de nanoindentation sur PU88 pur pour différents types de recuits.	119
Figure 3-23. Mesures de nanoindentation sur PU88 pur et composite au noir de carbone pour différents recuits.	121
Figure 3-24. Mesures de nano-indentation sur PU75 pur (a) et composite ( $Fe_3C$ )(b).	122
Figure 3-25 : Schéma de profil des puces pour les mesures électrique.	123
Figure 3-26 : $C=f(S)$ pour la puce de PU88 pur n°1 à 500 Hz.	124
Figure 3-27. Valeurs de la permittivité relative du PU88 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de 100 à 10000 Hz.	125
Figure 3-28. Valeurs de la permittivité relative du PU75 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de 100 à 10000 Hz.	126
Figure 3-29. Valeurs du facteur de dissipation du PU88 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de 100 à 10000 Hz.	127
Figure 3-30. Valeurs du facteur de dissipation du PU75 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de fréquences allant de 100 à 10000 Hz.	128
Figure 4-1. Vue schématique des micro-actionneurs MEMS électrostrictifs	137
Figure 4-2. Agrandissement du pochoir pour l'électrode supérieure.	138
Figure 4-3. Etapes de fabrication du microsysteme.	139
Figure 4-4. Substrat de microsysteme en PU88 pur (a) et PU88 composite au noir de carbone (b).	140
Figure 4-5. Microsysteme sur support TO8 avec les reprises de contacts surlignées.	140

<i>Figure 4-6. Réponse de déformation mesurée par interférométrie laser après mise sous tension à 400V sur un microsysteme de PU88 pur.</i>	141
<i>Figure 4-7. Principe de mesure des déformations obtenues pour les mesures statiques.</i>	142
<i>Figure 4-8. Mesures en tension continue de microsystemes en PU88 pur et composite au noir de carbone.</i>	142
<i>Figure 4-9. Matériels et branchements pour les mesures en dynamique.</i>	143
<i>Figure 4-10. Signal émis du générateur (bleu) et réponse du microsysteme (rouge) pour les différents modes de mesures, électrostrictif (a) et pseudo-piézoélectrique (b).</i>	144
<i>Figure 4-11. Mesures en mode électrostrictif de microsysteme en PU88 pur et composite.</i>	145
<i>Figure 4-12. Mesures en mode pseudo-piézoélectrique de microsystemes en PU88 pur et dopé au noir de carbone</i>	146

# Table des Tableaux

<i>Tableau 1-1. Liste des principaux matériaux piézoélectrique [18,19].</i>	29
<i>Tableau 1-2. Tableau de synthèse des différents types de microactionneurs et de leurs caractéristiques [32].</i>	35
<i>Tableau 2-1 : Propriétés physiques des deux polyuréthanes à base de polyéther de Lubrizol® [70].</i>	59
<i>Tableau 2-2. Récapitulatif des mesures par AFM (3 mesures par échantillons).</i>	67
<i>Tableau 2-3. Comparaison des méthodes de mesures de l'épaisseur des films de polyuréthane.</i>	88
<i>Tableau 3-1. Paramètres <math>C_1</math> et <math>f(v)</math> pour une membrane carrée.</i>	98
<i>Tableau 3-2. Récapitulatif des membranes en PU pur et nanocomposite étudiées en bulge-test</i>	101
<i>Tableau 3-3. Valeurs de modules de Young et de contraintes mesurées par bulge-test pour 2 membranes de PU pur et 1 membrane en PU composite.</i>	102
<i>Tableau 3-4. Tableau 3-récapitulatif des valeurs de module et de contraintes obtenues par FEM.</i>	106
<i>Tableau 3-5. Valeurs de modules de Young et de contraintes mesurés par déflexion sous pointe pour 4 membranes de PU88 pur de 47 <math>\mu\text{m}</math> d'épaisseur.</i>	109
<i>Tableau 3-6. Valeurs de modules de Young et de contraintes déterminées par FEM pour 4 membranes de PU88 pur.</i>	109
<i>Tableau 3-7. Tableau 3-récapitulatif des mesures de module par traction.</i>	115
<i>Tableau 3-8. Récapitulatif des échantillons testés en nano-indentation pour différentes natures de PU88 (chaque film fait environ 50 <math>\mu\text{m}</math> d'épaisseur).</i>	118
<i>Tableau 3-9. Récapitulatif des échantillons testés en nano-indentation à différents recuits (chaque film fait environ 25 <math>\mu\text{m}</math>).</i>	119
<i>Tableau 3-10. Récapitulatifs des échantillons testé au CNES (chaque film fait environ 45 <math>\mu\text{m}</math>).</i>	120
<i>Tableau 3-11. Récapitulatif des échantillons de PU75 pur et composite mesurés en nanoindentation.</i>	122
<i>Tableau 3-12. Récapitulatif des puces en PU88 testées avec leur épaisseur.</i>	124
<i>Tableau 3-13. Récapitulatif des puces en PU75 testées avec leur épaisseur.</i>	125
<i>Tableau 3-14. Tableau 3-récapitulatif des mesures mécaniques (module de Young) pour le PU88 pur et composite au noir de carbone et le PU75 pur et composite au carbure de fer.</i>	129
<i>Tableau 3-15. Tableau 3-récapitulatif des mesures électriques pour le PU88 pur et composite au noir de carbone et le PU75 pur et composite au carbure de fer.</i>	130
<i>Tableau 4-1. Récapitulatif des membranes de PU88 pur et composite au noir de carbone testé en statique.</i>	142
<i>Tableau 4-2. Récapitulatif des échantillons PU88 pur et composite testés en dynamique.</i>	144

# Avant propos

---



Ce travail de thèse a été financé à partir du 1<sup>er</sup> octobre 2009 par une allocation de recherche MENRT (Ministère de la Recherche) obtenue dans le cadre de l'Ecole Doctorale EEA (Electronique, Electrotechnique, Automatique) de l'INSA de Lyon. Il s'est déroulé sous la direction de M. Christophe Malhaire, MCF HDR, membre de l'équipe « Dispositifs Electroniques », avec un co-encadrement assuré par M<sup>me</sup> Anne-Laure Deman, MCF, et M. Jean-François Chateaux, MCF, tous deux membres de l'équipe « Microfluidique et Microsystèmes » de l'INL.

Cette recherche a aussi bénéficié du support de trois projets impliquant plusieurs laboratoires lyonnais :

- **2008-10** : projet **PolyMEMS 1**, financé par l'institut Carnot Ingénierie@Lyon, porté par le Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité (LGEF EA682), avec comme partenaires, l'INL, le laboratoire Matériaux, Ingénierie & Sciences (MATEIS, UMR5510) et le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI, UMR5615).
- **2010-2011** : projet **PolyMEMS 2** (suite du projet PolyMEMS 1)
- **2011-13** : projet **ElectroMEMS**, BQR INSA Lyon, porté par l'INL avec comme partenaire le LGEF.

En plus des collaborations avec les laboratoires cités ci-dessus, des contacts ont été noués avec le CNES de Toulouse, Service Laboratoires et Expertises et la société NOVAMEMS.



# Introduction générale

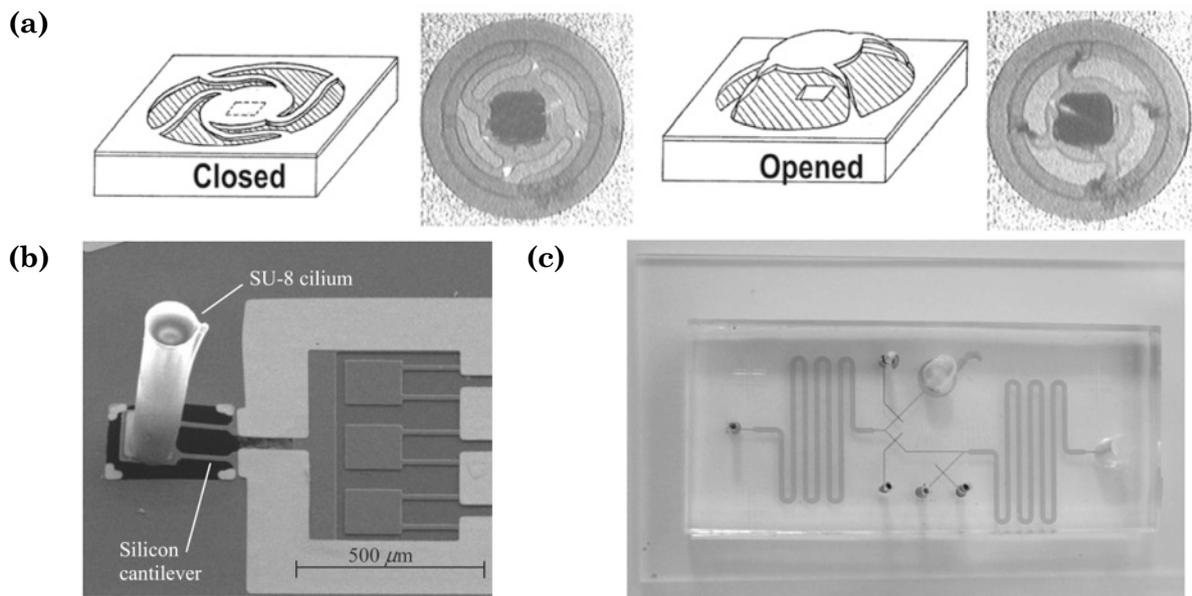
---



Pour le développement de micro-actionneurs de type MEMS (Micro Systèmes ElectroMécaniques), plusieurs principes physiques de transduction sont utilisables et un vaste choix de matériaux en films minces existe. Ces matériaux couvrent de larges gammes de force et d'amplitude d'actionnement. Dans le cas particulier des microsystèmes utilisés en microfluidique et pour des applications dans les domaines de la biologie ou de la santé (bio-MEMS, laboratoires sur puce...), la recherche s'oriente vers des systèmes bas coût (jetables), biocompatibles et suffisamment performants pour permettre la manipulation de fluides : micropompes, mélangeur, valves... Un effort de recherche particulier est fait sur l'utilisation des matériaux polymère et des technologies souples (lithographie souple, intégration hétérogène... ). Certains matériaux couramment utilisés pour le développement de micro-actionneurs présentent des difficultés d'intégration, comme en particulier les films piézoélectriques qui nécessitent de forts budgets thermiques et de nombreuses étapes de fabrication. Le but est donc de trouver une alternative pour développer des micro-actionneurs en utilisant des procédés technologiques plus simples et à faible budget thermique.

Depuis un certain nombre d'années, la recherche s'intéresse à l'intégration de matériaux polymère pour la réalisation de microsystèmes [1–3] (Figure I-1) pour bientôt arriver vers des systèmes tout polymère. Les polymères dits électroactifs (EAP) offrent des perspectives intéressantes pour le développement de micro-actionneurs. Cette classe de polymères comprend les polymères conducteurs [4], ou les polymères électrostrictifs pour la réalisation de microsystèmes de type membrane [5,6].

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est d'évaluer les possibilités d'actionnement offertes par des films minces de polyuréthane nanocomposite en s'intéressant en particulier à l'amélioration des performances de l'actionnement électrostrictif du matériau par l'ajout de nanoparticules. Il nous faut déterminer leur rôle sur les propriétés mécaniques et électriques du matériau et le couplage électromécanique. L'intégration de ces matériaux dans une filière MEMS pose aussi un certain nombre de défis technologiques à relever.



**Figure I-1. Exemples de microsystemes à base de polymère ; (a) valve à base de parylène ; (b) capteur d'écoulement à base de résine SU-8 et (c) dispositif microfluidique à base de PDMS.**

Le chapitre I débute par un tour d'horizon des différentes familles de micro-actionneurs, en présentant leurs modes d'actionnement et en concluant sur leurs difficultés d'intégrations. Nous présentons l'intérêt des polymères dans la fabrication de microsystemes pour la microfluidique. Nous détaillons ensuite la famille des polymères électroactifs en exposant les différents types de polymères qu'elle comprend. Nous définissons l'électrostriction et montrons quelques exemples d'applications. Nous introduisons enfin le polyuréthane, polymère électrostrictif, et montrons le bénéfice qu'apporte l'ajout de nanoparticules dans la matrice polymère.

Le chapitre II est consacré au développement d'un procédé d'intégration d'un film mince de polymère sur substrat silicium. Nous présentons la levée d'un certain nombre de verrous technologiques allant de la préparation des solutions de polyuréthane à la réalisation de différentes structures de tests pour les caractérisations mécaniques et électriques.

Le chapitre III présente les méthodes de caractérisations mécaniques et électriques employées et les modèles utilisés. Les résultats obtenus concernant le module de Young et la permittivité diélectrique des matériaux purs et dopés en nanoparticules de noir de carbone ou de carbure de fer sont comparés avec ceux donnés dans la littérature. Les effets de l'ajout de nanoparticules dans la matrice polymère sont ainsi mis en avant.

Enfin, le chapitre IV est consacré à la réalisation d'un démonstrateur de type membrane et aux caractérisations électromécaniques qui ont été faites.

Enfin, nous concluons sur l'ensemble des étapes technologiques développées, la faisabilité et les performances des microsystèmes et proposons un certain nombre de perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] MENG E., TAI Y.-CHONG. Polymer MEMS for Micro Fluid Delivery Systems. ACS Polymer MEMS Symposia. New York; 2003. pp. 552–553.
- [2] ENGEL J., CHEN J., BULLEN D., et al. Polyurethane rubber as a MEMS material: Characterization and demonstration of an all-polymer two-axis artificial hair cell flow sensor. MEMS 2005. 18th IEEE. 2005. pp. 279 - 282.
- [3] LIU C. Recent Developments in Polymer MEMS. Advanced Materials. 19 Nov 2007, vol. 19, n° 22, pp. 3783–3790.
- [4] ROEMER M., KURZENKNABE T., OESTERSCHULZE E., et al. Microactuators based on conducting polymers. Analytical and Bioanalytical Chemistry. Springer; 2002, vol. 373, n° 8, pp. 754–757.
- [5] PIMPIN A., SUZUKI Y., KASAGI N. Microelectrostrictive Actuator With Large Out-of-Plane Deformation for Flow-Control Application. Journal of Microelectromechanical Systems. Jun 2007, vol. 16, n° 3, pp. 753–764.
- [6] ROSSET S., NIKLAUS M., STOJANOV V., et al. Ion-implanted compliant and patternable electrodes for miniaturized dielectric elastomer actuators. In: Bar-Cohen Y, editor. Proceedings of SPIE, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD). SPIE; 2008. pp. 69270W–1–69270W-10.

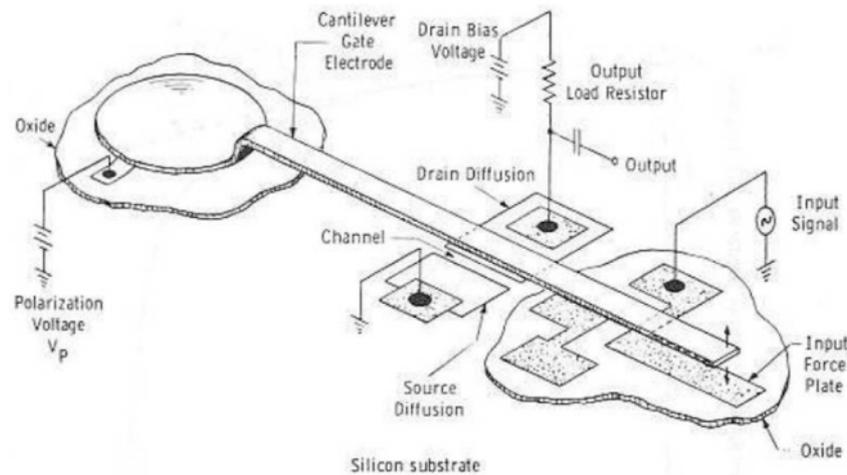
# **1 Micro-actionneurs et microsystèmes à film polymère électroactif**

## Introduction du chapitre I

Après un tour d'horizon des principaux types de micro-actionneurs non polymères, de leurs propriétés et de leur principe de fonctionnement, l'objectif de ce premier chapitre est d'introduire l'état de l'art des microsystèmes actionneurs à films polymères électroactifs. Nous présenterons les différents polymères électroactifs et leurs propriétés. De là, nous mettrons en avant l'intérêt des matériaux électrostrictifs pour le microactionnement. Une présentation des microsystèmes à base de polymères électroactifs rapportés dans la littérature sera faite. Enfin, l'intérêt d'ajouter des nanoparticules au sein de la matrice polymère sera développé dans une dernière partie. Cette dernière étude, faite par le laboratoire LGEF et antérieure à la thèse, a été le point de départ et le moteur du développement des microsystèmes réalisés au cours de cette thèse.

## 1.1 Généralités sur les micro-actionneurs

Un microsysteme (ou MEMS, de l'anglais *Micro ElectroMechanical System*) est un dispositif réalisé à l'échelle du micromètre assurant des fonctions mécaniques, optiques, chimiques ou fluidiques. Les microsystèmes sont apparus au début des années 1970 avec l'avènement des techniques de structuration du silicium [7]. Le schéma Figure 1-1 représente le premier microsysteme réalisé en 1967 (transistor MOS à grille résonante [8]).



*Figure 1-1. Premier MEMS (MOS à grille résonante).*

Dans l'industrie de la micro-électronique, les microsystèmes actionneurs et capteurs sont largement utilisés : capteurs de force, de pression, accéléromètres, commutateurs... En pratique, on classe aussi dans les microsystèmes tous les dispositifs pas forcément électromécaniques, mais réalisés par les techniques de micro-fabrication issues de la micro-électronique : laboratoires sur puce, bio-puces, MEMS optiques (MOEMS)...

L'exploitation de différents principes physiques a permis le développement de nombreux types de micro-actionneurs [9]. Le principe fondamental d'un actionneur est de convertir une énergie quelconque en énergie mécanique. La qualité et le rendement du micro-actionneur vont dépendre du type d'actionneur et de la quantité d'énergie qu'on va lui fournir. Le terme micro-actionneur ne définit pas seulement les dimensions du dispositif, mais aussi l'ordre de grandeur des déformations mécaniques obtenues.

Les principales caractéristiques qui sont recherchées vont orienter sur un choix de micro-actionneur [10].

Ces différentes caractéristiques sont :

- **La stationnarité**, elle définit la capacité du micro-actionneur à garder un comportement invariant au cours du temps.
- **La linéarité**, elle définit la réponse linéaire du micro-actionneur en fonction du signal qui lui a été donné. Elle facilite la modélisation du micro-actionneur.
- **La précision**, elle définit l'aptitude à fournir une réponse proche de la consigne.
- **La résolution**, elle définit le plus petit pas de réponse possible
- **La sensibilité**, elle définit le rapport entre la variation du signal de réponse et la variation du signal d'excitation.
- **La rapidité**, elle définit la capacité du micro actionneur à répondre au signal émit dans le temps.
- **La réversibilité**, elle définit la capacité du micro actionneur à répondre comme capteur à un signal.

---

## 1.II Micro-actionneurs non polymères

### 1.II.1 Famille électrique

Ces actionneurs transforment un signal électrique en une réponse mécanique. Dans cette catégorie, nous pouvons citer deux principaux types d'actionneurs : les actionneurs électrostatiques et piézoélectriques.

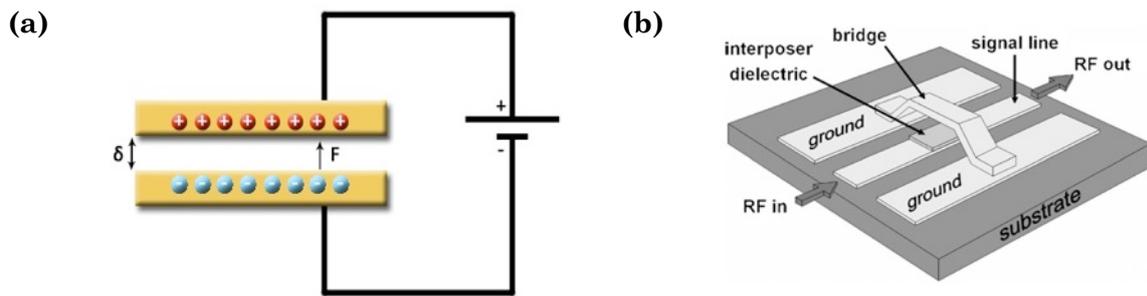
#### 1.II.1.a Actionneurs électrostatiques

Les actionneurs électrostatiques fonctionnent sur le principe d'attraction électrostatique entre deux armatures métalliques polarisées (force de Maxwell).

La force électrostatique (à tension appliquée  $V$  constante) de ce système s'écrit [11]:

$$F = \frac{dW}{de} = \frac{1}{2} \frac{d(CV^2)}{de} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{S}{e^2} V^2 \quad \text{Eq. - 1. 1}$$

où  $C$  représente la capacité du système,  $e$  la distance entre les armatures et  $S$  leur surface.

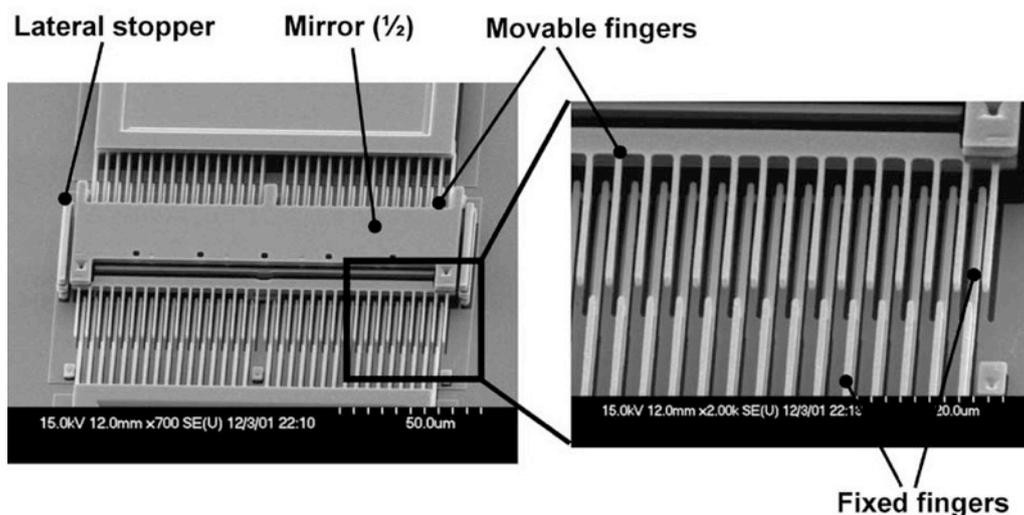


**Figure 1-2. (a) schéma d'un condensateur plan ; (b) commutateur RF-MEMS [12].**

Le schéma reporté Figure 1-2.a montre le mode de fonctionnement d'un actionneur électrostatique à condensateur plan avec deux armatures métalliques qui vont se rapprocher en appliquant un champ électrique.

Ces types d'actionneurs peuvent être réalisés par les procédés MEMS et un domaine d'application est celui des commutateurs RF (Figure 1-2.b). Outre le phénomène de piégeage de charges dans le diélectrique, l'inconvénient de ces actionneurs est leur réponse non linéaire. Lorsque le *gap* entre les deux électrodes est faible l'application d'un champ électrique entraîne un rapprochement brusque des électrodes appelé pull-in [13].

Une architecture alternative d'actionneur capacitif consiste à réaliser le condensateur sous forme de peignes interdigités pour augmenter la surface des électrodes en regard (Figure 1-3). Les forces en jeu sont importantes compte tenu de l'espace entre les armatures, les vitesses d'actionnement sont très rapides.



**Figure 1-3. Structure en peigne pour le mouvement d'une matrice de micro-miroirs [14].**

Les actionneurs électrostatiques ont l'avantage d'être réversibles. En faisant varier le *gap* entre les électrodes, ils deviennent des capteurs de forces, de pressions et des accéléromètres.

### 1.II.1.b Actionneurs piézoélectriques

Les actionneurs piézoélectriques sont intéressants pour leur rapidité de réponse et pour les déplacements contrôlés précisément (micro-positionnement). Ils sont largement employés dans la réalisation de dispositifs BAW (*Bulk Acoustic Wave* ou résonateur à onde de volume) et SAW (*Surface Acoustic Wave* ou résonateur à onde de surface) [15]. Un exemple de système SAW à base d'oxyde de zinc (ZnO) est donné en Figure 1-4.

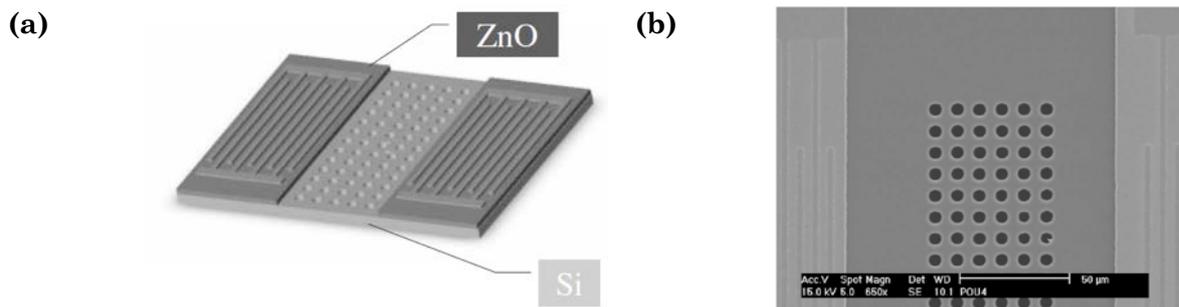


Figure 1-4. Schéma d'un système SAW (a) et image MEB du système (b) [16].

Les matériaux piézoélectriques transforment une déformation mécanique en champ électrique. Lorsqu'on comprime un matériau piézoélectrique, des charges apparaissent à la surface du matériau (Figure 1-5).

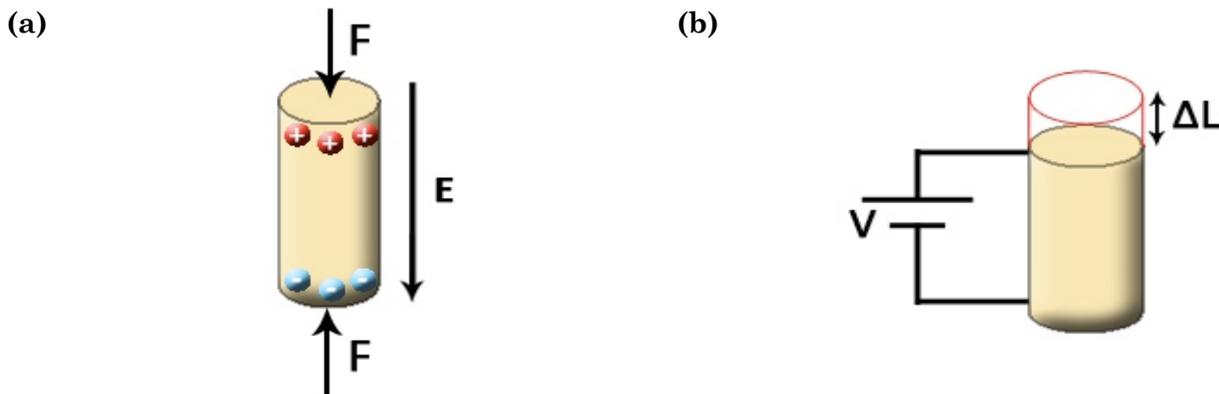


Figure 1-5. Principe des effets piézoélectriques directs (a) et inverses (b)

Cet effet fut découvert et étudié en 1880 par les frères Jacques et Pierre Curie. Une année plus tard l'effet piézoélectrique inverse fut mis en avant par Gilbert Lippmann et Pierre Curie [17]. Ainsi, lorsqu'on applique un champ électrique sur un matériau piézoélectrique il se déforme. L'effet direct trouvera des applications dans la réalisation de capteurs alors que l'effet inverse servira à la réalisation d'actionneurs. Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux. Le

plus connu est sans doute le quartz, mais ce sont des céramiques synthétiques, comme le PZT (Titano-Zirconate de Plomb) ou l'AlN (nitrure d'aluminium) qui sont les plus largement utilisées aujourd'hui dans l'industrie et que l'on peut intégrer en films minces dans les MEMS. Le Tableau 1-1 nous montre les matériaux utilisés dans l'industrie.

Matériaux	Type	Forme	Coefficient (pC/N)	Permittivité $\epsilon_r$
Quartz	Glass	Bloc	2.33	4
PVDF	Polymère	Couche fine	1.59	-
AlN	Céramique	Bloc	5,53	10,4
ZnO	Céramique	Bloc	12.4	10.9
BaTiO <sub>3</sub>	Céramique	Bloc	190	4100
PZT (PbZrTiO <sub>3</sub> )	Céramique	Bloc	370	300-3000

*Tableau 1-1. Liste des principaux matériaux piézoélectrique [18,19].*

Afin d'obtenir les meilleures propriétés piézoélectriques, les céramiques PZT doivent avoir une structure pérovskite. Pour cela, il est nécessaire de fournir au matériau un budget thermique très important. Pour certains matériaux, il faut enfin polariser la couche pour obtenir les performances piézoélectriques maximales.

Dans le cadre de réalisation de dispositif à base de polymère, l'intégration d'éléments PZT est impossible compte tenu des hautes températures. Il est nécessaire d'utiliser d'autres matériaux présentant des propriétés analogues.

## 1.II.2 Famille magnétique

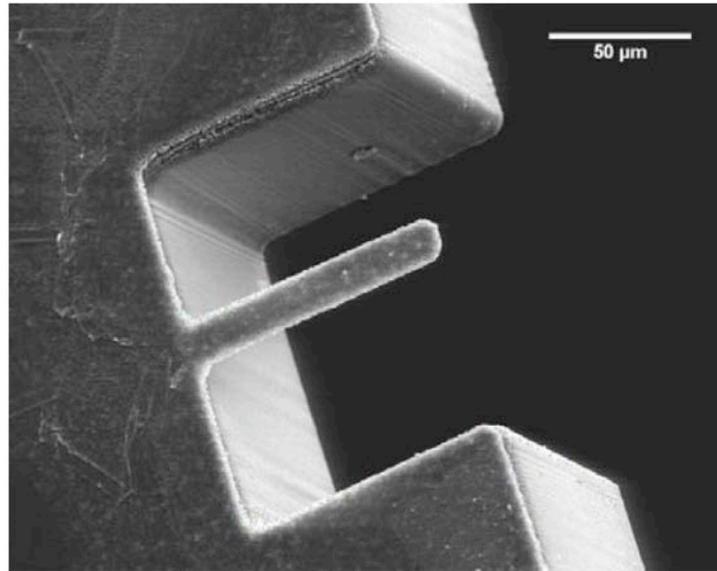
Nous citons ici deux types d'actionneurs magnétiques : les actionneurs électromagnétiques et les actionneurs magnétostrictifs.

### 1.II.2.a Actionneurs électromagnétiques

Les micros actionneurs électromagnétiques utilisent le principe d'attraction entre un matériau ferromagnétique et un champ magnétique.

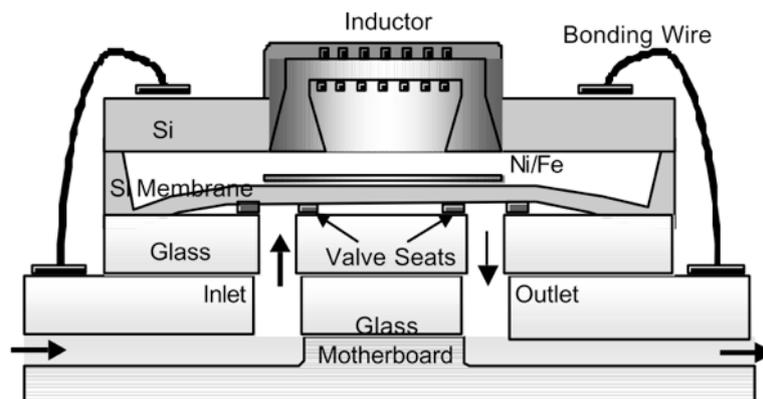
Le modèle couramment employé pour ce type de microsystème est que l'on envoie un courant électrique dans une bobine qui induit un champ magnétique pour attirer ou repousser un matériau magnétique. On parle alors d'actionneur électromagnétique. Ces actionneurs peuvent exercer des forces très importantes, ces forces dépendent de la taille des microsystèmes. C'est pourquoi si l'on veut garder une force d'attraction suffisamment forte il est très difficile de miniaturiser ces systèmes, les bobines étant difficiles à réaliser en technologie planaire.

Les développements des technologies d'intégration 3D (résine épaisse, LIGA) ont permis à ce type de système de retrouver un regain d'intérêt [20,21]. Des actionneurs électromagnétiques ont été développés récemment à partir de polymères nanocomposites à base de SU-8 et de nanoparticules magnétiques de  $Fe_3O_4$  d'un diamètre inférieur à 15 nm afin qu'elles soient superparamagnétiques (Figure 1-6) [22].



**Figure 1-6. Image MEB d'une poutre de polymère en composite magnétique.**

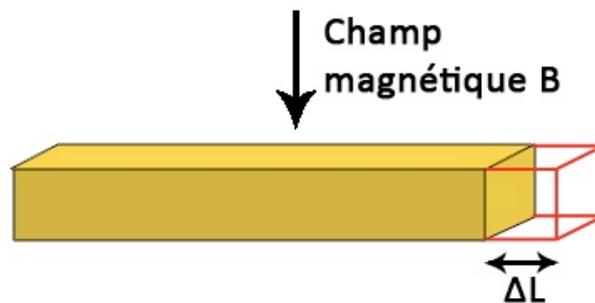
Ce type d'actionnement est aussi utilisé pour la réalisation de systèmes en microfluidique, tel que les valves en Ni/Fe avec un inductance montée dans le système (Figure 1-7) [23].



**Figure 1-7. Micro valve électromagnétique sur substrat de verre.**

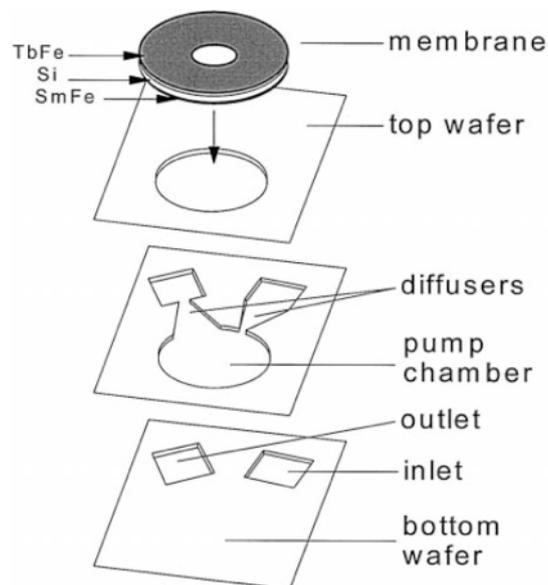
### 1.II.2.b Actionneurs magnétostrictifs

La magnétostriction est la propriété de certains matériaux comme certains composés de fer et de terres-rares [24,25] à subir des variations de dimensions sous l'effet d'un champ magnétique (Figure 1-8).



*Figure 1-8. Principe d'un actionneur magnétostrictif*

Les déformations de ce type de matériaux sont de l'ordre du micromètre. Ces matériaux ont l'avantage d'être très robustes. Ce type d'actionnement est apprécié, car il ne nécessite pas de contact. Il est donc surtout utilisé dans des milieux confinés. La Figure 1-9 montre la réalisation d'une micropompe à base de composant en TbFe et SmFe [25].



*Figure 1-9. Exemple de réalisation d'une micropompe à base de TbFe.*

### 1.II.3 Famille thermique ou à transformation de phase

Les actionneurs transforment ici une variation de température en énergie mécanique. L'énergie thermique peut être produite par différentes sources (effet

Joule, réaction chimique, lumière...). L'effet joule est la source la plus utilisée en microélectronique.

Leur principal inconvénient est leur lenteur, en effet les échanges thermiques sont des processus lents. La rapidité de l'échange va être dépendante de la taille de l'objet. Ainsi, en miniaturisant les objets les échanges vont être plus rapides.

### 1.II.3.a Actionneurs à dilatation de gaz (thermo-pneumatique)

Un gaz chauffé va se dilater (Figure 1-10).

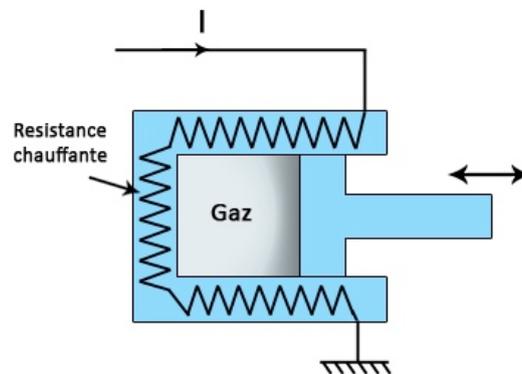
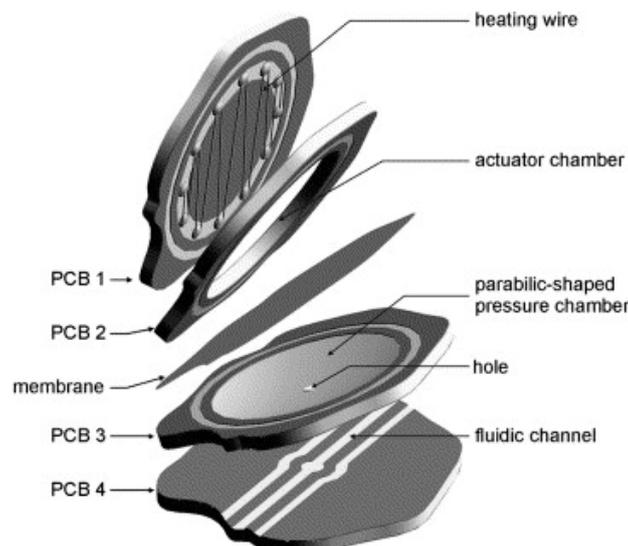


Figure 1-10. Principe d'actionnement utilisant la dilatation d'un gaz

On peut modéliser ceci simplement grâce à la loi des gaz parfaits :

$$PV=nRT$$

où P est la pression du gaz, V son volume, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits ( $R = 8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et n le nombre de moles. Cette propriété peut être exploitée pour créer un déplacement, on peut citer les travaux de Wego *et al.* avec la réalisation d'une micropompe [20] (Figure 1-11).

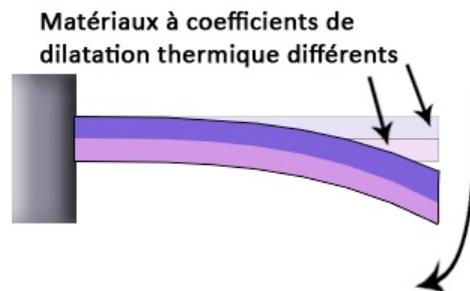


**Figure 1-11. Schéma d'un actionneur thermo-pneumatique de type membrane utilisant la technologie de circuit imprimé.**

### 1.II.3.b Actionneurs à dilatation de solide

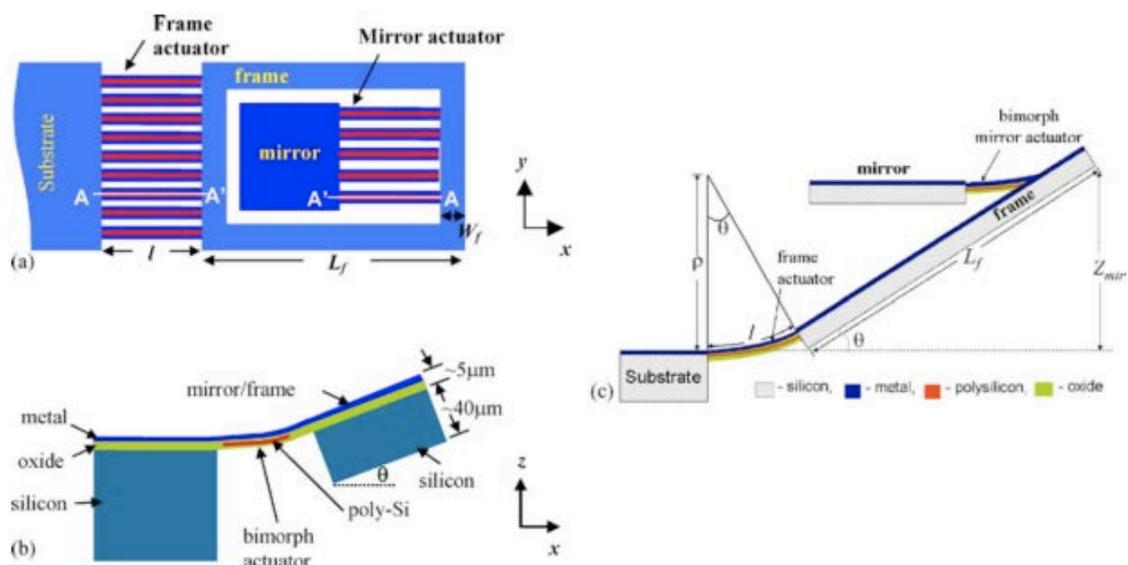
*Tout matériau se dilate avec la chaleur et peut ainsi être utilisé comme actionneur ou capteur thermique. Pour amplifier le déplacement de ces actionneurs, on usine le plus souvent des structures à doubles couches ou bimorphe (*

*Figure 1-12), avec un matériau qui se dilate moins qu'un autre [26, 27].*



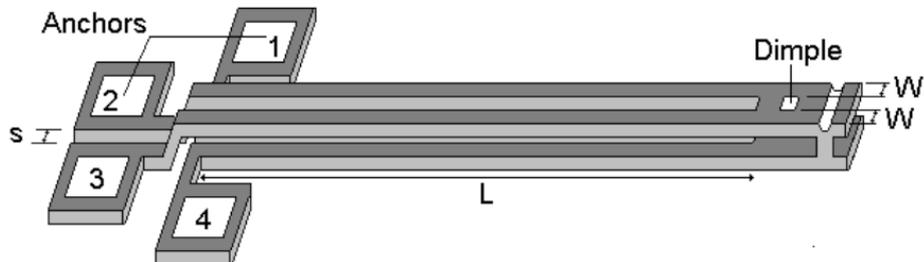
**Figure 1-12. Actionneur à bimorphe thermique.**

On peut citer l'exemple d'un microactionneur pour micro-miroirs à base de dioxyde de silicium et d'aluminium, une résistance de polysilicium est incorporée dans la couche de dioxyde de silicium pour former le dispositif de chauffage pour l'actionnement bimorphe (Figure 1-13) [27].



**Figure 1-13. Architecture d'un microactionneur bimorphe pour l'actionnement de micro-miroir ; (a) vue du dessus ; (b) et (c) vue en coupe.**

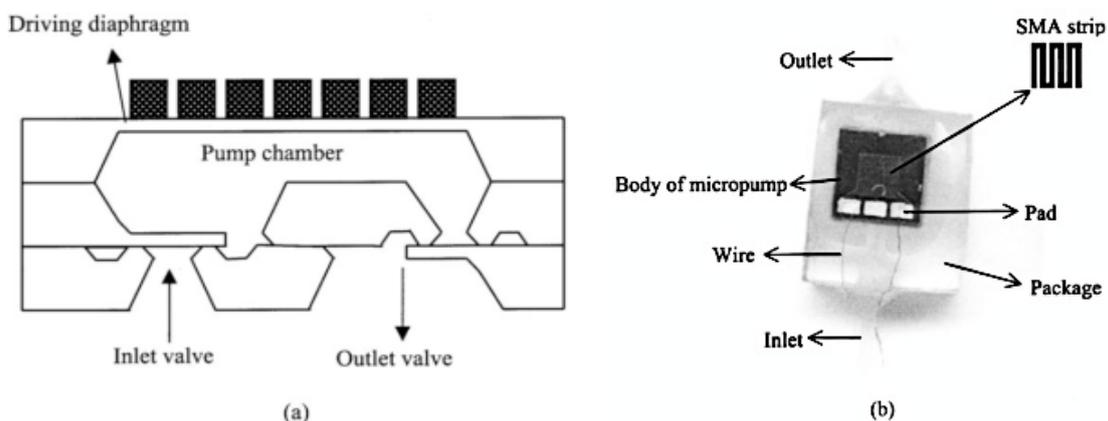
On peut citer aussi les actionneurs thermiques pseudo-bimorphe réalisé avec un seul matériau où une partie seulement est chauffée et se contracte. Sur ce principe, des mouvements combinés sont réalisables même en technologie planaire. Avec ici la réalisation d'un actionneur en polysilicium permettant des déplacements à la fois latéraux et verticaux pour la réalisation de microactionneurs pour l'optique (Figure 1-14) [28].



*Figure 1-14. Actionneur thermique à déplacements latéraux et verticaux.*

### 1.II.3.c Actionneur à transformation de phase

Ce type d'actionneur utilise la propriété qu'ont certains matériaux de se déformer quand ils sont proches de leur température de transformation de phase. Ces déformations sont très supérieures à celles produites par dilatation thermique. C'est le cas des alliages dits à mémoire de forme tel que le Titane-Nickel (TiNi) [29] ou encore de liquides encapsulés qui ont une température d'évaporation faible [30]. Ci-dessous (Figure 1-15), l'exemple d'une micro-pompe élaborée à partir d'un alliage à mémoire de forme (SMA) de TiNi formant une structure bimorphe avec le silicium [31].



*Figure 1-15. Micro-pompe à base d'alliage à mémoire de forme TiNi, (a) schéma en coupe, (b) photographie du microsystème.*

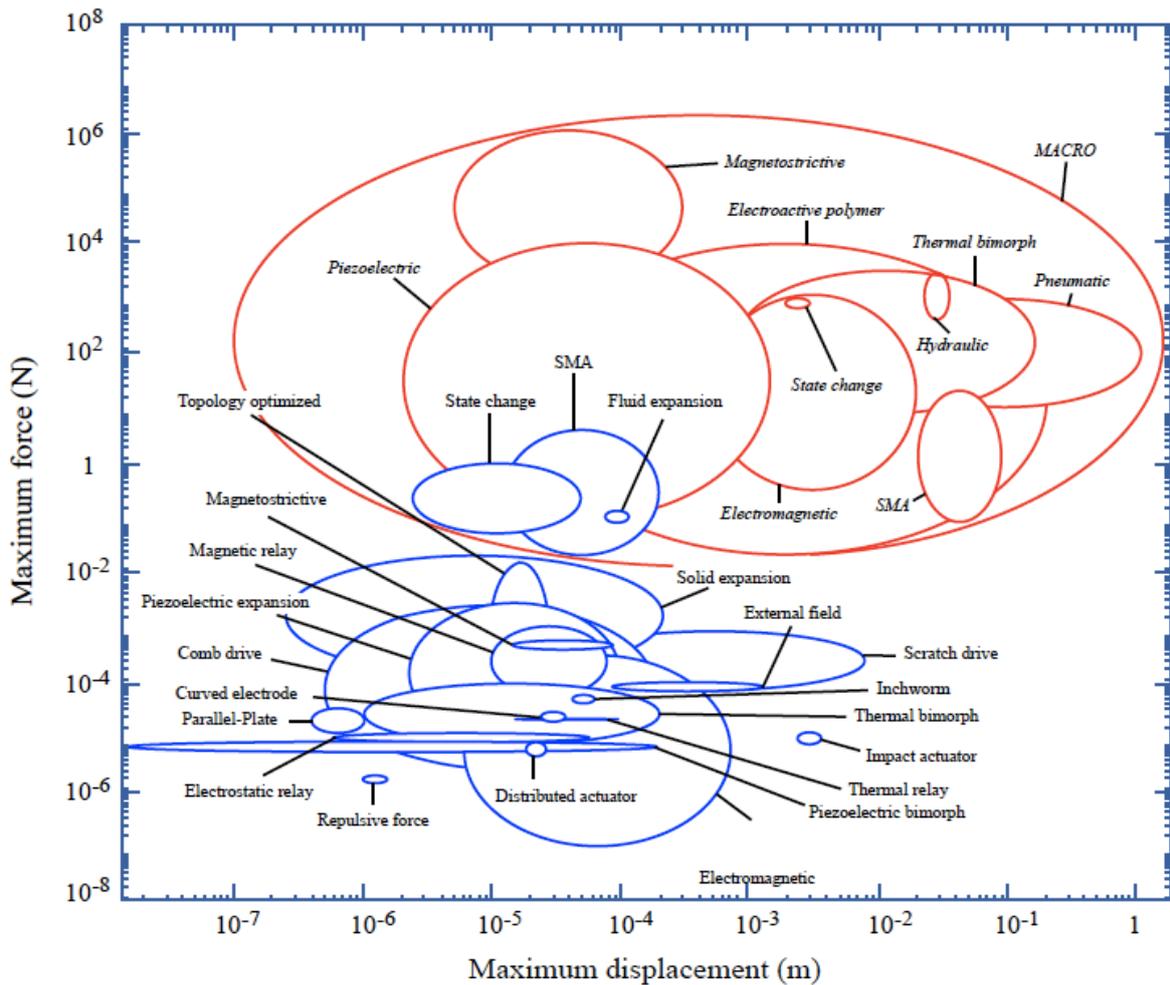
La grandeur de commande étant d'origine thermique, ces actionneurs sont très sensibles à la température ambiante. Leur intégration reste limitée dans les MEMS à notre connaissance.

