



Université  
de Lille

## THESE DE DOCTORAT

Présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE

Ecole Doctorale Régionale Science Pour l'Ingénieur Lille Nord-de-France

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université

**Spécialité Electronique, Microélectronique, Nanoélectronique et Micro-ondes**

Présentée par

**Ghizlane BOUSSATOUR**

# Caractérisation Diélectrique et Thermique de Films Biopolymères pour l'Electronique Flexible Haute Fréquence

Soutenue le 12 avril 2019

### Membres du jury :

|                            |                    |  |
|----------------------------|--------------------|--|
| Prof. Elodie RICHALOT      | Rapporteur         | Université Paris-Est Marne-la-Vallée     |
| Dr. Geneviève MAZE-MERCEUR | Rapporteur         | CEA-CESTA Le Barp                        |
| Prof. Denis REMIENS        | Examineur          | Université Polytechnique Hauts de France |
| Dr. Antoine DIET           | Examineur          | Université Paris Sud-11                  |
| Prof. Tuami LASRI          | Directeur de thèse | Université de Lille                      |
| Dr. Pierre-Yves CRESSON    | Examineur          | Université d'Artois                      |
| Dr. Benoit GENESTIE        | Invité             | Université d'Artois                      |



## Remerciements

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). Je remercie vivement Monsieur Lionel BUCHAILLOT, directeur de l'IEMN de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.*

*Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du jury. Tout d'abord, je remercie chaleureusement Madame Geneviève MAZE-MERCEUR, Directrice de recherche au CEA-CESTA Le Barp et Madame Elodie RICHALOT, Professeur à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Denis REMIENS, Professeur à l'Université Polytechnique Hauts de France et Monsieur Antoine DIET, Maître de Conférences à l'Université Paris Sud-11 qui ont bien voulu juger mon travail de thèse.*

*Je remercie également Monsieur Benoit GENESTIE, Maître de Conférences à l'Université d'Artois d'avoir accepté de participer à ma soutenance de thèse.*

*J'aimerais remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Tuami LASRI, qui m'a confié ce travail de thèse. Je tiens à saluer sa disponibilité, sa gentillesse et à le remercier de m'avoir guidé toute la durée de ma thèse qui a eu lieu dans le groupe Microtechnologie et Instrumentation pour la Caractérisation Thermique et Electromagnétique (MITEC).*

*J'adresse également mes remerciements à mon co-encadrant de thèse, Monsieur Pierre-Yves CRESSON, Maître de conférences à l'Université d'Artois, pour son aide, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse.*

*Un grand merci à Monsieur Nicolas JOLY, Professeur à l'Université d'Artois et Monsieur Jean-François BRUN, Maître de conférences à l'Université de Lille pour leurs aides et leurs conseils précieux.*

*Je désire en outre remercier tous les membres du groupe MITEC de l'IEMN pour leur sympathie et leur amitié.*

*Un grand merci à l'ensemble du personnel des centrales de technologie et de caractérisation et en particulier Mesdames Annie FATTORI, S. LEPILLIET, V. AVRAMOVIC, S. ELIET et Messieurs, P. TILMANT, M. FRANCOIS, C. BOYAAVAL.*

*D. GUERIN, D. YAREKHA, M. DEWITTE, B. GRIMBERT, D. DELCROIX, D. DERESMES.*

*Un grand merci aussi à Monsieur David GLAY, Madame Michèle CARETTE et Madame Carine VANOVERSCHELDE Maîtres de Conférences à l'Université de Lille, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au département GEII de l'IUT A, en tant que doctorante assistante, et pour leur aide et leurs conseils.*

*Je remercie mes parents pour leur soutien, leurs encouragements constants et pour m'avoir permis d'arriver jusqu'à la réalisation de cette thèse. Je ne peux oublier mes sœurs mes oncles et ma grand-mère, qui j'espère seront fiers de moi.*

*Un remerciement particulier à mon cher époux, Hicham, pour son soutien quotidien et son enthousiasme sans fin.*

*Enfin, que l'ensemble de mes ami(e)s Sarra, Hayat, Khaoula, Shuo, Tianjun, Sijia, Soukaina, Dalal, Colin, Wei, Di, David, Amine, Alexandre, Souhaila, Saliha, Boutaina trouvent ici le témoignage de ma sympathie pour la bonne ambiance de travail qu'ensemble nous avons su instaurer. Que l'ensemble du personnel de l'IEMN soit assuré de ma reconnaissance et de ma gratitude.*



## Sommaire

|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction générale</b> .....   | 3  |
| <b>Chapitre I : Caractérisations thermique et diélectrique de matériaux biopolymères</b> |    |
| Introduction .....   | 11 |
| I.1. Matériaux biopolymères.....   | 12 |
| I.1.1. Introduction .....  | 12 |
| I.1.2. Contexte lié à l'utilisation des biopolymères .....                               | 12 |
| I.1.3. Classification des biopolymères.....  | 14 |
| I.1.4. Biodégradabilité des polymères .....  | 16 |
| I.1.5. Principales applications des matériaux biopolymères.....                          | 17 |
| I.1.6. Applications des biopolymères en électronique.....                                | 19 |
| I.1.7. Biopolymères étudiés dans ces travaux.....  | 22 |
| I.1.7.1. Acide Poly Lactique (PLA) .....   | 22 |
| I.1.7.2. Palmitate de cellulose (CP).....  | 24 |
| I.1.8. Conclusion.....   | 27 |
| I.2. Propriétés thermiques des matériaux biopolymères.....                               | 27 |
| I.2.1. Introduction .....  | 27 |
| I.2.2. Définition des propriétés thermiques .....  | 27 |
| I.2.2.1. Conductivité thermique.....   | 28 |
| I.2.2.2. Diffusivité thermique .....   | 29 |
| I.2.2.3. Effusivité thermique.....   | 29 |
| I.2.3. Méthodes de mesure de la conductivité thermique .....                             | 29 |
| I.2.3.1. Méthode du flux thermique radial.....   | 30 |
| I.2.3.2. Méthode de la plaque chaude gardée .....  | 30 |
| I.2.3.3. Méthode du fil chaud .....  | 31 |
| I.2.3.4. Méthode flash.....  | 32 |
| I.2.3.5. Méthode de microscopie thermique à sonde locale (S <sub>Th</sub> M) .....       | 33 |
| I.2.3.6. Méthode 3-omega .....   | 34 |
| I.2.4. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation thermique.....         | 35 |
| I.2.5. Conclusion.....   | 36 |
| I.3. Propriétés diélectriques des matériaux .....  | 36 |
| I.3.1. Introduction .....  | 36 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| I.3.2.   | Propagation des ondes électromagnétiques dans les matériaux ..... | 36 |
| I.3.3.   | Permittivité diélectrique complexe.....                           | 38 |
| I.3.4.   | Méthodes de caractérisation haute fréquence.....                  | 39 |
| I.3.4.1. | Méthode en cavité résonante.....                                  | 39 |
| I.3.4.2. | Méthode de mesure en espace libre .....                           | 40 |
| I.3.4.3. | Méthodes guides d'ondes.....                                      | 40 |
| I.3.4.4. | Méthodes guides d'ondes planaires .....                           | 41 |
| I.3.4.5. | Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation.....   | 43 |
| I.3.5.   | Conclusion.....   | 44 |
|          | Conclusion.....   | 45 |
|          | Bibliographie du chapitre I.....                                  | 46 |

## **Chapitre II : Réalisation de lignes métalliques sur films biopolymères**

|           |  |    |
|-----------|--|----|
|           | Introduction .....   | 57 |
| II.1.     | Fabrication des films de biopolymères.....                           | 59 |
| II.1.1.   | Introduction .....   | 59 |
| II.1.2.   | Préparation des solutions.....                                       | 59 |
| II.1.3.   | Dépôt par écoulement.....  | 60 |
| II.1.4.   | Dépôt par "spin-coating" .....                                       | 61 |
| II.1.5.   | Conclusion.....  | 63 |
| II.2.     | Réalisation des lignes métalliques par la méthode du report .....    | 64 |
| II.2.1.   | Introduction .....   | 64 |
| II.2.2.   | Description des masques utilisés.....                                | 64 |
| II.2.3.   | Fabrication des lignes métalliques sur le substrat donneur .....     | 65 |
| II.2.3.1. | Préparation du substrat.....   | 66 |
| II.2.3.2. | Définition des zones de lignes métalliques par lithographie UV ..... | 67 |
| II.2.3.3. | Métallisation par évaporation sous vide .....                        | 69 |
| II.2.3.4. | Procédé de "lift-off" .....  | 70 |
| II.2.4.   | Transfert des lignes sur les films de biopolymères .....             | 71 |
| II.2.4.1. | Dépôt du biopolymère sur les lignes métalliques .....                | 72 |
| II.2.4.2. | Séparation des substrats .....                                       | 72 |
| II.2.5.   | Conclusion.....  | 73 |
| II.3.     | Dépôt des lignes filamenteuses par la méthode du "shadow mask" ..... | 74 |

|   |    |
|---|----|
| II.3.1. Introduction .....  | 74 |
| II.3.2. Procédé de fabrication d'un masque mécanique en silicium .....          | 74 |
| II.3.2.1. Définition des zones des lignes métalliques .....                     | 75 |
| II.3.2.2. Gravure des ouvertures .....  | 75 |
| II.3.3. Dépôt des lignes sur le biopolymère .....                               | 78 |
| II.3.4. Amélioration de l'état de surface des films de biopolymères épais ..... | 80 |
| II.3.5. Dépôt de lignes à travers un masque mécanique en nickel .....           | 83 |
| II.3.6. Conclusion.....   | 87 |
| Conclusion.....   | 88 |
| Bibliographie du chapitre II .....  | 90 |

**Chapitre III : Mesure de la conductivité thermique des films biopolymères par la méthode  $3\omega$**

|   |     |
|---|-----|
| Introduction .....  | 97  |
| III.1. Présentation de la méthode $3\omega$ .....   | 98  |
| III.1.1. Introduction .....   | 98  |
| III.1.2. Principe de base de la méthode $3\omega$ .....                                     | 98  |
| III.1.3. Modèle analytique de D. G. Cahill.....   | 100 |
| III.1.4. Application de la méthode $3\omega$ aux films minces (méthode différentielle)..... | 103 |
| III.1.5. Conclusion.....  | 106 |
| III.2. Description du banc de mesure $3\omega$ .....  | 106 |
| III.2.1. Introduction .....   | 106 |
| III.2.2. Méthodologie de la mesure .....  | 107 |
| III.2.2.1. Mesure de la résistance de la ligne métallique.....                              | 107 |
| III.2.2.2. Mesure de la tension au troisième harmonique.....                                | 108 |
| III.2.2.3. Mesure du coefficient de température en résistance .....                         | 110 |
| III.2.3. Conclusion.....  | 112 |
| III.3. Mesures de la conductivité thermique des biopolymères.....                           | 112 |
| III.3.1. Introduction .....   | 112 |
| III.3.2. Détermination de la zone de linéarité.....   | 113 |
| III.3.3. Mesures de la conductivité thermique de films épais .....                          | 113 |
| III.3.4. Mesure de la conductivité thermique de films minces .....                          | 118 |

|  |     |
|--|-----|
| III.3.5. Conclusion.....   | 121 |
| III.4. Extension du modèle de D. G. Cahill par un modèle analytique 2D ..... | 121 |
| III.4.1. Introduction .....  | 121 |
| III.4.2. Equations analytiques utilisées (modèle 2D) .....                   | 122 |
| III.4.2.1. Modèle pour un substrat seul .....                                | 122 |
| III.4.2.2. Modèle pour une bicouche.....                                     | 126 |
| III.4.3. Conclusion.....   | 128 |
| III.5. Modélisation de la structure réelle par une méthode numérique .....   | 128 |
| III.5.1. Introduction .....  | 128 |
| III.5.2. Comparaison des modèles analytiques et numériques .....             | 129 |
| III.5.3. Validation de la simulation numérique .....                         | 132 |
| III.5.4. Modèle numérique avec une ligne d'épaisseur finie.....              | 134 |
| III.5.5. Modèle FEM complet.....   | 136 |
| III.5.6. Influence de la section transversale de la ligne métallique .....   | 138 |
| III.5.7. Conclusion.....   | 141 |
| Conclusion.....  | 143 |
| Bibliographie du chapitre III .....  | 145 |

## **Chapitre IV : Détermination des propriétés diélectriques des substrats biopolymères**

|  |     |
|--|-----|
| Introduction .....   | 153 |
| IV.1. Caractérisation hyperfréquence des lignes coplanaires.....   | 154 |
| IV.1.1. Introduction .....   | 154 |
| IV.1.2. Matrice [S] d'un quadripôle .....  | 154 |
| IV.1.3. Matrice chaîne ABCD d'un quadripôle .....  | 156 |
| IV.1.4. Méthode de mesure des paramètres S .....   | 157 |
| IV.1.4.1. Description du banc de mesure .....  | 157 |
| IV.1.4.2. Méthodologie de la mesure .....  | 159 |
| IV.1.5. Mesure des paramètres S des lignes CPW sur substrats biopolymères.....   | 159 |
| IV.1.5.1. Lignes coplanaires réalisées sur les substrats de PLA et de CP.....  | 159 |
| IV.1.5.2. Mesures des paramètres S des lignes CPW sur PLA et CP .....  | 160 |
| IV.1.6. Conclusion.....  | 163 |
| IV.2. Méthodes de détermination de la constante de propagation et de la permittivité diélectrique effective de lignes CPW sur les substrats PLA et CP..... | 163 |

|  |            |
|--|------------|
| IV.2.1. Introduction .....   | 163        |
| IV.2.2. Extraction de la constante de propagation.....               | 163        |
| IV.2.3. Détermination de la permittivité diélectrique effective..... | 166        |
| IV.2.4. Conclusion.....  | 168        |
| IV.3. Détermination de la permittivité diélectrique complexe .....   | 168        |
| IV.3.1. Introduction .....   | 168        |
| IV.3.2. Modélisations analytiques .....                              | 169        |
| IV.3.2.1. Méthode utilisant les éléments RLCG .....                  | 169        |
| IV.3.2.2. Méthode de transformation conforme.....                    | 173        |
| IV.3.3. Modélisation numérique.....                                  | 179        |
| IV.3.4. Conclusion.....  | 181        |
| IV.4. Synthèse des résultats obtenus pour le PLA et le CP.....       | 182        |
| IV.4.1. Introduction .....   | 182        |
| IV.4.2. Permittivité diélectrique relative .....                     | 182        |
| IV.4.3. Tangente de l'angle de pertes.....                           | 187        |
| IV.4.4. Conclusion.....  | 192        |
| Conclusion.....  | 193        |
| Bibliographie du chapitre IV .....                                   | 195        |
| <b>Conclusion générale et perspectives .....</b>                     | <b>201</b> |
| <b>Production scientifique .....</b>                                 | <b>209</b> |



## Liste des figures

### Chapitre I : Caractérisations thermique et diélectrique de matériaux biopolymères

|  |    |
|--|----|
| Figure I-1. Photographie d'une décharge de déchets électroniques [11].   | 13 |
| Figure I-2. Capacités de production des matériaux bioplastiques en Europe [12].  | 13 |
| Figure I-3. Classification des polymères.  | 14 |
| Figure I-4. Processus de biodégradation des biopolymères [22].   | 16 |
| Figure I-5. Classement des capacités mondiales de production de bioplastiques selon leurs applications pour l'année 2017 [24].   | 18 |
| Figure I-6. Antenne patch sur substrat PLA [32].   | 19 |
| Figure I-7. Procédé de fabrication du substrat biosourcé et biodégradable PBS [33].  | 20 |
| Figure I-8. Images de l'antenne patch réalisée sur un substrat PBS [33].   | 20 |
| Figure I-9. Images de la puce électronique réalisée sur un substrat en soie (a, b), le processus de dissolution de la puce dans l'eau (c) et les réactions chimiques de chaque matériau avec l'eau (d) [34]. | 21 |
| Figure I-10. Différentes voies de synthèse de l'acide poly lactique [41].  | 22 |
| Figure I-11. Structure de la cellulose [48].   | 25 |
| Figure I-12. Estérification de la cellulose par un chlorure d'acide [50].  | 26 |
| Figure I-13. Transfert thermique entre deux surfaces.  | 28 |
| Figure I-14. Conductivité thermique de différents matériaux [54].  | 29 |
| Figure I-15. Cellule de mesure de la conductivité thermique par la méthode du flux radial.   | 30 |
| Figure I-16. Principe de mesure pour la méthode de la plaque chaude gardée.  | 31 |
| Figure I-17. Schéma de principe de la méthode du fil chaud.  | 32 |
| Figure I-18. Schéma de principe de la méthode flash.   | 32 |
| Figure I-19. Schéma de principe du microscope thermique à sonde locale [66].   | 33 |
| Figure I-20. Géométrie de la ligne métallique filamenteuse utilisée pour la mesure $3\omega$ .   | 34 |
| Figure I-21. Représentation d'une onde électromagnétique [75].   | 37 |
| Figure I-22. Détermination de la tangente de l'angle de pertes d'un matériau.  | 38 |
| Figure I-23. Cavité résonante.   | 39 |
| Figure I-24. Banc de mesure en espace libre [79].  | 40 |
| Figure I-25. Montage de la sonde coaxiale [82].  | 41 |
| Figure I-26. Ligne de transmission micro-ruban.  | 42 |
| Figure I-27. Ligne de transmission coplanaire.   | 42 |

**Chapitre II : Réalisation de lignes métalliques sur films biopolymères**

|  |    |
|--|----|
| Figure II-1. Acide poly lactique (a) et palmitate de cellulose (b). .....  | 59 |
| Figure II-2. Méthode de réalisation des films de biopolymères par la méthode de casting. ....  | 61 |
| Figure II-3. Schéma d'un dépôt de biopolymère par "spin-coating", (a) mise en place du substrat, (b) étalement du biopolymère, (c) formation d'un film mince homogène en épaisseur. .... | 62 |
| Figure II-4. Dépôt de biopolymère PLA par spin-coating en couche épaisse.....  | 63 |
| Figure II-5. Schématisation du masque optique pour les lignes coplanaires (a) et pour les lignes filamenteuses (b). .....  | 65 |
| Figure II-6. Procédé de fabrication des lignes métalliques sur le substrat donneur. ....   | 65 |
| Figure II-7. Collage par PDMS. ....  | 67 |
| Figure II-8. Collage par film adhésif double face. ....  | 67 |
| Figure II-9. Les étapes de la photolithographie.....   | 68 |
| Figure II-10. Métallisation par évaporation sous vide. ....  | 70 |
| Figure II-11. Exemple de lignes réalisées après le traitement de la surface du polymère par plasma O <sub>2</sub> . ....   | 71 |
| Figure II-12. Les étapes de transfert des lignes sur les films biopolymères. ....  | 71 |
| Figure II-13. Lignes coplanaires sur les films épais de PLA (a) et CP (b). ....  | 73 |
| Figure II-14. Lignes filamenteuses métalliques (3-omega) sur un film épais de PLA.....   | 73 |
| Figure II-15. Définition des zones de lignes par photolithographie.....  | 75 |
| Figure II-16. Les étapes de la gravure plasma par procédé Bosch.....   | 76 |
| Figure II-17. Coupe transversale d'une ouverture gravée par procédé Bosch sur silicium. ....   | 77 |
| Figure II-18. Images optiques des ouvertures sur le masque mécanique en silicium. ....   | 78 |
| Figure II-19. Métallisation à travers le masque mécanique, (a) évaporation des métaux à travers le masque mécanique, (b) lignes métalliques sur le biopolymère.....                      | 78 |
| Figure II-20. Lignes filamenteuses métalliques sur film de PLA épais. ....   | 79 |
| Figure II-21. Image optique d'une ligne sur le masque optique (a), ouverture sur le masque mécanique (b) et une ligne métallique sur le film de PLA épais (c).....                       | 79 |
| Figure II-22. Images microscopiques à sonde locale (AFM) du film de PLA épais.....   | 81 |
| Figure II-23. Images AFM du PLA et CP avant (a-b) et après (c-d) la thermocompression... ..  | 82 |
| Figure II-24. Images optiques de lignes filamenteuses déposées sur un film épais de CP. ....   | 83 |
| Figure II-25. Images optiques de lignes filamenteuses déposées sur un film mince de PLA (PLA/Br).....  | 83 |
| Figure II-26. Procédé de dépôt des lignes à travers le masque mécanique.....   | 84 |



Figure II-27. Image du masque mécanique en nickel fixé sur le film de biopolymère épais... 84  
 Figure II-28. Images optiques des lignes réalisées sur les films de biopolymères avec un masque mécanique en nickel. .... 85  
 Figure II-29. Image MEB d'une ligne métallique déposée sur le film épais de CP. .... 86  
 Figure II-30. Coupe transversale de la structure d'une ligne métallique réalisée par la méthode du "shadow mask". .... 86

**Chapitre III : Mesure de la conductivité thermique des films biopolymères par la méthode  $3\omega$**

Figure III-1. Schéma de principe de la méthode  $3\omega$  pour mesurer la conductivité thermique. 98  
 Figure III- 2. Vue en coupe de la géométrie du modèle de la ligne dans un milieu semi-infini. .... 101  
 Figure III-3. Illustration des différents régimes thermiques. .... 102  
 Figure III-4. Ligne métallique sur un film mince d'épaisseur  $t_f$ . .... 104  
 Figure III-5. Détermination de l'élévation de température  $\Delta T_f$ , méthode différentielle  $3\omega$ . .. 105  
 Figure III-6. Banc de mesure  $3\omega$ . .... 106  
 Figure III-7. Configuration de la mesure de la résistance de la ligne métallique à l'aide d'un micro-ohmmètre. .... 107  
 Figure III-8. Montage pour la méthode  $3\omega$  en utilisant des amplificateurs différentiels. .... 109  
 Figure III-9. Circuit d'acquisition des signaux. .... 109  
 Figure III-10. Circuit équivalent de la résistance variable  $R_v$ . .... 110  
 Figure III-11. Exemple de courbe expérimentale obtenue pour la mesure de  $\beta_h$ . .... 111  
 Figure III-12. Résultats expérimentaux de  $V_{3\omega}$  pour quelques lignes déposées sur les films épais de PLA et de CP. .... 115  
 Figure III-13. Evolutions fréquentielles de  $V_{3\omega}$  pour la ligne 1a (PLA), avec un zoom de la zone linéaire de la partie réelle (figure de droite). .... 117  
 Figure III-14. Evolutions fréquentielles de  $V_{3\omega}$  pour la ligne 4b (CP), avec un zoom de la zone linéaire de la partie réelle (figure de droite). .... 117  
 Figure III-15. Oscillations de température des lignes déposées sur le substrat PLA/Br. .... 119  
 Figure III-16. Oscillations de température des lignes déposées sur le substrat CP/Br. .... 119  
 Figure III-17. Schéma illustrant le modèle pour un substrat seul. .... 122  
 Figure III-18. Variations de température en fonction de  $\ln(2\omega)$  pour les trois modèles analytiques 2D. .... 123

|  |     |
|--|-----|
| Figure III-19. Variations de température en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ pour la ligne 4a, selon les modèles Cahill, 2D semi-infini et 2D isotherme.....   | 124 |
| Figure III-20. Evolutions fréquentielles de $V_{3\omega}$ pour la ligne 4a (a) et la ligne 4b (b) avec un zoom sur la zone de linéarité de la partie réelle (figures de droite). ....  | 125 |
| Figure III-21. Schéma illustrant le modèle substrat plus une couche. ....  | 126 |
| Figure III-22. Evolutions fréquentielles des oscillations de température en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ pour les lignes 3c, PLA/Br (a) et 5d, CP/Br (b), avec un zoom de la zone linéaire de la partie réelle (figure de droite)..... | 127 |
| Figure III-23. Structure étudiée pour le modèle numérique, (b) condition de symétrie.....  | 130 |
| Figure III-24. Evolution temporelle de la puissance $P(t)$ à la fréquence 1 Hz (ligne 4a). ....  | 131 |
| Figure III-25. Evolution temporelle de $\Delta T(t)$ à la fréquence 1 Hz (ligne 4a). ....  | 132 |
| Figure III-26. Oscillations de température $\Delta T_{AC}$ en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ pour les modèles analytiques et numérique dans le cas de la ligne 4a, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite). ....             | 133 |
| Figure III-27. Oscillations de température en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ pour les modèles analytiques et numérique dans le cas de la ligne 2d, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite). ....                             | 133 |
| Figure III-28. Modèle numérique 2D avec une ligne métallique d'épaisseur finie (a), condition de symétrie (b).....   | 134 |
| Figure III-29. Oscillations de température $\Delta T_{AC}$ en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ dans le cas de la ligne 4a d'épaisseur finie, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).....                                      | 135 |
| Figure III-30. Oscillations de température $\Delta T_{AC}$ en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ dans le cas de la ligne 2d d'épaisseur finie, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).....                                      | 135 |
| Figure III-31. Structure simulée d'un substrat placé sur une plaque de cuivre avec une condition aux limites de convection thermique à la surface, (b) condition de symétrie. ....   | 136 |
| Figure III-32. Oscillations de température $\Delta T_{AC}$ en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ du modèle complet dans le cas de la ligne 4a, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).....                                      | 137 |
| Figure III-33. Oscillations de température $\Delta T_{AC}$ en fonction de $\text{Ln}(2\omega)$ du modèle complet dans le cas de la ligne 2d, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite). ....                                     | 137 |
| Figure III-34. Géométries de lignes métalliques étudiées. ....   | 138 |
| Figure III-35. Structure simulée en tenant compte de la géométrie des lignes réalisées par le "shadow mask", (b) condition de symétrie.....  | 139 |
| Figure III-36. Maillage de la ligne métallique 4a réalisée par "shadow mask". ....   | 139 |

Figure III-37. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  dans le cas de la ligne 4a réalisée par "shadow mask", avec un zoom de la zone linéaire (figures de droite)..... 140

Figure III-38. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  dans le cas de la ligne 2d réalisée par "shadow mask", avec un zoom de la zone linéaire (figures de droite). ..... 141

**Chapitre IV : Détermination des propriétés diélectriques des substrats biopolymères**

Figure IV-1. Schéma d'un quadripôle. .... 155

Figure IV-2. Deux quadripôles en cascade. .... 156

Figure IV-3. Banc de mesure des paramètres S. .... 158

Figure IV-4. Sonde de mesure GSG (a), positionnement de la sonde GSG pour la mesure sous pointes d'une ligne coplanaire..... 158

Figure IV-5. Géométrie des lignes coplanaires déposées sur les substrats de biopolymères. 160

Figure IV-6. Module de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat PLA. .... 161

Figure IV-7. Phase de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat PLA. .... 161

Figure IV-8. Module de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat CP..... 162

Figure IV-9. Phase de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat CP. .... 162

Figure IV-10. Schéma des structures utilisées pour la méthode dite des deux lignes ( $\Delta L=L_2 -L_1$ ). .... 164

Figure IV-11. Evolutions fréquentielles de la constante d'atténuation (a) et de phase (b) de lignes CPW sur PLA et CP. .... 165

Figure IV-12. Evolutions fréquentielles de l'écart type des constantes d'atténuation (a) et de phase (b) de lignes CPW sur PLA et CP. .... 166

Figure IV-13. Ligne coplanaire avec un mode de propagation quasi-TEM..... 166

Figure IV-14. Evolutions fréquentielles des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique effective de lignes CPW sur PLA et CP..... 167

Figure IV-15. Ligne coplanaire déposée sur un substrat d'épaisseur infinie. .... 169

Figure IV-16. Circuit équivalent d'une ligne de transmission de longueur dx. .... 169

Figure IV-17. Schématisation de la méthode développée pour la détermination de  $\epsilon_r^*$  ..... 170

|   |     |
|---|-----|
| Figure IV-18. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative $\epsilon_r$ (a) et de la tangente de l'angle de pertes $\tan\delta$ (b) pour le CP. .... | 171 |
| Figure IV-19. Evolutions fréquentielles de la résistance linéique (a) et de l'inductance linéique (b) de lignes CPW sur CP. ....                              | 171 |
| Figure IV-20. Evolutions fréquentielles de la capacité linéique (a) et de la conductance linéique (b) de lignes CPW sur CP. ....                              | 172 |
| Figure IV-21. Evolution fréquentielle du module de $Z_c$ de lignes CPW sur CP. ....   | 172 |
| Figure IV-22. Structure d'une ligne coplanaire avec un plan de masse en face arrière du substrat. ....  | 173 |
| Figure IV-23. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative $\epsilon_r$ et de la tangente de l'angle de pertes $\tan\delta$ . ....                   | 174 |
| Figure IV-24. Structure d'une ligne CPW d'épaisseur $t$ et avec la distance d'ajustement $\Delta$ . ....  | 175 |
| Figure IV-25. Evolution fréquentielle des constantes d'atténuations $\alpha$ , $\alpha_c$ et $\alpha_d$ de lignes CPW sur CP. ....                            | 177 |
| Figure IV-26. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative $\epsilon_r$ (a) et de la tangente de l'angle de pertes $\tan\delta$ (b) pour le CP. .... | 178 |
| Figure IV-27. Evolution fréquentielle du module de $Z_c$ de lignes CPW sur CP. ....   | 178 |
| Figure IV-28. Structures des lignes CPW modélisées par la méthode numérique FEM. ....   | 179 |
| Figure IV-29. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative $\epsilon_r$ (a) et de la tangente de l'angle de pertes $\tan\delta$ (b) pour le CP. .... | 180 |
| Figure IV-30. Evolution fréquentielle du module de $Z_c$ obtenue par la méthode numérique pour des lignes CPW sur CP. ....                                    | 180 |
| Figure IV- 31. Distribution spatiale des champs transversaux $E_T$ et $H_T$ , et des champs longitudinaux $E_Z$ et $H_Z$ à 67 GHz. ....                       | 181 |
| Figure IV-32. Evolutions fréquentielles des permittivités relatives $\epsilon_r$ pour le CP. ....   | 183 |
| Figure IV-33. Zoom sur les évolutions fréquentielles des permittivités relatives $\epsilon_r$ pour le CP dans la bande de fréquences (0,5 – 10 GHz). ....     | 183 |
| Figure IV-34. Evolutions fréquentielles de la différence relative de $\epsilon_r$ pour le CP, la méthode de référence est (FEM, lignes enfouies). ....        | 184 |
| Figure IV-35. Evolutions fréquentielles des permittivités relatives $\epsilon_r$ pour le PLA. ....  | 184 |
| Figure IV-36. Zoom sur les évolutions fréquentielles des permittivités relatives $\epsilon_r$ pour le PLA dans la bande de fréquences (0,5 – 10 GHz). ....    | 185 |

Figure IV-37. Evolutions fréquentielles de la différence relative de  $\epsilon_r$  pour le PLA, la méthode de référence est FEM lignes enfouies. .... 186

Figure IV-38. Evolutions fréquentielles des écarts types relatifs pour la permittivité relative  $\epsilon_r$  dans le cas du CP et du PLA. .... 186

Figure IV-39. Evolutions fréquentielles de la tangente de l'angle de pertes pour le CP. .... 188

Figure IV-40. Evolutions fréquentielles de la différence relative de  $\tan\delta$  pour le CP, la méthode de référence est FEM lignes enfouies. .... 189

Figure IV-41. Evolutions fréquentielles des tangentes de l'angle de pertes  $\tan\delta$  pour le PLA. .... 190

Figure IV-42. Evolutions fréquentielles de la différence relative de  $\tan\delta$  pour le PLA, la méthode de référence est FEM lignes enfouies. .... 190

Figure IV-43. Evolutions fréquentielles des écarts types relatifs pour la tangente de l'angle de pertes dans le du CP et du PLA. .... 191



## Liste des tableaux

### Chapitre I : Caractérisations thermique et diélectrique de matériaux biopolymères

|   |    |
|---|----|
| Tableau I-1. Comparaison de propriétés d'une antenne patch sur substrats PLA et FR4 [32]. | 19 |
| Tableau I-2. Comparaison des propriétés du PLA avec celles de polymères classiques [45].  | 24 |
| Tableau I-3. Comparaison des propriétés du CP et celles du PLA.                           | 26 |
| Tableau I-4. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation thermique.        | 35 |
| Tableau I-5. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation hyperfréquence.   | 48 |

### Chapitre II : Réalisation de lignes métalliques sur films biopolymères

|   |    |
|---|----|
| Tableau II-1. Exemples de préparation des films de biopolymères.  | 60 |
| Tableau II-2. Paramètres de réalisation des films épais de biopolymères.  | 61 |
| Tableau II-3. Paramètres de réalisation des films minces de biopolymères  | 62 |
| Tableau II-4. Paramètres pour le prétraitement du polymère avant la métallisation.  | 70 |
| Tableau II-5. Comparaison des dimensions des lignes métalliques désirées et des dimensions obtenues après le dépôt.                             | 80 |
| Tableau II-6. Paramètres de la thermocompression par la machine Suss MicroTec SB6e.   | 81 |
| Tableau II-7. Valeurs de la rugosité avant et après la thermocompression.   | 82 |
| Tableau II-8. Comparaison des largeurs des ouvertures dans le masque mécanique et des largeurs des lignes sur différents films de biopolymères. | 86 |

### Chapitre III : Mesure de la conductivité thermique des films biopolymères par la méthode $3\omega$

|  |     |
|--|-----|
| Tableau III-1. Résistances de quelques lignes déposées sur des films épais de PLA et CP.   | 108 |
| Tableau III-2. Calcul de la diffusivité thermique à partir des valeurs de conductivité thermique, capacité thermique et masse volumique trouvées dans la littérature pour le PLA, l'acétate de cellulose et le borosilicate. | 113 |
| Tableau III-3. Dimensions et propriétés des lignes métalliques déposées sur les films épais de PLA et CP.  | 114 |
| Tableau III-4. Conductivités thermiques des films épais de PLA et CP.  | 116 |
| Tableau III-5. Propriétés des lignes déposées sur les substrats PLA/Br et CP/Br.   | 118 |
| Tableau III-6. Mesure de la conductivité thermique du Borosilicate.  | 118 |

Tableau III-7. Conductivités thermiques des films minces de PLA et de CP..... 120  
Tableau III-8. Propriétés des lignes métalliques 4a (déposée sur film épais de PLA) et 2d (déposée sur film mince de CP). ..... 129  
Tableau III-9. Dimensions des lignes simulées par la méthode numérique FEM..... 138

**Chapitre IV : Détermination des propriétés diélectriques des substrats biopolymères**

Tableau IV-1. Caractéristiques des lignes coplanaires caractérisées. .... 160  
Tableau IV-2. Calcul de  $t/\Delta$  en fonction de  $t/2\delta$  pour un profil de bord  $45^\circ$  et  $90^\circ$  [15]. ..... 176  
Tableau IV-3. Comparaison de la permittivité diélectrique relative pour le PLA et le CP.... 187  
Tableau IV-4. Comparaison de la tangente de l'angle de pertes pour le PLA et le CP. .... 192



## Liste des abréviations

|              |                                      |
|--------------|--------------------------------------|
| <b>ABS</b>   | Acrylonitrile Butadiène Styène       |
| <b>AC</b>    | Alternative Current                  |
| <b>AD</b>    | Amplificateur Différentiel           |
| <b>AFM</b>   | Atomic Force Microscopy              |
| <b>BDO</b>   | Butanediol                           |
| <b>Br</b>    | Borosilicate                         |
| <b>CBCPW</b> | Conductor Backed Co-Planar Waveguide |
| <b>CP</b>    | Cellulose Palmitate                  |
| <b>CPW</b>   | Co-Planar Waveguide                  |
| <b>DST</b>   | Dispositif Sous Test                 |
| <b>FEM</b>   | Finite Element Method                |
| <b>HMDS</b>  | Hexa-Methyl-Di-Siloxane              |
| <b>MEB</b>   | Microscopie Electronique à Balayage  |
| <b>PBS</b>   | Poly-Butylene Succinate              |
| <b>PDMS</b>  | Poly-Di-Methyl-Siloxane              |
| <b>PE</b>    | Poly-Ethylene                        |
| <b>PEN</b>   | Poly-Ethylene Naphthalate            |
| <b>PET</b>   | Poly-Ethylene Terephthalate          |
| <b>PGA</b>   | Poly-Glycolic Acid                   |
| <b>PHA</b>   | Poly-Hydroxy-Alcanoates              |
| <b>PHB</b>   | Poly-Hydroxy-Butyrates               |
| <b>PHV</b>   | Poly-Hydroxy-Valerates               |
| <b>PLA</b>   | Poly-Lactic Acid                     |
| <b>PLGA</b>  | Poly-Lactic-co-Glycolic Acid         |
| <b>PP</b>    | Poly-Propylene                       |
| <b>TE</b>    | Transverse Electrique                |
| <b>TEM</b>   | Transverse Electrique-Magnétique     |
| <b>VNA</b>   | Vector Network Analyzer              |



# **Introduction générale**



## **Introduction générale**

Le développement de polymères fabriqués à partir de ressources renouvelables s'avère être un nouvel enjeu économique et écologique. En effet, ces polymères dénommés biopolymères représentent potentiellement une alternative viable aux polymères synthétiques issus de la pétrochimie. Ces derniers ont connu un essor considérable mais leur caractère polluant, dû à leur grande stabilité physico-chimique, pose un problème d'élimination en fin de vie qui aujourd'hui suscite une attention particulière. Ces biopolymères de nature très variée présentent un grand intérêt, du fait de leurs origines biologiques, car la plupart d'entre eux peuvent être éliminés ou assimilés par l'environnement en fin de vie. Ainsi, leur production industrielle se généralise et devient conséquente depuis une dizaine d'années, compte tenu de la tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole, dont la réserve n'est pas inépuisable et les retombées écologiques questionnées, par des composés biosourcés.

Les premiers biopolymères sont apparus dans les années 60. Leurs premières applications ont été développées dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire. Mais, aujourd'hui, ces biopolymères tendent même à remplacer des polymères classiques dans des secteurs extrêmement variés. Nous pouvons citer à titre d'exemples les secteurs de l'emballage, l'automobile, de la cosmétique, du bâtiment ou encore de l'électronique. Certains experts estiment que la demande en biopolymères pourrait encore s'accroître au cours de la prochaine décennie et prendre une part non négligeable du marché actuel des plastiques synthétiques. Ces projections expliquent les très nombreuses études effectuées afin de mieux connaître et d'améliorer les propriétés de ces matériaux dans le but de proposer des matériaux performants et à empreinte écologique faible.

Il existe une très grande diversité de polymères issus de ressources renouvelables, parmi lesquels nous trouvons les polymères non biodégradables à base d'agro-ressources, tels que les esters de cellulose, et les polymères biodégradables tels que le polyester acide poly lactique (PLA) et les polyhydroxyalcanoates (PHA). L'acide poly lactique est considéré comme l'alternative la plus crédible pour remplacer les polymères pétrochimiques dans de nombreuses applications. A l'heure actuelle, ce biopolymère est très utilisé pour l'emballage alimentaire, le textile ou encore pour des produits de hautes performances comme les pièces d'automobiles et l'électronique. La recherche sur l'acide poly lactique s'est intensifiée ces dernières années compte tenu de la forte demande. D'autres recherches s'intéressent au développement de nouveaux biopolymères moins coûteux mais avec des propriétés semblables à celles des

polymères classiques. Dans ce travail nous étudions le palmitate de cellulose (CP), un ester de cellulose.

Cette thèse se situe plus particulièrement dans le cadre de la proposition de matériaux biopolymères pour des applications en électronique flexible. Il s'agit notamment de proposer des solutions pour le remplacement des polymères classiquement utilisés comme substrat diélectrique, tels que le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polynaphtalate d'éthylène (PEN) ou encore le polyimide. De ce fait, la connaissance des propriétés thermiques et diélectriques des films biopolymères est primordiale. Ainsi, l'objectif principal de ces travaux de thèse réside en la détermination de la conductivité thermique et de la permittivité diélectrique complexe de ces matériaux. Nous nous intéressons en particulier à deux biopolymères, le PLA et le CP. Le premier biopolymère est biodégradable, alors que le deuxième ne l'est pas. Le palmitate de cellulose dont les propriétés thermiques et diélectriques sont inconnues à l'heure actuelle est caractérisé dans le cadre d'une collaboration avec des enseignants chercheurs chimistes de l'Université d'Artois. Pour ce qui concerne le PLA, celui-ci est mieux connu et des études ont déjà été conduites pour la détermination de ses propriétés (en particulier pour l'impression 3D). Néanmoins, très peu d'études traitent du développement de films biopolymères flexibles et en particulier de la détermination de leurs propriétés thermiques ou diélectriques. Notons que nous nous intéressons à la conductivité thermique des matériaux en films minces et épais alors que la permittivité diélectrique complexe est déterminée seulement pour les films épais. En effet, les films minces peuvent être utilisés comme couche isolante par exemple dans des composants microondes, la conduction thermique dans ces films est donc importante. En revanche, les films épais sont utilisés comme substrat dans des systèmes hyperfréquences. De ce fait, la connaissance de la conductivité thermique et la permittivité diélectrique complexe est primordiale.

Afin de déterminer ces propriétés pour des films de PLA et de CP, nous avons choisi la méthode  $3\omega$  dans le cas de la mesure de la conductivité thermique et la caractérisation en paramètres S dans le cas de la mesure de la permittivité diélectrique complexe. Ces deux méthodes nécessitent la réalisation de lignes métalliques sur la surface des films biopolymères, des lignes filamenteuses pour la méthode  $3\omega$  et des lignes coplanaires pour la mesure large bande des paramètres S. L'avantage de ces méthodes est qu'elles sont bien adaptées à la caractérisation des biopolymères sous forme de films flexibles. Quant aux inconvénients, ils résident principalement dans la sensibilité des biopolymères aux hautes températures et aux produits chimiques. En effet, classiquement le procédé le plus approprié pour la réalisation de

structures métalliques sur la surface de matériaux est la photolithographie. Or, ce procédé nécessite l'utilisation de différents produits chimiques et des températures élevées susceptibles de détruire la plupart des films biopolymères. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des procédés alternatifs, respectueux de la nature des biopolymères. Le développement d'un procédé technologique pour la fabrication de lignes métalliques à la surface de ce type de matériaux est donc un enjeu majeur de ce travail.

Ainsi, dans cette étude, nous proposons deux procédés de fabrication de lignes métalliques sur des films biopolymères. Le premier est basé sur la réalisation des lignes métalliques sur un substrat supportant bien les étapes de la photolithographie, suivi par le transfert de ces lignes sur film biopolymère. Le deuxième procédé quant à lui permet de déposer les lignes métalliques sur la surface des films biopolymères, en utilisant un masque mécanique. Les structures de test ainsi réalisées permettent alors la détermination des grandeurs d'intérêt que sont la conductivité thermique et la permittivité diélectrique complexe des films de PLA et de CP.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, une vue d'ensemble du contexte de développement des biopolymères et de leurs applications est présentée. En particulier, l'utilisation de ces matériaux en électronique est abordée. Par la suite, les deux biopolymères retenus, l'acide poly lactique et le palmitate de cellulose sont présentés afin de connaître leurs méthodes de synthèse et leurs propriétés physiques et mécaniques. Dans la deuxième partie du chapitre, nous rappelons les différentes méthodes de caractérisation thermique de matériaux. Enfin, les méthodes de caractérisation hautes fréquences des propriétés diélectriques des matériaux sont rappelées.

Le deuxième chapitre est consacré à la réalisation des lignes métalliques sur les films de PLA et de CP. Tout d'abord, nous présentons la méthode adoptée pour la fabrication des films biopolymères flexibles. Cette méthode dite "casting" est basée sur la dissolution du biopolymère sous forme de granules ou de coton dans un solvant. Ensuite, nous décrivons le procédé de transfert pour la réalisation des lignes filamenteuses et coplanaires sur la surface des biopolymères épais. Suite aux résultats obtenus par ce procédé, la méthode du "shadow mask" est utilisée pour le dépôt des lignes filamenteuses sur les films épais et minces de biopolymères.

Le troisième chapitre est dédié à la détermination de la conductivité thermique des films minces et épais de PLA et de CP. Nous présentons les bases théoriques et les principes de la méthode  $3\omega$  proposée par David G. Cahill. Ensuite, les résultats expérimentaux de la mesure

de la conductivité thermique des biopolymères PLA et CP en films minces et épais sont discutés. Les résultats expérimentaux de la tension au troisième harmonique ( $V_{3\omega}$ ), d'où le nom de la méthode  $3\omega$ , sont comparés aux valeurs théoriques obtenues par la méthode de D. G. Cahill qui considère d'une part que le substrat est d'épaisseur infinie et d'autre part que la ligne métallique est de longueur infinie et d'épaisseur nulle. Dans l'objectif de proposer un modèle plus représentatif, une étude théorique prenant en compte l'épaisseur finie du substrat est proposée. Les résultats théoriques de  $V_{3\omega}$  obtenus sont confrontés à ceux de D. G. Cahill et aux résultats expérimentaux. Enfin, une étude numérique permettant la prise en compte de la structure réelle des lignes métalliques et des conditions aux limites, est présentée.

Le dernier chapitre quant à lui restitue les études et les résultats obtenus pour la détermination de la permittivité diélectrique complexe des films épais de PLA et de CP. Ainsi, après la définition des paramètres essentiels de la mesure haute fréquence, nous présentons les résultats de mesure des paramètres S des lignes coplanaires, réalisées sur les films épais de PLA et de CP, dans la bande de fréquences s'étalant de 0,5 GHz à 67 GHz. A partir de ces mesures, nous déterminons la constante de propagation des lignes coplanaires afin d'avoir accès aux propriétés d'intérêt du matériau sous test, à savoir la permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) et la tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ). Nous proposons deux méthodes analytiques (RLCG : éléments du circuit équivalent de la ligne de transmission et transformation conforme) et une méthode numérique (éléments finis) pour la détermination de la permittivité diélectrique complexe. Enfin, les résultats obtenus font l'objet d'une synthèse qui permet d'estimer les performances des différents modèles proposés en vue de la détermination de la permittivité relative et de la tangente de l'angle de pertes des films biopolymères étudiés.



**Chapitre I :**  
**Caractérisations**  
**thermique et diélectrique**  
**de matériaux biopolymères**



## Sommaire

|  |    |
|--|----|
| Introduction .....   | 11 |
| I.1. Matériaux biopolymères .....  | 12 |
| I.1.1. Introduction .....  | 12 |
| I.1.2. Contexte lié à l'utilisation des biopolymères .....                         | 12 |
| I.1.3. Classification des biopolymères .....                                       | 14 |
| I.1.4. Biodégradabilité des polymères .....  | 16 |
| I.1.5. Principales applications des matériaux biopolymères .....                   | 17 |
| I.1.6. Applications des biopolymères en électronique .....                         | 19 |
| I.1.7. Biopolymères étudiés dans ces travaux .....                                 | 22 |
| I.1.7.1. Acide Poly Lactique (PLA) .....   | 22 |
| I.1.7.2. Palmitate de cellulose (CP) .....   | 24 |
| I.1.8. Conclusion .....  | 27 |
| I.2. Propriétés thermiques des matériaux biopolymères .....                        | 27 |
| I.2.1. Introduction .....  | 27 |
| I.2.2. Définition des propriétés thermiques .....                                  | 27 |
| I.2.2.1. Conductivité thermique .....  | 28 |
| I.2.2.2. Diffusivité thermique .....   | 29 |
| I.2.2.3. Effusivité thermique .....  | 29 |
| I.2.3. Méthodes de mesure de la conductivité thermique .....                       | 29 |
| I.2.3.1. Méthode du flux thermique radial .....                                    | 30 |
| I.2.3.2. Méthode de la plaque chaude gardée .....                                  | 30 |
| I.2.3.3. Méthode du fil chaud .....  | 31 |
| I.2.3.4. Méthode flash .....   | 32 |
| I.2.3.5. Méthode de microscopie thermique à sonde locale (S <sub>ThM</sub> ) ..... | 33 |
| I.2.3.6. Méthode 3-omega .....   | 34 |
| I.2.4. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation thermique .....  | 35 |
| I.2.5. Conclusion .....  | 36 |
| I.3. Propriétés diélectriques des matériaux .....                                  | 36 |
| I.3.1. Introduction .....  | 36 |
| I.3.2. Propagation des ondes électromagnétiques dans les matériaux .....           | 36 |
| I.3.3. Permittivité diélectrique complexe .....                                    | 38 |
| I.3.4. Méthodes de caractérisation haute fréquence .....                           | 39 |
| I.3.4.1. Méthode en cavité résonante .....   | 39 |
| I.3.4.2. Méthode de mesure en espace libre .....                                   | 40 |
| I.3.4.3. Méthodes guides d'ondes .....   | 40 |
| I.3.4.4. Méthodes guides d'ondes planaires .....                                   | 41 |
| I.3.4.5. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation .....          | 43 |
| I.3.5. Conclusion .....  | 44 |
| Conclusion .....   | 45 |
| Bibliographie du chapitre I .....  | 46 |



## **Introduction**

La prise de conscience des méfaits produits sur l'environnement par les polymères issus de ressources fossiles engendre le développement de nouveaux types de matériaux, plus écologiques. Ces matériaux, des polymères d'origine renouvelable ou/et biodégradables (les définitions seront données par la suite), suscitent un grand intérêt auprès du monde industriel et académique. Ces biopolymères sont appelés à jouer le même rôle que les polymères classiques dans la majorité de leurs applications, mais avec une empreinte écologique plus faible.

Depuis une vingtaine d'années, les polymères classiques tels que le polyimide, le polytéréphtalate d'éthylène (PET), et le polynaphtalate d'éthylène (PEN) [1], [2], [3], sont fréquemment utilisés en électronique flexible en tant que substrats diélectriques. Cependant, afin de répondre aux préoccupations liées à cet usage, telles que la limitation des ressources fossiles et la pollution causée par ces polymères, des chercheurs se sont intéressés à l'utilisation de matériaux biopolymères pour remplacer les polymères classiques dans de nombreux domaines et en particulier dans celui de l'électronique. Pour ce champ d'applications, les propriétés importantes à connaître pour ce type de matériaux sont la conductivité thermique et la permittivité diélectrique complexe. En effet, ces propriétés jouent un rôle primordial dans la gestion de l'évacuation de la chaleur produite par les composants électroniques et dans la propagation des champs électromagnétiques dans les dispositifs microondes.

L'étude bibliographique proposée dans ce chapitre poursuit plusieurs objectifs. D'abord il s'agit de donner une description générale des biopolymères, de présenter les différents types ainsi que d'énoncer leurs principales applications. Puis, nous présentons les deux biopolymères de l'étude : l'acide poly lactique (PLA) et le palmitate de cellulose (CP). Dans la deuxième partie de ce chapitre, sont présentées les différentes propriétés thermiques d'un matériau ainsi que les différentes méthodes de mesure dans les milieux académique et industriel sont présentées. Ces dernières sont classées en fonction du régime de la perturbation thermique : régime permanent et régime transitoire. La troisième partie se focalise sur les propriétés diélectriques des matériaux étudiés. Après un rappel sur les grandeurs d'intérêt, la permittivité diélectrique relative et la tangente de l'angle de pertes, nous énumérons les principales méthodes de caractérisation en hautes fréquences.