**1.II.4 Comparaison des différents principes d'actionnement**

Une comparaison des microactionneurs et de leurs principales propriétés est donnée dans le Tableau 1-2, mettant en évidence les avantages mais aussi les inconvénients des microactionneurs non polymère :

	Electrostatique	Piézoélectrique	Magnétique	Thermique
<b>Force max</b>	+	++	+++	++
<b>Déformation max</b>	+	++	+++	+++
<b>Réponse</b>	+++	+++	++	+
<b>Faible tension</b>	+	++	+++	+++
<b>Facilité d'intégration</b>	+++	++	+	++
<b>Robustesse</b>	++	+++	+++	+++

*Tableau 1-2. Tableau de synthèse des différents types de microactionneurs et de leurs caractéristiques [32].*



*Figure 1-16. Maximum de force d'actionnement en fonction du maximum de déplacement pour les micro et macro-actionneurs [9].*

Le graphique montre la diversité des principes physiques d'actionnements qui peuvent être utilisés dans les microsystèmes. Les microactionneurs piézoélectrique et électrostatique couvrent une large gamme de force et d'actionnement, de nombreux démonstrateurs existent déjà. Cependant, les difficultés d'intégration ne doivent pas être oubliées (budget thermique, étapes de fabrications nombreuses...). Dans le domaine de la microfluidique qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse, les actionneurs intégrés sont par exemple des micropompes ou des outils de manipulation de gouttes. La technologie utilisée est souvent hybride : verre/silicium/polymère voire tout polymère, ce qui est un des objectifs de l'équipe Microsystème et Microfluidique de l'INL. En effet, les polymères possèdent des propriétés intéressantes pour la fabrication de microsystèmes : méthodes de fabrication collectives performantes (pressage à chaud, lithographie douce), transparence permettant des observations optiques (microscopie, fluorescence), variété de leur chimie de surface (greffage de molécules, fonctionnalisation, changement du caractère hydrophile/hydrophobe...).

Sur cette étude de 2005, les actionneurs polymères n'apparaissent pas à l'échelle des microsystèmes (et nous allons montrer que les études dans ce domaine ne sont pas nombreuses) alors que leurs performances d'actionnement sont parmi les meilleures à l'échelle macroscopique.

---

### 1.III Les polymères électroactifs (EAP)

Nous n'allons pas faire ici une présentation exhaustive des polymères du point de vue de la chimie organique, mais nous présenterons les différents types de polymères électroactifs (EAP ou *ElectroActive Polymers*) et leurs applications.

Les EAP sont classés en deux catégories principales [28, 29]:

- Les polymères électroactifs ioniques (ionic EAP),
- Les polymères électroactifs électriques (electric EAP).

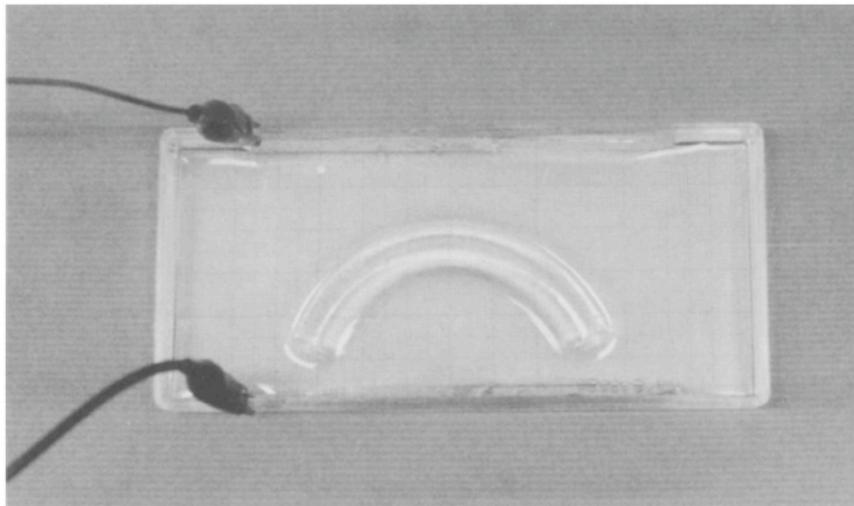
Par ailleurs, dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser aux EAP électriques de type nanocomposite, c'est-à-dire résultant de l'association d'une matrice polymère et d'une charge de nano-objets (particules ou fils). Ces différentes catégories sont succinctement présentées ci-après.

#### 1.III.1 Les EAP ioniques

Dans cette classe de polymères, les déformations sont provoquées par la migration d'ions ou de molécules au sein du matériau. Les polymères ioniques peuvent être séparés en trois familles : les gels ioniques, les composites polymère ionique/métal et les polymères conducteurs. [35].

### 1.III.1.a Gels ioniques

Un gel ionique se compose d'un réseau de polymère réticulé et d'un solvant. L'application d'une tension sur un gel ionique entraîne le mouvement des ions  $H^+$  au sein ou hors du gel, l'environnement acide devient basique créant ainsi respectivement des zones denses ou gonflées. La zone du gel proche de l'anode devient plus acide tandis que celle du côté de la cathode devient plus basique. La famille de gels la plus couramment utilisée en recherche est la PAA (acide polyacrylyte) et ses composés [31, 32]. La Figure 1-17 montre l'exemple d'un rectangle de gel de PAANa dans une solution de NaOH suffisamment éloigné des électrodes. De part l'augmentation de l'acidité du côté de l'anode, le gel enfle du côté de l'anode (en haut) et se plie du côté de la cathode (en bas). Le fléchissement est induit par les différentes vitesses de diffusion des ions dans le gel et la solution [36].



*Figure 1-17. Déformation d'un gel de PAANa (poly(sodium acrylate)) dans une solution de soude après application d'un champ électrique.*

### 1.III.1.b Composites polymère ionique/métal

Les composites polymère ionique/métal ou IPMC (Ionic Polymer-Metal Composite) sont des polymères électrolytiques pris en sandwich entre deux films minces métalliques. Les molécules d'eau sont couplées avec les cations, la distribution des cations et des anions est uniforme. L'application d'un champ électrique induit un déplacement des cations mobiles dans un réseau d'ions négatifs fixes vers l'anode et crée ainsi une déformation (Figure 1-18). La réponse de ce type d'actionneur n'est pas linéaire et seule la flexion est possible. La recherche s'oriente vers le Nafion [38] et le Flemion [39].

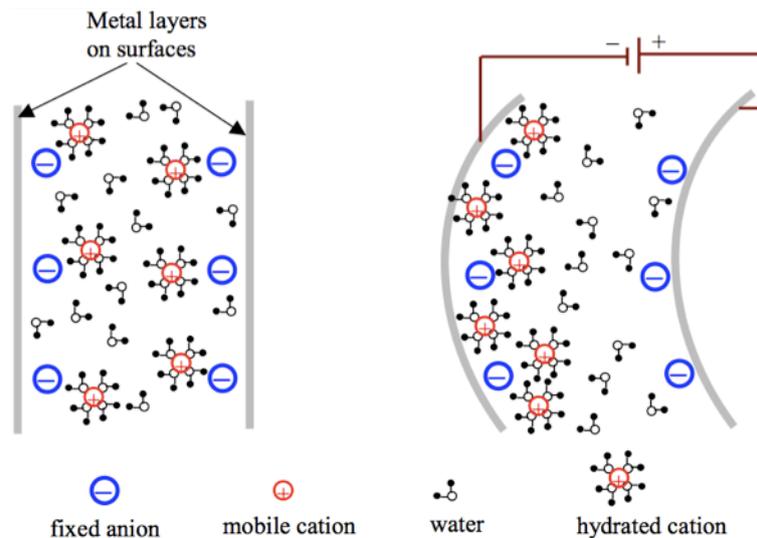


Figure 1-18. Principe d'actionnement des IPMC [40].

### 1.III.1.c Polymère conducteur

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui, soumis à un champ électrique, se gonflent grâce à un cycle d'oxydo-réduction qui provoque ainsi l'insertion et l'expulsion d'ions. Selon la polarité, l'oxydation ou la réduction se produisent au niveau des électrodes, la déformation est due essentiellement à l'ajout d'ions qui entraîne une variation de volume (Figure 1-19). Les principaux polymères conducteurs utilisés sont le polypyrrole et la polyaniline [41].

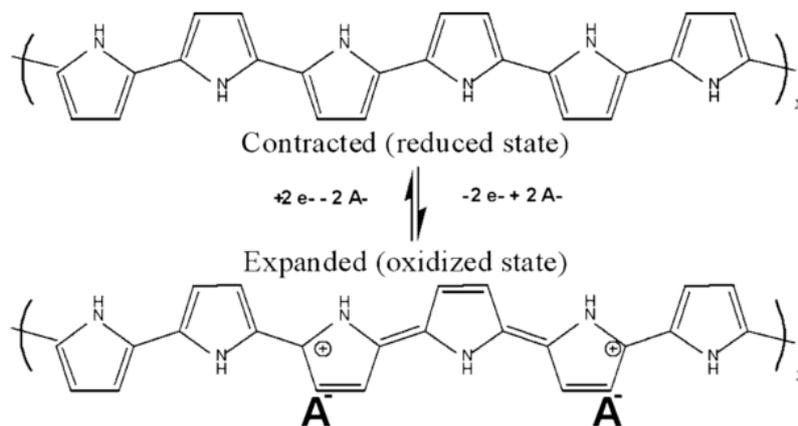


Figure 1-19. Schéma d'une chaîne de polypyrrole qui gonfle pendant l'oxydation (deux anions (A-) s'ajoutent pour équilibrer la charge et deux électrons sont expulsés) et se contracte en réduction avec un mouvement inverse des charges [42].

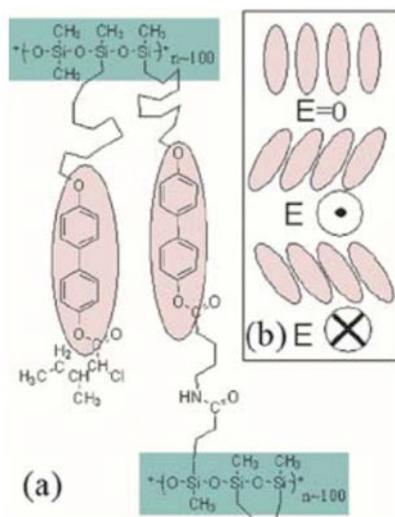
### 1.III.2 Les EAP électriques

Les polymères appartenant à cette classe répondent à un champ électrique et aux forces de Coulomb. Ces matériaux sont donc pris en sandwich entre deux

électrodes. On distingue dans cette famille de polymères électroactifs trois catégories [35].

### 1.III.2.a Polymères à cristaux liquides

Les polymères à cristaux liquides sont des matériaux composites comprenant des cristaux de polymères conducteurs (mésogènes) fixé à un squelette « souple » de polymère déformable. Le squelette « souple » permet aux cristaux de s'orienter librement tout en les empêchant de se déplacer. Deux modes d'actionnement sont possibles, soit de manière électrique soit thermique. Dans le cadre des recherches sur les polymères à cristaux liquides, on peut citer le copolymère de poly(vinylidène fluoride-trifluoroéthylène), utilisé dans le cas d'élastomère à cristaux liquide ferroélectrique (FLCE) [43]. La Figure 1-20 montre l'exemple d'un mésogène fixé sur son squelette et comment en fonction du champ électrique appliqué les cristaux ferroélectriques s'orientent. Le mouvement des cristaux entraîne les chaînes polymères auxquelles ils sont greffés, créant ainsi une déformation globale.



*Figure 1-20. (a) Mésogène de poly(vinylidène fluoride-trifluoroéthylène) (rouge) sur un squelette de siloxane (vert), (b) Orientation des mésogènes en fonction de l'orientation du champ électrique.*

### 1.III.2.b Polymères ferroélectriques (piézoélectriques)

Les polymères ferroélectriques sont des matériaux polaires qui sont également piézoélectriques. Pour inverser la polarisation, un champ électrique doit être appliqué (coercitif). Quand un champ électrique est appliqué, le matériau se contracte ou se dilate dans la direction du champ en fonction du sens de ce champ. Les matériaux les plus connus dans cette catégorie d'EAP sont le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et le poly(vinylidène fluoride-trifluoroéthylène) P(VDF-TrFE) utilisé pour réaliser des micro-pompes [44 – 46]. Le PVDF possède plusieurs phases cristallines différentes, il présente des propriétés piézoélectriques seulement dans la phase dite de type beta, pour toutes les autres phases il est non-piézoélectrique mais seulement diélectrique [47].

L'exemple ci-dessous montre la réalisation de cellules de braille réalisées à partir de P(VDF-TrFE). Le but est de réaliser un réseau de huit plots indépendants qui vont se lever ou non pour retranscrire l'écriture braille. Chaque plot est actionné par une tige de polymère piézoélectrique [48].

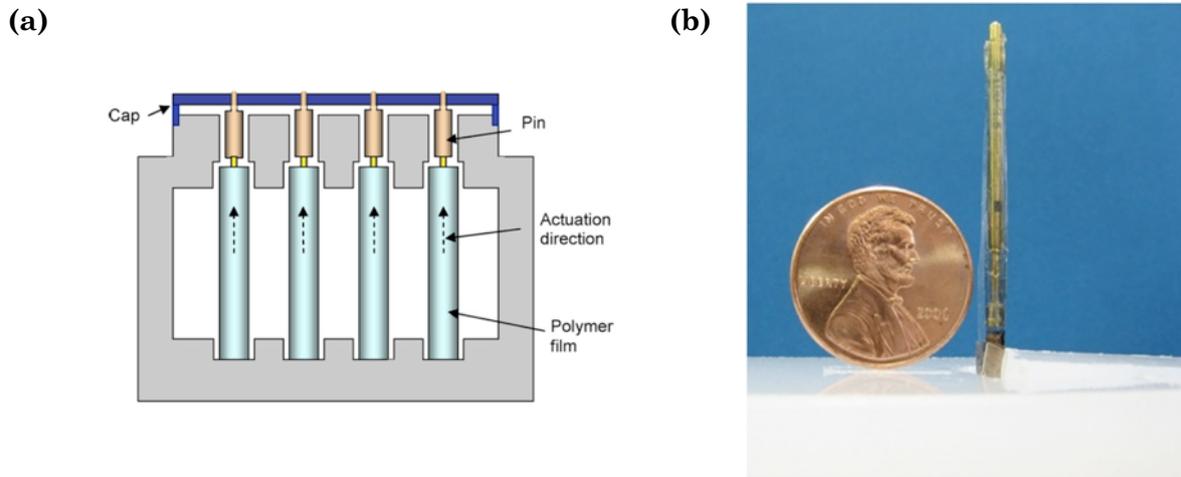


Figure 1-21. Schéma d'une cellule de braille à base de poly(vinylidène fluoride-trifluoroéthylène-chlorofluoroéthyle) (a) et photographie d'un actionneur (b).

### 1.III.2.c Polymères électrostrictifs

Tout élastomère diélectrique polarisé par une paire d'électrodes va subir une déformation dans le sens de la contraction suivant la direction du champ (Figure 1-22). Cette déformation étant indépendante du sens du champ, il ne s'agit pas de l'effet piézoélectrique inverse. Cette réponse électromécanique appelée électrostriction peut provenir de deux mécanismes différents : la force de Maxwell et l'électrostriction intrinsèque [35, 48].

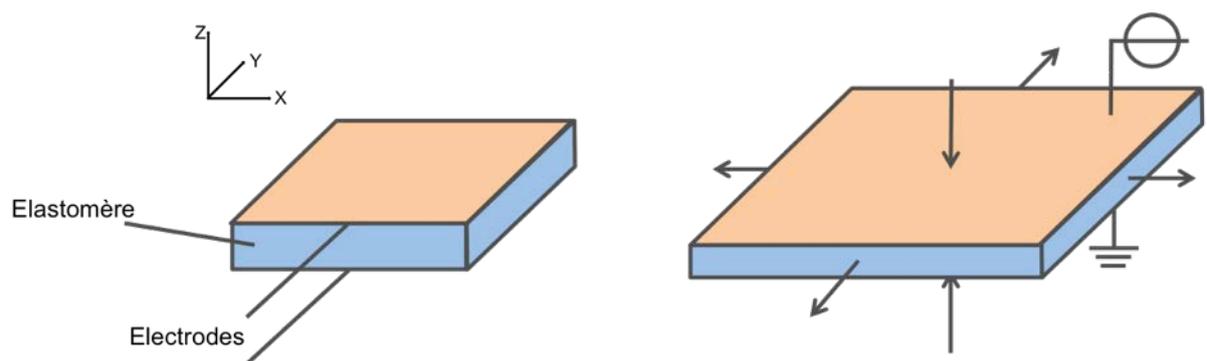


Figure 1-22. Schéma du mécanisme d'électrostriction d'un élastomère entre deux électrodes, avant et après application d'une tension.

La force de Maxwell est la résultante de l'attraction coulombienne entre les charges induites sur les faces des deux électrodes. L'électrostriction intrinsèque résulte de la réorientation des dipôles induits ou permanents au sein du matériau.

Tous les élastomères sont soumis à ces deux effets mais selon leur nature, un mécanisme peut très largement prévaloir sur l'autre. Ainsi dans les élastomères amorphes l'effet de Maxwell est très largement prépondérant (polydiméthylsiloxane (PDMS) [6, 49, 50]). Au contraire, dans les élastomères polaires [35] et/ou présentant des interfaces entre nano-domaines de permittivité diélectrique différentes [49], l'électrostriction intrinsèque peut prédominer.

Une approche pour augmenter la réponse électromécanique d'un élastomère électrostrictif consiste à disperser dans la matrice polymère une nano-charge. Le but est autant d'augmenter la permittivité diélectrique (impact tant sur l'effet de Maxwell que sur l'électrostriction intrinsèque) que de créer des nano-domaines (impact sur l'électrostriction intrinsèque).

Les matériaux utilisés au cours de ce travail étant de type électrostrictif, une description plus détaillée de l'effet de Maxwell et de l'électrostriction intrinsèque fait l'objet du paragraphe 1.IV.1.

### 1.III.3 Avantage et inconvénient des EAP électriques et ioniques

Un résumé des avantages et inconvénients des polymères électroactifs sélectriques et ioniques a été présenté par Bar-Cohen [52]. Les EAP électroniques ont comme avantages d'avoir un temps de réponse rapide de quelques millisecondes, ils peuvent fonctionner à l'air sans contrainte et développer des forces d'actionnement relativement élevées. Cependant, ces polymères nécessitent un champ électrique élevé ( $>100\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , soit 10kV pour un film de  $100\mu\text{m}$  d'épaisseur), proche du niveau de claquage, pour être mis en mouvement.

En revanche, les polymères électroactifs ioniques ont l'avantage de pouvoir se déformer sous une tension faible (1-2 V) et de développer de larges déformations en flexion. Cependant, ils présentent plusieurs inconvénients : ils ne peuvent maintenir une déformation sous une tension continue (sauf pour les polymères conducteurs), ils ont un temps de réponse long (de l'ordre de la seconde), ils ne développent une plus faible force d'actionnement comparé au EAP électriques.

---

## 1.IV MEMS actionneurs à film polymère électrostrictif

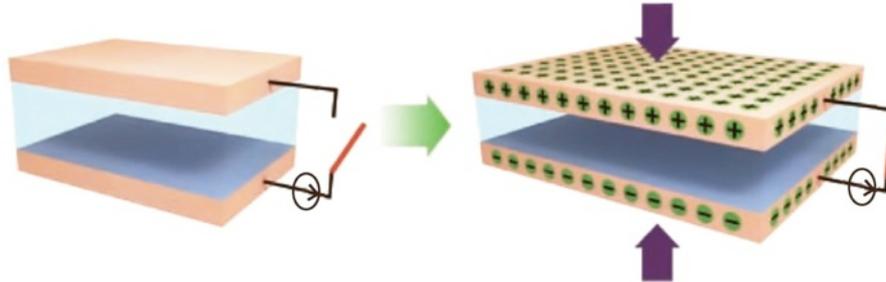
---

### 1.IV.1 Principe d'électrostriction

Deux mécanismes sont présents lors de l'actionnement : une déformation due à la force de Maxwell sur les électrodes  $S_{\text{Max}}$  et une déformation électrostrictive intrinsèque  $S_E$ .

### 1.IV.1.a Force de Maxwell

La force de Maxwell résulte des interactions électrostatiques entre les deux électrodes chargées. Lorsqu'un champ électrique est appliqué de part et d'autre d'un film mince d'élastomère, celui-ci se déforme par attraction des charges à la surface des électrodes (Figure 1-23)[53].



*Figure 1-23. Forces de Maxwell provenant de l'interaction de Coulomb entre deux électrodes chargées de signes opposés lorsqu'une tension est appliquée [49].*

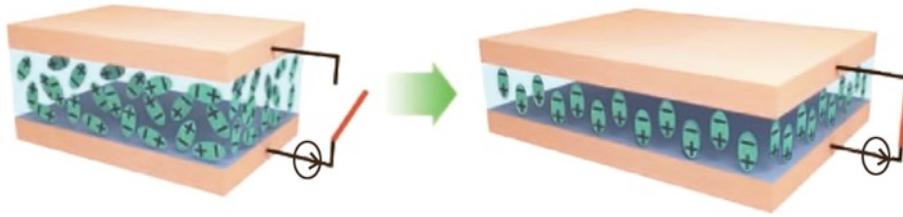
La déformation  $S_{Max}$  entre les deux électrodes dans la direction du champ électrique s'exprime tel que [54] :

$$S_{Max} = -\frac{\epsilon_r' \times \epsilon_0 \times E^2}{Y} \quad \text{Eq. - 1. 2}$$

avec  $Y$  le module d'Young du diélectrique. L'effet de Maxwell est proportionnel au carré du champ électrique.

### 1.IV.1.b Principe d'électrostriction intrinsèque

L'électrostriction est un comportement quadratique entre le déplacement élastique d'un diélectrique et le champ électrique qui lui est appliqué. La déformation qui en résulte est indépendante de la polarité du champ électrique. Les dipôles présents au sein du diélectrique, orientés de manière aléatoire, se réorientent selon le champ électrique qui leur est appliqué et s'attirent mutuellement. Ce mouvement microscopique induit la déformation macroscopique du polymère (Figure 1-24).



**Figure 1-24. Effet électrostrictif intrinsèque provenant du couplage entre la polarisation et la réponse mécanique [49].**

Les recherches sur l'électrostriction commencèrent en 1986 [55] avec Anderson qui mit en évidence la déformation du PVDF (non-piézoélectrique) sous un champ électrique, celle-ci n'étant pas seulement due aux forces de Maxwell (interaction de Coulomb). Ces modèles ont ainsi ouvert de nouvelles perspectives dans la réalisation de micro-actionneurs à base de polymère.

Dans un matériau polarisé, de polarisation uniforme, la déformation hors plan d'un film libre due à l'électrostriction s'écrit [54] :

$$S_E = Q \times P^2 \quad \text{Eq. - 1. 3}$$

où  $Q$  représente le coefficient intrinsèque électrostrictif et  $P$  la polarisation induite par le champ électrique dans le diélectrique. L'expression de la polarisation dans le cas d'un diélectrique parfait s'écrit :

$$P = \epsilon_0 \times (\epsilon'_r - 1) \times E \quad \text{Eq. - 1. 4}$$

$\epsilon'_r$  est la partie réelle de la permittivité relative, ainsi l'équation (Eq. - 1. 3) de la déformation devient :

$$S_E = Q \times \epsilon_0^2 \times (\epsilon'_r - 1)^2 \times E^2 \quad \text{Eq. - 1. 5}$$

Il apparaît que le matériau diélectrique réagira de manière plus importante si la permittivité relative est plus élevée.

### 1.IV.1.c Déformation globale

Le calcul de la déformation globale pour un film polymère électrostrictif libre électrodé est donné dans [54] et les principaux résultats sont rappelés ici. Deux modes d'actionnements s'ajoutent : la déformation totale  $S_{tot}$  du film mince s'écrit en ajoutant les équations Eq. - 1. 5 et Eq. - 1. 2 :

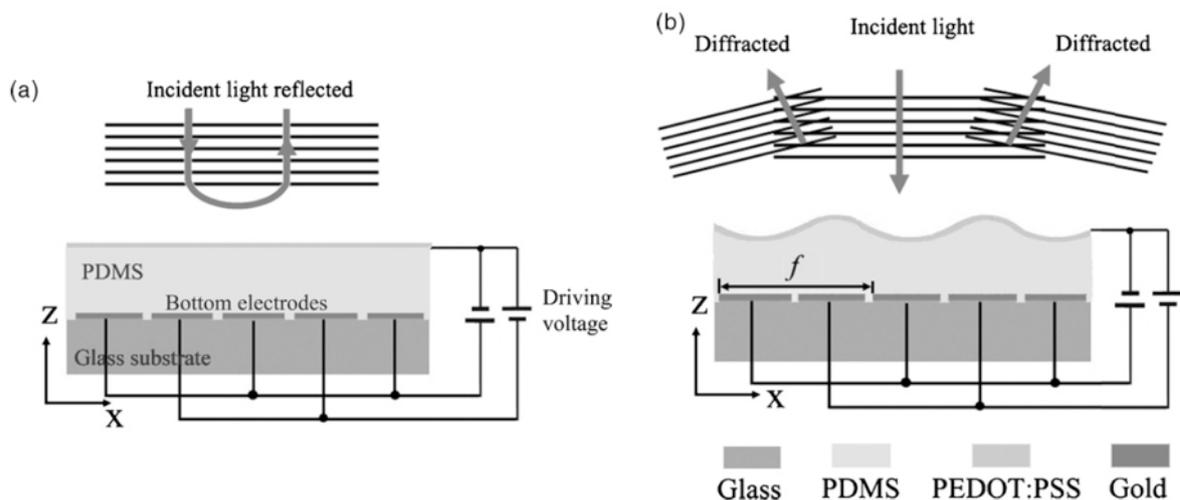
$$S_{tot} = S_E + S_{Max} = M \times E^2 \quad \text{Eq. - 1. 6}$$

Le coefficient  $M$  est appelé coefficient d'électrostriction apparente pour la déformation dans la direction du champ électrique appliqué. Selon la nature du polymère, on aura une dominance des forces de Maxwell ou de l'électrostriction intrinsèque.

### 1.IV.2 Application à la réalisation de MEMS actionneurs

A l'échelle des MEMS et en excluant les polymères utilisés comme matériaux de structure, les applications des polymères ne sont pas nombreuses dans la littérature. Nous pouvons toutefois citer des exemples de microsystèmes pour l'optique, domaine qui ne nécessite pas de développer des forces importantes et des réalisations de membranes pour des systèmes en microfluidique.

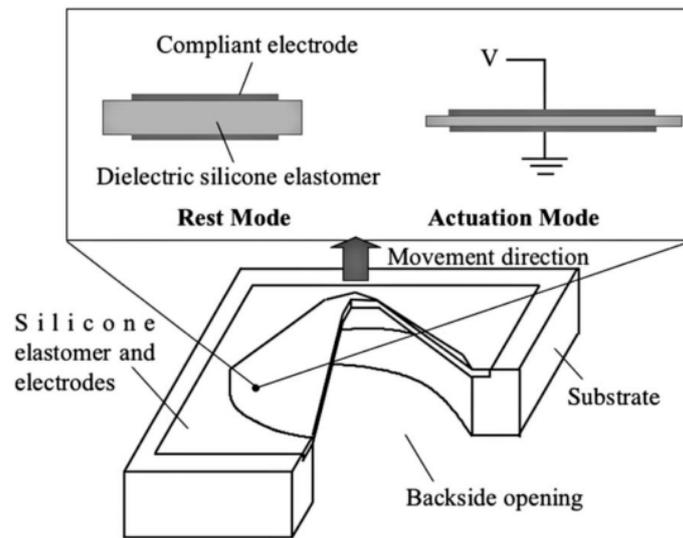
Nous pouvons citer une première application qui utilise le PDMS à la fois pour ses propriétés de polymère électrostrictif (au travers de la force de Maxwell), mais aussi pour ses propriétés optiques [56]. Le but ici est de moduler les faisceaux émis par des objets célestes. Lorsque un faisceau de lumière arrive sur Terre, son passage dans l'atmosphère le déforme. A l'aide d'un réseau constitué d'électrodes d'or (électrodes inférieures), d'un film mince de PDMS et d'une fine couche de PEDOT (électrode supérieure souple), il est possible d'adapter le profil de surface du polymère afin de créer des formes sinusoidales qui vont modifier la marche le faisceau réfléchi (Figure 1-25).



**Figure 1-25. Principe d'opération : (a) sans application d'une tension, la lumière est réfléchi sur les électrodes d'or, (b) avec l'application d'une tension, création d'un réseau à la surface du polymère diffractant la lumière incidente.**

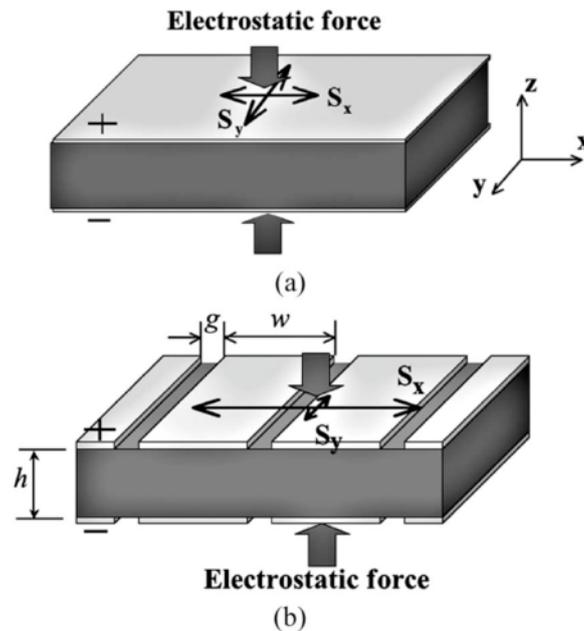
Le PDMS est largement utilisé pour la réalisation de systèmes en microfluidique. Ce polymère présente les avantages d'être biocompatible, chimiquement inerte, transparent et souple [57]. Il peut être structuré par lithographie douce (moulage) [58] et collé de manière irréversible sur du verre [59].

Une des applications réalisées par Pimpin *et al.* est le développement d'un actionneur de type diaphragme à base de PDMS électrodé [5]. Le principe est celui présenté jusqu'à présent, c'est à dire, un film de polymère pris en sandwich entre deux électrodes d'or et collé sur un substrat au dessus d'une ouverture circulaire. En appliquant une tension sur les électrodes, le film de polymère se contracte grâce aux forces de Maxwell. Comme le film est fixé sur un support et que son volume reste constant, on observe un flambage de celui-ci (Figure 1-26).



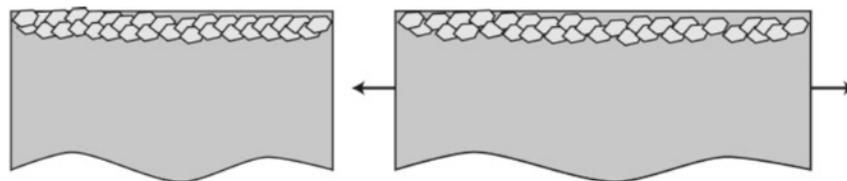
**Figure 1-26. Principe de l'actionneur de Pimpin.**

Le PDMS utilisé est le Silgar 186, le film fait  $40\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et les électrodes sont constituées d'un multicouche Cr/Au/Cr (10/150/10 nm). Le film de PDMS a un module d'Young de 0,7 MPa alors que l'or a un module de 77 GPa. Afin d'améliorer les déformations, Pimpin *et al.* proposent de structurer les électrodes. Ils mettent ainsi en évidence que la déformation dépend du rapport  $w/h$  entre la largeur des structures des électrodes et l'épaisseur du film et du rapport  $g/w$  entre la taille des écarts entre les électrodes et la largeur des structures. Ils ont expérimentalement réussi à obtenir une déformation de  $112\ \mu\text{m}$  (diamètre membrane = 2 à 4 mm) pour un champ électrique élevé d'environ  $80\ \text{V}/\mu\text{m}$  (tension sinusoïdale unipolaire de 2 kV) (Figure 1-27).



**Figure 1-27. Types d'électrodes : pleines (a), structurées (b).**

Un autre exemple de réalisation de MEMS à base de PDMS est celui de l'équipe *Microsystems for Space Technologies Laboratory* de l'EPFL [45–47, 57]. Les électrodes utilisées ici ne sont plus de l'or évaporé, mais sont constituées par une fine couche d'ions (Au) implantés. Les ions implantés forment des clusters, libres de se déplacer avec le polymère et qui permettent d'obtenir de plus larges déformations. De plus, la quantité de clusters en surface du film est suffisante pour garder une bonne conductivité.



**Figure 1-28. Electrodes souples obtenues par implantation ionique d'espèces conductrices, formant ainsi un ensemble de clusters libre de se déplacer [60].**

Le film de PDMS fait environ  $20\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et les ions sont implantés sur une profondeur de  $25\ \text{nm}$ . Pour ce type de structure, la déformation maximale en traction obtenue avant la perte de conduction des électrodes est supérieure à 170%.

Un exemple de réalisation de l'équipe de l'EPFL est présenté Figure 1-29.a. Il s'agit de membranes de PDMS de 3 mm de diamètre et d'environ 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les puces sont testées en appliquant des tensions élevées et une pression qui contraint la membrane et favorise le sens de déplacement. La photographie Figure 1-29.b montre la déformation d'une des membranes après application d'une tension de 1600 V.



**Figure 1-29. Photographies d'une puce avec 4 actionneurs en PDMS de 3mm de diamètre (a) et test sur une des membranes à 0V et 1600V (b)(une pression de 125 Pa est appliquée sous la membrane pour favoriser la direction du déplacement) [51].**

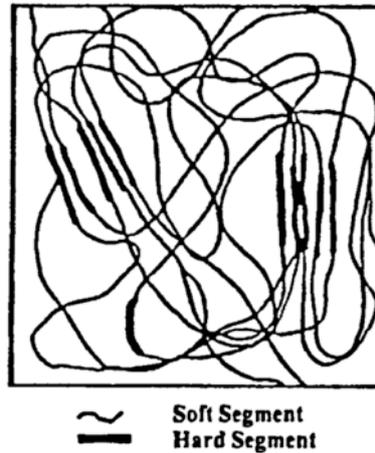
La déformation maximale obtenue pour ces dispositifs est de 750  $\mu\text{m}$  pour une tension appliquée proche de 2 kV, soit un champ d'environ 65  $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ .

## 1.V Intérêt du polyuréthane et de l'incorporation de nanoparticules

### 1.V.1 Electrostriction dans le polyuréthane

Il a été présenté les différents types de polymères électroactifs ainsi que quelques exemples de réalisations de microsystèmes à base du polymère PDMS. Le polymère étudié pendant ce travail de thèse a été le polyuréthane (PU). Bien que ce matériau soit le plus souvent utilisé pour ses qualités de résistance chimique ou pour faire de l'encapsulation [61], il présente également de bonnes propriétés d'électrostriction. Cependant, bien que de plusieurs groupes aient mis en évidence cette qualité [53,62–65], la réalisation et la caractérisation de microsystèmes à base de polyuréthane ont été très peu traitées. Nous pouvons citer les travaux récents d'une équipe au LGEF qui réalisa des tests sur une poutre macrométrique à base de polyuréthane [66] ou encore la réalisation de capteurs pour la récupération d'énergie [67].

Le polyuréthane présente un effet électrostrictif intrinsèque provenant de la présence dans sa matrice de segments mous et de segments durs polaires qui s'orientent selon la présence d'un champ électrique (Figure 1-30). Les segments durs sont noyés dans la matrice de segments mous et sont libres de se mouvoir. De plus, Guillot [64] a suggéré que l'effet électrostrictif dans le polyuréthane dépend aussi de la présence de charges d'espace piégées aux interfaces entre les régions de segments mous et segments durs.



**Figure 1-30. Morphologie du polyuréthane [64].**

Diaconnu *et al.* ont montré que la déformation due à l'électrostriction  $S_E$  prédomine sur la composante de Maxwell, celle-ci étant estimée par l'auteur à 0,12% de la déformation totale [63]. Ainsi, pour le cas particulier du polyuréthane, la composante de Maxwell est négligée dans la déformation globale. Le coefficient  $M$  est donc directement relié au coefficient  $Q$  d'électrostriction par :

$$M = \varepsilon_0^2 \times (\varepsilon_r' - 1)^2 \times Q \quad \text{Eq. - 1. 7}$$

Plusieurs études ont montré expérimentalement que le coefficient intrinsèque d'électrostriction  $Q$  est inversement proportionnel au produit du module d'Young du matériau et de sa permittivité relative [63,64,68], tel que :

$$Q \propto \frac{1}{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r' \times Y} \quad \text{Eq. - 1. 8}$$

Pour les matériaux dont la permittivité relative est très supérieure à 1 (7 à 8 pour le polyuréthane [62,63]), le coefficient  $M$  est proportionnel au module d'Young et à la permittivité relative :

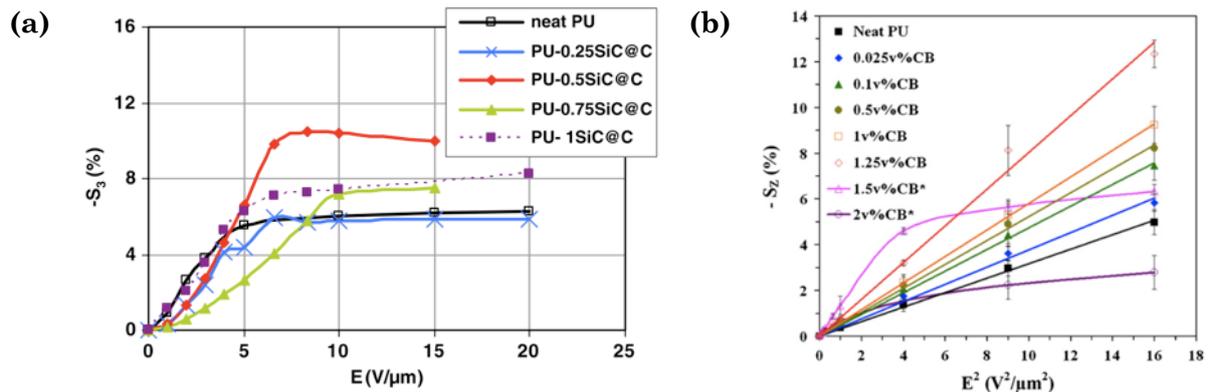
$$M \propto \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r'}{Y} \quad \text{Eq. - 1. 9}$$

Cette relation de proportionnalité montre que la déformation due à l'électrostriction va dépendre de deux paramètres importants qui sont la permittivité relative du matériau et son module d'Young. Ces deux paramètres seront étudiés pour le polyuréthane dans le chapitre 3 de cette thèse.

### 1.V.2 Polyuréthane composite

Pour augmenter les performances d'actionnement du polyuréthane, les recherches se sont orientées vers l'ajout de nanocomposants au sein de la matrice du polymère pour le rigidifier et/ou augmenter sa permittivité [54,65,67,69].

Préalablement à cette thèse, le LGEF avait montré qu'une augmentation significative des déformations de films libres de polyuréthane pouvait être obtenue grâce à l'ajout de nanoparticules conductrices ou semi conductrices.



**Figure 1-31. Evolution de l'amplitude de déformation de films libres en fonction du champ électrique appliqué pour du PU pur et composite, (a) SiC [65] et (b) CB [54].**

Les tests ont été faits sur des films libres placés entre deux électrodes. La déformation hors plan a été mesurée à l'aide d'un interféromètre laser. La présence de nanofils de carbure de silicium (SiC) et de noir de carbone (*Carbon Black* ou CB) augmente l'amplitude des déformations lorsqu'un champ électrique est appliqué. La déformation augmente avec la concentration de nanocomposants jusqu'à atteindre un palier. Au-delà d'une certaine concentration (seuil de percolation), le polymère devient conducteur et perd ses propriétés d'électrostriction (Figure 1-31). L'étude sur les nanoparticules de noir de carbone a mis en avant une modification du module d'Young et de la permittivité relative du polymère, le module passe de 37MPa à 44MPa pour une quantité de noir de carbone de 1,25% en volume et la permittivité augmente de 6,5 à 53 à 0,1Hz. On remarque que les champs appliqués sont de l'ordre de quelques volts par micromètre, ce qui est plus faible que dans les exemples présentés pour le PDMS.

Le polyuréthane et l'ajout de nanoparticules présentent donc un potentiel intéressant dans le cadre de la réalisation de microsystèmes à base de polymère, car cela peut permettre d'améliorer significativement les performances d'actionnement.

## Conclusion du chapitre I

L'objectif de cette étude est d'évaluer la faisabilité de l'intégration du polyuréthane dans des dispositifs MEMS afin de proposer une alternative aux solutions classiques connues telles la piézoélectricité, l'électromagnétisme et l'électrostatique. En effet, le critère majeur de cette étude est le caractère souple, peu coûteux et aisément usinable du prototype pour la réalisation de microsystèmes en microfluidique. Le polyuréthane, matériau souple possédant des propriétés d'actionnement prometteuses, semble être un très bon candidat pour développer un micro-actionneur opérationnel à température ambiante.

Le polymère le plus couramment utilisé dans les microsystèmes est le PDMS pour sa simplicité d'intégration et de fabrication et son faible module d'Young qui permet d'obtenir de larges déformations. Cependant, celles-ci sont obtenues en appliquant de forts champs électriques. Les travaux du LGEF ont montré que le polyuréthane chargé en nanoparticules augmente l'électrostriction du matériau qui offre ainsi des perspectives très intéressantes pour la réalisation de MEMS actionneurs. A notre connaissance, au démarrage de cette thèse, aucune équipe de recherche n'avait publié un microsystème à base de polyuréthane.

Cette intégration du polyuréthane dans une filière MEMS a nécessité un important travail technologique qui va être présenté dans le chapitre suivant. Nous avons montré que l'électrostriction est dépendante de la permittivité et du module d'Young du matériau. C'est pourquoi un travail de caractérisation préalable a été effectué

## Références bibliographiques

- [5] PIMPIN A., SUZUKI Y., KASAGI N. Microelectrostrictive Actuator With Large Out-of-Plane Deformation for Flow-Control Application. *Journal of Microelectromechanical Systems*. Jun 2007, vol. 16, n° 3, pp. 753–764.
- [6] ROSSET S., NIKLAUS M., STOJANOV V., et al. Ion-implanted compliant and patternable electrodes for miniaturized dielectric elastomer actuators. In: Bar-Cohen Y, editor. *Proceedings of SPIE, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. SPIE; 2008.pp. 69270W–1–69270W-10.
- [7] ALLISON D. F., BAKER O., MOORE G. E. Planar silicon diodes and transistors. *IRE Transactions on Electron Devices*. 1961, vol. 7, n° 2, pp. 178.
- [8] WICKSTROM R. A., DAVIS J. R. Gate Transistor. *IEEE Transactions on Electron Devices*. IEEE; 1967, vol. 14, n° 3, pp. 117–133.
- [9] BELL D. J., LU T. J., FLECK N. A, et al. MEMS actuators and sensors: observations on their performance and selection for purpose. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1 Jul 2005, vol. 15, n° 7, pp. S153–S164.
- [10] TABIB-AZAR M. *Microactuators: Electrical, Magnetic, Thermal, Optical, Mechanical, Chemical and Smart Structures*. Kluwer Aca. Boston: Kluwer Academic Publishing; 1998.pp. 300.
- [11] CORDIER D. *Cours de physique - Électromagnétisme - Tome 1*. Paris: DUNOD; 2004.pp. 288.
- [12] CZARNECKI P., ROTTENBERG X., SOUSSAN P., et al. Effect of substrate charging on the reliability of capacitive RF MEMS switches. *Sensors and Actuators A: Physical*. Elsevier; Sep 2009, vol. 154, n° 2, pp. 261–268.
- [13] ROCHA L. A., CRETU E., WOLFFENBUTTEL R. F. Full characterisation of pull-in in single-sided clamped beams. *Sensors and Actuators A: Physical*. Feb 2004, vol. 110, n° 1-3, pp. 301–309.
- [14] HAH D., HUANG S. T.-Y., TSAI J.-C., et al. Low-Voltage, Large-Scan Angle MEMS Analog Micromirror Arrays With Hidden Vertical Comb-Drive Actuators. *Journal of Microelectromechanical Systems*. Apr 2004, vol. 13, n° 2, pp. 279–289.
- [15] HASHIMOTO K.-YA. Demands of highly piezoelectric materials for radio frequency acoustic wave devices. *physica status solidi (a)* [en ligne]. 10 May 2011, vol. 208, n° 5, pp. 1084–1092. Disponible sur : <<http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201000589>> (consulté le 13 Sep 2012).
- [16] WU T.-TSONG, HUANG Z.-GUI, LIU S.-YANG. Surface acoustic wave band gaps in micro-machined air/silicon phononic structures — theoretical calculation and experiment. *Zeitschrift für Kristallographie*. Oct 2005, vol. 220, n° 9-10, pp. 841–847.

- [17] VASIC D., COSTA F. Applications des éléments piézoélectriques en électronique de puissance. Techniques de l'ingénieur, Composants actifs en électronique de puissance. Techniques de l'ingénieur; 2011.pp. D 3 235-1 - D 3 235-24.
- [18] GARDNER J. W. Microsensors: Principles and Applications. Chichester: John Wiley & Sons; 1994.pp. 344.
- [19] LITTRELL R. J. High Performance Piezoelectric MEMS Microphones. The University of Michigan; 2010.pp. 111.
- [20] SADLER D. J., LIAKAPOULOS T. M., AHN C. H. A universal electromagnetic microactuator using magnetic interconnection concepts. Journal of Microelectromechanical Systems. Dec 2000, vol. 9, n° 4, pp. 460-468.
- [21] LEHR H., EHRFELD W., SCHMIDT M., et al. Application of the LIGA technique for the development of microactuators based on electromagnetic principles. Journal of Micromechanics and Microengineering. 1 Dec 1992, vol. 2, n° 4, pp. 229-233.
- [22] ERGENEMAN O., SUTER M., CHATZIPIRPIRIDIS G., et al. Characterization and actuation of a magnetic photosensitive polymer cantilever. 2009 International Symposium on Optomechatronic Technologies. IEEE; 2009.pp. 266-270.
- [23] SADLER D., OH K., AHN C. A new magnetically actuated microvalve for liquid and gas control applications. The 10th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators [en ligne]. Sendai, Japon: Transducers '99; 1999.pp. 1812-1815. Disponible sur : <<http://small.buffalo.edu/data/C-1999Transducerpp1812-1815.pdf>> (consulté le 29 Aug 2012).
- [24] HONDA T., ARAI K. I., YAMAGUCHI M. Fabrication of magnetostrictive actuators using rare-earth (Tb,Sm)-Fe thin films (invited). Journal of Applied Physics. 1994, vol. 76, n° 10, pp. 6994.
- [25] QUANDT E., LUDWIG A. Magnetostrictive actuation in microsystems. Sensors and Actuators A: Physical. Apr 2000, vol. 81, n° 1-3, pp. 275-280.
- [26] SEHR H., TOMLIN I. S., HUANG B., et al. Time constant and lateral resonances of thermal vertical bimorph actuators. Journal of Micromechanics and Microengineering. 1 Jul 2002, vol. 12, n° 4, pp. 410-413.
- [27] JAIN A., QU H., TODD S., et al. A thermal bimorph micromirror with large bi-directional and vertical actuation. Sensors and Actuators A: Physical. Jul 2005, vol. 122, n° 1, pp. 9-15.
- [28] ZELINSKI S. Design of Vertical-Lateral Thermal Actuators for MEMS[en ligne]. University of California, Berkeley. Berkeley; 2001.pp. 1-4. Disponible sur : <<http://robotics.eecs.berkeley.edu/~pister/245/project/Zelinski.pdf>> (consulté le 17 Sep 2012).

- [29] LEE A. P., CIARLO D. R., KRULEVITCH P. A., et al. A practical microgripper by fine alignment, eutectic bonding and SMA actuation. *Sensors and Actuators A: Physical*. Elsevier; Jun 1996, vol. 54, n° 1-3, pp. 755–759.
- [30] KATO S. Simulation of a gas-liquid phase-change micro-actuator. *Computers & Industrial Engineering*. Dec 1997, vol. 33, n° 3-4, pp. 609–612.
- [31] XU D., WANG L., DING G., et al. Characteristics and fabrication of NiTi/Si diaphragm micropump. *Sensors and Actuators A: Physical*. Aug 2001, vol. 93, n° 1, pp. 87–92.
- [32] LIVERMORE C. course materials for 6.777J / 2.372J Design and Fabrication of Microelectromechanical Devices, Spring 2007. MIT OpenCourseWare(<http://ocw.mit.edu/>) [en ligne]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology; 2007, pp. 50. Disponible sur : <<http://ocw.mit.edu/courses/electrical-engineering-and-computer-science/6-777j-design-and-fabrication-of-microelectromechanical-devices-spring-2007/lecture-notes/07lecture21.pdf>>
- [33] BAR-COHEN Y. Electroactive polymers: current capabilities and challenges. *Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials Symposium, EAPAD Conference*. San Diego: SPIE; 2002, pp. 1–6.
- [34] BAR-COHEN Y. Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges. Washington: SPIE Press; 2001, pp. 671.
- [35] O'HALLORAN A., O'MALLEY F., MCHUGH P. A review on dielectric elastomer actuators, technology, applications, and challenges. *Journal of Applied Physics*. 2008, vol. 104, n° 7, pp. 071101.
- [36] SHIGA T. Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields. *Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg; 1997, vol. 134, pp. 131–163.
- [37] CHIARELLI P., ROSSI D. D. Determination of mechanical parameters related to the kinetics of swelling in an electrically activated contractile gel. *Progress in Colloid & Polymer Science*. 1988, vol. 78, pp. 4–8.
- [38] LEE S.-GIE, PARK H.-CHEOL. Performance improvement of IPMC (ionic polymer metal composites) for a flapping actuator. *International Journal of Control, Automation, and Systems*. 2006, vol. 4, n° 6, pp. 748–755.
- [39] MADDEN J., VANDESTEEG N. A., ANQUETIL P. A., et al. Artificial Muscle Technology: Physical Principles and Naval Prospects. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*. Jul 2004, vol. 29, n° 3, pp. 706–728.
- [40] CHEN Z., TAN X., SHAHINPOOR M. Quasi-Static Positioning of Ionic Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuators. *Proc. of the IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics* [en ligne]. Monterey, CA: IEEE; 2005, pp. 60–65. Disponible sur : <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1500966>> (consulté le 6 Aug 2012).

- [41] RAMAKRISHNAN S. From a laboratory curiosity to the market place. *Resonance*. 12 Jan 2012, vol. 16, n° 12, pp. 1254–1265.
- [42] PEI Q., INGANAES O. Electrochemical applications of the bending beam method. 1. Mass transport and volume changes in polypyrrole during redox. *The Journal of Physical Chemistry* [en ligne]. Dec 1992, vol. 96, n° 25, pp. 10507–10514. Disponible sur : <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100204a071>> (consulté le 30 Aug 2012).
- [43] LEHMANN W., SKUPIN H., TOLKSDORF C., et al. Giant lateral electrostriction in ferroelectric liquid-crystalline elastomers. *Nature*. 22 Mar 2001, vol. 410, n° 6827, pp. 447–450.
- [44] XU T. B., CHENG Z. Y., ZHANG Q. M. High-performance micromachined unimorph actuators based on electrostrictive poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer. *Applied Physics Letters*. 2002, vol. 80, n° 6, pp. 1082.
- [45] ZHANG Q. M., LI H., POH M., et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant. *Nature*. Nature Publishing Group; 19 Sep 2002, vol. 419, n° 6904, pp. 284–287.
- [46] XIA F., TADIGADAPA S., ZHANG Q. M. Electroactive polymer based microfluidic pump. *Sensors and Actuators A: Physical*. Elsevier; Jan 2006, vol. 125, n° 2, pp. 346–352.
- [47] ZHANG Y. Y., JIANG S. L., YU Y., et al. Phase transformation mechanisms and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride)/montmorillonite composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 5 Mar 2012, vol. 123, n° 5, pp. 2595–2600.
- [48] REN K., LIU S., LIN M., et al. A compact electroactive polymer actuator suitable for refreshable Braille display. *Sensors and Actuators A: Physical*. May 2008, vol. 143, n° 2, pp. 335–342.
- [49] KIM B., PARK Y. D., MIN K., et al. Electric Actuation of Nanostructured Thermoplastic Elastomer Gels with Ultralarge Electrostriction Coefficients. *Advanced Functional Materials*. 9 Sep 2011, vol. 21, n° 17, pp. 3242–3249.
- [50] DUBOIS P., ROSSET S., KOSTER S., et al. Microactuators based on ion implanted dielectric electroactive polymer (EAP) membranes. *Sensors and Actuators A: Physical*. Aug 2006, vol. 130-131, pp. 147–154.
- [51] ROSSET S., NIKLAUS M., DUBOIS P., et al. Large-Stroke Dielectric Elastomer Actuators With Ion-Implanted Electrodes. *Journal of Microelectromechanical Systems*. Dec 2009, vol. 18, n° 6, pp. 1300–1308.
- [52] BAR-COHEN Y. Electroactive polymers as artificial muscles-reality and challenges. *Proceeding of the 42nd AIAA Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*. Seattle: American Institute of Aerospace and Astronautics; 2001. pp. 1–10.

- [53] GUILLOT F. M., JARZYNSKI J., BALIZER E. Measurement of electrostrictive coefficients of polymer films. *The Journal of the Acoustical Society of America*. 2001, vol. 110, n° 6, pp. 2980.
- [54] WONGTIMNOI K., GUIFFARD B., BOGNER-VAN DE MOORTELE A., et al. Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane elastomer filled with conductive carbon black. *Composites Science and Technology*. Elsevier Ltd; Apr 2011, vol. 71, n° 6, pp. 885–892.
- [55] ANDERSON R. Mechanical stress in a dielectric solid from a uniform electric field. *Physical Review B*. Jan 1986, vol. 33, n° 2, pp. 1302–1307.
- [56] OUYANG G., WANG K., HENRIKSEN L., et al. A novel tunable grating fabricated with viscoelastic polymer (PDMS) and conductive polymer (PEDOT). *Sensors and Actuators A: Physical*. Elsevier; Mar 2010, vol. 158, n° 2, pp. 313–319.
- [57] BRUN M. Electrodes nanocomposites pour applications en microfluidique. Université Claude Bernard Lyon 1; 2011. pp. 155.
- [58] XIA Y., WHITESIDES G. M. SOFT LITHOGRAPHY. *Annual Review of Materials Science*. Aug 1998, vol. 28, n° 1, pp. 153–184.
- [59] MORRA M., OCCHIELLO E., MAROLA R., et al. On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. Jun 1990, vol. 137, n° 1, pp. 11–24.
- [60] ROSSET S., NIKLAUS M., DUBOIS P., et al. Metal Ion Implantation for the Fabrication of Stretchable Electrodes on Elastomers. *Advanced Functional Materials*. 10 Feb 2009, vol. 19, n° 3, pp. 470–478.
- [61] BRATOV A., MUNOZ J., DOMINGUEZ C., et al. Photocurable polymers applied as encapsulating materials for ISFET production. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Apr 1995, vol. 25, n° 1-3, pp. 823–825.
- [62] DIACONU I., DORHOI D. PROPERTIES OF POLYURETHANE THIN FILMS. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005, vol. 7, n° 2, pp. 921 - 924.
- [63] DIACONU I., DAVID A., DORHOI D.-O. An experimental investigation of electroactive polyurethane. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 2005, vol. 7, n° 6, pp. 2797–2801.
- [64] GUILLOT F. M., BALIZER E. Electrostrictive effect in polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*. 11 Jul 2003, vol. 89, n° 2, pp. 399–404.
- [65] GUIFFARD B., GUYOMAR D., SEVEYRAT L., et al. Enhanced electroactive properties of polyurethane films loaded with carbon-coated SiC nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 7 Mar 2009, vol. 42, n° 5, pp. 055503.

- [66] LALLART M., RICHARD C., SUKWISUT P., et al. Electrostrictive bending actuators: Modeling and experimental investigation. *Sensors and Actuators A: Physical*. Jun 2012, vol. 179, pp. 169–177.
- [67] LEBRUN L., GUYOMAR D., GUIFFARD B., et al. The Characterisation of the harvesting capabilities of an electrostrictive polymer composite. *Sensors and Actuators A: Physical*. Aug 2009, vol. 153, n° 2, pp. 251–257.
- [68] YIMNIRUN R., EURY S. M.-L., SUNDAR V., et al. Electrostriction measurements on low permittivity dielectric materials. *Journal of the European Ceramic Society*. Jun 1999, vol. 19, n° 6-7, pp. 1269–1273.
- [69] PETIT L., GUIFFARD B., SEVEYRAT L., et al. Actuating abilities of electroactive carbon nanopowder/polyurethane composite films. *Sensors and Actuators A: Physical*. Elsevier; Nov 2008, vol. 148, n° 1, pp. 105–110.

# **2 Technologie d'intégration sur silicium de films minces de polymères électroactifs**

## Introduction du chapitre II

Nous avons présenté dans le premier chapitre les différents types de microactionneurs et leurs caractéristiques. Nous avons exposé ensuite les possibilités qu'offrent les polymères électroactifs tel que le polyuréthane et montré l'intérêt de l'ajout de nanocomposants dans celui-ci pour l'augmentation des performances d'actionnement.

Le matériau polymère nanocomposite (PNC) proposé doit être caractérisé sur le plan électrique et mécanique, car nous avons vu que la permittivité et le module de Young du matériau interviennent dans les équations de l'électrostriction. Les mesures sont à réaliser suivant le cas sur des échantillons sous forme de dépôt plein plaque ou de membranes autoportantes. Un procédé fiable d'intégration du polyuréthane et du polyuréthane nanocomposite dans la filière classique silicium doit être développé. La description de ce procédé fait l'objet du présent chapitre et peut être résumée comme suit :

Un film mince de polymère est déposé sur un substrat de silicium avec un contrôle de son épaisseur et de son adhérence. La dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère doit être homogène. Les étapes technologiques suivantes visent à créer un diaphragme dans le silicium afin de libérer localement la membrane en PNC. Le PNC est soumis à des contraintes thermiques et est mis en contact avec différents produits chimiques, il est alors important de savoir si ces différentes étapes ont un impact sur les propriétés électromécaniques du matériau. La première partie de ce chapitre expose les méthodes d'élaboration des solutions de polyuréthane et comment elles sont déposées sur substrat de silicium. Une seconde partie développe la réalisation des différentes structures de tests électriques et mécaniques. Les résultats des mesures effectuées sur ces structures de tests seront montrés au chapitre III. La dernière partie de ce chapitre présente les méthodes employées pour mesurer l'épaisseur des films déposés ainsi que les essais en calorimétrie différentielle permettant d'évaluer l'impact du procédé de fabrication des membranes et du budget thermique. A noter que la réalisation et la caractérisation des démonstrateurs MEMS complets seront présentées au chapitre IV.

Ce travail s'est fait en collaboration avec le Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité de l'INSA de Lyon (LGEF - EA 682) et le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI - UMR 5615) pour la préparation des solutions et la caractérisation des films polymère.

## 2.1 Elaboration des solutions de polyuréthane (PU) pur et nanocomposite

### 2.1.1 Mise en solution du polyuréthane

Deux élastomères ont été étudiés lors de cette thèse. Ils sont commercialisés par la société Lubrizol® : TPU 58888 NAT 021 polyéther (noté PU88 dans la suite de ce manuscrit) et Estane X-4977-75 NAT 039 (noté PU75). Le premier élastomère, le PU88, est plus rigide que le second, PU75 (Tableau 2-1). Afin de vérifier l'influence du procédé de fabrication et l'intégration de nanoparticules, les valeurs de module seront mesurées. Il se présente sous forme de pastilles de quelques millimètres de diamètre (Figure 2-1).



Figure 2-1. Pastilles de polyuréthane.

	Estane X-4977 NAT 039 (PU75)	Estane 58888 NAT 021 (PU88)	Méthode de mesure
Module de Young	13 MPa	33 MPa	Traction statique

Tableau 2-1 : Propriétés physiques des deux polyuréthanes à base de polyéther de Lubrizol® [70].

Afin de réaliser des films de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur par le procédé d'étalement à la tournette (*spin coating*), le polyuréthane est mis en solution dans du N,N-diméthylformamide (DMF) (Sigma-Aldrich®, CAS n° 68-12-2). Pour la mise en solution du PU, deux méthodes de dissolution ont été testées, une dissolution à chaud et une dissolution à froid.

La méthode de dissolution à chaud consiste à dissoudre les pastilles de PU dans du DMF chauffé. L'élévation de température a pour but d'accélérer la fonte des pastilles et d'augmenter la viscosité de la solution par évaporation du solvant. 20 g de pastilles de polyuréthane sont dissoutes dans 100 ml de DMF à 80°C avec une agitation constante (mélangeur à hélice). Une dissolution complète est obtenue en 90 minutes environ. La solution obtenue peut être étalée sur un substrat grâce à

la tournette ou à l'aide d'un applicateur de film (méthode utilisée par le LGEF). Cependant, la reproductibilité de la viscosité d'un lot à un autre est faible, car il est difficile de maîtriser la quantité de solvant évaporé pendant le chauffage. Ce point constitue une limitation pour un dépôt à la tournette, car cela nécessite de mesurer et calibrer l'épaisseur de chaque dépôt.

En revanche, la méthode de dissolution à froid a permis d'obtenir des lots de solutions de PU88 présentant une bonne reproductibilité de la viscosité. La dissolution des pastilles de polyuréthane est effectuée sous agitation constante (agitateur à rouleaux) à température ambiante et dans des flacons hermétiquement fermés. Cette méthode présente néanmoins l'inconvénient d'être significativement plus lente que la précédente puisqu'elle demande plusieurs jours pour réaliser une solution. Cependant, la proportion PU/solvant reste constante, ce qui permet de garantir une bonne reproductibilité de la viscosité.

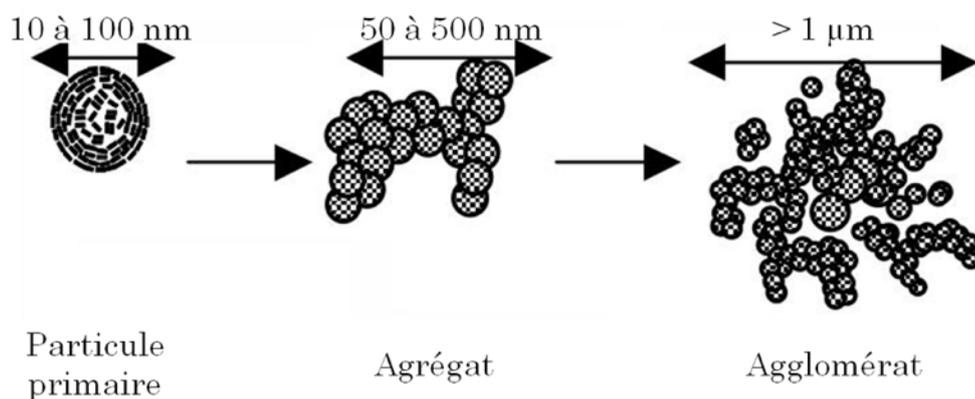
Les solutions réalisées sont obtenues en dissolvant 20g de pastilles de polyuréthane dans 100ml de DMF. Au-delà de 20 g de pastilles, le mélange par agitateur à rouleau n'est pas suffisant pour obtenir une solution homogène. La calibration de l'épaisseur des films en fonction des paramètres d'étalement à la tournette est donnée au paragraphe 2.II.1. Après une semaine, la solution semble être stable (inspection visuelle). Il est possible de réaliser avec une solution de 100ml jusqu'à cinquante dépôts sur des substrats silicium de 2 pouces de diamètre.

Le PU75 a été étudié dans une seconde partie de la thèse. La mise en solution a été faite par le LGEF. Contrairement au PU88, la solution de PU75 se dégrade dans le temps. Le polymère se condense dans le solvant créant ainsi des amas blancs. Une agitation de la solution (à froid) permet de retrouver une solution homogène.

---

### **2.1.2 Elaboration de solutions composites (PU + noir de carbone) et (PU + nanofils de carbure de fer)**

Le noir de carbone (CB) utilisé est un carbone industriel (Cabot® XC72R) sous forme de nanoparticules qui présentent une microstructure quasi graphitique. De ce fait, le XC72R présente une conductivité électrique élevée ( $4000 \text{ S.m}^{-1}$ ) ce qui fait qu'il est très utilisé comme charge dans les composites devant être rendus conducteurs. La taille de ces particules varie de 10 à 100 nm mais en raison des interactions de Van der Waals, ces particules forment des agrégats (Figure 2-2) [71]. La dispersion du noir de carbone dans une matrice polymère nécessite la rupture de ces liaisons [69].

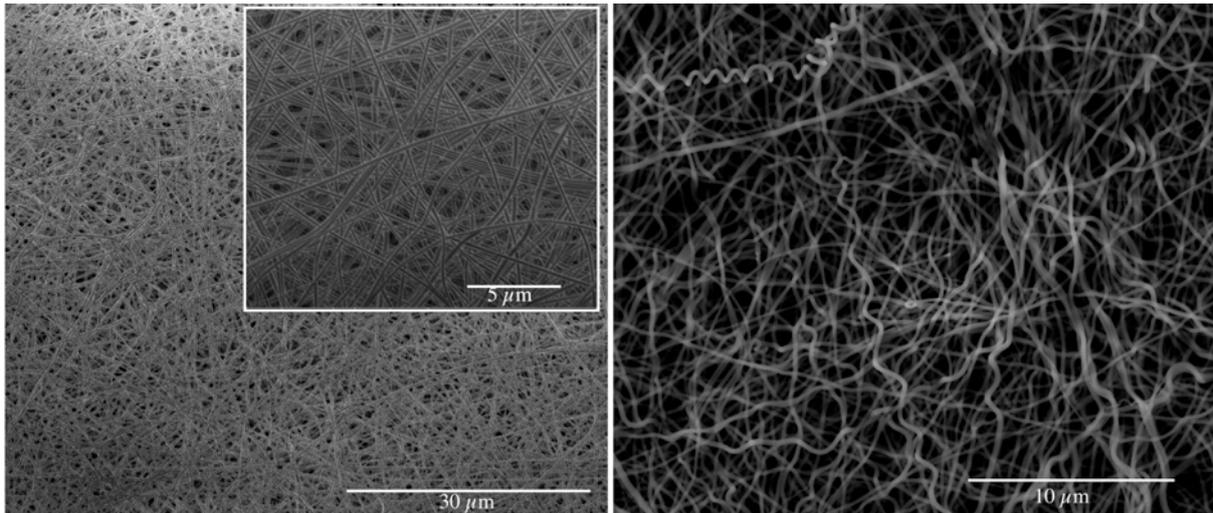


**Figure 2-2. Poudre de noir de carbone [71].**

Les solutions de polyuréthane utilisées ont été réalisées par le LGEF avec une dissolution du PU88 à chaud. Les pastilles de polymère sont dissoutes dans le DMF à 70°C pendant une heure. Une solution de DMF avec une quantité définie de poudre de carbone est préparée séparément. Afin d'obtenir une solution homogène DMF/CB sans agglomérat, le noir de carbone est dispersé à l'aide d'une sonde à ultrason (UP400S commercialisé par Hielscher®). La solution de CB est ensuite ajoutée à celle de polyuréthane avec agitation magnétique jusqu'à obtenir un mélange homogène. Les études montrent que la conductivité du polyuréthane composite augmente de manière significative entre 1 et 2% en volume de noir de carbone par rapport au polyuréthane. Il a été montré de même que la déformation sous champ électrique est plus importante pour une concentration de 1,25% de noir de carbone en volume, soit proche du seuil de percolation [54]. Le choix a donc été fait de travailler avec cette concentration. La quantité de noir de carbone est mesurée à l'aide d'une balance de précision. En effet, en connaissant la masse volumique du polyuréthane et celle du noir de carbone, il est possible de mesurer avec précision une fraction volumique de noir de carbone par rapport à celle du polyuréthane.

Après fabrication, la solution est instable et ne reste pas homogène. Le carbone décante 2 à 3 semaines après sa fabrication (un dépôt peut être observé sur les parois d'un flacon une fois celui-ci vidé). La solution doit donc être agitée avant toute utilisation.

De la même façon, le LGEF a réalisé une solution de PU75 en y incorporant 2,5% en volume de nanofils de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Les nanofils de carbure de fer ont été réalisés par le LMI par électrofilage. L'électrofilage consiste à étirer une solution de polymère et de précurseurs organométalliques sous un fort champ électrique, typiquement entre une aiguille métallique, reliée à une seringue, et une cible située à quelques centimètres de cette dernière. Le champ électrique est appliqué en reliant l'aiguille à la haute tension et la cible à la masse électrique [71, 72]. Les fils une fois déposés sont recuits afin de détruire la phase organique et de synthétiser les nanofils de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . La Figure 2-3 montre le dépôt brut et après recuit.

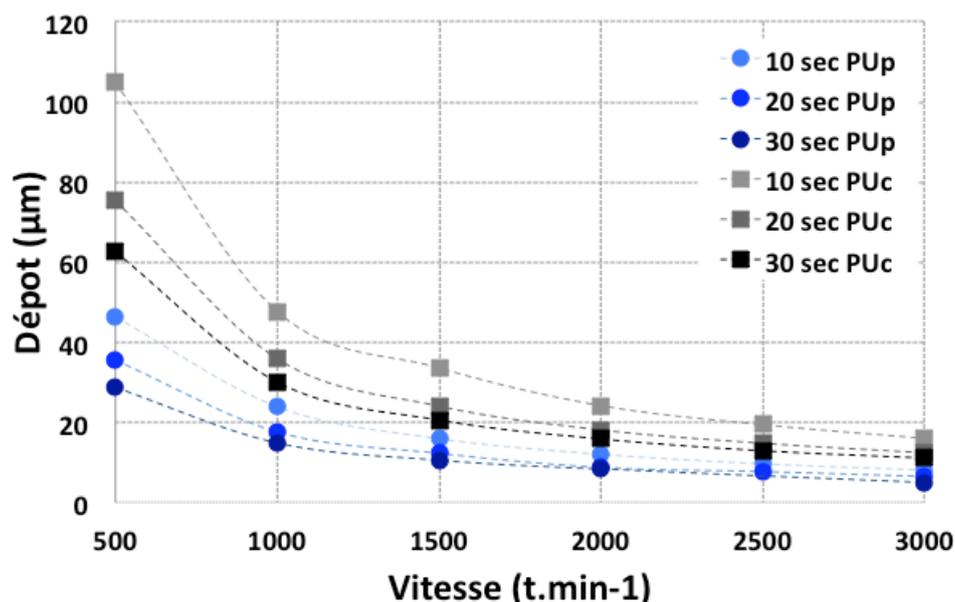


**Figure 2-3. Images MEB (LMI) des dépôts d'électrofilage : (a) brut de filage, (b) après traitement thermique à 400°C sous Ar/H<sub>2</sub>.**

## 2.II Dépôts pleine plaque de films de PU et PU nanocomposites

### 2.II.1 Paramètres d'étalement à la tournette

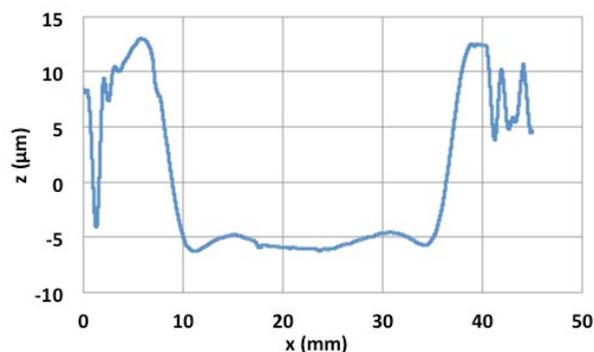
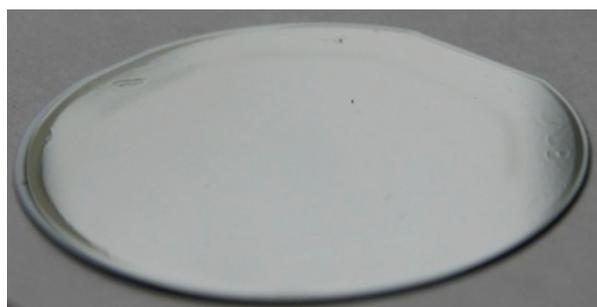
Un substrat est maintenu par aspiration sur un plateau tournant dont la vitesse, l'accélération et la durée de rotation sont programmables afin de déposer par effet centrifuge un matériau visqueux. Une quantité de 2 ml de polymère est dispensée à l'aide d'une seringue sur un substrat 2 pouces initialement à l'arrêt. Puis le substrat est mis en rotation pour atteindre en 5 secondes une vitesse palier exprimée en tours par minute (rpm). L'épaisseur des films de PU a été mesurée en fonction de la vitesse de rotation et du temps de rotation. Cette calibration du procédé de dépôt est présentée Figure 2-4. Après dépôt, les films sont recuits à 115°C pendant 15 min sur une plaque chauffante puis leurs épaisseurs sont mesurées au profilomètre mécanique (cf. paragraphe 2.V.3). Les méthodes de recuits sont présentées au paragraphe 2.II.2.



**Figure 2-4. Calibration des dépôts à la tournette pour le polyuréthane pur (PUp) et composite (PUc) sur substrat silicium 2 pouces, 2 ml, accélération  $200t.min^{-1}.s^{-1}$ .**

1.

Les travaux du LGEF sur film libre ont montré que les films de  $50\ \mu m$  atteignaient un palier de déformation d'environ 8% à partir d'un champ électrique de  $8\ V.\mu m^{-1}$  alors que ceux de  $20\ \mu m$  présentaient une déformation inférieure à 5% pour ce même champ. En augmentant le champ électrique, il est possible pour un film de  $20\ \mu m$  d'obtenir des déformations de 14% [65]. Le but est donc de déposer un film de  $50\ \mu m$ . Pour réaliser cela en un seul dépôt, il faut une vitesse de rotation faible ce qui entraîne un effet de bord important. Cet effet inhérent à la technique de dépôt (*edge bead*) est bien connu et concerne particulièrement les résines épaisses. Dans leur cas, la surépaisseur en bord de substrat peut être enlevée grâce à un solvant adapté ce qui n'a pas été possible pour le polyuréthane. L'exemple présenté Figure 2-5 montre le profil en surface d'un dépôt de PU pur de  $40\ \mu m$  obtenu à faible vitesse. Une autre possibilité est d'obtenir un film de  $50\ \mu m$  d'épaisseur en deux dépôts successifs de  $25\ \mu m$  avec une vitesse de rotation plus élevée ce qui va diminuer cet effet. Cependant, d'autres inconvénients viennent s'ajouter. En effet, le dépôt d'une seconde couche entraîne un second recuit et le DMF présent dans la solution de polyuréthane réagit avec la première couche faisant apparaître un relief au centre du substrat.



**Figure 2-5. Dépôt à la tournette de PU pur épais de 40  $\mu\text{m}$  sur substrat silicium 2 pouces : 500  $\text{t}\cdot\text{min}^{-1}$ , 20 s et profil du dépôt réalisé à l'aide d'un profilomètre mécanique mettant en évidence l'effet de bord.**

Malgré les effets de bord, le choix a donc été fait de réaliser le film en un seul dépôt avec le plus souvent la même épaisseur pour les deux types de polyuréthane afin de les comparer. Ces épaisseurs sont généralement comprises entre 25 et 50  $\mu\text{m}$  et seront précisées au cas par cas. A titre d'exemple, pour obtenir un film de 25  $\mu\text{m}$  de polymère pur, les paramètres de dépôts sur un substrat 2 pouces sont : 2 ml de solution, 1000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , 10 s, accélération de 200  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (durée 5s) ; pour le polymère composite : 2 ml de solution, 2000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , 10 s, accélération de 200  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (durée 5 s). Pour les substrats de diamètre supérieur, les paramètres sont les mêmes, seule la quantité de polymère déposée augmente proportionnellement avec la surface.

## 2.II.2 Recuit pour l'évaporation du solvant

Après le dépôt du film mince, il faut évaporer le solvant encore présent dans la couche de polymère. Cette étape de recuit peut être critique comme nous allons le développer plus loin. Pour ne pas détériorer les propriétés électrostrictives du polyuréthane, il est nécessaire de supprimer complètement toute trace du solvant, car l'électrostriction va dépendre entre autres de la configuration cristallographique du polymère [64]. Nous allons présenter ici deux types de recuits, l'un utilisé par le LGEF pour la réalisation de films libres, c'est-à-dire séparés de leur substrat. L'autre développé au cours de l'étude et adapté au recuit de films minces sur substrat.

La méthode de recuit utilisée au LGEF est longue et comporte de nombreuses étapes. Après dépôt sur une plaque de verre à l'aide d'un applicateur de film, le film de polymère est chauffé à 50°C pendant 24 heures. Après cette première étape, le film est retiré du support à l'aide d'un solvant (éthanol) et est placé en chambre ventilée à 130°C pendant 4 heures pour éliminer toute trace résiduelle du solvant [67]. Le film libre obtenu peut ensuite être utilisé pour différentes caractérisations (électriques ou mécaniques).

La méthode de recuit développée à l'INL est plus rapide. A l'aide de la tournette, un film de polymère est déposé sur un substrat silicium de 2 pouces. Pour supprimer le solvant résiduel, le film est recuit sur une plaque chauffante à 115°C sous atmosphère ambiante pendant 15 minutes. Après 5 minutes de recuit, il a été constaté que l'épaisseur restait constante. Sur ce seul critère, il semble donc qu'un recuit de courte durée soit suffisant pour éliminer le solvant présent dans le dépôt.

---

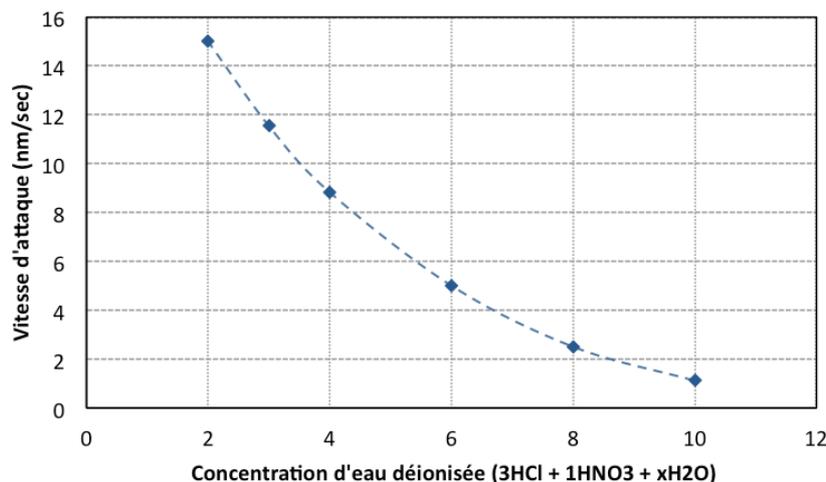
### 2.II.3 Nature du substrat et amélioration de l'adhérence

Les premiers tests de dépôt de polyuréthane directement sur substrat de silicium poli-optique ont montré une adhérence insuffisante du polymère sur celui-ci. Plusieurs alternatives furent envisagées pour améliorer cette adhérence, comme un traitement de surface du silicium ou l'ajout d'une couche d'accroche entre le substrat et le polymère. L'influence de la rugosité du silicium a été évaluée en structurant sa surface avec une gravure plasma. Une amélioration de l'adhérence du film de polyuréthane fut observée qualitativement (test d'arrachement manuel). Néanmoins, nous avons privilégié plutôt l'utilisation d'une couche d'accroche et plusieurs matériaux ont été testés.

#### 2.II.3.a Couche d'accroche Cr/Au

Dans le but de savoir si le polyuréthane adhère mieux sur une couche métallique que sur le silicium, des tests ont été faits avec une couche d'or évaporée sur le substrat de silicium.

Les métaux sont déposés par évaporation thermique à l'aide d'un canon à électrons (EVA 300, Alliance Concept®) : Or (40nm) sur une couche d'accroche en chrome (20nm). Plusieurs essais pour retirer le film polymère de son dépôt métallique ont été faits : une observation qualitative a suffi à mettre en évidence une baisse de l'adhérence par rapport à un dépôt sur silicium. Le polymère ne peut donc pas directement être déposé sur un dépôt métallique. En énonçant l'hypothèse que l'adhérence dépend de la rugosité de surface, nous avons réalisé une attaque chimique de l'or préalablement au dépôt de polymère. Cette structuration de l'or a été faite par gravure humide à l'eau régale (HCl (37%°):HNO<sub>3</sub> (68%), 3:1 volume) à température ambiante. La vitesse d'attaque de l'eau régale sur l'or en fonction de sa dilution est montrée en Figure 2-6.



**Figure 2-6. Vitesse d'attaque de l'or par l'eau régale en fonction de son niveau de dilution.**

La vitesse d'attaque doit être suffisamment faible pour ne pas supprimer l'or, une solution d'eau régale à 33% avec une vitesse de gravure de 2,5 nm/s a donc été utilisée. L'augmentation d'adhérence a été constatée de manière qualitative.

### 2.II.3.b Couche d'accroche en carbone amorphe hydrogéné

Le laboratoire a développé une technique de dépôt d'un film de carbone amorphe hydrogéné (noté génériquement a-C : H). Ce film proche de la structure du diamant, s'obtient à partir d'un plasma à faible température d'un précurseur hydrocarboné (type méthane, butane) [74].

Les dépôts de carbone amorphe initialement utilisés au laboratoire comme protection lors des gravures humides (KOH) ont été réalisés dans une enceinte plasma MRC51®. Nous utilisons du méthane (CH<sub>4</sub>) comme précurseur. Les paramètres de dépôts ont été optimisés en termes de puissance, temps de dépôt et de pression par Guillaume Laffite dans le cadre de ses travaux de thèse [75]. Une puissance de 100 W pendant 7 minutes avec pression de 100 mTorr (ce qui correspond à un débit de 8,3 sccm) permet d'obtenir un film mince uniforme de l'ordre de 200 nm.

Des tests d'arrachement ont montré que la couche de carbone favorise l'adhérence du polymère et de plus n'interfère pas dans le procédé de fabrication des membranes. Cette adhérence semble équivalente à celle de l'or structuré.

### 2.II.3.c Mesures de rugosité par microscopie à force atomique (AFM)

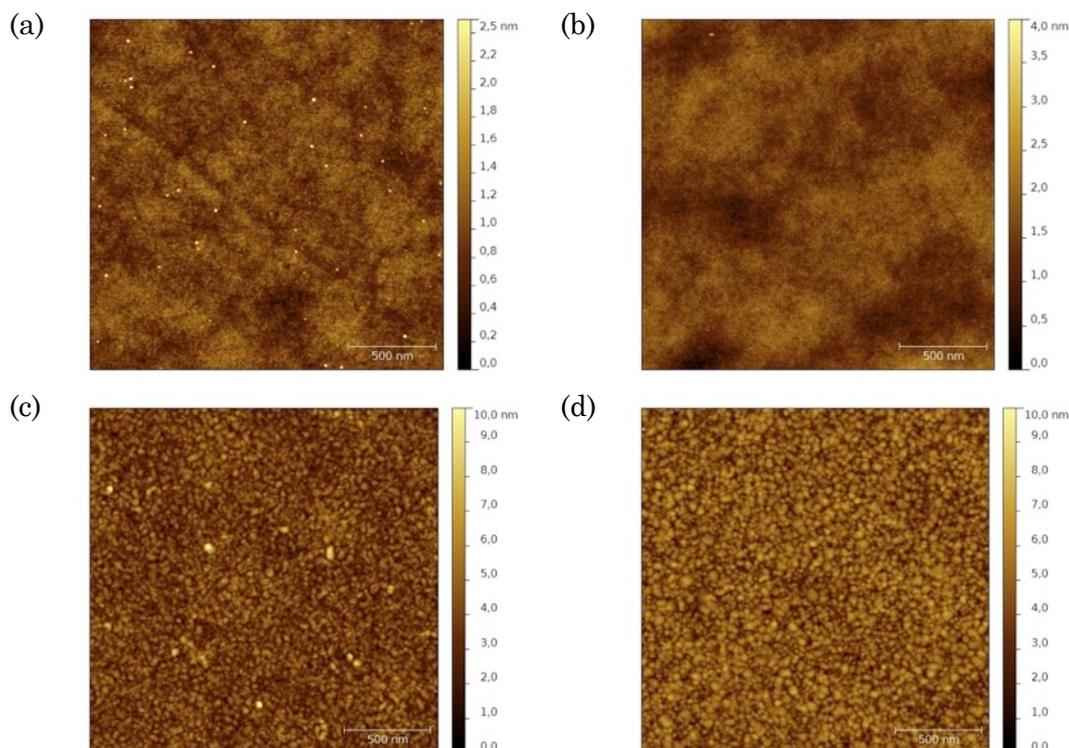
Afin de comprendre l'amélioration de l'adhérence du film de polymère, une mesure par AFM de la rugosité RMS a été faite sur différentes surfaces :

- Silicium,
- Couche Chrome / Or sur silicium,
- Couche Chrome / Or attaqué 15 s. à l'eau régale 33% sur silicium,
- Couche de carbone amorphe sur silicium.

Ces mesures ont été faites en mode *tapping* sur un microscope de marque Brucker® dimension 3100 avec une électronique Nanoscope 5. Les rugosités ont été calculées sur des surfaces de 4 à 25  $\mu\text{m}^2$ . Les rugosités présentées ici sont des rugosités RMS ( $S_q$ ), qui correspondent à la racine des moyennes des coordonnées du profil de rugosité. Les valeurs mesurées sont données dans le Tableau 2-2 (valeurs moyennes sur 3 mesures, l'incertitude correspond en fait à la dispersion des mesures):

Surface	Silicium (a)	Carbone amorphe (b)	Chrome / Or (c)	Chrome / Or gravé (d)
Rugosité RMS (nm)	0.20±0.05	0.25 ±0.05	1.00±0.05	1.00±0.05

**Tableau 2-2. Récapitulatif des mesures par AFM (3 mesures par échantillons).**



**Figure 2-7. Images 2D des mesures par AFM pour le silicium (a), le carbone amorphe (b), l'or après évaporation (c) et l'or après attaque chimique (d).**

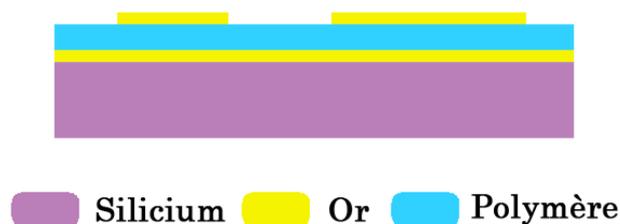
Les écarts de rugosité entre les différentes surfaces sont faibles. Le dépôt de carbone amorphe est homogène avec une rugosité identique à celle du silicium poli-optique (Figure 2-7). Enfin, les rugosités des deux surfaces d'or sont plus élevées que celle du silicium et carbone. Cependant, les rugosités mesurées pour ces deux surfaces sont du même ordre. Il a été constaté de manière qualitative que l'adhérence du polyuréthane est meilleure sur le carbone amorphe et sur l'or attaqué par eau régale. A la vue des mesures AFM, la rugosité ne joue pas un rôle dans cette amélioration, nous supposons que la chimie de surface du substrat influence l'adhésion du polyuréthane. Une évaluation du caractère hydrophobe des substrats a été effectuée sur un dépôt d'or traité à l'eau régale et sur un dépôt non traité en observant d'angle de contact d'une goutte d'eau. Les tests montrent que le traitement à l'eau régale rend la surface plus hydrophobe. Cependant, ceci ne suffit pas à expliquer l'augmentation de l'adhérence du polymère, car le silicium nu présente lui aussi un caractère hydrophobe. Les mécanismes mis en jeu n'ont pas encore été élucidés.

Les différentes étapes présentées jusqu'ici (mise en solution, étalement à la tournette, couche d'accroche et recuit) permettent d'obtenir un film mince homogène de polyuréthane sur un substrat de silicium. Ces dépôts pleine plaque serviront pour différentes caractérisations mécaniques (nanoindentation) ou électriques (mesure de permittivité relative).

---

### 2.III Réalisation de structures métal/polymère/métal pour les mesures électriques

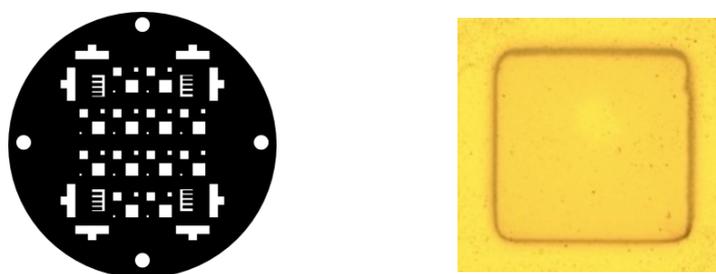
Afin de connaître les caractéristiques électriques du polyuréthane, une structure avec un film électrodé a été réalisée. Pour cela, les étapes de fabrication développées plus haut (étalement, recuit) restent les mêmes, deux étapes viennent s'ajouter afin d'avoir de part et d'autre du film de polymère deux fines couches d'or qui serviront d'électrodes (Figure 2-8).



*Figure 2-8. Schéma en coupe des capacités.*

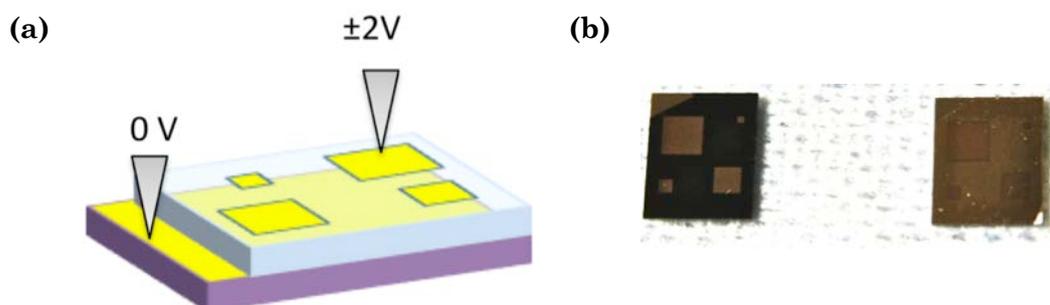
La réalisation des structures est faite sur un substrat en silicium de 2 pouces. Sur une des faces, une couche or (40 nm)/chrome (20nm) est déposée par

évaporation sur toute la surface du substrat. Cette couche servira par reprise de contact d'électrode inférieure. Le polymère (25  $\mu\text{m}$ ) est déposé sur la couche d'or non attaquée à l'eau régale (l'adhérence étant suffisante pour cette application) et recuit selon les paramètres présentés avant (15 mn), une seconde couche d'or (40nm) est déposée à travers un pochoir en inox sur le polymère (Figure 2-9). Après dépôt, le substrat est composé de 12 puces comportant chacune 4 capacités de tailles différentes : 500  $\mu\text{m}$ , 1mm, 2mm et 3mm de côté respectivement. Chaque puce est découpée à l'aide d'une scie à disque DISCO® DAD 3220 (Figure 2-10). La Figure 2-9 montre une vue au microscope d'une électrode de 500  $\mu\text{m}$  évaporée sur le PU pur. Du fait de l'épaisseur du pochoir (100  $\mu\text{m}$ ), un effet d'ombrage apparaît au cours du dépôt donc les flancs de l'électrode ne sont pas rigoureusement verticaux. De plus, les angles ne sont pas parfaitement droits. Il y a donc ici une incertitude sur la surface de l'électrode que l'on peut estimer, en considérant une erreur sur les côtés de 5  $\mu\text{m}$ , soit de l'ordre de 2% pour la plus petite électrode et de 0,3% pour la plus grande.



**Figure 2-9. Pochoir inox des électrodes 500  $\mu\text{m}$ , 1mm, 2mm et 3mm image au microscope d'une électrode de 500  $\mu\text{m}$  sur PU pur.**

Pour chaque capacité, les mesures ont été réalisées sous pointes avec un impédancemètre HP® 4284A sur une gamme de fréquence de 100Hz à 10000Hz. Une tension de 2 V est appliquée entre les électrodes, une mesure de capacité et de résistance est effectuée via une interface sur ordinateur pour être enregistrée et permettre ainsi de remonter aux valeurs de la permittivité du diélectrique et de l'angle de perte.



**Figure 2-10. Schéma d'une puce pour les caractérisations électrique (a) et photographie des dispositifs en polyuréthane (b).**

D'après l'expression de la capacité d'un condensateur plan à diélectrique, la permittivité relative  $\epsilon_r$  est donnée par :

$$\epsilon_R = \frac{C \times e}{\epsilon_0 \times S} \quad \text{Eq. - 2. 1}$$

$C$  est la capacité mesurée (Farad),  $e$  l'épaisseur du film (m),  $\epsilon_0$  la permittivité du vide (F/m) et  $S$  la surface de l'électrode (m<sup>2</sup>). Pour une même puce et à une fréquence donnée, nous avons mesuré la pente de la fonction  $C=f(S)$  proportionnelle à  $\epsilon_0\epsilon_r/e$ .

Le diélectrique n'est pas un isolant parfait et présente une certaine conductivité. Associée à la géométrie du condensateur, cela forme une résistance de fuite. Deux modèles d'association de capacité et de résistance sont possibles : en série ou en parallèle. Le modèle en série donne des renseignements sur les contacts des armatures et des connexions, alors que le modèle en parallèle renvoie les caractéristiques de pertes dans le diélectrique. L'association en parallèle a donc été choisie pour le calcul de l'angle de perte. Pour ce modèle, l'expression de la tangente de l'angle de perte est la suivante :

$$\tan(\delta) = \frac{1}{RC\omega} \quad \text{Eq. - 2. 2}$$

avec  $\delta$  l'angle de perte,  $R$  la résistance en parallèle du condensateur (Ohm),  $C$  la capacité du condensateur (Farad) et  $\omega$  la pulsation (rad.s<sup>-1</sup>). La valeur de l'angle de perte définit la qualité du condensateur.