## **I.1. Matériaux biopolymères**

### **I.1.1. Introduction**

Les biopolymères (ou bioplastiques) attirent l'attention des chercheurs académiques et industriels depuis plusieurs années. Ainsi, dans cette partie, nous présentons le contexte dans lequel s'intègre le développement et l'utilisation de ces matériaux. Les classements, la biodégradabilité et les applications de ces matériaux sont également présentés. L'accent est porté en particulier sur les matériaux étudiés dans ce travail, à savoir l'acide poly lactique (PLA) et le palmitate de cellulose (CP).

### **I.1.2. Contexte lié à l'utilisation des biopolymères**

D'ici 2050, la population mondiale sera d'environ 10 milliards d'individus. Cette forte augmentation aura un impact sur les ressources disponibles, particulièrement celles non renouvelables, et précipitera leur épuisement. Plusieurs études annoncent en effet l'épuisement des stocks de pétrole dans les années à venir [4]. Or, cette ressource est très utilisée dans la production des plastiques.

Les plastiques pétrochimiques constituent un problème environnemental, dont l'envergure s'étend dans le monde entier, en raison notamment de la croissance dans les pays en développement [5]. Cette croissance engendre l'augmentation du volume global des déchets enfouis, brûlés ou jetés. Les matières plastiques prenant plus de quatre siècles à se dégrader, une grande partie de ces plastiques finissent dans les océans ou dans les sites d'enfouissement des déchets. La dégradation des polymères non biodégradables s'avère très lente dans les sites d'enfouissement [6], elle est accompagnée d'émission de molécules souvent toxiques et polluantes [7], [8]. Cette dégradation se traduit alors par l'augmentation du taux de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. A cette pollution s'ajoutent les substances et les gaz toxiques générés par les flammes des plastiques brûlés dans la nature. Par ailleurs, les milliers de déchets jetés dans les océans finissent dans des immenses plaques de déchets flottants. Dans l'océan pacifique, on relève l'existence d'une mer de déchets dont l'étendue représente six fois la taille de la France [9]. L'une des voies possibles pour résoudre ces problèmes, est d'utiliser des polymères biosourcés et biodégradables.

Dans le domaine de l'électronique, le traitement des déchets est une préoccupation majeure. En effet, le nombre d'objets électroniques dont nous nous servons au quotidien ne cesse

d'augmenter. Ainsi, des millions d'appareils électroniques, dont les composants peuvent se révéler très toxiques, finissent souvent dans les décharges des grands centres urbains (figure I-1). On note d'ailleurs de plus en plus de décharges clandestines. En fait, les déchets électroniques sont la catégorie de déchets dont le volume croît le plus vite [10]. En raison du manque de moyens de contrôles efficaces, notamment dans les pays en voie de développement, les dommages causés par ces pollutions électroniques sont énormes.



Figure I-1. Photographie d'une décharge de déchets électroniques [11].



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2017).  
 More information: [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets) and [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market)

Figure I-2. Capacités de production des matériaux bioplastiques en Europe [12].

Compte tenu de l'augmentation prévue de l'électronique plastique ou organique, dans des applications peu coûteuses, jetables et à gros volumes, les problèmes des déchets électroniques peuvent devenir encore plus dramatiques. L'utilisation de matériaux issus de ressources renouvelables dans des dispositifs électroniques constitue de ce fait un enjeu majeur, aussi bien d'un point de vue sociétal qu'économique [11].

Compte tenu de l'utilisation croissante de biopolymères, les capacités de production sont elles aussi en augmentation. Ainsi la capacité de production qui était de plus de deux millions de tonnes en 2017 pourrait augmenter d'environ 18 % en 2022 (figure I-2) [12].

### I.1.3. Classification des biopolymères

Les biopolymères regroupent selon la définition du CEN (Centre Européen de Normalisation), les polymères biosourcés et les polymères biodégradables [13]. Le terme "biosourcé" signifie que les biopolymères sont issus de ressources renouvelables essentiellement végétales. Par contre, le terme "biodégradable" définit un processus qui se déroule grâce à des organismes vivants (bactéries, champignons, insectes...) ou bien simplement grâce à l'hydrolyse chimique.

Ainsi, le terme biosourcé ne signifie pas que le polymère est biodégradable et inversement un polymère biodégradable n'est pas forcément biosourcé.

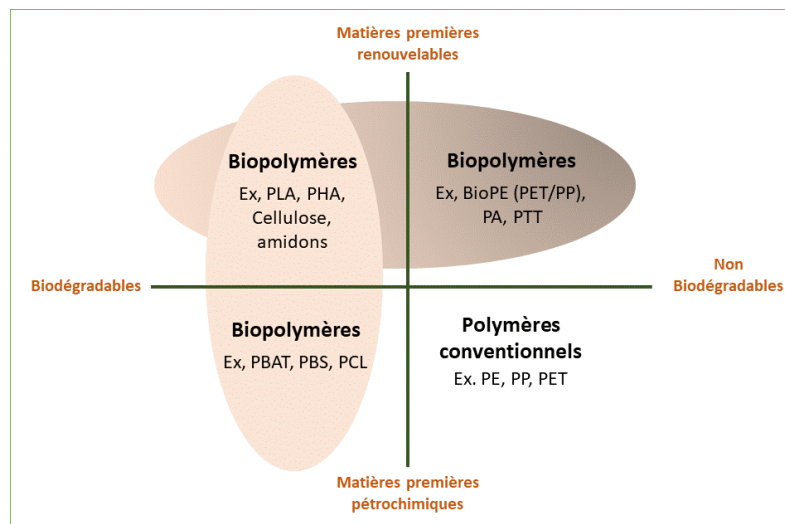


Figure I-3. Classification des polymères.

Comme le montre la figure I-3, les polymères sont classés selon leur origine et leur biodégradabilité [14]. Quatre catégories décrites ci-après, sont définies.



### ➤ **Polymères biosourcés et biodégradables**

Il existe une grande variété de polymères biosourcés et biodégradables, répertoriés selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. On trouve trois catégories :

(i) Les polymères produits à partir d'agro-ressources. Cette catégorie comprend [15] :

- 1- Les polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, le chitosane, la lignine.
- 2- Les protéines (animales comme le collagène ou la caséine ou végétales telle que le gluten).
- 3- Les résines naturelles.

(ii) Les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction, par exemple les polyhydroxybutyrates (PHB) et polyhydroxyvalérates (PHV). Ce sont des polymères semi-cristallins rigides et assez fragiles de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA) [16], [17].

(iii) Les polymères obtenus par la synthèse chimique des monomères d'origine naturelle renouvelable (amidon, sucre). L'exemple le plus connu est l'acide poly lactique (PLA).

### ➤ **Polymères biosourcés et non biodégradables**

Les polymères biosourcés ne sont pas tous biodégradables. Par exemple l'acétate de cellulose ne se dégrade pas dans l'environnement, même si la cellulose est un polysaccharide naturel et complètement dégradée par la cellulase. Le bio polyéthylène (Bio-PE) est aussi non biodégradable, sachant que ce polymère est synthétisé à partir de bioéthanol produit par la fermentation du glucose [18], [19].

Récemment, le bio-polytéréphtalate d'éthylène (Bio-PET) a également été produit à partir de la biomasse en utilisant de l'éthylène glycol biosourcé. Sa teneur en biomasse est d'environ 30 % [18].

### ➤ **Polymères d'origine fossile et biodégradables**

Ce sont les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique. Il s'agit de polyesters tels que le poly caprolactone, les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques ou aromatiques [20].

### ➤ **Polymères d'origine fossile et non biodégradables**

Ce sont des polymères issus de ressources fossiles par exemple le polypropylène (PP), le PE ou le PET.

### I.1.4. Biodégradabilité des polymères

Le terme biodégradabilité signifie la capacité d'un matériau à être dégradé par l'action d'agents biologiques, chimiques et/ou physiques, sans production de produits dont l'action pourrait se révéler dommageable pour l'environnement. Le polymère biodégradable se dégrade généralement en deux étapes (Figure I-4) qui sont brièvement décrites dans la suite.

#### ➤ La biodégradation primaire

Nous pouvons distinguer trois types de dégradation primaire, (i) la dégradation biologique, le polymère se dégrade progressivement sous action enzymatique et/ou d'êtres vivants (insectes, bactéries, champignons,...), (ii) la dégradation chimique (oxydation, hydrolyse) ou encore (iii) la dégradation physique (photo-dégradation, thermo-dégradation).

Cette première dégradation permet le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet de faciliter ensuite le contact avec les micro-organismes [21], [22].

#### ➤ La biodégradation ultime

Dans les conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaires produits lors de la biodégradation primaire sont assimilés par les micro-organismes produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et des produits métaboliques issus de ces micro-organismes. Dans les conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et de l'eau [22].

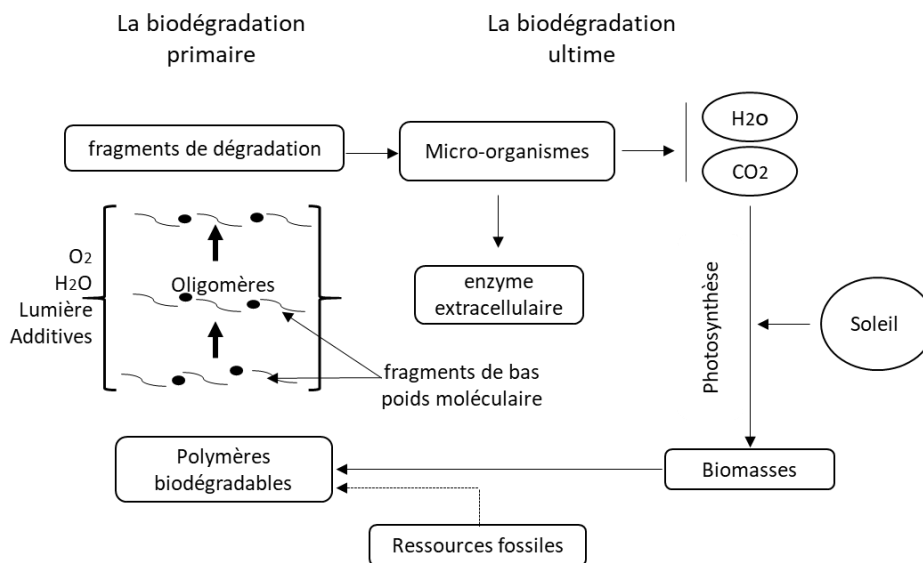


Figure I-4. Processus de biodégradation des biopolymères [22].

La qualification d'un matériau de "biodégradable" est strictement encadrée par la norme NF EN 13432 [23]. Cette norme prévoit plusieurs critères règlementaires pour la qualification de biodégradabilité :

- Composition du matériau, notamment les seuils de présence de métaux lourds et de fluor tolérés.
- Biodégradabilité, évaluée par des essais en laboratoire et en conditions maîtrisées: le matériau doit être dégradé à hauteur de 60 à 90 % en masse en 6 mois.
- Qualité et innocuité du compost obtenu.

Suivant la définition de la biodégradabilité, on comprend donc que définir un matériau de "biodégradable" ne présage en rien de son origine mais qualifie sa fin de vie. Ainsi, un matériau biodégradable peut, selon son origine ou sa voie de synthèse, être issu de ressources pétrolières comme de ressources renouvelables.

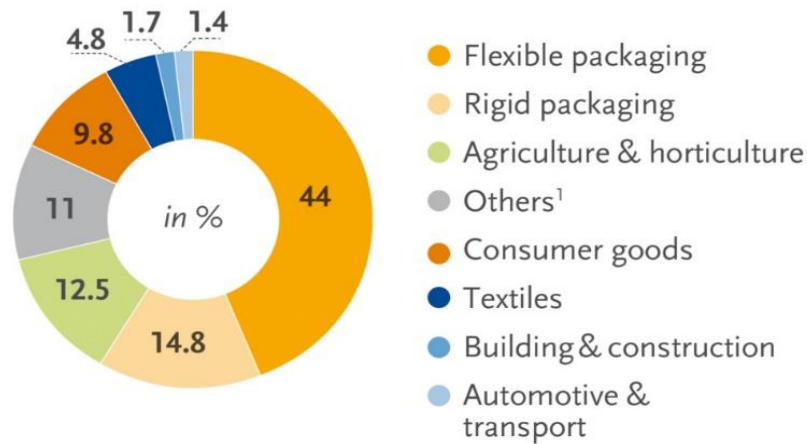
### **I.1.5. Principales applications des matériaux biopolymères**

Les biopolymères constituent donc un domaine en plein essor, ils gagnent chaque année une part de marché de plus en plus importante dans l'industrie des biomatériaux.

Les applications des biopolymères sont très diverses, allant des emballages à l'automobile, le textile, le médical et l'électronique. Comme le montre la figure I-5, une partie considérable de ces matériaux est destinée au secteur de l'emballage qui représentait près de 60 % (1,2 million de tonnes) du marché total des biopolymères en 2017 [24]. Dans le secteur de l'emballage, l'offre des produits biodégradables est réellement aboutie pour de nombreuses applications (emballage alimentaire, carton, bouteilles...), en raison des grands enjeux économiques et écologiques mais également des recherches pour améliorer les principales caractéristiques fonctionnelles des emballages (faible barrière à la vapeur d'eau, résistance au déchirement...).

L'acide poly lactique est le biopolymère le plus utilisé sur le marché des emballages biodégradables, il représente près de 42,5 % du marché [25]. On trouve également des emballages à base de polymères biosourcés non biodégradables, comme par exemple le Bio-PE, le polypropylène biosourcé (Bio-PP) ainsi que le polyéthylène téréphtalate biosourcé (Bio-PET). Braskem, est le plus grand producteur de ce type de biopolymères utilisés chez les grands industriels de l'alimentaire comme "the Coca-cola company" [26].

*Biodegradable plastics (by market segment) 2017*



<sup>1</sup> Including functional applications, and electrics & electronics

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2017).

More information: [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets) and [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market)

*Figure I-5. Classement des capacités mondiales de production de bioplastiques selon leurs applications pour l'année 2017 [24].*

Dans les applications médicales, les biopolymères les plus couramment utilisés appartiennent à la famille des polyesters, par exemple le PLA, le PGA (acide polyglycolique) et le PLGA (acide polylactique-co-glycolique). Les propriétés de ces matériaux telles que la biocompatibilité (sans effets indésirables pour les humains), la biorésorbabilité (décomposition naturelle dans l'organisme humain) et la résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine d'applications [27], [28]. Ces biopolymères se dégradent par hydrolyse, avec une vitesse de dégradation dépendant des propriétés du milieu telles que le pH, la température, le solvant ou les biocatalyseurs. Cette dégradation par hydrolyse donne de fait un sens et une valeur à leur utilisation [28].

Les biopolymères à usage médical ont été développés pour servir d'implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire, de matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments et de fils chirurgicaux résorbables [29].

Concernant les applications automobiles, plusieurs constructeurs automobiles se sont intéressés à l'utilisation des biopolymères. Par exemple, les polymères à base d'amidon sont utilisés comme additif dans la fabrication de pneus. Cela aide à réduire la résistance au roulement, donc à réduire la consommation de carburant et les émissions de gaz à effet de serre.

La firme Toyota a développé un matériau composite à base de PLA et fibres de kénaf, pour remplacer les panneaux intérieurs de portières des voitures et les tableaux de bord fabriqués initialement en acrylonitrile butadiène styrène (ABS) [30].

Les fibres de biopolymère PLA sont aussi particulièrement appréciées par des grands couturiers et des fabricants de vêtements, notamment ceux de sport. De grandes marques de prêt à porter, ont testé Ingeo® (le PLA conçue par la société américaine Nature Works). Ce PLA est également utilisé pour le linge de maison [31]. Les fibres de biopolymères présentent le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques.

### I.1.6. Applications des biopolymères en électronique

À ce jour, plusieurs travaux ont été menés sur l'utilisation de matériaux biodégradables pour réaliser des composants électroniques (antenne, capteur, diode, transistor, ...).

Des chercheurs de l'Université de Loughborough [32] ont réalisé une antenne patch dans la bande de fréquences 1,6 - 3,2 GHz, sur un substrat PLA dont l'élément rayonnant est le taffeta (Figure I-6). Ce dernier est un tissu avec une résistance de surface inférieure à  $0,01 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ . Pour montrer les performances de l'antenne réalisée sur le substrat PLA, une antenne de référence a été réalisée sur un substrat FR-4. Une comparaison des deux antennes est présentée dans le tableau I-1.

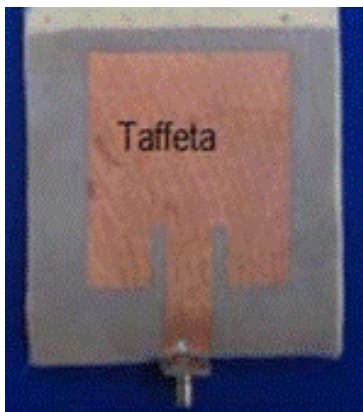


Figure I-6. Antenne patch sur substrat PLA [32].

Tableau I-1. Comparaison de propriétés d'une antenne patch sur substrats PLA et FR4 [32].

| Far-field Monitor at 2.45GHz for proposed and reference antennas | Proposed antenna (Substrate=PLA) |                | Reference antenna (Substrate= FR4) |                |
|--|----------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
|  | $h=1.7\text{mm.}$                | $h=3\text{mm}$ | $h=1.7\text{mm}$                   | $h=3\text{mm}$ |
| Directivity  | 7.583 dBi                        | 7.54 dBi       | 7.013 dBi                          | 6.915 dBi      |
| Radiation Efficiency   | -1.582 dB                        | -1.399 dB      | -4.338 dB                          | -3.551 dB      |
| Total Efficiency   | -2.289 dB                        | -1.498 dB      | -4.521 dB                          | -3.630 dB      |

On note que l'antenne réalisée sur le substrat PLA est un peu plus directive que l'antenne réalisée sur le substrat FR-4. Son efficacité de rayonnement est également plus élevée.

D'autres travaux de recherche sur la réalisation d'une antenne sur un substrat biosourcé biodégradable composé de succinate de polybutylène (PBS) ont été menés par M. H. Ullah en

2015 [33]. Ce substrat présente des propriétés comparables à celles du PBS pétrochimique. Comme le montre la figure I-7, ce nouveau biopolymère a été fabriqué par la polycondensation de l'acide succinique et de butanediol (BDO). Cependant, pour avoir un substrat épais (1.2 mm), M. H. Ullah a mélangé le PBS avec un isolant thermique fabriqué à partir de déchets de son de riz (Figure I-7). Les résultats d'analyse ont montré que ce PBS a de bonnes propriétés mécaniques et résiste bien à la chaleur. Des images de l'antenne réalisée sur ce nouveau substrat sont présentées sur la figure I-8.

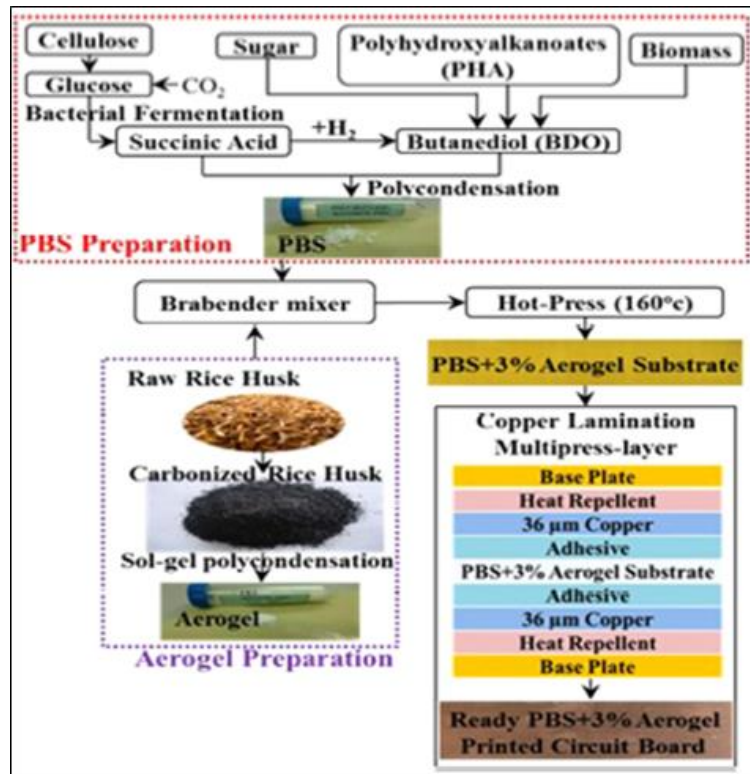


Figure I-7. Procédé de fabrication du substrat biosourcé et biodégradable PBS [33].

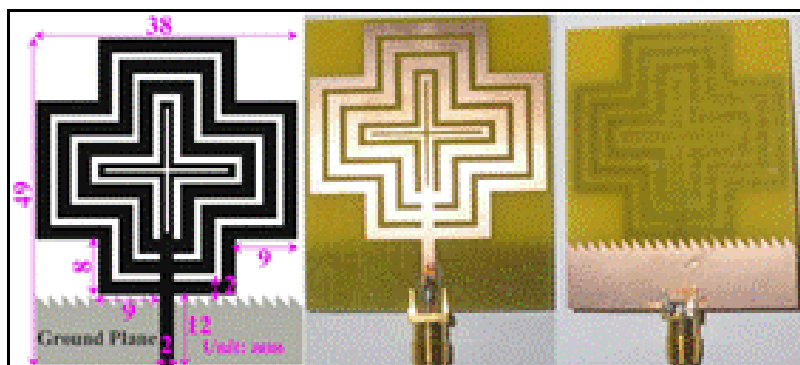


Figure I-8. Images de l'antenne patch réalisée sur un substrat PBS [33].

Nous pouvons également mentionner d'autres recherches menées par Hwang et Rogers sur la réalisation de puces biodégradables sur un substrat en soie naturelle, en utilisant du



magnésium (Mg) en tant que matériau conducteur, de l'oxyde de magnésium (MgO) en tant que diélectrique et des nanomembranes en silicium monocristallin (Si) en tant que semi-conducteurs. Les avantages de ces matériaux sont leur solubilité dans l'eau et leur dégradation par voie enzymatique [34]. La figure I-9, montre des images de la puce électronique (a, b), le processus de dissolution dans l'eau (c) ainsi que les réactions chimiques de chaque matériau avec l'eau (d).

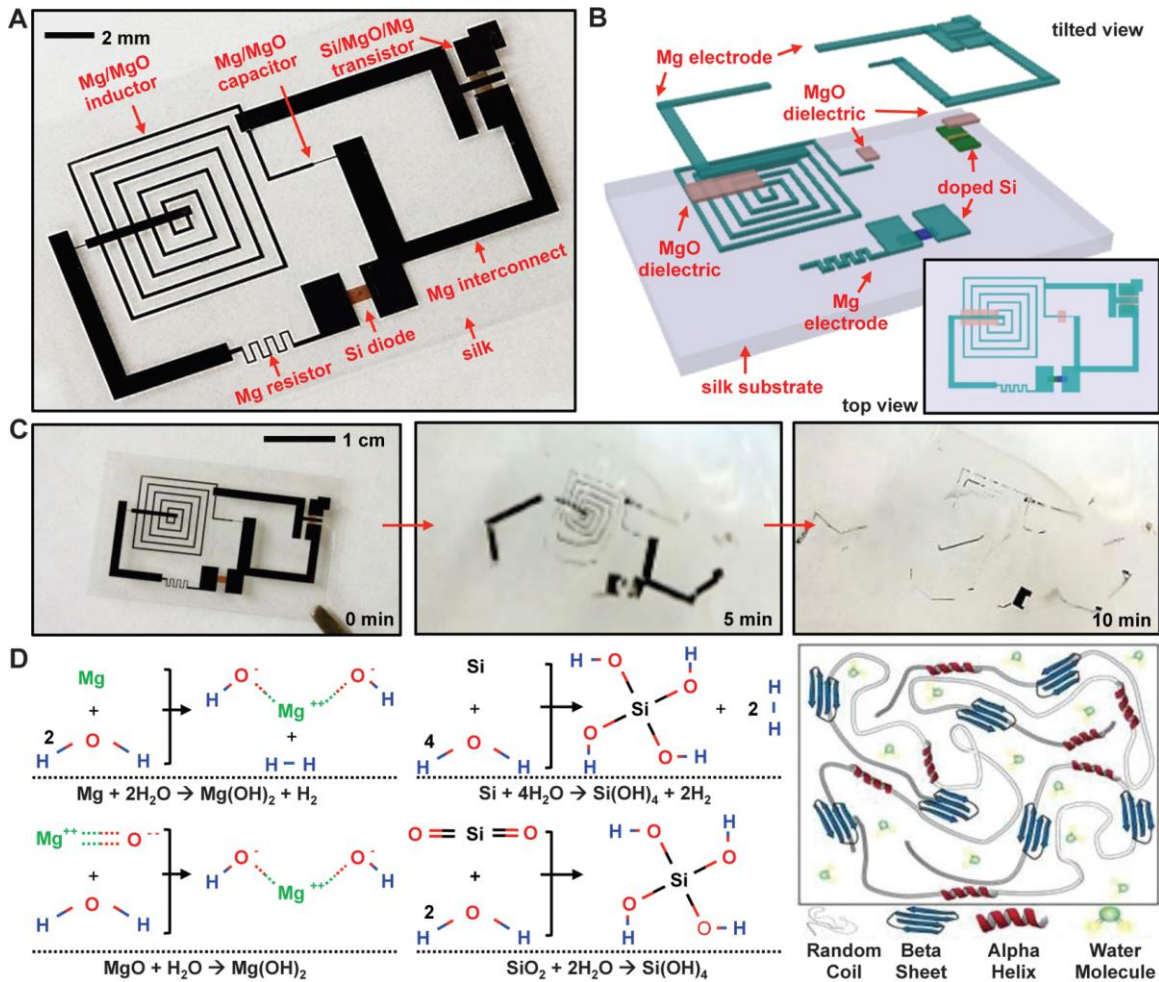


Figure I-9. Images de la puce électronique réalisée sur un substrat en soie (a, b), le processus de dissolution de la puce dans l'eau (c) et les réactions chimiques de chaque matériau avec l'eau (d) [34].

Ce procédé très ingénieux pourrait offrir un éventail d'applications dans de nombreux domaines. Ainsi, il pourrait révolutionner à très long terme, la question du recyclage des matériaux électroniques en développant des produits, comme par exemple des téléphones portables, solubles et donc moins nocifs pour l'environnement.

## I.1.7. Biopolymères étudiés dans ces travaux

### I.1.7.1. Acide Poly Lactique (PLA)

L'acide poly lactique (PLA), est le biopolymère le plus utilisé. C'est un thermoplastique obtenu à partir de ressources 100 % renouvelables [35], [36]. Il appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés à partir d' $\alpha$ -hydroxyacides [37]. Le PLA a été synthétisé pour la première fois au milieu du XIXe siècle (1845). Compte tenu de son coût de production, l'utilisation du PLA était limitée à quelques usages, notamment dans le secteur biomédical [38]. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que ce biopolymère connaît un succès grandissant, il est devenu le premier polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle [39]. NatureWorks est un fabricant majeur de PLA qui utilise le maïs comme matière première. Il produit le PLA sous le nom commercial de "Ingeo fiber" [40]. La production d'acide poly lactique se fait en deux grandes étapes, d'abord l'obtention d'acide lactique par fermentation puis la polymérisation de l'acide lactique pour devenir de l'acide poly lactique.

L'acide lactique est un monomère obtenu par un processus de fermentation du glucose. Ce dernier est extrait de l'amidon contenu dans du maïs, de la betterave ou de la canne à sucre. Une fois l'acide lactique obtenu, l'acide poly lactique peut être synthétisé suivant différentes voies: polycondensation directe, polycondensation par déshydratation azéotropique ou polymérisation par ouverture de cycle (figure I-10).

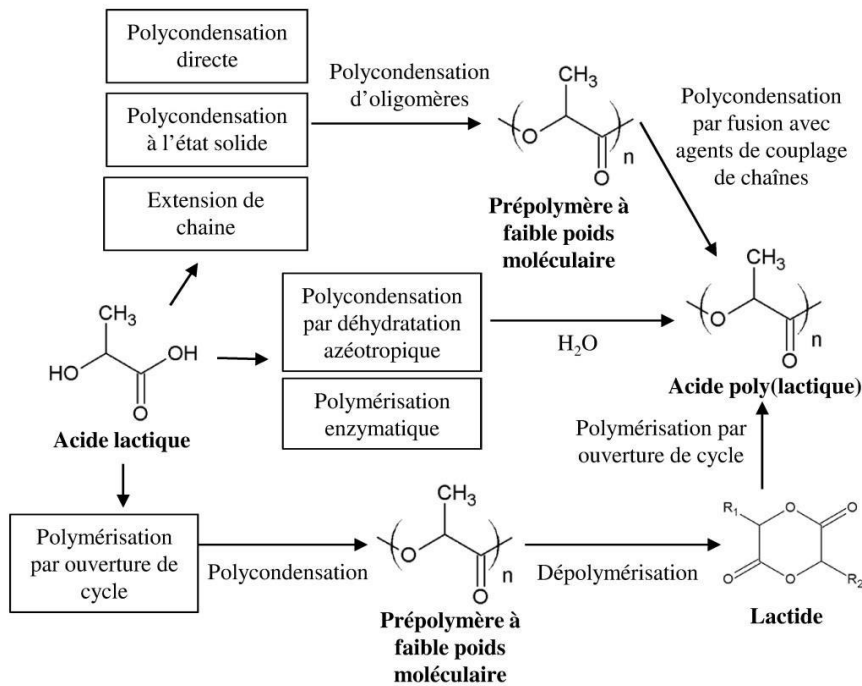


Figure I-10. Différentes voies de synthèse de l'acide poly lactique [41].



➤ **Polycondensation directe**

Cette méthode permet de produire des polymères de faible masse moléculaire, cela est lié à la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Il est possible d'améliorer le rendement de cette réaction en ajoutant des agents de couplage de chaînes, mais cela augmente les coûts de production [37].

➤ **Polycondensation par déshydratation azéotropique**

Cette méthode est basée sur la déshydratation de l'acide lactique, sous pression réduite, à 130 °C pendant quelques heures, ce qui permet de retirer l'eau produite par la réaction de condensation. Ce procédé permet d'obtenir directement un polymère de haute masse moléculaire [42]. Cependant, l'acide poly lactique obtenu, contient une grande quantité de catalyseur utilisé lors de la synthèse ce qui peut poser des problèmes lors de l'utilisation de ce polymère [37].

➤ **Polymérisation par ouverture du cycle**

C'est la méthode la plus utilisée par les industriels, elle permet de produire des PLA de masse molaire élevée. Dans un premier temps, l'acide lactique est prépolymérisé sous vide à haute température pour donner un acide poly lactique de faible masse moléculaire, qui par la suite est dépolymérisé en présence d'un catalyseur sous faible pression pour devenir du lactide [37]. Ce dernier est polymérisé par ouverture de cycle par une distillation sous pression et sans solvant, pour produire un acide poly lactique de haut poids moléculaire et de très grande pureté [43].

Comme tout polymère thermoplastique, les propriétés du PLA (mécaniques, physico-chimiques, thermiques...) dépendent de plusieurs facteurs tels que la structure moléculaire, la masse molaire et la cristallinité [43], [44].

Le PLA présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques, avec une résistance à la traction de l'ordre de 50 à 60 MPa et un module de Young de 3 à 4 GPa. De plus, il est non toxique et biodégradable [38]. Cependant, ses propriétés thermiques limitent son utilisation. En cause, une température d'exploitation maximale comprise entre 50 et 60°C. Le tableau I-2 présente une comparaison de propriétés mécaniques, physiques et thermiques du PLA avec celles du PET, du PEN et du polyimide.

Tableau I-2. Comparaison des propriétés du PLA avec celles de polymères classiques [45].

| Propriétés                                       | PLA  | Polyimide | PET       | PEN   |
|--|------|-----------|-----------|-------|
| <b>Propriétés mécaniques</b>                     |      |           |           |       |
| Elongation à la rupture (%)                      | 6    | 8-70      | 60-165    | 60    |
| Module de Young (GPa)                            | 3,5  | 2-3       | 2-4       | 5-5,5 |
| Résistance à la traction (MPa)                   | 53   | 70-150    | 80        | 200   |
| Résistance aux chocs - IZOD (J.m <sup>-1</sup> ) | 16   | 80        | 13-35     | ---   |
| <b>Propriétés physiques</b>                      |      |           |           |       |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )            | 1,24 | 1,42      | 1,3-1,4   | 1,36  |
| Absorption d'eau (%)                             | 0,3  | 0,2-2,9   | <0,7      | 0,4   |
| <b>Propriétés thermiques</b>                     |      |           |           |       |
| Temp. maximale d'exploitation (°C)               | 55   | 250-320   | 115-170   | 155   |
| Temp. minimale d'exploitation (°C)               | -10  | -270      | -40 à -60 | ---   |

Il est à noter que des recherches sont menées afin d'améliorer les propriétés mécaniques du PLA en se basant sur le mélange avec d'autres polymères tels que le polyéthylène [46] et le polyhydroxyalcanoate [47].

### I.1.7.2. Palmitate de cellulose (CP)

La cellulose est un biopolymère de la famille des polysaccharides. Elle représente la molécule la plus abondante sur terre. Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques tels que les plantes et certaines bactéries. Ce biopolymère présente un grand intérêt du point de vue industriel, il est l'élément majoritaire constituant les fibres naturelles comme le coton, le jute, la ramie, le chanvre et le lin.

La cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréorégulière composée de maillons de glucose. Le nombre de ces maillons ou le degré de polymérisation varie en fonction de l'origine de la cellulose.

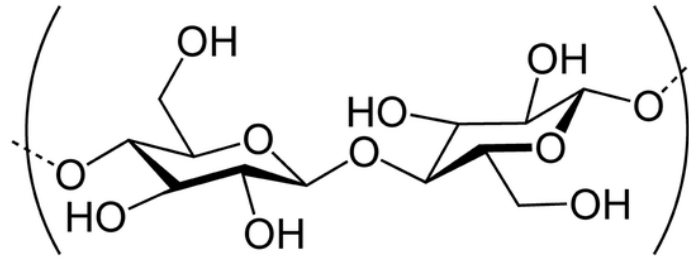


Figure I-11. Structure de la cellulose [48].

La cellulose est une substance naturelle, semi cristalline pratiquement insoluble dans les solutions alcalines, les acides dilués et l'eau. Elle est soluble dans très peu de solvants, le plus connu et le plus utilisé est un mélange de chlorure de lithium et de diméthyle acétamide. La cellulose peut être utilisée dans des matériaux composites comme matrice polymère, en particulier dans les celluloses étherifiées comme le méthyle hydroxyéthyle cellulose, ou encore dans les celluloses estérifiées (acétate de cellulose, acétate butyrate de cellulose, palmitate de cellulose ...). La cellulose estérifiée est très utilisée pour la formation de films flexibles et transparents présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. Cependant, les dérivés cellulosiques sont moins biodégradables que la cellulose.

Plusieurs méthodes sont utilisées afin de modifier chimiquement la cellulose pour obtenir des matériaux hydrophobes. Une des méthodes les plus utilisées est le greffage sur la cellulose d'acides gras issus d'huiles végétales. Ces acides gras sont utilisés sous formes de chlorures d'acides car ces derniers sont plus réactifs.

Le palmitate de cellulose (CP) utilisé dans ce travail est un biopolymère synthétisé par des enseignants chercheurs chimistes de l'Université d'Artois. Il est obtenu par estérification de la cellulose par un chlorure d'acide (figure I-12). Des chlorures d'acides gras saturés avec un nombre de carbone variant de 8 à 18 ou un chlorure d'acide gras monoinsaturé et de la cellulose en solution sont utilisés [49]. La cellulose est dissoute dans un système de solvant particulier: chlorure de lithium / N,N-diméthylacétamide (LiCl / DMAc). La synthèse a lieu en milieu homogène. Cette réaction se déroule également en présence d'un catalyseur basique, le N,N-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP), qui a pour rôle d'augmenter la vitesse de la réaction [50], [51].

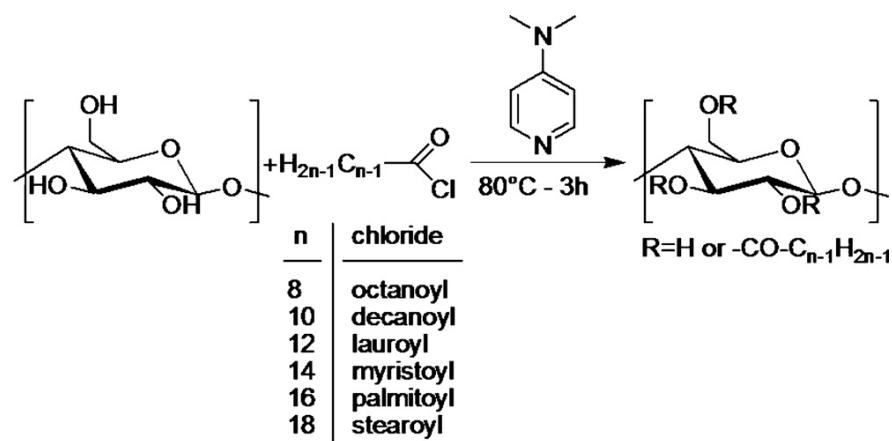


Figure I-12. Estérification de la cellulose par un chlorure d'acide [50].

La synthèse du palmitate de cellulose est effectuée en utilisant un four à microondes domestique de puissance moyenne réglée à 180 W. L'utilisation des microondes permet d'une part de favoriser les réactions chimiques et d'autre part, de diminuer fortement les temps de réaction par rapport à une activation par chauffage classique, tout en obtenant les mêmes résultats de synthèse (3 minutes au lieu de 3 heures lors d'un chauffage classique) [52]. Cette méthode permet d'avoir du palmitate de cellulose sous une forme semblable à du coton.

Le tableau I-3 fait la comparaison entre les propriétés du CP et celles du PLA (présentées dans le tableau I-2). Nous constatons que les valeurs d'élongation à la rupture et la température maximale d'exploitation du film CP sont beaucoup plus grandes que celles du PLA, alors que les valeurs de module de Young et de la résistance à la traction restent bien inférieures à celles du PLA. Enfin, le palmitate de cellulose synthétisé peut être qualifié d'hydrophobe [51].

Tableau I-3. Comparaison des propriétés du CP et celles du PLA.

| Propriétés                            | CP   | PLA  |
|---------------------------------------|------|------|
| <b>Propriétés mécaniques</b>          |      |      |
| Elongation à la rupture (%)           | 40   | 6    |
| Module de Young (GPa)                 | 0,19 | 3,5  |
| Résistance à la traction (MPa)        | 10,1 | 53   |
| Angle de contact $\theta$ (°)         | 103  | 80   |
| <b>Propriétés physiques</b>           |      |      |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) | 0,94 | 1,24 |
| <b>Propriétés thermiques</b>          |      |      |
| Temp. maximale d'exploitation (°C)    | 100  | 55   |

### **I.1.8. Conclusion**

Durant ces dernières années, une grande diversité de matériaux biopolymères a été explorée dans plusieurs domaines. Différentes technologies de fabrication ainsi qu'une grande variété d'applications ont été développées. En électronique, les biopolymères présentent une alternative plus respectueuse de l'environnement que les polymères conventionnels, leur exploitation va nous permettre de réduire les problèmes environnementaux dans les prochaines années. Cependant, l'utilisation de ces matériaux en électronique nécessite la connaissance fine de leurs propriétés, en particulier les propriétés thermiques et diélectriques.

Dans la suite de ce chapitre, nous faisons un rappel sur ces propriétés et les méthodes de caractérisation associées.

## **I.2. Propriétés thermiques des matériaux biopolymères**

### **I.2.1. Introduction**

La connaissance des propriétés thermiques des matériaux utilisés dans les applications électroniques est indispensable. La conductivité thermique est l'une des propriétés utilisées pour quantifier le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur. Plus elle est faible, plus le matériau est isolant thermique. L'évolution des propriétés thermiques des matériaux biopolymères dépend de plusieurs facteurs dont la nature du monomère, l'orientation des chaînes, la cristallinité ainsi que la masse molaire [53]. Dans le cadre de ces travaux nous caractérisons les biopolymères PLA et CP en films minces, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, et en films épais de quelques centaines de micromètres d'épaisseur. Un rappel des propriétés thermiques d'un matériau ainsi qu'une brève description des méthodes de détermination de la conductivité thermique sont donnés dans cette partie.

### **I.2.2. Définition des propriétés thermiques**

Nous rappelons ici les définitions de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique et de l'effusivité thermique.

### I.2.2.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique  $k$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est une grandeur physique qui caractérise le transfert thermique par conduction dans un matériau. Elle permet de calculer le flux de chaleur par mètre carré, traversant un matériau d'un mètre d'épaisseur pour une différence de température ( $T$ ) d'un degré entre ses deux faces (figure I-13). Selon la loi de Fourier, la relation entre la densité de flux thermique  $\phi$  ( $\text{W.m}^{-2}$ ) et la conductivité thermique est donnée par la relation (équation I-1) :

$$\phi = -k \text{ Grad } T \quad (\text{I-1})$$

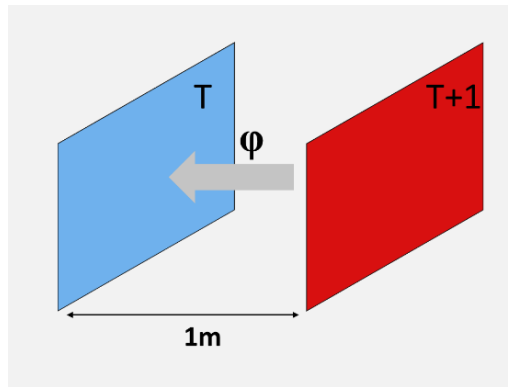


Figure I-13. Transfert thermique entre deux surfaces.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de conduction thermique au sein de la matière, les thermiciens utilisent le premier principe de la thermodynamique qui conduit à l'équation de la chaleur sous la forme :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{Div} \phi \quad (\text{I-2})$$

Avec  $\rho$  la masse volumique en  $\text{Kg.m}^{-3}$  et  $c_p$  la capacité thermique massique à pression constante en  $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Dans un milieu isotrope et homogène, en introduisant l'équation de Fourier, l'équation I-2 devient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c_p} \nabla^2 T \quad (\text{I-3})$$

Comme le montre la figure I-14 [54], la conductivité thermique des métaux est 10 à 100 fois plus grande que celles des autres matériaux, à l'exception du diamant qui a une conductivité thermique élevée, entre 1000 et 2600  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

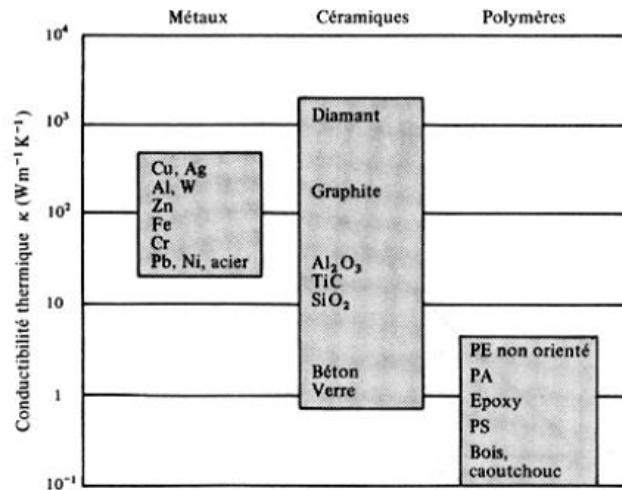


Figure I-14. Conductivité thermique de différents matériaux [54].

### I.2.2.2. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique  $\alpha$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est une propriété thermique qui détermine la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur entre deux points. Elle dépend de la conductivité thermique  $k$ , de la masse volumique  $\rho$  et la capacité thermique massique  $c_p$  (équation I-4) :

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (\text{I-4})$$

### I.2.2.3. Effusivité thermique

L'effusivité thermique  $e$  ( $\text{J}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}.\text{K}^{-1}$ ) représente l'aptitude d'un matériau à absorber ou restituer une certaine puissance thermique. Si le matériau absorbe rapidement de l'énergie sans se réchauffer notablement en surface, la valeur de l'effusivité thermique est élevée. Si le matériau absorbe peu de chaleur et se réchauffe rapidement en surface, la valeur de l'effusivité thermique devient faible. L'effusivité thermique est calculée par la racine carrée du produit de la conductivité thermique  $k$ , de la masse volumique  $\rho$  et de la capacité thermique  $c_p$  [55] :

$$e = \sqrt{k \cdot \rho \cdot c_p} \quad (\text{I-5})$$

## I.2.3. Méthodes de mesure de la conductivité thermique

Le choix d'une méthode de mesure de la conductivité thermique dépend de plusieurs critères, comme par exemple le type de régime thermique (permanent ou transitoire), le type et la forme du matériau (granulé, lisse, 2D, 3D...), et la simplicité de la méthode. Dans cette partie nous présentons les principales méthodes de mesures.

### I.2.3.1. Méthode du flux thermique radial

La méthode du flux thermique radial est basée sur l'étude de la répartition de température dans un cylindre. Cette méthode a été utilisée dans un premier temps pour caractériser les liquides et les gaz. Par la suite, elle a été utilisée pour caractériser les solides.

Dans cette méthode, le matériau à caractériser est introduit entre deux cylindres comme le montre la figure I-15. Un conducteur métallique utilisé comme élément chauffant, est placé au centre du premier cylindre. L'ensemble est introduit dans le deuxième cylindre. Des thermocouples sont placés près de l'échantillon à caractériser afin de mesurer le gradient de température le long de l'axe central [56], [57]. La conductivité thermique est déterminée en utilisant l'équation I-6, avec  $T_i$  et  $T_0$  les températures mesurées aux différents rayons  $r_i$  et  $r_0$  et  $L$  est la longueur du cylindre comme le montre la figure I-15.

$$k = \frac{\varphi \ln(r_0/r_i)}{2\pi L(T_i - T_0)} \quad (I-6)$$

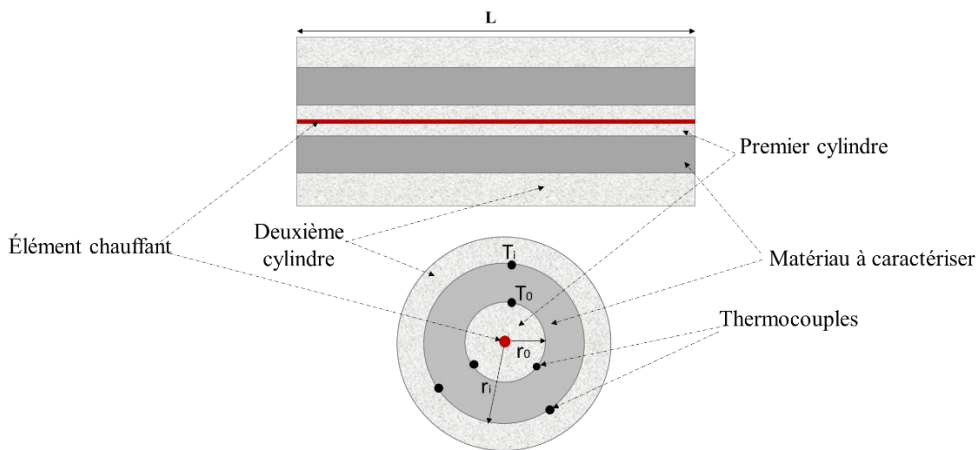


Figure I-15. Cellule de mesure de la conductivité thermique par la méthode du flux radial.

### I.2.3.2. Méthode de la plaque chaude gardée

La méthode de la plaque chaude gardée est aussi une méthode en régime permanent. Elle est très utilisée pour mesurer la conductivité thermique des isolants, comme par exemple les matériaux utilisés dans le bâtiment [58]. Comme le montre la figure I-16, cette méthode repose sur l'utilisation d'un conducteur électrique inséré dans une plaque chaude placée entre deux plaques de l'échantillon à caractériser. Ces dernières sont à leur tour couvertes par deux plaques froides. Le flux de chaleur traversant les échantillons diffuse dans les deux sens. Le gradient de



température  $\Delta T$  entre deux plaques, froide et chaude, est mesuré par des thermocouples et permet de déterminer la conductivité thermique en utilisant l'équation I-7 [59] :

$$k = \frac{\varphi \cdot d}{2 \cdot S \cdot \Delta T} \quad (\text{I-7})$$

Avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon et  $S$  est la surface de la plaque chaude.

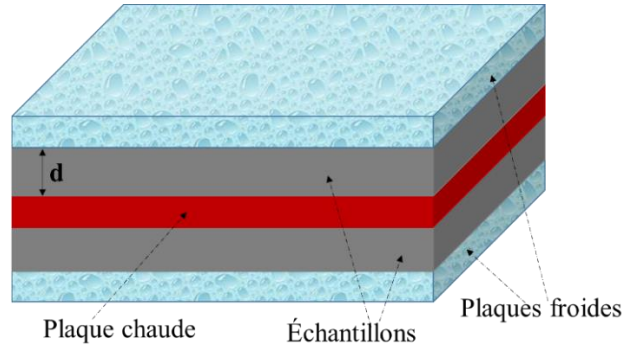


Figure I-16. Principe de mesure pour la méthode de la plaque chaude gardée.

### I.2.3.3. Méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud est la méthode transitoire la plus connue et la plus utilisée dans l'industrie pour mesurer la conductivité thermique. Elle était utilisée à l'origine pour caractériser les liquides. Elle fut étendue par la suite à la caractérisation des poudres, des gaz et des matériaux solides [60]. C'est une méthode constituée d'un fil métallique, placé entre deux échantillons du matériau à caractériser. Les dimensions de l'échantillon sont choisies de manière à satisfaire l'hypothèse d'un milieu semi-infini pour que le transfert thermique autour du fil soit radial pendant un temps suffisamment long. Un flux de chaleur  $\varphi$  est produit localement et permet de réchauffer le matériau (figure I-17). Un thermocouple placé à une distance  $r$  du fil mesure alors l'élévation de la température au cours du temps [61].

Les variations de température en fonction du temps, à une distance  $r$  de la source de la chaleur, sont données par [62] :

$$\Delta T(r, t) = \frac{\varphi}{4\pi k} \ln\left(\frac{4t\alpha}{r^2 C}\right) \quad (\text{I-8})$$

Où  $C = \exp(\gamma)$  avec  $\gamma = 0,5772$  la constante d'Euler,  $\alpha$  est la diffusivité thermique du matériau et  $k$  la conductivité thermique.

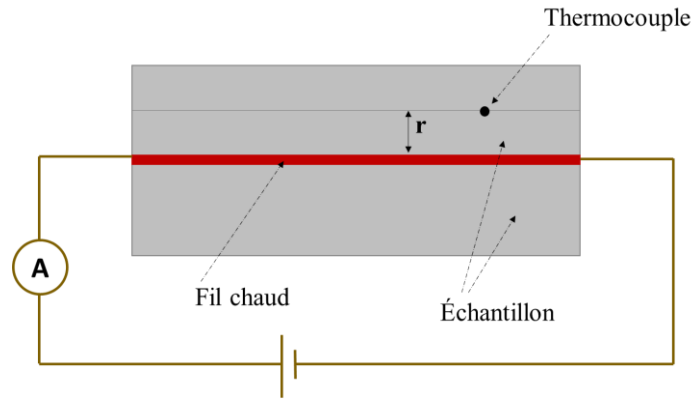


Figure I-17. Schéma de principe de la méthode du fil chaud.