## 2.IV Réalisation de films autoportants pour essais mécaniques

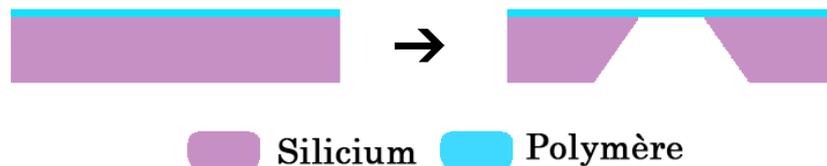
Certains essais mécaniques peuvent être réalisés sur des films déposés sur substrat silicium comme vu précédemment : c'est le cas des mesures en nanoindentation qui seront présentées au chapitre suivant. Mais nous avons voulu croiser différents essais et techniques de mesure. Des essais peuvent être réalisés sur films libérés du substrat (LGEF) ce qui pose néanmoins des problèmes de manipulation pour ces films très minces et très souples. Nous avons donc privilégié la réalisation de films autoportants sous forme de membranes ou de poutres à double encastrement obtenues par gravure locale du substrat silicium pour plusieurs raisons :

- Les membranes sont à la base des démonstrateurs MEMS électrostrictifs que nous voulons réaliser,
- Elles sont à priori réalisables par les techniques classiques d'usinage 3D du silicium utilisées dans le domaine des MEMS,

- Les techniques de photolithographie et gravure permettent de bien définir la géométrie des membranes,
- Les membranes obtenues sont encastrées à leur périphérie et leur déformation peut être étudiée en fonction d'une pression ou d'une force appliquée (bulge test, déflexion sous pointe). Des modèles mécaniques permettent de déterminer la rigidité du matériau,
- Dans le cas des poutres à double encastrement, des essais de traction uniaxiale peuvent être envisagés.

Réaliser une membrane en polymère consiste donc à partir d'un dépôt pleine plaque puis à enlever localement le substrat silicium sur toute son épaisseur pour obtenir un film autoportant (Figure 2-11). Les défis à relever sont :

- Choisir une méthode de gravure profonde du silicium adaptée au cadre de cette étude, c'est-à-dire compatible avec la présence de films polymère,
- Utiliser une couche de masquage efficace lors de la gravure localisée du silicium,
- Limiter les phénomènes de sous-gravure ou sur-gravure pour maîtriser la géométrie et l'encastrement de la membrane. Utiliser si possible une couche d'arrêt de gravure du silicium,
- Limiter le budget thermique de l'ensemble des étapes technologiques.



*Figure 2-11. Principe de la réalisation d'une membrane polymère.*

### 2.IV.1 Principe de la gravure anisotrope du silicium par voie humide

Pour la réalisation de ces structures, une étape de gravure du substrat est nécessaire. Pour la gravure du silicium, plusieurs procédés existent soit par voie humide (en solution) soit par voie sèche (plasma). La solution d'une gravure par voie sèche fut écartée à cause des fortes températures du plasma qui détériorait le polymère, il a donc été fait le choix d'utiliser une gravure par voie humide.

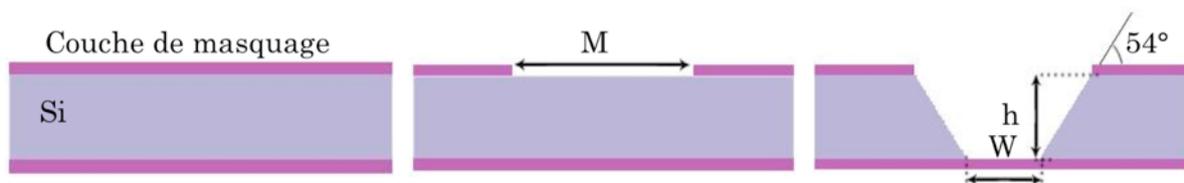
La gravure peut être soit isotrope soit anisotrope. La gravure isotrope ne permet pas d'obtenir des structures 3D de géométrie bien contrôlée. De plus, les solutions aqueuses utilisées pour les gravures isotropes sont des mélanges acides

(avec  $\text{HF}/\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$  par exemple [76]) peu compatibles avec une technologie polymère.

La réalisation de membranes consiste à graver localement le silicium en se servant comme masque d'une couche d'oxyde de silicium ouverte par endroits par la technique de photolithographie. Au cours de cette thèse, les gravures ont été réalisées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH, 34% wt, 80°C). Le caractère anisotrope de ce type de gravure traduit les différences de vitesses de gravure du silicium observées suivant les orientations cristallographiques avec une vitesse d'attaque des plans (100) qui est plus de cent fois celle des plans (111) [77]. La conséquence de ce type de gravure est la présence d'un plan de gravure incliné de 54.7° (Figure 2-12). En fonction de la température et de la concentration de la solution de KOH, les vitesses de gravure du silicium sont différentes. Pour la température de 80 °C utilisée, la vitesse de gravure dans la direction <100> est estimée à environ 70  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Il faut donc près de 5 h pour graver entièrement un substrat silicium de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

$$M = \sqrt{2} \times h + W$$

Eq. - 2. 3



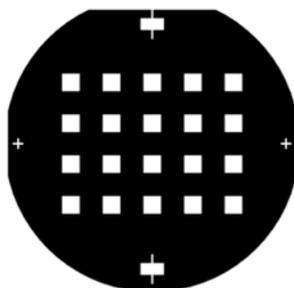
**Figure 2-12. Principe de gravure en face arrière par hydroxyde de potassium sur un substrat silicium <100>.**

En négligeant la gravure des plans (111) le côté de l'ouverture du masque  $M$  s'exprime en fonction du côté de la membrane  $W$  et de la profondeur gravée  $h$  par l'équation Eq. - 2. 3. Nous avons utilisé des ouvertures de masque de 2 mm de côté pour obtenir des membranes de 1,68 mm de côté. La taille des membranes est systématiquement mesurée par profilométrie.

#### 2.IV.2 Structuration de la face arrière du substrat

Du fait de sa faible vitesse de gravure au KOH (quelques dizaines de nm/h), c'est l'oxyde de silicium (silice), qui a été choisi comme couche de masquage pour la gravure KOH du silicium en face arrière. Les oxydations thermiques épaisses (1 à 2  $\mu\text{m}$ ) ont été réalisées au Centre Interuniversitaire de MicroElectronique (CIME) de Grenoble. La silice, présente sur les deux faces du substrat (poli double face), est structurée par photolithographie et gravure dans une solution acide. Elle est soit retirée complètement en face avant, soit laissée selon le procédé de fabrication des membranes. Le masque utilisé pour la lithographie en face arrière est un masque chrome / verre avec des ouvertures carrées de 2 mm (Figure 2-13). Une résine positive Shipley® S1813 (données

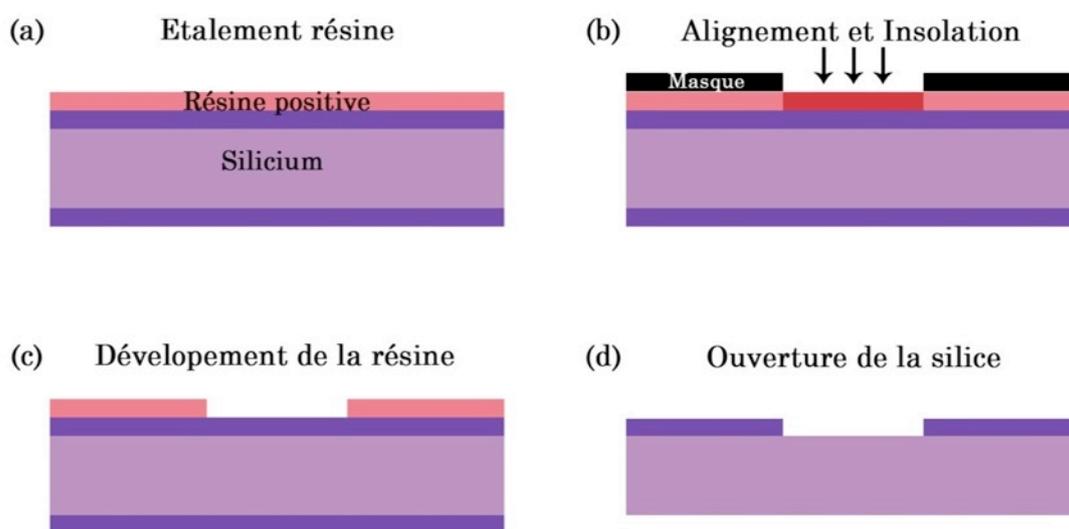
techniques en annexe 1) est déposée à la tournette avec les paramètres suivants :  $4000 \text{ t.min}^{-1}$ , 30 s, acc.  $200 \text{ t.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , suivit d'un recuit de 4 minutes à  $120^\circ\text{C}$ . Le dépôt obtenu fait environ  $2 \mu\text{m}$  (Figure 2-14.a).



**Figure 2-13. Masques des membranes de 2mm pour un substrat 2 pouces.**

La résine est insolée à l'aide d'un aligneur EVG®620NT. L'insolation se fait en mode semi-contact par une lampe à mercure, à un rayonnement UV d'une longueur d'onde comprise entre 365nm et 375nm, la dose d'exposition est  $150 \text{ mJ/cm}^2$  (Figure 2-14.b). La résine (positive) insolée est enlevée en plongeant le substrat dans un développeur (*Microposit® 351 Developer*) pendant 1 minute (Figure 2-14.c).

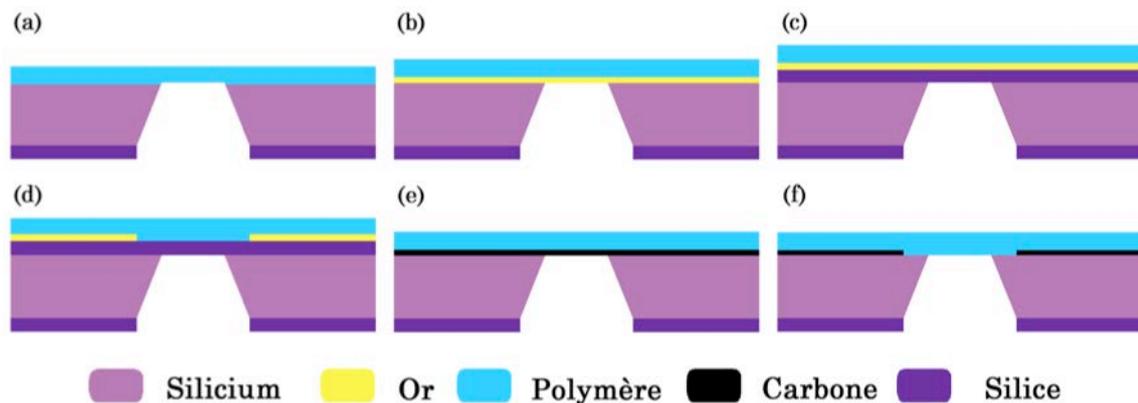
Après avoir marqué les zones d'ouverture dans la résine, la silice est retirée à l'aide d'acide fluorhydrique tamponné (solution commerciale HF tamponnée ou BOE : *Buffered Oxide Etch*) qui attaque suffisamment lentement la résine. L'étape de suppression de la silice ( $1 \mu\text{m}$ ) demande environ 15 minutes à température ambiante, le substrat ressort avec en face arrière les ouvertures de la silice pour la gravure KOH et, selon les cas, la silice restera ou sera supprimée en face avant (Figure 2-14.d).



**Figure 2-14. Schéma de préparation de la face arrière (face supérieure ici).**

### 2.IV.3 Structuration de la face avant du substrat et réalisation des membranes

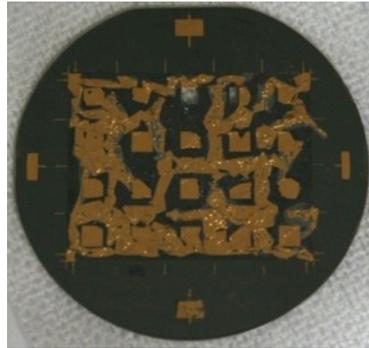
Le but recherché ici est d'obtenir un film libre de polyuréthane autoporté sur un substrat de silicium. Pour ça, plusieurs architectures ont été testées afin d'optimiser la faisabilité d'un démonstrateur. Ces différentes architectures sont présentées Figure 2-15. Comme il a été montré précédemment, le film de PU n'adhère pas sur le silicium, il est nécessaire d'introduire dans les étapes de fabrication une couche intermédiaire entre le polymère et le substrat de silicium pour améliorer l'accroche et/ou pour stopper la gravure KOH. En effet, l'adhérence sur silicium ou sur l'oxyde de silicium du polymère n'est pas suffisamment forte pour supporter l'étape de gravure. Les couches d'accroche sont de deux natures : or ou carbone amorphe.



- Figure 2-15.a : cas idéal d'un film de polymère sur un substrat de silicium, non réalisable en pratique du fait de la mauvaise adhérence ;
- Figure 2-15.b : couche mince d'or pleine plaque servant à la fois de couche d'arrêt de gravure et de couche d'accroche pour le polymère ;
- Figure 2-15.c : couche de silice pleine plaque protégeant le polymère lors de la gravure du silicium et couche mince d'or pleine plaque servant d'accroche ;
- Figure 2-15.d : couche de silice pleine plaque protégeant le polymère lors de la gravure du silicium et couche mince d'or structurée servant d'accroche ;
- Figure 2-15.e : couche de carbone amorphe pleine plaque servant à la fois de couche d'arrêt de gravure du silicium et de couche d'accroche au polymère ;
- Figure 2-15.f : couche de carbone structurée servant de couche d'accroche et aucune couche de protection du polymère pour la fin de gravure du silicium.

### 2.IV.3.a Film polymère avec couche d'accroche en Au/Cr

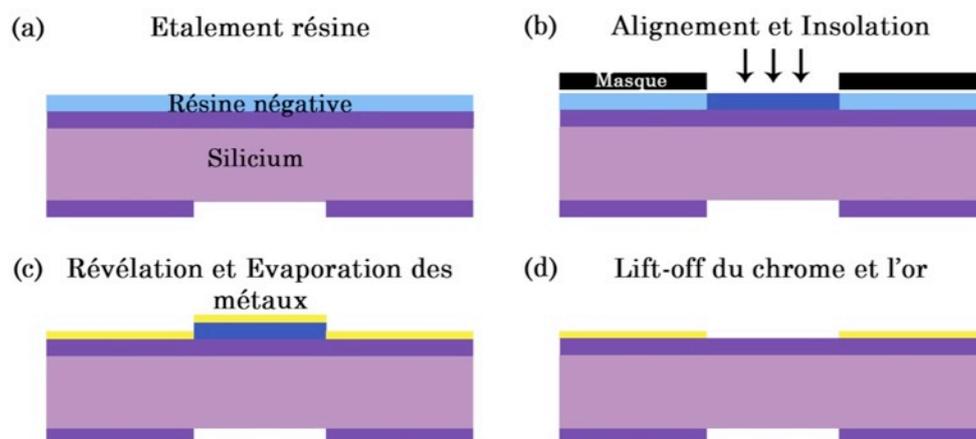
La première possibilité, est de ne mettre qu'une couche pleine plaque de Cr/Au et le film de PU (Figure 2-15.b). En fin de gravure, le KOH arriverait en contact avec le chrome et n'attaquerait pas le PU. Il serait alors nécessaire de supprimer la couche métallique pour n'avoir que le film de PU. Seule une attaque acide peut supprimer les métaux, ce qui n'est pas compatible avec le PU. De plus, les essais ont montré une réaction en fin de gravure entre la couche métallique et le KOH (Figure 2-16).



**Figure 2-16. Substrat silicium avec couche de chrome et or sans silice après gravure.**

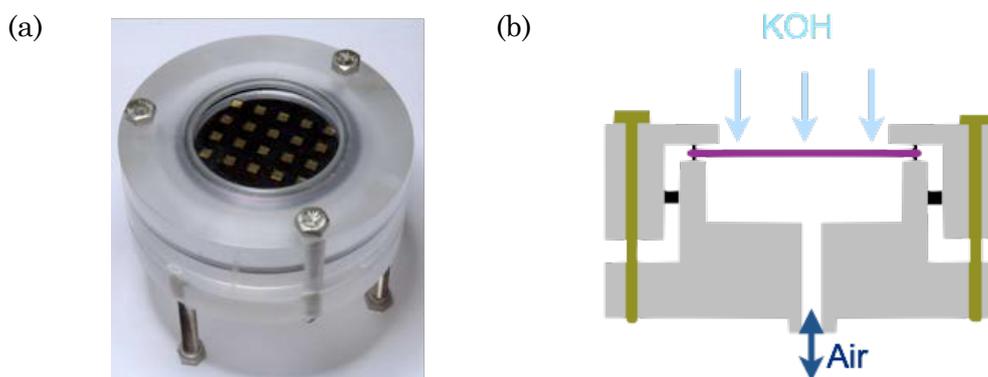
Une seconde possibilité serait d'utiliser une couche de silice placée entre le film de polymère et le substrat pour stopper la gravure, cette couche étant déjà utilisée pour ça en face arrière (Figure 2-15.c). Durant les essais, la couche de silice adhère au chrome après libération totale du silicium. Les contraintes internes de l'oxyde de silicium ajoutées à celle du chrome ont déformé les membranes et entraîné des fractures dans la couche métallique. Enfin, le même problème que pour l'architecture précédente se pose, car une attaque acide serait nécessaire pour retirer la couche de silice et métallique et dégraderait le PU. Les architectures (b) et (c) n'ont donc pas été retenues pour la réalisation de membranes autoportées de PU. Une dernière architecture a été testée avec une couche de silice pour stopper la gravure et protéger le PU et une couche d'or structuré pour l'adhérence du film de polymère (Figure 2-15.d).

La méthode la plus simple pour structurer une couche métallique est par le procédé *lift-off* qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'une solution de gravure spécifique ou d'un gaz spécifique dans le cas d'une gravure sèche. Le même masque utilisé précédemment en face arrière (ouvertures de 3 mm de côté) est utilisé ici pour localiser les zones d'or pour l'accroche du PU (Figure 2-13). Ce masque nécessite l'emploi d'une résine négative en face avant. La résine utilisée est la AZ® nLOF 2020 (données techniques en annexe 1). Les étapes technologiques sont représentées en Figure 2-17.



**Figure 2-17. Etape de structuration de la couche métallique par lift-off en face avant.**

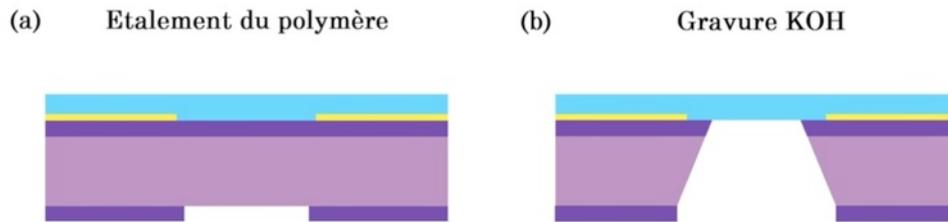
Les métaux sont déposés par évaporation : Or (40 nm) sur une couche d'accroche en chrome (20 nm) (Figure 2-17.c). Avant l'étalement du polymère, l'or est attaqué avec une solution d'eau régale de concentration 33% pendant 15 secondes. Le polymère peut être alors directement appliqué par *spin-coating* (Figure 2-19.a).



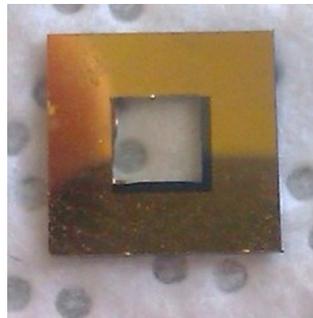
**Figure 2-18. Photographie(a) et schéma de la cellule de gravure KOH en plexiglas pour substrats 2 pouces (b).**

Le substrat ainsi préparé est placé dans une cellule de gravure (Figure 2-18) pour protéger sa face avant et toute la cellule est plongée dans une solution de KOH à 30% à 80°C pendant environ 5h le temps que le silicium soit entièrement supprimé. Lors de la gravure du silicium, la silice est contrainte et se détache au niveau des ouvertures une fois celle-ci libérée. Ce détachement brusque de la silice laisse des résidus sur le rebord des membranes qui peuvent gêner l'actionnement et empêche une connaissance de l'encastrement (Figure 2-19.b) (Figure 2-20). De plus, à cause de cette rupture, le film polymère n'est plus protégé par la silice et entre en contact avec le KOH. La silice ne joue donc pas le rôle de barrière de fin de gravure contrairement à ce que l'on espérait. Afin de vérifier l'impact d'un contact

du polymère avec la solution de KOH, des tests par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) sont présentés en fin de ce chapitre paragraphe 2.VI. Pour s'affranchir de ce détachement non contrôlé, deux autres architectures avec du carbone amorphe ont été testées (Figure 2-15.(e)(f)).



**Figure 2-19. Fin de préparation des membranes avec une couche d'accroche de chrome/or.**

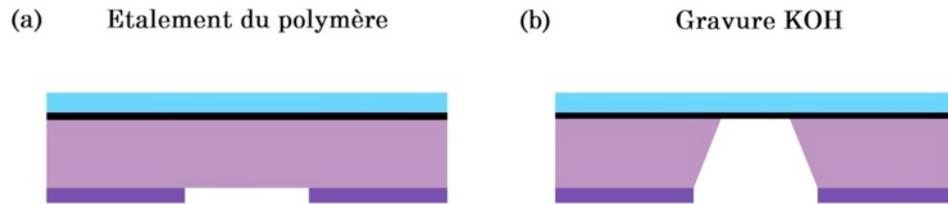


**Figure 2-20. Membrane en PU88 pur sur une couche d'accroche d'or.**

### 2.IV.3.b Film polymère avec couche d'accroche en carbone amorphe

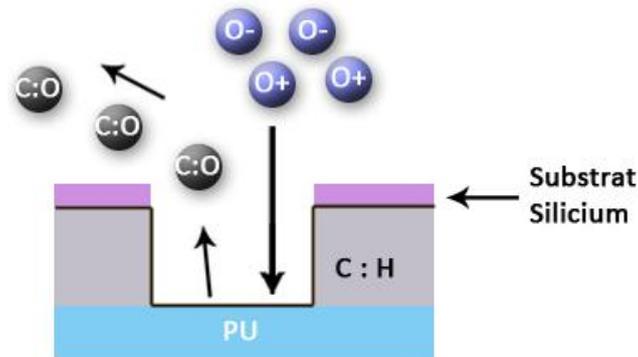
- (a) Carbone amorphe utilisé comme couche d'accroche et comme couche d'arrêt de la gravure KOH

On part d'un substrat silicium oxydé sur ses deux faces. Cet oxyde est totalement enlevé en face avant du substrat et est structuré en face arrière : ouvertures pour la gravure KOH du silicium. Puis, le carbone amorphe est déposé en couche mince d'environ 200 nm directement sur silicium en face avant. Le film de polymère est ensuite déposé par *spin-coating* directement sur la couche de carbone (Figure 2-21.a). Le substrat est ensuite placé dans la cellule de gravure protégeant sa face avant puis dans la solution KOH. En fin de gravure, la solution de KOH arrive en contact du carbone qui sert de barrière au polyuréthane (Figure 2-21.b). Il ne reste plus qu'à graver le carbone pour obtenir des films autoportants de polymère seul.



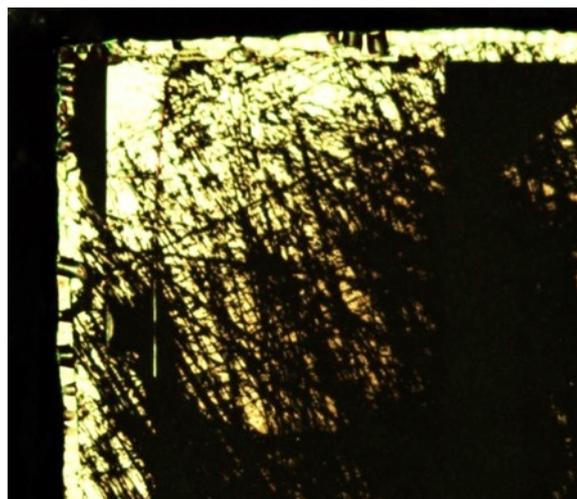
**Figure 2-21. Schéma de membranes avec dépôt de carbone amorphe pleine plaque.**

Le carbone comme le diamant se grave à l'aide d'un plasma oxygène [77, 78]. La gravure par plasma est une technique très utilisée en micro fabrication pour la réalisation de structures MESA. Cette méthode consiste à faire subir à un échantillon un bombardement d'ions sous forme de plasma afin d'en retirer une ou plusieurs couches de matériaux soit par recombinaison en surface d'espèces chimiques soit par le bombardement des ions sur l'échantillon (Figure 2-22).



**Figure 2-22. Principe chimique de la gravure plasma.**

L'enceinte utilisée pour la gravure plasma est la même que celle pour réaliser les dépôts de carbone amorphe (enceinte plasma MRC51). Dans un plasma oxygène deux types d'ions sont présents : les ions  $O^+$  et les ions  $O^-$ . Sous la présence d'un champ électrique imposé, les deux ions vont interagir avec le carbone. Les paramètres utilisés pour le plasma oxygène sont : 5 minutes, 100 W et 200 mtorr pour un débit de 23 sccm. Ces paramètres sont suffisants pour retirer entièrement le carbone sur une surface plane. Cependant, ces paramètres ne permettent pas de retirer complètement le carbone au fond des cavités. La Figure 2-23 montre l'état du carbone sur du PU pur après un plasma oxygène. Le carbone reste présent dans les coins, le plasma ne parvient pas à rentrer suffisamment dans la cavité pour le retirer entièrement. Pour les mesures mécaniques qui vont être réalisées, les résidus de carbone risquent d'ajouter une contrainte et une rigidité faibles compte-tenu de son épaisseur, mais qui ne peuvent être évaluées.

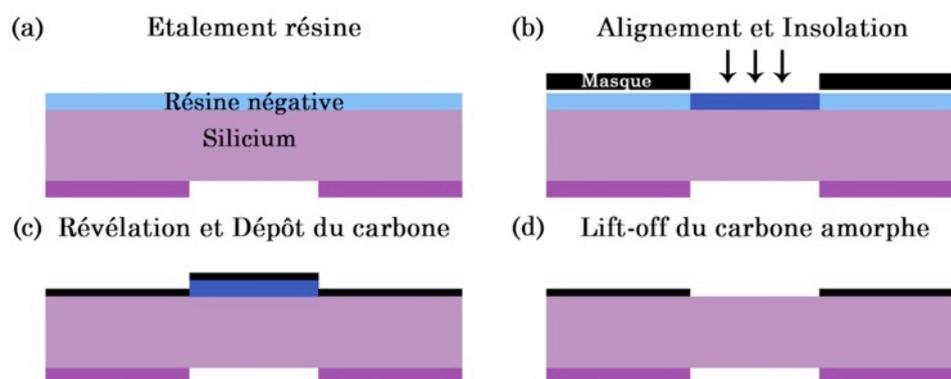


**Figure 2-23. Résidu de carbone amorphe sur PU pur après un plasma O<sub>2</sub> (5min, 100W, 200 mtorr).**

En conclusion, si le carbone amorphe permet de bien isoler le polymère de la solution KOH, il n'est malheureusement pas possible de l'enlever entièrement au fond des cavités par gravure plasma pour libérer totalement la membrane.

(b) Carbone amorphe utilisé uniquement comme couche d'accroche

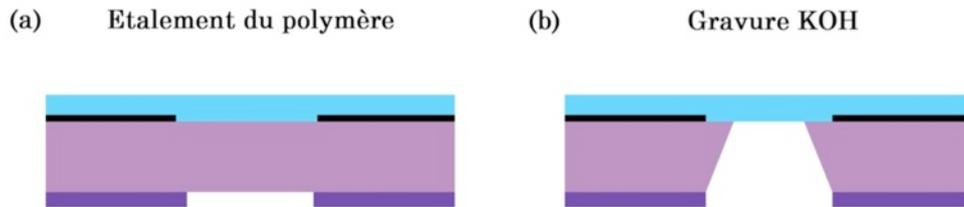
La couche de carbone amorphe peut être structurée par photolithographie afin de s'affranchir de la gravure plasma. L'étape de structuration par *lift-off* du carbone intervient avant le dépôt du polymère et la gravure du silicium.



**Figure 2-24. Etapes de structuration par photolithographie du carbone amorphe en face avant avec la silice structurée en face arrière.**

Les étapes et les outils utilisés pour le *lift-off* du carbone sont les même que ceux utilisés pour l'or. Une résine négative est déposée par tournette, insolée et développée pour ne garder que des structures carrées (Figure 2-24.a - b).

Le procédé de dépôt du carbone amorphe reste inchangé (Figure 2-24.c). Le *lift-off* des plots de résines est fait par acétone (Figure 2-24.d). Avec les paramètres de photolithographie, les flancs des structures sont suffisamment droits et la zone d'ombrage est faible, permettant un encastrement du polymère mieux défini. Le polymère peut être alors directement appliqué par *spin-coating* (Figure 2-25.a) et le substrat gravé au KOH (Figure 2-25.b).



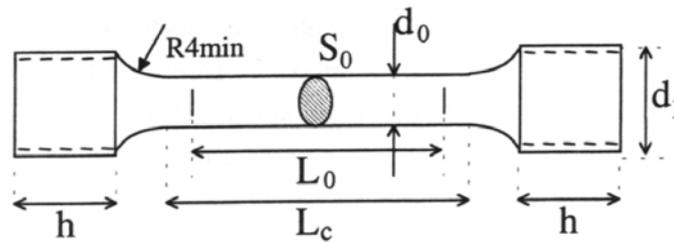
**Figure 2-25. Schéma de membranes avec dépôt de carbone amorphe structuré.**

Trois procédés ont été développés pour la fabrication de membrane de polymère. Ces trois procédés utilisent deux couches d'accroches différentes. Dans plusieurs cas, le polyuréthane est en contact pendant quelques minutes avec la solution de KOH. Afin de connaître les effets de la solution de KOH sur le film de polyuréthane, une étude par Calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) a été menée et est présentée à la fin de ce chapitre.

#### 2.IV.4 Réalisation de micro-éprouvettes de traction

Pour étudier le comportement mécanique d'un matériau, une technique largement utilisée à l'échelle macroscopique est l'essai de traction uniaxiale. Cet essai mécanique sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction.

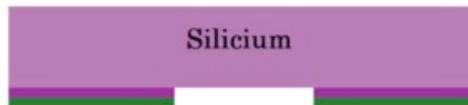
L'essai de traction est effectué sur une poutre de section constante ( $d_0$ ) prolongée de part et d'autre par des têtes d'accroche pour la fixation. Les déterminations faites durant l'essai ne portent que sur une partie de la longueur de l'éprouvette ( $S_0$ ) (Figure 2-26). L'éprouvette est soumise à un effort de traction suivant son axe. La mesure enregistre directement la force et l'allongement. Il est possible d'obtenir ainsi le digramme de traction qui représente la contrainte en fonction de la déformation.



**Figure 2-26. Exemple d'éprouvette de traction.**

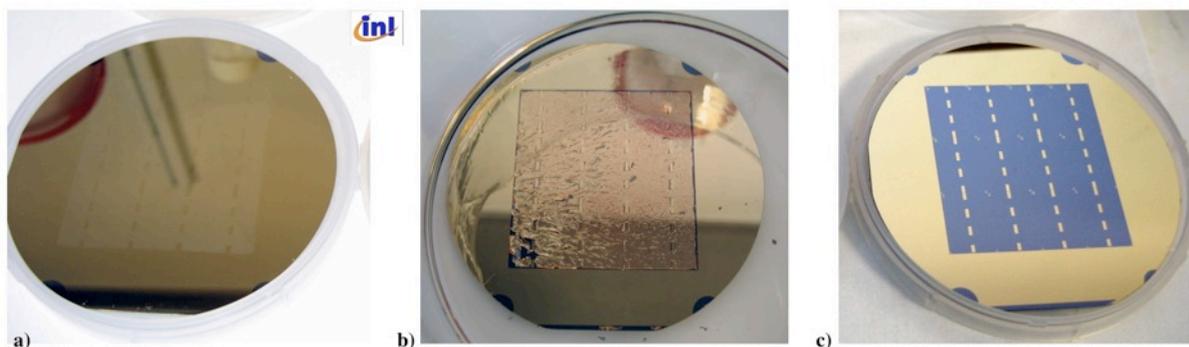
Le but est d'obtenir en fin du procédé de fabrication une poutre libre de polymère encastrée à chaque extrémité sur un substrat de silicium. Les éprouvettes de tractions ont été réalisées sur substrats 4 pouces de silicium. Le substrat possède sur chacune des faces une couche de silice (450 nm) et de nitrure de silicium (110 nm).

En face arrière, la bi-couche  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$  est structurée par photolithographie. Le nitrure de silicium est gravé à l'aide d'un plasma  $\text{SF}_6$  (100 mTorr, 25 sccm, 100W) puis l'oxyde est gravé par une solution commerciale BOE (*Buffered Oxide Etch*). Cette double couche en face arrière servira de masque lors de la gravure humide KOH du silicium (Figure 2-27). Pour la réalisation d'éprouvette en polyuréthane, le nitrure de silicium et la silice sont entièrement retirés en face avant.

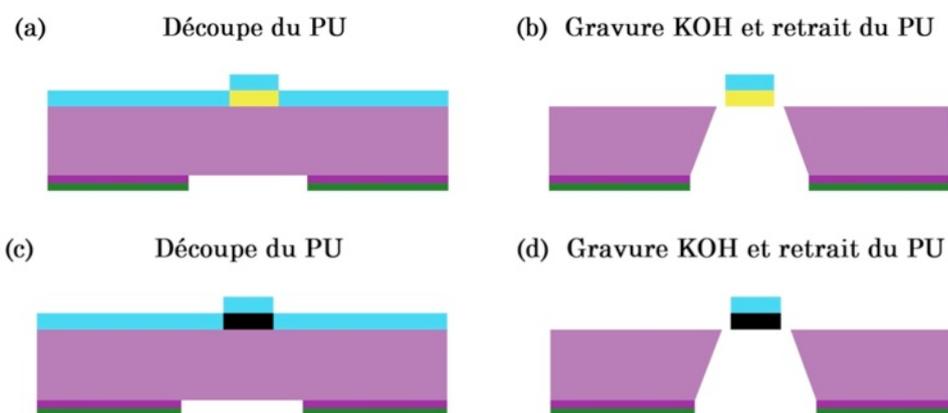


**Figure 2-27. Préparation du substrat pour la gravure KOH.**

Le polyuréthane est déposé pleine plaque en face avant. L'adhérence du polyuréthane n'est nécessaire qu'aux encastresments de l'éprouvette. L'or ou le carbone est donc structuré par *lift-off* en face avant pour ne laisser que deux rectangles qui définiront l'encastrement de la poutre. Les étapes de lift-off sont les mêmes que celles utilisées pour les membranes (Figure 2-28). Un film de PU d'environ 25  $\mu\text{m}$  est déposé sur le substrat. L'épaisseur sera vérifiée après découpe du PU pour chaque poutre à l'aide d'un profilomètre.

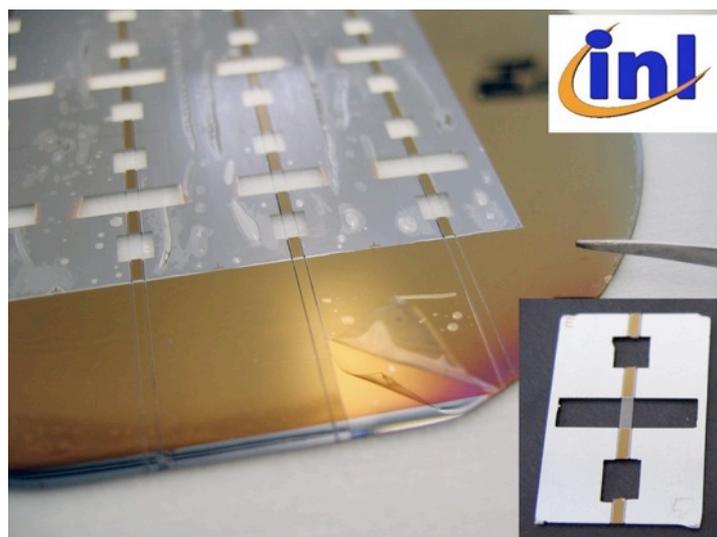


**Figure 2-28. Structuration de la face avant par lift-off.**



**Figure 2-29. Fin de réalisation des éprouvettes en polyuréthane avec une couche d'accroche en or (a) et (b) ou en carbone amorphe (c) et (d).**

Le film de polymère est coupé à l'aide d'une scie à disque DISCO® de façon à obtenir des bandes de 1 mm de côté (Figure 2-29.a) en se servant des plots d'accrochage vus par transparence comme guides. Le substrat est ensuite inséré dans une cellule (pour protéger la face avant) qui est placée dans une solution de KOH à 34% à 65°C pendant plus de 24 heures pour l'ouverture du silicium. Comme on le voit en Figure 2-30, la solution de KOH s'infiltré un peu entre le PU qui se décolle et le silicium, mais le film tient au niveau de ses plots d'encastrement. Après gravure du substrat les bandes de PU non nécessaires sont arrachées pour ne garder que la bande de 1 mm de largeur. Les éprouvettes sont ensuite séparées entre elles par clivage. Les trous de fixations de l'éprouvette sont libérés au cutter.



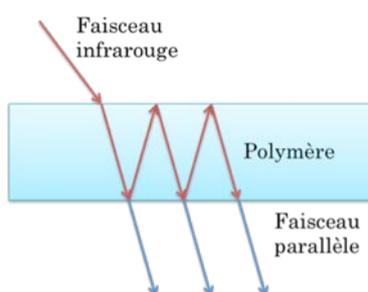
**Figure 2-30.** *Substrat Si après gravure KOH et avant arrachage du PU. En insert : micro-épreuve de traction terminée.*

## 2.V Mesures des épaisseurs des dépôts en films minces

Afin de connaître les propriétés mécaniques et électriques des films de polyuréthanes, plusieurs méthodes de mesure d'épaisseur ont été testées : la spectrométrie FT-IR, la profilométrie optique et la profilométrie par contact.

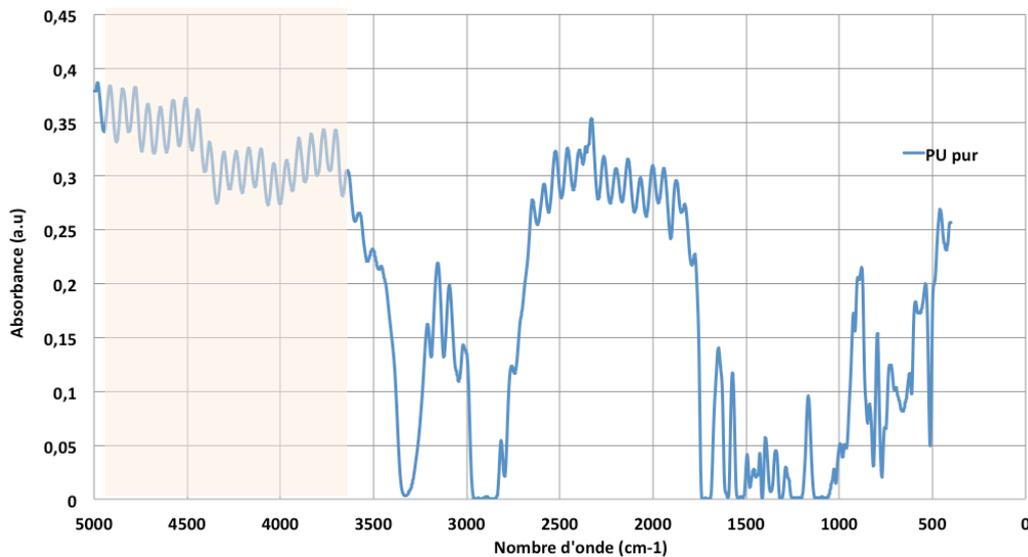
### 2.V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, ou spectrométrie FTIR (Fourier Transform InfraRed) est un outil qui permet d'analyser les propriétés chimiques d'un matériau en l'excitant avec un faisceau infrarouge. Nous l'avons utilisé ici pour remonter à l'épaisseur du film à partir de la Figure d'interférence obtenue en transmission à travers une membrane (Figure 2-32), car les mesures en réflexion entraînent une perte de signal causée par la dispersion des rayons dans le matériau. L'appareil utilisé est le Spectromètre FT-IR Vertex® 80 de Bruker Optics.



**Figure 2-31.** *Principe de frange d'interférence dans le film de polymère.*

Un exemple de courbe obtenue pour une membrane de PU pur est donné Figure 2-32. Les échantillons étudiés sont des films d'une cinquantaine de microns. Le faisceau entre dans le film polymère et se réfléchit sur les surfaces parallèles et lisses ce qui produit un effet de frange provenant de l'interférence constructive et destructive (Figure 2-31).



**Figure 2-32. Spectre FT-IR d'une membrane de 3 mm de côté en polyuréthane pur.**

La première partie de la courbe montre de nombreuses « oscillations » qui permettent de remonter à l'épaisseur de la couche selon l'équation 2.4 [80]:

$$e = \frac{1}{2n} \times \frac{N}{\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)} \quad \text{Eq. - 2. 4}$$

Où :

- $e$  est l'épaisseur du film (cm),
- $n$  est l'indice de réfraction,
- $N$  est le nombre de franges entre  $1/\lambda_1$  et  $1/\lambda_2$ ,
- $1/\lambda_1$  et  $1/\lambda_2$  sont les nombres d'onde de début et de fin de la zone de franges concernée en  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette méthode nécessite cependant une connaissance préalable de l'indice de réfraction du matériau. Dans le cas du polyuréthane, les valeurs données par certains industriels et dans la littérature varient de 1,45 à 1,55 [81,82]. Par rapport à une valeur moyenne de 1,5, un écart de 0,05 sur l'indice engendre une erreur

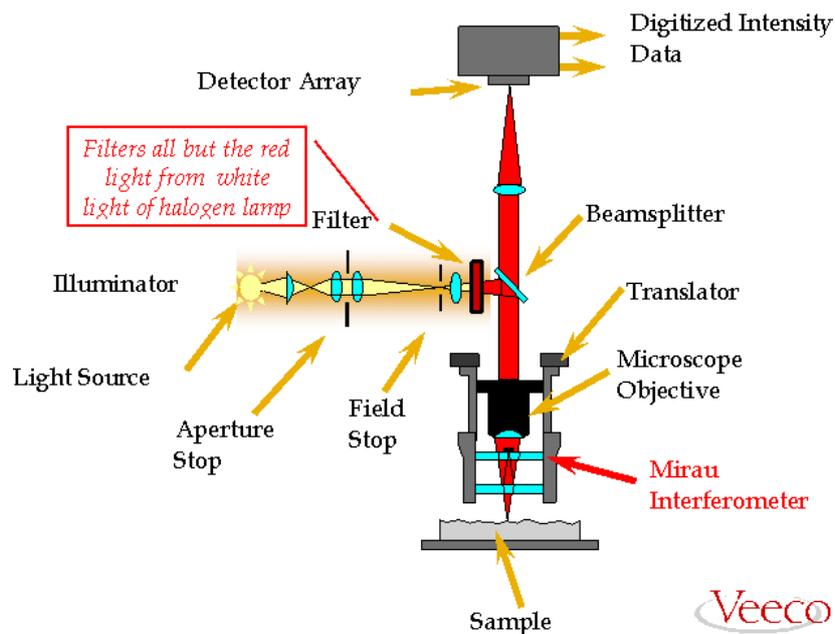
relative de 3% sur le calcul de l'épaisseur. Dans l'exemple présenté Figure 2-33, on obtient ainsi une épaisseur comprise entre 48 et 51,3  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas du PU composite, la mesure est impossible, car le matériau est trop absorbant. Cette technique est donc réservée aux mesures des membranes de PU pur.

## 2.V.2 Profilomètre optique

La profilométrie optique est basée sur la différence de chemin optique entre une surface test et une surface de référence. Il s'agit fondamentalement d'un interféromètre de Mirau dont le principe est donné Figure 2-33.

Lors d'une mesure, un transducteur piézo-électrique se déplace verticalement d'une distance connue pour changer le déphasage entre les faisceaux. L'interféromètre enregistre le décalage des franges et leurs intensités puis convertit le signal en différence de hauteur.



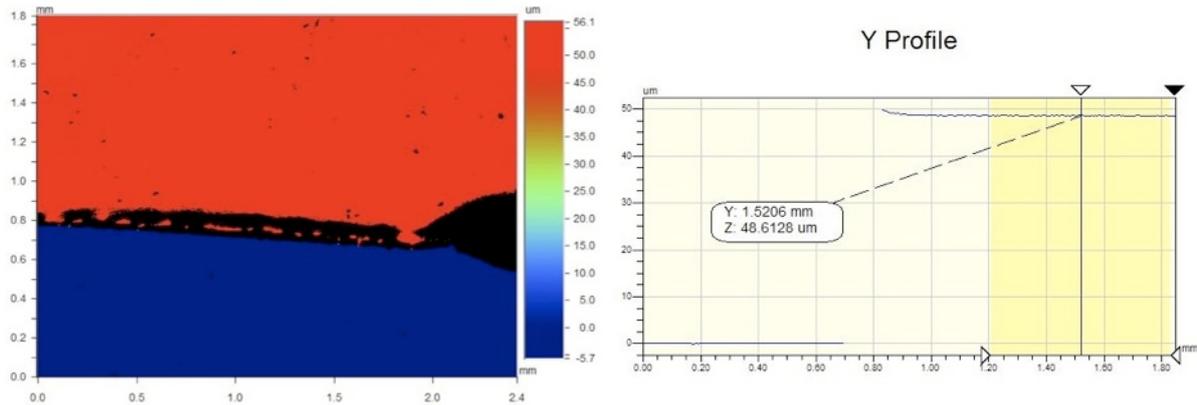
**Figure 2-33. Principe de fonctionnement du profilomètre optique Wyko® NT1100.**

Le profilomètre utilisé est un Wyko® NT1100 qui est un profilomètre permettant d'obtenir sans contact des images en trois dimensions des surfaces. Ce profilomètre possède deux modes de mesure :

- Le VSI (Vertical Shift Interference) qui utilise une lumière blanche et balaye verticalement, ce mode est utilisé pour les surfaces très rugueuses et des marches de l'ordre du millimètre.

- Le PSI (Phase Shift Interference) qui utilise une optique à décalage de phase, ce mode est utilisé pour des surfaces lisses et des marches inférieures à 500 nm.

Contrairement à la mesure par spectrométrie FT-IR, il est nécessaire d'avoir une marche entre le film de PU et le substrat pour mesurer l'épaisseur du film de polymère. L'erreur de mesure évaluée à partir de la calibration de l'appareil par rapport à une cale étalon est inférieure à 0,5%.



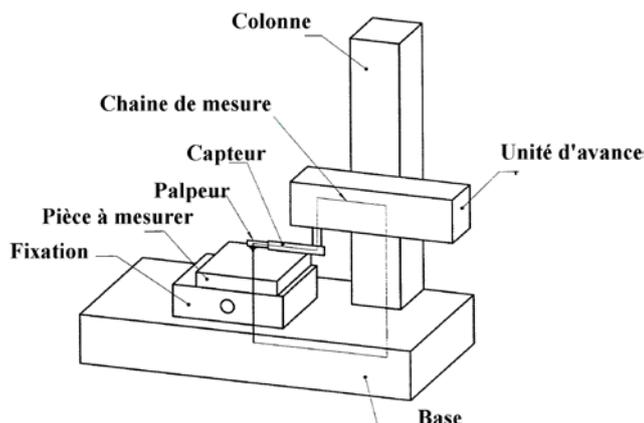
**Figure 2-34. Profil de film de polyuréthane d'une membrane M1 réalisé au profilomètre optique d'une épaisseur de 48,61 µm.**

La Figure 2-34 montre le profil à proximité d'une marche de film du polyuréthane (niveau inférieur bleu : silicium, niveau supérieur rouge : PU). Ce profil met en avant un problème lié à la réalisation de la marche. On peut observer un surélévement du polymère qui apparaît à l'endroit où la marche a été créée par arrachement du PU. La mesure doit donc être faite loin de la marche (500 µm).