#### I.2.3.4. Méthode flash

La méthode flash ou "Laser Flash Analysis" (LFA) est la méthode transitoire la plus utilisée pour la mesure de la diffusivité thermique des matériaux. Elle repose sur l'interprétation de la réponse temporelle d'un échantillon soumis à une impulsion thermique (figure I-18). La source lumineuse chauffe la surface de l'échantillon de façon homogène. La température sur la face arrière de l'échantillon est alors relevée (caméra thermique, thermocouple, capteur infrarouge) [63]. Le modèle proposé par Parker [64] considère que le faisceau incident est uniforme, et que la surface de mesure est beaucoup plus petite que la surface éclairée. La propagation se fait dans l'échantillon de manière unidirectionnelle. La température croît sous l'influence de l'impulsion de chaleur, puis elle décroît jusqu'à la température ambiante. Le demi-temps  $t_{1/2}$  pour atteindre la température maximale peut être utilisé pour calculer la diffusivité thermique au moyen de l'équation I-9 [63].

$$\alpha = \frac{1,38d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (I-9)$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon.

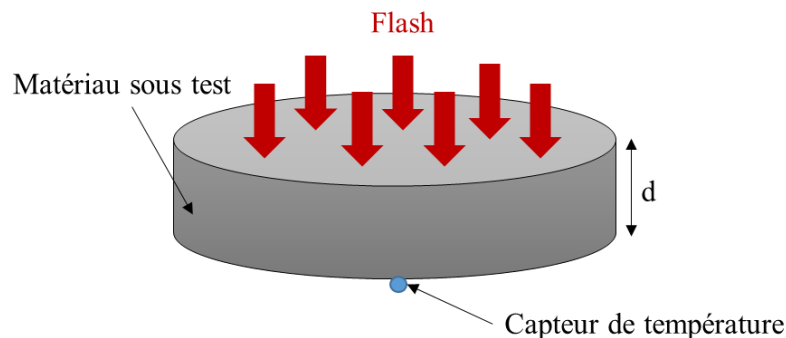


Figure I-18. Schéma de principe de la méthode flash.

### I.2.3.5. Méthode de microscopie thermique à sonde locale (SThM)

Cette méthode a été développée en 1986 par Williams [65]. Elle utilise les principes de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscope) équipé d'une pointe avec une sonde thermique (figure I-19). Cette pointe thermosensible permet l'acquisition simultanée des images de la topographie et du profil de température de la surface de l'échantillon. Elle est constituée d'un filament de tungstène taillé en pointe et recouvert d'une couche d'isolant hormis à son extrémité. Une couche de nickel est ensuite déposée sur l'ensemble afin de réaliser une jonction thermocouple en son extrémité. La sonde est amenée au plus près de la surface de l'échantillon et un transfert de chaleur se produit entre la pointe et le matériau, transfert qui varie en fonction de la distance sonde-échantillon. L'asservissement vertical de la pointe est réalisé par le maintien de la température de la pointe et permet l'étude du relief de la surface. Ce mode de fonctionnement permet d'obtenir une image topographique du matériau.

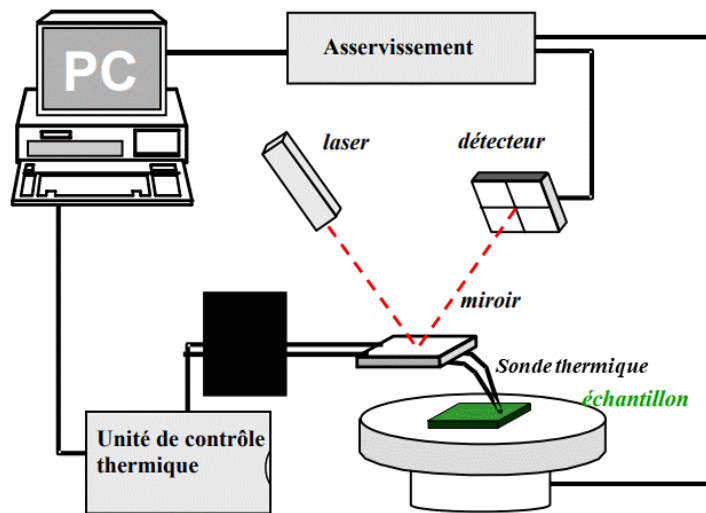


Figure I-19. Schéma de principe du microscope thermique à sonde locale [66].

Pour déterminer la conductivité thermique d'un matériau, la température de la sonde est maintenue constante à chaque instant. Pour ce faire, un dispositif électronique mesure, interprète et corrige les variations de tensions aux bornes de la sonde. Comparée à une tension de référence, la tension mesurée renseigne sur la variation de puissance électrique nécessaire au maintien de la température de la sonde. Cette variation de puissance  $\Delta P$  est directement liée à la conductivité thermique  $k$  de l'échantillon selon la relation [67] :

$$k = \frac{2\Delta P}{\pi\Delta T b} \quad (\text{I-10})$$

où  $\Delta T$  désigne la différence de température entre la pointe et l'échantillon et  $b$  est le rayon de l'aire de contact supposée discoïdale.

### I.2.3.6. Méthode 3-omega

En 1987, D. G. Cahill fut le premier à utiliser la méthode  $3\omega$  pour caractériser les solides à faible conductivité thermique [68]. Ensuite, il l'a utilisée pour mesurer la conductivité thermique des films minces de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur [69].

La méthode  $3\omega$  utilise une ligne métallique filamentaire de longueur  $l$  et de largeur  $2b$  déposée sur la surface du matériau à caractériser (figure I-20). Dans cette méthode la ligne est utilisée à la fois comme élément chauffant et comme sonde de température. Un courant sinusoïdal  $i(t)$ , à la fréquence  $\omega$ , est injecté dans la ligne métallique résistive ainsi créée, provoquant par effet Joule des variations de température à la fréquence  $2\omega$ . Etant donné que la résistance du fil dépend de la température, celle-ci varie aussi à la fréquence  $2\omega$ . Aussi, la différence de potentiel aux bornes du fil contient une composante à la troisième harmonique ( $3\omega$ ) résultant du produit de  $i(t)$  (fréquence  $\omega$ ) par la résistance  $R(t)$  (fréquence  $2\omega$ ). Cette troisième harmonique est utilisée pour déduire l'amplitude et la phase des oscillations de température de la ligne filamentaire. L'analyse de la variation de l'amplitude de ces oscillations de température en fonction de la fréquence, nous permet de déterminer la conductivité thermique du matériau caractérisé, sur lequel est placée la ligne filamentaire.

Cette méthode est compatible avec divers matériaux, des matériaux poreux [70], des nanostructures telles que les nanotubes de carbone [71], des solides non diélectriques et des fluides [72] ou encore des polymères [73], [74]. Ce large spectre de possibilités associé à la simplicité de la technique montre l'intérêt de la méthode  $3\omega$  pour la mesure de la conductivité thermique.

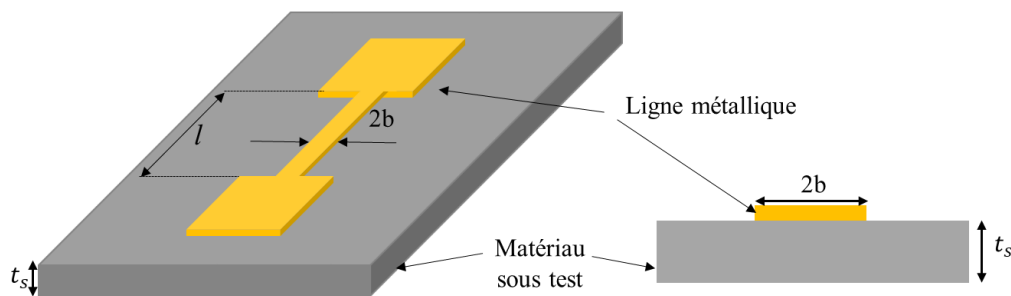


Figure I-20. Géométrie de la ligne métallique filamentaire utilisée pour la mesure  $3\omega$ .

### I.2.4. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation thermique

Le tableau I-4, résume les avantages et les inconvénients des méthodes de caractérisation présentées ci-dessus.

Tableau I-4. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation thermique.

| Méthode                      | Avantages  | Inconvénients  |
|------------------------------|--|--|
| <b>Flux thermique radial</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Convient aux matériaux solides et liquides ou encore les échantillons sous formes de fibres.</li> <li>- Mesure possible à haute température.</li> <li>- Bonne précision.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande taille de l'échantillon (en forme de cylindre).</li> <li>- Temps de mesure long.</li> </ul>  |
| <b>Plaque chaude gardée</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaptable à une grande gamme de matériaux (mousses, bétons, plastiques, verres...)</li> <li>- Bonne précision.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Limitée par la forme de l'échantillon (grande taille, planéité, qualité de surface).</li> <li>- Limitée à des matériaux à faible conductivité.</li> <li>- Temps de mesure long.</li> </ul>  |
| <b>Fil chaud</b>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapide et simple.</li> <li>- Compatible avec différents types de matériaux (poudre, gaz, liquide, solide).</li> <li>- Très bonne précision.</li> </ul>                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fil fragile.</li> <li>- Limitée à des matériaux à faible conductivité thermique.</li> </ul>   |
| <b>Flash</b>                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Compatible avec les conducteurs et les isolants de masses importantes utilisés dans la construction de bâtiments.</li> <li>- Bonne précision.</li> <li>- Rapide.</li> </ul>         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas vraiment compatible avec les isolants de faible masse, à cause de l'absorption surfacique du flux, particulièrement pour les matériaux très poreux.</li> <li>- Pas de mesure directe de la conductivité thermique.</li> </ul> |
| <b>SThM</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne précision.</li> <li>- Mesure de la conductivité thermique à l'échelle nanométrique.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fragilité des pointes</li> <li>- Equipement relativement cher.</li> <li>- Temps de mesure relativement long.</li> </ul>   |
| <b>3-omega</b>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne précision.</li> <li>- Equilibre thermique vite atteint.</li> <li>- Bon rapport qualité/prix.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Uniquement pour les matériaux non-conducteurs.</li> <li>- Préparation de l'échantillon (dépôt de la ligne métallique sur le matériau étudié).</li> <li>- Temps de mesure relativement long.</li> </ul>                            |

### **I.2.5. Conclusion**

Dans cette partie du chapitre, plusieurs techniques permettant de déterminer les propriétés thermiques des matériaux ont été présentées. Le choix d'une méthode est lié aux besoins spécifiques des travaux menés. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi la méthode  $3\omega$ , car elle est bien adaptée à la mesure de la conductivité thermique des biopolymères flexibles en films minces (de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) mais aussi en films épais (de quelques centaines de micromètres d'épaisseur). La méthode sera plus largement décrite dans le chapitre III de cette thèse.

## **I.3. Propriétés diélectriques des matériaux**

### **I.3.1. Introduction**

Cette partie présente un certain nombre de notions importantes sur les propriétés diélectriques des matériaux. D'abord nous rappelons qu'un matériau est dit diélectrique lorsqu'il ne contient pas de charges libres dans sa structure et ne permet pas la circulation d'un courant de façon macroscopique lorsqu'il est soumis à une tension continue. Il est d'ailleurs parfois appelé isolant électrique. Cependant, les charges positives et négatives de ce même matériau qui sont liées bougent sous l'influence d'un champ électrique, les premières dans le sens du champ et les secondes dans le sens opposé créant ainsi des dipôles électriques au niveau microscopique.

Nous commençons par donner les équations de base permettant de décrire la propagation d'ondes électromagnétiques dans un matériau. Puis dans un second temps nous présentons brièvement les principales méthodes de caractérisation électromagnétique.

### **I.3.2. Propagation des ondes électromagnétiques dans les matériaux**

Les répartitions des champs électrique et magnétique dans un matériau traversé par une onde électromagnétique, sont fonction des propriétés électriques associées à la permittivité diélectrique et des propriétés magnétiques associées à la perméabilité magnétique. En régime harmonique et dans un milieu linéaire homogène et isotrope, les relations qui lient les champs et ces propriétés sont exprimées par les équations de Maxwell :

$$\text{rot}\vec{E} = -j\mu\omega\vec{H} \quad (\text{I-11})$$

$$\text{rot}\vec{H} = j\mu\epsilon\vec{E} + \sigma\vec{E} \quad (\text{I-12})$$

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (\text{I-13})$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad (\text{I-14})$$

Où  $\vec{E}$  est le vecteur du champ électrique en  $\text{V.m}^{-1}$ ,  $\vec{H}$  est le vecteur du champ magnétique en  $\text{A.m}^{-1}$ ,  $\varepsilon$  est la permittivité diélectrique en  $\text{F.m}^{-1}$ ,  $\sigma$  est la conductivité électrique en  $\text{S.m}^{-1}$ ,  $\mu$  est la perméabilité magnétique en  $\text{H.m}^{-1}$  et  $\rho$  la densité de charge électrique en  $\text{C.m}^{-3}$ .

Pour une onde plane se propageant dans l'espace, les deux vecteurs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre et oscillent perpendiculairement à la direction de propagation. Le mode de propagation de cette onde est dit mode TEM (transverse électromagnétique) (figure I-21).

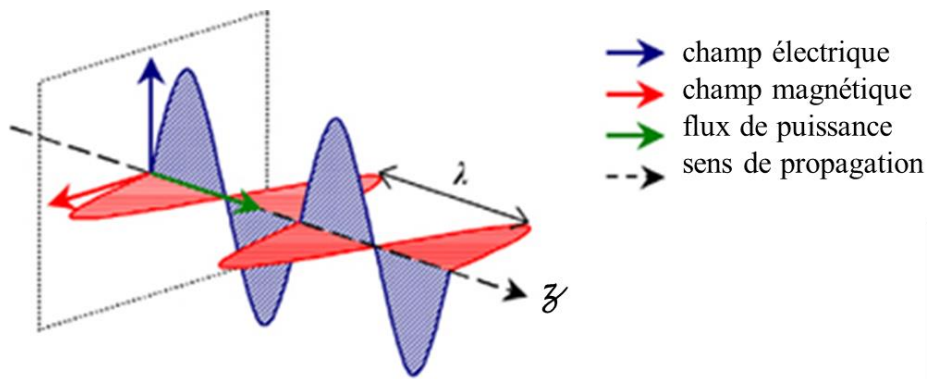


Figure I-21. Représentation d'une onde électromagnétique [75].

L'équation de propagation de l'onde correspondant au champ électrique dans un milieu homogène est déterminée à partir des équations de Maxwell. Cette équation s'écrit sous la forme :

$$\Delta \vec{E} + \gamma^2 \vec{E} = 0 \quad (\text{I-15})$$

Avec

$$\gamma^2 = j\omega\mu(\sigma + j\omega\varepsilon) \quad (\text{I-16})$$

$\gamma$  est la constante de propagation. Elle dépend des caractéristiques électriques et magnétiques du milieu de propagation.

$$E(z, t) = E_0 e^{-\alpha z} e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (\text{I-17})$$

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad (\text{I-18})$$

$$\alpha = \omega\sqrt{\mu} \sqrt{-\frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{\sigma^2}{4\omega^2}}} \quad \text{et} \quad \beta = \omega\sqrt{\mu} \sqrt{\frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{\sigma^2}{4\omega^2}}} \quad (\text{I-19})$$

où  $\mu$  est réel,  $\alpha$  est la constante d'atténuation en  $\text{Np.m}^{-1}$ ,  $\beta$  la constante de phase en  $\text{rad.m}^{-1}$ , et  $\omega=2\pi f$  est la pulsation angulaire à la fréquence  $f$ , en  $\text{rad.s}^{-1}$ .

### I.3.3. Permittivité diélectrique complexe

Un matériau diélectrique est caractérisé par sa permittivité complexe  $\epsilon^*$  représentant le mouvement des charges liées (ou plus exactement, la redistribution locale des charges liées) sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$ . En considérant un milieu linéaire, homogène et isotrope, le vecteur induction électrique  $\vec{D}$  ( $\text{C.m}^{-2}$ ) s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon^* \vec{E} \quad (\text{I-20})$$

La permittivité diélectrique est une grandeur complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\text{I-21})$$

La permittivité absolue  $\epsilon^*$  est dite relative ( $\epsilon_r^*$ ) lorsqu'elle est normalisée par rapport à la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$ ) :

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 \quad (\text{I-22})$$

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r (1 - j \tan \delta) \quad (\text{I-23})$$

Le terme  $\epsilon_r'$ , qui est égale à  $\epsilon_r$ , est appelé permittivité diélectrique relative. Il est associé à la capacité du matériau à stocker de l'énergie électrique, alors que le terme  $\epsilon_r''$  est associé à la dissipation d'énergie ou l'absorption d'énergie dans le matériau. La tangente de l'angle de pertes,  $\tan\delta$ , correspond au rapport de l'énergie perdue sur l'énergie stockée. Elle peut être déterminée de la façon suivante (figure I-22) :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{I-24})$$

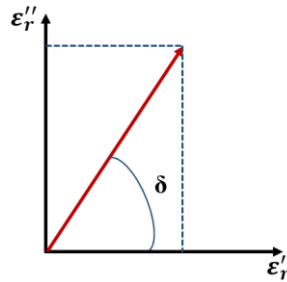


Figure I-22. Détermination de la tangente de l'angle de pertes d'un matériau.



### I.3.4. Méthodes de caractérisation haute fréquence

Les méthodes de caractérisation électromagnétique des matériaux sont nombreuses. Le choix d'une méthode repose sur plusieurs critères tels que par exemple, la bande de fréquences, la nature des matériaux à caractériser, ou encore la complexité de l'analyse électromagnétique.

Plusieurs méthodes de caractérisation électromagnétique sont basées sur la mesure des paramètres S. Ces derniers sont les coefficients de transmission et de réflexion correspondant aux réponses électrique et magnétique d'un dispositif hyperfréquence. La connaissance des paramètres S conduit à la détermination de la constante de propagation dans un matériau, et donc aux propriétés de ce matériau. La détermination de la permittivité diélectrique complexe fera l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre IV.

Dans la suite de cette section, nous proposons une description rapide des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des matériaux en hautes fréquences. Pour chacune d'entre elles nous donnons les avantages et les inconvénients en fin de section.

#### I.3.4.1. Méthode en cavité résonante

La méthode en cavité résonante fait partie des méthodes les plus anciennes de mesure de la permittivité [76]. Les cavités les plus couramment rencontrées sont les cavités métalliques rectangulaires ou cylindriques remplies d'air, dans lesquelles le matériau à caractériser est inséré. La mesure se fait en deux temps, d'abord à vide, puis en insérant l'échantillon dans la cavité (figure I-23). Les différences observées entre les fréquences de résonance à vide et avec échantillon ( $\Delta f$ ) ainsi que celles observées entre le coefficient de qualité à vide et avec échantillon ( $\Delta Q$ ) permettent de déterminer la permittivité et la perméabilité complexes du matériau testé [77].

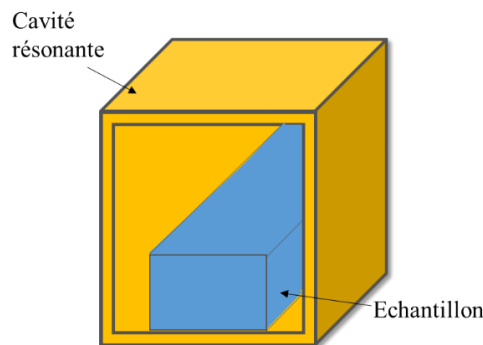


Figure I-23. Cavité résonante.

### I.3.4.2. Méthode de mesure en espace libre

Il s'agit d'une technique sans contact pour la caractérisation des matériaux dont le principe de mesure est basé sur la mesure de la variation en amplitude et en phase d'une onde électromagnétique transmise ou réfléchiée par un échantillon placé entre une antenne d'émission et une antenne de réception (figure I-24) [78]. Cette technique peut être utilisée pour caractériser une large gamme de matériaux et elle s'applique aux échantillons avec de grandes pertes ( $\tan\delta > 0,1$ ) [79].

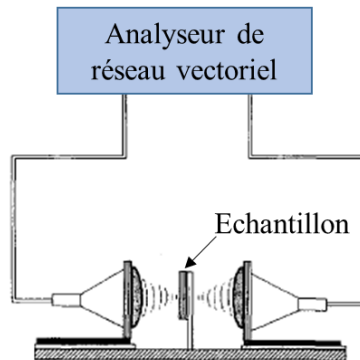


Figure I-24. Banc de mesure en espace libre [79].

### I.3.4.3. Méthodes guides d'ondes

Les techniques de mesures en guides d'ondes ont été largement utilisées pour la caractérisation des matériaux dans le domaine des microondes. Comparées aux méthodes en cavité résonante, les méthodes de mesure en guide d'ondes sont compatibles avec des mesures larges bandes notamment pour les matériaux présentant des pertes diélectriques importantes. Les propriétés diélectriques du matériau caractérisé sont déterminées à partir de mesure des paramètres S [80].

Les guides d'ondes existent sous différentes structures, par exemple le guide d'onde rectangulaire ou la ligne de transmission coaxiale. L'utilisation de guide d'onde rectangulaire nécessite généralement de placer l'échantillon à caractériser à l'intérieur du guide d'ondes.

Pour les matériaux non solides, par exemples les liquides, les poudres et les tissus biologiques, il existe des sondes de mesure en ligne de transmission coaxiale [81]. Dans ce cas, le matériau à caractériser est mis en contact de l'extrémité de la sonde et des mesures de coefficient de réflexion sont alors effectuées. Dans le cas des solides, la surface de l'échantillon doit être la plus plane possible pour garantir un bon contact avec la sonde.

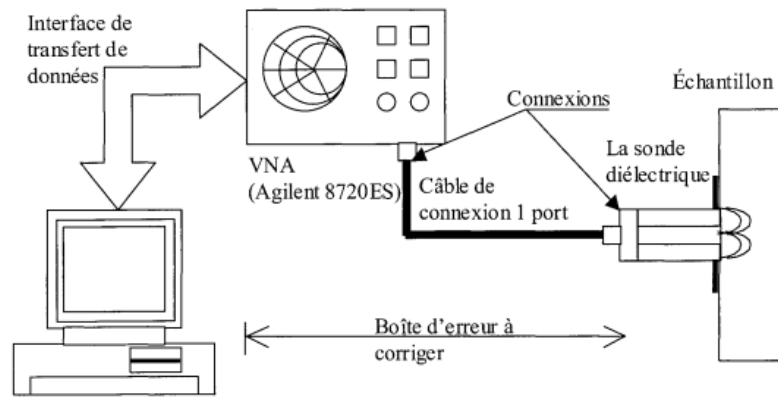


Figure I-25. Montage de la sonde coaxiale[82].

#### I.3.4.4. Méthodes guides d'ondes planaires

Les lignes planaires sont complémentaires aux guides d'ondes présentés dans la partie précédente. Elles permettent en particulier de réduire l'encombrement et le poids, conditions difficiles à remplir avec des guides d'ondes. Les structures de lignes les plus connues sont les lignes micro-rubans et les lignes coplanaires.

##### ➤ Lignes micro-rubans

La ligne micro-ruban a été présentée pour la première fois en 1952 [83]. Sa structure est constituée d'un substrat diélectrique sur lequel est déposé en face avant un ruban conducteur de largeur  $W$  et en face arrière un plan de masse (figure I-26). La propagation des ondes dans cette structure inhomogène s'effectue en partie dans le substrat et en partie dans l'air. Le mode fondamental de propagation est alors un mode dit quasi-TEM (transverse electromagnetic). Pour garantir une propagation quasi-TEM et s'affranchir de l'apparition des modes d'ordre supérieur qui peuvent se propager dans la ligne micro-ruban, il est en outre important de vérifier que l'épaisseur du substrat reste inférieure au quart de la longueur d'onde. Ce type de lignes est utilisé à des fréquences allant de quelques mégahertz à des dizaines de gigahertz.

Cette architecture de ligne qui est largement utilisée pour la réalisation des circuits hyperfréquences peut être exploitée dans le domaine de la caractérisation de matériaux. Dans ce cas, l'échantillon à caractériser peut être inséré entre le substrat et la ligne micro-ruban, ou encore peut être déposé sur la ligne sans avoir recours à un usinage spécifique. Enfin, à partir de mesures de paramètres  $S$ , les propriétés diélectriques du substrat sont déterminées.

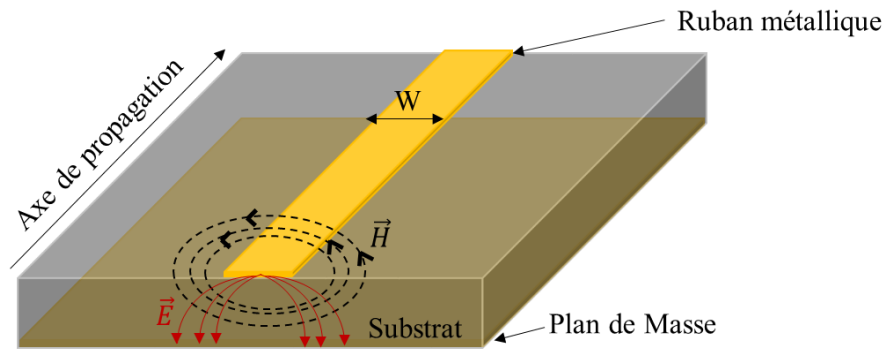


Figure I-26. Ligne de transmission micro-ruban.

### ➤ Lignes coplanaires

La ligne coplaire dite aussi CPW (coplanar waveguide) est un élément important dans la conception des circuits intégrés. Elle a été proposée pour la première fois par Wen pour remplacer la ligne micro-ruban [84]. La technologie coplaire se caractérise par une métallisation sur une seule face du substrat diélectrique, le ruban conducteur est situé entre deux rubans de plan de masse. Cette technologie a pour avantage de réduire encore le coût de fabrication. Le fait d'avoir trois conducteurs en parallèle rend la propagation possible selon un mode dit coplaire, qui est aussi un mode quasi-TEM.

La figure I-27 représente le schéma d'une ligne coplaire,  $W_g$  représente la largeur des deux plans de masse,  $W$  est la largeur du ruban central (conducteur) et  $S$  la largeur de la fente. La ligne coplaire est implantée en surface du matériau à caractériser. La caractérisation de cette ligne pour l'extraction des propriétés électromagnétiques du matériau se fait par un banc de mesure sous pointes, connecté à un analyseur de réseau vectoriel afin de mesurer les paramètres S de la ligne [85], [86].

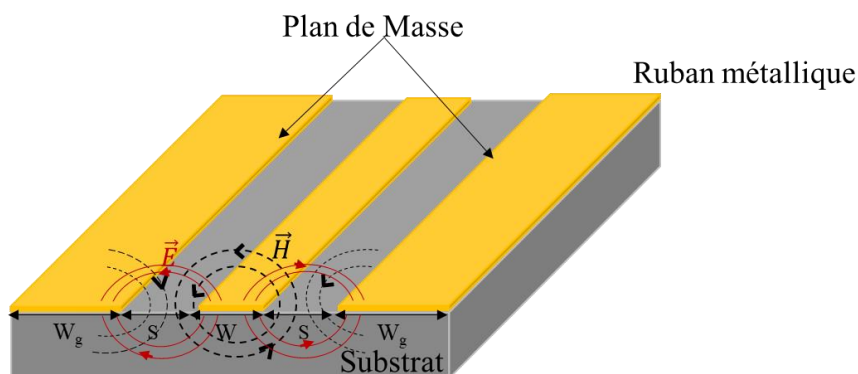


Figure I-27. Ligne de transmission coplaire.

### I.3.4.5. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation

Le tableau I-5, résume les avantages et les inconvénients des méthodes de caractérisation présentées ci-dessus.

Tableau I-5. Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation hyperfréquence.

| Méthode                  | Avantages  | Inconvénients   |
|--------------------------|--|---|
| <b>Cavité résonante</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Convient aux matériaux solides et liquides.</li> <li>- Convient aux matériaux à faibles pertes.</li> <li>- Pas d'étalonnage répétitif.</li> <li>- Précision de mesure.</li> </ul>           | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Limité par la taille de l'échantillon (petit).</li> <li>- Mesures mono-fréquentielles (fréquence de résonance).</li> </ul>   |
| <b>Espace libre</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure large bande de fréquences.</li> <li>- Convient aux échantillons solides de grande taille.</li> <li>- Préparation facile des échantillons.</li> <li>- Mesure sans contact.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Limité par la taille de l'échantillon (grand).</li> <li>- Problème de diffraction aux bords de l'échantillon.</li> <li>- Précision moyenne pour les fortes et faibles pertes diélectriques.</li> </ul>   |
| <b>Guide d'onde</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure dans la gamme des microondes.</li> <li>- Convient aux mesures des matériaux solides, poudres et liquides.</li> <li>- Haute précision pour les matériaux à fortes pertes.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- La préparation des échantillons est relativement difficile.</li> <li>- Utilisation de plusieurs guides de dimensions différentes pour couvrir une large bande de fréquences.</li> <li>- Pour les sondes coaxiales, les gaps d'air entre la sonde et l'échantillon représentent de grandes sources d'erreurs</li> </ul> |
| <b>Ligne micro-ruban</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure sur une large bande de fréquence.</li> <li>- Convient à la caractérisation des substrats.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Moins précise que les méthodes résonantes pour des échantillons de faibles pertes.</li> <li>- Utilisation de connecteurs.</li> <li>- Limitation en fréquence (<math>f &lt; 18</math> GHz)</li> </ul>   |
| <b>Ligne coplanaire</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure sur une large bande de fréquences.</li> <li>- Facilité de conception, de réalisation.</li> <li>- Convient à la caractérisation des substrats.</li> </ul>                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure sous pointes, équipement relativement cher.</li> </ul>  |

### **I.3.5. Conclusion**

Le choix d'une méthode de caractérisation hyperfréquence est lié généralement aux besoins spécifiques des travaux menés. Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est de déterminer les propriétés diélectriques des films biopolymères de quelques centaines de micromètres d'épaisseur, sur une large bande de fréquences. La méthode classiquement utilisée pour ce type de mesure est basée sur la caractérisation de lignes coplanaires. La méthodologie et les résultats de mesure hyperfréquences sont présentés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

## **Conclusion**

La volonté de développer des matériaux biopolymères s'inscrit en grand partie dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles. Dans ce premier chapitre nous avons présenté l'intérêt des matériaux biopolymères, notamment dans le domaine de l'électronique et les avantages qu'ils peuvent apporter par rapport aux polymères classiques. Différentes applications de ces matériaux sont citées à titre d'illustration dans ce chapitre introductif.

Nous avons présenté les différents types de biopolymères, afin de faire la différence entre les polymères biosourcés et biodégradables, les polymères biosourcés et non biodégradables et enfin les polymères non biosourcés et biodégradables. Pour notre étude nous avons sélectionné deux biopolymères, l'acide poly lactique (PLA) et le palmitate de cellulose (CP). Le premier est un biopolymère biosourcé et biodégradable disponible commercialement et très utilisé à l'heure actuelle, tandis que le deuxième est un nouveau biopolymère biosourcé et non biodégradable fabriqué pour les besoins de l'étude.

L'objectif de cette thèse étant l'exploitation de ces matériaux (PLA et CP) pour des applications dans le domaine de l'électronique haute fréquence, nous nous sommes intéressés à la détermination de leurs propriétés thermiques, telle que la conductivité thermique, et leurs propriétés diélectriques, telle que la permittivité diélectrique complexe. Ainsi, nous avons rappelé brièvement les principales notions nécessaires pour notre étude ainsi que les méthodes de mesures de ces grandeurs les plus utilisées dans les secteurs industriel et académique.

La détermination de ces propriétés nécessite la réalisation des lignes métalliques sur les matériaux à caractériser. Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous présentons les procédés de fabrication des lignes coplanaires et des lignes filamenteuses sur les films de biopolymères sélectionnés (acide poly lactique et palmitate de cellulose).

## Bibliographie du chapitre I

- [1] A. Chahadih, P. Y. Cresson, Z. Hamouda, S. Gu, C. Mismar, and T. Lasri, « Microwave/microfluidic sensor fabricated on a flexible kapton substrate for complex permittivity characterization of liquids », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 229, p. 128- 135, June. 2015.
- [2] Y. Sun and J. A. Rogers, « Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics », *Adv. Mater.*, vol. 19, no 15, p. 1897- 1916, 2007.
- [3] A. Russo, B. Y. Ahn, J. J. Adams, E. B. Duoss, J. T. Bernhard, and J. A. Lewis, « Pen-on-Paper Flexible Electronics », *Adv. Mater.*, vol. 23, no 30, p. 3426- 3430, 2011.
- [4] R. S. Blackburn, « Introduction », in *Biodegradable and Sustainable Fibres*, Elsevier, p. 15- 22, 2005.
- [5] E. Rudnik, *Compostable polymer materials*, 1st ed. Oxford ; Boston: Elsevier, 2008.
- [6] A. L. Andrady, *Plastics and the environment. Hoboken, N.J:* Wiley-Interscience, 2003.
- [7] R. Farhi, C. Morel, J. Chéron, et Centre d'Etude des Matieres Plastiques (Paris), *Matières plastiques et adjuvants: hygiène et sécurité*. Paris: INRS, 1995.
- [8] « Produits de dégradation thermique des matières plastiques - Article de revue - INRS ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND%202097>.
- [9] A. Garric, « Le “7e continent de plastique” : ces tourbillons de déchets dans les océans », *Le Monde.fr*, 09-mai-2012.
- [10] B. R. Babu, A. K. Parande, and C. A. Basha, « Electrical and electronic waste: a global environmental problem », *Waste Manag. Res.*, vol. 25, no 4, p. 307- 318, August. 2007.
- [11] M. Irimia-Vladu, E. D. Głowacki, G. Voss, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, « Green and biodegradable electronics », *Mater. Today*, vol. 15, no 7- 8, p. 340- 346, July. 2012.
- [12] EUBIO\_Admin, « Market », European Bioplastics e.V.
- [13] « CEN/TR 15932:2010 - Estonian Centre for Standardisation ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.evs.ee/products/cen-tr-15932-2010>.
- [14] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, « Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world », *J. Polym. Environ.*, vol. 10, no 1- 2, p. 19-26, 2002.
- [15] D. L. Kaplan, Éd., *Biopolymers from renewable resources*, Softcover version of original hardcover edition 1998. Berlin: Springer, 2010.
- [16] M. Yalpani, R. H. Marchessault, F. G. Morin, and C. J. Monasterios, « Synthesis of poly(3-hydroxyalkanoate) (PHA) conjugates: PHA-carbohydrate and PHA-synthetic polymer conjugates », *Macromolecules*, vol. 24, no 22, p. 6046- 6049, October. 1991.
- [17] D. Byrom, « Polymer synthesis by microorganisms: technology and economics », *Trends Biotechnol.*, vol. 5, no 9, p. 246- 250, September. 1987.



- [18] T. Iwata, « Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no 11, p. 3210- 3215, 2015.
- [19] T. A. Hottle, M. M. Bilec, and A. E. Landis, « Sustainability assessments of bio-based polymers », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no 9, p. 1898- 1907, September. 2013.
- [20] L. Avérous and C. Fringant, « Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no 5, p. 727- 734, May. 2001.
- [21] K. Leja and G. Lewandowicz, « Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review », *Polish J. of Environ. Stud.*, vol. 19, no 2, p. 255-266, 2010.
- [22] S. Matsumura, « 14 - Mechanism of biodegradation », in *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, R. Smith, Éd. Woodhead Publishing, p. 357- 410, 2005.
- [23] « La norme 13432 - Natural Bag ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.naturalbag.fr/lang-en/content/25-la-norme-13432-sur-les-emballages>.
- [24] European Bioplastics e.V, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/>
- [25] « PHA and bio-derived PE to drive bioplastic packaging market to 2020: study », *Packaging Digest*, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.packagingdigest.com/smart-packaging/pha-and-bio-derived-pe-drive-bioplastic-packaging-market-2020-study>.
- [26] B. A. Morris, *The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use*. Elsevier, 2016.
- [27] R. Chandra and R. Rustgi, « Biodegradable polymers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no 7, p. 1273- 1335, November. 1998.
- [28] S.-B. Park, E. Lih, K.-S. Park, Y. K. Joung, and D. K. Han, « Biopolymer-based functional composites for medical applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 68, p. 77- 105, May. 2017.
- [29] D. S. Levi and A. L. Cheng, « Biodegradable Implants », in *Pediatric and Congenital Cardiology, Cardiac Surgery and Intensive Care*, E. M. Da Cruz, D. Ivy, and J. Jagers, Éd. London: Springer London, p. 1219- 1235, 2014.
- [30] M. Niaounakis, *Biopolymers: Applications and Trends*. Elsevier, 2015.
- [31] « L'amidon de maïs, un substitut du pétrole dans le textile ». [En ligne]. [https://www.lesechos.fr/04/10/2006/LesEchos/19765-115-ECH\\_1-amidon-de-mais--un-substitut-du-petrole-dans-le-textile](https://www.lesechos.fr/04/10/2006/LesEchos/19765-115-ECH_1-amidon-de-mais--un-substitut-du-petrole-dans-le-textile).
- [32] Haroon, S. Ullah, and J. A. Flint, « Electro-textile based wearable patch antenna on biodegradable poly lactic acid (PLA) plastic substrate for 2.45 GHz, ISM band applications », in *2014 International Conference on Emerging Technologies (ICET)*, p. 158- 163, 2014.
- [33] M. H. Ullah, W. N. L. Mahadi, and T. A. Latef, « Aerogel Poly (butylene succinate) Biomaterial Substrate for RF and Microwave Applications », *Scientific Reports*, no 1, p. 1- 8, October. 2015.

- [34] S.-W. Hwang, H. Tao, D. H. Kim, H. Cheng, J. K. Song, E. Rill, M. A. Brenckle, B. Panilaitis, S. M. Won, Y. S. Kim, Y. M. Song, K. J. Yu, A. Ameen, R. Li, Y. Su, M. Yang, D. L. Kaplan, M. R. Zakin, M. J. Slepian, Y. Huang, F. G. Omenetto, and J. A. Rogers, « A Physically Transient Form of Silicon Electronics », *Science*, vol. 337, no 6102, p. 1640- 1644, September. 2012.
- [35] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, « Polylactic Acid Technology », *Adv. Mater.*, vol. 12, no 23, December. 2000.
- [36] H. Tsuji and Y. Ikada, « Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, no 3, p. 405- 415. 1998.
- [37] D. Garlotta, « A Literature Review of Poly (Lactic Acid) », *J. Polym. Environ.*, vol. 9, no 2, p. 63- 84, April. 2001.
- [38] L. T. Sin, A. R. Rahmat, and W. A. Rahman, *Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications*. Elsevier. October. 2012.
- [39] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliemers, and S. de Vos, « Production and Purification of Lactic Acid and Lactide », in *Poly (Lactic Acid)*, Wiley-Blackwell, p. 1- 18, 2010.
- [40] P. Jurgensen, *L'économie verte: Comment sauver notre planète*. Odile Jacob, 2009.
- [41] G. Sabbatier, « Conception et élaboration d'échafaudages de nanofibres à dégradation contrôlée pour des applications en médecine régénératrice vasculaire », Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, Novembre. 2017.
- [42] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, and A. Yamaguchi, « The basic properties of poly (lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid », *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 3, no 4, p. 225- 234, October. 1995.
- [43] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, *Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken, *John Wiley & Sons, Inc.*, 2010.
- [44] M. Drieskens, R. Peeters, J. Mullens, D. Franco, P. J. Lemstra, and D. G. Hristova-Bogaerds, « Structure versus properties relationship of poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 47, no 22, p. 2247- 2258, 2009.
- [45] « Catalogue Goodfellow ». [En ligne]. Disponible sur: [http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat5.php?ewd\\_token=ekQqYWFxZzCgoMtfAT54aG3W0u99z&n=BrIIAJsM7XMy3SzVz1axuUQ5z0VtkV](http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat5.php?ewd_token=ekQqYWFxZzCgoMtfAT54aG3W0u99z&n=BrIIAJsM7XMy3SzVz1axuUQ5z0VtkV).
- [46] S. Djellali, « Élaboration caractérisation et biodégradation des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA », Thèse de doctorat, Université Setif, Algérie, Février. 2014.
- [47] T. Gérard, « Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Octobre. 2013.

- [48] M. Jawaid, S. Boufi, and A. K. H.P.S, *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications.*, Elsevier, 2017.
- [49] N. Joly, R. Granet, P. Branland, B. Verneuil, and P. Krausz, « New methods for acylation of pure and sawdust-extracted cellulose by fatty acid derivatives, Thermal and mechanical analyses of cellulose-based plastic films », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no 3, p. 1266- 1278, 2005.
- [50] L. Crépy, V. Miri, N. Joly, P. Martin, and J.-M. Lefebvre, « Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no 4, p. 1812- 1820, February. 2011.
- [51] L. Crépy, L. Chaveriat, J. Banoub, P. Martin, et N. Joly, « Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics—Influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on Mechanical Properties », *ChemSusChem*, vol. 2, no 2, p. 165- 170, February. 2009.
- [52] C. Satgé, B. Verneuil, P. Branland, R. Granet, P. Krausz, J. Rozier, and C. Petit, « Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation », *Carbohydr. Polym.*, vol. 49, no 3, p. 373- 376, August. 2002.
- [53] R. B. Seymour and C. E. Carraher, « Thermal Properties of Polymers », in *Structure Property Relationships in Polymers*, Springer, Boston, MA, p. 83- 93, 1984.
- [54] « Identification des matériaux, Les propriétés thermiques des solides ». [En ligne]. [http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/c/A\\_4\\_C\\_1\\_1.html](http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/c/A_4_C_1_1.html)
- [55] E. Marín, « The role of thermal properties in periodic time-varying phenomena », *Eur. J. Phys.*, vol. 28, no 3, p. 429- 445, May. 2007.
- [56] D. R. Flynn, « A radial-flow apparatus for determining the thermal conductivity of loose-fill insulations to high temperatures », *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. C Eng. Instrum.*, vol. 67C, no 2, p. 129, April. 1963.
- [57] A. S. Iyengar and A. R. Abramson, « Comparative Radial Heat Flow Method for Thermal Conductivity Measurement of Liquids », *J. Heat Transf.*, vol. 131, no 6, p. 064502-064502- 3, April. 2009.
- [58] D. Salmon, « Thermal conductivity of insulations using guarded hot plates, including recent developments and sources of reference materials », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no 12, p. R89, 2001.
- [59] Y. Jannot, V. Felix, and A. Degiovanni, « A centered hot plate method for measurement of thermal properties of thin insulating materials », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, no 3, p. 035106, 2010.
- [60] R. G. Richard, and I. R. Shankland, « A transient hot-wire method for measuring the thermal conductivity of gases and liquids », *Int. J. Thermophys.*, vol. 10, no 3, p. 673- 686, May.1989.
- [61] J. J. Healy, J. J. de Groot, and J. Kestin, « The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity », *Phys. BC*, vol. 82, no 2, p. 392- 408, April. 1976.

- [62] L. Vozár, « A computer-controlled apparatus for thermal conductivity measurement by the transient hot wire method », *J. Therm. Anal.*, vol. 46, no 2, p. 495- 505, February. 1996.
- [63] P. S. Gaal, M.-A. Thermitus, and D. E. Stroe, « Thermal conductivity measurements using the flash method », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 78, no 1, p. 185- 189, October. 2004.
- [64] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, « Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no 9, p. 1679- 1684, September. 1961.
- [65] C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, « Scanning thermal profiler », *Microelectron. Eng.*, vol. 5, no 1, p. 509- 513, December. 1986.
- [66] D. Laurent, « Développement de la microscopie thermique à sonde locale pour la détermination de la conductivité thermique de films minces. Application aux céramiques pour le nucléaire », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Octobre. 2006.
- [67] O. Raphaël, « Contribution à la microscopie thermique à sonde locale en mode alternatif : Caractérisation de la réponse et de l'interaction sonde échantillon », Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, Septembre. 2008.
- [68] D. G. Cahill and R. O. Pohl, « Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau », *Phys. Rev. B*, vol. 35, no 8, p. 4067- 4073, March. 1987.
- [69] D. G. Cahill, M. Katiyar, and J. R. Abelson, « Thermal conductivity of a-Si:H thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 50, no 9, p. 6077- 6081, September. 1994.
- [70] D. Song and G. Chen, « Thermal conductivity of periodically microporous silicon membranes », in Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002. *Proceedings ICT '02*, p. 292- 295, 2002.
- [71] X. Hu, A. A. Padilla, J. Xu, T. S. Fisher, and K. E. Goodson, « Thermal characterization of vertically-oriented carbon nanotubes on silicon », *Semiconductor Thermal Measurement and Management IEEE Twenty First Annual IEEE Symposium*, p. 292- 297, 2005.
- [72] S. Gauthier, « Caractérisation thermique de la matière par la méthode 3-omega », Thèse de doctorat, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, Mai. 2012.
- [73] N. Al-Khudary, P. Y. Cresson, Y. Orlic, P. Coquet, P. Pernod, et T. Lasri, « Measurement of the Thermal Conductivity of Polydimethylsiloxane Polymer Using the Three Omega Method », *Key Eng. Mater.*, vol. 613, p. 259- 266, May. 2014.
- [74] G. Boussatour, P. Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, J. F. Brun, et T. Lasri, « Measurement of the thermal conductivity of flexible biosourced polymers using the 3-omega method », *Polym. Test.*, vol. 70, p. 503- 510, September. 2018.

- [75] « Introduction | SNA CEM ». [En ligne]. Disponible sur: <https://ondes-info.ineris.fr/node/1>.
- [76] D. C. Dube, M. T. Lanagan, J. H. Kim, and S. J. Jang, « Dielectric measurements on substrate materials at microwave frequencies using a cavity perturbation technique », *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no 7, p. 2466- 2468, April. 1988.
- [77] R. A. Waldron, « Perturbation theory of resonant cavities », *Proc. IEE - Part C Monogr.*, vol. 107, no 12, p. 272- 274, September. 1960.
- [78] G. L. Friedsam and E. M. Biebl, « A broadband free-space dielectric properties measurement system at millimeter wavelengths », *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 46, no 2, p. 515- 518, April. 1997.
- [79] D. K. Ghodgaonkar, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, « A free-space method for measurement of dielectric constants and loss tangents at microwave frequencies », *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 38, no 3, p. 789- 793, June. 1989.
- [80] C. Tsipogiannis, « Microwave materials characterization using waveguides and coaxial probe », Master's thesis, Faculty of Engineering, LTH, Lund University, Sweden, 2012.
- [81] T. W. Athey, M. A. Stuchly, and S. S. Stuchly, « Measurement of Radio Frequency Permittivity of Biological Tissues with an Open-Ended Coaxial Line: Part I », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 30, no 1, p. 82- 86, January. 1982.
- [82] B. Filali, « Etude des propriétés diélectriques du béton par sonde coaxiale et par antenne radar », Mémoire de maîtrise en sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Canada, Septembre. 2004.
- [83] D. D. Grieg and H. F. Engelmann, « Microstrip-A New Transmission Technique for the Klilomegacycle Range », *Proc. IRE*, vol. 40, no 12, p. 1644- 1650, December. 1952.
- [84] C. P. Wen, « Coplanar Waveguide: A Surface Strip Transmission Line Suitable for Nonreciprocal Gyromagnetic Device Applications », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 17, no 12, p. 1087- 1090, December. 1969.
- [85] P.-Y. Cresson, Y. Orlic, J.-F. Legier, E. Paleczny, L. Dubois, N. Tiercelin, P. Coquet, P. Pernod, and T. Lasri, « 1 to 220 GHz Complex Permittivity Behavior of Flexible Polydimethylsiloxane Substrate », *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.*, vol. 24, no 4, p. 278- 280, April. 2014.
- [86] G. Boussatour, P. Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, et T. Lasri, « Dielectric Characterization of Polylactic Acid Substrate in the Frequency Band 0.5-67 GHz », *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.*, vol. 28, no 5, p. 374-376, March. 2018.



# **Chapitre II :**

## **Réalisation de lignes métalliques sur films biopolymères**





## Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Introduction .....  | 57 |
| II.1. Fabrication des films de biopolymères.....                                | 59 |
| II.1.1. Introduction .....  | 59 |
| II.1.2. Préparation des solutions.....  | 59 |
| II.1.3. Dépôt par écoulement.....   | 60 |
| II.1.4. Dépôt par "spin-coating" .....  | 61 |
| II.1.5. Conclusion.....   | 63 |
| II.2. Réalisation des lignes métalliques par la méthode du report .....         | 64 |
| II.2.1. Introduction .....  | 64 |
| II.2.2. Description des masques utilisés.....                                   | 64 |
| II.2.3. Fabrication des lignes métalliques sur le substrat donneur .....        | 65 |
| II.2.3.1. Préparation du substrat.....  | 66 |
| II.2.3.2. Définition des zones de lignes métalliques par lithographie UV .....  | 67 |
| II.2.3.3. Métallisation par évaporation sous vide .....                         | 69 |
| II.2.3.4. Procédé de "lift-off" .....   | 70 |
| II.2.4. Transfert des lignes sur les films de biopolymères .....                | 71 |
| II.2.4.1. Dépôt du biopolymère sur les lignes métalliques .....                 | 72 |
| II.2.4.2. Séparation des substrats .....  | 72 |
| II.2.5. Conclusion.....   | 73 |
| II.3. Dépôt des lignes filamenteuses par la méthode du "shadow mask".....       | 74 |
| II.3.1. Introduction .....  | 74 |
| II.3.2. Procédé de fabrication d'un masque mécanique en silicium .....          | 74 |
| II.3.2.1. Définition des zones des lignes métalliques .....                     | 75 |
| II.3.2.2. Gravure des ouvertures .....  | 75 |
| II.3.3. Dépôt des lignes sur le biopolymère .....                               | 78 |
| II.3.4. Amélioration de l'état de surface des films de biopolymères épais ..... | 80 |
| II.3.5. Dépôt de lignes à travers un masque mécanique en nickel .....           | 83 |
| II.3.6. Conclusion.....   | 87 |
| Conclusion.....   | 88 |
| Bibliographie du chapitre II .....  | 90 |



## Introduction

Ce chapitre présente la méthodologie développée pour la réalisation de lignes métalliques sur des films biopolymères souples, à base d'acide poly lactique (PLA) et de palmitate de cellulose (CP), dans le but de déterminer la conductivité thermique et la permittivité diélectrique complexe de ces matériaux. La réalisation de lignes métalliques sur les films biopolymères est un problème critique pour deux raisons principales: une faible température d'utilisation (60 °C pour le PLA et 100 °C pour le CP) et une difficulté à appliquer la méthode photolithographique à ces matériaux. De plus, le PLA est extrêmement sensible aux produits chimiques, alors que le CP peut résister à quelques produits, tels que l'acétone, l'éthanol ou encore les alcalins durant un temps limité. Cependant les recuits des résines à des températures supérieures à 100 °C conduisent à la dilatation de ces biopolymères, ce qui provoque l'apparition de fissures dans la résine. Ces différents éléments expliquent pourquoi la photolithographie sur des biopolymères n'est pas envisageable.