### 2.V.3 Profilomètre mécanique

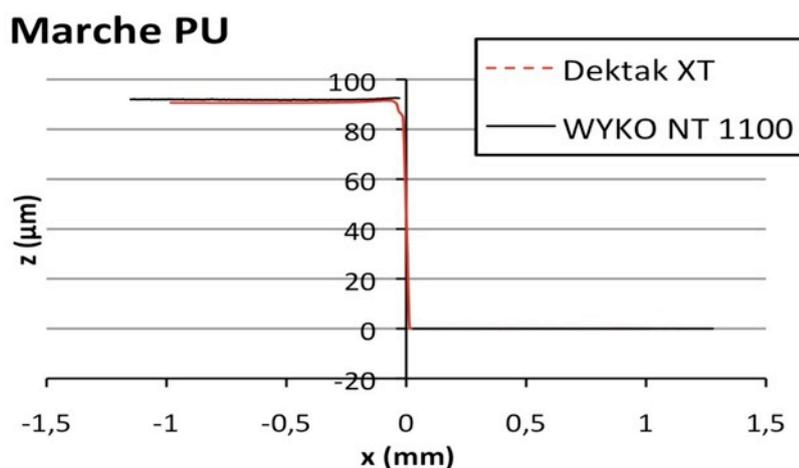
La dernière méthode présentée ici de détermination de l'épaisseur est la profilométrie par contact. Le profilomètre utilisé est le Dektak® 150 de la marque Bruker.

Le principe du profilomètre à contact se rapproche de celui des AFM à contact. La Figure 2-35 explique le principe de fonctionnement d'un profilomètre mécanique. Une pointe avec un rayon de courbure d'environ 5 µm descend le long d'une colonne jusqu'au contact de l'échantillon à étudier. Cette pointe balaye la surface selon une direction donnée et enregistre à l'aide d'un capteur inductif le profil de l'échantillon. Ce profilomètre dispose d'un contrôleur de la force appliquée par la pointe, pouvant être réglée entre 1 et 15 mg. Ce contrôleur de force va être utile pour les mesures de déflexions de membranes.



**Figure 2-35. Principe de fonctionnement d'un profilomètre mécanique.**

Pour l'étude des films de polymères déposés à la tournette, il est nécessaire comme avec le profilomètre optique de retirer une partie de film pour pouvoir enregistrer une marche. L'erreur globale est estimée à 0,5% après calibration de l'appareil.



**Figure 2-36. Comparaison de deux mesures réalisées sur le profilomètre optique et mécanique effectuée pour un film de polymère épais de 90 µm environ.**

La Figure 2-36 montre la comparaison entre profilomètre mécanique (Dektak 150) et optique (Wyko NT 1100) pour la mesure d'une marche de PU pur épais déposé sur un substrat de silicium. Les épaisseurs obtenues sont pour le Dektak 150 : 90,72 microns et pour le Wyko NT 1100 : 92,2 microns. Les deux mesures ont été effectuées au même endroit. Cela fait un écart d'un peu moins de 2% entre les deux mesures. Des écarts de l'ordre de 1 à 2 % peuvent très bien s'expliquer par l'étalonnage des appareils de mesure. Mais il peut aussi y avoir une non uniformité du dépôt.

En conclusion, on peut considérer que les deux techniques sont équivalentes et que l'incertitude relative entre ces deux méthodes sur une mesure est de l'ordre de 2%.

Techniques de mesure	Avantages	Inconvénients
Spectrométrie FT-IR	- Mesures précises, - Facile à mettre en place sur membranes.	- PNC opaque : empêche toutes mesures d'épaisseur. - Imprécision sur l'indice de réfraction : erreur relative de 3%, - Uniquement sur membrane.
Profilomètre optique	- Mesures rapides, - Compatible tous matériaux.	- Découpe du film, - Erreur relative de 0,5%.
Profilomètre mécanique	- Mesures rapides, - Compatible tous matériaux.	- Découpe du film, - Erreur relative de 0,5%.

*Tableau 2-3. Comparaison des méthodes de mesures de l'épaisseur des films de polyuréthane.*

En conclusion, parmi les trois méthodes présentées, les deux types de profilométries ont donné les mêmes résultats, la spectrométrie FT-IR est pénalisée par l'incertitude sur l'indice optique et est limitée au film de PU pur. Pour une facilité d'accès, les mesures d'épaisseur ont été faites sur le profilomètre mécanique.

## 2.VI Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

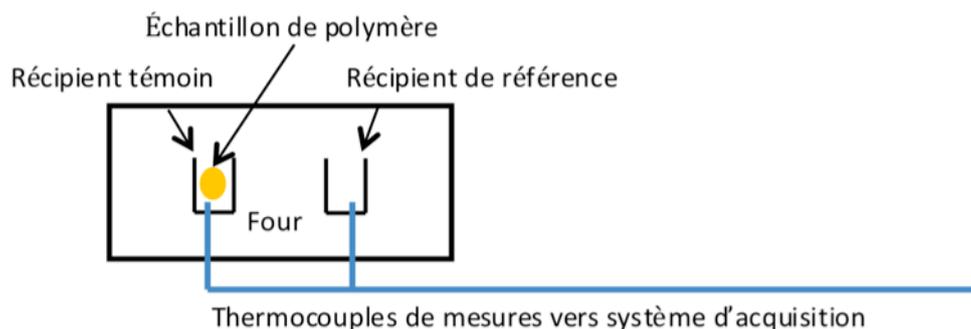
Afin d'observer les éventuels effets sur la microstructure du polyuréthane induits par le budget thermique et les étapes de préparations, une technique de caractérisation structurale a été utilisée la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) (Calorimétrie différentielle programmée (DSC) / Analyse thermique différentielle (DTA) - DSC131 evo® de la marque Setaram). Les mesures ont été réalisées par le LGEF.

De par leurs complexités, il est difficile de connaître les comportements des chaînes de polymères. Grâce à la DSC, il est possible d'étudier trois caractéristiques thermiques :

- La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui caractérise le passage du polymère d'une configuration rigide à celle caoutchouteuse,
- La température de fusion ( $T_f$ ) qui est un paramètre bien connu de la thermodynamique (point de transition de l'état solide à liquide),

- La température de cristallisation ( $T_c$ ) qui va dépendre de la cinétique de réarrangement des chaînes du polymère.

La DSC permet la mesure des variations d'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à un creuset vide appelé référence. Il est donc nécessaire de disposer de deux creusets identiques réglés en température, l'un contenant l'échantillon de polymère à analyser et l'autre le témoin. L'échantillon est placé dans un dispositif dont le principe est schématisé Figure 2-37.



**Figure 2-37. Principe de fonctionnement de la DSC.**

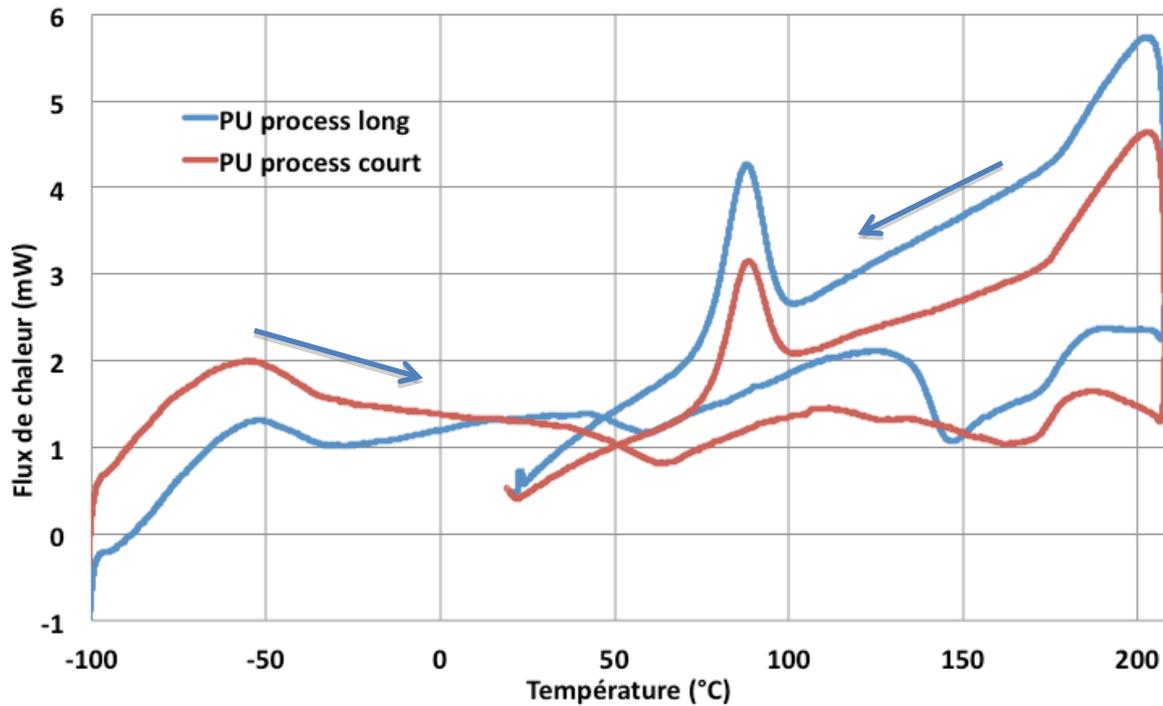
Les deux récipients se trouvent dans un four à température régulée et contrôlée grâce à un thermocouple relié à un ordinateur. La différence enregistrée entre la température de l'échantillon et celle de la référence permet de calculer un flux de chaleur. En début de mesure, les flux de chaleur transmis à l'échantillon et au récipient référence sont identiques. L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence, ce qui modifie l'équilibre thermique et entraîne un gradient de température entre les deux récipients pendant le chauffage. Le résultat de DSC est donc la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin.

Lors d'une transition de phase, une quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour qu'il soit maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange permet de remonter à la nature de la transition (endothermique ou exothermique).

Nous retrouvons sur le graphique suivant (Figure 2-38) les mesures effectuées sur des films de polyuréthane pour les deux types de recuits.

Les films testés ont été déposés sur des lames de verre pour pouvoir être retirés plus facilement. Le premier graphique compare les mesures DSC d'un film réalisé avec un recuit rapide de 15 min à 115°C sur plaque chauffante avec celui réalisé avec un recuit lent de 24 heures à 50°C puis en chambre ventilée à 130°C pendant 4 heures. Les films sont détachés de leur substrat puis découpés en

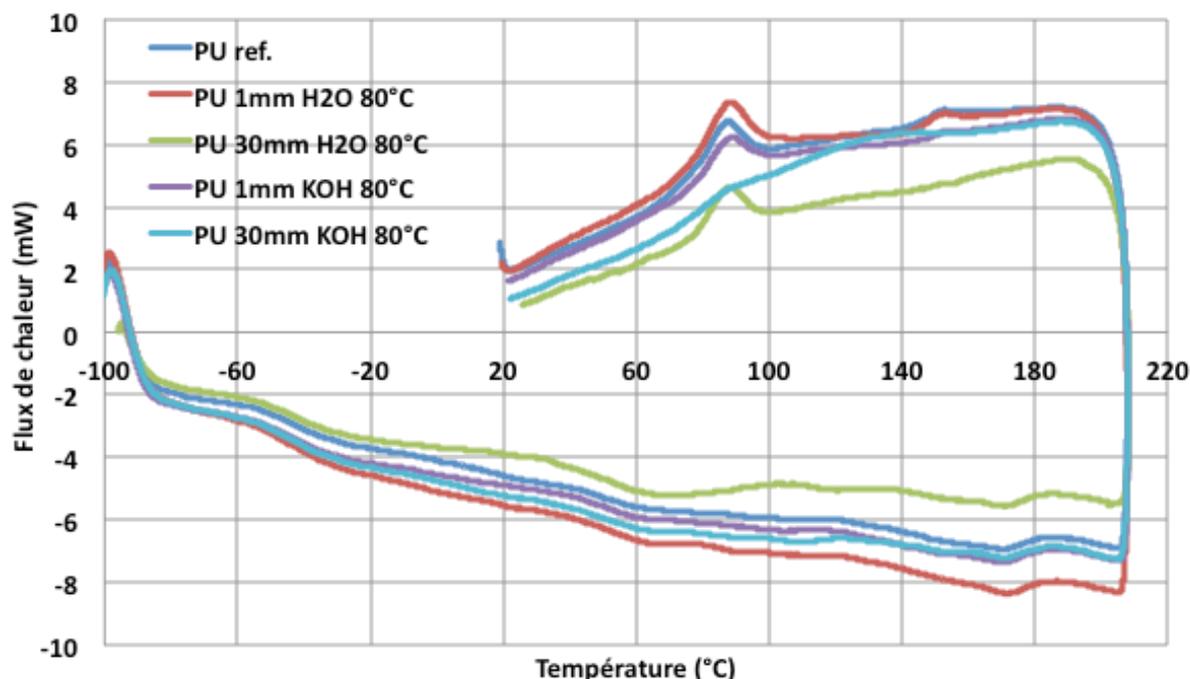
morceaux pour procéder à la mesure. La quantité de film testée dans les creusets est d'environ 20 mg.



**Figure 2-38. Comparaison en DSC entre un polyuréthane recuit avec un processus long et un processus court.**

On retrouve sur les deux courbes vers  $-51^{\circ}\text{C}$  la transition vitreuse du polymère [83]. Le phénomène de micro-mélange de phases se produisant vers  $150^{\circ}\text{C}$  pour le processus long est abaissé vers les plus basses températures (de  $120$  à  $150$ ) pour le processus court. L'enthalpie globale du pic endothermique passe de  $9.8 \text{ J/g}$  pour le processus long à  $5.9 \text{ J/g}$  pour le processus court, ce qui indique une baisse de la cristallinité du film [70]. Cette baisse de cristallinité peut modifier les propriétés électrostrictives du matériau.

Le graphique Figure 2-39 montre une comparaison entre différents films déposés sur lame de verre recuits avec le procédé rapide puis plongés soit dans l'eau soit dans le KOH à  $80^{\circ}\text{C}$  1 ou 30 minutes.



**Figure 2-39. Comparaison de mesures DSC entre PU pur, PU pur plongé 1 min dans l'eau, plongé 30 min dans l'eau, 1 min dans le KOH et 30 min dans le KOH.**

Globalement, les mesures DSC ne mettent pas en évidence de modification microstructurale pour les traitements H<sub>2</sub>O pendant 1 et 30 min. Le traitement KOH modifie davantage le polyuréthane, particulièrement lorsque l'exposition au KOH dure 30 min (courbe rouge) : augmentation de T<sub>g</sub> qui passe d'environ -50° à -36°C et modification du phénomène de recristallisation lors de la baisse de température, le pic de recristallisation étant plus étalé entre 89°C et 140°C.

Ces observations suggèrent que l'exposition au KOH à 80°C a un impact sur la recristallisation du film, alors que cet effet n'est pas observé pour une exposition de seulement une minute. Dans nos expériences, le film de polymère n'est en contact avec le KOH que quelques minutes (1 à 5 min) lors de la réalisation des membranes, ce qui ne devrait pas modifier les propriétés du polymère.

## Conclusion du chapitre II

Nous avons développé un procédé d'intégration du polyuréthane pur et nanocomposite dans une filière technologique silicium pour réaliser des dépôts pleine plaque et des microstructures.

Nous avons montré que la dissolution à froid donnait des dépôts reproductibles. L'adhérence de films polymère a été évaluée qualitativement pour différentes couches d'accroches. Des mesures de rugosité par AFM ont été réalisées sur deux matériaux, l'or attaqué chimiquement et le carbone amorphe. Cependant, ces mesures n'ont pas permis de conclure sur une corrélation entre rugosité de surface et adhérence. Le carbone amorphe a conduit à la meilleure adhérence, mais l'adhésion reste à étudier et il faudrait faire des mesures quantitatives de l'adhérence. Nous avons proposé un procédé de recuit court, suffisant pour évaporer l'ensemble du solvant. Cependant, la DSC suggère que le processus de recuit long impacte moins la cristallinité du matériau.

Différents procédés ont été testés pour la réalisation de membranes, deux se sont avérées viables, le premier utilisant l'or structuré en face avant comme couche d'accroche et le second le carbone amorphe structuré. Cependant, aucun de ces deux procédés ne protégeaient le polymère de la solution de gravure humide KOH. Des mesures de DSC ont montré qu'un contact prolongé avec le KOH modifie la recristallisation du polymère. Le procédé développé n'expose le polymère au KOH que quelques minutes seulement.

Le chapitre suivant présentera les résultats des caractéristiques mécaniques et électriques ainsi que les techniques employées.

## Références bibliographiques

- [54] WONGTIMNOI K., GUIFFARD B., BOGNER-VAN DE MOORTELE A., et al. Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane elastomer filled with conductive carbon black. *Composites Science and Technology*. 2011, vol. 71, n° 6, pp. 885–892.
- [64] GUILLOT F. M., BALIZER E. Electrostrictive effect in polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, vol. 89, n° 2, pp. 399–404.
- [65] GUIFFARD B., GUYOMAR D., SEVEYRAT L., et al. Enhanced electroactive properties of polyurethane films loaded with carbon-coated SiC nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, vol. 42, n° 5, pp. 055503.
- [67] LEBRUN L., GUYOMAR D., GUIFFARD B., et al. The Characterisation of the harvesting capabilities of an electrostrictive polymer composite. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2009, vol. 153, n° 2, pp. 251–257.
- [69] PETIT L., GUIFFARD B., SEVEYRAT L., et al. Actuating abilities of electroactive carbon nanopowder/polyurethane composite films. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2008, vol. 148, n° 1, pp. 105–110.
- [70] WONGTIMNOI K. Polyuréthanes électrostrictifs et nanocomposites: caractérisation et analyse des mécanismes de couplages électromécaniques. Thèse LGEF. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; 2011, 281 p.
- [71] ACCORSI J. V. The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*. VERLAGSGRUPPE HUTHIG; 2001, vol. 54, n° 6, 321–326 p.
- [72] HUAN P., LUMING L., LONG H., et al. Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method. *Polymer*. 2006, vol. 47, n° 14, pp. 4901–4904.
- [73] CHEN Y., XINSONG L., TANGYING S. Preparation and Characterization of Zein and Zein/Poly-L-lactide Nanofiber Yarns. *Journal of applied polymer science*. 2009, vol. 114, n° 4, pp. 2079–2086.
- [74] TAMOR M. A., VASELL W. C. Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*. 1994, vol. 76, n° 6, pp. 3823.
- [75] LAFFITE G. Etude et développement de dispositifs micro- et nanofluidiques à interface polarisable de type silicium/diélectrique/électrolyte. Thèse INL. Lyon : Université Claude Bernard Lyon I, 2012, 250 p.
- [76] WILLIAMS K., MULLER R. Etch rates for micromachining processing. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 1996, vol. 5, n° 4, pp. 256–269.

- [77] SEIDEL H., CSEPREGI L., HEUBERGER A., et al. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1990, vol. 137, n° 11, pp. 3612–3626.
- [78] LIN J.-Y., LI Z.-C., CHEN C.-Y., et al. Fabrication of submicron scale vertically aligned diamond rods by mask-free oxygen plasma etching. *Diamond and Related Materials.* 2011, vol. 20, n° 7, pp. 922–926.
- [79] VOLPE P.-NICOLAS. Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance. Thèse CNRS. Grenoble : Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2009, 220 p.
- [80] GRIFFITHS P., DE HASETH J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, 2007, 704 p.
- [81] HAN S., LEE M., KIM B. K. Effective holographic recordings in the photopolymer nanocomposites with functionalized silica nanoparticle and polyurethane matrix. *Optical Materials.* 2011, vol. 34, n° 1, pp. 131–137.
- [82] JAFFRENNOU B. Nanostructuration de matrices polyuréthane et polythiouréthane par des copolymères à blocs. Thèse LMM. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; 2006. pp. 1–236.
- [83] LAPPRAND A. Modification chimique de Polyuréthanes Thermoplastiques : Etude des réactions chimiques menant à l'auto-réticulation et de la microorganisation physique, pour le contrôle des propriétés. Thèse. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; 2005. pp. 230.

# **3 Propriétés électriques et mécaniques de films de polyuréthane pur et nanocomposite**

### Introduction du chapitre III

Nous avons rappelé dans le chapitre I que le module de Young et la permittivité interviennent dans les équations de l'électrostriction. Nous avons détaillé dans le chapitre 2 les méthodes de fabrication des différents dispositifs qui vont permettre une analyse des propriétés mécaniques et électriques des films polymère. Ce chapitre développe les méthodes expérimentales et les résultats des tests mécaniques et électriques réalisés sur ces structures.

Dans une première partie du chapitre, nous introduisons les méthodes et appareils de mesures de propriétés mécaniques : la nanoindentation, le gonflement de membrane (*bulge test*), la déflexion sous pointe et les essais de traction. Le paramètre essentiel qui nous intéresse est le module d'élasticité puisqu'il nous renseigne sur la rigidité de l'actionneur, sa capacité à se déformer et à transmettre sa déformation. Il était important d'étudier l'influence éventuelle des procédés d'élaboration (recuits) des polymères en films minces sur leur rigidité. Nous voulions par ailleurs vérifier si l'ajout de nanoparticules a une influence sur la valeur du module de Young du polyuréthane. Dans tout ce qui suit, nous avons supposé que les films polymères étaient homogènes et isotropes. Les modèles mécaniques analytiques et les modèles de simulations par éléments finis qui permettent de remonter aux valeurs des propriétés mécaniques des films de polymère sont présentés. Nous exposons et comparons les résultats obtenus avec différentes méthodes : déformation d'une membrane sous pression ou sous l'effet d'une force ponctuelle, micro-essais de traction uniaxiale (en collaboration avec le Service Laboratoires et Expertises du Département Assurance Qualité du CNES de Toulouse DCT/AQ/LE et la société NOVAMEMS) et nanoindentation sur films pleine plaque (collaboration avec le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon). Nous faisons la comparaison entre films polymères purs et nanocomposites.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés diélectriques du polyuréthane pur et composite. Après avoir détaillé le protocole expérimental, nous présenterons les permittivités relatives et les angles de perte mesurés pour ces matériaux et nous comparons ces résultats à ceux de la littérature.

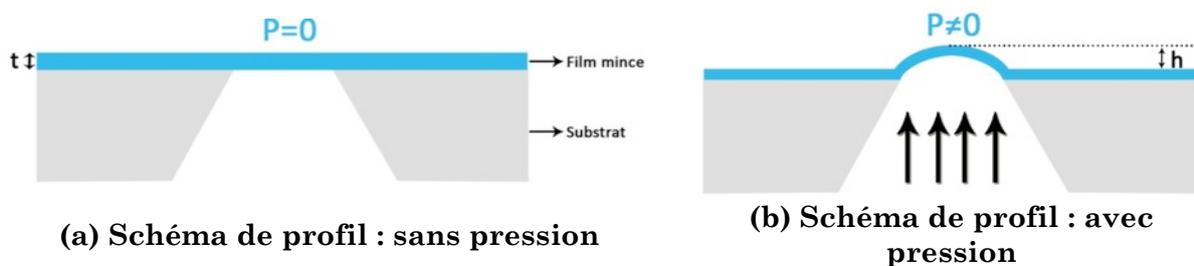
### 3.1 Mesures des propriétés mécaniques

Les caractérisations sont réalisées sur deux types de structures : films de polymère déposés pleine plaque (substrat silicium) et membranes telles que présentées au chapitre 2.

#### 3.1.1 Méthode du gonflement de membrane

##### 3.1.1.a Principe de la méthode et modèles mécaniques analytiques associés

Une méthode couramment utilisée pour l'étude de propriétés mécaniques est celle de gonflement de membrane. Cette méthode consiste à appliquer une pression sur une membrane et à mesurer la déflexion maximale qui en résulte au centre de la membrane (Figure 3-1) afin de remonter au module de Young et à l'état de contrainte du matériau à l'aide d'un modèle analytique ou de simulations par éléments finis. Cette méthode fut développée en 1959 par J.W. Beams [84] sur des membranes circulaires en or.



*Figure 3-1. Principe de la méthode du gonflement de membrane.*

En utilisant la méthode de minimisation d'énergie proposée par S. Timoshenko [85], il est possible d'obtenir une solution approchée de la flèche d'une membrane en fonction de la pression qu'on lui applique. Le modèle proposé par Timoshenko n'est valable que dans le cas où le déplacement au niveau de l'encastrement des membranes est nul (encastrement parfait). Dans le cas de membranes obtenues par gravure humide KOH, le silicium est affiné au niveau de l'encastrement et peut donc se déformer. J. J. Vlassak [86] et D. Maier-Shneider [87] ont donc proposé des formes analytiques résultant des équations de Timoshenko afin de tenir compte de l'encastrement. La résolution de cette forme analytique demande des calculs complexes mais conduit finalement à une relation simple entre la pression appliquée  $P$  et la flèche maximale  $h$ . Ainsi, dans le cas général d'une membrane carrée ou rectangulaire qui subit une forte déformation ( $h \gg t$ ), l'expression qui relie  $P$  à la flèche maximale  $h$  est :

$$P = C_1 \left( \frac{b}{a} \right) \times \frac{\sigma_0 \times t}{a^2} \times h + f \left( \frac{b}{a}, \nu \right) \times \left( \frac{Y}{1-\nu} \times \frac{t}{a^4} \right) \times h^3 \quad \text{Eq. - 3.1}$$

Avec  $Y$  le module de Young,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $\sigma_0$  la contrainte résiduelle,  $t$  l'épaisseur de la membrane et  $a$  et  $b$  les demi-longueurs et largeurs de la membrane. Les coefficients  $C_1(b/a)$  et  $f(b/a, \nu)$  proviennent de la résolution de l'équation de l'énergie potentielle minimisée et dépendent de la géométrie de la membrane et du coefficient de Poisson pour  $f(b/a, \nu)$ . Ils sont appelés « coefficients d'ajustement ».

Dans le cas des faibles déformations ( $h \ll t$ ), un terme s'ajoute à l'équation. Ce terme traduit le moment de flexion de la membrane qui ne peut plus être négligé :

$$P = C_1\left(\frac{b}{a}\right) \times \frac{\sigma_0 \times t}{a^2} \times h + f\left(\frac{b}{a}, \nu\right) \times \left(\frac{Y}{1-\nu} \times \frac{t}{a^4}\right) \times h^3 + \left(\frac{Y}{1-\nu^2} \times \frac{t^3}{12 \times \alpha \times a^4}\right) \times h \quad \text{Eq. - 3. 2}$$

Le terme supplémentaire ajoute un coefficient  $\alpha$  qui dépend de la géométrie de la membrane, il vaut  $1,26 \cdot 10^{-3}$  pour une membrane carrée ( $b/a=1$ ). Les coefficients  $C_1(b/a)$  et  $f(b/a, \nu)$  sont le plus souvent ajustés à l'aide de simulations par éléments finis. Les valeurs de ces coefficients varient selon les auteurs et pour le second en particulier selon la valeur du coefficient de Poisson, comme le montre le tableau suivant qui présente quelques valeurs trouvées dans la littérature (Tableau 3-1) :

	$C_1$	$f(\nu)$	$f(0,5)$
Tabata et al. (1989) [88]	3,04	$1,473(1-0,272 \cdot \nu)$	1,2726
Pan et al. (1990) [89]	3,41	$1,37(1,075-0,292 \cdot \nu)$	1,2727
Vlassak & Nix (1992) [86]	3,393	$(0,8+0,062 \cdot \nu)^{-3}$	1,7425
Maier-Schneider et al. (1995) [87]	3,45	$1,994(1-0,271 \cdot \nu)$	1,7238

**Tableau 3-1. Paramètres  $C_1$  et  $f(\nu)$  pour une membrane carrée.**

Dans nos expériences, nous avons pu négliger le terme linéaire des faibles déformations étant donné que nous avons mesuré des flèches non négligeables devant l'épaisseur de la membrane. L'équation 3.1 a donc été utilisée. Nous avons utilisé le modèle de Vlassak pour les valeurs de  $C_1$  et  $f(\nu)$ , car il avait déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire [90]. A partir de l'équation 3.1, on observe qu'en divisant les deux termes de l'équation par  $h$ , on obtient une forme linéaire de la forme :

$$\frac{P}{h} = Ah^2 + B \quad \text{Eq. - 3. 3}$$

Avec :

Avec :

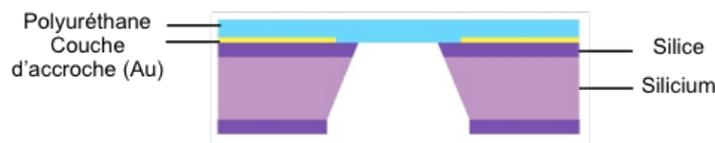
$$A = f(\nu) \times \frac{Y}{1 - \nu} \times \frac{t}{a^4} \quad \text{Eq. - 3. 4}$$

$$B = \frac{C_1 \sigma_0 t}{a^2} \quad \text{Eq. - 3. 5}$$

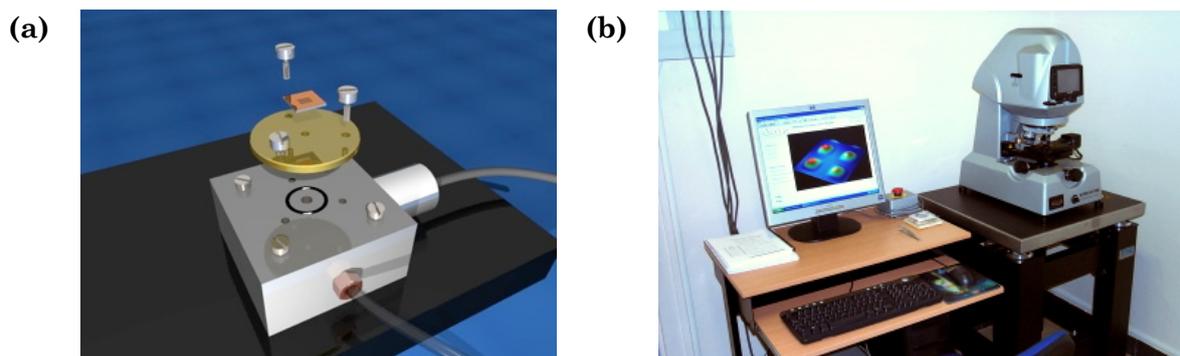
La pente A permet de calculer le module de Young Y et l'ordonnée à l'origine B donne la valeur de la contrainte  $\sigma_0$ .

### 3.1.1.b Dispositif expérimental et résultats

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un dispositif permettant d'appliquer une pression sur une membrane et de mesurer la déflexion obtenue par profilométrie (optique ou mécanique). La membrane (Figure 3-2) est collée de manière hermétique à l'aide d'une cire sur un support percé. Ce support est ensuite placé sur une base par l'intermédiaire d'un joint. Cette base possède deux entrées qui permettent d'appliquer une pression et de mesurer celle-ci avec un capteur (gamme [0 – 1] bar). Une fois l'échantillon fixé, cette base est placée sous un profilomètre.



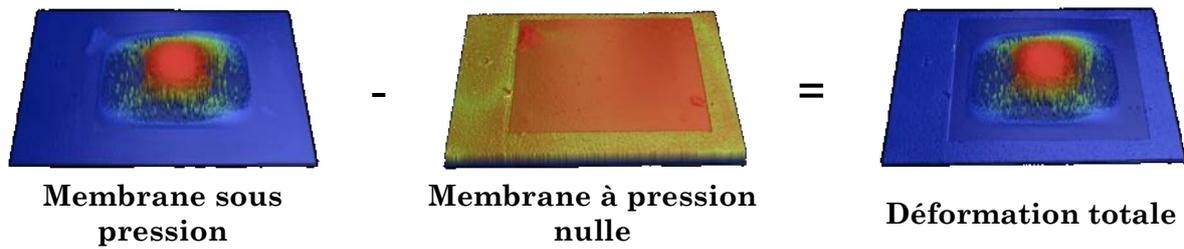
*Figure 3-2. Profil de membrane usinée pour l'essai de gonflement.*



*Figure 3-3. Principe de la fixation d'un échantillon pour les essais en pression (a). Microscope interférométrique (Wyko NT1100) utilisé pour mesurer la déformation des membranes sous pression (b).*

Particulièrement pour les mesures à faibles pressions, la mesure de la déflexion au centre de la membrane est faite par la soustraction d'une mesure faite sous pression et d'une mesure faite sans pression (Figure 3-4), afin de s'affranchir

du profil initial de la membrane qui pourrait fausser la mesure (inhomogénéité du dépôt, poussières...).

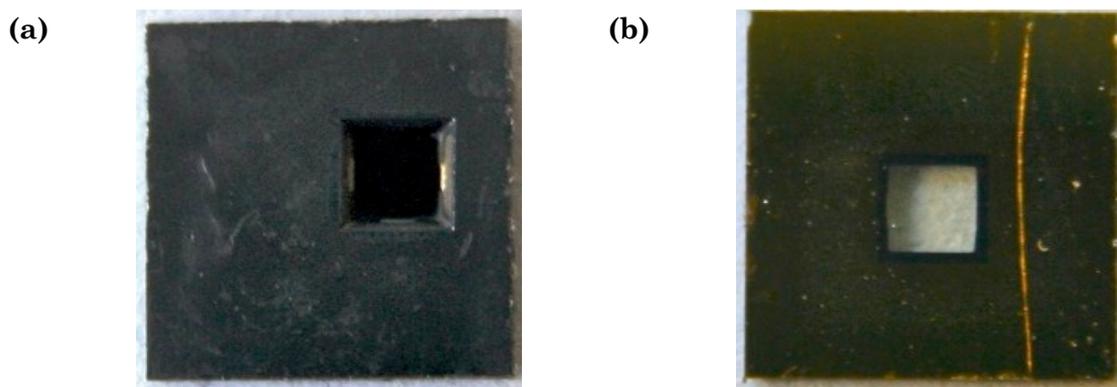


**Figure 3-4. Principe de mesure différentielle de la déflexion par profilométrie.**

Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées par profilométrie optique mais cette méthode de mesure présente quelques inconvénients : tout d'abord, lors de déformations trop importantes, le profilomètre ne distingue pas le flanc des membranes déformées et affiche donc des zones noires (limite liée à l'ouverture numérique des objectifs). Cependant, la zone au centre de la membrane reste visible, ce qui permet de mesurer la flèche. Des artefacts de mesure peuvent également apparaître du fait de la transparence du film. Ainsi, sur l'exemple présenté Figure 3-4, un décrochement est visible au bord de la membrane. Ce décrochement est dû à une différence d'intensité lumineuse réfléchie entre le film autoportant et sa zone d'encastrement.

Un autre artefact plus gênant survient si la flèche de la membrane dépasse l'épaisseur de celle-ci : des franges d'interférence provenant de la face arrière de la membrane faussent la mesure. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes limités à la mesure de flèches strictement inférieures à l'épaisseur de la membrane.

Nous avons étudié la réponse en pression de deux membranes en PU88 pur de 1,68 mm de côté et une cinquantaine de micromètres d'épaisseur avec une couche d'accroche en or, toutes les deux provenant d'un même substrat. Une seule membrane en PU88 composite au noir de carbone a donné des résultats exploitables. La technologie de réalisation des membranes en est la cause : nous avons montré au chapitre 2 que le polymère est en contact pendant quelques minutes avec la solution KOH de gravure du silicium. Nous avons aussi montré que cette courte exposition n'avait a priori pas d'influence sur la cristallinité du film et donc on peut le supposer sur ses propriétés mécaniques. Par contre, un phénomène de surgravure apparaît près de l'encastrement des membranes. Nous avons pris en compte cette surgravure en l'intégrant dans l'incertitude sur les dimensions de la membrane. Mais nous avons observé qu'à cause de cette surgravure, les côtés de la membrane ne restaient pas droits et s'arrondissaient (Figure 3-5). Le paramètre d'encastrement étant primordial, seul un échantillon parfaitement défini a été retenu.

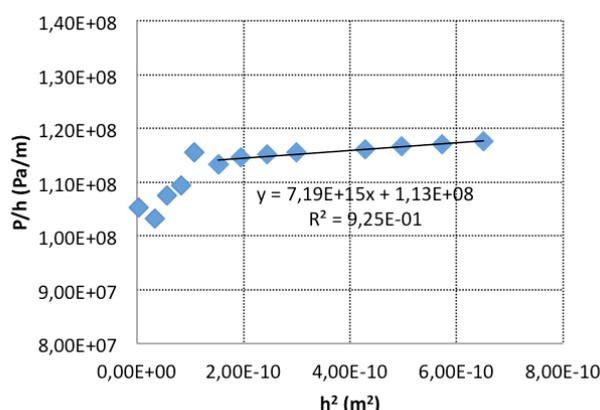


**Figure 3-5. Membrane présentant un défaut d'encastrement, vue en face arrière (a) et en face avant (b) : bords de membrane arrondis.**

Echantillons	Nature	Epaisseur
PUpur_M1	PU88	(47,4 ± 1) μm
PUpur_M2	PU88	(47,7 ± 1) μm
PUcomp	PU88 + CB (1,25% vol.)	(61,5 ± 1) μm

**Tableau 3-2. Récapitulatif des membranes en PU pur et nanocomposite étudiées en bulge-test**

Les résultats expérimentaux obtenus par exemple pour la membrane PUpur\_M1 sont présentés en Figure 3-6 selon la forme donnée par l'équation 3.3.



**Figure 3-6. Courbe de  $P/h=f(h^2)$  pour la membrane PUpur\_M1.**

On constate deux zones sur la courbe obtenue. La première zone correspond aux faibles déformations où le modèle simplifié (sans le troisième terme) ne s'applique pas, la seconde correspond aux fortes déformations, elle est linéaire et répond au modèle attendu. La courbe ne passe pas par l'origine, il y a

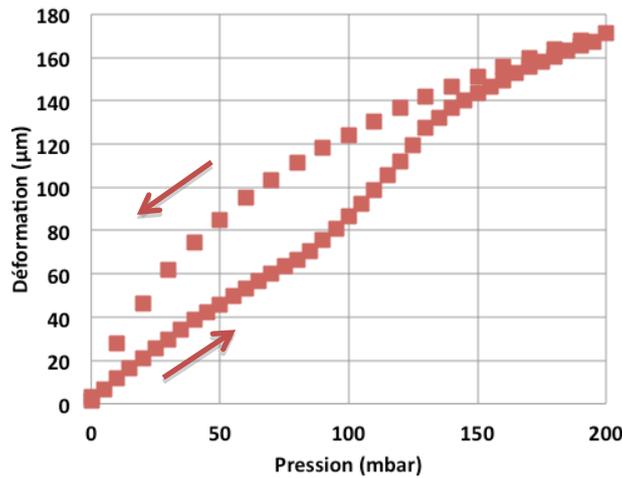
donc une contrainte dans le film de polymère. A partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine, on calcule les valeurs du module de Young et de la contrainte pour chaque membrane. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-3, en prenant pour la demi-longueur  $a = (0,84 \pm 0,05)$  mm.

Membrane	Module de Young (MPa)	Contrainte (MPa)
PU <sub>pur</sub> _M1	(27 ± 5)	(0,48 ± 0,05)
PU <sub>pur</sub> _M2	(21 ± 5)	(0,47 ± 0,05)
PU <sub>comp</sub>	(23 ± 5)	(0,56 ± 0,05)

**Tableau 3-3. Valeurs de modules de Young et de contraintes mesurées par bulge-test pour 2 membranes de PU pur et 1 membrane en PU composite.**

Pour le PU pur le module est d'environ 24 MPa. La différence entre les deux membranes est dans l'erreur de mesure. Si l'on reprend la formule 3.3, on voit que le demi-côté de la membrane intervient à l'exposant 2 et 4. En faisant varier la demi-longueur de la membrane de  $(0,84 \pm 0,05)$  mm, on trouve en moyenne pour le module de Young  $Y = (24 \pm 8)$  MPa et pour la contrainte  $\sigma = (0,48 \pm 0,05)$  MPa. Notre valeur de module de Young est donc légèrement inférieure à celles données dans la littérature, de 33 à 37 MPa [8, 9], obtenues par la méthode de traction sur film libre de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec une vitesse de tirage constante de 24 mm.min<sup>-1</sup>. Aucun effet de la présence des nanoparticules de noir de carbone n'est visible sur la valeur du module de Young, contrairement à la valeur que l'on trouve dans la littérature de 44 MPa qui est supérieure à celle du PU pur [54]. Néanmoins, il faut noter que l'incertitude obtenue sur Y avec la méthode du gonflement de membrane pour un si petit nombre d'échantillons et pour de si faibles déflexions est assez élevée : plus de 30%. Nous avons donc mené d'autres expériences pour mettre en évidence un effet des nanoparticules, ce qui est présenté dans la suite de ce chapitre. Un autre résultat est la présence d'une contrainte résiduelle dans le film de l'ordre de 0,5 MPa.

Pour aller au delà des limites du profilomètre optique qui nous interdit l'accès aux grandes déformations, nous avons refait des mesures à plus haute pression en mesurant les déflexions à l'aide d'un profilomètre mécanique. Une série de mesures a été faite sur des membranes de tailles similaires, soit avec une couche d'accroche d'or structuré, soit avec une couche de carbone gravé par plasma oxygène (Figure 3-7).



**Figure 3-7. Mesures de bulge-test sur membranes de PU (2mm de côté) pur avec couche d'accroche en or structurée, les flèches indiquent le sens de montée et de descente en pression.**

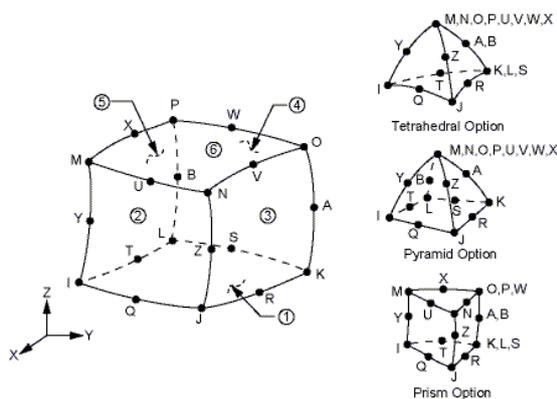
L'application du modèle analytique pour le début de la courbe rouge (membrane avec couche d'accroche en or), jusqu'à 100 mbar, donne un module de Young de  $(20 \pm 5)$  MPa. On retrouve bien ainsi une valeur proche de celle mesurées précédemment. A partir de 100 mbar, on observe un décrochement brutal de la courbe qui indique un décollement partiel du film. Pour la descente en pression, l'analyse des points expérimentaux conduit à des résultats aberrants. A noter que les mesures étant quasi statiques, nous n'avons pas considéré le matériau comme viscoélastique. De plus, on remarque un hystérésis lors de la descente qui indique une détérioration du film de polymère. En effet, en tenant compte du décollement, on détermine une valeur de module de Young de  $(14 \pm 3)$  MPa. En résumé, notre idée d'appliquer des pressions plus importantes sur les membranes afin de préciser la détermination des valeurs de  $Y$  et  $\sigma_0$  a conduit à un décollement ou à une détérioration du matériau. Nous devons nous contenter d'appliquer des faibles pressions et de mesurer de faibles déformations ce qui entraîne une incertitude importante sur  $Y$ . Nous avons vu que le modèle analytique utilisé dépendait de deux paramètres qui varient selon les auteurs. Nous avons aussi fait l'hypothèse que le terme des faibles déformations pouvait être négligé. Afin de vérifier la validité de ce modèle et conforter les résultats obtenus, une étude par simulations par éléments finis a été faite.

### 3.1.1.c Modélisation par éléments finis

Les simulations par éléments finis permettent l'analyse de structures complexes soumises à différentes contraintes et force extérieures. Les structures étudiées par simulation sont divisées en sous-ensemble dit « éléments », ces éléments sont reliés les uns aux autres par des « nœuds » afin de former la structure complète.

Les simulations pas éléments finis sont utilisées ici pour mettre en œuvre une méthode inverse consistant à déterminer les valeurs des propriétés mécaniques du polymère (module de Young et état de contrainte) à partir des résultats expérimentaux. Le but est de modéliser en 3D une membrane et les éléments définis sont le film polymère et le substrat de silicium micro-usiné. La couche d'accroche, très fine (60 nm) donc ayant un rôle négligeable sur le comportement mécanique de la membrane, n'a pas été modélisée. Différentes valeurs de pression sont successivement appliquées sur la face arrière de la membrane, comme pour l'expérience réelle, et les flèches maximales au centre de la membrane sont simulées.

La modélisation d'un élément commence par le choix de l'élément-type qui le définira. Dans la bibliothèque d'ANSYS®, il existe plus de 150 éléments-types différents. Chacun de ces éléments-types se définit par son nombre de degrés de liberté à chaque nœud de la structure de test, son domaine d'utilisation (structurel, magnétique, thermique, électrique,...) ainsi que sa dimension (2D, 3D). Selon l'élément-type, les degrés de liberté autorisés sur chaque nœud sont les déplacements suivant les axes ( $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$ ) mais peuvent être également des rotations ( $rot_x$ ,  $rot_y$ ,  $rot_z$ ).



**Figure 3-8. Elément-type quadratique utilisé pour définir le polymère et le silicium (SOLID 95).**

Nous avons choisi d'utiliser l'élément-type structurel 3D quadratique SOLID 95 (Figure 3-8). qui possède 20 nœuds avec 3 degrés de liberté en translation.

Une fois l'élément choisi pour la simulation, il reste la création des formes géométriques qui composent la structure. Les dimensions définies correspondent aux mesures faites sur les différents échantillons (épaisseur de la membrane, taille, épaisseur du substrat, forme de la gravure chimique du silicium selon les plans cristallins). Pour simplifier la modélisation de la membrane, et compte tenu de la présence de deux plans de symétrie, nous avons modélisé seulement un quart de celle-ci. Le repère utilisé sous ANSYS® est représenté en Figure 3-8. Les axes  $x$  et  $y$  sont parallèles aux bords de la membrane. La structure a été définie par 4 volumes qui forment la membrane et 3 volumes qui forment le substrat de silicium.

Dans le cas de membranes carrées, on définit un repère  $(O, x, y, z)$  ayant pour origine le centre de la membrane, le plan  $(O, x, y)$  correspondant au plan de la membrane, l'axe  $z$  étant la normale au plan de la membrane. La largeur des membranes est notée  $2a$  et l'épaisseur du film de polymère est notée  $t$  (Figure 3-9).

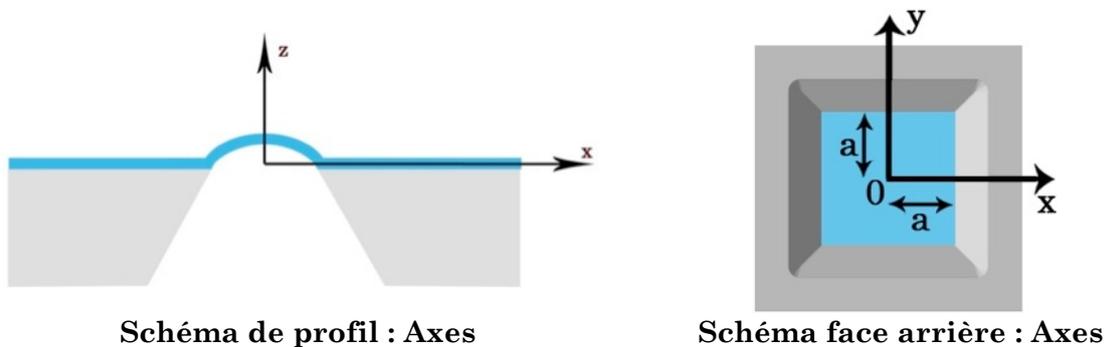


Figure 3-9. Repère utilisé pour le modèle de simulation par éléments finis.