Plusieurs méthodes sont proposées pour la réalisation des microstructures sur les films souples à savoir, l'impression jet d'encre, l'impression à travers un masque mécanique, ou encore la fabrication sur un substrat rigide suivi par le transfert sur le flexible.

L'impression jet d'encre est la méthode de fabrication la plus répandue dans le domaine de l'électronique flexible. Elle est utilisée dans l'impression des motifs en utilisant des encres de nanoparticules sur différents supports y compris les polymères. Cependant, cette méthode est basée sur l'utilisation d'encres à base de nanoparticules métalliques qui nécessitent un recuit à des températures supérieures à 150°C [1]. Or, cette gamme de températures n'est pas compatible avec la majorité des substrats souples qui sont sensibles à l'échauffement, tels que les biopolymères (PLA, CP...). De ce fait, dans ce travail nous utilisons deux autres méthodes de fabrication sur films biopolymères. La première méthode est la technique du report. Le principe de base de cette méthode est la réalisation des lignes métalliques sur un autre substrat supportant bien les techniques conventionnelles de photolithographie, suivie par un procédé de transfert sur le film biopolymère [2]. Un compromis s'impose alors quant à l'adhérence des lignes sur le substrat dit "donneur". Celle-ci doit être suffisamment faible pour permettre le transfert sur le biopolymère, mais tout de même assez élevée pour éviter une libération lors des étapes de fabrication. Le substrat le plus utilisé dans le domaine de la microélectronique est le silicium. Mais selon [3] et [4], la réalisation de lignes d'or directement sur silicium n'est pas possible vue la très faible adhérence de l'or sur le substrat silicium. Par ailleurs, le dépôt d'une couche

d'accroche entre l'or et le silicium n'est pas envisageable puisque l'objectif est de faciliter la libération des lignes lors du transfert. Ainsi, nous avons opté pour l'utilisation d'un film polymère (polyimide ou PET) comme substrat. Ce choix est lié à la rugosité de surfaces de ce type de matériaux qui permet de fixer suffisamment les lignes d'or, sans utiliser une couche d'accroche. De plus, l'utilisation de deux films flexibles (polymère et biopolymère) facilite le transfert des lignes métalliques sur le film biopolymère.

La deuxième méthode de dépôt des lignes métalliques sur les biopolymères est la méthode du "shadow mask". Cette méthode est caractérisée par sa simplicité et son respect des propriétés des matériaux biopolymères. Elle permet de déposer directement les lignes métalliques à travers un masque mécanique mis en contact avec la surface du matériau [5]. Trois masques sont utilisés dans le cadre de cette thèse, les deux premiers sont fabriqués par photolithographie sur un substrat en silicium, le troisième est un masque en nickel, fabriqué par ablation laser. Les résultats du dépôt des lignes métalliques sur les biopolymères, à travers les deux types de masques sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

## II.1. Fabrication des films de biopolymères

### II.1.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les méthodes de fabrication des biopolymères en films épais (épaisseur de quelques centaines de micromètres) et en films minces (épaisseur de quelques centaines de nanomètres). L'acide poly lactique (PLA) utilisé dans ce travail est commercialisé par la société Goodfellow, il se présente sous forme de granules. Le palmitate de cellulose (CP) est un ester de cellulose qui est fabriqué au travers d'une collaboration avec l'Université d'Artois. Il n'est pas commercialisé et se présente sous forme de coton. Les différents films de biopolymères ont été réalisés par la méthode de casting [6]. Cette technique est basée sur la dissolution des biopolymères, sous forme de poudre, coton ou granules dans un solvant adéquat, formant ainsi une solution filmogène. Plus de détails sur la préparation sont donnés dans les paragraphes suivants.

### II.1.2. Préparation des solutions

Dans un premier temps, les biopolymères sous forme de granules ou de coton (figure II-1) sont placés dans un dessiccateur au minimum 4 heures afin de diminuer leur teneur en eau. Ils sont ensuite dissouts dans un solvant sous agitation magnétique. La durée de dissolution varie en fonction du solvant utilisé, de la température, de la nature et de la forme préalable du biopolymère: poudre, coton, granules... Une fois le biopolymère dissout, la solution obtenue est dégazée, pour supprimer les bulles d'air éventuellement présentes.



Figure II-1. Acide poly lactique (a) et palmitate de cellulose (b).

Plusieurs recherches ont été réalisées sur la préparation des films de biopolymères. Le tableau II-1 montre des exemples de préparation de films de biopolymères de différentes épaisseurs, en utilisant différents solvants.

Tableau II-1. Exemples de préparation des films de biopolymères.

|                            | <b>Solvant</b>  | <b>solution</b> | <b>T.D.</b><br>(°C) | <b>T.E.S.</b><br>(°C) | <b>Epaisseur de film (µm)</b>                | <b>Réf.</b> |
|----------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------|--|-------------|
| <b>PLA</b>                 | chloroforme     | 0,35 g/10 ml    | 25                  | 25                    | 100 ± 5                                      | [7]         |
|                            | chloroforme     | 1 g/10 ml       | 60                  | 25                    | ---  | [8]         |
|                            | chloroforme     | 5 g/100 ml      | 25                  | 25                    | 91,4 ± 1,2                                   | [9]         |
|                            | éthyle acétate  | 1 g/10 ml       | 25                  | 25                    | 141 ± 12                                     | [10]        |
|                            | dioxane         | 10 g/10 ml      | 60                  | 25                    | ---  | [11]        |
|                            | dichlorométhane | 0,2 g/10 ml     | 25                  | 80                    | 0,32   | [12]        |
| <b>Esters de cellulose</b> | acétone         | 0,1 g/ 10 ml    | 25                  | 25                    | 0,4.10 <sup>-3</sup> – 2,1 .10 <sup>-3</sup> | [13]        |
|                            | chloroforme     | 2,5 g/ 30 ml    | 25                  | 25                    | 150 - 200                                    | [14]        |
|                            | chloroforme     | 1 g/10 ml       | 25                  | 25                    | ---  | [15]        |

Dans ce tableau, T.D. est la température de dissolution du biopolymère et T.E.S. est la température d'évaporation du solvant.

Pour la réalisation des films de biopolymères, nous avons utilisé comme solvant le chloroforme. Celui-ci est très volatile et présente l'avantage de permettre la dissolution des polymères et l'évaporation à température ambiante. C'est le solvant le plus communément utilisé pour la réalisation des films de biopolymères.

Nous avons utilisé deux méthodes de dépôt des films. Pour la réalisation des films épais, nous avons opté pour la méthode de dépôt par écoulement et pour la réalisation des films minces nous avons utilisé la méthode de "spin-coating".

### II.1.3. Dépôt par écoulement

La solution de biopolymère préparée est coulée directement dans un cristalliseur de 80 mm de diamètre, préalablement nettoyé avec de l'acétone et de l'isopropanol. Selon la quantité initiale de biopolymère déposée nous pouvons contrôler l'épaisseur du film. Pour cela, plusieurs essais ont été effectués afin d'avoir des films épais d'environ 1 mm d'épaisseur. Une fois le chloroforme évaporé (pendant 3 à 4 jours) et le film formé, ce dernier est décollé du bécher et est prêt à être utilisé. La méthode de formation des films est schématisée sur la figure II-2.

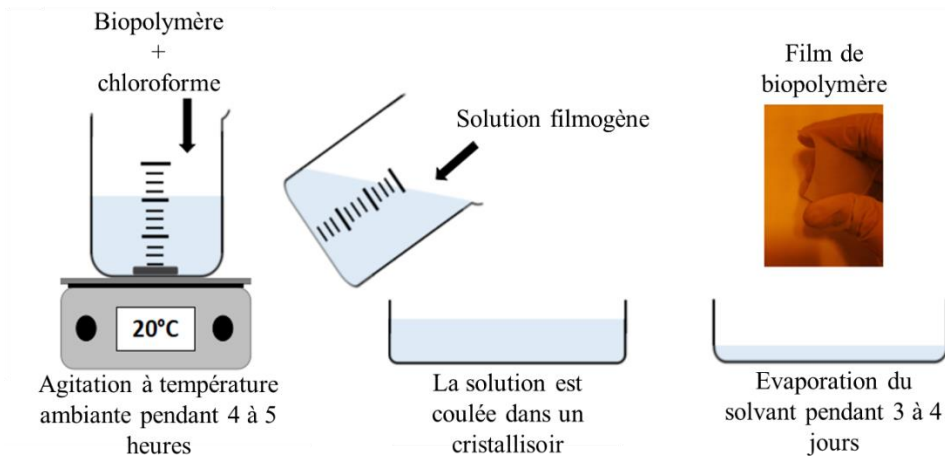


Figure II-2. Méthode de réalisation des films de biopolymères par la méthode de casting.

Le tableau II-2 présente les paramètres utilisés pour la réalisation des films de PLA et de CP épais.

Tableau II-2. Paramètres de réalisation des films épais de biopolymères.

| Biopolymère                    | PLA        | CP         |
|--------------------------------|------------|------------|
| Quantité de biopolymère        | 4 g        | 10 g       |
| Quantité de chloroforme        | 100 ml     | 100 ml     |
| T.D.                           | 20 °C      | 20 °C      |
| T.E.S.                         | 20 °C      | 20 °C      |
| Temps de dissolution           | 4-5 heures | 1-2 heures |
| Temps d'évaporation du solvant | 4 jours    | 3 jours    |
| Epaisseur moyenne du film (mm) | 0,85       | 1          |

#### II.1.4. Dépôt par "spin-coating"

La méthode de dépôt par "spin-coating" permet la réalisation de couches minces de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur. L'épaisseur de film dépend de la concentration de biopolymère dans le solvant et de la vitesse du "spin-coater". Les étapes du dépôt sont schématisées sur la figure II-3. Les fines couches de biopolymères sont déposées sur des substrats de borosilicate. Ceux-ci sont en fait des lames en verre utilisées généralement pour visualiser des cellules biologiques sous microscope, elles présentent l'avantage d'avoir des surfaces très planes.

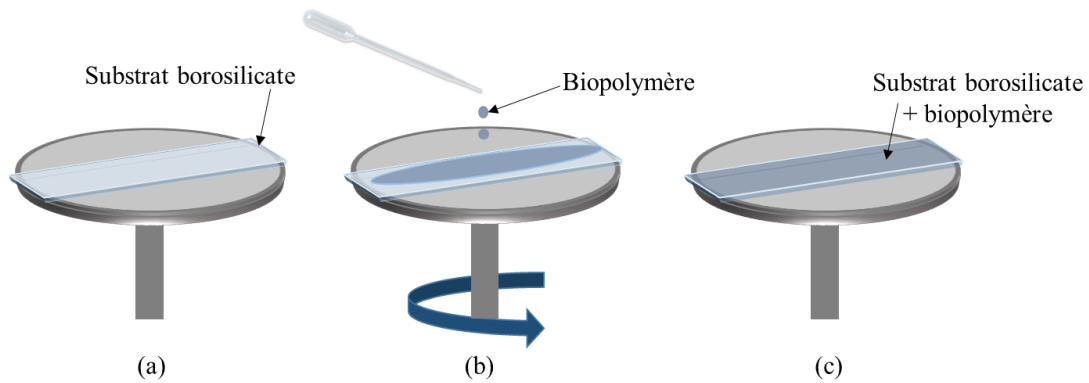


Figure II-3. Schéma d'un dépôt de biopolymère par "spin-coating", (a) mise en place du substrat, (b) étalement du biopolymère, (c) formation d'un film mince homogène en épaisseur.

Comme le présente le tableau II-3, plusieurs solutions avec des concentrations différentes ont été testées afin d'avoir des films minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

Tableau II-3. Paramètres de réalisation des films minces de biopolymères

| Biopolymère | Paramètres "spin-coating" |              | Solution      | Epaisseur du film mince |
|-------------|---------------------------|--------------|---------------|-------------------------|
|             | Vitesse                   | Accélération |               |                         |
| PLA         | 2000 tours/min            | 1000 tours/s | 0,5 g/10 ml   | 5 $\mu\text{m}$         |
|             |                           | 30 secondes  | 0,1 g/ 10 ml  | 950 nm                  |
|             | 2500 tours/min            | 1000 tours/s | 0,1 g/10 ml   | 800 nm                  |
|             |                           | 40 secondes  |               |                         |
|             | 3000 tours/min            | 1000 tours/s | 0,1 g/ 10 ml  | 590 nm                  |
|             |                           | 60 secondes  |               |                         |
|             | 3500 tours/min            | 1000 tours/s | 0,05 g/ 10 ml | 200 nm                  |
|             |                           | 60 secondes  |               |                         |
| CP          | 2000 tours/min            | 1000 tours/s | 1 g/ 10 ml    | 3 $\mu\text{m}$         |
|             |                           | 40 secondes  | 0,5g/ 10 ml   | 1,6 $\mu\text{m}$       |
|             | 3000 tours/min            | 1000 tours/s | 0,5 g/ 10 ml  | 740 nm                  |
|             |                           | 40 secondes  |               |                         |
|             | 3500 tours/min            | 1000 tours/s | 0,2 g/ 10 ml  | 250 nm                  |
|             |                           | 40 secondes  |               |                         |



Nous avons également essayé de réaliser des films épais par "spin-coating". Dans un premier temps, la solution de biopolymère réalisée est mise dans un évaporateur rotatif. Ce dernier permet de diminuer la quantité de solvant dans la solution de biopolymère afin d'avoir une solution beaucoup plus visqueuse. La figure II-4 montre une photographie du dépôt réalisé.



*Figure II-4. Dépôt de biopolymère PLA par spin-coating en couche épaisse.*

Nous remarquons l'apparition de plusieurs bulles d'air dans le film. En effet, lors de la rotation de la tournette, le solvant s'évapore vite ce qui provoque l'apparition des bulles d'air dans le biopolymère.

### **II.1.5. Conclusion**

Dans cette partie nous avons présenté les méthodes de fabrication des films de biopolymères. Nous avons choisi d'utiliser la méthode de "casting" pour la préparation des solutions en mélangeant le biopolymère avec le chloroforme. Deux méthodes de réalisation ont été utilisées. En effet, les films d'à peu près 1 mm d'épaisseur sont fabriqués par la méthode d'écoulement alors que les films minces (épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$ ) sont réalisés par la méthode de "spin-coating".

La réalisation des lignes métalliques sur les films biopolymères est une étape primordiale afin de remonter aux propriétés thermiques et diélectriques de ces matériaux, une attention particulière sera portée à cette étape. Le procédé de fabrication des lignes métalliques est décrit dans la partie suivante. Nous exposons les différentes stratégies mises en œuvre pour améliorer la fiabilité des procédés de fabrication sur les films de biopolymères.

## II.2. Réalisation des lignes métalliques par la méthode du report

### II.2.1. Introduction

La fabrication des lignes métalliques sur les substrats PLA et CP par la méthode du report est décomposée en deux grandes étapes : (i) la réalisation des lignes métalliques sur un substrat dit substrat donneur suivie par (ii) le report de ces lignes sur des films de biopolymères dits substrats récepteurs. Le principe même du transfert implique qu'à l'issue de l'étape de séparation des deux substrats, les lignes soient libérées du substrat donneur et soient fixées sur le substrat récepteur. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des films polymères souples (polyimide ou PET) comme substrats donneurs, car la rugosité de surface de ces polymères permet de "tenir" les lignes métalliques lors de la réalisation. La lithographie directe sur substrat souple impose beaucoup de contraintes liées à la flexibilité du substrat polymère. En effet, l'utilisation de solutions chimiques ainsi que les traitements thermiques utilisés lors de la lithographie optique, entraînent la déformation des substrats polymères. Pour remédier à ce problème, nous avons opté pour le collage temporaire du substrat flexible donneur sur un substrat rigide. Cela permet le maintien et la planéité du substrat donneur pendant le procédé de fabrication. Deux types de collage sont utilisés dans le cadre de cette thèse, le collage par polydiméthylsiloxane (PDMS) et le collage par un film adhésif double face.

### II.2.2. Description des masques utilisés

Les masques utilisés dans ce travail, ont été conçus lors de travaux antérieurs. Le premier masque est un masque positif utilisé pour la détermination de la permittivité diélectrique complexe du PDMS. Il a été fabriqué dans le cadre d'une collaboration avec Yovan Orlic du groupe AIMAN-FILMS de l'IEMN [16] (figure II-5a). Ce masque comporte deux champs, chaque champ contient des lignes coplanaires de longueurs différentes, mais de mêmes dimensions transversales. Les longueurs des lignes choisies sont de 5, 10 et 20 mm. Le deuxième masque (figure II-5b) est un masque négatif utilisé pendant la thèse de Nadine Al-khudary pour la détermination de la conductivité thermique de matériaux par la méthode  $3\omega$  [17]. Il contient des lignes métalliques (dites lignes filamenteuses, dans la suite de ce travail) de différentes dimensions. Les lignes filamenteuses sont conçues pour avoir deux ou quatre pads de contact. Ces pads servent à poser les pointes pour le passage du courant à travers la ligne métallique et en même temps à mesurer la tension du troisième harmonique. Cette méthode de mesure fera l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre III.

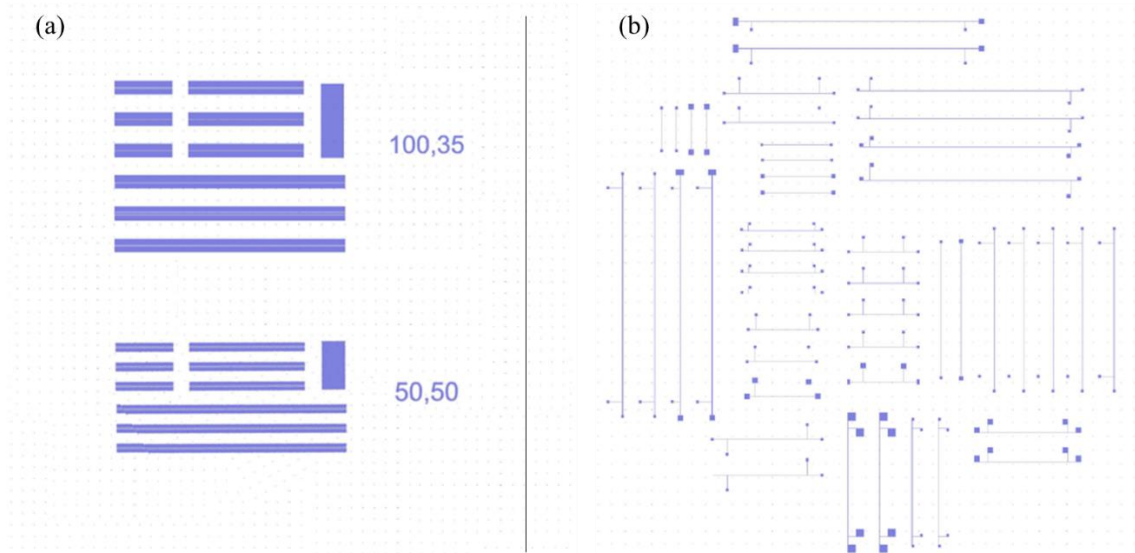


Figure II-5. Schématisation du masque optique pour les lignes coplanaires (a) et pour les lignes filamenteires (b).

### II.2.3. Fabrication des lignes métalliques sur le substrat donneur

Les principales étapes de réalisation des lignes métalliques sur le substrat donneur sont chronologiquement (figure II-6):

- ✓ Préparation du substrat (nettoyage et collage)
- ✓ Définition des zones de lignes métalliques par lithographie UV
- ✓ Métallisation par évaporation
- ✓ "Lift-off"

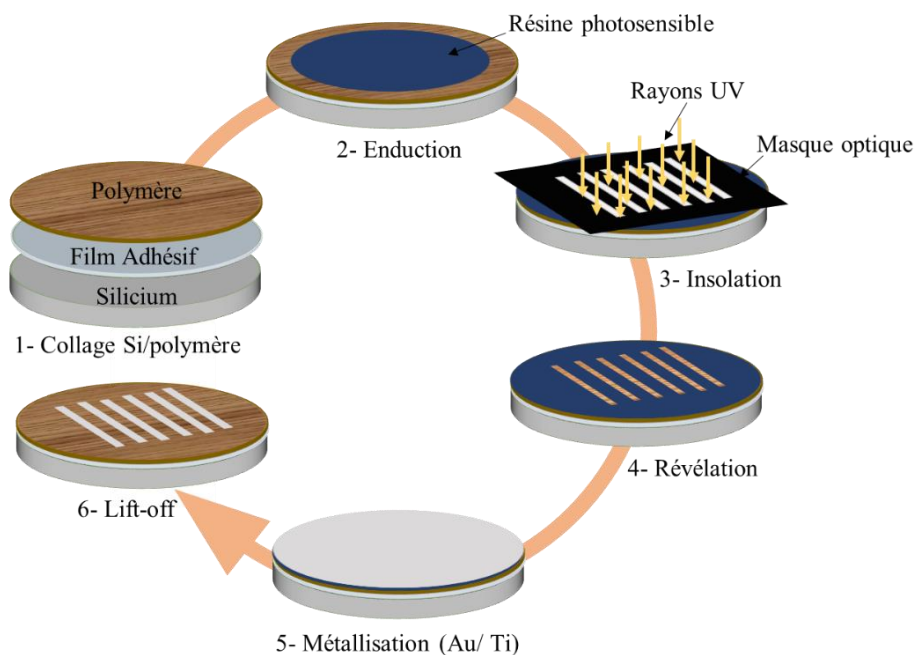


Figure II-6. Procédé de fabrication des lignes métalliques sur le substrat donneur.

### **II.2.3.1. Préparation du substrat**

Afin de faciliter la réalisation de lignes métalliques sur le polymère souple (polyimide ou PET) d'épaisseur 125  $\mu\text{m}$ , ce dernier est collé temporairement sur un substrat silicium. Un traitement est nécessaire afin de s'assurer qu'aucune poussière ou trace de solvant n'apparaissent sur les échantillons.

#### ➤ **Nettoyage des substrats**

Le nettoyage des échantillons est primordial pour obtenir des résultats reproductibles. Il permet d'éliminer les contaminants issus des nombreuses étapes de production antérieures telles que les poussières ou les impuretés organiques. Les substrats (silicium et polymère) sont donc nettoyés dans des bains successifs de solvants. Ils sont d'abord immergés dans un bain d'acétone pendant 5 minutes avec ultrasons, puis dans un bain d'isopropanol pendant 3 minutes avec ultrasons. Après séchage sous flux d'air comprimé, les substrats sont soumis à un recuit à 110 °C pour éliminer toutes traces de solvants.

#### ➤ **Collage des films polymères sur silicium**

Comme précisé précédemment, cette technique repose sur la fixation temporaire du substrat donneur (polymère) sur un substrat rigide (silicium) tout au long du procédé de fabrication. Cette technique doit satisfaire un certain nombre de critères, notamment une résistance aux produits chimiques et aux températures utilisées durant le processus de fabrication.

Dans un premier temps, nous avons entrepris de coller les films de polymères sur des substrats silicium avec une fine couche de PDMS déposée par "spin-coating". Néanmoins, cette méthode entraîne la possibilité de présence de bulles d'air entre le silicium et le substrat flexible, ce qui influence la planéité du polymère. De ce fait, nous avons opté pour une deuxième méthode de collage. Un film adhésif double face est placé entre le polymère et le substrat silicium. Le collage s'effectue en exerçant une force manuelle sur l'ensemble afin d'éviter l'apparition de bulles d'air entre les substrats. Grâce à cette méthode nous avons d'une part amélioré la planéité de l'échantillon (absence de bulles d'air), et d'autre part nous avons réduit le temps utilisé pour le collage. Néanmoins, le film adhésif peut se détacher du substrat silicium si l'échantillon est introduit dans un bain de solvant pendant une trop longue durée. Des images illustrant les deux méthodes utilisées sont présentées sur les figures II-7 et II-8.



Figure II-7. Collage par PDMS.

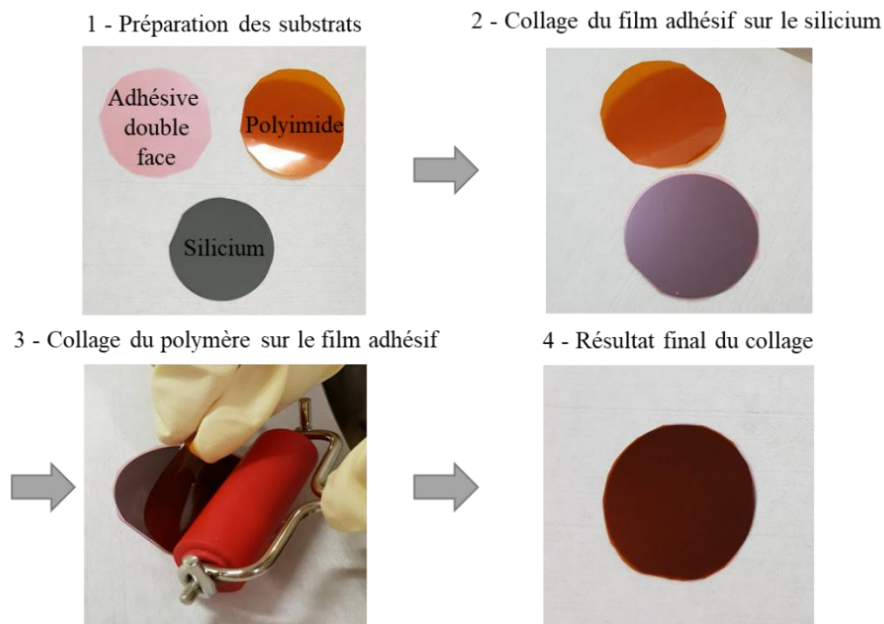


Figure II-8. Collage par film adhésif double face.

### II.2.3.2. Définition des zones de lignes métalliques par lithographie UV

La photolithographie est une technique de fabrication largement employée dans le secteur des semi-conducteurs. Le principe consiste en une reproduction de l'image d'un masque sur un substrat recouvert d'une couche de résine photosensible, positive ou négative, assurant l'obtention d'un profil dit casquette après développement facilitant ainsi le "lift-off". Une des règles à respecter concerne l'épaisseur de résine. Celle-ci doit être trois à quatre fois supérieure à l'épaisseur du métal déposé. La seconde règle concerne la température de dépôt du métal par évaporation après développement de la résine. Il faut que la température d'évaporation ne dépasse pas la température de recuit de la résine utilisée.

La définition des zones de lignes métalliques par la lithographie optique comprend trois étapes: l'enduction, l'insolation et la révélation (figure II-9).

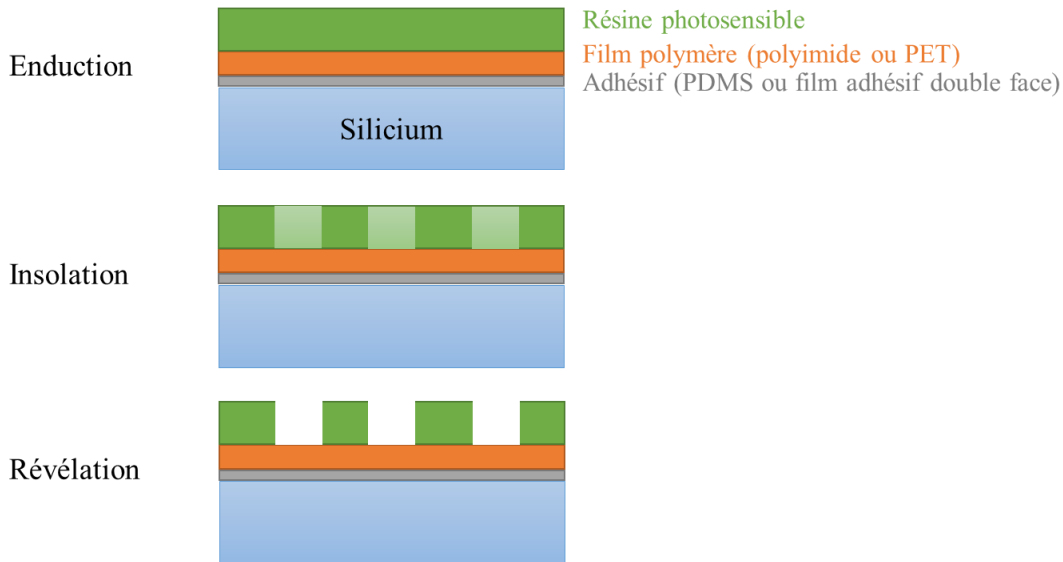


Figure II-9. Les étapes de la photolithographie.

Un descriptif de ces trois étapes est donné ci-après.

➤ **Enduction**

Le dépôt de la résine est effectué à la tournette, par "spin-coating". Une première couche de promoteur d'adhérence (HMDS) est déposée sur la surface du polymère, à une vitesse de rotation de 2000 tours/min avec une accélération de 1000 tours/s pendant 15 secondes. Le promoteur renforce le caractère hydrophobe de la surface du substrat et améliore ainsi l'adhérence de la résine.

Pour le masque négatif, une couche de résine négative, appelée AZnLOF 2020, d'épaisseur 2  $\mu\text{m}$  est déposée à une vitesse de rotation de 4000 tours/min avec une accélération de 1000 tours/s pendant 14 secondes. Ensuite, un recuit à 110 °C pendant 2 minutes permet d'évaporer le solvant contenu dans la résine et de la durcir [18].

Pour le masque positif, une couche de résine positive AR-P 5320 d'épaisseur 2  $\mu\text{m}$  est déposée à une vitesse de rotation de 4500 tours/min avec une accélération de 1000 tours/s pendant 40 secondes puis un recuit à 100 °C pendant 4 minutes est effectué [19].

➤ **Insolation**

La seconde étape de la lithographie est l'insolation UV au travers d'un masque optique comportant les motifs désirés. L'échantillon doit être très proche du masque pour éviter les effets de diffraction qui nuiraient à la qualité des motifs reproduits. Le masque est alors exposé à la lumière UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , intensité = 10 mW /  $\text{cm}^2$ ). La résine négative AZnLOF2020 est exposée à la lumière UV pendant 4 secondes avant un recuit à 110 °C pendant 3 minutes. La

résine positive AR-P 5320 est exposée à la lumière UV pendant 14 secondes. Elle ne nécessite aucun recuit après l'insolation.

➤ **Développement**

La troisième et dernière étape de la lithographie est le développement (ou révélation). Il permet de révéler les motifs par immersion de l'échantillon dans une solution spécifique, comme c'est le cas en photographie. Une bonne maîtrise du temps de développement, associée à la dose d'insolation, est essentielle pour conserver des flancs verticaux. L'appellation résine positive signifie que ce sont les zones insolées qui sont éliminées lors du développement, contrairement à la résine négative où les zones non-insolées sont éliminées. Chaque résine photosensible a un développeur spécifique:

- Pour la résine négative, nous utilisons un bain de développeur AZ326, à température ambiante pendant 1 minute et 30 secondes.

- Pour la résine positive, nous utilisons un bain de développeur AR-P300 dilué d'un facteur 2 : 3 (v : v), pendant 4 minutes à température ambiante.

Les bains sont soumis à une légère agitation afin de favoriser le développement. Pour stopper efficacement la réaction chimique, l'échantillon est plongé dans un bain d'eau déionisée (DI) avant séchage sous un flux d'azote comprimé. La qualité du développement est immédiatement vérifiée au microscope optique.

**II.2.3.3. Métallisation par évaporation sous vide**

La technique utilisée pour le dépôt de la bicouche Or/Titane (450 / 50 nm) est l'évaporation sous vide. C'est une technique de dépôt d'une couche mince qui procède par condensation de la vapeur du métal à déposer sur le substrat à métalliser. L'évaporation des métaux a lieu par chauffage d'un creuset contenant le métal. A haute température, le métal se liquéfie et s'évapore. Les particules de métal montent du creuset vers le substrat placé au-dessus comme illustré sur la figure II-10.

Une première couche d'or est évaporée sur la surface du polymère suivie d'une couche de titane. La couche de titane déposée après la couche d'or a pour rôle de renforcer l'adhérence des motifs sur la surface des substrats accepteurs (biopolymères).



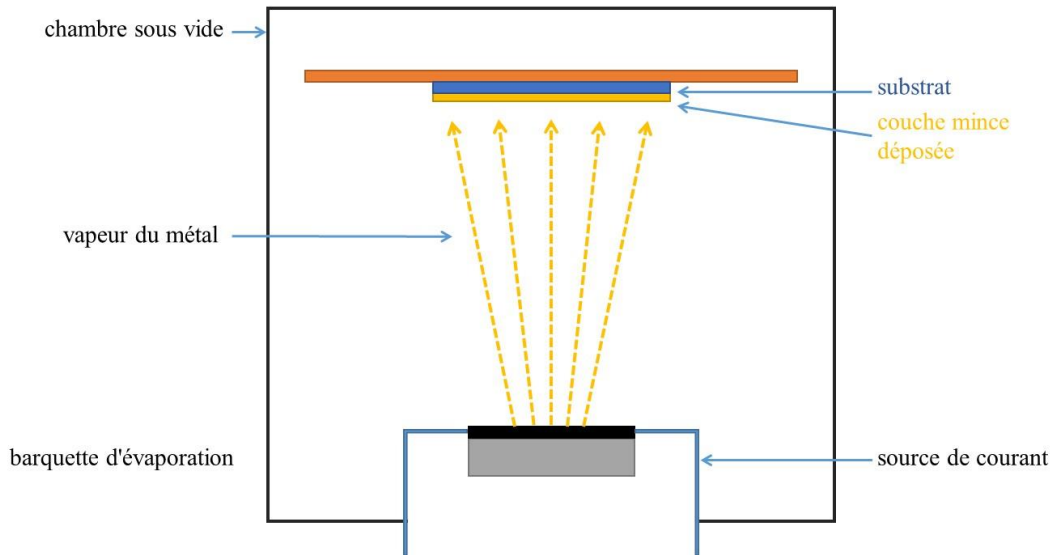


Figure II-10. Métallisation par évaporation sous vide.

#### II.2.3.4. Procédé de "lift-off"

Une fois métallisé, l'échantillon est plongé dans un bain de remover SVC 14 à 70 °C afin d'effectuer le "lift-off". A la fin du processus, le substrat est rincé avec de l'acétone et de l'isopropanol puis finalement séché avec un flux d'azote.

Du fait de l'absence de la couche d'accroche des lignes sur le substrat donneur, les premières séries de lignes réalisées se sont décollées naturellement. Cela s'explique par la faible adhérence entre l'or et les polymères, à cause de la faible rugosité des films utilisés (polyimide ou PET). Pour contourner ce problème un traitement de surface au plasma O<sub>2</sub> est effectué après le développement, avant la métallisation [20]. Cela permet le maintien des lignes sur le substrat donneur sans qu'elles soient trop accrochées pour permettre leur transfert sur le substrat accepteur. Les paramètres de prétraitement sont présentés dans le tableau II-4.

Tableau II-4. Paramètres pour le prétraitement du polymère avant la métallisation.

| GAZ            | Puissance (mW) | Pression (mTorr) | Temps (s) |
|----------------|----------------|------------------|-----------|
| O <sub>2</sub> | 150            | 100              | 60        |

Un exemple de lignes réalisées sur les substrats polymères flexibles est présenté en figure II-11.



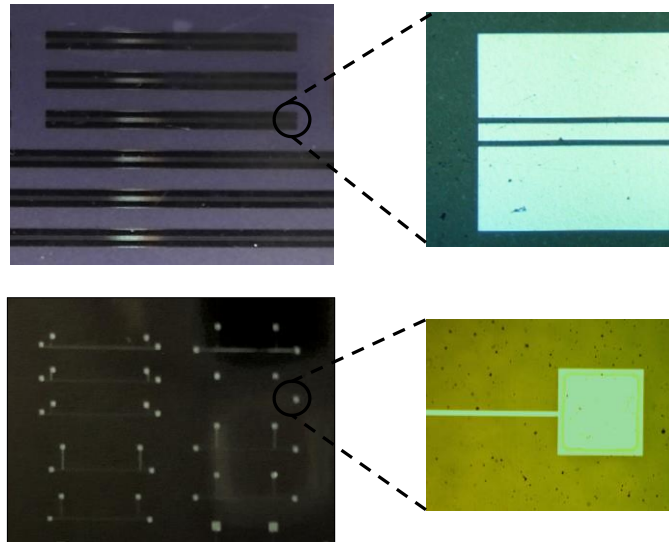


Figure II-11. Exemple de lignes réalisées après le traitement de la surface du polymère par plasma  $O_2$ .

#### II.2.4. Transfert des lignes sur les films de biopolymères

L'étape de transfert des lignes métalliques sur le substrat biopolymère accepteur se fait en déposant le biopolymère sous forme de solution liquide directement sur la surface du substrat donneur. Les étapes de transfert sont présentées dans la figure II-12.

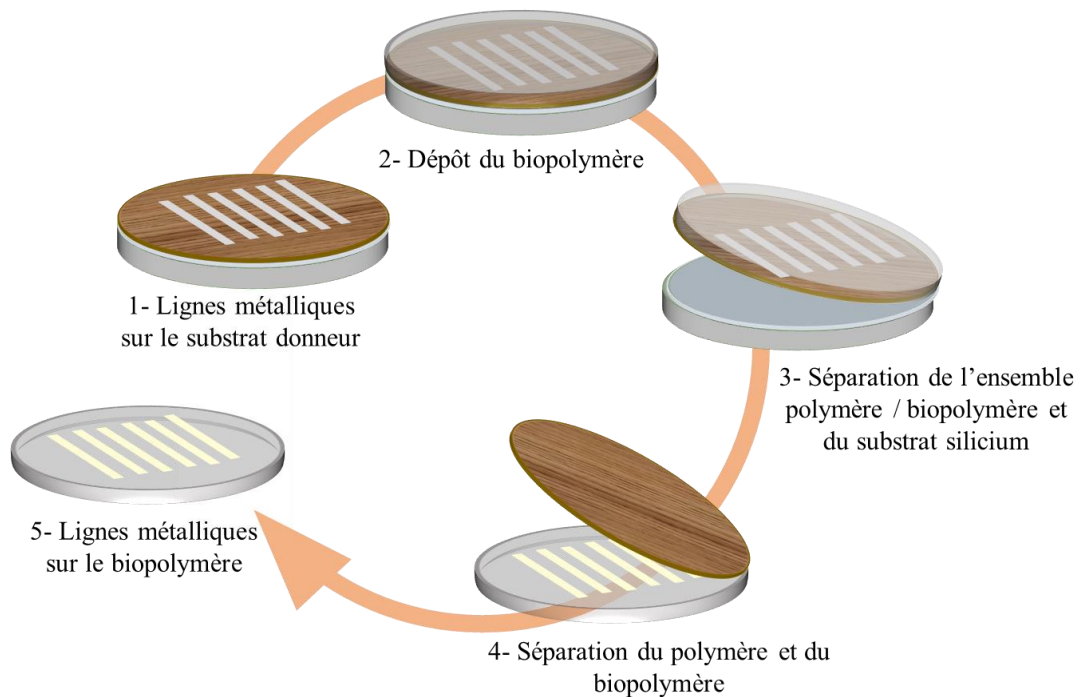


Figure II-12. Les étapes de transfert des lignes sur les films biopolymères.

#### **II.2.4.1. Dépôt du biopolymère sur les lignes métalliques**

Le transfert sur le film de biopolymère débute par le dépôt de la solution de biopolymère, préalablement préparée, sur le substrat donneur.

Un traitement par UV ozone des substrats donneurs contenant les lignes métalliques est nécessaire avant le dépôt de la solution de biopolymère, afin d'améliorer l'adhérence des lignes sur les films de biopolymères. En effet, après le dépôt de la bicouche Au/Ti par évaporation, la couche de titane en surface est oxydée au contact de l'air. Pour remédier à ce problème, un traitement par UV ozone est donc appliqué sur l'échantillon pendant 20 minutes, cela favorise la mouillabilité et améliore l'adhérence du titane à la surface du biopolymère. Juste après la désoxydation, les substrats donneurs sont placés dans des béchers de 8 cm de diamètre. Les biopolymères sont coulés sur les substrats donneurs supportant les lignes. Les échantillons sont ensuite mis sous une hotte à faible flux laminaire jusqu'à l'évaporation du solvant (3-4 jours). Une fois le solvant évaporé, l'étape suivante est le décollage de l'ensemble polymère/biopolymère du substrat de silicium.

#### **II.2.4.2. Séparation des substrats**

Le transfert des lignes se fait en deux étapes. La première consiste à séparer l'ensemble constitué par les films flexibles (polymère et biopolymère) du substrat de silicium. L'échantillon collé par le film adhésif est exposé à une température de 140 °C quelques secondes jusqu'à la séparation du silicium et des films flexibles. Comme cette opération ne dure que quelques secondes, cela n'a pas d'impact sur le biopolymère. Dans le cas de l'échantillon collé par une couche de PDMS, l'ensemble constitué des films polymère et biopolymère est séparé manuellement du substrat silicium. La deuxième étape consiste à transférer les lignes métalliques sur le film de biopolymère. Le film polymère est décollé manuellement du film de biopolymère permettant ainsi le transfert des lignes sur le biopolymère. Les manipulations lors de cette étape doivent être effectuées très soigneusement. Cette technique est compatible avec la réalisation de lignes coplanaires. La figure II-13 montre des exemples de lignes coplanaires après transfert sur les biopolymères. Cependant, comme le montre la figure II-14, cette technique n'est pas compatible avec le transfert des lignes filamenteuses. En effet, plusieurs lignes filamenteuses sont "cassées" et une grande partie de ces lignes est restée collée sur le film donneur. La séparation des deux films, polymère et biopolymère, entraîne la déchirure de beaucoup de lignes filamenteuses. Cela est lié au fait que la largeur de ces lignes est plus petite

que la largeur des lignes coplanaires. En effet, la largeur des lignes filamenteuses ne dépasse pas 40  $\mu\text{m}$ , alors que la largeur des lignes coplanaires varie de 40  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$ .

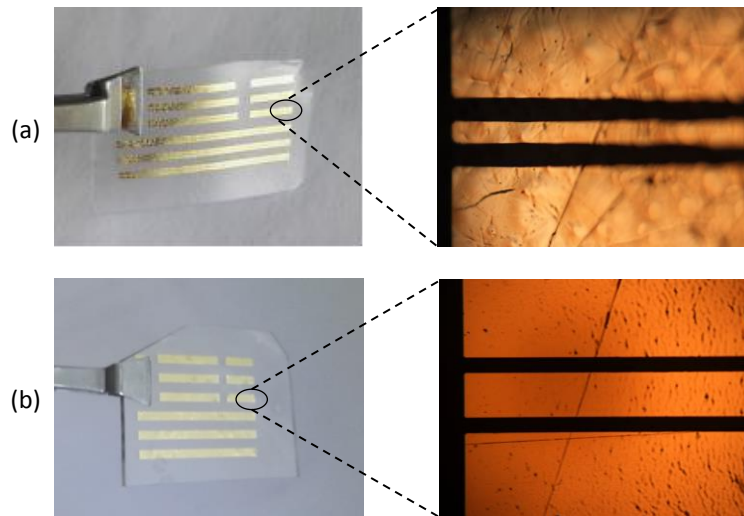


Figure II-13. Lignes coplanaires sur les films épais de PLA (a) et CP (b).



Figure II-14. Lignes filamenteuses métalliques (3-omega) sur un film épais de PLA.

Grâce à cette technique, 80 % des lignes coplanaires sont transférées avec succès sur le biopolymère, alors que seulement 15 % des lignes filamenteuses transférées sur le biopolymère sont correctes.

### II.2.5. Conclusion

Plusieurs techniques de transfert ont été développées au cours de ces dernières années, comme par exemple la méthode d'élimination du substrat donneur par ablation laser ou encore par gravure sèche ou humide. Cependant, ces méthodes risquent d'endommager les matériaux biopolymères, vue leur grande sensibilité au laser ou encore aux produits utilisés lors de la gravure. Dans notre cas, il a fallu adapter la méthode de transfert aux matériaux biopolymères.

Ainsi, dans cette partie, nous avons présenté dans un premier temps les différentes étapes de réalisation des lignes métalliques sur le substrat donneur ainsi que le procédé de transfert sur le substrat récepteur biopolymère. Grâce à cette technique, nous avons réussi à fabriquer plusieurs

lignes coplanaires. Les résultats obtenus à l'issue de la caractérisation hyperfréquence de ces lignes sont détaillés dans le quatrième chapitre. De plus, nous avons montré que cette méthode ne permet pas la réalisation des lignes filamenteuses de manière satisfaisante. La méthode du "shadow mask", décrite dans le paragraphe suivant, est donc utilisée pour la réalisation de lignes filamenteuses sur les films de biopolymères, afin de déterminer la conductivité thermique.

### **II.3. Dépôt des lignes filamenteuses par la méthode du "shadow mask"**

#### **II.3.1. Introduction**

La méthode du "shadow mask" est une technique d'impression qui consiste à déposer le métal sur un substrat à travers un masque mécanique sur lequel des motifs ont été obtenus par photolithographie. En électronique, elle est utilisée pour réaliser des interconnexions conductrices, des composants passifs (conducteurs, résistances, isolants...), des antennes et des capteurs. Plusieurs techniques sont présentées dans la littérature pour la réalisation de microstructures sur différents substrats, par exemple l'utilisation d'un masque rigide en silicium fabriqué par photolithographie [21], [22] ou encore un masque fabriqué par électrodéposition de cuivre [23].

Dans cette partie, nous présentons le procédé de dépôt des lignes métalliques filamenteuses, en utilisant un masque mécanique rigide fabriqué sur un substrat de silicium. Les lignes sont déposées sur les films de biopolymères par évaporation à travers ce masque. Cette technique de dépôt supprime les risques d'endommagements des films de biopolymères. De plus, le masque mécanique présente également l'avantage d'être réutilisable. Dans le but de parvenir à des dimensions de lignes submicroniques, le masque mécanique doit être le plus fin possible pour faciliter le dépôt des métaux sans pour autant qu'il soit trop fragile. De plus les flancs des ouvertures devront être verticaux pour éviter la déformation des lignes.

Dans le cadre de ces travaux, trois masques mécaniques ont été utilisés : (i) un masque en silicium développé lors de ce travail, (ii) un masque en silicium proposé par Madame Djamilia Hourlier et Monsieur Srisaran Venkatachalam de l'IEMN et (iii) un masque réalisé par découpe laser utilisé au travers d'une collaboration avec Monsieur Jean-François Brun de l'UMET à l'Université de Lille.

#### **II.3.2. Procédé de fabrication d'un masque mécanique en silicium**

Le procédé de fabrication du masque mécanique est composé de trois étapes: (i) les lignes sont définies dans une résine déposée sur un substrat silicium en utilisant une étape de

photolithographie UV classique, (ii) les ouvertures des lignes sont ensuite gravées par gravure plasma (procédé Bosch), (iii) à la fin du procédé, la face arrière du substrat est à son tour gravée (gravure en phase vapeur).

### II.3.2.1. Définition des zones des lignes métalliques

Ce procédé est similaire à celui utilisé pour le film polymère. Après le nettoyage du substrat silicium de 275  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, une première couche de promoteur d'adhérence (HMDS) est déposée par "spin-coating" à une vitesse de rotation de 2000 tours/min avec une accélération de 1000 tours/s pendant 20 secondes. Ensuite, une résine épaisse AZ15nxT (10  $\mu\text{m}$ ) est déposée à une vitesse de rotation de 2500 tours/min et une accélération de 1000 tours/s pendant 30 secondes suivie d'un recuit à 110 °C pendant 3 minutes [24]. Le substrat est exposé à la lumière UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , intensité = 10 mW /  $\text{cm}^2$ ) pendant 43 secondes avant un recuit à 120 °C pendant 1 minute. Finalement, le substrat est immergé dans le développeur AZ 326 MIF pendant 2 minutes puis dans de l'eau DI pendant 30 secondes et séché avec un flux d'azote.

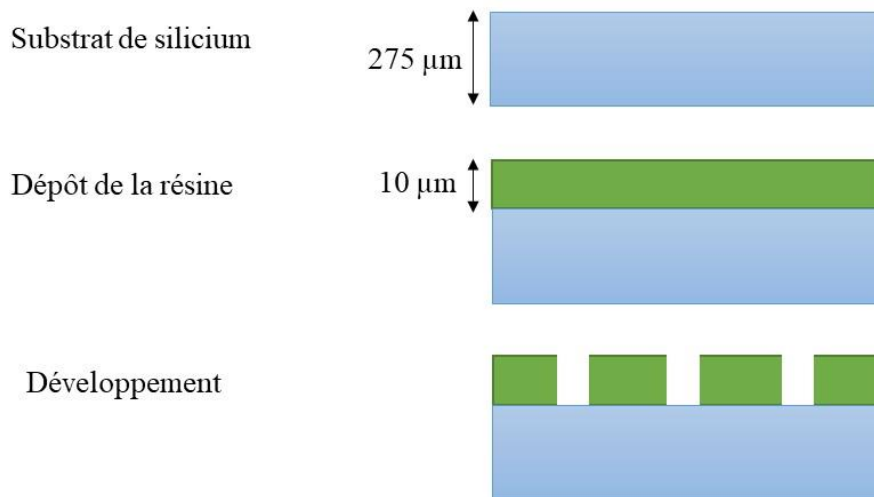


Figure II-15. Définition des zones de lignes par photolithographie.

### II.3.2.2. Gravure des ouvertures

#### ➤ Gravure Plasma

Pour effectuer la gravure plasma du silicium, nous avons opté pour le procédé Bosch [25]. Ce procédé s'effectue à température ambiante avec alternance des phases de gravure du silicium avec le plasma  $\text{SF}_6$  et des phases de passivation avec le plasma  $\text{C}_4\text{F}_8$ . Ce procédé permet d'obtenir une gravure isotrope.

Dans un premier temps, un plasma SF<sub>6</sub> est appliqué sur le silicium pendant une courte durée. Ce plasma forme des radicaux fluorés qui réagissent avec le silicium pour créer des espèces volatiles SiF<sub>4</sub>. La réaction du fluor avec le silicium est décrite par la relation suivante :



Ensuite un polymère de type C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est déposé en couche épaisse sur les flancs verticaux et en couche plus mince sur le fond du motif. L'épaisseur du dépôt de passivation est conditionnée par les paramètres du plasma utilisé pendant la passivation. Lors de la gravure suivante, la couche de passivation au fond des motifs est détruite à l'aide d'un bombardement ionique, permettant la gravure du silicium non protégé par les radicaux fluorés provenant du plasma SF<sub>6</sub> (figure II-16). Toutes ces étapes sont répétées jusqu'à l'élimination totale de la résine déposée à la surface de silicium.