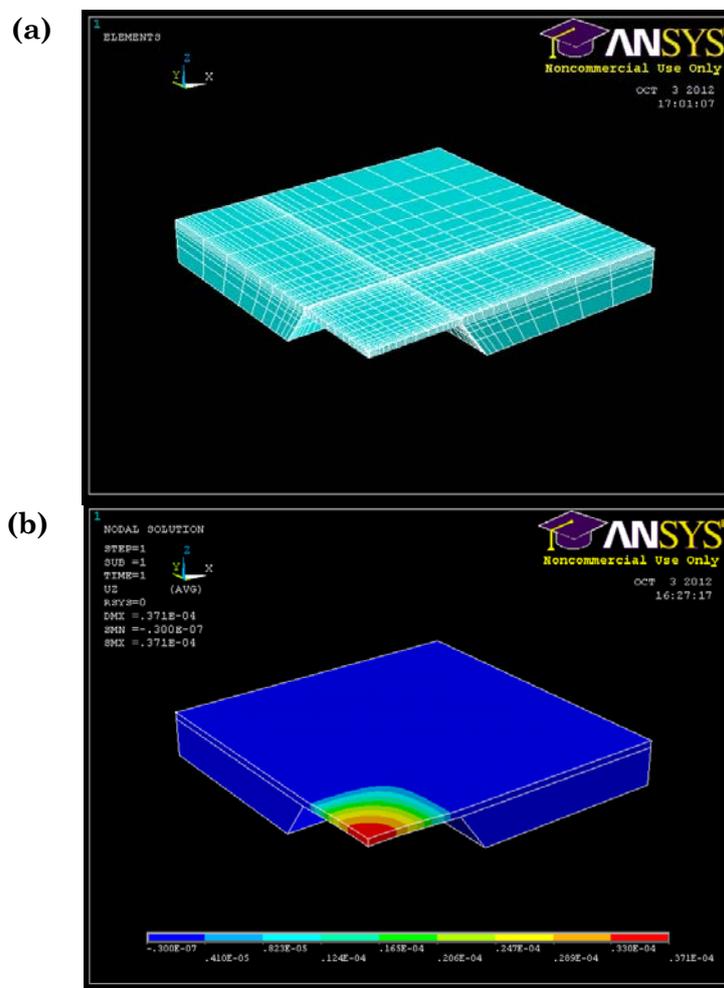


Figure 3-10. Images du maillage de la membrane (a) et d'une modélisation de déformation sous pression d'un film de PU pur (b).

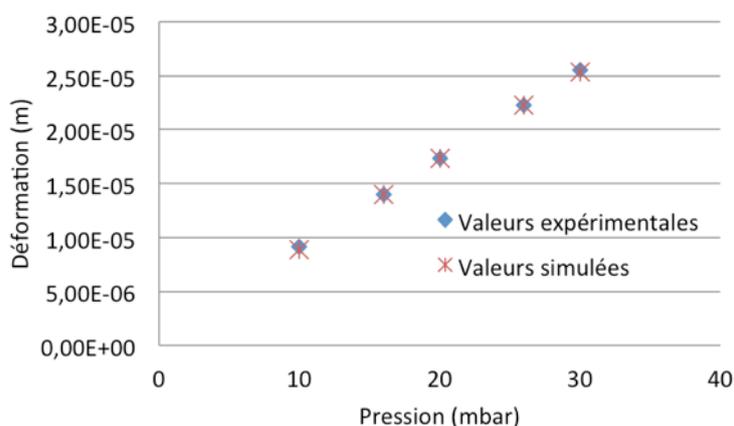
En divisant la structure en différents volumes, il est plus simple d'appliquer les conditions aux limites, les zones d'ancrage et les surfaces sur lesquelles on applique une pression. Le maillage a été resserré au niveau de l'encastrement de la membrane (Figure 3-10) qui est une zone à fort gradient de contrainte.

Le silicium élastiquement anisotrope a été défini par les valeurs des modules de Young et des coefficients de Poisson selon les trois axes du repère. Pour le polymère supposé homogène et isotrope, trois paramètres physiques ont été entrés : le module de Young, le coefficient de Poisson, l'état de contrainte. Le coefficient de Poisson pour le polymère est de 0,5 dans la littérature [62] (0,49 dans le programme pour des raisons de convergence des calculs). Différentes valeurs du module de Young et de la contrainte résiduelle, ont été testées afin d'ajuster les flèches mesurées et simulées. Le programme développé sous ANSYS® est donné en annexe 2.

Les simulations ont été réalisées en mode statique en activant le mode des grandes déformations. Notre critère d'ajustement a été d'obtenir des écarts relatifs entre les flèches simulées et mesurées de l'ordre de 0,5%, voir l'exemple de la Figure 3-11 pour la membrane PUpur\_M1. Les valeurs du module de Young et de la contrainte correspondantes sont données dans le Tableau 3-4 :

Membrane	Module de Young (MPa)	Contrainte (MPa)
PUpur_M1	27	0,45
PUpur_M2	28	0,30
PUcomp	27	0,35

**Tableau 3-4. Tableau 3-récapitulatif des valeurs de module et de contraintes obtenues par FEM.**



**Figure 3-11. Comparaison valeurs expérimentales et simulées pour la membrane PUpur\_M1.**

La valeur de contrainte trouvée par simulation est quasiment égale à celle calculée à l'aide du modèle analytique. La valeur du module est, quant à elle, un

peu plus élevée mais la différence n'est pas significative. Toutefois, l'ordre de grandeur est proche de celui donné dans la littérature [70]. Ces simulations confirment donc les résultats trouvés précédemment et montrent la validité du modèle analytique de Vlassak dans le cas de nos membranes. L'inconvénient majeur de cette méthode du gonflement de membrane est l'impact des incertitudes de la géométrie des membranes comme nous l'avons calculé. Avec le recul, nous pensons aussi qu'il aurait été nécessaire d'étudier un plus grand nombre de membranes pour établir des statistiques.

### 3.1.2 Déformation d'une membrane soumise à une force ponctuelle

#### 3.1.2.a Modèle analytique

La méthode de force ponctuelle est plus récente que celle du gonflement de membrane, les premiers tests ont été réalisés en 1990 par S. Hong[91]. Pour mesurer la raideur et les paramètres mécaniques ( $Y$  et  $\sigma_0$ ) de membranes circulaires en nitrure de silicium.

Cette méthode consiste à appliquer une force ponctuelle au centre d'une membrane et à mesurer la flèche résultante. Les essais ont été effectués à l'aide d'un profilomètre mécanique dont on a fait varier la force d'appui du stylet. Comme dans le cas de la méthode du gonflement de membrane, les points expérimentaux sont d'abord exploités à l'aide d'un modèle analytique puis comparés avec des modélisations par éléments finis.

S. Timoshenko[85] donne l'expression de la force appliquée  $F$  en fonction de la déflexion  $h$  pour une force ponctuelle au centre d'une membrane carrée ou rectangulaire.

$$F = \frac{D}{\alpha \times a^2} \times h + C \left( \nu, \frac{h}{t} \right) \times \frac{Y \times t}{a^2} \times h^3 \quad \text{Eq. - 3. 6}$$

avec  $D = \frac{Y.t^3}{12.(1-\nu^2)}$

$D$  étant la rigidité de flexion de la membrane,  $Y$  et  $\nu$  le module de Young et le coefficient de Poisson du matériau et  $a$  et  $t$  la largeur de la membrane et l'épaisseur du film. Le coefficient  $\alpha$  est dépendant de la géométrie de la membrane et vaut dans le cas d'une membrane carrée  $5,6.10^{-3}$ ,  $C$  est une fonction qui dans le cas des petites déformations ( $h/t$  petit) vaut  $6,1/(1-\nu^2)$ . En cas de contrainte interne, l'équation Eq. - 3. 6 devient :

$$F = \frac{t \cdot \sigma_0}{8 \cdot \alpha \cdot \beta^2 g'(k_0)} \cdot h + \frac{C_0}{1 - \nu^2} \left( 1 + \frac{\eta}{g(k_0)} \right) \frac{t \cdot Y}{a^2} \cdot h^3 \quad \text{Eq. - 3. 7}$$

Pour une membrane carrée, on a  $\beta = 1,86$ ,  $\eta = 1,9.10^{-2}$  et  $C_0 = 6,08$  avec la fonction  $g(k_0) = (8/k_0^2) \cdot g'(k_0)$  avec :

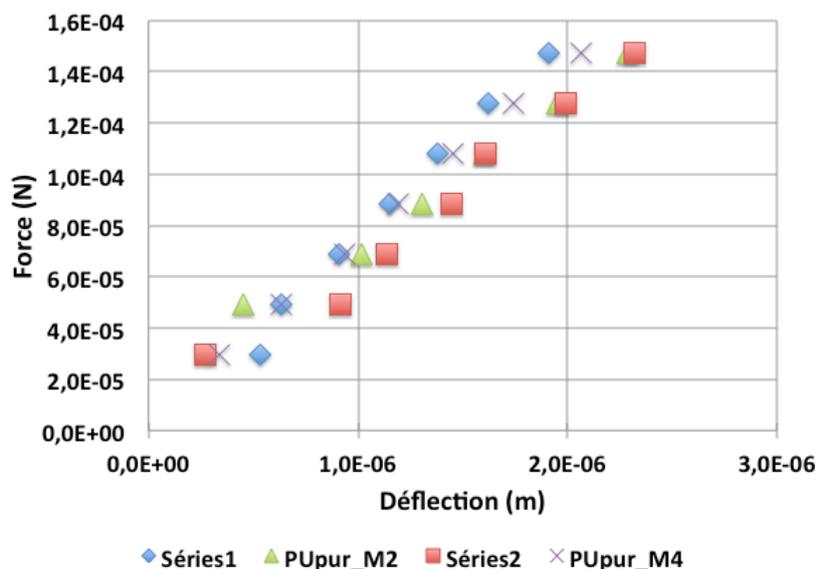
$$k_0^2 = \frac{12 \cdot (1 - \nu^2)}{\beta^2} \cdot \left(\frac{a}{t}\right)^2 \frac{\sigma_0}{Y}$$

Et 
$$g'(k_0) = \frac{K_1(k_0) - \frac{1}{k_0}}{I_1(k_0)} (I_0(k_0) + 1) + K_0(k_0) + \ln\left(\frac{k_0}{2}\right) + \gamma$$

$K_0$  et  $K_1$  sont les équations de Bessel de seconde espèce d'ordre 0 et 1,  $I_0$  et  $I_1$  sont les équations de Bessel modifiées de première espèce d'ordre 0 et 1 et  $\gamma$  représente la constante d'Euler égale à 0,577215665.

Les études de déflexion sous pointe sont en général réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) ou d'un nanoindenteur [92][93]. Dans notre étude, la force ponctuelle a été appliquée au centre des membranes à l'aide d'un profilomètre mécanique utilisé initialement pour les mesures de hauteur de marche. Le modèle utilisé (Dektak® 150) permet de modifier la masse équivalente du stylet de 1 mg à 15 mg. Tout en faisant varier la force appliquée, on enregistre la déflexion au centre de la membrane. Les courbes ainsi obtenues permettent de remonter au module d'élasticité du matériau ainsi qu'à son éventuelle contrainte.

Les mesures ont été faites sur 4 membranes de PU88 de 47  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ provenant d'un même substrat. Pour des "forces" d'appui de la pointe du profilomètre strictement inférieures à 3 mg, le profil de la membrane reste quasi constant. Dans ces conditions, on peut faire l'hypothèse que le système de mesure n'introduit pas d'erreur de finesse. Le profil de référence (force appliquée nulle) est donc en fait obtenu pour une masse de 1 mg. L'enregistrement des déformations commence à partir de 3 mg. Le graphique suivant montre les déflexions obtenues au centre de la membrane (après différence entre le profil mesuré pour un poids  $x$  donné et le profil de référence) en fonction du poids de la pointe (Figure 3-12).



**Figure 3-12. Mesures de déflexions sous pointe.**

A l'aide de l'Equation Eq. - 3. 7, nous sommes remontés aux valeurs de contrainte et de module de Young des membranes. Le module de Young vaut entre 27 et 28 MPa et la contrainte interne entre 0,3 et 0,45 MPa (Tableau 3-5).

<b>Membrane</b>	<b>Module de Young (MPa)</b>	<b>Contrainte (MPa)</b>
<b>PUpur_M1</b>	<b>(25 ± 3)</b>	<b>(0,45 ± 0,05)</b>
<b>PUpur_M2</b>	<b>(24 ± 4)</b>	<b>(0,45 ± 0,05)</b>
<b>PUpur_M3</b>	<b>(24 ± 4)</b>	<b>(0,35 ± 0,05)</b>
<b>PUpur_M4</b>	<b>(23 ± 3)</b>	<b>(0,35 ± 0,05)</b>

**Tableau 3-5. Valeurs de modules de Young et de contraintes mesurés par déflexion sous pointe pour 4 membranes de PU88 pur de 47  $\mu$ m d'épaisseur.**

Les résultats pour les différentes membranes sont cohérents entre eux et surtout proches de ceux obtenus par la méthode du gonflement de membrane. Afin de vérifier la validité du modèle, une étude de modélisation par élément fini a été faite.

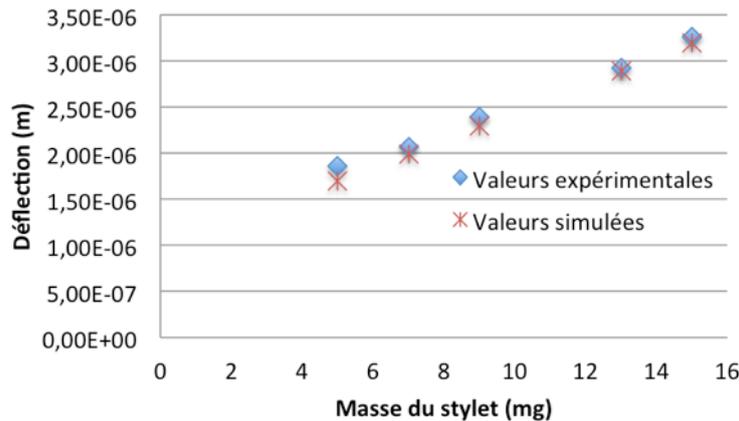
### **3.1.2.b Modélisation par éléments finis de la réponse d'une membrane sous l'effet d'une force ponctuelle**

Le modèle utilisé est le même que celui développé pour le gonflement de membrane excepté le fait qu'une force est appliquée au centre de la membrane et non une pression.

Plusieurs simulations ont été effectuées en faisant varier les valeurs du module de Young et de la contrainte du polymère pour ajuster les flèches simulées et mesurées. L'écart relatif entre les valeurs expérimentales et celles simulées est inférieur à 4%. Les résultats obtenus ainsi sont présentés dans le Tableau 3-6 :

<b>Membrane</b>	<b>Module de Young (MPa)</b>	<b>Contrainte (MPa)</b>
<b>PUpur_M1</b>	<b>30</b>	<b>0,55</b>
<b>PUpur_M2</b>	<b>27</b>	<b>0,30</b>
<b>PUpur_M3</b>	<b>28</b>	<b>0,35</b>
<b>PUpur_M4</b>	<b>28</b>	<b>0,50</b>

**Tableau 3-6. Valeurs de modules de Young et de contraintes déterminées par FEM pour 4 membranes de PU88 pur.**



**Figure 3-13. Comparaison valeurs expérimentales et simulées pour la membrane PUpur\_M1.**

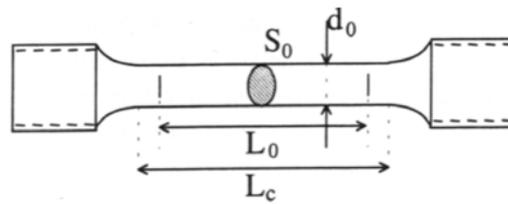
Les résultats des simulations sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par le modèle analytique. Le module de Young varie autour de 28 MPa et la contrainte interne est d'environ 0,40 MPa. On remarque toutefois que l'outil utilisé n'est pas conçu pour ce type de mesures et que les masses ne sont peut-être pas correctement calibrées.

### 3.1.3 Micro-essais de traction uniaxiale

#### 3.1.3.a Principe de mesure

Une autre technique largement utilisée à l'échelle macroscopique est l'essai de traction uniaxiale. Cet essai mécanique sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction.

Une poutre ou une barre de section constante est soumise à deux forces directement opposées, appliquées aux extrémités de l'éprouvette. Lors des mesures, la traction doit se faire selon un seul axe. Pour éviter des contraintes suivant des axes autres que celui de la traction, la mesure n'est réalisée que sur une petite section sur la poutre la plus éloignée des extrémités. Lors de la mesure en traction, sont normalisées une section  $S_0$ , une longueur  $L_0$  entre deux repères et une largeur  $d_0$  de la section calibrée (Figure 3-14).



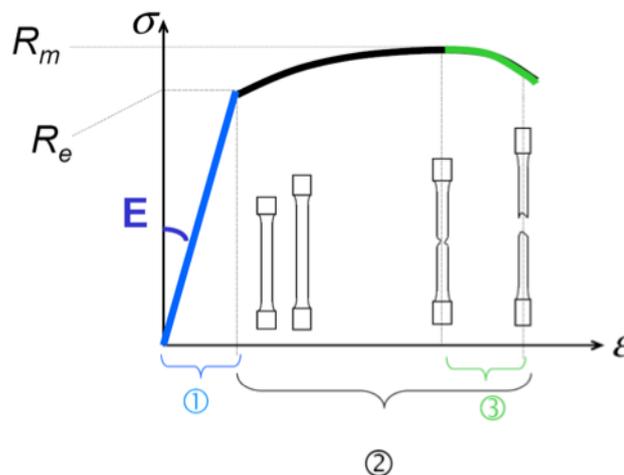
**Figure 3-14. Schéma d'une éprouvette et de ses dimensions caractéristiques**

Lors d'un essai de traction, seule la force appliquée et l'allongement sont enregistrés. Les calculs de l'élongation vraie  $\varepsilon_v$  et de la contrainte vraie  $\sigma_v$  sont donnés par les équations suivantes :

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon_a) = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad \text{Eq. - 3. 8}$$

$$\sigma_v = \frac{F}{S_v} = \frac{F}{S_0} \times \frac{S_0}{S_v} = \sigma_a \times \frac{L}{L_0} = \sigma_a \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) = \sigma_a(1 + \varepsilon_a) \quad \text{Eq. - 3. 9}$$

où  $\varepsilon_a$  est l'élongation apparente,  $F$  la force appliquée,  $S_v$  la section vraie,  $\sigma_a$  la contrainte apparente et  $\Delta L$  l'allongement.



**Figure 3-15. Représentation d'une courbe de traction.**

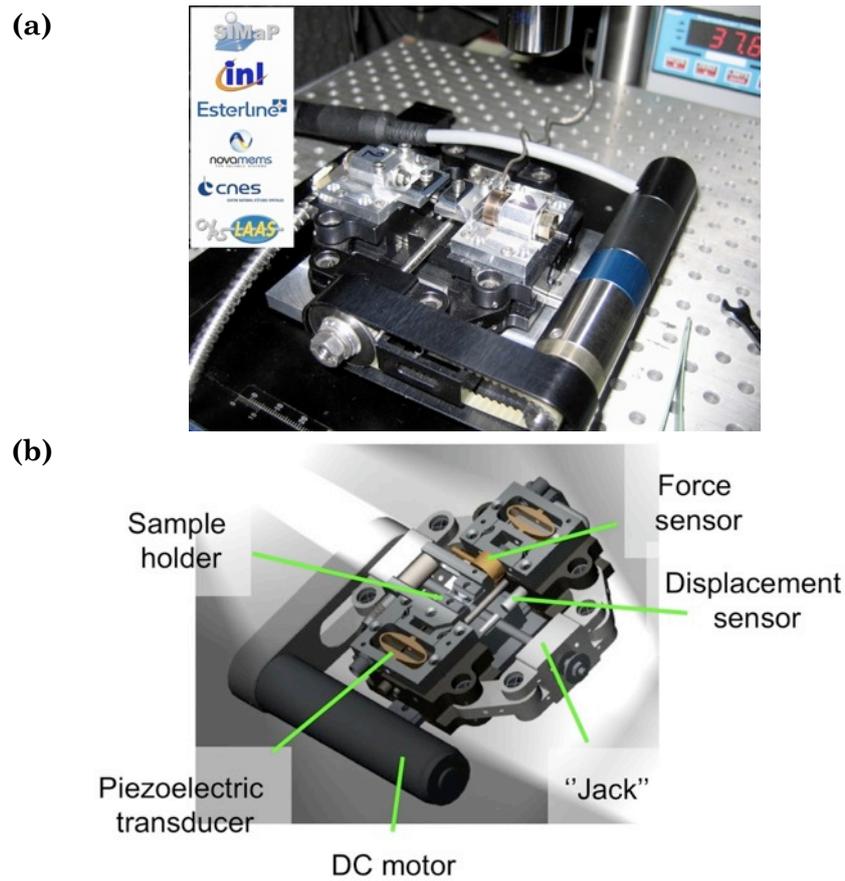
La courbe présentée Figure 3-15 montre l'allure d'une courbe de traction pour un matériau ductile. La première lecture de cette courbe montre 3 zones distinctes. La première est le domaine des déformations élastiques, si on relâche la charge progressivement, l'éprouvette reprend ses dimensions d'origines. La seconde zone est celle des déformations permanentes ou domaine plastique, si on relâche la charge, l'éprouvette ne retournera pas à sa forme initiale. La dernière zone correspond à la zone de striction puis rupture.

Plusieurs informations sont disponibles dans ce type de courbe. Les premières en lecture directe sont la limite d'élasticité (ou résistance élastique à la traction)  $R_e$ , la charge maximale  $R_m$  appelée résistance à la traction ou résistance à la rupture. A l'aide de la loi de Hook [94] qui caractérise les comportements élastiques (soit la première partie de la courbe), la contrainte et la déformation sont reliées par le module de Young tel que  $\sigma = Y.\varepsilon$ .

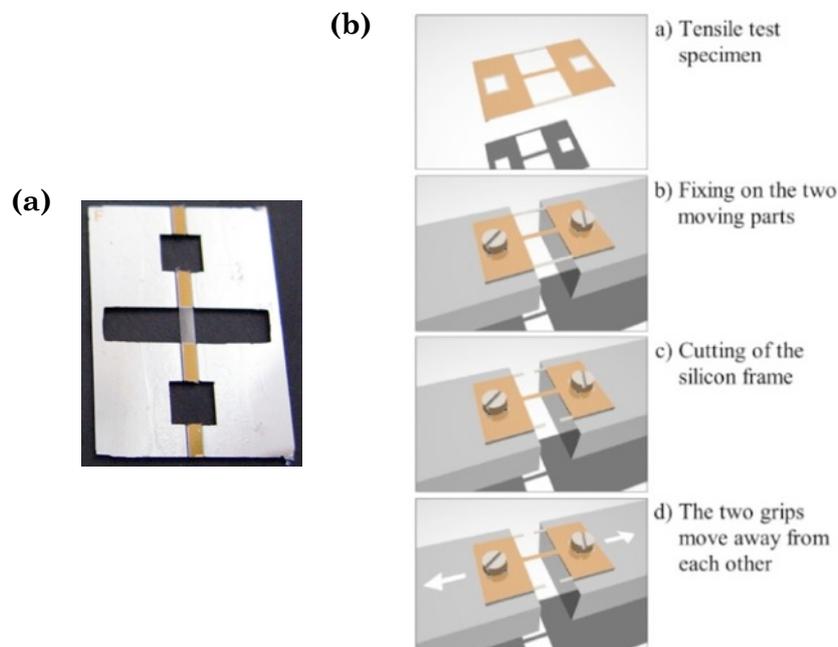
Pour l'étude des matériaux en films minces, un banc de micro-traction a été développé par le laboratoire SiMAP de Grenoble, le CNES de Toulouse (laboratoire DCT/AQ/LE), et des micro-éprouvettes de traction en technologie silicium ont été mise au point par l'INL, initialement en collaboration avec le CEA-LETI et la société Esterline-Auxitrol au cours de différents projets (projets RMNT Stressnet 2003-06, ANR Blanche Microtraction 2005-08, contrat CNES 2009-11)[95–100].

Le principe des essais, le banc de mesure et un exemple de micro-éprouvette sont représentés en Figure 3-16 et Figure 3-17 [95][96]. Des résultats avait été obtenus sur l'or [98], le cuivre [99] et des multicouches Cu/Polyimide [100][97]. Dans la zone linéaire élastique, les modules de Young calculés correspondaient à la valeur attendue d'après la littérature.

Partant de cette expérience, nous avons développé au cours de cette thèse des micro-éprouvettes de traction en polymère en mettant au point des étapes technologiques originales (cf. chapitre 2).



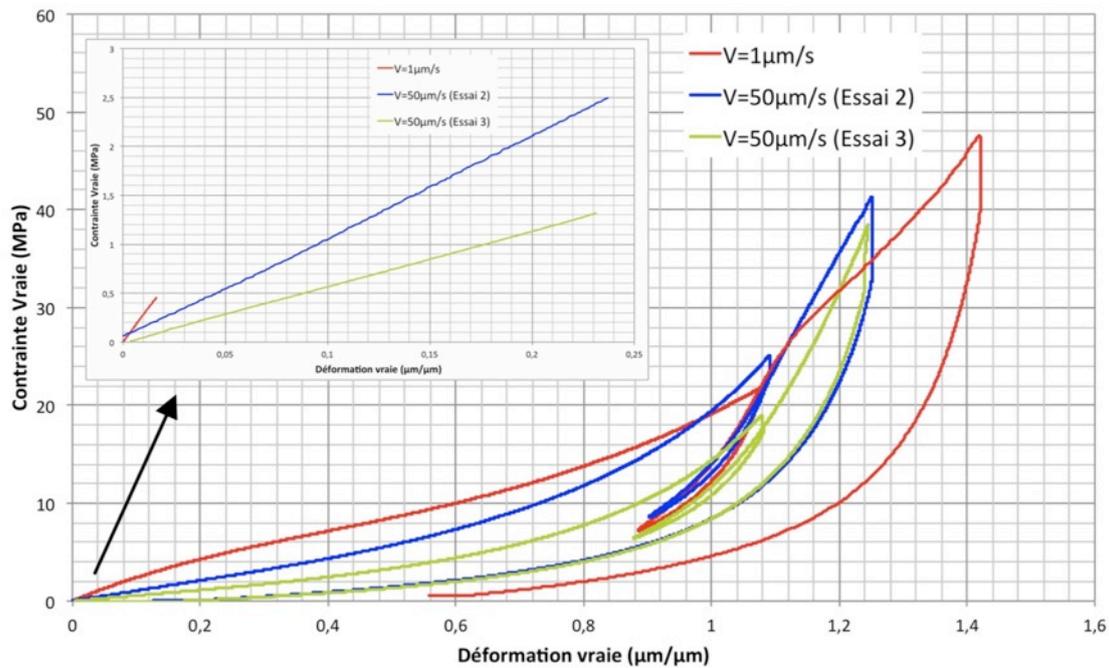
**Figure 3-16. Banc de microtraction acheté par le CNES à l'INPG (projet ANR Microtraction) (a) et schéma de principe d'un essai de traction (b).**



**Figure 3-17. Éprouvette polyuréthane 21  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (a) et principe d'un essai de traction (b).**

### 3.1.3.b Résultats expérimentaux de traction

Une série de mesure a été effectuée sur une poutre de PU88 pur par le CNES. Les courbes obtenues sont présentées Figure 3-18 :



**Figure 3-18. Courbe de traction pour une poutre de PU88 pur pour deux vitesses de traction.**

La Figure 3-18 présente les essais de traction sur une poutre de PU88 pur pour deux vitesses de tractions différentes, un essai a été fait à  $1\mu\text{m.s}^{-1}$  et deux à  $50\mu\text{m.s}^{-1}$ .

Pour chaque essai, une boucle est faite au milieu du cycle afin de mettre en évidence un hystérésis qui signifie une dissipation d'énergie. Cette dissipation a différentes origines qui peuvent être l'effet Mullin ou la viscosité. L'effet Mullin est un phénomène bien connu qui se caractérise par la perte de rigidité lors d'un premier chargement. Ce phénomène est dû à un endommagement de l'élastomère qui peut se traduire sous différentes formes comme la rupture de chaîne ou la réorganisation de celles-ci [101].

La poutre de PU88 pur fait  $(21 \pm 1)\mu\text{m}$  d'épaisseur (pour 1 mm de largeur et un peu moins de 3 mm de longueur), ce qui crée une incertitude d'environ 0,7 MPa sur la valeur du module de Young. Les valeurs des modules ont été calculées en mesurant la pente de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie sur la partie linéaire de la courbe (voir la vue rapprochée en insert Figure 3-18). Elles sont données dans le Tableau 3-7 :

	1° essai (1 $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	2° essai (50 $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	3° essai (50 $\mu\text{m.s}^{-1}$ )
<b>Module de Young</b>	<b>(28 <math>\pm</math> 0,7) MPa</b>	<b>(10,5 <math>\pm</math> 0,7) MPa</b>	<b>(5,6 <math>\pm</math> 0,7) MPa</b>

*Tableau 3-7. Tableau 3-récapitulatif des mesures de module par traction.*

Pour la première courbe, on retrouve une valeur de module égale à celles mesurées en gonflement de membrane et par déflexion sous pointe. On constate que lors des second et troisième essais, à vitesse plus élevée, les contraintes sont moins importantes, ce qui traduit une perte de rigidité du matériau. Ceci va à l'encontre des modèles, car une vitesse de traction plus rapide devrait donner en réponse un module plus grand. On peut donc soumettre l'hypothèse que la première traction à faible vitesse a endommagé le polymère et comme nous l'avons montré dans l'étude en gonflement des membranes à forte pression, les déformations importantes endommagent le polymère (hystérésis de la courbe P(h)).

### 3.1.4 Nanoindentation

#### 3.1.4.a Modèles sur couche mince

Cette technique n'impose pas la réalisation de structures spéciales et peut être faite sur tout types de support avec la seule condition d'avoir une faible rugosité de surface (reproductibilité des résultats) et de limiter la profondeur de pénétration de l'indenteur à 10% de l'épaisseur du film pour s'affranchir de l'effet du substrat. Les mesures ont été réalisées par M. Thierry Douillard, du laboratoire MATEIS de l'INSA, soit sur des dépôts pleine plaque soit sur des bords de membranes (donc film sur substrat épais également).

La nanoindentation est une technique d'épreuves de dureté appliquées à de petits volumes. Le principe de cette méthode consiste en la déformation localisée d'un matériau à l'aide d'une pointe. La zone de retrait est de quelques micromètres ou nanomètres carrés. L'indenteur présente l'avantage d'avoir une pointe dont la géométrie est parfaitement connue. Pendant l'indentation, on enregistre la profondeur de l'indent. On obtient ainsi les courbes de charge et décharge qui vont nous permettre de calculer les paramètres mécaniques du matériau étudié. Les mesures présentées ici ont été faites avec une pointe pyramidale à base triangulaire : pointe Berkovich. Le modèle en pointe Berkovich le plus couramment utilisé est celui d'Olivier et Pharr publié en 1992 [102].

Le modèle d'Olivier et Pharr se base sur les travaux de Sneddon [103] qui établit la relation du module d'élasticité réduit  $Y_r$  par la formule :

$$Y_r = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \left( \frac{dP_i}{dh_i} \right) \quad \text{Eq. - 3. 10}$$

$\beta$  est un facteur de correction qui tient compte du caractère non axisymétrique du contact lors de l'indentation avec des pointes pyramidales. Pour une pointe Berkovich, ce coefficient vaut 1.034.  $P_i$  est la force de l'indentation et  $h_i$  la profondeur de l'indentation. La raideur de contact  $S$  est définie par la pente  $dP_i/dh_i$ . Le module réduit  $Y_r$  est la somme de la rigidité du matériau couplée à celle du dispositif (pointe de diamant).

$$\frac{1}{Y_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{Y_i} + \frac{1 - \nu}{Y} \quad \text{Eq. - 3. 11}$$

$\nu$  et  $\nu_i$  sont les coefficients de Poisson du matériau analysé et de la pointe du nanoindenteur, respectivement, et  $Y$  et  $Y_i$  leurs modules d'élasticité. Pour une pointe diamant comme celle qui a été utilisée pour l'étude,  $Y_i$  vaut 1140 GPa, et  $\nu_i$  0,07.

La charge appliquée sur la pointe est donnée par l'utilisateur. Cette charge peut être soit maintenue constante ou bien retirée. La zone d'empreinte est alors mesurée et permet de calculer l'aire résiduelle d'indentation  $A_r$ .

$$A = \sum_{n=0}^8 C_n h^{2-n} \quad \text{Eq. - 3. 12}$$

Cette fonction d'aire est déterminée à partir d'une calibration de la pointe sur des étalons de module de Young connu. Les coefficients  $C_n$  sont calculés de manière à garder un module de Young constant sur toute la profondeur de l'indent. Cependant, afin d'éviter l'influence du substrat lors de la mesure, l'indent ne doit pas pénétrer à plus de 10% de l'épaisseur totale [104].

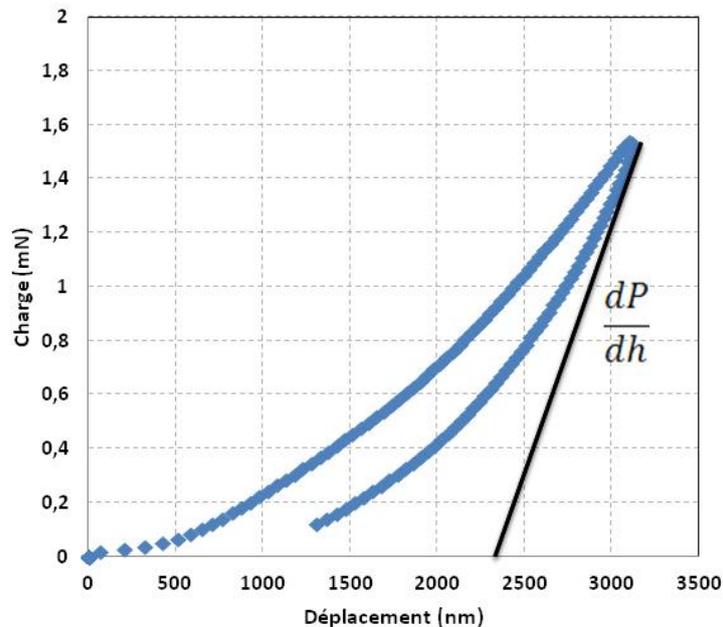
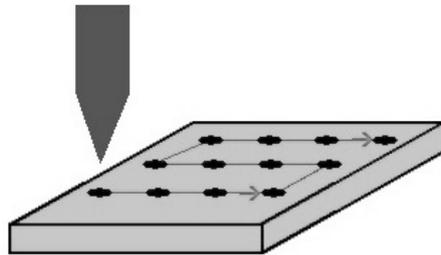


Figure 3-19. Courbe de charge et décharge pour un PU88 pur.

Le nanoindenteur qui a été utilisé est le Nanoindenteur IIs® de chez Nanoindenters (racheté par MTS). Cet outil est parfaitement adapté à l'étude des propriétés élasto-plastiques des films minces et de très nombreuses applications en découlent. Ce nanoindenteur a été utilisé avec la méthode de mesure de raideur en continue CST (Continuous Stiffness Measurement) qui permet d'extraire le module d'élasticité en toute profondeur [105]. L'exemple donné Figure 3-19 montre une charge et décharge de la pointe sur la couche mince de PU88 pur de 25 µm environ. A l'aide de la tangente à la courbe de la décharge, on remonte pour chaque indenteur à une valeur du module de Young. Cette tangente est la valeur de la raideur du contact qu'il suffit de réinjecter dans la formule du module réduit pour remonter au module d'élasticité du matériau.

La pente de la tangente est calculée automatiquement par le logiciel d'acquisition du nanoindenteur. Le coefficient de Poisson utilisé pour les polymères est 0,5, bien que le polymère soit « mou » (30 MPa environ), il est supposé qu'il n'y a pas d'effet du substrat lors de la mesure (profondeur de pénétration de l'indenteur inférieure au 1/10 de l'épaisseur du film). Pour chaque échantillon, douze indents sont effectués comme représenté sur la Figure 3-20, afin d'avoir une valeur moyenne des propriétés mécaniques ainsi que la dispersion des valeurs.



*Figure 3-20. Représentation d'une série de mesures comprenant douze indentations.*

### 3.1.4.b Exploitation des mesures de nanoindentation

Une étude a été faite sur PU 88 et PU 75 pur et sur PU 88 avec noir de carbone et PU 75 avec carbure de fer. Les tests ont été réalisés sur deux appareils, avec la collaboration de deux partenaires au projet.

Une série de mesure avec des indentations profondes a été faite au laboratoire MATEIS avec le Nanoindenteur IIs de chez Nanoindenters (racheté par MTS) avec une pointe Berkovich. Une autre série de mesures avec des indentations beaucoup moins profondes a été réalisée par le Service Laboratoires et Expertises du CNES avec un nanoindenteur de marque Agilent®, modèle XP standard monté lui aussi avec une pointe Berkovich.

Une première série de mesures (Figure 3-21) a été faite afin d'estimer les effets sur les propriétés mécaniques de l'ajout de nanocomposants ainsi que du

recuit du polymère. Nous avons analysé un échantillon de référence (PU<sub>p</sub>) constitué d'un dépôt de polymère pur PU88 pleine plaque n'ayant subi qu'un recuit rapide standard (115°C, 15 min). Puis, deux échantillons en PU88 pur et deux échantillons en PU88 composite au noir de carbone ayant subi chacun l'ensemble du procédé de réalisation des membranes. C'est à dire que par rapport à l'échantillon de référence, ces échantillons se sont vus appliquer en plus un recuit de 5 heures à 80°C correspondant à la gravure KOH du silicium (Tableau 3-8).

Echantillons	Caractéristiques
PU <sub>p</sub>	Dépôt PU88, recuit rapide
M5_PU <sub>p</sub>	Membrane de PU88
M6_PU <sub>p</sub>	Membrane de PU88
M1_PU <sub>comp</sub>	Membrane de PU88 au noir de carbone
M2_PU <sub>comp</sub>	Membrane de PU88 au noir de carbone

Tableau 3-8. Récapitulatif des échantillons testés en nano-indentation pour différentes natures de PU88 (chaque film fait environ 50 µm d'épaisseur).

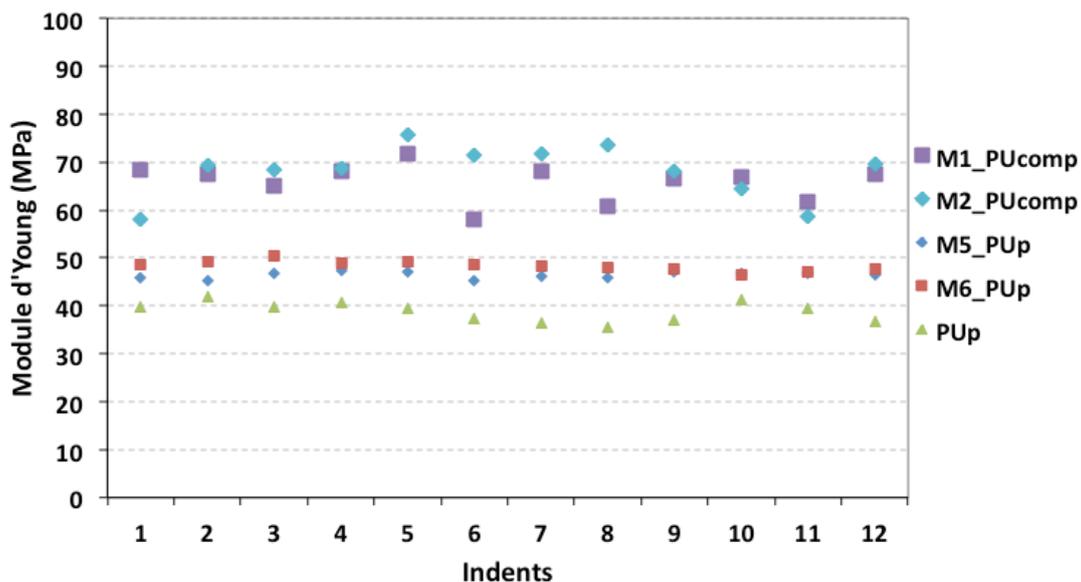


Figure 3-21. Mesures de nanoindentation sur PU88 pur et composite (noir de carbone) avant et après les étapes de fabrications.

Il apparait une nette différence entre les trois types de films. Le film de PU88 pur de référence (PU<sub>p</sub>) a un module de Young de (38 ± 2) MPa, il s'élève à (48 ± 1) MPa pour les échantillons ayant servi à faire des membranes (M5\_PU<sub>p</sub> et M6\_PU<sub>p</sub>), c'est à dire ayant subi un traitement thermique supplémentaire (gravure KOH), et il est à (67 ± 5) MPa pour les échantillons ayant servi à faire des membranes de PU88 composite au noir de carbone (M1\_PU<sub>comp</sub> et M2\_PU<sub>comp</sub>).

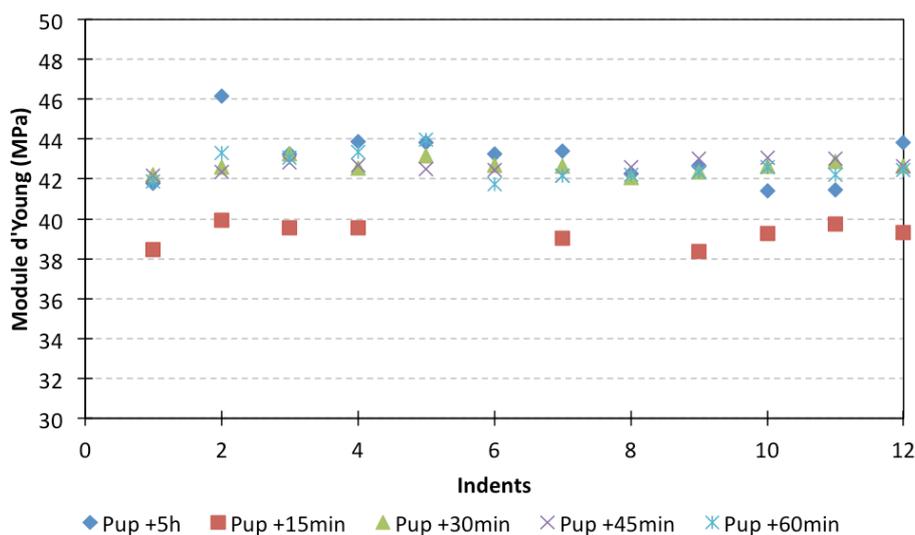
Contrairement à ce que nous avons observé lors des tests de gonflement de membrane (mais seulement une seule membrane en PU88 composite avait été testée), on constate ici une augmentation significative du module de Young due à la présence du noir de carbone dans la matrice de polymère.

Pour mettre en évidence un effet de la température sur le module de Young, des tests de nanoindentation ont été faits sur des films de PU88 pur soumis à différents recuits (Figure 3-22).

Ainsi, un dépôt pleine plaque de polyuréthane a été fait sur un substrat de silicium avec un recuit classique d'évaporation du solvant de 15 min à 115°C sur une plaque chauffante. Le substrat a ensuite été découpé pour recuire individuellement chaque échantillon. Cinq échantillons ont subi un recuit supplémentaire : 15 min à 115°C sur la même plaque chauffante, 30 min à 115°C, 45 min à 115°C, 60 min à 115°C, 60 min à 115°C et 5h dans une étuve à 70°C (Tableau 3-9).

Echantillons	Caractéristiques
PU <sub>p</sub> + 15 min	Dépôt PU88, recuit rapide + recuit de 15 min à 115°C
PU <sub>p</sub> + 30 min	Dépôt PU88, recuit rapide + recuit de 30 min à 115°C
PU <sub>p</sub> + 45 min	Dépôt PU88, recuit rapide + recuit de 45 min à 115°C
PU <sub>p</sub> + 60 min	Dépôt PU88, recuit rapide + recuit de 60 min à 115°C
PU <sub>p</sub> + 5 h	Dépôt PU88, recuit rapide + recuit de 5 heure à 70°C

*Tableau 3-9. Récapitulatif des échantillons testés en nano-indentation à différents recuits (chaque film fait environ 25 µm).*



*Figure 3-22. Mesures de nanoindentation sur PU88 pur pour différents types de recuits.*

Les écarts entre les différents échantillons sont moins flagrants qu'avec ceux présentés précédemment. L'échantillon ayant subi un recuit supplémentaire de 15 min à 115°C semble en retrait par rapport aux autres avec un module de Young légèrement inférieur à 40MPa. Il est donc au même niveau que l'échantillon de référence PUp montré en Figure 3-21. On peut donc conclure qu'un recuit de 15 min à 115°C n'a pas d'impact notable sur la valeur de Y. En revanche pour des recuits supplémentaires de 30 min et plus, la tendance est bien à l'augmentation de Y. Néanmoins, l'échantillon Pup+5h donne un module d'environ 43 MPa qui est légèrement en dessous des valeurs obtenues pour les échantillons M1\_PUp (46 MPa en moyenne) et M2\_PUp (48 MPa en moyenne) présentés en Figure 3-21. On ne peut néanmoins pas en conclure que cette différence vient d'un contact avec la solution d'hydroxyde de potassium utilisée dans le cas de la réalisation des membranes.

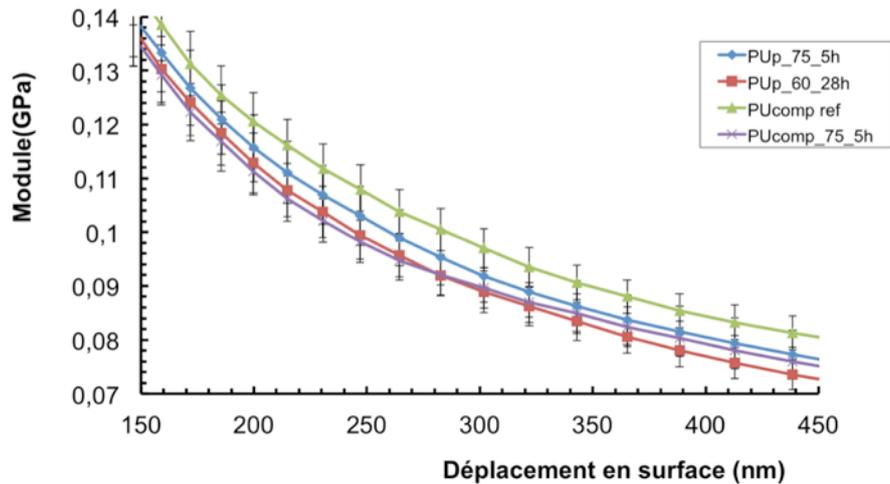
En conclusion, il apparaît que le module de Young augmente d'une part avec le budget thermique nécessaire pour la réalisation des structures, et d'autre part avec l'ajout de nanoparticules de noir de carbone.

#### *Une autre série de mesures (*

Figure 3-23) a été réalisée au CNES sur des films d'environ 45  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de PU88 pur et PU88 composite au noir de carbone déposés par spin-coating et ayant subi différents recuits. Deux films de polyuréthane pur ont été testés, l'un avec un premier recuit standard de 115°C 15 min suivi d'un second recuit de 5 heures à 70°C dans une étuve, l'autre avec le même premier recuit standard mais un second recuit beaucoup plus long de 28 heures à 60°C. Deux films dopés au noir de carbone ont été testés, le premier après un recuit standard de 115°C 15 min, le second après le même recuit standard plus un second recuit de 5 heures à 70°C.