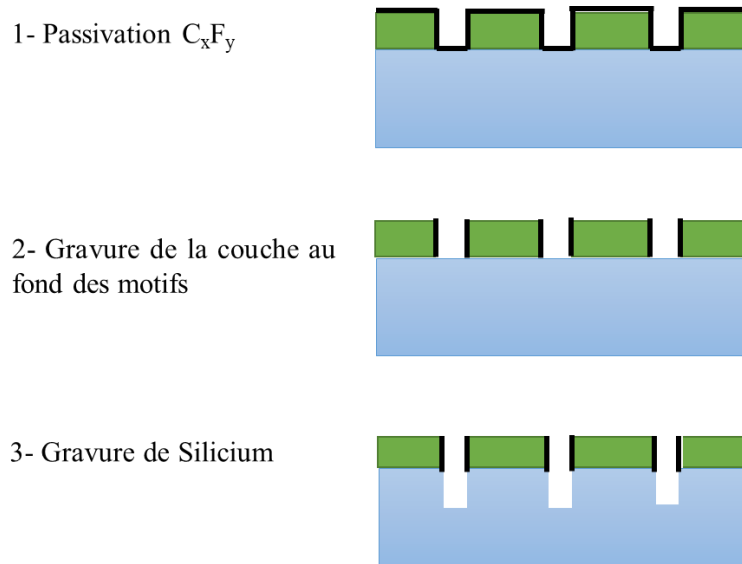


Figure II-16. Les étapes de la gravure plasma par procédé Bosch.

La figure II-17 montre une image MEB après l'élimination totale de la résine déposée en surface du silicium. La coupe transversale d'une ouverture gravée sur le substrat silicium (275 μm d'épaisseur) permet de relever les dimensions du motif. A ce stade de gravure, la largeur des flancs est environ de 32 μm et la profondeur est à peu près de 214 μm, il reste donc à peu près 60 μm de silicium à graver. Afin de graver cette couche de silicium restante, la solution serait d'augmenter l'épaisseur de la résine déposée en surface. Cependant, nous remarquons que les largeurs des flancs sont déjà très petites par rapport à la profondeur. Le fait d'avoir des flancs plus profonds, pourrait influencer l'évaporation des métaux à travers le

masque mécanique. La solution retenue est donc d'éliminer la face arrière du substrat de silicium. Nous avons opté pour la gravure en phase vapeur de la couche restante (60 µm).

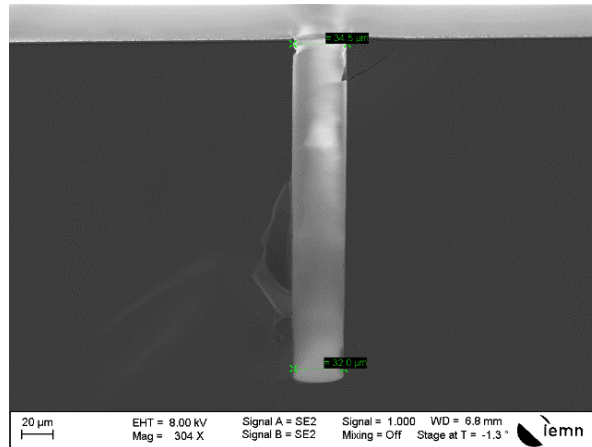
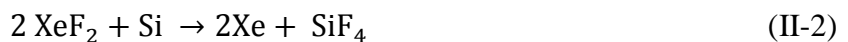


Figure II-17. Coupe transversale d'une ouverture gravée par procédé Bosch sur silicium.

➤ **La gravure en phase vapeur**

A ce stade du développement technologique, il reste donc 60 µm de silicium à enlever. Pour la gravure de la couche de silicium restante et compte tenu de la fragilité du dispositif, la technique utilisée est la gravure en phase vapeur au XeF<sub>2</sub>. Cette dernière, lente et sélective, permet l'arrêt du processus de gravure une fois atteintes les ouvertures des lignes. Le difluorure de xénon, XeF<sub>2</sub>, se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore, sous pression atmosphérique et à température ambiante. Cependant, le passage à une pression inférieure à 4 Tors permet la sublimation des cristaux. Le XeF<sub>2</sub> se décompose alors en xénon et fluor, ce dernier attaque le silicium en produisant du tétrafluorure de silicium (Équation II-2).



La vitesse de gravure du silicium au XeF<sub>2</sub> dépend de la surface à graver, de la pression de gravure et du temps de chaque cycle de gravure. Dans un premier temps, le XeF<sub>2</sub> est vaporisé et mélangé au diazote sous basse pression dans la chambre de détente du bâti de gravure. Le gaz entre ensuite dans la chambre de gravure où est préalablement chargé l'échantillon et la réaction décrite dans l'équation II-2 commence. Le temps d'un cycle et le nombre de cycles peuvent être configurés au moyen d'une interface graphique selon l'épaisseur à graver.

La figure II-18 montre des images des ouvertures obtenues sur le substrat silicium. Nous remarquons que les largeurs des lignes ne sont pas uniformes dans le sens de la longueur, les



ouvertures des lignes sont plus larges près des pads. De plus les largeurs des lignes sont au minimum 20 % plus grandes que la largeur des motifs désirés.

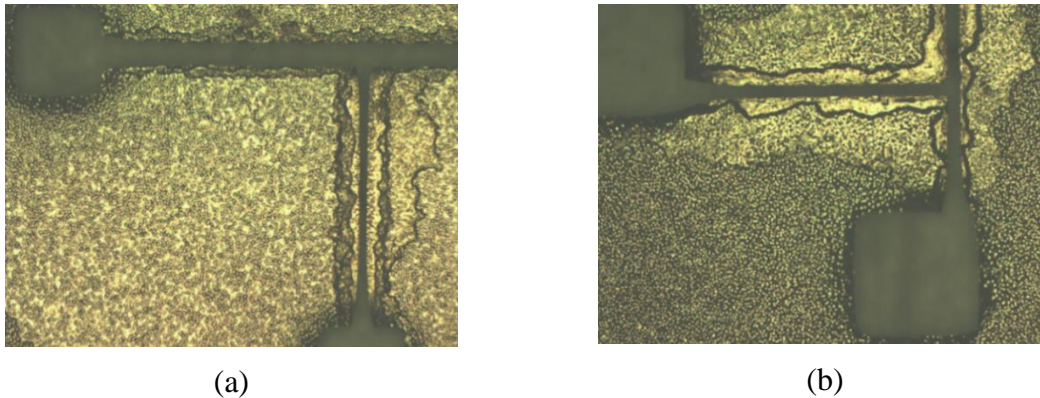


Figure II-18. Images optiques des ouvertures sur le masque mécanique en silicium.

### II.3.3. Dépôt des lignes sur le biopolymère

Une première série de lignes est déposée à travers le masque mécanique réalisé sur un film de PLA. Ce dernier est fabriqué par le procédé d'écoulement de biopolymère présenté dans la première partie de ce chapitre. Le masque est fixé mécaniquement sur le film de PLA. Compte tenu de la fragilité du masque, beaucoup d'attention doit être apportée à cette étape. Le dépôt de la bicouche Ti/Au (50 / 450 nm) est effectué par évaporation sous vide (Figure II-19). En fin de dépôt, le masque mécanique et le substrat sont séparés manuellement. Les manipulations lors de l'étape de séparation doivent être effectuées soigneusement afin d'éviter les déchirures des lignes métalliques filamenteuses.

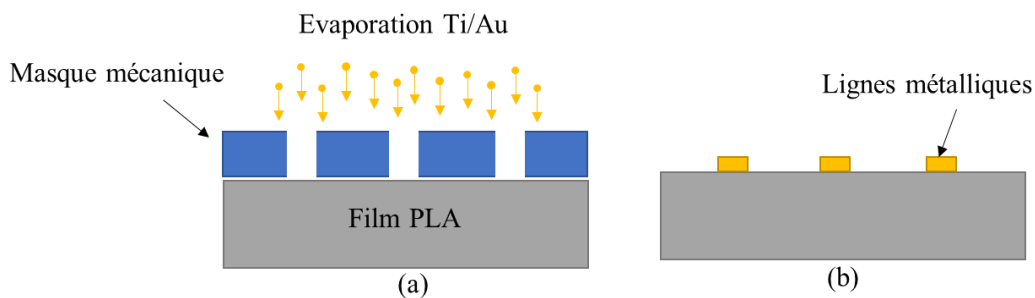


Figure II-19. Métallisation à travers le masque mécanique, (a) évaporation des métaux à travers le masque mécanique, (b) lignes métalliques sur le biopolymère.

La figure II-20 montre des images prises au microscope optique des lignes déposées par évaporation à travers le masque mécanique.



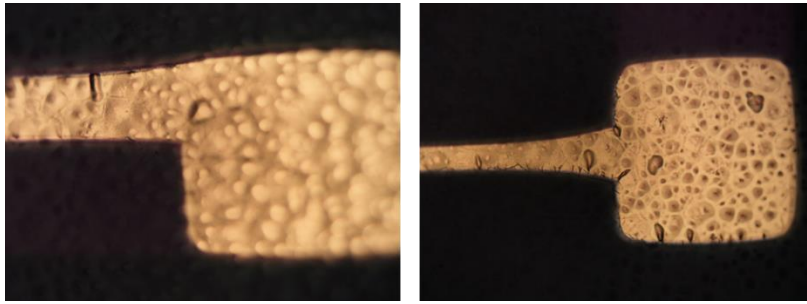


Figure II-20. Lignes filamenteuses métalliques sur film de PLA épais.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que la surface des lignes métalliques est rugueuse, cela est dû à la rugosité du film de PLA. En fait, les films de biopolymères épais présentent des surfaces qui ne sont pas planes, ce qui influence la qualité finale du dépôt. Une amélioration de l'état de la surface de ces films épais est donc nécessaire.

Une deuxième limitation d'utilisation du masque mécanique est l'espacement inévitable entre le masque et le film. Cet espace provoque l'augmentation de la largeur des lignes à cause du métal qui s'infiltre entre le masque et le film biopolymère lors de l'évaporation. De ce fait, les largeurs des lignes obtenues sont plus grandes comparativement aux largeurs des lignes sur le masque optique et aux ouvertures sur le masque mécanique (figure II-21).

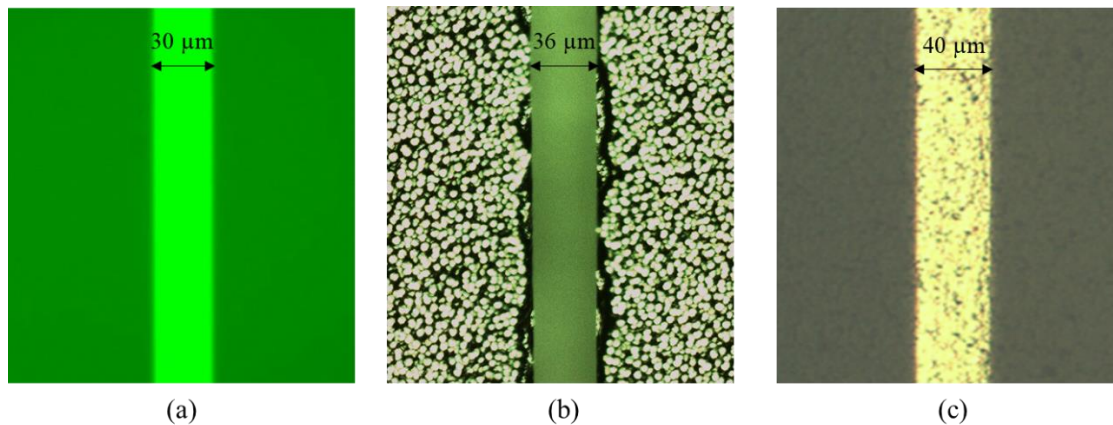


Figure II-21. Image optique d'une ligne sur le masque optique (a), ouverture sur le masque mécanique (b) et une ligne métallique sur le film de PLA épais (c).

Le tableau II-5 résume les dimensions relevées pour quelques lignes. Sont données les largeurs des lignes mesurées pour le masque optique (valeurs désirées), les largeurs des ouvertures sur le masque mécanique et les largeurs des lignes métalliques sur le film de PLA (valeurs finales). Nous remarquons effectivement que la largeur des lignes sur le film biopolymère est plus importante que celle initialement prévue.

Tableau II-5. Comparaison des dimensions des lignes métalliques désirées et des dimensions obtenues après le dépôt.

|                         | Largeur des lignes ( $\mu\text{m}$ )          |        |        |
|-------------------------|---|--------|--------|
|                         | <b>Masque optique</b><br>(valeurs souhaitées) | 30     | 40     |
| <b>Masque mécanique</b> | 36  | 49     | 60     |
| <b>Film de PLA</b>      | 40  | 60     | 75     |
| <b>Variation</b>        | + 33 %  | + 50 % | + 50 % |

Nous notons aussi que les largeurs des lignes réalisées ne sont pas uniformes dans le sens de la longueur, elles sont plus larges près des pads qu'au centre de la ligne. Nous précisons que les valeurs des largeurs données dans le tableau II-5 présentent la largeur moyenne de la ligne métallique (moyennes des largeurs mesurées aux deux extrémités et au milieu de la ligne). Pour la mesure de la conductivité thermique, les largeurs des lignes filamenteuses doivent être de quelques micromètres à quelques dizaine de micromètres. Or, 90 % des largeurs de lignes obtenues sont supérieures à 40  $\mu\text{m}$ .

Pour améliorer les résultats obtenus, nous avons utilisé un masque mécanique réalisé à l'IEMN par Monsieur Srisaran Venkatachalam sous la direction de Madame Djamila Hourlier. Ce deuxième masque mécanique a l'avantage d'avoir des ouvertures avec des largeurs plus petites que le premier masque mécanique, allant de 15 à 38  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, avant de déposer le métal en utilisant ce deuxième masque mécanique, nous avons d'abord amélioré l'état de surface des films biopolymères épais.

#### II.3.4. Amélioration de l'état de surface des films de biopolymères épais

La rugosité est une propriété caractérisant les irrégularités de surface d'un matériau aux échelles macroscopique et microscopique. La taille, la forme et la distribution de ces irrégularités de surface représentent la topographie. Comme nous l'avons déjà mentionné, après le dépôt des lignes métalliques à travers le masque mécanique sur les films épais de PLA, nous remarquons que les films ne sont pas plats et que leurs surfaces sont rugueuses, entraînant une topographie irrégulière des lignes.

La méthode la plus rapide et la plus répandue pour l'évaluation de la rugosité est la microscopie à force atomique (AFM). C'est une technique d'imagerie à balayage de sonde qui

permet de visualiser, avec une résolution nanométrique, la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un matériau et donc de mesurer sa rugosité.

La figure II-22 montre une image AFM en 3D du film de PLA épais. La rugosité de surface a été calculée à partir de l'image en utilisant le logiciel "WSxM 5.0". La hauteur quadratique moyenne (*Root Mean Square RMS*) est de 303,9 nm. Cette valeur montre que la rugosité du film biopolymère reste élevée comparée à l'épaisseur du métal (450 à 500 nm) déposé par évaporation.

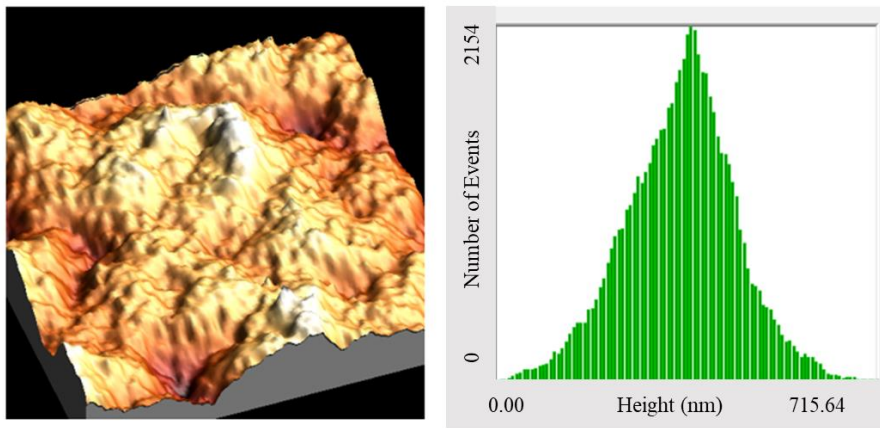


Figure II-22. Images microscopiques à sonde locale (AFM) du film de PLA épais.

Dans le but principal de réduire les irrégularités de surface et donc d'améliorer la planéité des échantillons, les films de biopolymères PLA et CP sont soumis à un traitement par thermocompression. Nous avons utilisé pour cela une presse chauffante (Suss MicroTec SB6e). Les deux surfaces des films thermo-compressés sont recouvertes d'un substrat silicium, celui-ci permet d'obtenir des surfaces lisses. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau II-6. Ces paramètres ont été sélectionnés suite à plusieurs essais de température, de pression et de temps et en tenant compte du fait que les films doivent être suffisamment épais pour autoriser la mesure de la conductivité thermique. Les épaisseurs initiales sont voisines de 1 mm.

Tableau II-6. Paramètres de la thermocompression par la machine Suss MicroTec SB6e.

|                 | Température<br>(°C) | Pression<br>(Bars) | Durée<br>(min) | Epaisseur finale des<br>films (µm) |
|-----------------|---------------------|--------------------|----------------|------------------------------------|
| <b>Film PLA</b> | 115                 | 1,5                | 15             | 550                                |
| <b>Film CP</b>  | 130                 | 1,2                | 15             | 700                                |

A la fin du processus, les épaisseurs des films de PLA et de CP sont respectivement de 550  $\mu\text{m}$  et 700  $\mu\text{m}$ . Des images AFM de chacun des deux films, avant et après la thermocompression sont données en figure II-23.

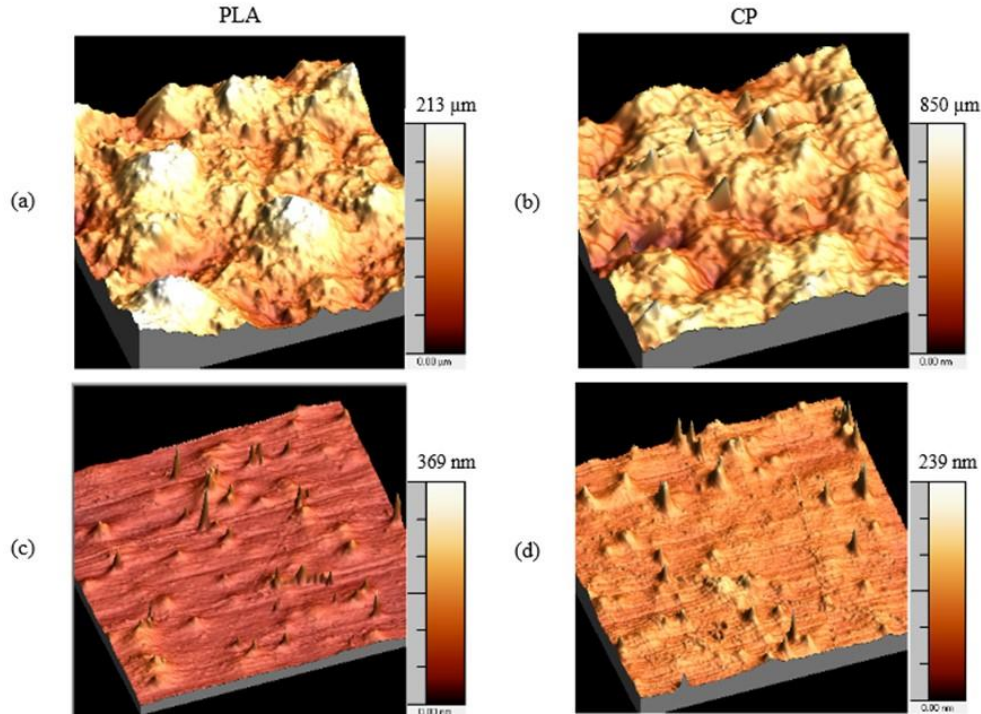


Figure II-23. Images AFM du PLA et CP avant (a-b) et après (c-d) la thermocompression.

Avant thermocompression (Figures II-23 a-b) les deux échantillons contenaient de nombreuses microsphères et de profondes fosses. Après la thermocompression (Figures II-23 c-d), les surfaces des films sont planes et lisses, néanmoins il existe des pics irréguliers. Ces derniers sont liés aux mesures, mais ils n'ont pas d'impact significatif sur les valeurs de rugosité (RMS). Le tableau II-7 montre que les valeurs de la rugosité sont très largement réduites après la thermocompression des films de biopolymères.

Tableau II-7. Valeurs de la rugosité avant et après la thermocompression.

|                 | Valeurs de la rugosité (nm) |                            |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------|
|                 | Avant la thermocompression  | Après la thermocompression |
| <b>Film PLA</b> | 320                         | 14                         |
| <b>Film CP</b>  | 105                         | 12                         |

Après l'amélioration de l'état de surface des films biopolymères épais, nous avons déposé des lignes métalliques à travers le deuxième masque mécanique sur un film de CP épais. Les largeurs moyennes des lignes obtenues varient de 20 à 50  $\mu\text{m}$ . De plus, il nous reste toujours le

problème de l'uniformité en largeur pour quelques lignes dans le sens de la longueur, les lignes sont plus larges près des pads. La figure II-24 montre des images optiques de lignes déposées sur un film épais de CP.

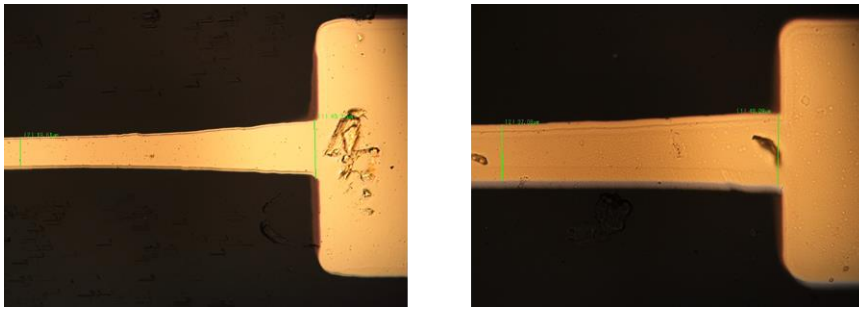


Figure 24. Images optiques de lignes filamenteuses déposées sur un film épais de CP.

Nous pouvons également utiliser la technique du "shadow mask" pour le dépôt des lignes filamenteuses sur les films minces de biopolymères. La figure II-25 montre des images de lignes déposées sur un film mince de PLA (PLA/Br) avec le masque mécanique.

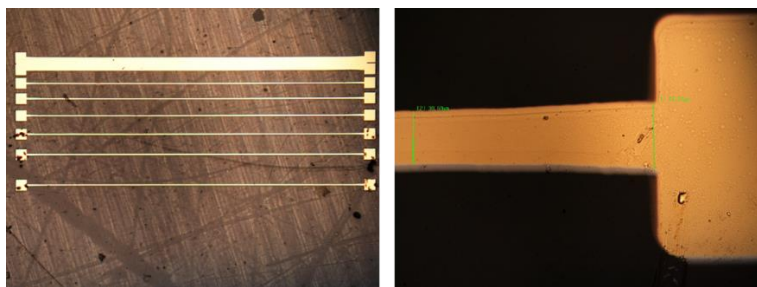


Figure II-25. Images optiques de lignes filamenteuses déposées sur un film mince de PLA (PLA/Br).

Nous remarquons que la surface des lignes n'est pas rugueuse. Les films minces déposés sur le substrat de borosilicate par la méthode "spin-coating", n'ont donc pas besoin d'être aplatis par thermocompression contrairement aux films épais.

### II.3.5. Dépôt de lignes à travers un masque mécanique en nickel

Après les résultats obtenus par l'utilisation de masques mécaniques en silicium, une solution pour améliorer la qualité des lignes réalisées est d'employer un masque mécanique plus fin avec des largeurs de lignes plus uniformes de sorte à obtenir des lignes de même largeur sur toute la longueur de la ligne. Comme signalé auparavant, dans le cadre d'une collaboration avec Jean-François Brun de l'UMET, nous avons pu bénéficier d'un masque mécanique en nickel d'épaisseur 30  $\mu\text{m}$ , réalisé par ablation laser. Ce masque est commercialisé par Temicon Micronano Solutions en Allemagne. Comparé aux masques réalisés en silicium, le masque en nickel est plus rigide bien que plus fin. Grâce à sa faible épaisseur et à sa plus forte rigidité



mécanique, ce masque nous permet d'avoir des motifs mieux définis et donc des structures plus uniformes. De plus les largeurs des ouvertures sont plus petites (10 et 20  $\mu\text{m}$ ).

Le procédé de dépôt est semblable à celui utilisé pour les masques mécaniques en silicium comme le montre la figure II-26. Le dépôt de la bicouche Ti/Au (50/ 450 nm) est effectué par évaporation. En fin de dépôt, le masque et le film de biopolymère sont séparés manuellement. Après le nettoyage du masque dans de l'acétone et de l'isopropanol, celui-ci est prêt pour un nouveau dépôt.

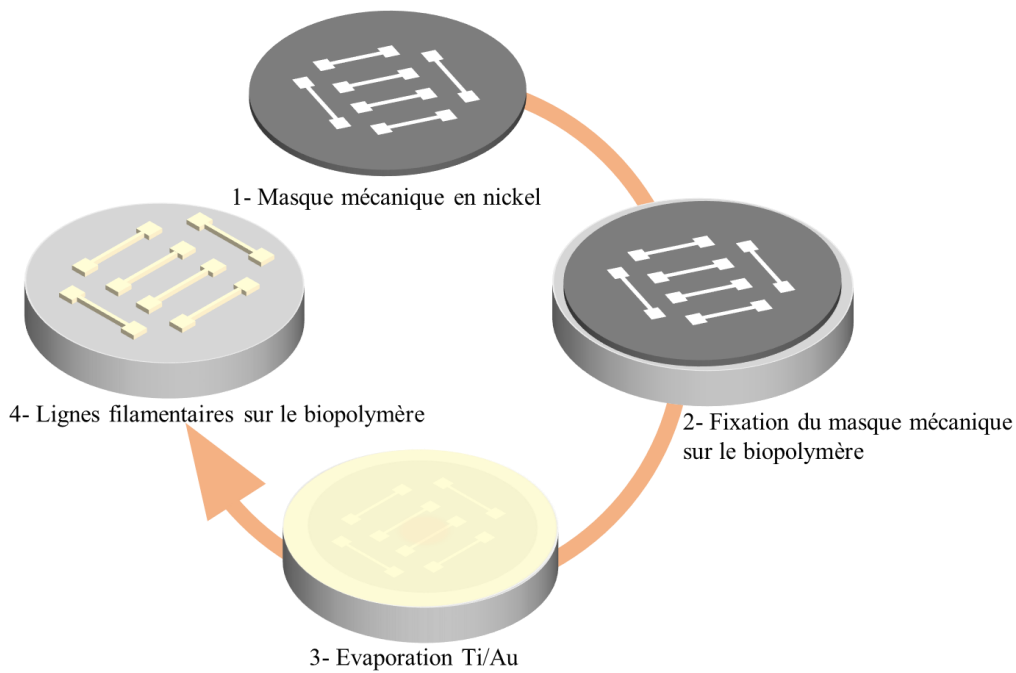


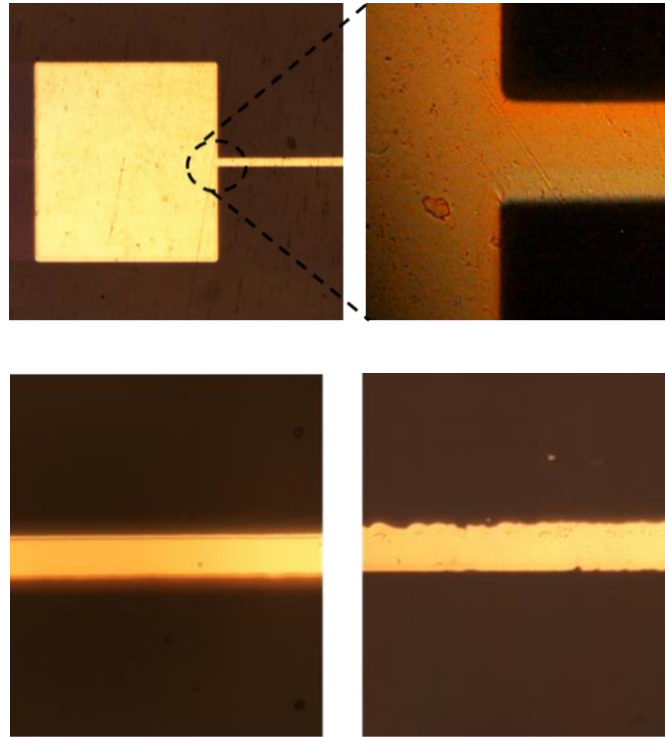
Figure II-26. Procédé de dépôt des lignes à travers le masque mécanique.

La figure II-27 montre une image du masque mécanique fixé sur le biopolymère pour la métallisation avant introduction dans le bâti.



Figure II-27. Image du masque mécanique en nickel fixé sur le film de biopolymère épais.

Des images des lignes réalisées à travers ce masque sont présentées dans la figure II-28.



*Figure II-28. Images optiques des lignes réalisées sur les films de biopolymères avec un masque mécanique en nickel.*

Lors de la séparation du masque et du biopolymère, nous avons remarqué l'endommagement de quelques lignes filamenteuses. Cela est dû à l'épaisseur importante de la bicouche de métaux. En revanche, la méthode basée sur l'utilisation du masque en nickel est relativement fiable puisque 80 % des lignes métalliques ne sont pas endommagées. Seules ces lignes sont caractérisées pour la détermination de la conductivité thermique des biopolymères en films minces et épais.

Ici encore nous relevons que les largeurs des lignes d'or obtenues sont plus importantes que les ouvertures prévues dans le masque mécanique (Tableau II-8). Comme déjà mentionné, ceci est dû à la présence d'un gap entre le masque et le film. Ce problème est présent pour tous les masques mécaniques. Cependant, nous avons obtenu des lignes avec des largeurs inférieures à  $34 \mu\text{m}$ , ce qui respecte le compromis entre les largeurs des lignes et l'épaisseur des films pour la mesure de la conductivité thermique. Le tableau II-8 compare les largeurs des ouvertures dans le masque mécanique et les largeurs des lignes sur différents films de biopolymères. Nous remarquons que le pourcentage de variation entre les largeurs souhaitées et les largeurs obtenues reste élevé. Ceci est néanmoins relativiser car les lignes sont plus fines que les celles obtenues à partir du masque mécanique en silicium. De plus, le masque mécanique en nickel est flexible. De ce fait, un gap important est apparu lors de la fixation du masque mécanique

sur le film biopolymère avant la métallisation. Néanmoins, les résultats obtenus sont satisfaisants car ils permettent la mesure de la conductivité thermique.

Tableau II-8. Comparaison des largeurs des ouvertures dans le masque mécanique et des largeurs des lignes sur différents films de biopolymères.

| Masque mécanique | Largeur des lignes ( $\mu\text{m}$ ) |        |        |        |
|------------------|--------------------------------------|--------|--------|--------|
|                  |                                      | 10     | 10     | 20     |
| Film de PLA      | 16                                   | 18     | 24     | 34     |
| Variation        | + 60 %                               | + 80 % | + 20 % | + 70 % |

La figure II-29 montre une image MEB d'une ligne métallique sur un film de CP. Comme mentionné ci-dessus, les largeurs des lignes métalliques ne correspondent pas exactement à celles du masque mécanique ce qui provoque un effet d'ombre. La largeur des lignes métalliques est plus étroite en surface de la ligne. Les largeurs présentées dans le tableau II-8 sont les largeurs maximales des lignes métalliques (figure II-30).

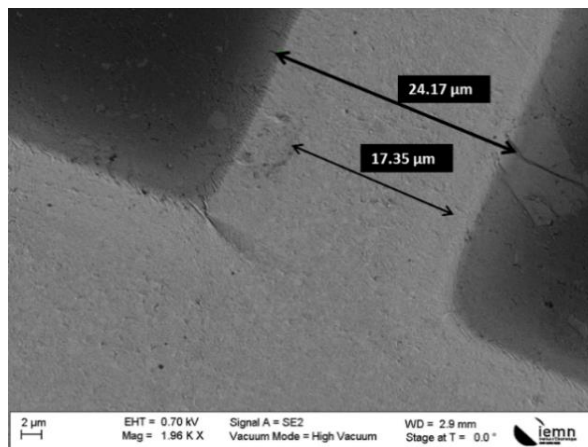


Figure II-29. Image MEB d'une ligne métallique déposée sur le film épais de CP.

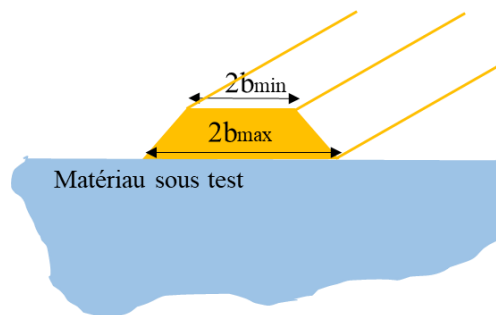


Figure II-30. Coupe transversale de la structure d'une ligne métallique réalisée par la méthode du "shadow mask".



### II.3.6. Conclusion

Nous venons de présenter les méthodes de dépôt des lignes filamenteuses à travers un masque mécanique sur des films minces et épais de biopolymères. Deux types de masques ont été utilisés. Les résultats montrent que les masques en silicium ne sont pas compatibles avec le dépôt de lignes filamenteuses de quelques dizaines de micromètres. De plus les lignes obtenues ne sont pas uniformes dans le sens de la longueur. L'utilisation d'un masque en nickel réalisé par ablation laser nous a permis d'avoir des lignes filamenteuses plus uniformes permettant d'effectuer la caractérisation thermique des films biopolymères.

Les films minces de biopolymères déposés par "spin-coating" sur les substrats de borosilicates ont des surfaces lisses et uniformes. Cependant, les films épais réalisés par la méthode d'écoulement ont des surfaces plus rugueuses. De ce fait, un traitement de surface par thermocompression est appliqué sur les films épais. Cette méthode permet d'avoir des films avec des surfaces beaucoup plus planes et moins rugueuses. Finalement, la réalisation des lignes filamenteuses sur les films épais et les films minces de PLA et CP permet la mesure de leurs conductivités thermiques par la méthode  $3\omega$ .

## Conclusion

La fabrication des lignes métalliques sur les films de biopolymères de PLA et CP est une étape primordiale pour la caractérisation diélectrique et thermique de ces matériaux. Néanmoins, cette étape présente quelques difficultés compte tenu de la nature de ces matériaux.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux méthodes de fabrication des films de biopolymères minces et épais. Dans un premier temps, nous avons décrit la méthode de préparation des solutions de biopolymères par la méthode de "casting" ainsi que les procédés de dépôt par écoulement pour les films épais, et la méthode "spin-coating" pour les films minces.

La deuxième partie du chapitre est consacrée à la fabrication des lignes métalliques par la méthode de transfert. Nous avons décrit les différentes étapes de fabrication sur le substrat donneur ainsi que le procédé de transfert sur le substrat récepteur (biopolymère). La majorité du travail technologique a été consacrée à l'optimisation de ces deux procédés, à savoir la réalisation des lignes sur le substrat donneur et leur transfert sur le substrat récepteur. Nous avons réussi à obtenir des lignes coplanaires sur les films de biopolymères épais (PLA et CP). Les résultats obtenus à l'issue de la caractérisation diélectrique de ces lignes coplanaires sont détaillés dans le chapitre IV. Cependant, la méthode de transfert n'est pas compatible avec la réalisation des lignes filamenteuses utilisées pour la mesure de la conductivité thermique. De ce fait, nous avons utilisé la méthode du "shadow mask" pour la réalisation de lignes filamenteuses métalliques sur les biopolymères de PLA et CP en films épais et minces. Deux masques mécaniques en silicium ont été utilisés. Le premier masque mécanique a été réalisé au cours de cette thèse, son procédé de fabrication a été décrit. Le deuxième masque est réalisé aussi à l'IEMN par Monsieur S. Venkatachalam. Néanmoins, les lignes obtenues à partir des deux masques ne sont pas uniformes. Par contre, les lignes obtenues au moyen du deuxième masque sont sensiblement moins larges que celles réalisées à l'aide du premier.

Enfin, les masques mécaniques en silicium ne sont pas compatibles avec la réalisation des structures de quelques dizaines de micromètres. Pour remédier à ce problème, nous avons proposé d'utiliser un masque mécanique en nickel, au travers d'une collaboration avec J. F. Brun de l'UMET. Ce dernier dispositif nous a permis d'avoir des lignes filamenteuses uniformes autorisant la mesure de la conductivité thermique. Nous avons également utilisé la méthode de la thermocompression afin d'améliorer la rugosité des films de biopolymères épais

utilisés pour la caractérisation thermique. Les résultats de mesure de la conductivité thermique de biopolymères sont présentés dans le chapitre suivant.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] R. Cauchois, M. Saadaoui, et K. Inal, « Impression et recuit de nanoparticules métalliques pour l'électronique imprimée », *Nanosciences et nanotechnologies, Technique de l'ingénieur*, Janvier. 2014.
- [2] M. Luo, A. W. Martinez, C. Song, F. Herrault, and M. G. Allen, « A Microfabricated Wireless RF Pressure Sensor Made Completely of Biodegradable Materials », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 23, no 1, p. 4- 13, February. 2014.
- [3] P. J. Martin, « Ion-enhanced adhesion of thin gold films », *J. Gold Bulletin*, vol. 19, no 4, p. 102- 116, December. 1986.
- [4] S. Wasserman, H. Biebuyck, and G. Whitesides, « Monolayers of 11-trichlorosilylundecyl thioacetate :A system that promotes adhesion between silicon dioxide and evaporated gold », *J. Materials Research*, vol. 4, no 4, p. 886-892, August. 1989.
- [5] H. Yun, S. Kim, H. Kim, J. Lee, K. McAllister, J. Kim, S. Pyo, J. S. Kim, E. B. Campbell, W. H. Lee, and S. W. Lee, « Stencil Nano Lithography Based on a Nanoscale Polymer Shadow Mask: Towards Organic Nanoelectronics », *Scientific Reports*, vol. 5, no 1, p. 1-8, September. 2015.
- [6] S. Iannace, L. Ambrosio, S. J. Huang, and L. Nicolais, « Poly ( 3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/Poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 54, no 10, p. 1525- 1535, 1994.
- [7] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, and S. Desobry, « Antioxidants Release from Solvent-Cast PLA Film: Investigation of PLA Antioxidant-Active Packaging », *Food Bioprocess Technol.*, vol. 6, no 6, p. 1450- 1463, June. 2013.
- [8] M. L. Sanyang, S. M. Sapuan, M. Jawaid, M. R. Ishak, and J. Sahari, « Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films », *Carbohydr. Polym.*, vol. 146, p. 36- 45, August. 2016.
- [9] J. W. Rhim, A. K. Mohanty, S. P. Singh, and P. K. W. Ng, « Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, p. 3736- 3742, June. 2006.
- [10] J. Muller, C. González-Martínez, and A. Chiralt, « Poly(lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding », *Eur. Polym. J.*, vol. 95, p. 56- 70, October. 2017.
- [11] G.-J. Wang, K.-H. Ho, and C.-C. Hsueh, « Biodegradable Polylactic Acid (PLA) Microstructures for Scaffold Applications », *EDA Publishing/DTIP 2007*, February. 2008.
- [12] L. Ricotti, S. Taccola, V. Pensabene, V. Mattoli, T. Fujie, S. Takeoka, A. Menciassi, and P. Dario, « Adhesion and proliferation of skeletal muscle cells on single layer poly(lactic acid) ultra-thin films », *Biomed. Microdevices*, vol. 12, no 5, p. 809- 819, October. 2010.

- [13] P. M. Kosaka, Y. Kawano, O. A. El Seoud, and D. F. S. Petri, « Catalytic Activity of Lipase Immobilized onto Ultrathin Films of Cellulose Esters », *Langmuir*, vol. 23, no 24, p. 12167- 12173, November. 2007.
- [14] C. Satgé, R. Granet, B. Verneuil, P. Branland, and P. Krausz, « Synthesis and properties of biodegradable plastic films obtained by microwave-assisted cellulose acylation in homogeneous phase », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 7, no 2, p. 135- 142, February. 2004.
- [15] L. Crépy, V. Miri, N. Joly, P. Martin, and J.-M. Lefebvre, « Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no 4, p. 1812- 1820, February. 2011.
- [16] Y. Orlic, « Dispositifs flexibles de communication à 60 GHz reconfigurables mécaniquement », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lille, Mars. 2014.
- [17] N. Al-Khudary, « Material thermal conductivity measurement by the 3-omega method application to polymer characterization using inkjet printing technology », Thèse de doctorat, Université de Lille, Décembre. 2014.
- [18] « Photoresist AZ nLof 2020 Photoresists MicroChemicals GmbH ». [En ligne]: [https://www.microchemicals.com/products/photoresists/az\\_nlof\\_2020.html](https://www.microchemicals.com/products/photoresists/az_nlof_2020.html).
- [19] A. G.-S. Germany, « ALLRESIST GmbH - Strausberg, Germany », Allresist EN, 21. July. 2007.
- [20] Y. Nakamura, Y. Suzuki, and Y. Watanabe, « Effect of oxygen plasma etching on adhesion between polyimide films and metal », *Thin Solid Films*, vol. 290- 291, p. 367- 369, December. 1996.
- [21] L. Li, I. Bayn, M. Lu, C. Y. Nam, T. Schroder, A. Stein, N. C. Harris, and D. Englund, « Nanofabrication on unconventional substrates using transferred hard masks », *Sci. Rep.*, vol. 5, no 1, p. 1-6, July. 2015.
- [22] G. M. Peake, L. Zhang, N.Y. Li, A.M. Sarangan, C.G. Willison, R.J. Shul, and S.D. Hersee, « A micromachined, shadow-mask technology for the OMVPE fabrication of integrated optical structures », *J. Electron. Mater.*, vol. 29, no 1, p. 86-90, January. 2000.
- [23] C. Coskun and H. Efeoglu, « A Simple Method Producing Shadow Masks Used in Electrical Characterization Techniques », *Instruments and Experimental Techniques*, vol. 46, no 3, pp. 410–412, May. 2003.
- [24] « Photoresist AZ 15nXT Photoresists MicroChemicals GmbH ». [En ligne]: [https://www.microchemicals.com/products/photoresists/az\\_15nxt\\_115cps.html](https://www.microchemicals.com/products/photoresists/az_15nxt_115cps.html).
- [25] R. Abdolvand and F. Ayazi, « An advanced reactive ion etching process for very high aspect-ratio sub-micron wide trenches in silicon », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 144, no 1, p. 109- 116, May. 2008.



**Chapitre III :**

**Mesure de la conductivité thermique  
des films biopolymères par la méthode  
 $3\omega$**





## Sommaire

|   |     |
|---|-----|
| Introduction .....  | 97  |
| III.1. Présentation de la méthode $3\omega$ .....   | 98  |
| III.1.1. Introduction .....   | 98  |
| III.1.2. Principe de base de la méthode $3\omega$ .....                                     | 98  |
| III.1.3. Modèle analytique de D. G. Cahill.....   | 100 |
| III.1.4. Application de la méthode $3\omega$ aux films minces (méthode différentielle)..... | 103 |
| III.1.5. Conclusion.....  | 106 |
| III.2. Description du banc de mesure $3\omega$ .....  | 106 |
| III.2.1. Introduction .....   | 106 |
| III.2.2. Méthodologie de la mesure .....  | 107 |
| III.2.2.1. Mesure de la résistance de la ligne métallique.....                              | 107 |
| III.2.2.2. Mesure de la tension au troisième harmonique.....                                | 108 |
| III.2.2.3. Mesure du coefficient de température en résistance .....                         | 110 |
| III.2.3. Conclusion.....  | 112 |
| III.3. Mesures de la conductivité thermique des biopolymères.....                           | 112 |
| III.3.1. Introduction .....   | 112 |
| III.3.2. Détermination de la zone de linéarité.....   | 113 |
| III.3.3. Mesures de la conductivité thermique de films épais .....                          | 113 |
| III.3.4. Mesure de la conductivité thermique de films minces .....                          | 118 |
| III.3.5. Conclusion.....  | 121 |
| III.4. Extension du modèle de D. G. Cahill par un modèle analytique 2D .....                | 121 |
| III.4.1. Introduction .....   | 121 |
| III.4.2. Equations analytiques utilisées (modèle 2D) .....                                  | 122 |
| III.4.2.1. Modèle pour un substrat seul .....   | 122 |
| III.4.2.2. Modèle pour une bicouche.....  | 126 |
| III.4.3. Conclusion.....  | 128 |
| III.5. Modélisation de la structure réelle par une méthode numérique .....                  | 128 |
| III.5.1. Introduction .....   | 128 |
| III.5.2. Comparaison des modèles analytiques et numériques .....                            | 129 |
| III.5.3. Validation de la simulation numérique .....  | 132 |
| III.5.4. Modèle numérique avec une ligne d'épaisseur finie .....                            | 134 |
| III.5.5. Modèle FEM complet.....  | 136 |
| III.5.6. Influence de la section transversale de la ligne métallique .....                  | 138 |
| III.5.7. Conclusion.....  | 141 |
| Conclusion.....   | 143 |
| Bibliographie du chapitre III .....   | 145 |



## **Introduction**

Après le chapitre dédié à la description des étapes de réalisation des structures de test sur films de biopolymères, nous présentons dans ce chapitre les développements liés à la méthode  $3\omega$  et les résultats de mesure de la conductivité thermique des biopolymères PLA et CP.

Nous commençons le chapitre par la présentation des fondamentaux de la méthode  $3\omega$ , initialement proposée par David G. Cahill. Nous montrons comment la conductivité thermique du matériau caractérisé est extraite à partir de la mesure du 3<sup>ème</sup> harmonique de la tension aux bornes d'une ligne métallique déposée sur celui-ci. Une description du banc de mesures mis en place pendant les travaux de thèse de Nadine Al-Khudary et la méthodologie de la mesure sont données dans la deuxième partie du chapitre. Dans la troisième, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour la détermination de la conductivité thermique des biopolymères PLA et CP en films épais et minces. Les courbes expérimentales sont comparées aux courbes théoriques obtenues par la méthode de D. G. Cahill. Dans cette dernière méthode, la solution repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes : un substrat d'épaisseur semi-infinie et une ligne métallique de longueur infinie et d'épaisseur nulle. En conséquence, nous abordons des études théoriques permettant au contraire d'examiner l'échantillon avec ses dimensions réelles. Ainsi, une solution analytique prenant en compte l'épaisseur finie du substrat est présentée. Ce modèle nous permet de vérifier l'estimation de la zone de linéarité établie à partir des solutions de D. G. Cahill. Il permet aussi de simuler des structures multicouches. Enfin, nous présentons une solution numérique basée sur la méthode des éléments finis (FEM) pour le calcul des oscillations de température au niveau de la ligne métallique. Cette méthode permet de prendre en compte la géométrie exacte de la ligne métallique ainsi que le phénomène de convection naturelle existant à l'interface film biopolymère/air.

### III.1. Présentation de la méthode $3\omega$

#### III.1.1. Introduction

Les principales méthodes de mesure de la conductivité thermique ont été présentées dans le premier chapitre. Notre choix s'est porté sur la méthode  $3\omega$ . En effet, comme déjà évoqué, la méthode  $3\omega$  initialement proposée par D. G. Cahill requiert uniquement l'utilisation d'une ligne métallique déposée sur le matériau à caractériser. Cette ligne sert à la fois de source de chaleur et de capteur de température [1]. En appliquant un courant sinusoïdal de fréquence  $\omega$ , la ligne métallique se comporte comme une source de chaleur linéique à la fréquence  $2\omega$ . Une mesure synchrone de la tension du  $3^{\text{ème}}$  harmonique aux bornes de la ligne permet alors de remonter à la conductivité thermique du matériau sur lequel est déposée la ligne.

#### III.1.2. Principe de base de la méthode $3\omega$

Un courant sinusoïdal (fréquence  $\omega$ ) injecté dans la ligne induit, par effet Joule, une perturbation thermique en surface de l'échantillon (Figure III-1). Par conséquent, la puissance dissipée dans une résistance se compose d'une partie constante et d'une partie alternative (fréquence  $2\omega$ ) :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (\text{III-1})$$

$$P(t) = R_0 I^2(t) = \frac{1}{2} R_0 I_0^2 + \frac{1}{2} R_0 I_0^2 \cos(2\omega t) = P_{\text{rms}} + P_{\text{AC}}(t) \quad (\text{III-2})$$

où  $R_0$  et  $I_0$  représentent respectivement la résistance à température ambiante ( $T_0$ ) et l'amplitude du courant,  $\omega$  la pulsation en  $\text{rad.s}^{-1}$  ( $\omega=2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence en Hz).

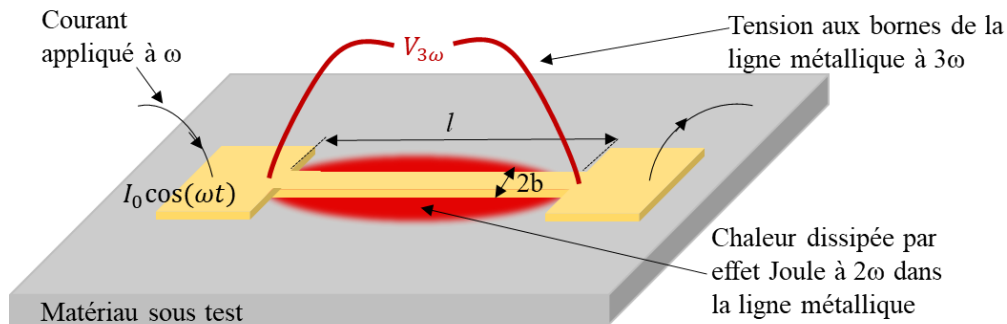


Figure III-1. Schéma de principe de la méthode  $3\omega$  pour mesurer la conductivité thermique.

$P_{\text{rms}}$  désigne la puissance efficace dissipée par la ligne métallique :

$$P_{rms} = R_0 I_{rms}^2 = \frac{1}{2} R_0 I_0^2 \quad (\text{III-3})$$

La valeur moyenne de la puissance en régime alternatif est nulle :

$$P_{AC_{moy}} = \frac{1}{T} \int_T P_{AC}(t) dt = 0 \quad (\text{III-4})$$

Les variations de température de la ligne métallique à la fréquence  $2\omega$  sont données par :

$$\Delta T(t) = T_{DC} + \Delta T_{AC}(t) = T_{DC} + |\Delta T_{AC}| \cos(2\omega t + \phi) \quad (\text{III-5})$$

$\Delta T$  représente en fait l'élévation de la température globale par rapport à la température initiale  $T_0$ .  $T_{DC}$  est l'élévation de la température due à  $P_{rms}$ ,  $\Delta T_{AC}$  est l'oscillation de la température en régime permanent sinusoïdal due à la composante oscillante  $P_{AC}(t)$ ,  $|\Delta T_{AC}|$  est l'amplitude des oscillations de la température  $\Delta T_{AC}$  et  $\phi$  est le déphasage entre la puissance  $P_{AC}$  et les oscillations de la température  $\Delta T_{AC}$ .  $|\Delta T_{AC}|$  et  $\phi$  sont liés à la conduction thermique du substrat sur lequel est déposée la ligne métallique.

La résistance  $R$  de la ligne métallique varie linéairement en fonction de la température. Elle peut être déterminée par l'équation suivante :

$$R = R_0(1 + \beta_h \Delta T) \quad (\text{III-6})$$

où  $\beta_h$  est le coefficient de température en résistance de la ligne métallique en  $C^{-1}$ .