<b>Echantillons</b>	<b>Caractérisation</b>
<b>PUp_75_5h</b>	<b>PU88 pur avec recuit rapide + recuit 5h à 75°C</b>
<b>PUp_60_28h</b>	<b>PU88 pur avec recuit rapide + recuit 28h à 60°C</b>
<b>PUcomp ref</b>	<b>PU88 composite référence avec recuit rapide</b>
<b>PUcomp_75_5h</b>	<b>PU88 composite avec recuit rapide + recuit 5h à 75°C</b>

**Tableau 3-10. Récapitulatifs des échantillons testé au CNES (chaque film fait environ 45  $\mu\text{m}$ ).**



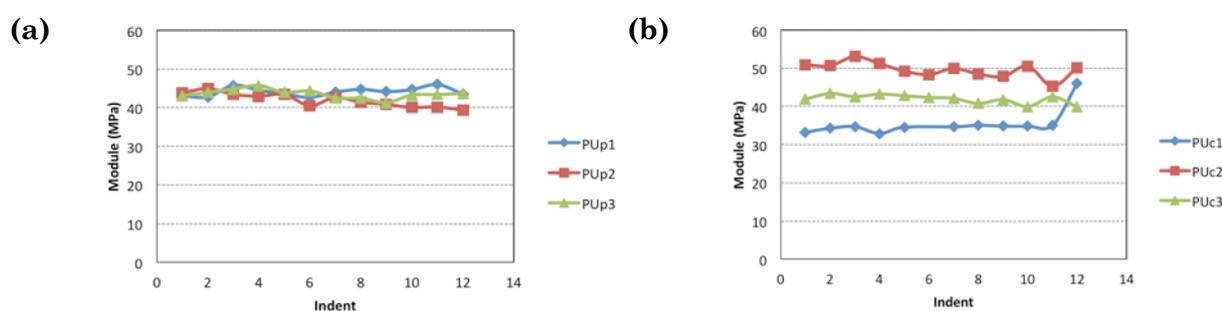
**Figure 3-23. Mesures de nanoindentation sur PU88 pur et composite au noir de carbone pour différents recuits.**

Pour les mesures faites au laboratoire MATEIS, le déplacement maximal de la pointe dans le matériau était de  $4\mu\text{m}$ . Les informations données par ces mesures renseignaient sur les propriétés mécaniques moyennes dans l'épaisseur du matériau. Les mesures faites au CNES renseignent quant à elle sur les propriétés en surface, le déplacement étant de quelques centaines de nanomètres. On remarque tout d'abord que le module de Young est plus élevé sur cette gamme de mesure et décroît à partir de la surface (de 110 MPa à 80 MPa). Ces mesures et la tendance des courbes laissent à penser qu'il existe un gradient du module d'élasticité sur les dernières centaines de nanomètre. Pour cette gamme de mesure, les modules sont identiques entre les différents types de PU. Cette égalité peut s'expliquer par le fait que sur les premières centaines de nanomètres la densité de noir de carbone est quasi nulle. La courbe du PU88 composite de référence reste toutefois au dessus des autres courbes. De plus, la courbe du PU88 composite PUcomp\_75\_5h tend à passer au dessus des autres. En extrapolant les courbes vers de plus grandes profondeurs, on peut penser que les valeurs de modules vont tendre vers celles mesurées par le laboratoire MATEIS (Figure 3-21).

Enfin, afin de comparer les deux types de PU, PU88 (rigide) et PU75 (souple), six échantillons de PU75 déposés en pleine plaque ont été testés en nanoindentation au laboratoire MATEIS : 3 de PU75 pur et 3 de PU75 composite au carbure de fer ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) provenant respectivement du même substrat (12 indents par échantillon). Ces mesures sont présentées sur les courbes Figure 3-24.

Echantillons	Nature	Epaisseur
PUp1	PU75 pur	21 $\mu\text{m}$
PUp2	PU75 pur	21 $\mu\text{m}$
PUp3	PU75 pur	21 $\mu\text{m}$
PUc1	PU75 composite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )	23 $\mu\text{m}$
PUc2	PU75 composite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )	23 $\mu\text{m}$
PUc3	PU75 composite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )	23 $\mu\text{m}$

**Tableau 3-11. Récapitulatif des échantillons de PU75 pur et composite mesurés en nanoindentation.**



**Figure 3-24. Mesures de nano-indentation sur PU75 pur (a) et composite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )(b).**

Pour le PU75 pur, les valeurs entre les 3 échantillons sont cohérentes, bien qu'il y ait une petite dispersion. Les mesures donnent un module de  $(42,5 \pm 3)$  MPa qui est donc du même ordre que pour le PU88 alors que l'on attendait une valeur inférieure [70]. Pour le PU75 dopé en  $\text{Fe}_3\text{C}$ , on observe en revanche une grosse différence entre les 3 échantillons alors qu'ils devraient donner des résultats identiques. On en déduit qu'il y a certainement un problème sur la dispersion de la charge  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

## 3.II Propriétés électriques

### 3.II.1 Principe des mesures

Afin de mesurer la permittivité diélectrique du polymère pur et nanocomposite, des condensateurs plans ont été réalisés. Le polymère constitue alors le matériau diélectrique et celui-ci est pris en sandwich entre deux électrodes en couches minces obtenues par évaporation.

La méthode de réalisation des structures tests est développée dans le chapitre 2 (Figure 3-25).



**Figure 3-25 : Schéma de profil des puces pour les mesures électrique.**

Le modèle utilisé pour l'étude des microsystèmes est celui d'un condensateur plan composé d'un matériau diélectrique de constante  $\epsilon_R$ . L'expression de la capacité d'un condensateur plan est :

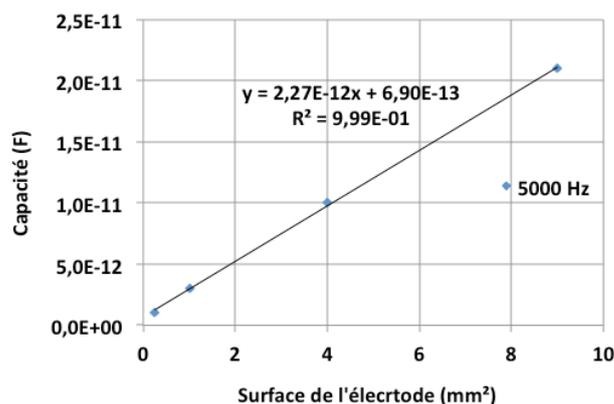
$$C = \frac{\epsilon_R \epsilon_0 S}{e} \quad \text{Eq. - 3. 13}$$

Avec S la surface de l'électrode, e l'épaisseur du diélectrique et  $\epsilon_R$  sa permittivité relative. Sur les dispositifs réalisés pour les mesures électriques, les surfaces des deux électrodes supérieures et inférieures ne sont pas égales car l'électrode inférieure est déposée pleine plaque. L'épaisseur du film diélectrique étant très inférieure à la largeur des électrodes, on peut considérer que l'effet de bord sur la géométrie des lignes de champ est négligeable. On peut donc prendre pour S la surface des électrodes supérieures. L'équation 3.11 permet donc de déterminer la valeur de  $\epsilon_R$  à partir d'une mesure de la capacité C. Par ailleurs, la mesure de l'angle de perte permet également d'évaluer la composante résistive du matériau et dans le cas du polymère dopé de déterminer si le seuil de percolation a été franchi ou non.

## 3.II.2 Résultats expérimentaux : comparaison du PU pur et du PU composite

### 3.II.2.a Mesure de la permittivité relative

Les mesures ont été faites à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A® sur des puces réunissant chacune 4 condensateurs ayant des électrodes carrées de tailles différentes (500  $\mu\text{m}$ , 1 mm, 2 mm et 3 mm de côté). La gamme de fréquences va de 100 Hz à 10000 Hz. Un modèle de capacité en parallèle avec une résistance a été utilisé pour l'identification de la permittivité relative et de l'angle de perte. Pour une même puce contenant 4 électrodes et à une fréquence donnée, il a été mesuré la pente de la fonction  $C=f(S)$  proportionnelle à  $\epsilon_0 \epsilon_R / e$ , ou C représente la capacité et S la surface de l'électrode supérieure (Figure 3-26). Ceci permet de diminuer les incertitudes de mesures en moyennant les valeurs sur l'ensemble des électrodes présentes sur la puce.



**Figure 3-26 :  $C=f(S)$  pour la puce de PU88 pur n°1 à 500 Hz.**

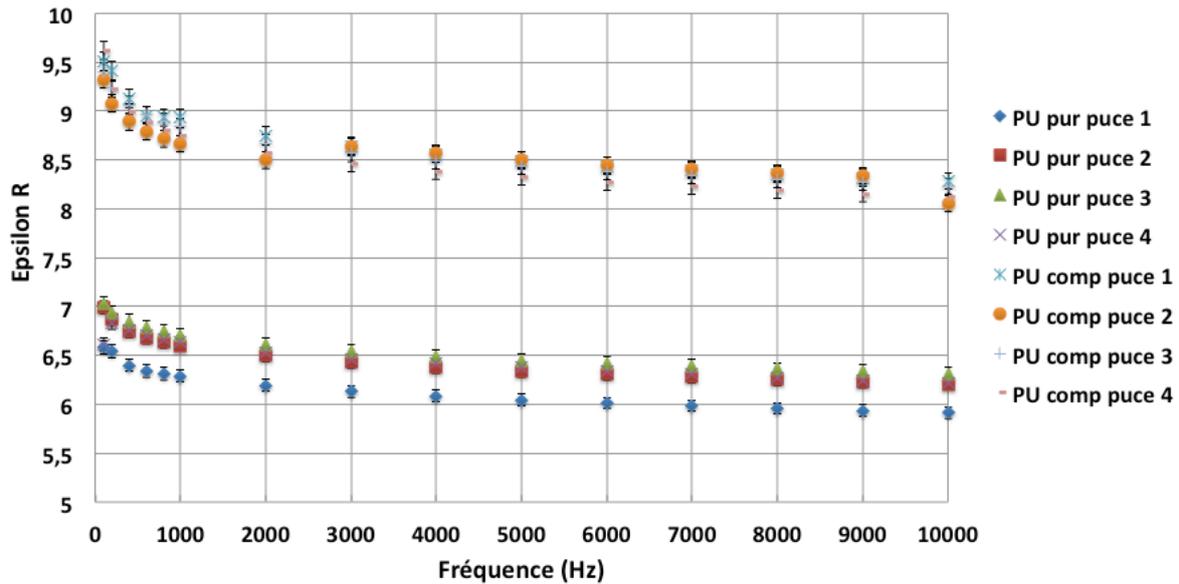
L'épaisseur de chaque membrane a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique. On peut alors déduire la valeur de la permittivité relative à une fréquence donnée.

Nom de l'échantillon	Epaisseur
PU pur puce 1	(23,6 ± 0,1) μm
PU pur puce 2	(23,5 ± 0,1) μm
PU pur puce 3	(23,8 ± 0,1) μm
PU pur puce 4	(23,7 ± 0,1) μm
PU comp puce 1	(25,1 ± 0,1) μm
PU comp puce 2	(24,5 ± 0,1) μm
PU comp puce 3	(25,1 ± 0,1) μm
PU comp puce 4	(25,0 ± 0,1) μm

**Tableau 3-12. Récapitulatif des puces en PU88 testées avec leur épaisseur.**

La Figure 3-27 montre les résultats des mesures de la permittivité relative pour 8 puces différentes, 4 puces de PU88 pur (provenant d'un même wafer) et 4 puces de PU88 composite au noir de carbone (provenant du même wafer).

Il est intéressant de constater que les résultats pour le PU88 pur et le PU88 composite sont peu dispersés, l'erreur relative est faible, de l'ordre de 1%, soit environ  $\pm 0,05$  sur la valeur de la permittivité. On note que la permittivité relative du PU88 composite est supérieure à celle du PU88 pur (8,5 contre 6,5 aux hautes fréquences) et que l'écart de valeur entre ces deux matériaux reste quasiment constant dans la gamme de fréquence étudiée. Ces mesures confirment les résultats obtenus par le LGEF sur films libres dans la même gamme de mesure [54]. A très basse fréquence (0,1 Hz), la valeur de la permittivité relative du PU88 composite monte jusqu'à 53 alors que celle du PU88 pur reste à environ 7, ce qui montre qu'à basse fréquence l'ajout de nanoparticules a un effet plus important. On notera cependant que cette augmentation très importante de la permittivité ne sera effectivement exploitée que dans le cas d'un actionnement très lent.

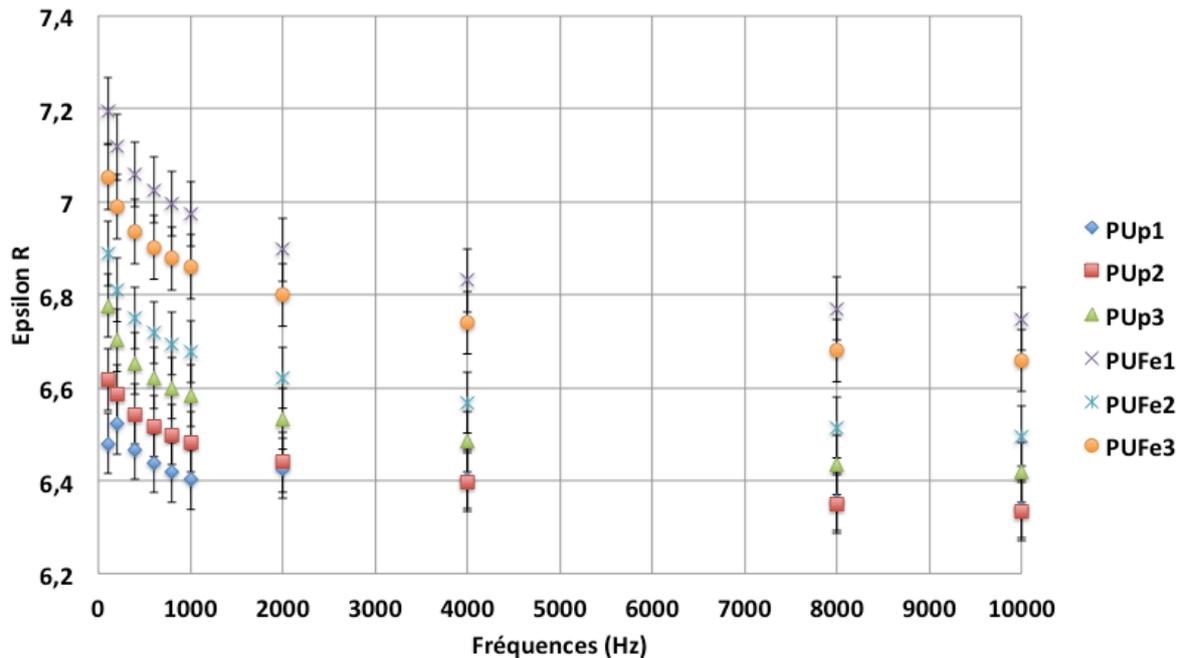


**Figure 3-27. Valeurs de la permittivité relative du PU88 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de 100 à 10000 Hz.**

Le PU75 a lui aussi été testé afin de déterminer si sa permittivité relative est différente de celle du PU88. Trois échantillons à base de PU75 pur et trois à base de PU75 composite au carbure de fer ( $Fe_3C$ ) ont été mesurés (Tableau 3-13). Les résultats sont présentés en Figure 3-28.

Echantillons	Epaisseur
PUp1	(19,2 ± 0,1) $\mu m$
PUp2	(19,7 ± 0,1) $\mu m$
PUp3	(19,5 ± 0,1) $\mu m$
PUFe1	(19,6 ± 0,1) $\mu m$
PUFe2	(19,9 ± 0,1) $\mu m$
PUFe3	(19,8 ± 0,1) $\mu m$

**Tableau 3-13. Récapitulatif des puces en PU75 testées avec leur épaisseur.**



**Figure 3-28.** Valeurs de la permittivité relative du PU75 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de 100 à 10000 Hz.

Sur l'ensemble des mesures, l'écart entre le PU75 pur et le PU75 composite au carbure de fer est plus faible que dans le cas du PU88 pur et au noir de carbone. A partir de 2000 Hz, la permittivité relative du PU75 pur est égale à celle du PU88 pur (6,5).

### 3.II.2.b Mesure du facteur de dissipation

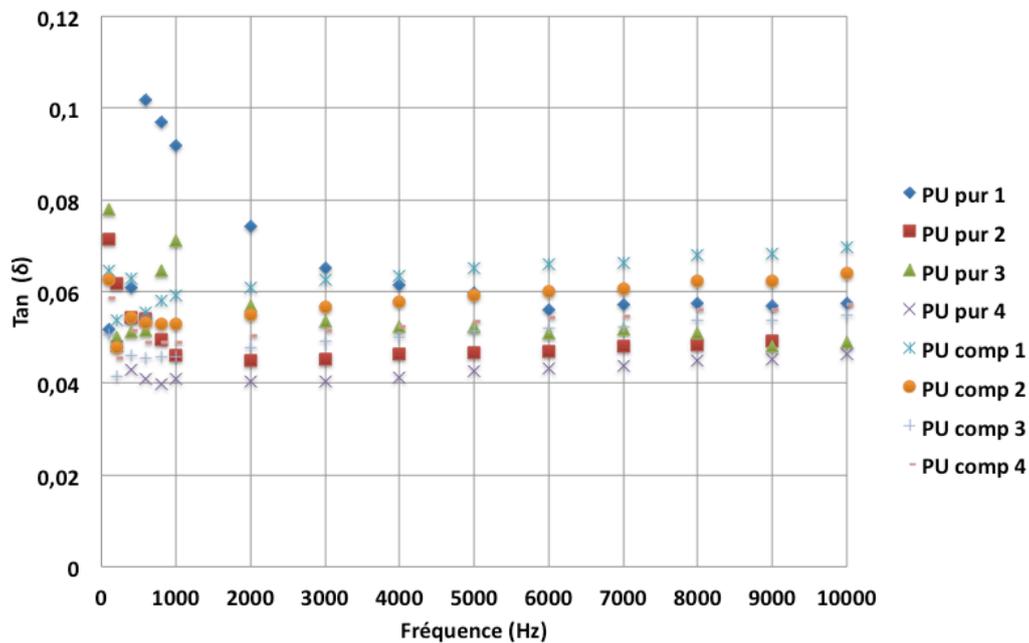
On peut modéliser le diélectrique par une résistance de fuite en parallèle avec un condensateur idéal. L'effet de cette résistance est donné par l'angle de perte soit, dans le cas du modèle RC parallèle, le rapport de l'impédance de la partie capacitive sur la résistance (eq 3.14). Dans le cas d'un bon isolant, la résistance de fuite est élevée et le facteur de dissipation est faible, dans le cas opposé, la résistance est faible et le facteur élevé.

$$\tan(\delta) = \frac{1}{RC\omega} \quad \text{Eq. - 3. 14}$$

avec  $\delta$  l'angle de perte,  $R$  la résistance en parallèle du condensateur (Ohm),  $C$  la capacité du condensateur (Farad) et  $\omega$  la pulsation ( $\text{rad.s}^{-1}$ ).

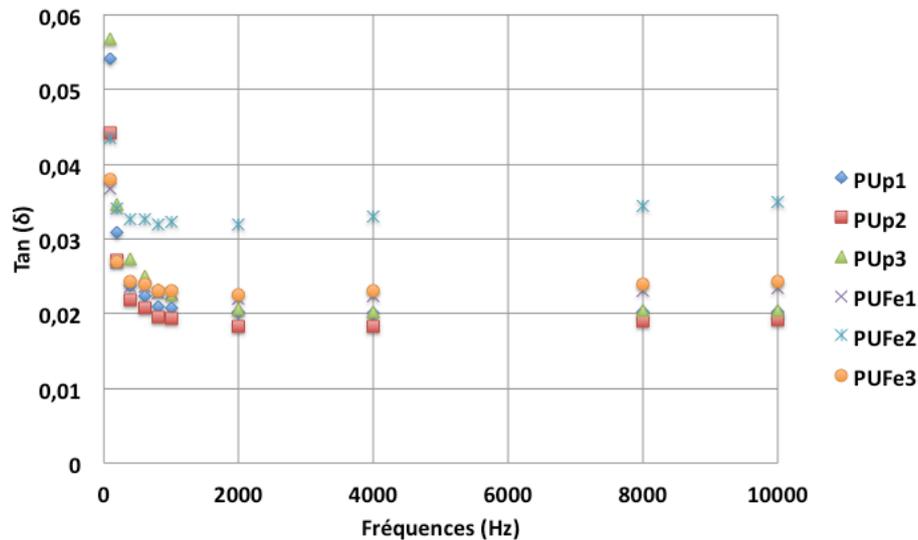
Pour chaque capacité testée, une résistance parallèle a été mesurée. Ainsi pour une fréquence  $f$  donnée, il a été fait la moyenne arithmétique des  $\tan(\delta)$  des 4 capacités sur une même puce.

Pour chaque puce de PU88, on obtient ainsi une variation de  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence. Le graphique Figure 3-29 montre les variations pour chaque puce de PU88 pur et PU88 composite.



**Figure 3-29. Valeurs du facteur de dissipation du PU88 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de 100 à 10000 Hz.**

Mise à part la puce de PU88 pur PU\_pur\_1 qui montre une valeur plus importante en dessous de 2000 Hz, les valeurs sont comprises, à partir de 1000 Hz, entre 0,04 et 0,07. Notre appareil de mesure ne permettait pas de faire des mesures fiables en dessous de 100 Hz (rapport signal sur bruit trop faible). Mais nos résultats complètent ceux obtenue par le LGEF entre 0,1 Hz et 1 kHz [54]. Pour le PU88 pur, un facteur de dissipation de 2,5 à 1 Hz, 0,25 à 10 Hz et de 0,03 à 1 kHz avait été mesuré. Pour le PU88 composite au noir de carbone, les mesures avaient donné un facteur de dissipation d'environ 9 à 1 Hz, 0,9 à 10 Hz et de 0,04 à 1 kHz.



**Figure 3-30. Valeurs du facteur de dissipation du PU75 pur et composite en fonction de la fréquence sur une gamme de fréquences allant de 100 à 10000 Hz.**

De la même façon, l'angle de perte a été calculé pour le PU75 pur et composite au carbure de fer. On constate que les trois résultats pour le PU75 composite sont dispersés ce qui ne permet pas de conclure quant à une différence significative entre le PU75 pur et le PU75 composite. Comme dans le cas des mesures mécaniques, cela pourrait indiquer une mauvaise dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère. Les valeurs sont moins élevées que celle du PU88 pur et composite, en moyenne 0,02 contre 0,04 (PU88 pur) et 0,07 (PU88 composite).

### Conclusion du chapitre III

Quatre polymères ont été caractérisés : PU88 pur, PU88 composite au noir de carbone, PU75 pur et PU75 composite au carbure de fer. Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats des essais mécaniques obtenus par quatre méthodes différentes. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-14.

	Bulge-test		Déflexion sous pointe		Micro essais de traction	Nanoindentation
	Modèle analytique	FEM	Modèle analytique	FEM		
PU88 pur	25 ± 6	28 ± 6	24 ± 4	28 ± 6	28,0 ± 0,7	38 ± 2
PU88 composite	23 ± 5	27				67 ± 5
PU75 pur						42 ± 3
PU75 composite						43 ± 7

**Tableau 3-14. Tableau 3-récapitulatif des mesures mécaniques (module de Young) pour le PU88 pur et composite au noir de carbone et le PU75 pur et composite au carbure de fer.**

Pour le PU88 pur, les essais sur membranes (gonflement de membrane et déformation sous pointe) et la microtraction ont donné des valeurs de modules de Young proches, de l'ordre de 28 MPa. Dans le cas des membranes, les calculs analytiques ont donné des résultats en accord avec les modélisations par éléments finis mais il faut noter que nous n'avons testé qu'un faible nombre d'échantillons. Par nanoindentation, un module élastique un peu plus élevé a été trouvé : 38 MPa. Les rares valeurs trouvées dans la littérature pour le module de Young du PU88 pur sont comprises entre 33 et 37 MPa. Nos résultats sont donc du même ordre de grandeur. Les déformations obtenues à fortes pressions ont montré un comportement hystérétique du matériau qui laisse supposer un endommagement dans la matrice du polymère. Nous retrouvons cet endommagement dans l'essai de traction effectué sur une poutre de PU88 pur.

Les tests sur membranes, bien que peu nombreux, ont permis de mettre en évidence la présence d'une contrainte en tension dans le matériau. Cette contrainte est faible, 0,5 MPa environ. Cependant, elle représente près de 1,5 % du module de Young. Sur un matériau aussi souple, l'impact pourrait être important. Aucune publication à notre connaissance n'a laissé sous-entendre qu'un dépôt en film mince de polyuréthane avait une contrainte interne. Nous avons émis l'hypothèse que cette contrainte apparaît durant le premier recuit du film après dépôt à la tournette. Lors du séchage, le solvant s'évapore ce qui libère du volume, le

polymère se contraint en essayant de combler le vide, mais étant solidaire du substrat, il se retrouve en état de tension.

L'unique test effectué sur une membrane de PU88 composite au noir de carbone (gonflement de membrane) donne une valeur de module faible comparée à celles déjà publiées par le LGEF [54]. En revanche, les mesures en nanoindentation indiquent une augmentation du module de Young qui est de 38 MPa pour le PU88 pur et de 67 MPa pour le PU88 composite au noir de carbone. Cette augmentation nous semble disproportionnée compte tenu du taux de noir de carbone incorporé dans la matrice polymère. Par ailleurs, Wongtimnoi *et al.* [8] avaient mesuré pour du PU88 composite de noir de carbone à 1,25% en volume une valeur de module de Young plus faible, d'environ 42 MPa. Il nous semble difficile de conclure sur l'impact des nanoparticules de noir de carbone sur la rigidité du PU88 d'autant que les procédés de dépôt des matériaux utilisés peuvent influencer les résultats.

De plus, les mesures en nanoindentation effectuées à MATEIS et au CNES tendent à montrer qu'il existe un gradient du module de Young dans l'épaisseur du film pour le PU88 pur et composite et qui peut être dû dans le cas du PU88 composite à un gradient de concentration des nanoparticules.

Pour évaluer l'impact des procédés de fabrication des échantillons et du budget thermique sur la rigidité des matériaux, plusieurs traitements ont été appliqués sur des échantillons en PU88 pur et des mesures en nanoindentation ont été réalisées. Elles ont montré que le module de Young du matériau augmentait avec la durée des recuits, ce qui souligne l'impact du procédé de fabrication sur les propriétés mécaniques des films polymères.

Des tests en nanoindentation ont été réalisés sur des films minces de PU75 pur et PU75 composite au carbure de fer. Ces mesures ne révèlent pas de différences significatives entre le PU88 pur et le PU75 pur. Pour le PU75 composite, le manque de reproductibilité des mesures laisse supposer une mauvaise dispersion du carbure de fer.

Des caractérisations électriques ont été menées sur les différents polymères afin de déterminer leur permittivité relative et leur facteur de dissipation. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-15.

Echantillons	Nature	Permittivité relative (pour 2000 Hz)	Angle de perte (pour 2000 Hz)
PU88 pur	Pur	$(6,5 \pm 0,1)$	0,04
PU88 composite	Noir de carbone	$(8,5 \pm 0,1)$	0,07
PU75 pur	Pur	$(6,5 \pm 0,1)$	0,02
PU75 composite	Carbure de fer	$(6,8 \pm 0,1)$	0,02

**Tableau 3-15. Tableau 3-récapitulatif des mesures électriques pour le PU88 pur et composite au noir de carbone et le PU75 pur et composite au carbure de fer.**

En conclusion de cette partie, dans la gamme des fréquences d'utilisation des microsystemes, les résultats expérimentaux montrent une augmentation de la permittivité relative du PU88 avec l'ajout de nanoparticules de carbone, ce qui devrait favoriser l'électrostriction. En effet, l'ajout de noir de carbone augmente la permittivité relative du PU88 pur, de 6,5 à 8,5. Dans le cas du PU75, l'ajout de nanofils de carbure de fer ne modifie pas significativement la permittivité relative. Dans le cas du PU75 composite, les mesures mécaniques et électriques semblent indiquer une dispersion inhomogène des nanofils.

Les mesures du facteur de dissipation montrent que nous sommes en dessous du seuil de percolation et que ces polymères, même dopés, sont de bons isolants. Même pour les plus grandes tailles d'électrodes, les résistances de fuites sont supérieures à 10 M $\Omega$  dans la gamme de fréquence testée.

### Références bibliographiques

- [54] WONGTIMNOI K., GUIFFARD B., BOGNER-VAN DE MOORTELE A., et al. Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane elastomer filled with conductive carbon black. *Composites Science and Technology*. 2011, vol. 71, n° 6, pp. 885–892.
- [62] DIACONU I., DORHOI D. PROPERTIES OF POLYURETHANE THIN FILMS. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005, vol. 7, n° 2, pp. 921 - 924.
- [70] WONGTIMNOI K. Polyuréthanes électrostrictifs et nanocomposites: caractérisation et analyse des mécanismes de couplages électromécaniques. Thèse LGEF. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; 2011.pp. 281.
- [84] BEAMS J. Mechanical properties of thin films of gold and silver. In: Neugebauer CA, editor. *Structure and properties of thin films proceedings*. New York: John Wiley and Sons, 1959, 183–192 p.
- [85] TIMOSHENKO S., WOINOWSKY-KRIEGER S. *Theory of Plates and Shells*. Woinowsky-Krieger S, editor. Nature. New York: McGraw-Hill Book Company, 1959, 580 p.
- [86] VLASSAK J. J., NIX W. D. A new bulge test technique for the determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films. *Journal of Materials Research*. 1992, vol. 7, n° 12, pp. 3242–3249.
- [87] MAIER-SCHNEIDER D., MAIBACH J., OBERMEIER E. A new analytical solution for the load-deflection of square membranes. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 1995, vol. 4, n° 4, pp. 238–241.
- [88] TABATA O., KAWAHATA K., SUGIYAMA S., et al. Mechanical property measurements of thin films using load-deflection of composite rectangular membranes. *Sensors and Actuators*. 1989, vol. 20, n° 1-2, pp. 135–141.
- [89] PAN J. Y., LIN P., MASEEH F., et al. Verification of FEM analysis of load-deflection methods for measuring mechanical properties of thin films. *IEEE 4th Technical Digest on Solid-State Sensor and Actuator Workshop*. Hilton Head Island, SC: IEEE, 1990, 70–73 p.
- [90] MARTINS P. Caractérisation mécanique des matériaux pour les micro / nanosystèmes Procédés applicables aux épaisseurs submicroniques. Thèse INL. Lyon : Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon; 2009. pp. 228.
- [91] HONG S., WEIHS T. P., BRAVMAN J. C., et al. Measuring stiffnesses and residual stresses of silicon nitride thin films. *Journal of Electronic Materials*. 1990, vol. 19, n° 9, pp. 903–909.

- [92] CAPPELLA B., SILBERNAGL D. Nanomechanical properties of polymer thin films measured by force–distance curves. *Thin Solid Films*. 2008, vol. 516, n° 8, pp. 1952–1960.
- [93] POILANE C., DELOBELLE P., LEXCELLENT C., et al. Analysis of the mechanical behavior of shape memory polymer membranes by nanoindentation, bulging and point membrane deflection tests. *Thin Solid Films*. 2000, vol. 379, n° 1-2, pp. 156–165.
- [94] LEMAITRE J. L., CHABOCHE J. L. *Mécanique des matériaux solides*, 2ème édition. Dunod. Paris: DUNOD, 2004, 544 p.
- [95] MALHAIRE C., IGNAT M., DOGHECHE K., et al. Realization of Thin Film Specimens for Micro Tensile Tests. *TRANSDUCERS 2007 - 2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*. Lyon: IEEE, 2007, 623–626 p.
- [96] MALHAIRE C., SEGUINEAU C., IGNAT M., et al. Experimental setup and realization of thin film specimens for microtensile tests. *The Review of scientific instruments*. 2009, vol. 80, n° 2, pp. 023901.
- [97] SEGUINEAU C., IGNAT M., MALHAIRE C., et al. Micro-tensile tests on micromachined metal on polymer specimens: Elasticity, plasticity and rupture. *2008 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS*. Nice: IEEE, 2008, 8–10 p.
- [98] MARTEGOUTTE J., SEGUINEAU C., FOURCADE T., et al. Influence of microstructure and internal stress on the mechanical behavior of electroplated gold freestanding thin films. Brémand F, editor. *EPJ Web of Conferences*. Poitiers; 10 Jun 2010, vol. 6, 26009 p.
- [99] IGNAT M., SEGUINEAU C., CHOUAF A., et al. Micro-Tensile Tests of self standing samples and metal on Polymer. *The 7th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance, The 4th MIDAS - Materials In Devices And Systems Symposium*. Singapoure: Nanyang Executive Centre; 2008.
- [100] IGNAT M., MALHAIRE C., JOSSEROND C., et al. Thin film specimens and micro tensile tests. Accepted as an invited presentation at the 6th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (MP3). Beijing, China: Institute of Materials (East Asia); 2007.
- [101] RAOULT I. Structures élastomères sous chargement cyclique: comportement, fatigue, durée de vie. Thèse LMS. Paris : École Polytechnique; 2005. pp. 202.
- [102] SNEDDON I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*. 1965, vol. 3, n° 1, pp. 47–57.

- [103] SNEDDON I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*. 1965, vol. 3, n° 1, pp. 47–57.
- [104] KING R. B. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *International Journal of Solids and Structures*. 1987, vol. 23, n° 12, pp. 1657–1664.
- [105] LI X., BHUSHAN B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*. 2002, vol. 48, n° 1, pp. 11–36.

# **4 Développement et caractérisation de dispositifs MEMS démonstrateurs**

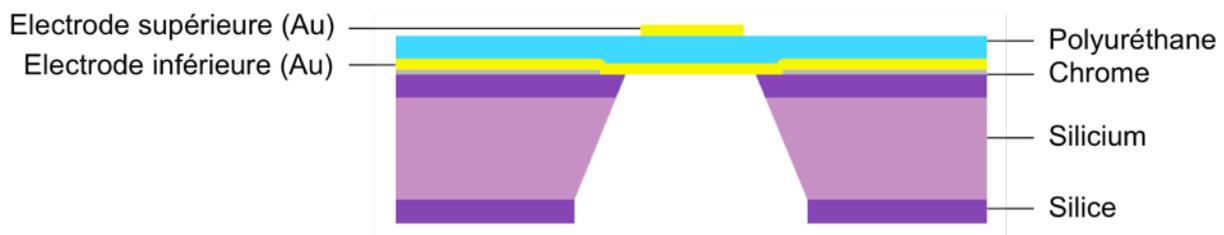
## Introduction du chapitre IV

Les chapitres précédents ont présenté les enjeux de la réalisation de microsystème à base de polymère, le choix du polymère étudié dans cette thèse, les méthodes mises en place pour réaliser différentes structures de tests et les résultats expérimentaux obtenus sur la détermination du module de Young, de l'état de contrainte et de la permittivité. Nous avons constaté dans le chapitre III que l'ajout de nanocharges au sein de la matrice du polymère PU88 influe sur les propriétés électriques en augmentant sa permittivité relative. L'influence sur la rigidité du polymère semble moins évidente..

Ce dernier chapitre présente la réalisation de microsystèmes démonstrateurs à base de polyuréthane pur et composite afin de vérifier concrètement l'intérêt de l'ajout de nanoparticules sur les propriétés d'électrostriction. Nous verrons en premier lieu quelle est l'architecture des démonstrateurs que nous avons réalisés et nous détaillerons les étapes technologiques nécessaires. Nous terminerons avec la présentation des techniques de caractérisations électromécaniques des microsystèmes que nous avons mises en œuvre et avec la présentation des résultats obtenus.

#### 4.1 Architecture des démonstrateurs et étapes technologiques de fabrication

Les démonstrateurs réalisés sont des membranes électrodées. Ce type d'actionneur est recherché pour une variété d'applications telles que des outils chirurgicaux [106], des prothèses [107], de la robotique, et des micro-pompes [108]. Nous nous sommes aussi inspirés des travaux de Pimpin [5] et Shea [50] mais en développant une architecture plus simple avec des électrodes métalliques déposées et non structurées (donc forcément plus rigides que les électrodes "patternées" développées par Pimpin [5]). Le système réalisé dans notre étude se présente comme un film mince de polymère PU88 (50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) placé au dessus d'une ouverture carrée d'environ 3 mm de côté avec des électrodes d'or de 40 nm d'épaisseur de part et d'autre de la membrane (Figure 4-1).



**Figure 4-1. Vue schématique des micro-actionneurs MEMS électrostrictifs**

La réalisation du microsystème nécessite la mise en place de nombreuses étapes technologiques et le développement de techniques de micro-usinage. La plupart des étapes pour la réalisation du microsystème ont été présentées dans le chapitre II, elles vont donc être rappelées succinctement dans ce paragraphe, avec les étapes qui décrivent l'ajout des électrodes d'or.

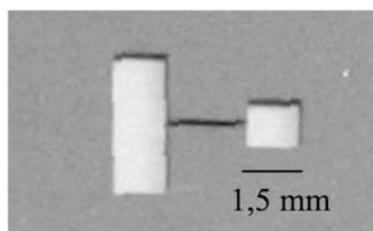
##### (a) Structuration de la face arrière

Les microsystèmes sont réalisés à partir de substrats de silicium de 2 pouces de diamètre, 350  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, polis double-faces, sur lesquelles la première étape technologique consiste à faire croître un oxyde thermique d'un micromètre d'épaisseur environ. La face arrière est structurée afin de ne laisser qu'un réseau de 20 ouvertures carrées de 3 mm de côté dans la silice. Pour cela, une couche de 2  $\mu\text{m}$  de résine positive (Shipley® S1813) photosensible est déposée à la tournette en face arrière (Figure 4-3.a) puis insolée à travers un masque chrome / verre (Figure 4-3.b). Une fois révélée, la partie insolée se retire ne laissant que le réseau d'ouvertures carrées sur le film de résine (Figure 4-3.c). La silice est retirée au niveau de ces ouvertures en plongeant le substrat dans un bain d'acide fluorhydrique (la face avant est protégée du bain par un film de résine). Une fois la silice retirée, la résine est supprimée à l'aide d'un bain d'acétone (Figure 4-3.d). La silice restante servira de couche de masquage lors de la gravure humide par KOH du silicium.

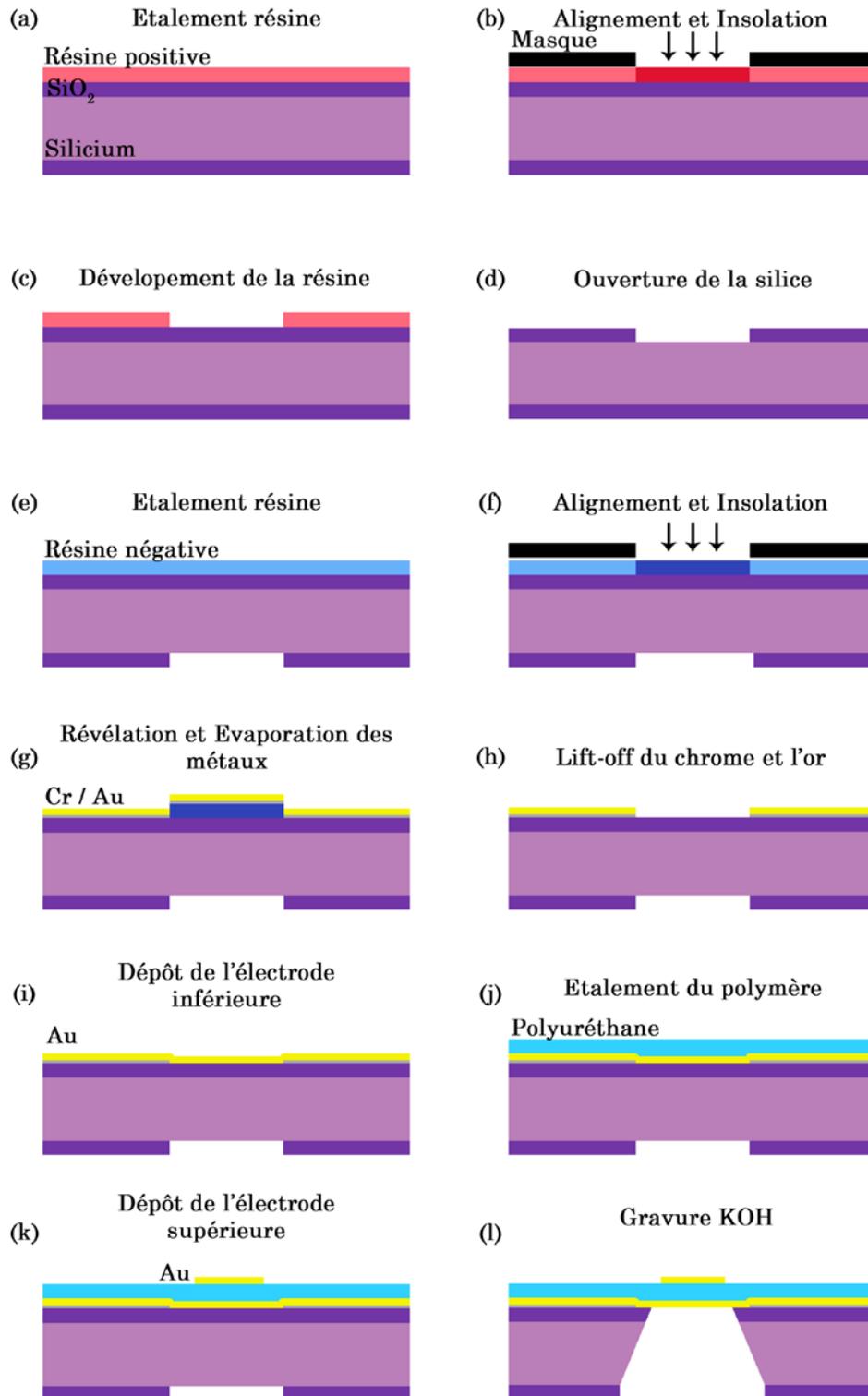
**(b) Structuration de la face avant**

En face avant, le but est d'avoir à l'aplomb des ouvertures de la face arrière, un empilement or / polymère / or. Pour l'accroche du polymère et par simplicité de fabrication de l'électrode inférieure, l'or recouvre l'ensemble du substrat. Une couche de chrome entre l'or et le substrat sert de couche d'accroche. Comme il a été montré au chapitre II, il ne doit pas y avoir de chrome au niveau des ouvertures du substrat, car il a été observé une réaction entre le chrome et le KOH, un lift-off du chrome est donc réalisé au niveau de ces ouvertures. Pour cela, une résine négative (AZ® nLof 20) est déposée à la tournette (Figure 4-3.e) et est insolée à travers un masque chrome / verre identique à celui utilisé pour la face arrière (Figure 4-3.f). Une fois révélée, la résine insolée reste laissant un réseau de plots carrés de 3 mm de côté. Un premier dépôt de chrome / or est fait par évaporation (Figure 4-3.g) suivi du lift-off des plots à l'aide d'un bain d'acétone (Figure 4-3.h). Une couche d'or de 40 nm d'épaisseur est alors déposée seule. Cette couche servira de première électrode (Figure 4-3.i).

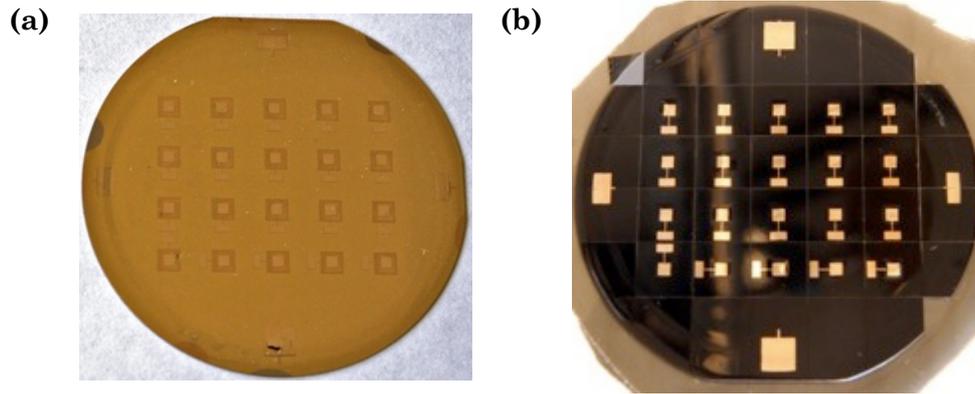
Le polyuréthane est ensuite étalé sur cette couche d'or à la tournette après un traitement à « l'eau régale » de l'or afin d'améliorer l'adhérence du polymère (Figure 4-3.j). Après recuit, l'électrode supérieure est déposée par évaporation à travers un pochoir inox (Figure 4-3.k). L'électrode supérieure est plus petite que l'ouverture de la membrane et est centrée par rapport à celle-ci. Il s'agit d'un carré de 1,5 mm de côté avec une reprise de contact sur le côté suffisamment éloignée pour ne pas gêner la déformation de la membrane (Figure 4-2). Une fois la seconde électrode évaporée, le substrat est placé dans une cellule de gravure afin de protéger la face avant et est plongé dans un bain de KOH pour libérer les membranes (Figure 4-3.l). Les photographies en Figure 4-4 montrent les substrats avec les microsystèmes. Chaque microsystème est séparé à l'aide d'une scie à disque.



**Figure 4-2. Agrandissement du pochoir pour l'électrode supérieure.**



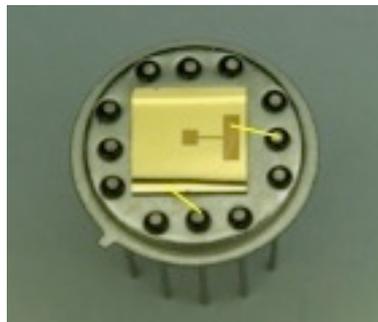
*Figure 4-3. Etapes de fabrication du microsysteme.*



**Figure 4-4. Substrat de microsystème en PU88 pur (a) et PU88 composite au noir de carbone (b).**

(c) Mise en boîtier

Le microsystème est collé à l'aide d'une laque d'argent sur un support de circuit intégré de type TO8 percé en son centre pour équilibrer les pressions de part et d'autre de la membrane. Afin d'avoir une reprise de contact pour l'électrode inférieure, une bande de polymère est retirée sur le bord du microsystème. Les reprises de contact sont faites à l'aide de fil d'or entre les électrodes du microsystème et le support (Figure 4-5).



**Figure 4-5. Microsystème sur support TO8 avec les reprises de contacts surlignées.**

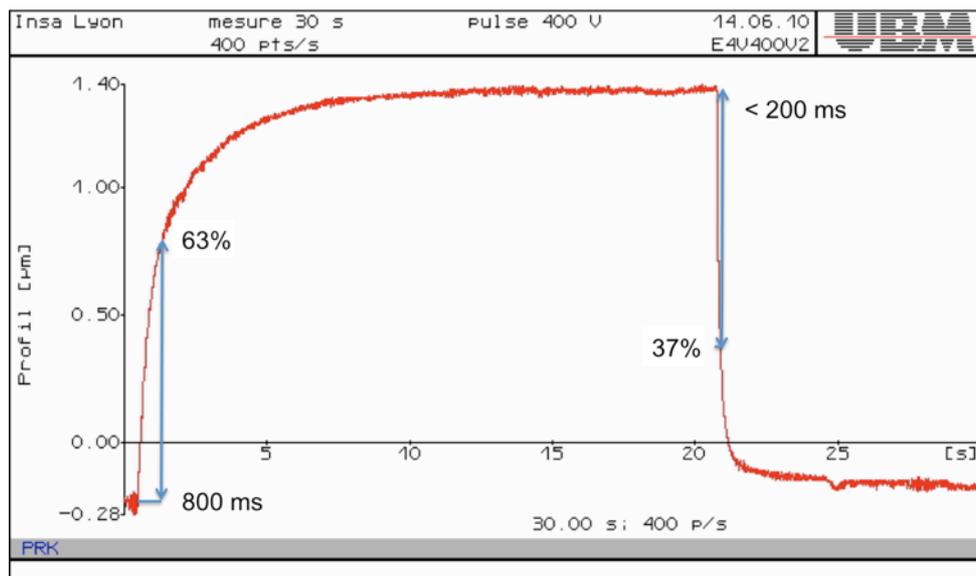
## 4.II Caractérisations statiques et dynamiques des micro-actionneurs

Le fonctionnement des microsystèmes a été caractérisé de deux manières différentes, soit de manière statique, c'est-à-dire, en appliquant une tension continue entre les deux électrodes, soit de manière dynamique, c'est-à-dire, en appliquant une tension sinusoïdale. La déformation résultante des membranes a été mesurée à l'aide d'un profilomètre optique pour les mesures statiques et par vibrométrie laser pour les mesures dynamiques.

#### 4.II.1 Temps de réponse de l'actionneur à un échelon de tension

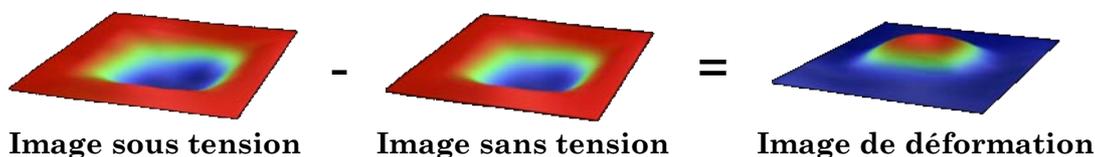
A l'aide d'un générateur de tension, une tension continue est appliquée entre les deux électrodes, créant ainsi une déflexion de la membrane. Cette déflexion est ensuite observée avec un profilomètre optique.

Dans une première expérience des mesures ponctuelles (au centre de la membrane) en fonction du temps ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre optique laser à focalisation dynamique UBM® Microfocus. Nous avons observé que la déformation n'est pas instantanée, la constante de temps mesurée est d'environ 800 ms (Figure 4-6). La déformation est maximale au bout d'environ 10 secondes. Cette dépendance de la contraction d'un film de polymère avec le temps avait été observée par Diaconu sur films libres de polyuréthane et une constante de temps de 700 ms avait été trouvée [62]. Ce phénomène provient d'une part du temps nécessaire à la réorientation des dipôles présents dans le polymère lorsqu'un échelon de tension est appliqué. Cette réorientation est ralentie par la viscosité de la matrice du polymère. D'autre part, d'un point de vue purement mécanique, le caractère viscoélastique du polyuréthane fait que pour une déformation donnée, la contrainte dans le matériau s'établit avec un certain retard par rapport à la sollicitation. Enfin, la rigidité des électrodes, malgré leur faible épaisseur (40 nm) comparée à celle du film polymère (50  $\mu\text{m}$ ), pourrait intervenir de manière non négligeable dans la rigidité globale de la membrane. Dans le cas de nos microsystèmes, lorsque la tension est enlevée la constante de temps de retour du film à sa position initiale est quatre fois plus courte, environ 200 ms. Ce retour plus rapide de la membrane à son état initial est un effet purement mécanique. Par ailleurs, les électrodes ayant accumulé une énergie élastique lors de leur première déformation tendent à ramener la membrane à sa position initiale une fois la tension coupée.



**Figure 4-6. Réponse de déformation mesurée par interférométrie laser après mise sous tension à 400V sur un microsystème de PU88 pur.**

Dans un deuxième temps, les profils 3D des démonstrateurs ont été obtenus par microscopie interférométrique (Wyko NT1100). Du fait de la présence de contraintes dans les électrodes métalliques de tailles différentes, les membranes n'étaient pas parfaitement planes initialement (flèche de  $(-5 \pm 1) \mu\text{m}$ ). Pour mesurer la déformation des membranes sous champ appliqué nous avons fait des mesures différentielles : soustraction du profil initial sans polarisation (Figure 4-7).



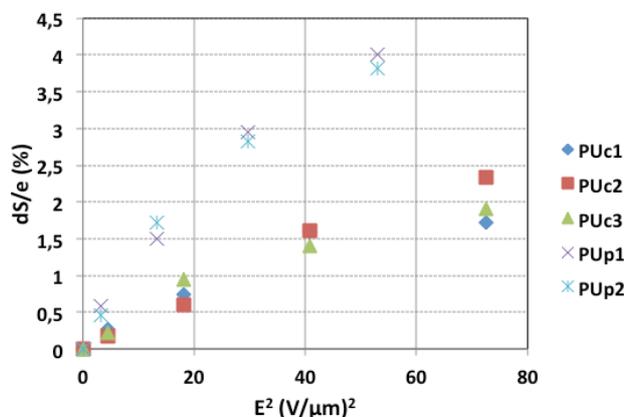
**Figure 4-7. Principe de mesure des déformations obtenues pour les mesures statiques.**

#### 4.II.2 Déformations statiques en fonction de la tension continue appliquée

Les mesures en mode statique ont été réalisées sur 5 microsystèmes en PU88 : 3 microsystèmes en PU88 composite à base de noir de carbone de  $(48 \pm 1) \mu\text{m}$  d'épaisseur et 2 en PU88 pur de  $(55 \pm 1) \mu\text{m}$  d'épaisseur (Tableau 4-1). Le graphique Figure 4-8 montre les déflexions normalisées par rapport à l'épaisseur des membranes en fonction du champ électrique appliqué au carré.

Echantillons	Epaisseur du PU
PUc1	$(48 \pm 1) \mu\text{m}$
PUc2	$(48 \pm 1) \mu\text{m}$
PUc3	$(48 \pm 1) \mu\text{m}$
PUp1	$(55 \pm 1) \mu\text{m}$
PUp2	$(55 \pm 1) \mu\text{m}$

**Tableau 4-1. Récapitulatif des membranes de PU88 pur et composite au noir de carbone testé en statique.**

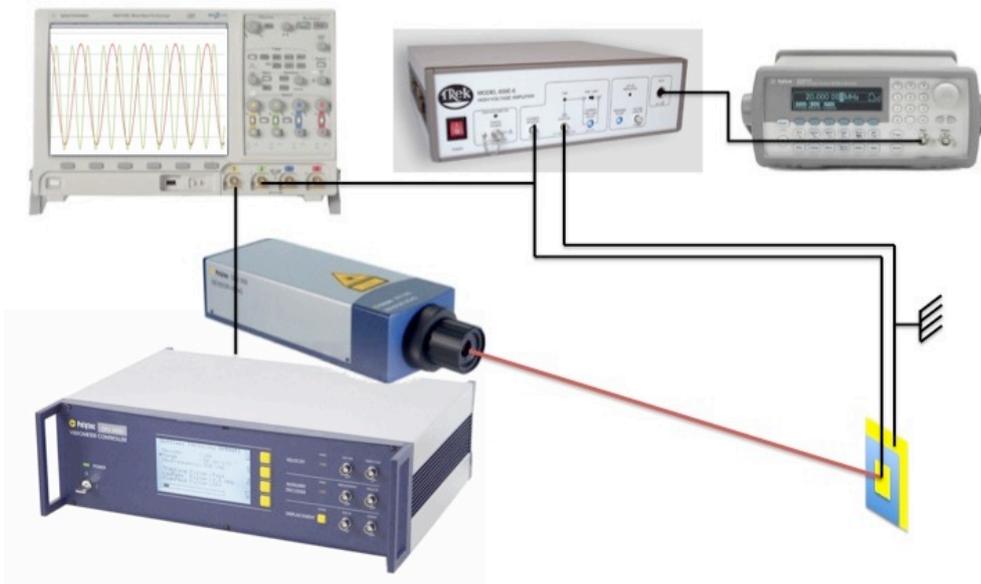


**Figure 4-8. Mesures en tension continue de microsystèmes en PU88 pur et composite au noir de carbone.**

On constate que les déformations des membranes en PU88 pur sont plus importantes que celles des membranes composites, et ce malgré le fait qu'elles soient plus épaisses. Pour chaque point, les mesures de déflexion ont été faites plusieurs secondes après la mise sous tension, la déflexion mesurée est donc maximale. Dans le chapitre I, nous avons rappelé que le coefficient  $M$  d'électrostriction est proportionnel à  $\epsilon_r/Y$ . En supposant que le module ne varie pas de manière significative (chapitre III), la permittivité diélectrique passe de 7 à 53 entre le PU88 pur et composite (selon les valeurs de  $\epsilon_r$  prises à 0,1 Hz d'après Wongtimnoi *et al.* [54]), ce qui est en contradiction avec les observations faites en mode statique.

#### 4.II.3 Etude du comportement dynamique des micro-actionneurs à base de PU88

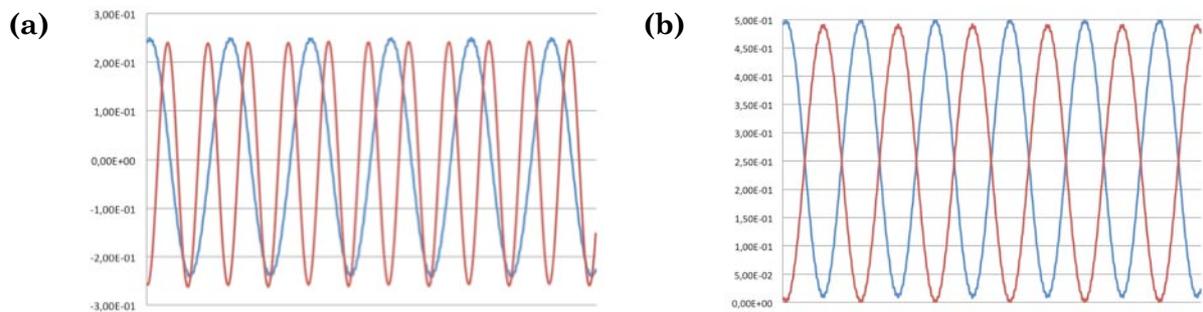
Les microsystèmes sont excités avec une tension alternative avec ou sans tension continue de décalage (*offset*). Les mesures des déformations sont faites par vibrométrie laser (LGEF). Nous avons utilisé un générateur de fonction Agilent® 33220A relié à un amplificateur de tension Trek® 609 D-6 pour exciter le microsystème. Le signal délivré est contrôlé à l'aide d'un oscilloscope. Un interféromètre laser (tête : Polytec® OFV-505, contrôleur : OFV-5000) pointe sur le centre de l'électrode supérieure. Le signal reçu est lu sur le même oscilloscope. La lecture sur le même oscilloscope permet de contrôler la tension appliquée ainsi que l'amplitude et la fréquence de la réponse du microsystème (Figure 4-9). Les mesures sont effectuées à la fréquence de résonance mécanique de la membrane afin d'avoir la déformation la plus importante au centre de la membrane.



**Figure 4-9. Matériels et branchements pour les mesures en dynamique.**

Lorsqu'aucune tension de décalage n'est appliquée au signal sinusoïdal, la mesure est dite électrostrictive. A la résonance, la réponse du microsysteme a une fréquence deux fois supérieure à celle émise par le générateur (Figure 4-10.a). En effet, la déformation d'un matériau électrostrictif dépend du champ électrique au carré, ainsi le matériau se comporte comme un redresseur double alternance.

Lorsqu'une tension de décalage positive égale à l'amplitude du signal sinusoïdal est appliquée au signal délivré, la mesure est dite pseudo-piézoélectrique. Le champ électrique reste de même signe. A la résonance, la fréquence du microsysteme est identique à celle du générateur (Figure 4-10.b). Le mode pseudo-piézoélectrique précontraint le microsysteme avec l'ajout d'une tension de décalage continue. Les oscillations du microsysteme se font autour de cette tension de décalage. Les déformations ainsi obtenues sont beaucoup plus importantes que celles en mode électrostrictif.

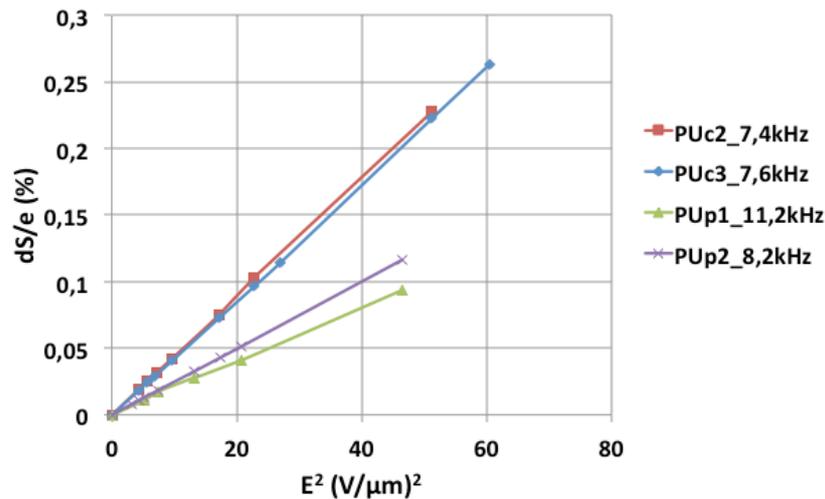


**Figure 4-10. Signal émis du générateur (bleu) et réponse du microsysteme (rouge) pour les différents modes de mesures, électrostrictif (a) et pseudo-piézoélectrique (b).**

Quatre microsystemes testés en statique ont été testés en dynamique. Les résultats des mesures en mode électrostrictif (sans l'application d'une tension d'*offset*) sont présentés sur le graphique suivant (Tableau 4-2).

Echantillons	Épaisseur	Résonance microsysteme
PUc2	(48 ± 1) μm	7,4kHz
PUc3	(48 ± 1) μm	7,6kHz
PUp1	(55 ± 1) μm	11,2kHz
PUp2	(55 ± 1) μm	8,2kHz

**Tableau 4-2. Récapitulatif des échantillons PU88 pur et composite testés en dynamique.**



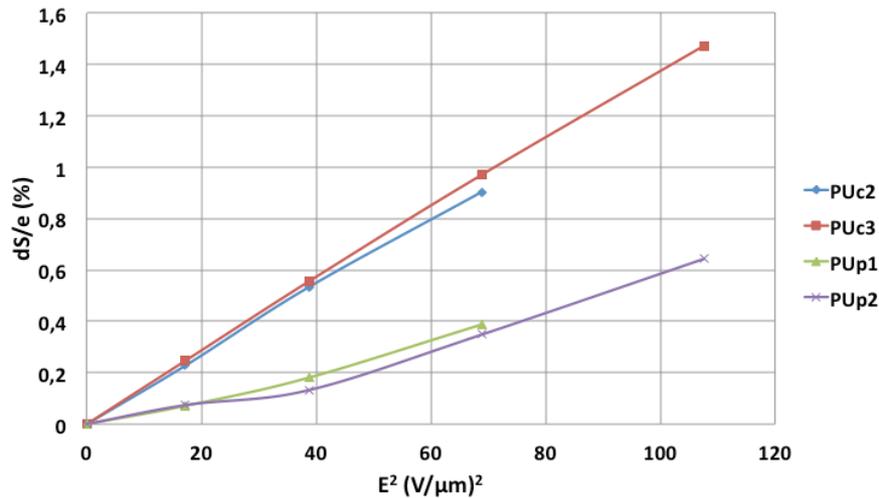
**Figure 4-11. Mesures en mode électrostrictif de microsystème en PU88 pur et composite.**

Pour chaque mesure, on a recherché la fréquence de résonance du microsystème permettant d'obtenir sa déformation maximale. Ces fréquences sont données dans le Tableau 4-2. Contrairement aux mesures statiques, les déformations obtenues en dynamique sont beaucoup plus faibles. En effet, comme l'ont montrées les mesures en statique, la constante de temps de déformation lors de la mise sous tension est d'environ 800 ms. Le mode électrostrictif devrait entraîner l'inversion complète des dipôles, ce qui semble infaisable compte tenu des fréquences d'actionnement, la période des signaux électriques appliqués étant comprises entre 0,13 ms et 0,09 ms selon les échantillons. De plus, la viscoélasticité du matériau fait que sa rigidité augmente avec la fréquence.

On note une dépendance des déflexions en  $E^2$  pour les faibles déformations, comme dans le cas d'un film libre. Mais contrairement aux mesures statiques, on constate que les déformations du PU composite sont cette fois deux fois plus importantes que celles obtenues avec le PU pur, on a ainsi une déflexion de 0,2% par rapport à l'épaisseur de la membrane pour le PU88 composite contre 0,1% pour le PU88 pur pour un champ appliqué au carré de 40 ( $V/\mu m$ )<sup>2</sup>. On pourrait faire l'hypothèse qu'aux fréquences considérées, l'électrostriction intrinsèque est négligeable et que seul l'effet d'attraction électrostatique entre les électrodes (Maxwell) compte. Dans l'effet Maxwell, à ces fréquences, la permittivité augmente de 2, ce qui va dans le sens d'une augmentation de la réponse électromécanique du polymère. L'effet de la nanocharge du polymère entre les comportements statique et dynamique n'est pas encore expliqué. Une explication pourrait être liée aux conditions expérimentales : nous avons systématiquement cherché une fréquence de résonance conduisant à une amplitude de vibration maximale du centre de la membrane. Nous n'avons pas pu avec certitude identifier le mode en question et s'assurer que c'était dans tous les cas le mode fondamental. Il est possible que nous cherchions à comparer la réponse de microsystèmes résonnant en fait à des modes différents. En effet, on note que les fréquences de

résonance des échantillons PUp1 et PUp2 sont significativement plus élevées que celles des échantillons PUc2 et PUc3. Malheureusement, nous n'avions pas la possibilité de cartographier la surface des échantillons pour identifier ces modes.

Les échantillons étudiés en mode électrostrictif ont été testés en mode pseudo-piézoélectrique aux mêmes fréquences. Ces mesures sont présentées dans le graphique suivant.



**Figure 4-12. Mesures en mode pseudo-piézoélectrique de microsystèmes en PU88 pur et dopé au noir de carbone**

La mesure en mode pseudo-piézoélectrique (Figure 4-12), avec une tension d'*offset* maintenue, précontraint le microsystème. Comme le signal sinusoïdal reste positif, les dipôles ne s'inversent pas complètement. Les déflexions obtenues sont plus importantes que celles mesurées en mode électrostrictif. Comme il s'agit de faibles déformations, on retrouve ici aussi la dépendance de la déformation en  $E^2$ . Le PU composite présente de plus grandes déformations que le PU pur.

## Conclusion du chapitre IV

Nous avons montré la réalisation de premiers micro-actionneurs démonstrateurs constitués d'une membrane munie de deux électrodes. Les étapes technologiques présentées ici ont permis la fabrication de microsystèmes à base de PU88 pur et composite au noir de carbone.

Les mesures en statique ont permis de mettre en évidence le temps de réponse des microsystèmes et de mesurer une constante de temps d'environ 800 ms pour un MEMS en PU88 pur. Le caractère viscoélastique du matériau et le temps nécessaire à la réorientation des dipôles sont un frein au développement de micro-actionneurs électrostrictifs devant travailler en dehors du domaine des faibles fréquences.

Les mesures en dynamique semblent avoir mis en évidence un effet bénéfique de la présence de nanoparticules sur les performances d'actionnement. Les déformations des microsystèmes sont plus importantes dans le cas d'une membrane en PU88 composite que dans le cas d'une membrane en PU88 pur. On remarque une dépendance en  $E^2$  pour les faibles tensions et faibles déformations. Néanmoins, des caractérisations complémentaires devront être faites pour s'assurer que tous les échantillons sont bien dans le même mode de résonance.

Par manque de temps, nous n'avons pas pu obtenir de résultats significatifs avec le PU75. Notamment à cause du fait que l'étape de dispersion de la nanocharge de carbure de fer reste à optimiser comme nous l'avons suggéré au chapitre III.

### Référence bibliographique

- [5] PIMPIN A., SUZUKI Y., KASAGI N. Microelectrostrictive Actuator With Large Out-of-Plane Deformation for Flow-Control Application. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2007, vol. 16, n° 3, pp. 753–764.
- [50] DUBOIS P., ROSSET S., KOSTER S., et al. Microactuators based on ion implanted dielectric electroactive polymer (EAP) membranes. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2006, vol. 130-131, pp. 147–154.
- [54] WONGTIMNOI K., GUIFFARD B., BOGNER-VAN DE MOORTELE A., et al. Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane elastomer filled with conductive carbon black. *Composites Science and Technology*. 2011, vol. 71, n° 6, pp. 885–892.
- [62] DIACONU I., DORHOI D. PROPERTIES OF POLYURETHANE THIN FILMS. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005, vol. 7, n° 2, pp. 921 - 924.
- [106] KING C.-H., HIGA A. T., CULJAT M. O., et al. A pneumatic haptic feedback actuator array for robotic surgery or simulation. *Studies In Health Technology And Informatics*. 2007, vol. 125, n° February, pp. 217–222.
- [107] SHANKAR R., GHOSH T., SPONTAK R. Dielectric elastomers as next-generation polymeric actuators. *Soft Matter*. 2007, vol. 3, pp. 1116–1129.
- [108] PRICE A. K., ANDERSON K. M., CULBERTSON C. T. Demonstration of an integrated electroactive polymer actuator on a microfluidic electrophoresis device. *Lab on a chip*. 2009, vol. 9, n° 14, pp. 2076–2084.

# Conclusion générale

---



L'objectif principal de cette thèse a été l'intégration sur silicium de films minces de polyuréthane pur et composite pour la réalisation de microsystèmes. Deux types de polyuréthanes (PU88 et PU75) ont été testés ainsi que deux types de nanocharge (noir de carbone pour le PU88 et carbure de fer pour le PU75) dans le but d'améliorer les propriétés électrostrictives de ces polymères. Des structures de tests ont été développées pour caractériser les propriétés électriques et mécaniques des films polymères. Enfin, nous avons réalisé des démonstrateurs MEMS intégrant ces matériaux.

La réalisation de ces structures multicouches à base de silicium, métaux et polymère a révélé des verrous technologiques qui ont dû être levés. Ainsi, pour une meilleure reproductibilité des dépôts, nous avons développé une méthode de dissolution à froid des granules de polyuréthane PU88 pur. Afin d'améliorer l'adhérence du polyuréthane sur le substrat silicium, différentes couches intercalaires ont été testées. Les matériaux donnant la meilleure adhérence sont l'or attaqué par voie chimique (eau régale) et le carbone amorphe déposé à l'aide d'un plasma méthane. Un film polymère est déposé à la tournette et nous avons proposé un recuit court de 15 min à 115°C pour évaporer le solvant. Pour la fabrication des membranes, nous avons utilisé un procédé classique de gravure KOH du silicium en utilisant un masque de silice. Une campagne de mesures par DSC a été menée pour vérifier l'impact du budget thermique nécessaire à la fabrication des membranes ainsi que l'exposition du polymère au KOH. Ces mesures suggèrent qu'un recuit court réduit la cristallinité du polymère et qu'un contact prolongé avec une solution KOH modifie la phase de recristallisation du polymère. Cela nous a conduit à définir un procédé de fabrication optimisé.

Afin de remonter aux caractéristiques mécaniques des films de polyuréthane pur et composite, quatre méthodes de caractérisation ont été utilisées (gonflement de membrane, déformation sous pointe, micro-essais de traction et nanoindentation). Les différentes méthodes ont donné des valeurs du module de Young comprises entre 28 et 38 MPa pour le PU88 pur et de 42 MPa pour le PU75 pur. Pour le PU88 composite au noir de carbone, l'essai sur membrane n'a pas montré de changement significatif alors que les mesures en nanoindentation ont donné une valeur de 67 MPa qui nous semble sujette à caution. Pour le PU75 composite au carbure de fer, les résultats semblent indiquer que la nanocharge est mal dispersée. Les mesures sur membranes en PU88 ont révélé la présence d'une contrainte en tension de 0,5 MPa dans le matériau. Les mesures en nanoindentation ont montré pour le PU88 pur un effet de la température et de la durée des recuits sur le module de Young, celui-ci tendant à augmenter avec le budget thermique. Pour le PU88, les mesures électriques ont mis en évidence un effet des nanoparticules avec une augmentation supérieure à 30% de la permittivité diélectrique. Pour le PU75 pur ou dopé en carbure de fer, nous avons observé une tendance à l'augmentation de la permittivité mais très peu marquée

(permittivité relative de l'ordre de 6,5 à 2 kHz). Les mesures du facteur de dissipation ont confirmé pour les deux types de PU composite que nous sommes en dessous du seuil de percolation (1,25%vol. pour le noir de carbone et 2,5%vol. pour le carbure de fer). Les résistances de fuites des capacités testées sont supérieures à 10 M $\Omega$ .

Enfin, un procédé de fabrication d'un démonstrateur de type membrane électrodée a été développé. La réponse électromécanique de la membrane a été étudiée dans les cas statiques et dynamiques (mode électrostrictif, mode pseudo-piézoélectrique). Les mesures statiques ont montré un temps de réponse de 800 ms pour un microsystème en PU88 pur dû au caractère viscoélastique du matériau et au temps de réorientation des dipôles dans la matrice de polymère. Ces mesures représentent un frein pour le développement de microsystèmes travaillant à plusieurs kHz. Les mesures dynamiques semblent mettre en évidence un effet bénéfique des nanoparticules dans le polymère, avec l'amélioration de la réponse électromécanique du dispositif. Elles ont montré de même une dépendance de la déformation de la membrane en  $E^2$ , conforme au modèle de déformation électrostrictive d'un film libre.

Les perspectives de ce travail de thèse sont nombreuses. Celles-ci s'articulent autour de caractérisations complémentaires et dans le développement de nouveaux démonstrateurs. Nos mesures de nanoindentation semblent montrer une augmentation du module de Young avec la présence du noir de carbone. Ainsi, des mesures complémentaires seront à réaliser afin de confirmer un effet des nanoparticules dans la matrice polymère. Nous avons montré par DSC et par nanoindentation que le recuit du film polymère avait un impact sur les propriétés mécanique et structurelle du matériau. L'étude de cet impact pourra être poursuivie ainsi que la compréhension des causes physiques en jeu. L'étude sur démonstrateurs a montré un effet opposé entre les mesures statiques et dynamiques pour les PU88 pur et composite. Le rôle des nanoparticules sur les performances et la réponse des micro-actionneurs reste à comprendre. Enfin, pour montrer une possible amélioration de l'actionnement et compléter la comparaison entre les deux types de polyuréthane étudiés durant cette thèse, la réalisation de démonstrateurs à base de PU75 pur et composite sera à faire. Pour l'instant un verrou technologique n'est pas encore levé, celui de la dispersion homogène du carbure de fer dans la matrice polymère.

# Annexes

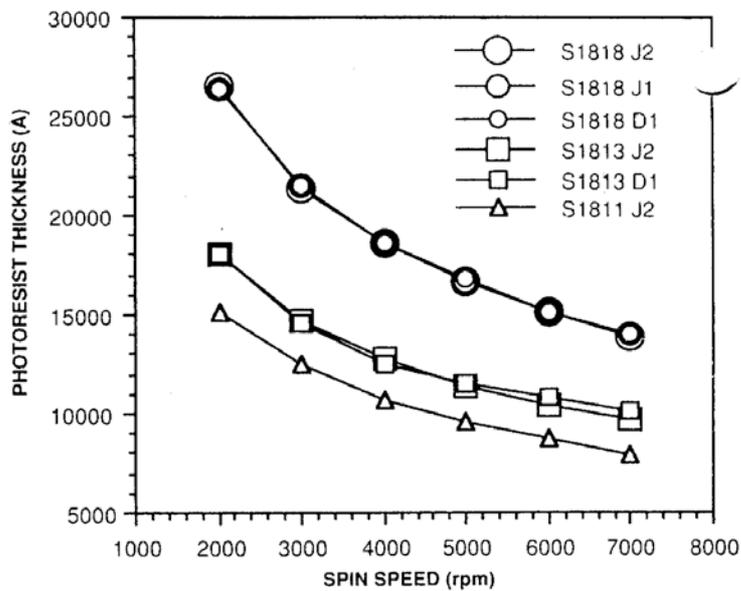
---



## Annexe 1 – Données techniques des résines photosensibles utilisées

### Shipley® S1813

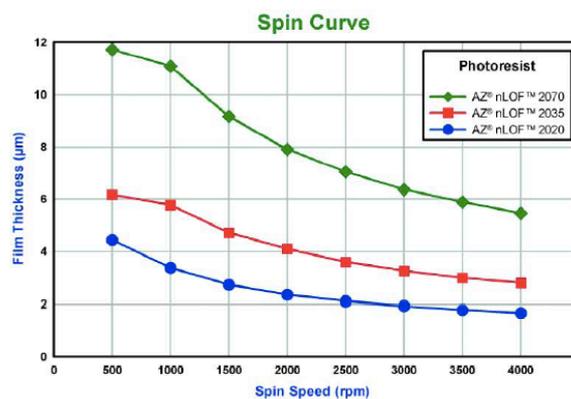
High Resolution Process Parameters (Refer to Figure 1)	
Substrate:	Polysilicon
Photoresist:	MICROPOSIT® S1813® PHOTO RESIST
Coat:	12,300Å
Softbake:	115°C/60 sec. Hotplate
Exposure:	Nikon 1505 G6E, G-Line (0.54 NA), 150 mJ/cm <sup>2</sup>
Develop:	MICROPOSIT® MF®-321 DEVELOPER 15 + 50 sec. Double Spray Puddle (DSP) @ 21°C



### AZ®nLof 2020

#### Recommended Process

Coat:	2.0 µm resist thickness
Softbake:	110°C, 60 sec, contact
Exposure:	Nikon, 0.54 NA, 65 mJ/cm <sup>2</sup>
Post-Exposure Bake:	110°C, 60 sec, contact
Develop:	AZ® 300 MIF Developer, 23°C
Develop Cycle:	120 sec, single puddle



## Annexe 2 – Programme de simulation par éléments finis pour la méthode de gonflement de membrane

Ce programme (ANSYS 11.0) simule la réponse en pression d'une membrane carrée réalisée par gravure KOH de 1,68 mm de côté et d'une épaisseur de 47  $\mu\text{m}$ . Un fichier texte est récupéré donnant les déformations en surface du film de polymère en fonction de la pression.

```

! *****
! * M. ROUSSEL - INL UMR 5270 - septembre 2011 *
! *****

! Quart membrane
! ETUDE STATIQUE DE LA MEMBRANE
!
!/FILNAME, ESSAI
/TITLE, Square PU membrane (1) under pressure
/UNITS, SI          ! [kg], [m], [s]

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

MODULE = 27E6
CONTRAINTE = 0.3E6

EPSILON = 1E-9

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

/PREP7

! ----- Paramètres géométriques [m] -----

A=1.68E-3/2          ! demi long. en x de la membrane
B=1.68E-3/2          ! demi long. en y de la membrane
EPAIS=47E-6          ! Epaisseur de la membrane
CADRE=2E-3           ! Dessus du cadre
WAFER=350E-6         ! Epaisseur du wafer

RETRAIT=(WAFER)/1.414213562 ! Sert à tenir compte de la gravure KOH

! La membrane est dans le plan xy (x>0, y>0)

! ----- Propriétés du silicium <110>-----

MP, EX, 1, 168.956E9
MP, EY, 1, 168.956E9
MP, EZ, 1, 130.024E9

MP, NUXY, 1, 0.0625
MP, NUYZ, 1, 0.2785
MP, NUXZ, 1, 0.2785

MP, GXY, 1, 50.85E9
MP, GYZ, 1, 79.51E9
MP, GXZ, 1, 79.51E9

MP, DENS, 1, 2320 ! Densité du silicium

! ----- Au material properties -----

MP, EX, 2, MODULE
MP, NUXY, 2, 0.49
!MP, DENS, 2, 19300          ! kg.m-3

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

! ----- Définition des points clefs -----

K,1,0,0,0
K,2,A,0,0
K,3,A+CADRE,0,0
K,4,A+CADRE,B,0
K,5,A+CADRE,B+CADRE,0

```

```

K,6,A,B+CADRE,0
K,7,0,B+CADRE,0
K,8,0,B,0
K,9,A,B,0

K,10,0,0,-EPAIS
K,11,A,0,-EPAIS
K,12,A+CADRE,0,-EPAIS
K,13,A+CADRE,B,-EPAIS
K,14,A+CADRE,B+CADRE,-EPAIS
K,15,A,B+CADRE,-EPAIS
K,16,0,B+CADRE,-EPAIS
K,17,0,B,-EPAIS
K,18,A,B,-EPAIS

K,19,A+RETRAIT,0,-EPAIS-WAFER
K,20,A+CADRE,0,-EPAIS-WAFER
K,21,A+CADRE,B+RETRAIT,-EPAIS-WAFER
K,22,A+CADRE,B+CADRE,-EPAIS-WAFER
K,23,A+RETRAIT,B+CADRE,-EPAIS-WAFER
K,24,0,B+CADRE,-EPAIS-WAFER
K,25,0,B+RETRAIT,-EPAIS-WAFER
K,26,A+RETRAIT,B+RETRAIT,-EPAIS-WAFER

! ----- Définition des volumes -----
V,10,11,18,17,1,2,9,8      ! vol n°1 (membrane)
V,11,12,13,18,2,3,4,9      ! vol n°2 (dessus cadre x)
V,18,13,14,15,9,4,5,6      ! vol n°3 (dessus cadre xy)
V,17,18,15,16,8,9,6,7      ! vol n°4 (dessus cadre y)
V,19,20,21,26,11,12,13,18  ! vol n°5 (cadre x)
V,26,21,22,23,18,13,14,15  ! vol n°6 (cadre xy)
V,25,26,23,24,17,18,15,16  ! vol n°7 (cadre y)

! ----- Affichage -----
/ANGLE, , -90, XM
/VCONE, , 10
/TRIAD, LTOP
/PLOPTS, TITLE, 0
/PLOPTS, MINM, 0
/VIEW, , -1.5, 1.2, 2
LPLOT          ! affiche lignes

! ----- Divisions des lignes -----
divep=3        ! Epaisseur de la membrane
divx=20        ! Membrane en x
divy=20        ! Membrane en y
divint=5       ! Intérieur des frames
divext=5       ! Extérieur des frames
divhaut=10     ! Haut des frames
divbas=10      ! Bas des frames
! ----- coefficients d'expansion -----
expx=10        ! Coeff d'expansion demi membrane x
expy=10        ! Coeff d'expansion demi membrane y
expgx=10       ! Dessus du cadre de gauche en x
exphy=10       ! Dessus du cadre en haut en y
expint=10      ! Intérieur du cadre
expext=10      ! Extérieur du cadre
expbas=10      ! Bas du cadre
explongx=10    ! Long du cadre haut en x
explongy=10    ! Long du cadre gauche en y

LSEL,S,LOC,Z,-(EPAIS/2)-1e-8,-(EPAIS/2)+1e-8
LESIZE,ALL,,divep
LSEL,ALL
! -----
LESIZE,1,,divx,-expx
LESIZE,3,,divx,-expx
LESIZE,29,,divx,-expx
LESIZE,48,,divx,-explongx
LESIZE,47,,divx,-explongx

LESIZE,6,,divx,-expx
LESIZE,10,,divx,-expx
LESIZE,31,,divx,-expx

! -----
LESIZE,4,,divy,-expy
LESIZE,2,,divy,-expy
LESIZE,14,,divy,-expy
LESIZE,35,,divy,-explongy
LESIZE,37,,divy,-explongy

LESIZE,12,,divy,-expy

```

```

LESIZE,8,,divy,-expy
LESIZE,18,,divy,-expy
! -----
LESIZE,13,,divhaut,expgx
LESIZE,15,,divhaut,1/expgx
LESIZE,22,,divhaut,1/expgx

LESIZE,17,,divhaut,1/expgx
LESIZE,20,,divhaut,1/expgx
LESIZE,26,,divhaut,1/expgx

! -----
LESIZE,21,,divhaut,exphy
LESIZE,23,,divhaut,1/exphy
LESIZE,30,,divhaut,1/exphy

LESIZE,24,,divhaut,exphy
LESIZE,28,,divhaut,1/exphy
LESIZE,33,,divhaut,1/exphy
! -----
LESIZE,42,,divbas,expbas
LESIZE,44,,divbas,1/expbas
LESIZE,49,,divbas,1/expbas

LESIZE,34,,divbas,expbas
LESIZE,36,,divbas,1/expbas
LESIZE,43,,divbas,1/expbas
! -----
LESIZE,39,,divint,expint
LESIZE,41,,divint,expint
LESIZE,50,,divint,expint
! -----
LESIZE,38,,divext,1/expext
LESIZE,40,,divext,expext
LESIZE,45,,divext,expext
LESIZE,46,,divext,expext
LESIZE,51,,divext,expext

! ----- Définition de l'Elément type -----

ET, 2, 186
MAT, 2
TYPE, 2
VMESH, 1, 4

ET, 1, 186
MAT, 1
TYPE, 1
VMESH, 5, 7

!MSHAPE,0,3D
!MSHKEY,1      ! mapped meshing

FINISH
! %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

! =====
/SOLU

PSTRES, ON
ANTYPE, STATIC
SSTIF, ON

DOFSEL, S, U                ! Symétries
NSSEL, S, LOC, X, 0
DSYM, SYMM, X
NSSEL, ALL
DOFSEL, ALL
NSSEL, S, LOC, Y, 0
DSYM, SYMM, Y
NSSEL, ALL
DOFSEL, ALL

INISTATE, SET, CSYS, 0      ! Global coordinate system
INISTATE, SET, DTYP, STRE  ! stress data
INISTATE, SET, MAT, 2      ! material ID

! CONTRAINTE est un paramètre

Sx = CONTRAINTE
Sy = CONTRAINTE
Sz = 0
Sxy = 0
Syz = 0
Sxz = 0

```

## Annexes

---

```
INISTATE, DEFINE, , , , Sx, Sy, Sz, Sxy, Syz, Sxz

NSEL, S, LOC, Z, -EPAIS-WAFER-EPSILON, -EPAIS-WAFER+EPSILON
D, ALL, ALL
NSEL, ALL

SOLVE
FINISH

! ETUDE STATIQUE DE LA MEMBRANE

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%% pression 1 : 20 mbar %%%%%%%%%%%%%%%%%%%
/SOLU
ANTYPE, STATIC
PSTRES, ON
NLGEOM, ON ! Inclure grandes déformations
SSTIF, ON
NROPT, AUTO ! Newton - Raphson par défaut

DOFSEL, S, U ! symétries
NSEL, S, LOC, X, 0
DSYM, SYMM, X
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL
NSEL, S, LOC, Y, 0
DSYM, SYMM, Y
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL

NSEL, S, LOC, Z, -EPAIS-WAFER-EPSILON, -EPAIS-WAFER+EPSILON
D, ALL, ALL
NSEL, ALL

! 1 bar = 1000 mbar = 100 000 Pa
! 1 mbar = 100 Pa
! 10 mbar = 1 kPa
! 100 mbar = 10 kPa

P = 20 ! pression en mbar
PRESSION = P*100 ! pression en Pa

! aires du dessus : 6, 11, 16, 20
! aires du dessous : 1, 25, 31

ASEL, S, AREA, , 1
ASEL, A, AREA, , 25
ASEL, A, AREA, , 31

SFA, ALL, , PRES, PRESSION
ASEL, ALL

SOLVE
FINISH
! -----
/POST1
/ TITLE, 20 mbar
PLNSOL, U, Z
*GET, MAXDEF_1, NODE, NODE(0, 0, 0), U, Z ! noeud central = noeud 1

FINISH

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%% pression 2 : 30 mbar %%%%%%%%%%%%%%%%%%%
/SOLU
ANTYPE, STATIC
PSTRES, ON
NLGEOM, ON ! Inclure grandes déformations
SSTIF, ON
NROPT, AUTO ! Newton - Raphson par défaut

DOFSEL, S, U ! symétries
NSEL, S, LOC, X, 0
DSYM, SYMM, X
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL
NSEL, S, LOC, Y, 0
DSYM, SYMM, Y
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL

NSEL, S, LOC, Z, -EPAIS-WAFER-EPSILON, -EPAIS-WAFER+EPSILON
D, ALL, ALL
NSEL, ALL

P = 30 ! Pression en mbar
```

```

PRESSION = P*100 ! Pression en Pa

ASEL, S, AREA, , 1
ASEL, A, AREA, , 25
ASEL, A, AREA, , 31

SFA, ALL, , PRES, PRESSION
ASEL, ALL

SOLVE
FINISH
! -----
/POST1
/ TITLE, 30 mbar
PLNSOL, U, Z
*GET, MAXDEF_2, NODE, NODE(0, 0, 0), U, Z

FINISH

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%% pression 3 : 40 mbar %%%%%%%%%%%%%%%%%%%
/SOLU
ANTYPE, STATIC
PSTRES, ON
NLGEOM, ON ! Inclure grandes déformations
SSTIF, ON
NROPT, AUTO ! Newton - Raphson par défaut

DOFSEL, S, U ! Symétries
NSEL, S, LOC, X, 0
DSYM, SYMM, X
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL
NSEL, S, LOC, Y, 0
DSYM, SYMM, Y
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL

NSEL, S, LOC, Z, -EPAIS-WAFER-EPSILON, -EPAIS-WAFER+EPSILON
D, ALL, ALL
NSEL, ALL

P = 40 ! Pression en mbar
PRESSION = P*100 ! Pression en Pa

ASEL, S, AREA, , 1
ASEL, A, AREA, , 25
ASEL, A, AREA, , 31

SFA, ALL, , PRES, PRESSION
ASEL, ALL

SOLVE
FINISH
! -----
/POST1
/ TITLE, 40 mbar
PLNSOL, U, Z
*GET, MAXDEF_3, NODE, NODE(0, 0, 0), U, Z

FINISH

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%% pression 4 : 50 mbar %%%%%%%%%%%%%%%%%%%
/SOLU
ANTYPE, STATIC
PSTRES, ON
NLGEOM, ON ! Inclure grandes déformations
SSTIF, ON
NROPT, AUTO ! Newton - Raphson par défaut

DOFSEL, S, U ! Symétries
NSEL, S, LOC, X, 0
DSYM, SYMM, X
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL
NSEL, S, LOC, Y, 0
DSYM, SYMM, Y
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL

NSEL, S, LOC, Z, -EPAIS-WAFER-EPSILON, -EPAIS-WAFER+EPSILON
D, ALL, ALL
NSEL, ALL

```

```

P = 50 ! Pression en mbar
PRESSION = P*100 ! Pression en Pa

ASEL, S, AREA, , 1
ASEL, A, AREA, , 25
ASEL, A, AREA, , 31

SFA, ALL, , PRES, PRESSION
ASEL, ALL

SOLVE
FINISH
! -----
/POST1
/ TITLE, 50 mbar
PLNSOL, U, Z
*GET, MAXDEF_4, NODE, NODE(0, 0, 0), U, Z

FINISH

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%% pression 5 : 55 mbar %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
/SOLU
ANTYPE, STATIC
PSTRES, ON
NLGEOM, ON ! Inclure grandes déformations
SSTIF, ON
NROPT, AUTO ! Newton - Raphson par défaut

DOFSEL, S, U ! Symétries
NSEL, S, LOC, X, 0
DSYM, SYMM, X
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL
NSEL, S, LOC, Y, 0
DSYM, SYMM, Y
NSEL, ALL
DOFSEL, ALL

NSEL, S, LOC, Z, -EPAIS-WAFER-EPSILON, -EPAIS-WAFER+EPSILON
D, ALL, ALL
NSEL, ALL

P = 55 ! Pression en mbar
PRESSION = P*100 ! Pression en Pa

ASEL, S, AREA, , 1
ASEL, A, AREA, , 25
ASEL, A, AREA, , 31

SFA, ALL, , PRES, PRESSION
ASEL, ALL

SOLVE
FINISH
! -----
/POST1
/ TITLE, 55 mbar
PLNSOL, U, Z
*GET, MAXDEF_5, NODE, NODE(0, 0, 0), U, Z

FINISH

! %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

!convmic = 1E6

*DIM, LABEL, CHAR, 3, 1
*DIM, VALUE, , 5, 3
LABEL(1,1) = 'P (mbar)', 'hexp (m)', 'hFEM (m)'
*VFILL, VALUE(1,1), DATA, 20, 30, 40, 50, 55
*VFILL, VALUE(1,2), DATA, 18.200E-6, 26.300E-6, 34.200E-6, 41.690E-6, 45.100E-6
*VFILL, VALUE(1,3), DATA, MAXDEF_1, MAXDEF_2, MAXDEF_3, MAXDEF_4, MAXDEF_5

/OUTPUT, PUM5_47p7mic_1p68_27MPa_03MPa, txt

*VWRITE, LABEL(1,1), LABEL(2,1), LABEL(3,1)
(1X,A8, ' ', 1X,A8, ' ', 1X,A8)

*VWRITE, VALUE(1,1), VALUE(1,2), VALUE(1,3)
(F10.1, ' ', E12.4, ' ', E12.4)

```

! Boucle auto pour autres indices

/OUTPUT

FINISH



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : ROUSSEL

DATE de SOUTENANCE : 17 décembre 2012

Prénoms : Michael

TITRE : Intégration sur silicium et caractérisation de films minces de polyuréthane nanocomposite pour le développement de micro-actionneurs MEMS électrostrictifs

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre :

Ecole doctorale : Electronique, Electrotechnique et Automatisme (EEA)

Spécialité : Micro et nano technologie

**RESUME :**

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général du développement de micro-actionneurs MEMS, à bas coût et de technologie simple, pour de futures applications dans le domaine de la microfluidique, notamment. La motivation de ce travail est d'évaluer la faisabilité d'un micro-actionneur électrostrictif à base de film mince polymère électroactif nanocomposite. Le polyuréthane, chargé en nanoparticules de carbone ou carbure de fer, encore peu étudié mais aux propriétés électrostrictives prometteuses, est choisi comme matériau à intégrer dans une filière MEMS silicium classique. Le premier chapitre dresse un état de l'art sur les actionneurs MEMS, présente les différentes familles de polymères électroactifs et définit ce qu'est l'électrostriction. Le second chapitre est consacré à l'intégration sur silicium de films minces de polyuréthane et au développement de différentes structures de tests. L'accent est mis sur la levée de plusieurs verrous technologiques. Le chapitre trois présente les méthodes de caractérisations mécaniques et électriques et les résultats obtenus sur films purs et nanocomposites. Le quatrième et dernier chapitre concerne la réalisation et la caractérisation de premiers démonstrateurs MEMS. Ces micro-actionneurs sont caractérisés de manière statique et dynamique.

**MOTS-CLES :**

microsystème – actionneur – MEMS – polyuréthane – nanoparticule – électrostriction

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Nanotechnologie de Lyon (INL)

Directeur de thèse: M. MALHAIRE

Président de jury :

Composition du jury :

M. MALHAIRE	Maître de conférence/HDR – INSA Lyon	Directeur
B. GUIFFARD	Professeur – Faculté des Sciences et des Techniques, Nantes	Rapporteur
J-F. MANCEAU	Professeur – Institut FEMTO-ST, Besançon	Rapporteur
A. BONVILAIN	Maître de conférence/HDR – TIMA, Grenoble	Examineur
G. BREMOND	Professeur – INSA Lyon	Examineur
L. PETIT	Professeur – INSA Lyon	Examineur
A-L. DEMAN	Maître de conférence – Université Claude Bernard Lyon 1	Co-encadrant
J-F. CHATEAUX	Maître de conférence – Université Claude Bernard Lyon 1	Co-encadrant