En partant de l'équation III-6, l'évolution temporelle de la résistance de la ligne métallique due à l'augmentation de la température est donnée par la relation :

$$R(t) = R_0(1 + \beta_h T_{DC} + \beta_h |\Delta T_{AC}| \cos(2\omega t + \phi)) \quad (\text{III-7})$$

Le produit de la variation de la résistance à la pulsation  $2\omega$  par le courant alternatif à la pulsation  $\omega$  génère une composante en tension à la pulsation  $3\omega$  :

$$V(t) = R(t) * I(t) = R_0 I_0 \left[ (1 + \beta_h T_{DC}) \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \beta_h |\Delta T_{AC}| \cos(\omega t + \phi) + \frac{1}{2} \beta_h |\Delta T_{AC}| \cos(3\omega t + \phi) \right] \quad (\text{III-8})$$

Cette équation s'écrit sous la forme d'une somme de trois termes. Les deux premiers termes possèdent la même fréquence angulaire  $\omega$ . Le premier terme ne contient pas d'informations sur la température  $\Delta T_{AC}$ , alors que l'amplitude du second terme est très petite par rapport à celle du premier. De ce fait, il est difficile d'extraire  $|\Delta T_{AC}|$  et  $\phi$  à partir de mesures à la

fréquence angulaire  $\omega$ . Par conséquent, seule la composante au troisième harmonique est mesurée et nous conduit aux valeurs de  $\Delta T_{AC}$  et  $\phi$  comme démontré dans l'équation III-9 :

$$V_{3\omega}(t) = \frac{1}{2} V_0 \beta_h |\Delta T_{AC}| \cos(3\omega t + \phi) \quad (\text{III-9})$$

$$|V_{3\omega}| = \frac{1}{2} \beta_h V_0 |\Delta T_{AC}| \quad (\text{III-10})$$

$$\text{Arg}(V_{3\omega}) = \phi \quad (\text{III-11})$$

Les grandeurs  $V_{3\omega}$  et  $\Delta T_{AC}$  sont complexes :

$$V_{3\omega} = V_{3\omega} \text{ réelle} + iV_{3\omega} \text{ imaginaire} \quad (\text{III-12})$$

$$\Delta T_{AC} = \Delta T_{AC} \text{ réelle} + i\Delta T_{AC} \text{ imaginaire} \quad (\text{III-13})$$

Avec :  $\Delta T_{AC} \text{ réelle} = |\Delta T_{AC}| \cos(\phi)$  et  $\Delta T_{AC} \text{ imaginaire} = |\Delta T_{AC}| \sin(\phi)$

Expérimentalement, le premier terme à la pulsation  $\omega$  de l'équation III-8 est annulé par une technique de mode commun [1]. Les petites oscillations de tension au troisième harmonique sont déterminées en utilisant un instrument spécial appelé amplificateur à verrouillage (lock-in amplifier). Les mesures de l'amplitude  $|V_{3\omega}|$  et de déphasage  $\phi$  à la pulsation  $3\omega$  permettent alors de remonter aux oscillations de température au niveau de la ligne métallique. Ces oscillations permettent par la suite de déterminer la conductivité thermique du matériau.

### III.1.3. Modèle analytique de D. G. Cahill

Nous venons de montrer que nous pouvons déterminer les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  à partir de la mesure des variations de tension d'une ligne métallique déposée sur le matériau à caractériser. Il convient alors, compte tenu de la géométrie de la ligne, d'élaborer un modèle reliant les variations de température aux propriétés thermiques du matériau.

Pour étudier l'effet d'une source de chaleur linéique à la surface d'un matériau semi-infini, un cylindre de rayon  $a$ , de longueur infinie, est coupé longitudinalement en son axe en deux parties égales (Figure III-2). En supposant que les échanges thermiques sont inexistantes à travers la surface du matériau semi-infini, l'expression des variations de température s'écrit sous la forme [1] :

$$\Delta T(r) = \frac{P_{rms}}{\pi k} K_0(qr) \quad (\text{III-14})$$

$\Delta T(r)$  est l'élévation de la température au sein de l'échantillon en un point distant de  $r$  par rapport au centre du cylindre,  $k$  est la conductivité thermique du matériau en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $p_{\text{rms}}$  est la puissance efficace linéique dissipée par l'élément chauffant en  $\text{W.m}^{-1}$  (à ne pas confondre avec  $P_{\text{rms}}$  en W),  $K_0$  est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0 et  $q = \sqrt{\frac{i2\omega}{\alpha}}$  est le nombre d'onde en  $\text{rad.m}^{-1}$ , où  $\alpha$  est la diffusivité thermique en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

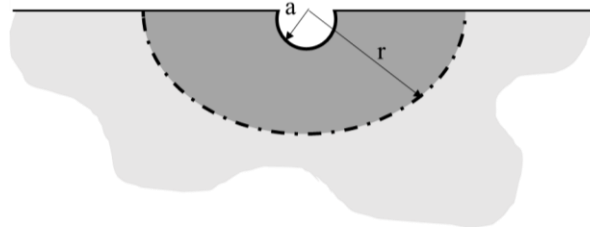


Figure III- 2. Vue en coupe de la géométrie du modèle de la ligne dans un milieu semi-infini.

La grandeur  $\lambda$  caractérise la pénétration des ondes thermiques dans l'échantillon. Elle dépend de la diffusivité thermique du substrat. Plus la diffusivité thermique est grande, plus l'onde thermique pénètre profondément. Elle est définie comme [1]:

$$\lambda = \frac{1}{|q|} = \sqrt{\frac{\alpha}{2\omega}} \quad (\text{III-15})$$

La diffusivité thermique  $\alpha$  est liée à la conductivité thermique  $k$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $C$  la capacité thermique ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $\rho$  la masse volumique ( $\text{Kg.m}^{-3}$ ) par la relation :

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (\text{III-16})$$

Pour la méthode  $3\omega$ , les oscillations de température sont situées sur la ligne métallique de largeur  $2b$  supposée infiniment mince. En utilisant le principe de superposition, les variations de température s'obtiennent comme le produit de convolution spatial de l'équation III-14 par une fonction porte (la largeur de la ligne métallique). La solution générale des variations de température de la ligne métallique déposée sur le substrat de conductivité thermique  $k$  s'écrit sous la forme [1] :

$$\Delta T_{\text{AC}}(2\omega) = \frac{p_{\text{rms}}}{\pi k} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2 \sqrt{\eta^2 + q^2}} d\eta \quad (\text{III-17})$$

avec  $\eta$  est le nombre d'onde

Il est possible de distinguer plusieurs régimes thermiques en fonction de la profondeur de la pénétration de l'onde thermique. Lorsque la profondeur de pénétration thermique  $\lambda$  est supérieure à la largeur de la ligne métallique ( $\lambda \gg 2b$ ), nous parlons dans ce cas de régime linéaire. Si la largeur de la ligne est grande comparée à  $\lambda$ , le régime thermique est dit planaire. Entre les deux régimes, le régime est dit transitoire (Figure III-3) [2].

Dans la zone linéaire, l'équation III-17 peut être exprimée sous la forme [1]:

$$\Delta T_{AC}(2\omega) = \frac{-p_{rms}}{2\pi k} \left( \ln(2\omega) + \ln\left(\frac{b^2}{\alpha}\right) - 1,844 \right) - i \frac{p_{rms}}{4k} \quad (III-18)$$

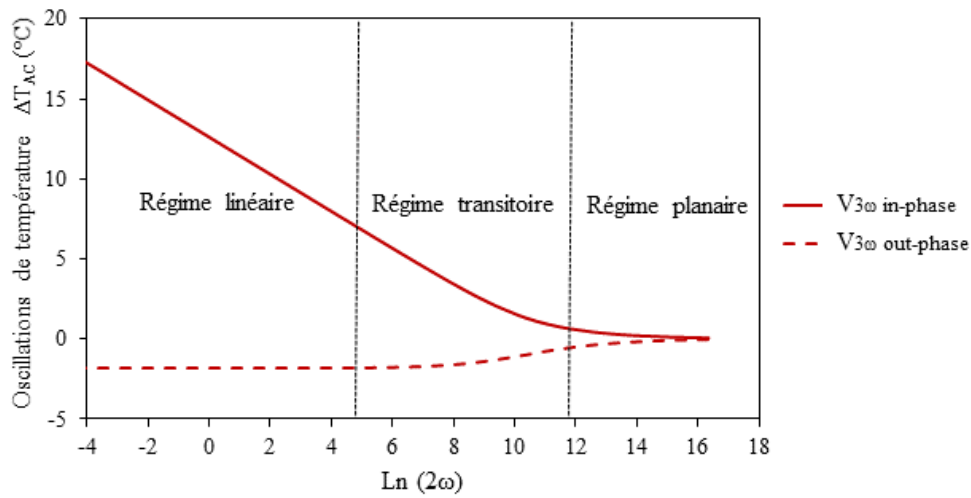


Figure III-3. Illustration des différents régimes thermiques.

A titre d'exemple, la figure III-3 montre les résultats de simulation des oscillations de température en fonction de  $\ln(2\omega)$  d'une ligne métallique de largeur  $10 \mu\text{m}$ , déposée sur un film de Kapton. La conductivité thermique, la masse volumique et la capacité thermique sont respectivement  $0,32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $1420 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $1090 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [3]. La puissance efficace  $p_{rms}$  est égale à  $2,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$ . Le régime linéaire est la partie où l'amplitude de la composante réelle des variations de température décroît linéairement par rapport à  $\ln(2\omega)$  et où la composante imaginaire est négative et constante.

Dans cette zone, la conductivité thermique est alors directement déterminée à partir de la pente de la partie réelle de  $V_{3\omega}$  tracée en fonction de  $\ln(2\omega)$  par l'équation [2]:

$$k = \frac{V_0^3 \beta_h}{4\pi l R_0} * \frac{\ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)}{(V_{3\omega,1} - V_{3\omega,2})} \quad (III-19)$$



où  $l$  est la longueur de ligne métallique,  $V_{3\omega,1}$  et  $V_{3\omega,2}$  sont les parties réelles de la tension du troisième harmonique mesurées respectivement aux fréquences angulaires  $\omega_1$  et  $\omega_2$  dans la zone linéaire et  $V_0$  est la tension initiale mesurée aux bornes la ligne métallique (en V).

La fréquence maximale de la zone linéaire est liée à la demi-largeur de la ligne métallique  $b$ . Mais il existe aussi une fréquence minimale liée à l'épaisseur finie du substrat ( $t_s$ ). Nous rappelons que l'épaisseur finie du substrat n'est pas prise en compte dans le modèle développé par D. G. Cahill, cette fréquence minimale n'apparaît donc pas sur la figure III-3.

En fait, la profondeur de pénétration thermique doit être beaucoup plus grande que la demi-largeur ( $\lambda > 5b$ ) et beaucoup plus petite que l'épaisseur du substrat ( $\lambda < t_s/5$ ), de manière à ce que l'onde thermique reste confinée dans l'épaisseur du substrat et que les effets de bord restent négligeables. De ce fait, l'épaisseur du substrat doit être beaucoup plus grande que la largeur de la ligne métallique pour pouvoir caractériser le matériau par la méthode  $3\omega$ .

$$5b \leq \lambda \leq \frac{t_s}{5} \quad \text{soit} \quad 25b \leq t_s \quad (\text{III-20})$$

A partir des équations (III-15) et (III-20), la plage de fréquences pour laquelle la conductivité thermique peut être mesurée est donc :

$$\frac{25\alpha}{4\pi t_s^2} \leq f \leq \frac{\alpha}{100\pi b^2} \quad (\text{III-21})$$

La détermination de cette plage de fréquences nécessite la connaissance de la diffusivité thermique ( $\alpha$ ) du matériau testé, cette valeur est généralement tirée de la littérature. Néanmoins, pour certains matériaux, cette propriété thermique est inconnue. Par conséquent, les mesures de température sont tracées sur une très large plage de fréquences et seule la partie linéaire est retenue pour mesurer la conductivité thermique. Un deuxième balayage en fréquence est alors effectué dans cette zone pour obtenir une mesure plus précise.

#### III.1.4. Application de la méthode $3\omega$ aux films minces (méthode différentielle)

Les films minces jouent aujourd'hui un rôle important dans de nombreuses applications telles que la microélectronique [4] les microsystèmes électromécaniques MEMS [5] ou encore la thermoélectricité [6]. En effet, l'évacuation de la chaleur dans ce type de système devient toujours plus problématique avec la diminution des tailles et l'augmentation des fréquences de fonctionnement dans le cas de la microélectronique. De plus la conductivité thermique des

films minces est différente de celle des films épais [7]. Il est donc indispensable de connaître les propriétés thermiques des matériaux biopolymères en films minces.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour mesurer la conductivité thermique de films minces parmi lesquelles la méthode différentielle  $3\omega$  qui a été largement utilisée. L'appellation "films minces" renvoie à un matériau ayant une épaisseur allant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres. En 1994, D. G. Cahill a utilisé cette méthode pour la mesure de la conductivité thermique de films minces a-Si: H, d'épaisseurs comprises entre  $0,2 \mu\text{m}$  et  $1,5 \mu\text{m}$ , déposés sur un substrat de MgO [8].

La conductivité thermique d'un film mince peut être obtenue en comparant les oscillations de température de la ligne métallique pour le système film/substrat avec la valeur des oscillations de température de la ligne métallique calculée pour le substrat seul.

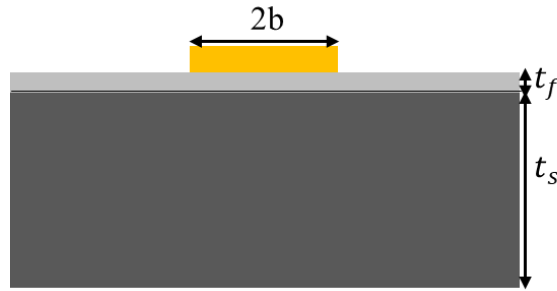


Figure III-4. Ligne métallique sur un film mince d'épaisseur  $t_f$ .

La figure III-4 donne la représentation d'un film mince d'épaisseur  $t_f$  déposé sur la surface d'un substrat d'épaisseur  $t_s$ . Lorsque  $t_f$  est beaucoup plus petite que la largeur de la ligne métallique  $2b$  ( $t_f \ll 2b$ ), un flux de chaleur à une dimension apparaît perpendiculairement à l'interface film/ligne métallique. Si la conductivité thermique du film mince est très inférieure à celle du substrat, l'élévation de température  $\Delta T_f$  induite par le film mince est :

$$\Delta T_f = \frac{p_{\text{rms}}}{2b} * R_f = \frac{p_{\text{rms}} t_f}{2b k_f} \quad (\text{III-22})$$

où  $p_{\text{rms}}$  est la puissance efficace linéique dissipée par la ligne métallique en  $\text{W.m}^{-1}$  ;

$2b$  est la largeur de la ligne en mètres ;

$R_f$  est la résistance thermique du film mince en  $\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$  ;

$t_f$  est l'épaisseur de film mince en mètres ;

$k_f$  est la conductivité thermique du film mince en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

L'expression des variations de température à la fréquence  $2\omega$  au niveau de la ligne métallique  $\Delta T_{AC}$  est composée de deux parties : la première,  $\Delta T_s$ , est la variation de température due au substrat et la deuxième,  $\Delta T_f$ , est la variation due à la résistance thermique produite par le film mince.

$$\Delta T_{AC} = \Delta T_f + \Delta T_s \quad (\text{III-23})$$

Pour déterminer la conductivité thermique du film mince  $k_f$ , il est donc nécessaire de connaître les variations de température liées à la présence de la couche mince. Pour commencer, nous mesurons les variations de la tension  $V_{3\omega}$  de la structure film/substrat en fonction de la fréquence dans la zone linéaire (calculée à l'aide de l'équation III-21). Dans cette zone, la détermination de la pente de  $V_{3\omega}$  en fonction de  $\ln(2\omega)$  conduit alors à la conductivité thermique du substrat  $k_s$  en utilisant l'équation III-19.

La connaissance de la tension  $V_{3\omega}$  permet le calcul de la réponse en température  $\Delta T_{AC}$  par application de l'équation III-10. L'élévation de température  $\Delta T_s$  due au substrat seul quant à elle est calculée en utilisant la formule de D. G. Cahill (Equation III-17), en considérant la valeur de la conductivité thermique du substrat  $k_s$  calculée précédemment.

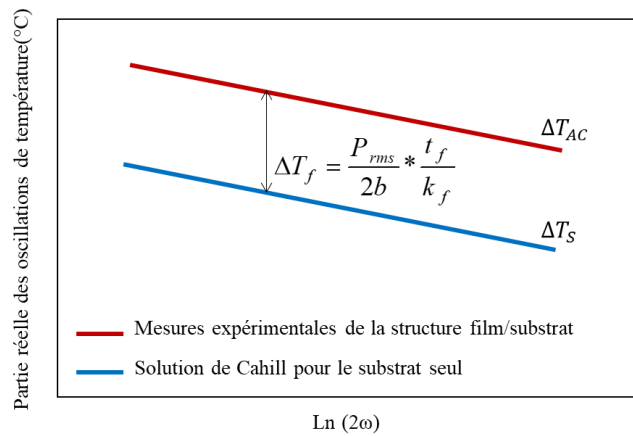


Figure III-5. Détermination de l'élévation de température  $\Delta T_f$ , méthode différentielle  $3\omega$ .

Comme le montre la figure III-5, la différence entre les parties réelles de  $\Delta T_{AC}$  (valeurs expérimentales) et  $\Delta T_s$  (valeurs théoriques, Equation III-17) conduit à l'élévation de température due à la présence du film mince. La conductivité thermique du film  $k_f$  peut alors être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$k_f = \frac{P_{rms} t_f}{2b \Delta T_f} \quad (\text{III-24})$$

Nous avons utilisé cette méthode pour la détermination de la conductivité thermique des films minces de biopolymères déposés sur des substrats de borosilicate, les résultats des mesures sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

### III.1.5. Conclusion

Nous avons exposé dans cette partie les éléments théoriques nécessaires à la détermination de la conductivité thermique d'un matériau en utilisant la méthode  $3\omega$ . Les oscillations de température sur une ligne de largeur finie déposée à la surface du matériau à caractériser, sont calculées en utilisant la formule de D. G. Cahill. La conductivité thermique est alors obtenue en utilisant la pente du tracé de la partie réelle des oscillations de température relevées expérimentalement dans le régime linéaire. Les limites fréquentielles du régime sont déterminées pour une profondeur de pénétration thermique bien supérieure à la demi-largeur de l'élément chauffant et très inférieure à l'épaisseur du substrat.

Nous avons également présenté la méthode différentielle  $3\omega$ . Cette méthode consiste à déterminer la conductivité thermique de films minces, en comparant les oscillations de température de la ligne métallique pour un système film/substrat avec les oscillations de température de la ligne métallique calculées pour le substrat seul.

## III.2. Description du banc de mesure $3\omega$

### III.2.1. Introduction

Le banc de mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  a été mis en place pendant la thèse de Nadine Al-Khudary [9].

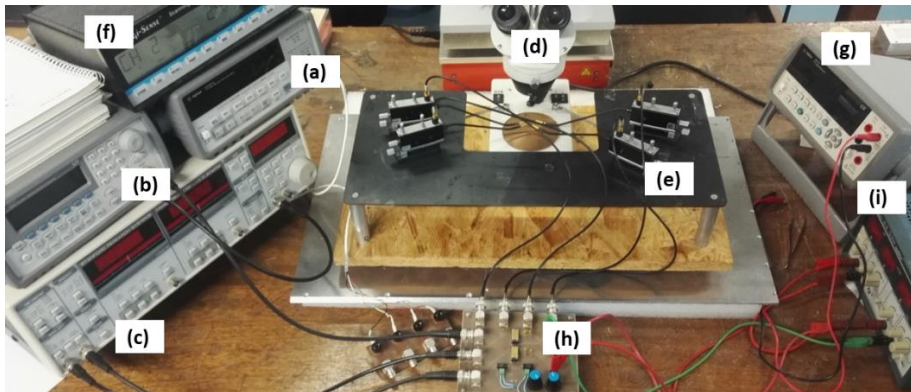


Figure III-6. Banc de mesure  $3\omega$ .

Comme le montre la figure III-6, le banc est composé d'un micro-ohmmètre (a) qui a pour rôle de mesurer les résistances  $R_0$  des lignes métalliques, d'un générateur de fonctions à faible taux de distorsion (b) qui permet d'alimenter la ligne métallique déposée sur la surface du matériau sous test, d'un amplificateur à détection synchrone (c) qui mesure l'amplitude et la phase de l'harmonique 3 de la tension mesurée, d'un microscope (d) pour visualiser les lignes et les pointes des micro-positionneurs (e), d'une centrale de mesure de la température (f) et d'un multimètre pour mesurer les tensions  $V_0$  (g). Pour détecter les harmoniques de faible amplitude, la ligne métallique est placée dans un circuit à amplificateurs différentiels (h) alimenté par une alimentation continue (i).

### III.2.2. Méthodologie de la mesure

Le protocole de la mesure se décompose en trois étapes principales décrites ci-après.

#### III.2.2.1. Mesure de la résistance de la ligne métallique

La première étape consiste à mesurer la résistance  $R_0$  de la ligne métallique à température ambiante ( $T_0$ ). La valeur de cette résistance est un facteur important dans le calcul de la conductivité thermique du matériau. Comme le montre la figure III-7, cette résistance est mesurée en configuration 4 fils à l'aide d'un micro-ohmmètre Agilent 34420A. Les 4 fils sont connectés à la ligne métallique par les pointes des micro-positionneurs. Le micro-ohmmètre envoie dans la résistance à mesurer un courant  $I$  et relève la tension  $V$  qui apparaît aux bornes de la ligne via les deux autres fils.

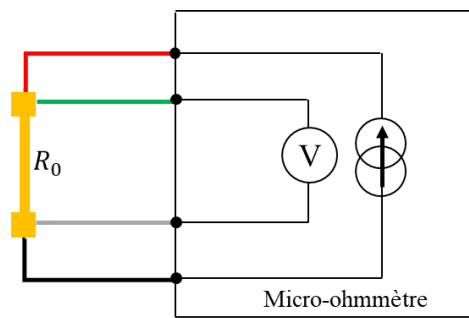


Figure III-7. Configuration de la mesure de la résistance de la ligne métallique à l'aide d'un micro-ohmmètre.

Lors de la lecture de la valeur de la résistance, nous pouvons observer de petites fluctuations entre une valeur minimale et une valeur maximale. Cela peut s'expliquer par l'existence de petites vibrations entre les micro-positionneurs et la ligne métallique. Par

conséquent, des statistiques sont réalisées pour enregistrer les valeurs minimale, maximale et moyenne de la résistance de la ligne métallique. Le temps d'acquisition pour ce type de mesure est d'environ 15 minutes.

Tableau III-1. Résistances de quelques lignes déposées sur des films épais de PLA et CP.

|            | <b>l (mm)</b> | <b>2b (µm)</b> | <b>R<sub>0</sub> avg (Ω)</b> | <b>R<sub>0</sub> min (Ω)</b> | <b>% var min</b> | <b>R<sub>0</sub> max (Ω)</b> | <b>% var max</b> | <b>T<sub>0</sub> (°C)</b> |
|------------|---------------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|---------------------------|
| <b>PLA</b> | 5             | 13             | 22,07                        | 22,03                        | -0,18            | 22,11                        | 0,18             | 18,0                      |
|            | 5             | 16             | 14,97                        | 14,86                        | -0,73            | 15,09                        | 0,80             | 21                        |
| <b>CP</b>  | 5             | 24             | 34,43                        | 34,37                        | -0,17            | 34,49                        | 0,17             | 20,7                      |
|            | 2,5           | 34             | 11,21                        | 11,11                        | -0,62            | 11,31                        | 0,62             | 20,5                      |

Le tableau III-1 présente les valeurs des résistances obtenues pour quelques lignes déposées sur des films épais de PLA et de CP.  $R_{0\text{ min}}$  et  $R_{0\text{ max}}$  représentent respectivement les valeurs minimale et maximale de la résistance  $R_0$  mesurée. Les pourcentages de variation des résistances minimales  $\% \text{ var}_{\text{ min}}$  et maximales  $\% \text{ var}_{\text{ max}}$ , sont également calculés. Les valeurs des pourcentages obtenues sont très faibles, ce qui montre que les mesures des résistances des lignes métalliques sont stables.

### III.2.2.2. Mesure de la tension au troisième harmonique

La deuxième étape consiste à mesurer l'amplitude et la phase de la tension du troisième harmonique pour l'extraction des oscillations de température de la ligne métallique. Pour ce faire, un appareil de détection synchrone est utilisé. Cet appareil réalise les mesures des différents harmoniques d'un signal par rapport à un signal de référence. Nous avons utilisé le SR830 "Lock-in amplifier" de Stanford Research. Cet instrument est un détecteur à bande étroite qui permet de mesurer avec précision les parties réelle et imaginaire d'un signal de faible amplitude.

La source d'excitation utilisée est le générateur de fonctions Agilent 33210A. Cette source permet de générer un signal sinusoïdal allant de 7 mV<sub>rms</sub> jusqu'à 7,07 V<sub>rms</sub> sur une bande de fréquences allant de 1 mHz à 10 MHz. Les harmoniques produits par le générateur de fonctions font partie des préoccupations majeures de l'expérimentation, car elles peuvent provoquer des erreurs lors du calcul de la conductivité thermique. Une méthode de mesure en mode commun permet de remédier au problème.

Le montage mis en œuvre pour mesurer l'harmonique 3 au niveau de la ligne métallique est présenté dans la figure III-8.

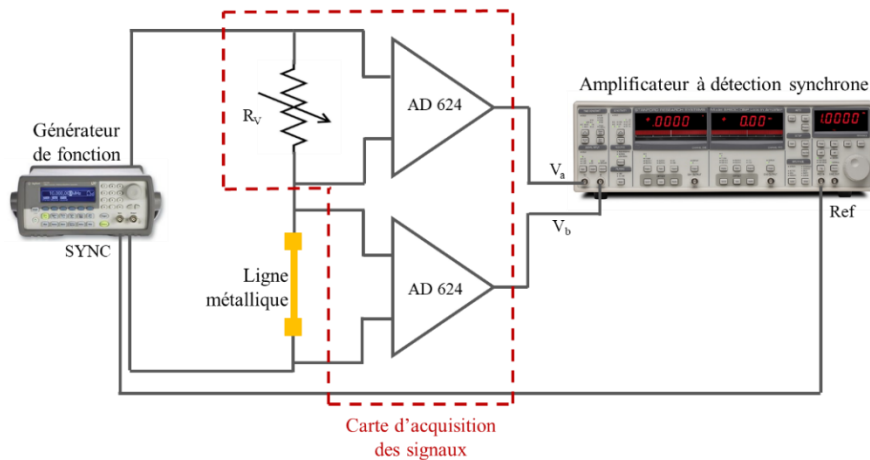


Figure III-8. Montage pour la méthode  $3\omega$  en utilisant des amplificateurs différentiels.

L'amplitude de la tension fondamentale aux bornes de la ligne est  $10^3$  à  $10^6$  fois plus grande que l'amplitude des harmoniques que l'on cherche à mesurer. Il est donc nécessaire d'utiliser un "montage différentiel" pour soustraire la tension fondamentale dans la mesure du potentiel. Pour cette raison et de façon à garantir une grande précision, le circuit intègre des amplificateurs différentiels d'instrumentation. La figure III-9 présente la carte d'acquisition utilisée.

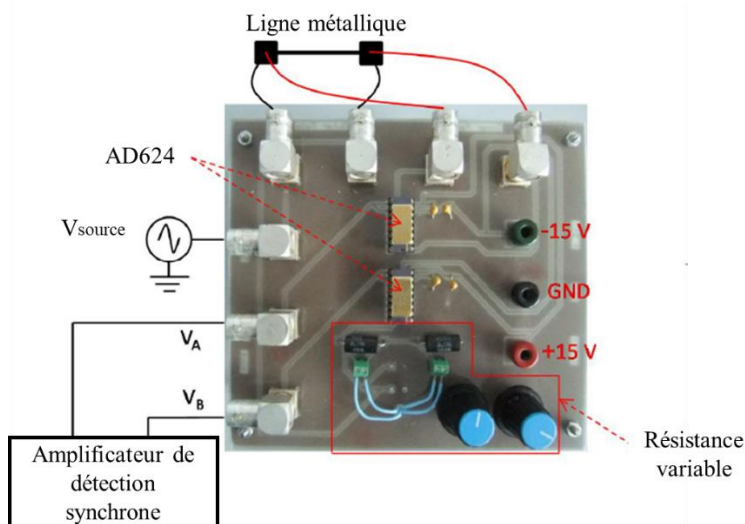


Figure III-9. Circuit d'acquisition des signaux.

La ligne métallique à caractériser est placée en série avec une résistance variable. Deux amplificateurs différentiels AD 624 de gain = 0 dB sont utilisés pour isoler la mesure des tensions aux bornes de la ligne métallique et de la résistance variable  $R_v$  (Figure III-8). Ces amplificateurs différentiels sont de haute précision et à faible bruit. Nous donnons dans les



lignes suivantes une description rapide du mode opératoire. Les sorties des amplificateurs différentiels sont connectées aux entrées A et B de l'amplificateur de verrouillage et différenciées par le mode (A-B). La résistance variable  $R_v$  est ajustée jusqu'à obtention d'une tension nulle à la fréquence  $\omega$  à la sortie de l'amplificateur de verrouillage. A ce moment, la résistance variable  $R_v$  est égale à la résistance de la ligne métallique et l'influence des harmoniques produits par le générateur de fonctions est annulée. La tension initiale  $V_0$  est mesurée par l'amplificateur de verrouillage au début de la manipulation. Par la suite, nous commutons le numéro de détection harmonique de l'amplificateur de verrouillage sur le chiffre 3, afin de mesurer la tension au troisième harmonique ( $V_{3\omega}$ ) générée par la ligne métallique.

La figure III-10 présente le circuit équivalent de la résistance  $R_v$ . Ce circuit est composé d'un réglage fin en série avec un réglage de base. Le réglage fin présente une résistance  $R_{v,1}=10 \Omega$  en parallèle avec un potentiomètre allant de  $\sim 1 \Omega$  à  $100 \Omega$ , tandis que le réglage de base possède une résistance  $R_{v,3}=100 \Omega$  également en parallèle avec un potentiomètre ( $R_{v,4}$ ). Le potentiomètre de base est choisi de manière à avoir une plage de résistances similaire à celle de la ligne métallique. De ce fait, nous avons en réalité utilisé deux potentiomètres  $R_{v,4}$ , le premier qui varie de  $\sim 1 \Omega$  à  $100 \Omega$  permet la mesure de résistances de lignes inférieures à  $60 \Omega$  et le deuxième qui varie de  $\sim 1 \Omega$  à  $5 \text{ k}\Omega$  est utilisé pour des résistances allant de  $60 \Omega$  jusqu'à  $100 \Omega$ . Notons que la mesure des résistances élevées est plus exigeante compte tenu de la difficulté d'ajustement du potentiomètre.

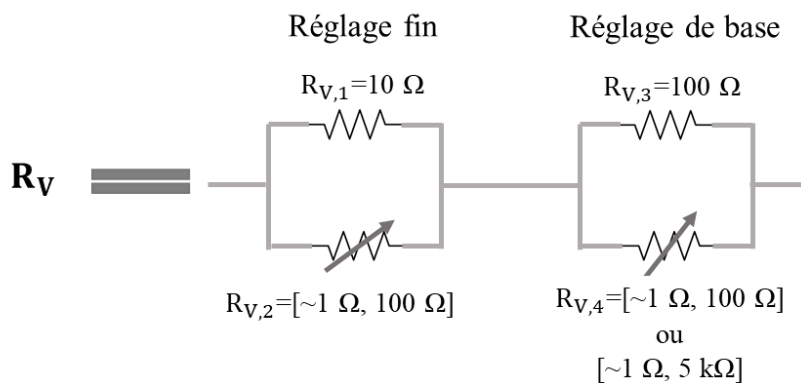


Figure III-10. Circuit équivalent de la résistance variable  $R_v$ .

### III.2.2.3. Mesure du coefficient de température en résistance

Le coefficient de température en résistance noté  $\beta_h$  (en  $C^{-1}$ ) qui traduit la variation de la résistance de la ligne en fonction de la température, est donné par :



$$\beta_h = \frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (\text{III-25})$$

où  $R_0$  est la résistance de la ligne métallique à température ambiante ( $T_0$ ) et  $\Delta R$  est la variation de la résistance en fonction de la variation de température  $\Delta T = T - T_0$ .

Le coefficient de température en résistance  $\beta_h$  est un paramètre important pour la détermination de la conductivité thermique. Il est donc impératif de le mesurer avec une bonne précision. Nous utilisons la méthode de la plaque chauffante pour mesurer  $\beta_h$ . Pour ce faire, la résistance de la ligne métallique de l'échantillon placé sur la plaque chauffante est mesurée sur une plage de température en utilisant le micro-ohmmètre Agilent 34420A. Les mesures de température sont effectuées à l'aide de plusieurs thermocouples fixés par une pâte thermique sur le substrat à proximité de la ligne métallique. Les valeurs de température et de résistance sont notées lorsque les deux mesures sont stables soit après 15 minutes environ. Afin d'éviter d'avoir des traces de pâte thermique sur l'échantillon, la mesure de  $\beta_h$  est effectuée après avoir terminé toutes les mesures de  $V_{3\omega}$ , sur l'échantillon. Enfin, en traçant la variation de la résistance en fonction de la température moyenne, le coefficient de température en résistance peut être extrait à partir de la pente de la courbe. Pour exemple, la figure III-11 représente la variation de la résistance en fonction de la température d'une ligne métallique de longueur 5 mm et de largeur  $16 \mu\text{m}$  déposée sur un substrat de PLA de  $550 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

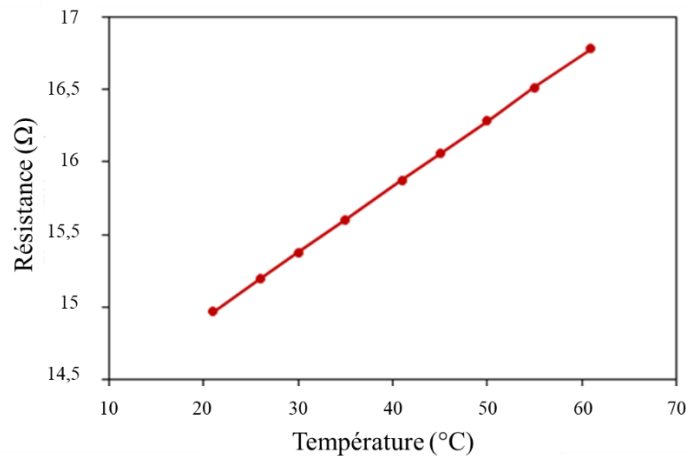


Figure III-11. Exemple de courbe expérimentale obtenue pour la mesure de  $\beta_h$ .

Nous avons obtenu une résistance  $R_0 = 14,97 \Omega$  à température ambiante ( $T_0 = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et un coefficient  $\beta_h = 0,00302 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Cette valeur est proche des valeurs trouvées dans la littérature [10].

### III.2.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons exposé la méthode de mesure utilisée, afin de remonter à la conductivité thermique des biopolymères. La première étape consiste à mesurer la résistance de la ligne métallique par la méthode 4 fils. Ensuite, nous mesurons l'amplitude et la phase de la tension aux bornes de la ligne métallique à la fréquence angulaire  $3\omega$  ( $V_{3\omega}$ ), à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone. Pour ce faire, la ligne métallique est insérée dans un circuit permettant de soustraire les harmoniques indésirables en provenance du générateur. Ce circuit est composé de résistances variables et de deux amplificateurs différentiels AD624 qui permettent de prélever les tensions aux bornes des résistances. Ces tensions sont ensuite différenciées par l'amplificateur. Enfin, le coefficient de température en résistance est mesuré pour chaque ligne métallique. Celui-ci est indispensable pour relier la tension  $V_{3\omega}$  aux variations de température dans la ligne ( $\Delta T_{AC}$ ).

## III.3. Mesures de la conductivité thermique des biopolymères

### III.3.1. Introduction

L'un des objectifs de ce travail est la détermination de la conductivité thermique des films épais et minces de biopolymères (PLA et CP). Après la description des étapes de réalisation des lignes métalliques sur les films biopolymères par la méthode du "shadow mask" et la présentation du banc de mesure, nous présentons dans cette partie les résultats de mesure obtenus. Comme cela a été mentionné précédemment, les mesures sont effectuées sur une plage de fréquences légèrement plus large que la zone de linéarité puis des mesures plus fines permettent une estimation plus précise de celle-ci. La connaissance de la zone linéaire au préalable est préférable (gain de temps) mais elle n'est pas obligatoire.

La première étape de la caractérisation est la mesure de la résistance  $R_0$  de la ligne métallique, puis la tension initiale  $V_0$  et la tension  $V_{3\omega}$  aux bornes de la ligne métallique sont mesurées et enfin le coefficient de température en résistance  $\beta_h$  est déterminé en mesurant la variation de la résistance de la ligne en fonction de la température. Ces étapes sont appliquées pour plusieurs lignes métalliques réalisées sur les films biopolymères.

### III.3.2. Détermination de la zone de linéarité

La détermination de la zone de linéarité nécessite la connaissance de la diffusivité thermique du matériau testé. Cette grandeur est calculée par l'équation III-16. Le tableau III-2 présente la valeur moyenne de la diffusivité thermique calculée en utilisant les valeurs de la conductivité thermique  $k$ , de la capacité thermique  $C_p$  et de la masse volumique  $\rho$  trouvées dans la littérature pour le biopolymère PLA. Pour le biopolymère CP, ces propriétés sont inconnues à l'heure actuelle. Nous avons alors utilisé les propriétés de l'acétate de cellulose qui présente une structure semblable à celle du CP [11], afin d'avoir une première estimation de la zone de linéarité. Nous présentons également la conductivité thermique, la capacité thermique et la masse volumique du borosilicate utilisé pour la caractérisation des films minces.

*Tableau III-2. Calcul de la diffusivité thermique à partir des valeurs de conductivité thermique, capacité thermique et masse volumique trouvées dans la littérature pour le PLA, l'acétate de cellulose et le borosilicate.*

| <b>Biopolymère</b>          | <b>Conductivité thermique <math>k</math><br/>(<math>W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}</math>)</b> | <b>Capacité thermique <math>C_p</math><br/>(<math>J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}</math>)</b> | <b>Masse volumique <math>\rho</math><br/>(<math>Kg \cdot m^{-3}</math>)</b> | <b>Diffusivité thermique <math>\alpha</math><br/>(<math>m^2 \cdot s^{-1}</math>)</b> |
|-----------------------------|---|--|---|--|
| <b>PLA</b>                  | 0,13 [12]<br>0,16 [13]<br>0,193 [14]  | 1800 [15]  | 1240 [16]   | $7,213 \cdot 10^{-8}$  |
| <b>Acétate de cellulose</b> | 0,16 - 0,33 [17]  | 1451 - 1509 [18]   | 1280 - 1320 [18]  | $1,29 \cdot 10^{-7}$   |
| <b>Borosilicate</b>         | 1,20 [19], [20]   | 830 [20]   | 2240 [20]   | $6,454 \cdot 10^{-7}$  |

Les épaisseurs des films biopolymères épais de PLA et de CP sont respectivement de 550  $\mu m$  et 700  $\mu m$ . Les films minces de PLA (200 nm) et de CP (250 nm) sont déposés sur un substrat de borosilicate de 1 mm d'épaisseur.

### III.3.3. Mesures de la conductivité thermique de films épais

Comme cela a été décrit précédemment, la première étape qui mène à la détermination de la conductivité thermique est la mesure de la résistance de la ligne métallique à température ambiante ( $R_0$ ). Ensuite la ligne métallique est connectée au circuit à amplificateurs différentiels à l'aide des quatre micromanipulateurs. Après annulation des tensions de mode

commun, les amplitudes et les déphasages de la tension  $V_{3\omega}$  sont mesurés pour un grand nombre de fréquences incluses dans une zone légèrement plus grande que la zone de linéarité. Enfin, nous mesurons le coefficient de température en résistance. Plusieurs lignes métalliques de différentes dimensions ont été caractérisées selon cette méthode (Tableau III-3).

Tableau III-3. Dimensions et propriétés des lignes métalliques déposées sur les films épais de PLA et CP.

| Biopolymère | Ligne | l (mm) | 2b ( $\mu\text{m}$ ) | $R_0$ ( $\Omega$ ) | $V_0$ (V) | $\beta_h$ ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) | $p_{\text{rms}}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$ ) |
|-------------|-------|--------|----------------------|--------------------|-----------|-------------------------------------|---|
| PLA         | 1a    | 5      | 13                   | 22,07              | 0,435     | 0,00308                             | 1,718   |
|             | 2a    | 5      | 16                   | 14,97              | 0,389     | 0,00302                             | 2,030   |
|             | 3a    | 5      | 21                   | 10,70              | 0,296     | 0,00295                             | 3,277   |
|             | 4a    | 5      | 22                   | 11,13              | 0,303     | 0,00296                             | 1,646   |
|             | 5a    | 5      | 21,5                 | 12,03              | 0,306     | 0,00289                             | 1,557   |
| CP          | 1b    | 5,5    | 18                   | 44,52              | 0,609     | 0,00296                             | 1,520   |
|             | 2b    | 5      | 24                   | 34,43              | 0,565     | 0,00292                             | 1,854   |
|             | 3b    | 2,5    | 24                   | 17,95              | 0,445     | 0,00289                             | 4,420   |
|             | 4b    | 5      | 27                   | 31,70              | 0,548     | 0,00283                             | 1,893   |
|             | 5b    | 2,5    | 34                   | 11,21              | 0,324     | 0,00299                             | 3,747   |

A titre d'exemple, les résultats expérimentaux relevés pour la partie réelle et la partie imaginaire de la tension  $V_{3\omega}$ , pour les lignes 1a, 4a, 2b et 4b déposées sur les films épais de PLA et de CP sont présentés sur la figure III-12. Les résultats montrent que les parties réelles de  $V_{3\omega}$  décroissent linéairement en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$ , alors que les parties imaginaires sont quasiment constantes et négatives dans la zone de linéarité, ce qui est conforme à la théorie. Cette zone varie à peu près de 0,6 Hz ( $\text{Ln}(2\omega) = 2,02$ ) à 6 Hz ( $\text{Ln}(2\omega) = 4,32$ ) pour le PLA et de 0,6 Hz ( $\text{Ln}(2\omega) = 2,02$ ) à 2,8 Hz ( $\text{Ln}(2\omega) = 3,56$ ) pour le CP. La valeur de la fréquence minimale dépend de l'épaisseur de l'échantillon alors que la valeur de la fréquence maximale dépend quant à elle de la largeur de la ligne. Ainsi, plus l'épaisseur du substrat est importante et la largeur de la ligne est faible, plus la zone de linéarité est large. Il est évidemment

préférable d'avoir une zone de linéarité étendue de façon à disposer d'une gamme de mesure importante.

Nous remarquons que les mesures sont effectuées dans une bande de fréquences de quelques hertz ( $2 < \text{Ln}(2\omega) < 4,4$ ) et que les amplitudes sont importantes, ce qui permet d'avoir des mesures relativement stables. Ceci est toujours le cas des matériaux de faible conductivité thermique.

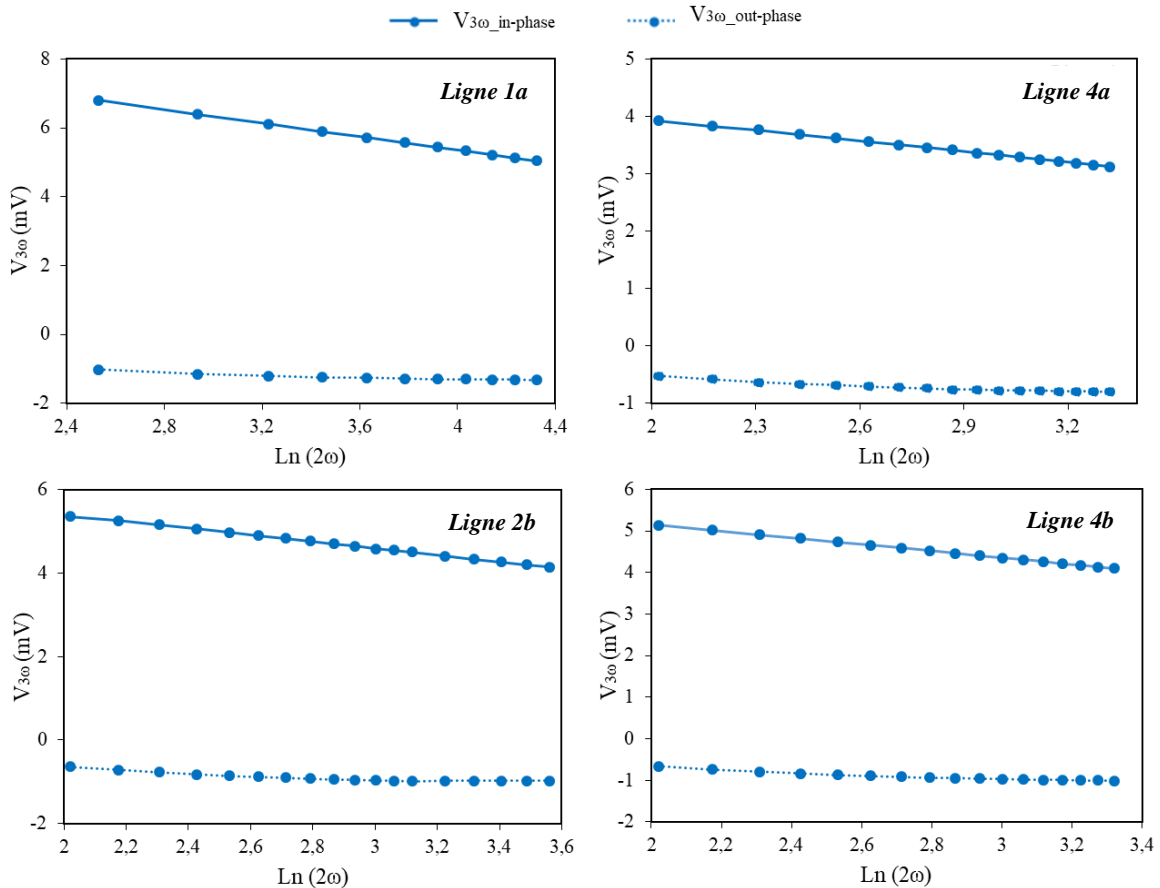


Figure III-12. Résultats expérimentaux de  $V_{3\omega}$  pour quelques lignes déposées sur les films épais de PLA et de CP.

A partir de ces données, la conductivité thermique des échantillons est alors déterminée en utilisant l'équation III-19. Les valeurs obtenues pour les différentes lignes métalliques testées sont résumées dans le tableau III-4. Les valeurs moyennes de la conductivité thermique mesurées pour les films épais de PLA et CP sont respectivement égales à  $0,188 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et à  $0,299 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Nous avons cherché à comparer ces valeurs à celles disponibles dans la littérature. Dans le cas du PLA, nous remarquons que la conductivité thermique mesurée est proche de la valeur trouvée dans [14], mais elle est un peu plus élevée que celles trouvées dans [12], [13]. En fait, il s'avère que le PLA trouvé dans la littérature est celui qui est

généralement utilisé dans l'impression 3D. Dans ce cas, il s'agit d'un matériau plus hétérogène, composé de PLA et d'autres additifs, afin de modifier les propriétés telles que son adhérence, sa couleur et sa température de fusion. Le PLA caractérisé ici est différent, comme indiqué précédemment il est préparé par la méthode de "casting" afin de fabriquer des films souples. Concernant le CP, il n'existe pas de données dans la littérature. La comparaison de la conductivité thermique à celle de l'acétate de cellulose ( $0,16 - 0,33 \text{ W. m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) [17], montre une bonne cohérence.

Tableau III-4. Conductivités thermiques des films épais de PLA et CP.

| Biopolymère                | Ligne | k<br>( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | k <sub>moyenne</sub><br>( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | k <sub>littérature</sub><br>( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) |
|----------------------------|-------|--|---|---|
| <b>PLA</b><br>(film épais) | 1a    | 0,187  | 0,188   | 0,13 [12]<br>0,16 [13]<br>0,193 [14]                                  |
|                            | 2a    | 0,188  |   |   |
|                            | 3a    | 0,195  |   |   |
|                            | 4a    | 0,189  |   |   |
|                            | 5a    | 0,180  |   |   |
| <b>CP</b><br>(film épais)  | 1b    | 0,300  | 0,299   | (0,16 - 0,33) [17]  |
|                            | 2b    | 0,304  |   |   |
|                            | 3b    | 0,304  |   |   |
|                            | 4b    | 0,291  |   |   |
|                            | 5b    | 0,299  |   |   |

Après la validation de ces résultats expérimentaux à partir de données disponibles dans la littérature, nous avons souhaité confronter ces résultats aux valeurs issues du modèle de D. G. Cahill. Les figures III-13 et III-14 présentent les résultats de mesure et de simulation de  $V_{3\omega}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  des lignes 1a (PLA) et 4b (CP), des zooms sur la partie réelle dans la zone de linéarité de la variation de  $V_{3\omega}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  sont également présentés. Les courbes bleues représentent les résultats de la mesure et les courbes rouges les valeurs obtenues à partir de la solution de D. G. Cahill programmée sous Matlab®.

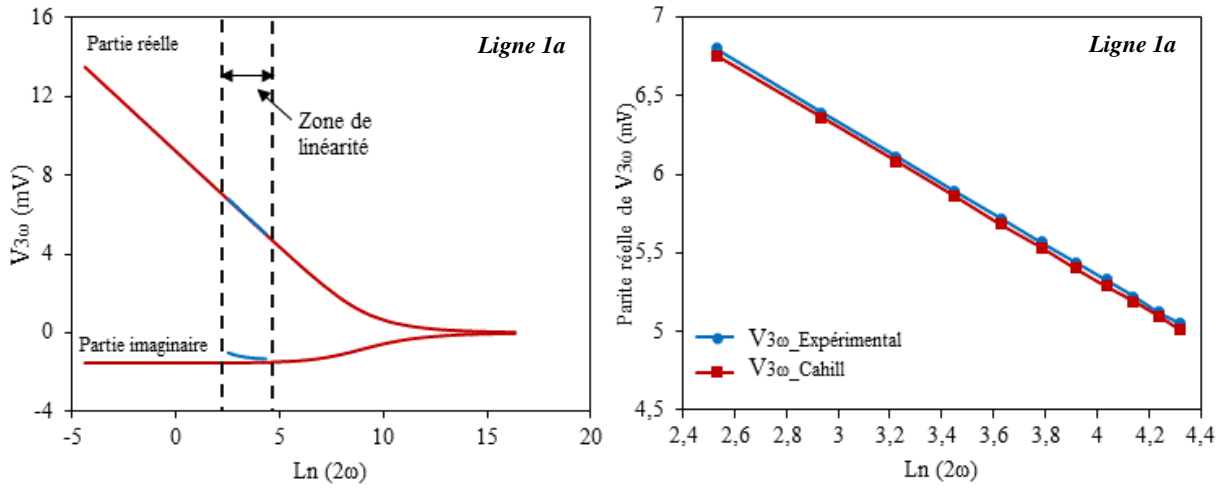


Figure III-13. Evolutions fréquentielles de  $V_{3\omega}$  pour la ligne 1a (PLA), avec un zoom de la zone linéaire de la partie réelle (figure de droite).

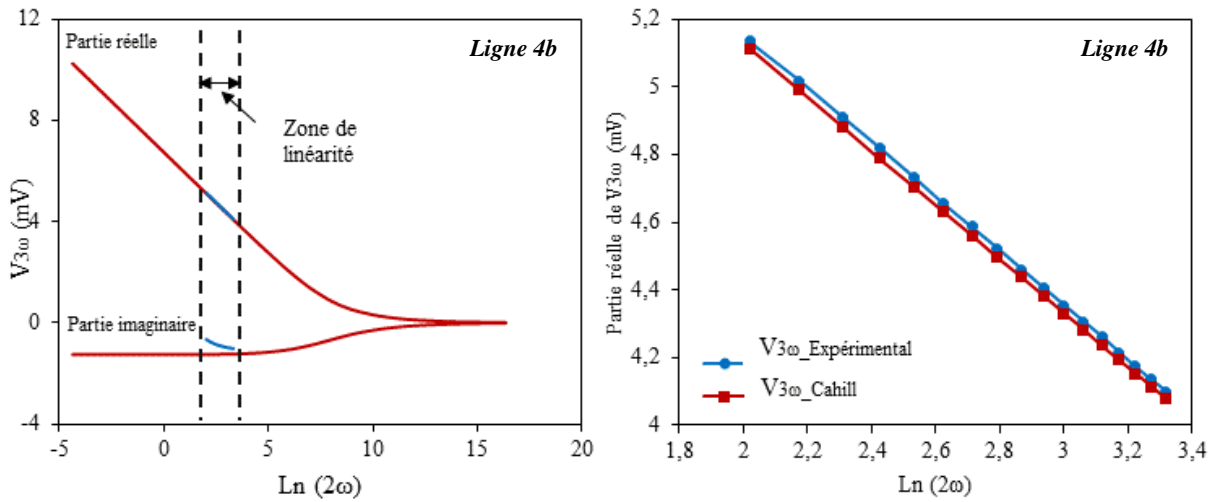


Figure III-14. Evolutions fréquentielles de  $V_{3\omega}$  pour la ligne 4b (CP), avec un zoom de la zone linéaire de la partie réelle (figure de droite).

Nous remarquons que dans la zone de linéarité (calculée en utilisant l'équation III-21), les résultats expérimentaux et les résultats obtenus à partir de la solution de D. G. Cahill sont très proches. Notons qu'un bon accord entre les résultats de mesure et les solutions théoriques est également observé pour les dix échantillons testés.

Comme nous l'avons déjà précisé, les conductivités thermiques des films épais et des films minces ne sont pas identiques. Par conséquent, après avoir déterminé la conductivité thermique de films de biopolymères épais, nous avons procédé à la mesure de celle de films minces. Celle-ci est effectuée en utilisant la méthode différentielle  $3\omega$  proposée par D. G. Cahill et présentée dans la section III.1.4.

### III.3.4. Mesure de la conductivité thermique de films minces

Compte tenu de la différence de conductivité thermique entre films épais et minces, nous avons également caractérisé les films minces de PLA et de CP. Ceux-ci sont déposés sur des substrats de borosilicate. Les épaisseurs des films sont respectivement de 200 nm et 250 nm, l'épaisseur du substrat de borosilicate est égale à 1 mm. Les propriétés des lignes déposées sur les échantillons PLA/Br et CP/Br sont présentées dans le tableau III-5.

Tableau III- 5. Propriétés des lignes déposées sur les substrats PLA/Br et CP/Br.

| Biopolymère                       | Ligne | l (mm) | 2b ( $\mu\text{m}$ ) | $R_0$ ( $\Omega$ ) | $V_0$ (V) | $\beta_h$ ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) | $p_{\text{rms}}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------|-------|--------|----------------------|--------------------|-----------|-------------------------------------|---|
| <b>PLA/Br</b><br><b>200nm/1mm</b> | 1c    | 5      | 26                   | 23,12              | 0,463     | 0,03030                             | 1,856   |
|                                   | 2c    | 5      | 30                   | 18,09              | 0,409     | 0,00307                             | 1,848   |
|                                   | 3c    | 5      | 38                   | 17,96              | 0,379     | 0,00299                             | 1,598   |
|                                   | 4c    | 5      | 39                   | 19,05              | 0,393     | 0,00302                             | 1,623   |
|                                   | 5c    | 5      | 44                   | 16,12              | 0,349     | 0,00302                             | 1,511   |
| <b>CP/Br</b><br><b>250nm/1mm</b>  | 1d    | 5      | 9                    | 78,78              | 0,707     | 0,00267                             | 1,268   |
|                                   | 2d    | 2,5    | 10,5                 | 35,69              | 0,555     | 0,00267                             | 3,448   |
|                                   | 3d    | 5,5    | 17                   | 38,13              | 0,555     | 0,00271                             | 1,468   |
|                                   | 4d    | 2,5    | 22                   | 13,31              | 0,332     | 0,00269                             | 3,312   |
|                                   | 5d    | 5      | 22                   | 29,53              | 0,513     | 0,00269                             | 1,779   |

Tout d'abord, nous déterminons la conductivité thermique du substrat de borosilicate  $k_s$  des échantillons PLA/Br et CP/Br en utilisant l'équation III-19. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III-6.

Tableau III-6. Mesure de la conductivité thermique du Borosilicate.

|               |  |           |           |           |           |           |
|---------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>PLA/Br</b> | <b>Ligne</b>   | <b>1c</b> | <b>2c</b> | <b>3c</b> | <b>4c</b> | <b>5c</b> |
|               | $k_s$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) | 1,151     | 1,148     | 1,158     | 1,156     | 1,164     |
| <b>CP/Br</b>  | <b>Ligne</b>   | <b>1d</b> | <b>2d</b> | <b>3d</b> | <b>4d</b> | <b>5d</b> |
|               | $k_s$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) | 1,185     | 1,215     | 1,177     | 1,230     | 1,227     |



La valeur moyenne de la conductivité thermique mesurée pour le borosilicate est d'environ  $1,18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui est conforme aux valeurs trouvées dans la littérature [19], [20]. Afin de calculer la conductivité thermique des films minces de biopolymères, les oscillations de température  $\Delta T_s$  des substrats de borosilicate sans film mince, sont calculées pour chacune des lignes métalliques selon la méthode de D. G. Cahill en utilisant un programme Matlab® (Equation III-17). A titre d'exemple, les résultats sont présentés pour quelques lignes sur les figures III-15 et III-16 (courbes rouges). Les oscillations de température expérimentales  $\Delta T_{AC}$  sont présentées en bleu. Celles-ci sont déduites des tensions  $V_{3\omega}$  mesurées en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta T_{AC} = \frac{2V_{3\omega}}{V_0\beta_h} \quad (\text{III-26})$$

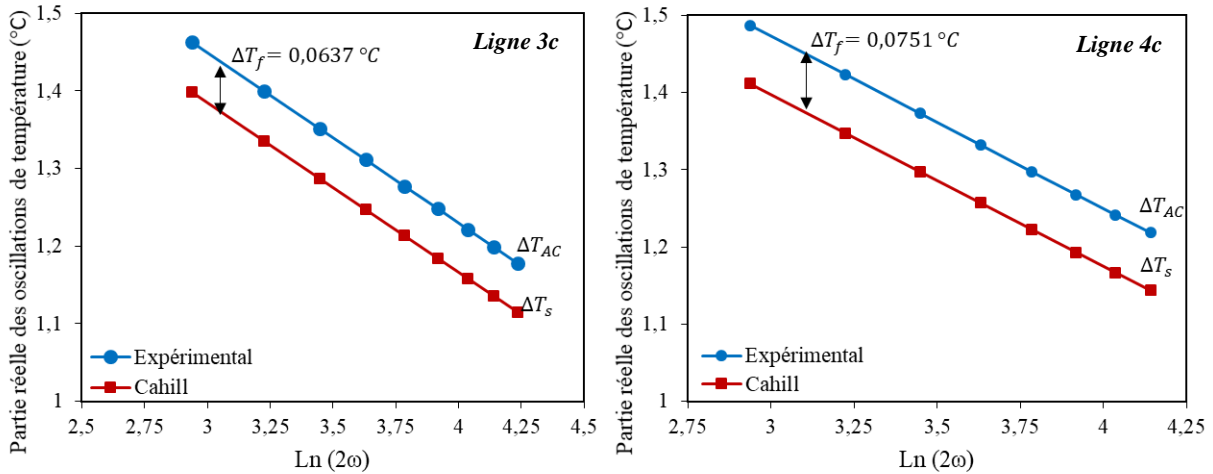


Figure III-15. Oscillations de température des lignes déposées sur le substrat PLA/Br.

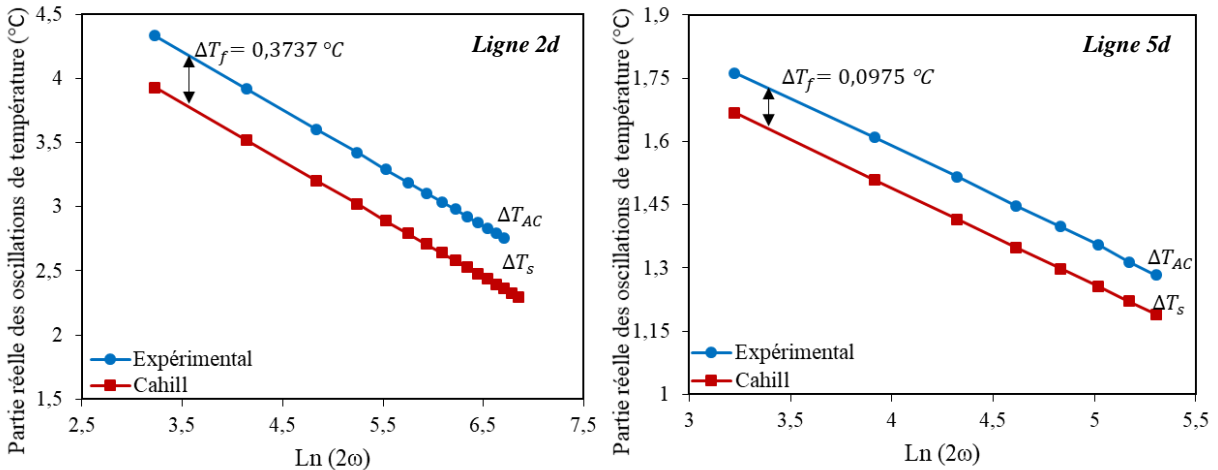


Figure III-16. Oscillations de température des lignes déposées sur le substrat CP/Br.

Les oscillations de température  $\Delta T_f$  dues à la présence de la couche mince sont déterminées à partir de la différence entre les oscillations de température  $\Delta T_s$  et  $\Delta T_{AC}$  en utilisant l'équation

III-23. Nous avons obtenu un  $\Delta T_f$  égal à 0,0637 °C et 0,0751 °C respectivement pour les lignes 3c et 4c déposées sur le substrat PLA/Br, et 0,03737 °C et 0,0975 °C respectivement pour les lignes 2d et 5d déposées sur CP/Br. La conductivité thermique des films minces est alors déduite grâce à l'équation III-24. Les valeurs obtenues pour l'ensemble des lignes sont données dans le tableau III-7.

Tableau III-7. Conductivités thermiques des films minces de PLA et de CP.

| Biopolymère                | Ligne | k (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | k <sub>moyenne</sub> (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|-------|---|--|
| <b>PLA</b><br>(film mince) | 1c    | 0,121                                   | 0,118  |
|                            | 2c    | 0,119                                   |  |
|                            | 3c    | 0,132                                   |  |
|                            | 4c    | 0,111                                   |  |
|                            | 5c    | 0,110                                   |  |
| <b>CP</b><br>(film mince)  | 1d    | 0,212                                   | 0,208  |
|                            | 2d    | 0,206                                   |  |
|                            | 3d    | 0,221                                   |  |
|                            | 4d    | 0,197                                   |  |
|                            | 5d    | 0,207                                   |  |

Nous notons que la conductivité thermique mesurée des films minces est environ d'un tiers plus faible que celle mesurée pour les films épais. Cette différence est liée principalement au fait que la structure des films minces est différente de celle des films épais [21]. La plupart des polymères sont des isolants électriques parfaits, le transport thermique est donc assuré par les vibrations du réseau, à savoir les phonons uniquement. La conductivité thermique des phonons est directement liée à ce que l'on appelle le libre parcours moyen des phonons  $l_{\text{phonon}}$  par l'équation suivante [22] :

$$k_{\text{phonon}} = \frac{1}{3} l_{\text{phonon}} C_p v_a \quad (\text{III-27})$$

où  $C_p$  est la capacité thermique du matériau et  $v_a$  est la vitesse acoustique dans le matériau. La diminution des valeurs de conductivité thermique des films minces par rapport à celles des films épais peut être attribuée, en première hypothèse, à la réduction du libre parcours moyen

des phonons, qui est corrélée à la structure des films. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la corrélation entre structure de matériau et conductivité thermique. Comme expliqué par Lu Bai, la conductivité thermique du PLA augmente avec la cristallinité, ce qui suggère que les films minces réalisés par "spin-coating" sont moins cristallins que les films épais [23]. En outre, Shan-Ting Hsu a montré que, sans recuit supplémentaire, comme dans le cas présent, les films de PLA réalisés par "spin-coating" sont probablement amorphes. Cela est dû à l'évaporation rapide du solvant qui ne laisse pas assez de temps pour que les cristallites se développent [24]. Ce point mériterait des études complémentaires pour mieux appréhender encore la relation entre la structuration d'un film et la conductivité thermique.

### **III.3.5. Conclusion**

Dans cette partie, nous avons d'abord présenté les résultats de la conductivité thermique de films épais de biopolymères de PLA et de CP à température ambiante déterminés à partir de la méthode  $3\omega$ . Nous avons montré que les oscillations de température mesurées au troisième harmonique sont en bon accord avec les valeurs théoriques issues du modèle analytique proposé par D. G. Cahill. Les conductivités thermiques moyennes obtenues pour les films épais de PLA et de CP sont respectivement  $0,188 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0,299 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Nous avons également présenté la mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$  différentielle des films minces de PLA et de CP, déposés sur des substrats de borosilicate. Nous avons obtenu une conductivité thermique moyenne de  $0,118 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le PLA et une conductivité thermique moyenne de  $0,208 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le CP. Nous constatons que la conductivité thermique des films minces est plus faible que celle des films épais. Cette différence est attribuée en premier approche à la différence de structures entre les films épais et les films minces. Des études complémentaires plus fines seraient nécessaires pour mieux appréhender la relation entre la structure des films et la conductivité thermique.

## **III.4. Extension du modèle de D. G. Cahill par un modèle analytique 2D**

### **III.4.1. Introduction**

Nous avons utilisé le modèle de D. G. Cahill pour déterminer l'évolution de l'amplitude des oscillations de température sur la ligne métallique en fonction de la fréquence. Néanmoins, ce modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices telles que l'utilisation d'un

substrat d'épaisseur semi-infinie ou encore la prise en compte d'une épaisseur nulle pour la ligne métallique.

En réalité, l'épaisseur des substrats est évidemment finie, il y a de la convection naturelle à l'interface substrat/air, les épaisseurs des lignes ne sont bien sûr pas nulles et les sections des lignes métalliques ne sont pas forcément rectangulaires. Aussi, afin d'étudier les conséquences des hypothèses simplificatrices du modèle de D. G. Cahill, nous l'avons comparé à un modèle analytique plus complet. Celui-ci est bidimensionnel et prend en compte l'épaisseur finie du substrat et la présence éventuelle de fines couches sur ce substrat.

### III.4.2. Equations analytiques utilisées (modèle 2D)

L'examen de la littérature montre l'intérêt porté à une modélisation bidimensionnelle. Par exemple, Theodorian Borca-Tasciuc [25] a étudié un modèle de conduction thermique bidimensionnel général pour une structure multicouche déposée sur un substrat, qui prend en compte l'épaisseur finie du substrat, l'anisotropie éventuelle de la conductivité thermique des matériaux, mais l'épaisseur de la ligne métallique et la convection naturelle sont considérées nulles. Nous retenons ce modèle afin d'extraire les variations de température au niveau d'une ligne métallique d'épaisseur nulle déposée sur un substrat seul d'épaisseur finie ou sur un modèle bicouche (film biopolymère/substrat d'épaisseur finie). Les résultats obtenus sont comparés à ceux issus du modèle de D. G. Cahill qui suppose lui aussi une ligne métallique d'épaisseur nulle mais un substrat d'épaisseur infinie.

#### III.4.2.1. Modèle pour un substrat seul

La géométrie du modèle pour un substrat seul est schématisée sur la figure III-17.

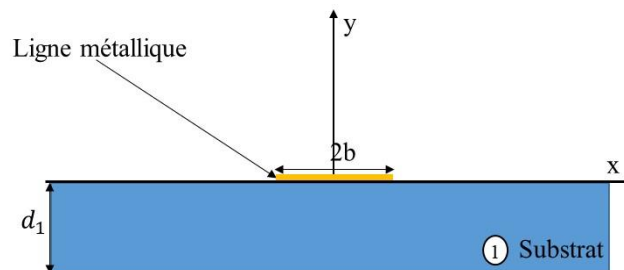


Figure III-17. Schéma illustrant le modèle pour un substrat seul.

L'expression des variations de température au niveau d'une ligne métallique déposée sur un substrat est donnée par l'équation suivante [26] :

$$\Delta T_{AC}(2\omega) = \frac{-P_1}{\pi k_{y1}} \int_0^\infty \frac{1}{A_1 B_1} \frac{\sin^2(b\eta)}{b^2 \eta^2} d\eta \quad (III-28)$$

avec :

$$B_1 = \left( k_{xy1} \eta^2 + \frac{i2\omega}{D_{y1}} \right)^{1/2} \quad (III-29)$$

$$A_1 = -\tanh(B_1 d_1)^s \quad (III-30)$$

$$k_{xy1} = k_{x1} / k_{y1} \quad (III-31)$$

où  $d_1$  est l'épaisseur du substrat,  $2\omega$  est la fréquence angulaire de  $P_{AC}(t)$ ,  $P_1$  est la puissance efficace linéique dissipée par la ligne métallique en  $W.m^{-1}$ ,  $D_{y1}$  est la diffusivité thermique du substrat dans le plan transversal,  $k_{x1}$  et  $k_{y1}$  sont les conductivités thermiques respectivement dans le plan parallèle au substrat et dans le plan transversal au substrat.

$A_1$  est calculé suivant la variable  $s$ . Si le substrat est considéré semi-infini, alors  $s = 0$ . Si le substrat est d'épaisseur finie, deux cas de figure se présentent en fonction de la condition aux limites prise en compte pour la face inférieure du substrat. Si une condition aux limites adiabatique est retenue, alors  $s = 1$ , si au contraire une condition aux limites isotherme est considérée, alors  $s = -1$ .

Les différents modèles (substrat infini, substrat fini isotherme et substrat fini adiabatique) ont été implémentés dans le logiciel de calcul numérique Matlab<sup>®</sup>. A titre d'exemple, les variations de température tracées en fonction  $\ln(2\omega)$  ont été pour la ligne 4a (Tableau III-3) déposée sur le PLA (Figure III-18).

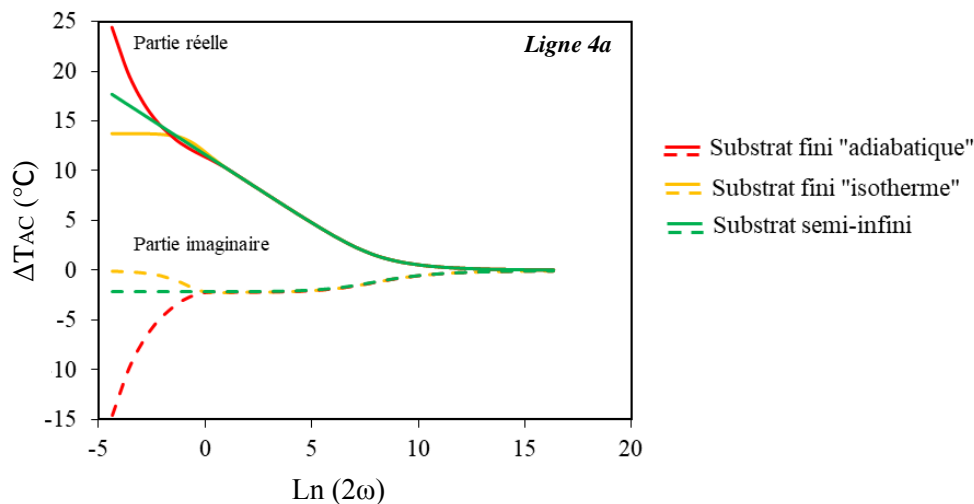


Figure III- 18. Variations de température en fonction de  $\ln(2\omega)$  pour les trois modèles analytiques 2D.

Nous notons ici que pour ( $\text{Ln}(2\omega) > 0$ ), les trois modèles donnent des résultats identiques. Par contre, pour les faibles fréquences ( $\text{Ln}(2\omega) \leq 0$ ), une différence notable est observée entre les trois modèles. La prise en compte de l'épaisseur finie du substrat a une influence sur l'évolution de température en fonction du  $\text{Ln}(2\omega)$ . En effet, pour les faibles fréquences la valeur de la profondeur de pénétration thermique  $\lambda$  devient du même ordre de grandeur que l'épaisseur de substrat (voire supérieure). Cet effet peut être pris en compte pour estimer la limite inférieure de la zone de linéarité en repérant le changement de pente de la courbe. Il est alors possible de déduire directement les fréquences minimales de la zone de linéarité à partir de la courbe. Cette zone présente un bon accord avec celle proposée par D. G. Cahill (calculée à partir de l'équation III-21).

Dans notre étude, les échantillons caractérisés sont posés sur un bloc de cuivre lors de la mesure, afin de garder la température constante sur la surface inférieure du substrat. Aussi, nous nous intéressons au modèle pour lequel le substrat est considéré fini avec une condition aux limites isotherme. La figure III-19 présente une comparaison des variations de température selon le modèle de D. G. Cahill et les modèles analytiques 2D (semi-infini et isotherme) dans le cas d'une ligne déposée sur le PLA (ligne 4a). La zone de linéarité calculée à partir de l'équation III-21, s'étend de 0,53 Hz à 2,12 Hz ( $\text{Ln}(2\omega)$ ) varie de 1,89 à 3,28).

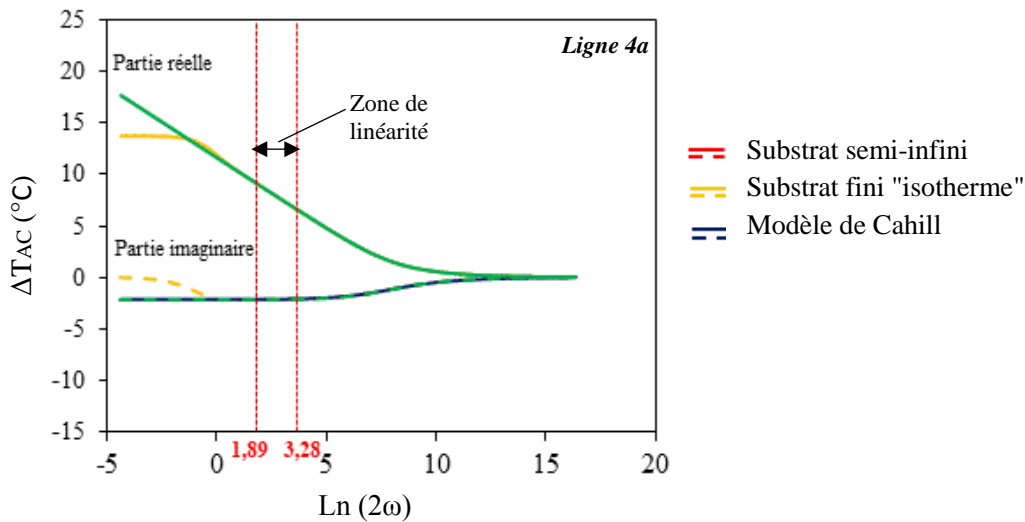


Figure III-19. Variations de température en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  pour la ligne 4a, selon les modèles Cahill, 2D semi-infini et 2D isotherme.

Les résultats théoriques du modèle analytique 2D semi-infini sont cohérents avec la solution de D. G. Cahill qui suppose également que le substrat est semi-infini, alors que la partie réelle des oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  du modèle isotherme est constante pour

$\text{Ln}(2\omega) < 0$ . Par la suite, une comparaison par rapport aux résultats expérimentaux est proposée pour les films épais de PLA et de CP.

Les figures III-20 (a) et III-20 (b) présentent une comparaison des tensions  $V_{3\omega}$  mesurées et obtenues à partir des deux modèles, modèle de D. G. Cahill et modèle analytique 2D (avec substrat fini et condition isotherme) en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$ , dans le cas de lignes déposées sur les films épais de PLA (4a) et de CP (4b).

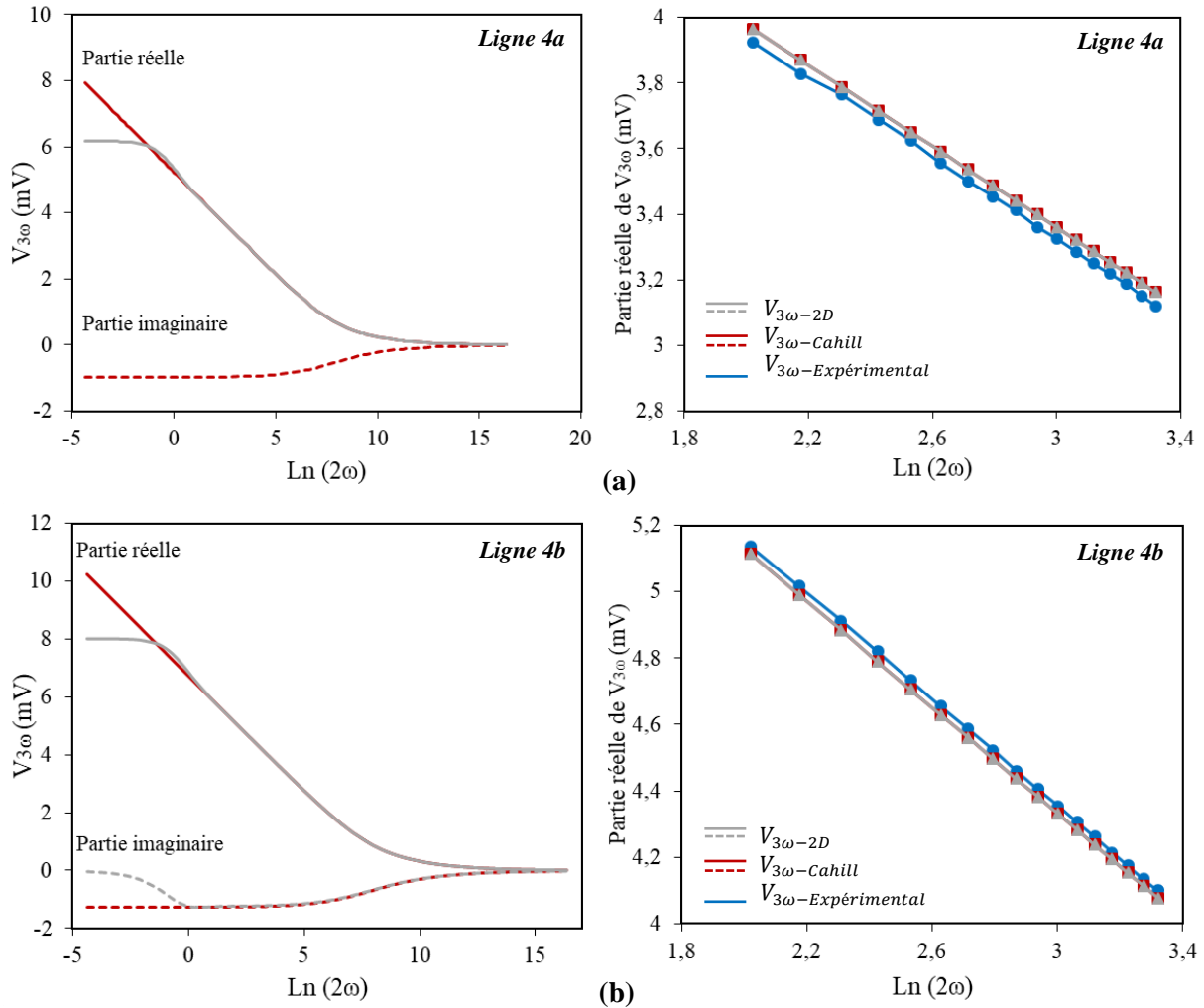


Figure III-20. Evolutions fréquentielles de  $V_{3\omega}$  pour la ligne 4a (a) et la ligne 4b (b) avec un zoom sur la zone de linéarité de la partie réelle (figures de droite).

Nous notons d'abord qu'ici encore les résultats du modèle de D. G. Cahill sont identiques à ceux obtenus par le modèle analytique 2D (substrat fini et condition isotherme) pour  $\text{Ln}(2\omega) > 0$ , comme le montrent les zooms sur la zone de linéarité estimée par D. G. Cahill, ceci est également le cas pour toutes les lignes caractérisées.

L'avantage du modèle analytique 2D par rapport à la solution de D. G. Cahill est qu'il permet en particulier de déterminer les variations de température au niveau d'une ligne métallique déposée sur un empilement de matériaux. Nous présentons dans la partie suivante le modèle qui sert à caractériser des films minces déposés sur un substrat de borosilicate (modèle bicouche).

### III.4.2.2. Modèle pour une bicouche

La figure III-21 montre le modèle qui prend en compte une fine couche intercalée entre le substrat et la ligne métallique.

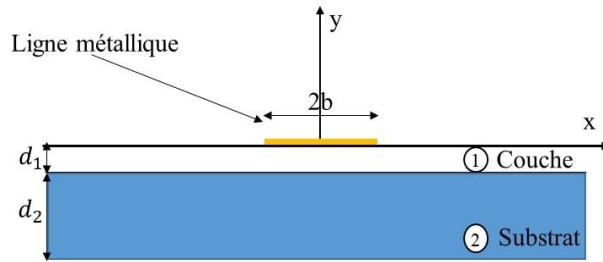


Figure III-21. Schéma illustrant le modèle substrat plus une couche.

Dans le cas d'une couche déposée sur un substrat, l'expression des variations de température au niveau de la ligne métallique (Figure III-21) est [26] :

$$\Delta T_{AC}(2\omega) = \frac{-P_1}{\pi k_{y1}} \int_0^\infty \frac{1}{A_1 B_1} \frac{\sin^2(b\eta)}{b^2 \eta^2} d\eta \quad (III-32)$$

|   |          |                               |
|---|----------|-------------------------------|
| <u>Milieu 1 : la fine couche</u>  |          | <u>Milieu 2 : le substrat</u> |
| $A_1 = \frac{A_2 \frac{k_{y2} B_2}{k_{y1} B_1} \tanh(\varphi_1)}{1 - A_2 \frac{k_{y2} B_1}{k_{y1} B_1} \tanh(\varphi_1)}$ | (III-33) | $A_2 = -\tanh(B_2 d_2)^s$     |

$$(III-34)$$

|   |          |   |
|---|----------|---|
| $\varphi_1 = B_1 d_1$ $B_1 = \left( k_{xy1} \eta^2 + \frac{i2\omega}{D_{y1}} \right)^{1/2}$ | (III-35) | $B_2 = \left( k_{xy2} \eta^2 + \frac{i2\omega}{D_{y2}} \right)^{1/2}$ |
|---|----------|---|

$$(III-36)$$

Les indices 1 et 2 font respectivement référence à la couche et au substrat. Les paramètres  $D_{y_j}$ ,  $k_{x_j}$ ,  $k_{y_j}$ ,  $d_j$  ainsi que la variable  $s$  ont été définis dans la section précédente.

Les figures III-22 (a) et III-22 (b) présentent les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  calculées à partir de ce modèle analytique 2D bicouche et les oscillations de température  $\Delta T_s$  en fonction de  $\ln(2\omega)$  calculées pour le substrat de borosilicate seul (modèle de Cahill). Les lignes utilisées à titre d'exemple, sont les lignes 3c et 5d déposées respectivement sur PLA/Br et sur



CP/Br. Nous remarquons tout d'abord que les oscillations de température obtenues à partir du modèle analytique 2D bicouche sont supérieures à celles obtenues à partir du modèle de D. G. Cahill (substrat seul). Par ailleurs, nous notons au travers des zooms sur les zones de linéarité que le modèle analytique 2D bicouche permet de très bien approcher les résultats de mesure. Le modèle analytique 2D bicouche donne donc une représentation assez fidèle du système substrat / film / ligne métallique.

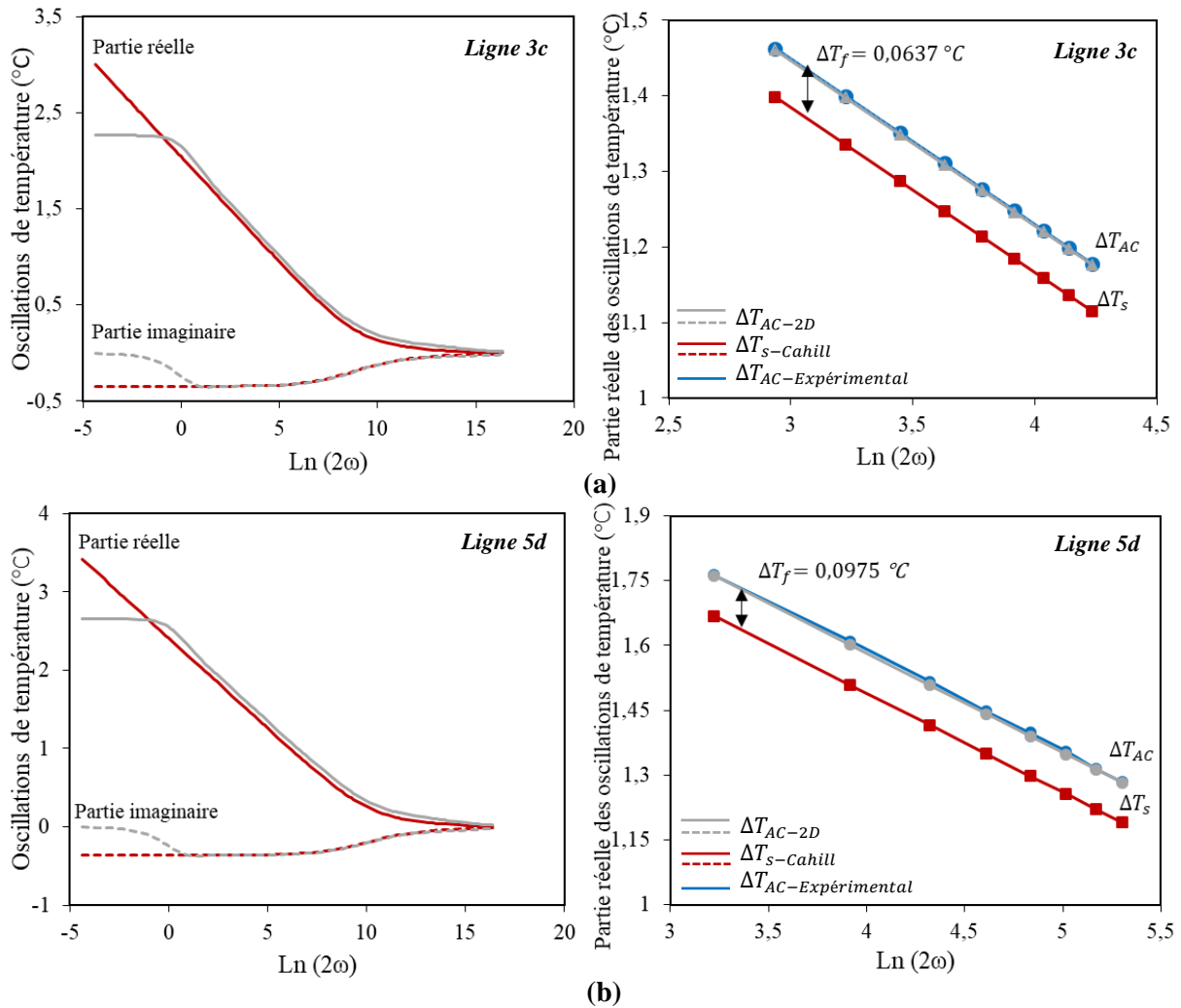


Figure III-22. Evolutions fréquentielles des oscillations de température en fonction de  $\ln(2\omega)$  pour les lignes 3c, PLA/Br (a) et 5d, CP/Br (b), avec un zoom de la zone linéaire de la partie réelle (figure de droite).

Enfin, le modèle 2D peut être généralisé pour la détermination des variations de température au niveau d'une ligne métallique située sur un empilement d'un nombre quelconque de couches. Ce modèle vient en complément du modèle proposé par D. G. Cahill, qui considère un substrat seul et d'épaisseur infinie.

### III.4.3. Conclusion

Des simulations à partir de modèles analytiques venant compléter le modèle de D. G. Cahill ont été présentées dans cette partie. Ces modèles sont destinés à prendre en compte l'épaisseur finie du substrat à caractériser. Deux modèles sont étudiés, le premier considère un substrat seul (film épais) et le second un modèle bicouche (substrat + film mince). Nous avons présenté les résultats de simulation de la variation de la tension  $V_{3\omega}$  en fonction de  $\ln(2\omega)$  pour des lignes déposées sur des films épais et minces de PLA et de CP. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et confirment l'existence d'une zone de linéarité comme indiqué par D. G. Cahill au travers de son modèle analytique simplifié (substrat d'épaisseur infinie). Cette méthode analytique 2D, en plus de la prise en compte de l'épaisseur du substrat, offre également la possibilité de déterminer l'évolution fréquentielle des oscillations de la température dans une ligne déposée sur un empilement de matériaux.

## III.5. Modélisation de la structure réelle par une méthode numérique

### III.5.1. Introduction

Dans la partie précédente, les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus à l'aide d'un modèle analytique 2D qui prend en compte une fine couche (film biopolymère) intercalée entre le substrat et la ligne métallique d'épaisseur supposée nulle. Ce modèle prend donc en compte l'épaisseur finie du substrat mais pas la géométrie de la ligne métallique. En réalité, les lignes préparées pour la mesure  $3\omega$  sont évidemment d'épaisseur finie mais avec une forme plutôt trapézoïdale que rectangulaire. En conséquence, nous avons développé une étude théorique pour la prise en compte des dimensions réelles de l'échantillon. La modélisation numérique proposée est basée sur la méthode des éléments finis (FEM). Cette méthode a été initialement développée pour étudier des structures d'un point de vue mécanique, mais depuis, elle a été étendue à différents domaines de la physique tels que par exemple l'analyse du transfert de chaleur dans les matériaux [27], [28]. La modélisation à l'aide de la FEM comprend plusieurs étapes reprises brièvement ci-après. Initialement, la géométrie exacte de la structure à étudier est créée. Un maillage est appliqué sur la structure (triangulaire pour les structures 2D). Ensuite, des conditions physiques telles que les conditions aux limites et les conditions initiales sont requises. Le matériau et ses propriétés physiques (masse volumique, capacité thermique, conductivité thermique...) sont également

spécifiés. Des simulations numériques dont le temps de calcul dépend de la taille de la structure et de la finesse du maillage peuvent ensuite être lancées. Enfin, la distribution de la température dans la structure (en cas d'étude thermique) est obtenue. Ces simulations sont effectuées à l'aide du logiciel Comsol® [9].

L'objectif de cette partie est donc d'étudier par une méthode numérique, une structure la plus proche possible de celle utilisée lors des mesures. Ainsi certaines hypothèses simplificatrices utilisées pour les modèles analytiques pourront être levées. Une première étape consiste en la confrontation du modèle numérique au modèle analytique 2D pour les mêmes hypothèses (substrat fini et condition isotherme). Puis, des simulations supplémentaires sont effectuées pour une ligne métallique d'épaisseur finie en considérant la présence de la convection thermique à la surface supérieure du substrat lui-même placé sur une plaque de cuivre. Enfin, la géométrie exacte de la ligne métallique est prise en compte dans les simulations.

### III.5.2. Comparaison des modèles analytiques et numériques

Pour la simulation numérique FEM, il serait préférable de résoudre le problème thermique à l'aide d'une géométrie 3D. Néanmoins, comme la ligne métallique est très longue ( $l \gg 2b$ ), nous utilisons une géométrie 2D en considérant uniquement qu'un plan perpendiculaire à la ligne métallique. Afin de valider les simulations numériques, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus pour deux lignes métalliques, la ligne 4a déposée sur le film épais de PLA et la ligne 2d déposée sur le film mince de CP. Par conséquent, il sera plus facile pour le lecteur de suivre l'influence de divers paramètres. Nous donnons pour rappel les propriétés de ces lignes métalliques dans le tableau III-8. Nous rappelons que l'épaisseur du film PLA est de 550  $\mu\text{m}$  et que l'épaisseur du film mince de CP est de 250 nm.

*Tableau III-8. Propriétés des lignes métalliques 4a (déposée sur film épais de PLA) et 2d (déposée sur film mince de CP).*

| Ligne | l (mm) | 2b ( $\mu\text{m}$ ) | $R_0$ ( $\Omega$ ) | $V_0$ (V) | $\beta$ ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) | $p_{\text{rms}}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$ ) | k ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) |
|-------|--------|----------------------|--------------------|-----------|-----------------------------------|---|--|
| 4a    | 5      | 22                   | 11,13              | 0,303     | 0,00296                           | 1,646   | 0,189  |
| 2d    | 2,5    | 10,5                 | 35,69              | 0,555     | 0,00267                           | 3,448   | 0,206  |

Pour cette simulation nous appliquons les mêmes approximations que celles utilisées pour bâtir le modèle analytique 2D : une ligne métallique d'épaisseur nulle, un substrat fini et une isolation thermique à la surface de la structure. Toutes les autres frontières du substrat sont considérées isothermes. La figure III-23 présente la structure, identique au modèle analytique 2D présenté dans la partie précédente, qui est étudiée. La ligne métallique est remplacée par un élément chauffant d'épaisseur nulle, déposé sur un substrat d'épaisseur finie. La convection existant à la surface supérieure de la structure est remplacée par une isolation thermique où aucun flux de chaleur ne traverse cette frontière. L'utilisation d'une condition de symétrie réduit la taille de la mémoire et le temps de calcul nécessaires, aussi, seule la moitié de la structure est considérée lors de la simulation (figure III-23 b).

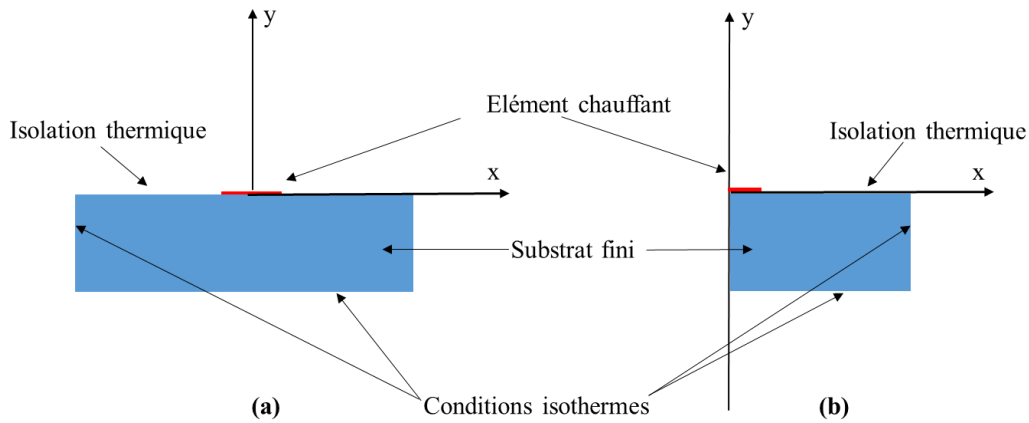


Figure III-23. Structure étudiée pour le modèle numérique, (b) condition de symétrie.

### ➤ Source de chaleur $P(t)$

La ligne métallique se comporte comme une source de chaleur, cela correspond à un flux de chaleur thermique en  $W.m^{-2}$  entrant dans le domaine. Pour déterminer la valeur de la source de chaleur, nous utilisons le courant initial  $I_0$  appliqué à la ligne métallique et la résistance  $R_0$  mesurée à la température  $T_0$ , avec :

$$P(t) = R_0 (I_0 \cos(\omega t))^2 = P_{rms} + P_{AC}(t) \quad (III-37)$$

La figure III-24 représente la puissance  $P(t)$  sur deux périodes de temps à la fréquence  $F = 1$  Hz pour la ligne métallique 4a (sur substrat PLA). Cette fréquence est incluse dans la zone de linéarité mesurée pour cette ligne métallique.

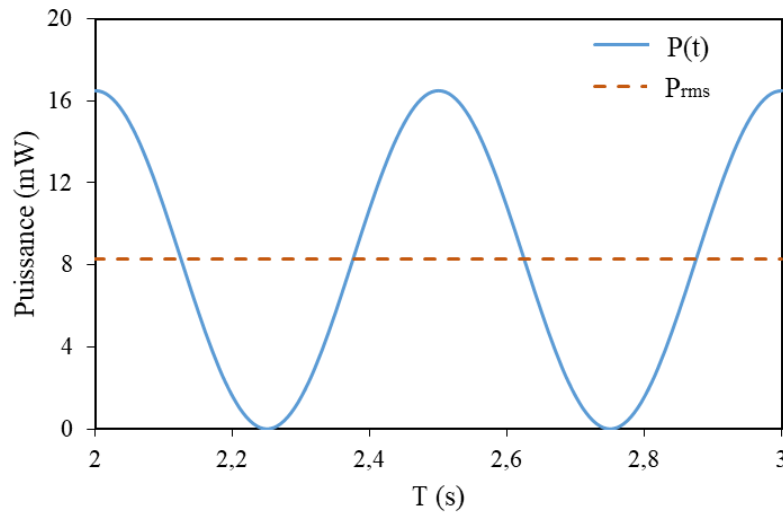


Figure III-24. Evolution temporelle de la puissance  $P(t)$  à la fréquence 1 Hz (ligne 4a).

#### ➤ Maillage de la structure

Le maillage est une étape primordiale de la méthode des éléments finis. C'est une étape qui conditionne le temps de calcul, les ressources nécessaires (mémoire RAM) et la précision des résultats. Pour une modélisation du transfert de chaleur fiable, nous utilisons un maillage relativement fin. En effet, plus le maillage est resserré, plus la solution que l'on obtient par la méthode des éléments finis est précise. Toutefois, il est nécessaire de faire un compromis entre la finesse du maillage et le temps de calcul.

#### ➤ Détermination des oscillations de température $\Delta T(t)$

L'oscillation de température  $\Delta T(t)$  est calculée en estimant la valeur moyenne de la température pour l'élément métallique à chaque pas temporel de calcul. Le pas de calcul retenu pour cette simulation et toutes les autres simulations présentées dans cette thèse, est égal à  $T/200$ , où  $T$  est la période donnée par le générateur. Par conséquent, 100 points de calcul permettent de construire une période d'oscillations de température (fréquence  $2\omega$ ). La figure III-25 présente l'évolution temporelle de la température  $\Delta T(t)$  pour la ligne 4a. Cette évolution permet de déduire les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$ . La température ambiante ( $T_0$ ) est égale à 22 °C.

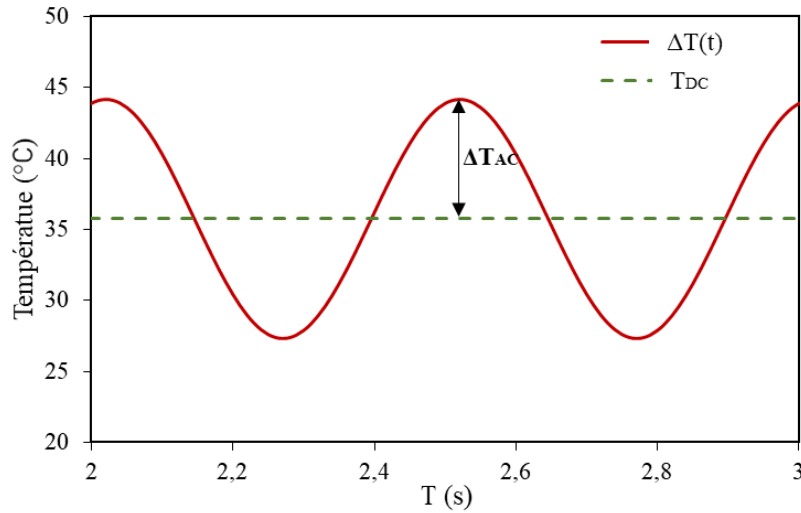


Figure III-25. Evolution temporelle de  $\Delta T(t)$  à la fréquence 1 Hz (ligne 4a).

Après avoir conçu la structure, défini les conditions aux limites et les conditions initiales, localisé la source de chaleur, créé un maillage et obtenu les résultats en termes d'oscillations de température ( $\Delta T_{AC}$ ), il reste à déterminer l'amplitude et la phase des oscillations de température au niveau de l'élément chauffant. L'amplitude et le déphasage de  $\Delta T_{AC}$  par rapport de  $P_{AC}$  sont respectivement de 8,418 °C et -0,258 rad.

### III.5.3. Validation de la simulation numérique

La figure III-26 compare les oscillations de température obtenues pour la ligne 4a, par la simulation numérique en vert ( $\Delta T_{AC-FEM-2D}$ ), le modèle analytique 2D (substrat fini et condition isotherme) en gris ( $\Delta T_{AC-2D}$ ) et le modèle analytique de D. G. Cahill en rouge ( $\Delta T_{AC-Cahill}$ ). Un zoom est réalisé sur la partie importante du graphique permettant de déduire la conductivité thermique des matériaux par la méthode  $3\omega$  (figure de droite). Cette partie de la courbe correspond à la partie réelle des oscillations de température dans la zone de linéarité. La courbe bleue représente les résultats expérimentaux ( $\Delta T_{AC-Experimental}$ ).

Nous notons que les oscillations de température obtenues par la modélisation numérique FEM sont identiques aux oscillations de température issues du modèle analytique 2D. Elles présentent également un bon accord avec les résultats expérimentaux.

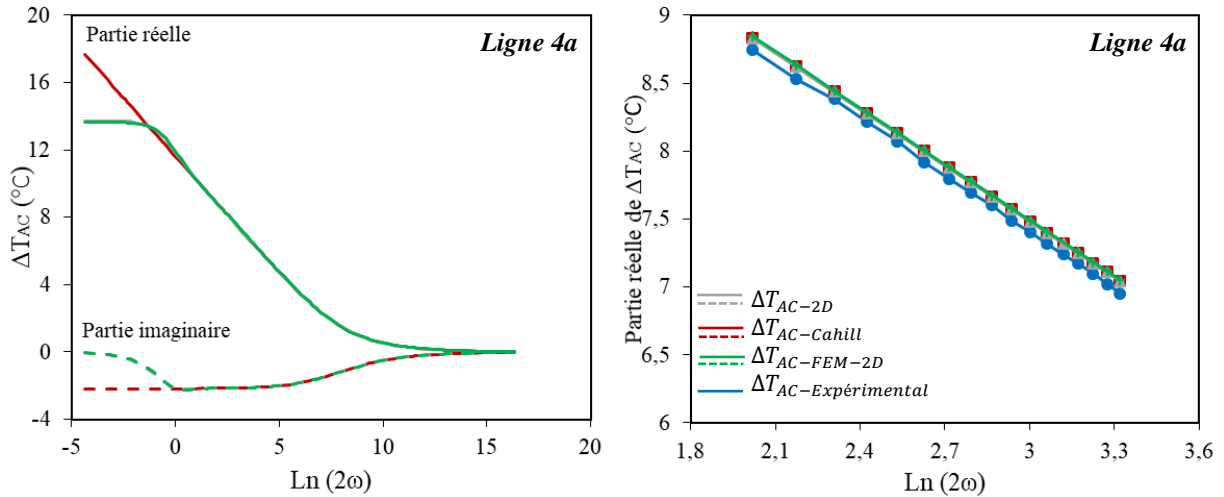


Figure III-26. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  pour les modèles analytiques et numérique dans le cas de la ligne 4a, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).

La figure III-27 présente également une confrontation des résultats de la simulation numérique FEM, à ceux obtenus avec les deux modèles analytiques (Cahill et 2D) et à ceux issus de la caractérisation expérimentale pour la ligne 2d (film mince de CP).  $\Delta T_s$  représente les oscillations de température pour le substrat seul selon le modèle proposé par D. G. Cahill et  $\Delta T_{AC}$  concerne l'ensemble (substrat/film biopolymère).

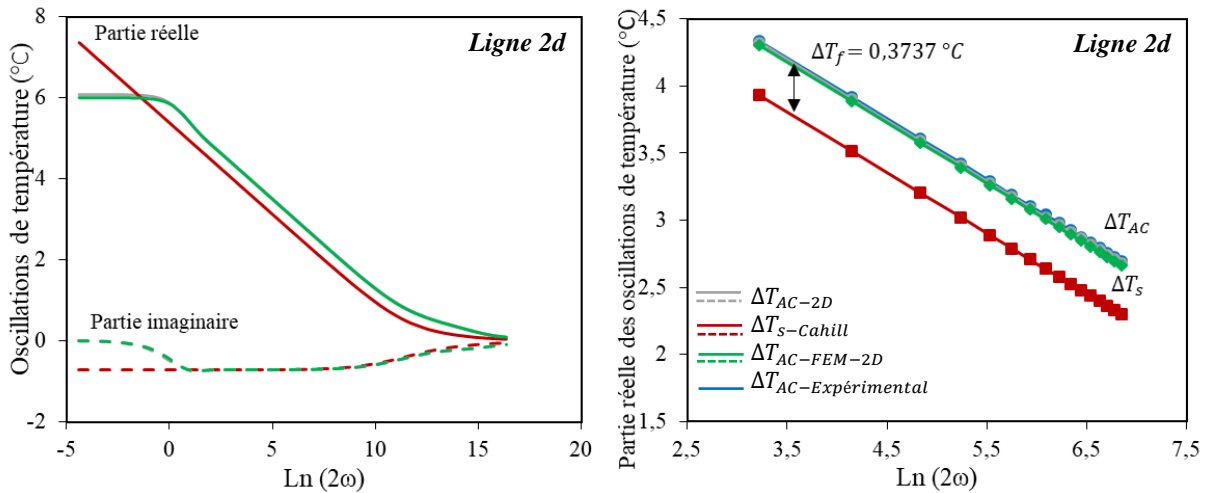


Figure III-27. Oscillations de température en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  pour les modèles analytiques et numérique dans le cas de la ligne 2d, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).

Nous remarquons ici aussi que les résultats obtenus pour le modèle analytique 2D et la modélisation numérique FEM sont pratiquement les mêmes. Ces conclusions ont été observées pour l'ensemble des lignes testées et valident donc le modèle FEM proposé.

### III.5.4. Modèle numérique avec une ligne d'épaisseur finie

Dans la méthode analytique 2D, l'approximation qui semble le plus discutable est le fait que la ligne métallique soit considérée d'épaisseur nulle. Par conséquent, dans cette partie, nous regardons l'influence de la prise en compte d'une ligne métallique d'épaisseur finie sur les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$ . La figure III-28 illustre la structure prenant en compte cette fois-ci une ligne métallique d'épaisseur finie.

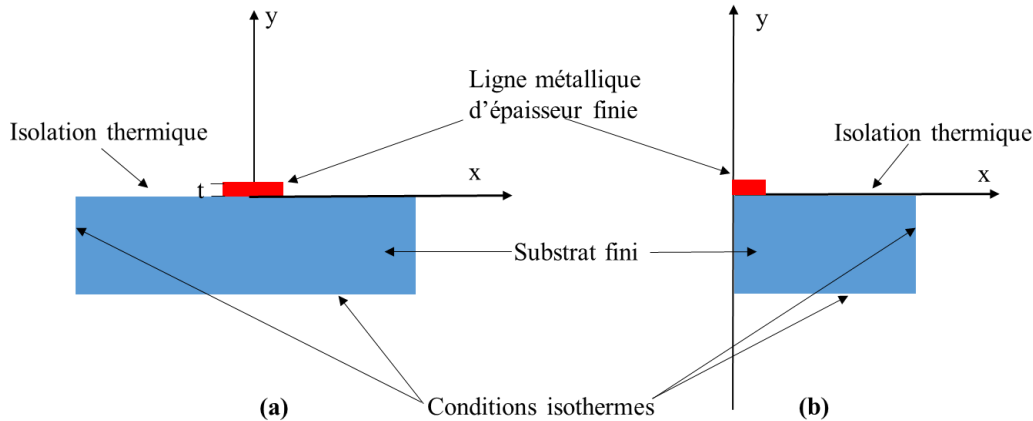


Figure III-28. Modèle numérique 2D avec une ligne métallique d'épaisseur finie (a), condition de symétrie (b).

La figure III-29 présente trois évolutions des oscillations de température (ligne 4a) en fonction de  $\ln(2\omega)$ . La première correspond aux résultats obtenus par la solution analytique 2D (substrat seul avec condition isotherme,  $\Delta T_{AC-2D}$ ). La deuxième concerne la simulation numérique FEM d'une structure similaire à ce modèle 2D ( $\Delta T_{AC-FEM-2D}$ ). Ces deux premières évolutions des oscillations de température ont déjà été présentées en figure III-26. La troisième évolution est obtenue par FEM pour une ligne métallique d'épaisseur finie ( $t = 0,5 \mu\text{m}$ ) placée à la surface du substrat PLA ( $\Delta T_{AC-FEM-Ligne\ finie}$ ). Cette structure permet d'évaluer l'influence de l'épaisseur de la ligne métallique. Nous notons une diminution de la partie réelle des oscillations de température au niveau de la ligne, mais aucun impact n'est remarqué sur la pente de la courbe. De ce fait, nous pouvons conclure que l'épaisseur de la ligne métallique n'a pas d'impact sur la détermination de la conductivité thermique du matériau sous test pour ce type de structure (substrat seul + ligne métallique d'épaisseur finie). Par ailleurs, nous notons qu'aucun changement n'est constaté sur la partie imaginaire des oscillations de température  $\Delta T_{AC}$ . Ces conclusions sont similaires à celles proposées en [29] et [30].



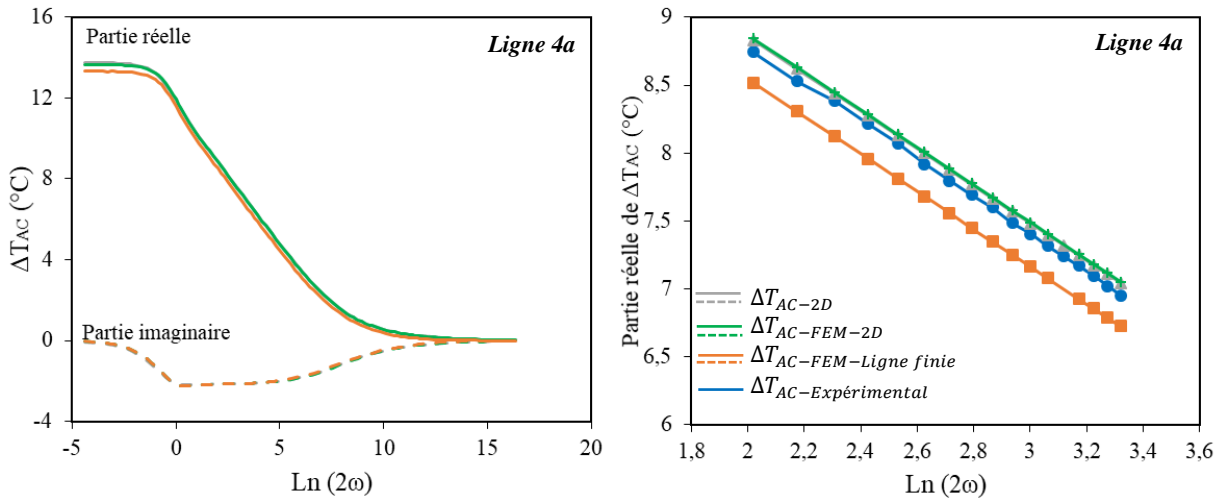


Figure III-29. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  dans le cas de la ligne 4a d'épaisseur finie, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).

Pour le modèle bicouche (ligne 2d) les résultats présentés sur la figure III-30 montrent que les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  pour une ligne métallique d'épaisseur finie déposée sur le Br/PLA sont aussi plus faibles que les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  obtenues dans le cas du modèle analytique 2D. Ici encore aucun impact n'est constaté sur la partie imaginaire. Ainsi, comme précédemment, la pente de la courbe n'ayant pas changée, la détermination de la conductivité thermique n'est pas influencée.

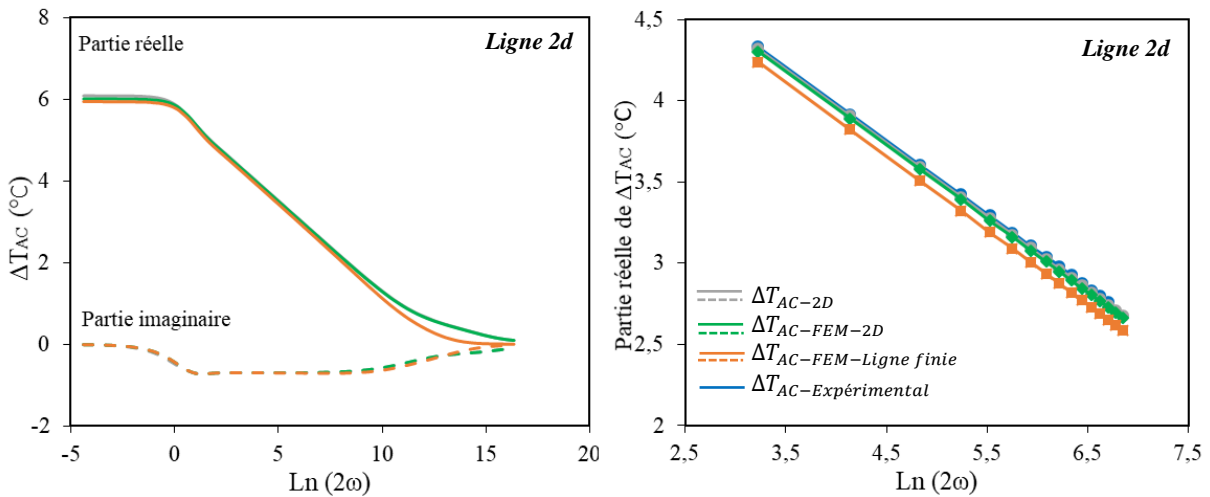


Figure III-30. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  dans le cas de la ligne 2d d'épaisseur finie, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).

En revanche, nous avons remarqué que pour les hautes fréquences ( $\text{Ln}(2\omega) > 10$ ) la partie réelle de  $\Delta T_{AC}$ , avec prise en compte de l'épaisseur finie de la ligne, s'écarte de celle donnée par le modèle analytique 2D (plus faible). La présence du film mince sur le substrat influence la distribution de la chaleur au niveau de la ligne métallique en hautes fréquences, cet effet

n'est pas constaté pour le modèle avec substrat seul (Figure III-29). Ces résultats montrent l'intérêt de la simulation numérique qui offre plus d'informations sur les oscillations de température en fonction de la fréquence au niveau de la ligne métallique.

### III.5.5. Modèle FEM complet

Après avoir étudié l'effet de l'épaisseur de la ligne métallique sur les oscillations de température, un modèle de structure s'approchant au plus proche de la réalité est simulé. Ainsi, une convection thermique à la face supérieure du substrat et une plaque de cuivre située sous la surface inférieure du substrat sont prises en compte. Ces conditions sont celles rencontrées lors des études expérimentales. La structure est présentée sur la figure III-31.

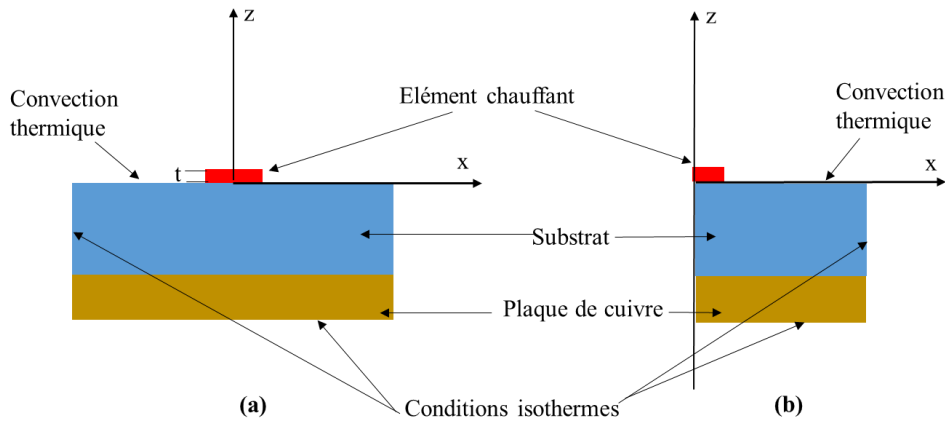


Figure III-31. Structure simulée d'un substrat placé sur une plaque de cuivre avec une condition aux limites de convection thermique à la surface, (b) condition de symétrie.

Comme illustré à la figure III-31, une plaque de cuivre (épaisseur 3 mm) est placée au-dessous du substrat. Sa conductivité thermique, sa capacité thermique et sa masse volumique sont respectivement  $390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $390 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $8960 \text{ Kg.m}^{-3}$ . La plaque de cuivre est utilisée comme dissipateur thermique. Son rôle est de maintenir la température sur la face inférieure du substrat égale à la température ambiante. L'échange thermique à la surface supérieure avec le milieu environnant se fait par convection thermique. Cette dernière est liée au flux normal de chaleur à l'interface substrat-air et au gradient de température entre la température à l'interface et la température ambiante. La valeur que nous avons prise dans les simulations est égale à  $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Elle correspond à une convection naturelle non forcée.

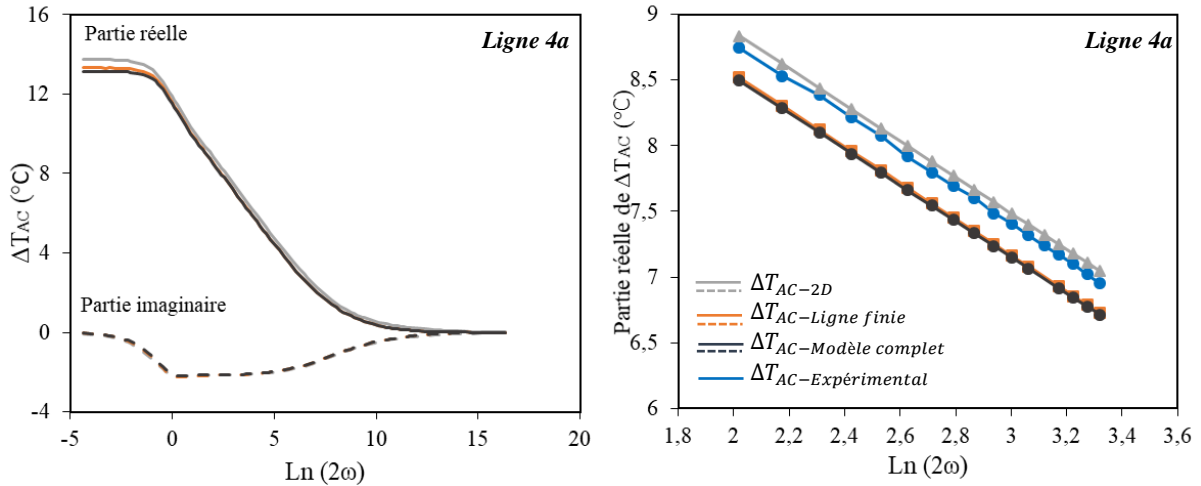


Figure III-32. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  du modèle complet dans le cas de la ligne 4a, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).

Les oscillations de température obtenues à partir du modèle présenté sur la figure III-31 ( $\Delta T_{AC}$ -Modèle complet), sont comparées aux oscillations de température obtenues en considérant le modèle analytique 2D ( $\Delta T_{AC}$ -2D) et à celles relevées dans le cas d'une ligne d'épaisseur finie ( $\Delta T_{AC}$ -Ligne finie) dans la figure III-32. Nous remarquons que les résultats obtenus en ajoutant la convection thermique et la présence de la plaque de cuivre sont similaires à ceux obtenus pour le modèle simple de la ligne métallique d'épaisseur finie. De ce fait, nous pouvons en conclure que seule l'épaisseur de la ligne métallique a un effet sur les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$ . Les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  pour le modèle bicouche ont également été évaluées (Figure III-33).

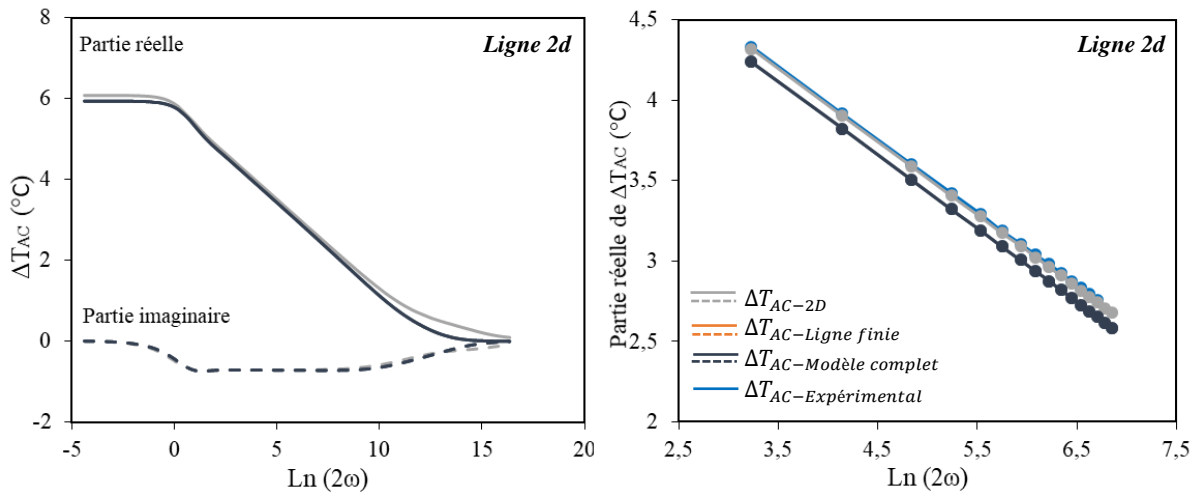


Figure III-33. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  du modèle complet dans le cas de la ligne 2d, avec un zoom de la zone linéaire (figure de droite).

Là encore aucun changement n'est remarqué après l'ajout de la plaque de cuivre et la présence de la convection thermique à la surface du substrat. Nous arrivons donc aux mêmes conclusions que précédemment, seule l'épaisseur de la ligne métallique influence les résultats.

### III.5.6. Influence de la section transversale de la ligne métallique

Comme présenté dans le deuxième chapitre, nous avons utilisé un "shadow mask " pour le dépôt des lignes métalliques sur les films biopolymères de PLA et de CP. De ce fait, les lignes métalliques obtenues sont d'une part plus larges du côté de la surface en contact avec le substrat et d'autre part elles sont sous forme trapézoïdale (figure III-34). Aussi, nous avons étudié l'impact de cette forme particulière sur les oscillations de température au niveau de la ligne métallique.

Nous présentons en figure III-34 deux géométries proches des lignes métalliques caractérisées. La première suppose que la forme trapézoïdale est classique (figure III-34-a) et la seconde suppose qu'elle est moins régulière, ce qui est plus proche de la réalité (figure III-34-b).

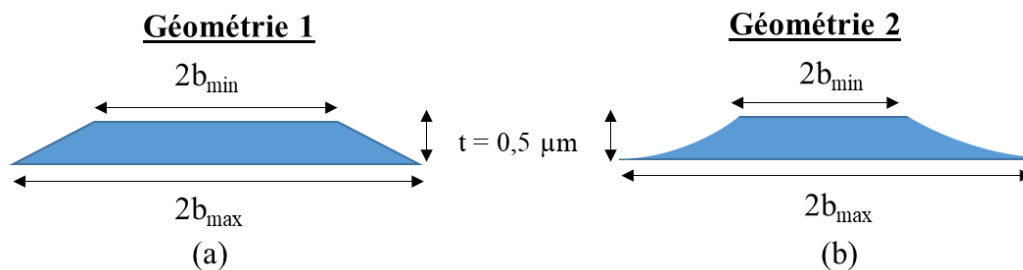


Figure III-34. Géométries de lignes métalliques étudiées.

Les dimensions des structures sont présentées dans le tableau III-9. En fait,  $2b_{\max}$  est la largeur de ligne utilisée dans les calculs jusqu'à présent.

Tableau III-9. Dimensions des lignes simulées par la méthode numérique FEM.

| Ligne | $2b_{\max}$ | $2b_{\min}$ |
|-------|-------------|-------------|
| 4a    | 22          | 18          |
| 2d    | 10,5        | 8           |

La structure est simulée en considérant le modèle complet présenté précédemment avec la prise en compte de la géométrie des lignes métalliques (Figure III-35). Nous avons effectué des simulations numériques pour les deux géométries.

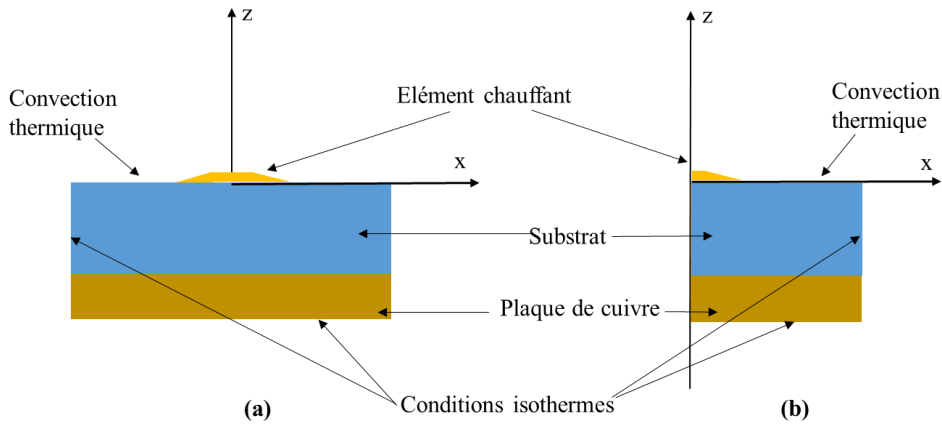


Figure III-35. Structure simulée en tenant compte de la géométrie des lignes réalisées par le "shadow mask", (b) condition de symétrie.

La figure III-36 présente le maillage des deux géométries de lignes métalliques présentées sur la figure III-34. Nous observons que le maillage des deux géométries est différent. Cela s'explique par le fait que Comsol® doit approximer une forme de courbe pour la deuxième géométrie à l'extrémité de la ligne métallique d'où un raffinement du maillage.

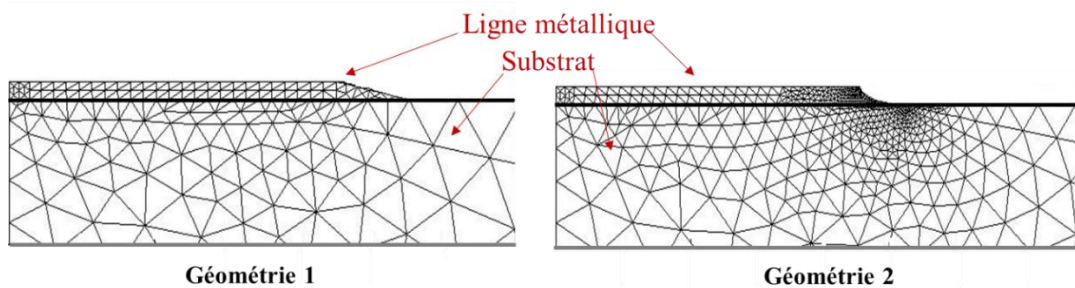
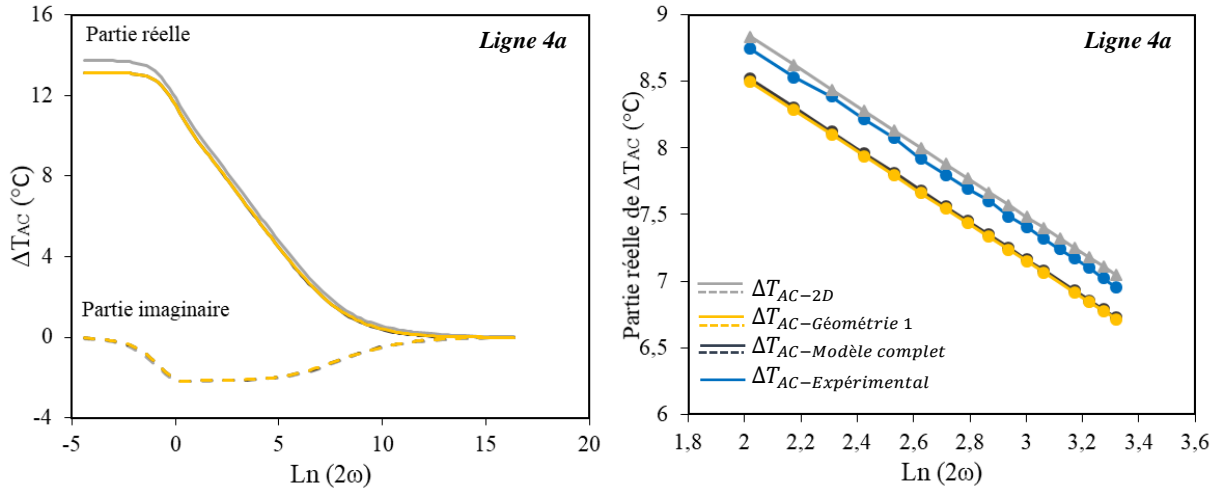


Figure III-36. Maillage de la ligne métallique 4a réalisée par "shadow mask".

Les résultats sont comparés, en figure III-37, à ceux issus de la simulation analytique 2D ( $\Delta T_{AC-2D}$ ), ceux de la simulation numérique du modèle complet avec ligne régulière ( $\Delta T_{AC-Modèle\ complet}$ ) et les résultats expérimentaux ( $\Delta T_{AC-Expérimental}$ ). La ligne considérée pour cette étude est la ligne 4a (film épais de PLA).

**Géométrie 1**



**Géométrie 2**

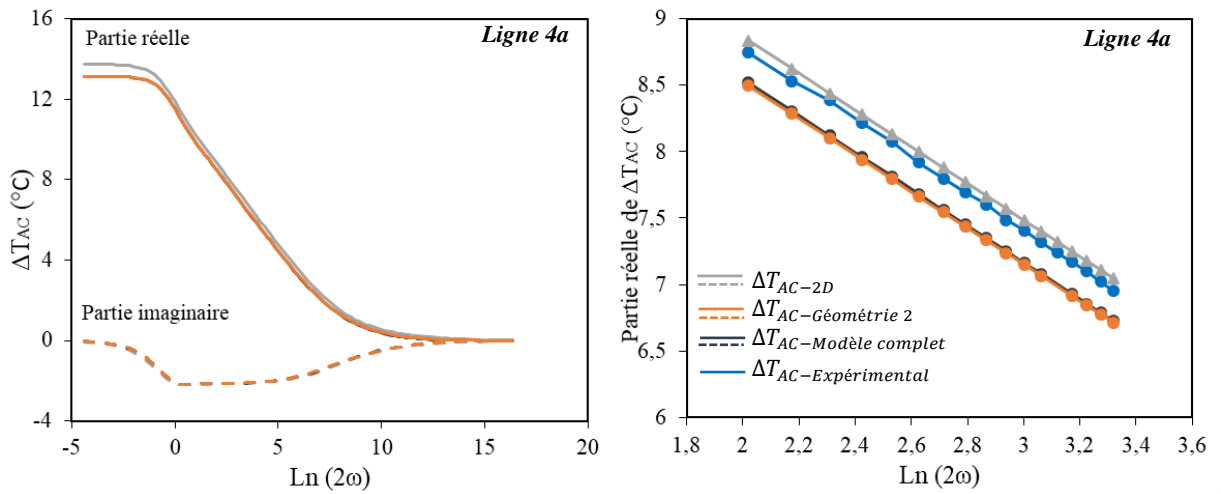


Figure III-37. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  dans le cas de la ligne 4a réalisée par "shadow mask", avec un zoom de la zone linéaire (figures de droite).

Les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  pour les deux géométries de lignes proposées sont quasi-identiques aux résultats obtenus dans le cas d'une ligne rectangulaire. De ce fait, il apparaît qu'il n'est pas nécessaire de connaître parfaitement la géométrie de la ligne car seule la valeur de la largeur de la ligne à l'interface entre le matériau sous test et la ligne est prise en compte par la méthode  $3\omega$ . Cette conclusion a également été vérifiée dans le cas de films minces. En effet, comme le montre la figure III-38, les oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  pour la ligne 2b déposée sur un film mince (CP/Br) sont également superposées aux oscillations de température obtenues par application du modèle complet.

Nous avons utilisé ici le modèle le plus complet (épaisseur finie et géométrie de la ligne, plaque de cuivre au-dessous du substrat, convection thermique). Or, comme nous l'avons vu

la convection thermique et la présence de la plaque de cuivre sous la surface inférieure du substrat n'ont pas d'impact sur les oscillations de température. Il apparaît donc que le modèle qui prend en compte uniquement l'épaisseur finie de la ligne métallique est suffisant pour la détermination de la conductivité thermique du film biopolymère sous test. L'influence de paramètres tels que la convection thermique, la présence d'une plaque de cuivre sous le substrat et la géométrie de la ligne n'est pas significative.

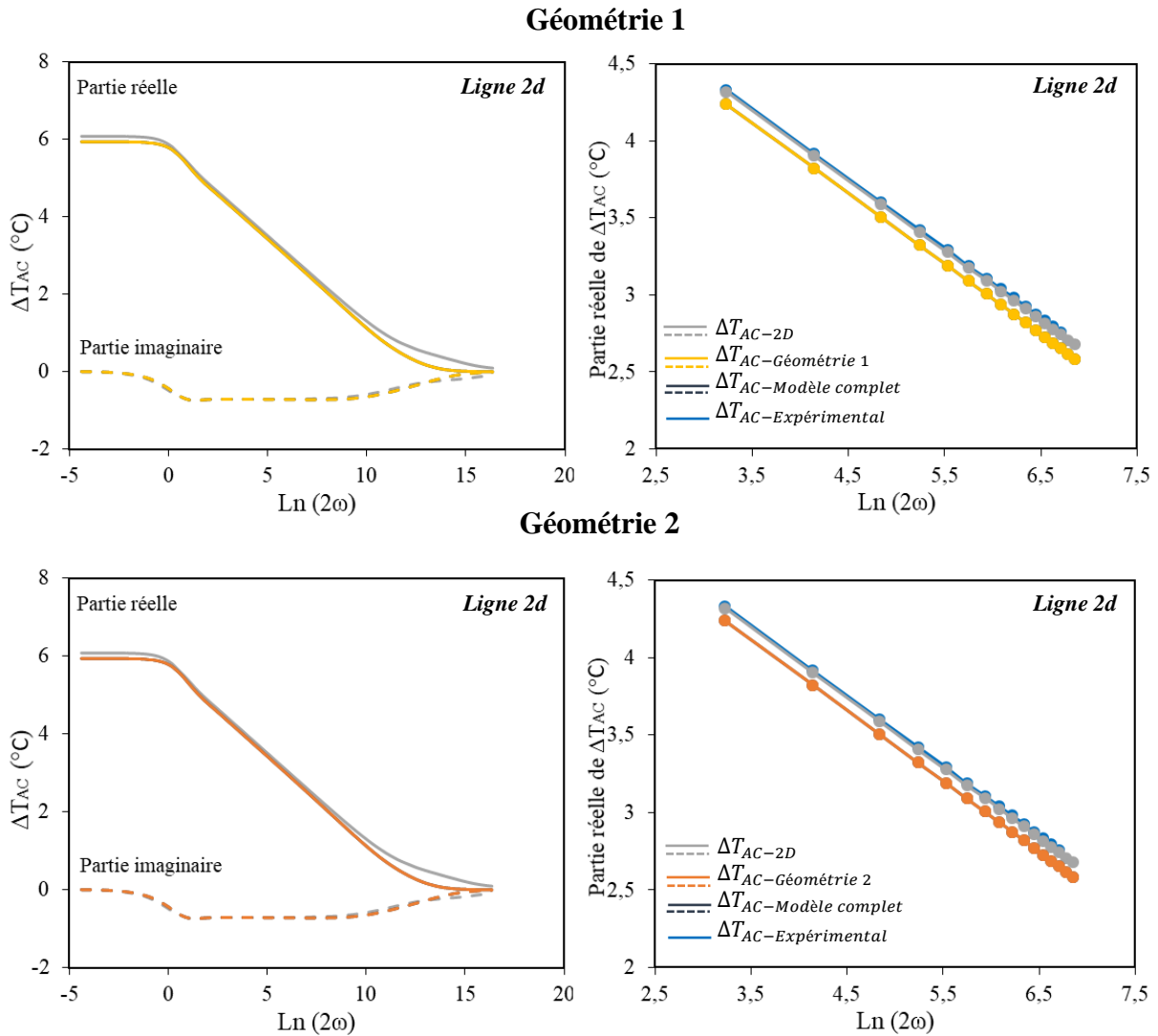


Figure III-38. Oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  en fonction de  $\text{Ln}(2\omega)$  dans le cas de la ligne 2d réalisée par "shadow mask", avec un zoom de la zone linéaire (figures de droite).

### III.5.7. Conclusion

Dans cette partie, des simulations numériques ont été effectuées afin de valider différentes hypothèses. D'abord, le modèle supposant un substrat d'épaisseur finie avec une source de

chaleur (ligne métallique) d'épaisseur nulle est simulé et comparé au modèle analytique 2D. Les résultats obtenus pour ces deux modèles sont identiques et présentent également un bon accord avec les résultats expérimentaux. Cette première simulation numérique valide notre modèle FEM proposé. Ensuite, une ligne métallique d'épaisseur finie a été considérée dans le modèle analytique 2D pour s'approcher un peu plus de la réalité. Une légère diminution des amplitudes des oscillations de température est alors notée. Cependant, la variation de l'épaisseur de la ligne n'a pas d'effet sur la pente de la droite de la partie réelle des oscillations de température  $\Delta T_{AC}$  ( $\Delta T_{AC} = f(\text{Ln}(2\omega))$ ) dans la zone linéaire. La détermination de la conductivité thermique n'est donc pas influencée par l'épaisseur de la ligne métallique. La structure réelle prenant en compte la convection thermique à la surface du substrat et le fait que ce dernier soit placé sur une plaque de cuivre similaire à celle utilisée lors de l'expérimentation est finalement simulée. Là encore, nous notons que l'ajout de la condition de convection thermique à la surface du matériau, tout comme la présence de la plaque métallique sous le substrat n'affectent pas les résultats. Au final, les lignes métalliques réalisées sur les films biopolymères sont plutôt sous forme trapézoïdale. De ce fait, une simulation intégrant une géométrie de ligne plus conforme à celle des lignes réalisées par la méthode du "shadow mask" est effectuée. Là encore la simulation a permis de montrer que la non-uniformité de la section transversale de la ligne métallique n'influe pas beaucoup sur les résultats. En fait, il apparaît que seule la largeur en contact avec le matériau sous test semble être importante pour la détermination de la conductivité thermique des matériaux sous test. Néanmoins, la proposition d'un modèle plus complet met en évidence des effets sur les oscillations de température selon la fréquence qui peuvent être intéressants pour l'étude thermique de matériaux biopolymères.



## Conclusion

Dans ce chapitre, consacré à la caractérisation thermique des biopolymères, nous avons présenté les résultats de mesure de la conductivité thermique de deux biopolymères (PLA et CP) en films minces et épais, par la méthode  $3\omega$ . Cette méthode utilise une ligne métallique pour produire de la chaleur à la surface de l'échantillon. La ligne métallique est chauffée par un courant alternatif à la fréquence angulaire  $\omega$ . Ceci produit une fluctuation de résistance de la ligne métallique à la fréquence angulaire  $2\omega$  et par conséquent une tension au troisième harmonique ( $V_{3\omega}$ ) aux bornes de la ligne. Nous avons alors utilisé la formule proposée par D. G. Cahill pour calculer les oscillations de température au niveau de la ligne métallique et en déduire les amplitudes de tension du troisième harmonique.

Dans le cadre de l'étude expérimentale, un banc de mesure  $3\omega$  avec circuits différentiels, développé au laboratoire afin de mesurer avec précision la tension du troisième harmonique a été exploité. La confrontation des résultats de mesure et de simulation de la solution de D. G. Cahill montre un bon accord. Nous avons obtenu une conductivité thermique moyenne de  $0,188 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le film de PLA épais et de  $0,299 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le film de CP épais. Nous avons également montré que la conductivité mesurée pour des films minces sur de borosilicate est plus faible que celle obtenue pour les films épais, cette valeur est de  $0,118 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le PLA et de  $0,208 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le CP.

Dans la deuxième partie du chapitre, les résultats issus du modèle de D. G. Cahill sont comparés à ceux obtenus à partir d'un modèle analytique 2D prenant en compte l'épaisseur finie du substrat. La prise en compte de cette donnée apparaît nettement aux basses fréquences.

Finalement, une simulation numérique par la méthode des éléments finis (FEM) est proposée. Dans un premier temps, une structure identique au modèle analytique 2D est simulée par application de la FEM. Les résultats montrent un très bon accord entre les deux méthodes. Cependant, il est noté qu'une augmentation de l'épaisseur de la ligne métallique diminue légèrement la valeur des oscillations de température obtenues par le modèle analytique 2D. Néanmoins, il s'avère que cette variation n'influence pas la détermination de la conductivité thermique du matériau caractérisé. Enfin, un modèle complet prenant en compte la convection naturelle, la géométrie de la ligne et la présence d'une plaque de cuivre au-dessous du substrat est étudié. Il apparaît que la géométrie de la ligne métallique et la

présence de condition de convection thermique ont un effet négligeable sur les résultats issus de la méthode  $3\omega$ .

Nous pouvons conclure de ce chapitre que les méthodes analytiques (Cahill et 2D) sont des méthodes d'approche globale qui permettent d'obtenir la conductivité thermique des matériaux. La méthode numérique (FEM) quant à elle permet de simuler une structure plus complète, proche de la réalité, afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre (épaisseur et géométrie des lignes et conditions aux limites) sur les oscillations de température au niveau de la ligne métallique. Si nous ne nous intéressons qu'à la mesure de la conductivité thermique, tous les modèles donnent des résultats équivalents, compte tenu du très faible impact des différents paramètres dans la zone de linéarité. En revanche, dans le cas d'études plus générales sur le comportement thermique des biopolymères, ces modèles qui offrent une description plus fine des matériaux caractérisés peuvent s'avérer d'une grande utilité. La détermination d'autres propriétés pourrait alors être envisagée comme par exemple la capacité thermique.

### Bibliographie du chapitre III

- [1] D. G. Cahill, « Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no 2, p. 802- 808, February. 1990.
- [2] D. G. Cahill and R. O. Pohl, « Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau », *Phys. Rev. B.*, vol. 35, no 8, p. 4067- 4073, March. 1987.
- [3] A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Stölzer, and J. Meusel, « Numerical simulation of the  $3\omega$  method for measuring the thermal conductivity », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no 7, p. 4733- 4738, April. 2002.
- [4] M. Hörteis, T. Gutberlet, A. Reller, and S. W. Glunz, « High-Temperature Contact Formation on n-Type Silicon: Basic Reactions and Contact Model for Seed-Layer Contacts », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no 3, p. 476- 484, February. 2010.
- [5] F. Mailly, N. Dumas, N. Pous, L. Latorre, O. Garel, E. Martincic, F. Verjus, C. Pellet, E. Dufour-Gergam, and P. Nouet, « Pirani pressure sensor for smart wafer-level packaging », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 156, no 1, p. 201 - 207, February. 2009.
- [6] X. A. Fan, J.Y. Yang, W. Zhu, H.S. Yun, R.G. Chen, S.Q. Bao, and X.K. Duan, « Microstructure and thermoelectric properties of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  prepared by mechanical alloying and plasma activated sintering », *J. Alloys Compd.*, vol. 420, no 1, p. 256- 259, November. 2005.
- [7] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, « Nanoscale thermal transport », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no 2, p. 793- 818, January. 2003.
- [8] D. G. Cahill, M. Katiyar, and J. R. Abelson, « Thermal conductivity of a-Si:H thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 50, no 9, p. 6077- 6081, September. 1994.
- [9] N. Al-Khudary, «Material thermal conductivity measurement by the 3-omega method application to polymer characterization using inkjet printing technology», Thèse de doctorat, Université de Lille, Décembre. 2014.
- [10] « Temperature Coefficient of Resistance | Resistivity | Radio-Electronics.com ». <https://www.radio-electronics.com/info/formulae/resistance/resistance-temperature-coefficient.php>.
- [11] A. K. Mohanty, A. Wibowo, M. Misra, and L. T. Drzal, « Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 43, no 5, p. 1151- 1161, May. 2003.
- [12] B. Mortazavi, F. Hassouna, A. Laachachi, A. Rajabpour, S. Ahzi, D. Chapron, V. Toniazzi, and D. Ruch, « Experimental and multiscale modeling of thermal conductivity and elastic properties of PLA/expanded graphite polymer nanocomposites », *Thermochim. Acta*, vol. 552, p. 106- 113, November. 2012.

- [13] S. G. Mosanenzadeh, S. Khalid, Y. Cui, and H. E. Naguib, « High thermally conductive PLA based composites with tailored hybrid network of hexagonal boron nitride and graphene nanoplatelets », *Polym. Compos.*, vol. 37, no 7, p. 2196- 2205, July. 2016.
- [14] S. M. Lebedev, O. S. Gefle, E. T. Amitov, D. Y. Berchuk, and D. V. Zhuravlev, « Poly(lactic acid)-based polymer composites with high electric and thermal conductivity and their characterization », *Polym. Test.*, vol. 58, p. 241- 248, April. 2017.
- [15] « Polylactic Acid (PLA, Polylactide): MakeItFrom.com ». <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Polylactic-Acid-PLA-Polylactide>.
- [16] « Polylactic acid - Biopolymer Granule ME346310 - Goodfellow Catalogue ». [http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd\\_token=vN2joP6TpgUwmkx3KoEWmHsB7N3yXE&n=fUWcAuuuukLL5R3G5Cq5tR8T4PzAJL](http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=vN2joP6TpgUwmkx3KoEWmHsB7N3yXE&n=fUWcAuuuukLL5R3G5Cq5tR8T4PzAJL).
- [17] C. J. M. Lasance, « The thermal conductivity of unfilled plastics », *Technical data*, vol. 7, no 2, May. 2001.
- [18] « Properties: Cellulose Acetate », *AZoM.com*. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1461>.
- [19] D. Hartung, F. Gather, and P. J. Klar, « Comparison of different methods for measuring thermal conductivities », 9th European Conf on Thermoelectrics: ECT2011, p. 381- 384, Thessaloniki, Greece, 2012.
- [20] « Verre borosilicate ». [https://fr.wikipedia.org/wiki/Verre\\_borosilicate](https://fr.wikipedia.org/wiki/Verre_borosilicate)
- [21] M. Bogner, A. Hofer, G. Benstetter, H. Gruber, and R. Y. Q. Fu, « Differential  $3\omega$  method for measuring thermal conductivity of AlN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films », *Thin Solid Films*, vol. 591, p. 267- 270, September. 2015.
- [22] C. Gayner, and K. K. Kar, « Recent advances in thermoelectric materials », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 83, p. 330- 382, October. 2016.
- [23] L. Bai, X. Zhao, R.-Y. Bao, Z.-Y. Liu, M.-B. Yang, and W. Yang, « Effect of temperature, crystallinity and molecular chain orientation on the thermal conductivity of polymers: a case study of PLLA », *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no 14, p. 10543- 10553, July. 2018.
- [24] S.-T. Hsu, and Y. L. Yao, « Effect of Film Formation Method and Annealing on Crystallinity of Poly(L-Lactic Acid) Films », in *ASME 2011 International Manufacturing Science and Engineering Conference*, vol 1, p. 63- 72, Corvallis, Oregon, USA, 2011.
- [25] T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, and G. Chen, « Data reduction in  $3\omega$  method for thin-film thermal conductivity determination », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72, no 4, p. 2139- 2147, March. 2001.

- [26] C. E. Raudzis, F. Schatz, and D. Wharam, « Extending the  $3\omega$  method for thin-film analysis to high frequencies », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no 10, p. 6050- 6055, May. 2003.
- [27] J.-C. Cuillère, « Introduction à la méthode des éléments finis - 2e éd: Cours et exercices corrigés ». Dunod, 2016.
- [28] B. Pentenrieder, « Finite Element Solutions of Heat Conduction Problems in Complicated 3D Geometries Using the Multigrid Method », PhD Thesis, Technical University of Munich, Faculty of Mathematics, July. 2005.
- [29] H. Wang and M. Sen, « Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, no 7, p. 2102- 2109, March. 2009.
- [30] W. Jaber and P.-O. Chapuis, « Non-idealities in the  $3\omega$  method for thermal characterization in the low- and high-frequency regimes », *AIP Adv.*, vol. 8, no 4, p. 1-13, April. 2018.



# **Chapitre IV :**

## **Détermination des propriétés diélectriques des substrats biopolymères**





## Sommaire

|  |     |
|--|-----|
| Introduction .....   | 153 |
| IV.1. Caractérisation hyperfréquence des lignes coplanaires .....  | 154 |
| IV.1.1. Introduction .....   | 154 |
| IV.1.2. Matrice [S] d'un quadripôle .....  | 154 |
| IV.1.3. Matrice chaîne ABCD d'un quadripôle .....  | 156 |
| IV.1.4. Méthode de mesure des paramètres S .....   | 157 |
| IV.1.4.1. Description du banc de mesure .....  | 157 |
| IV.1.4.2. Méthodologie de la mesure .....  | 159 |
| IV.1.5. Mesure des paramètres S des lignes CPW sur substrats biopolymères.....   | 159 |
| IV.1.5.1. Lignes coplanaires réalisées sur les substrats de PLA et de CP.....  | 159 |
| IV.1.5.2. Mesures des paramètres S des lignes CPW sur PLA et CP .....  | 160 |
| IV.1.6. Conclusion.....  | 163 |
| IV.2. Méthodes de détermination de la constante de propagation et de la permittivité diélectrique effective de lignes CPW sur les substrats PLA et CP..... | 163 |
| IV.2.1. Introduction .....   | 163 |
| IV.2.2. Extraction de la constante de propagation.....   | 163 |
| IV.2.3. Détermination de la permittivité diélectrique effective.....   | 166 |
| IV.2.4. Conclusion.....  | 168 |
| IV.3. Détermination de la permittivité diélectrique complexe .....   | 168 |
| IV.3.1. Introduction .....   | 168 |
| IV.3.2. Modélisations analytiques .....  | 169 |
| IV.3.2.1. Méthode utilisant les éléments RLCG .....  | 169 |
| IV.3.2.2. Méthode de transformation conforme.....  | 173 |
| IV.3.3. Modélisation numérique.....  | 179 |
| IV.3.4. Conclusion.....  | 181 |
| IV.4. Synthèse des résultats obtenus pour le PLA et le CP .....  | 182 |
| IV.4.1. Introduction .....   | 182 |
| IV.4.2. Permittivité diélectrique relative .....   | 182 |
| IV.4.3. Tangente de l'angle de pertes .....  | 187 |
| IV.4.4. Conclusion.....  | 192 |
| Conclusion.....  | 193 |
| Bibliographie du chapitre IV .....   | 195 |



## Introduction

Les biopolymères sont des matériaux qui offrent de grandes perspectives pour leur utilisation comme substrats pour la réalisation de dispositifs électroniques, d'antennes ou encore de systèmes micro électromécaniques (MEMS). Il est donc primordial de connaître leur permittivité diélectrique complexe. Après la présentation dans le deuxième chapitre de la méthode de fabrication des lignes coplanaires sur les substrats de PLA et de CP, nous présentons dans ce chapitre les résultats concernant les propriétés diélectriques de ces biopolymères. Ces dernières sont obtenues à partir de la mesure des paramètres S de lignes coplanaires réalisées sur ces substrats (PLA et CP) et ceci pour une large bande de fréquences.

Dans un premier temps, certaines grandeurs essentielles sont définies afin d'expliquer la méthode de caractérisation. Nous introduisons ainsi les matrices [S] et chaîne d'un quadripôle. Puis, nous exposons les paramètres S mesurés pour quelques lignes coplanaires réalisées sur les substrats de PLA et de CP dans la bande de fréquence (0,5 GHz à 67 GHz).

La méthode de détermination de la constante de propagation ( $\gamma$ ) à partir des mesures des paramètres S est ensuite présentée. Nous utilisons la méthode dite des deux lignes. Cette méthode, simple, permet de déterminer la constante de propagation à partir des mesures des paramètres S pour deux lignes de longueurs différentes. Elle permet en particulier de s'affranchir des perturbations liées aux contacts des pointes de mesure sur les lignes coplanaires. A partir de la connaissance de la constante de propagation, il est alors possible de remonter à la permittivité diélectrique effective.

L'objectif de cette étude étant la détermination des propriétés diélectriques des substrats biopolymères, il est donc nécessaire d'extraire la permittivité diélectrique complexe  $\epsilon_r^*$  du matériau sous test,  $\epsilon_r^* = \epsilon_r (1 - j \tan \delta)$  de la permittivité diélectrique effective. Nous proposons d'abord deux méthodes analytiques permettant la détermination de la permittivité diélectrique complexe des matériaux caractérisés. Ensuite, une méthode numérique basée sur la méthode des éléments finis (FEM), utilisant les logiciels Matlab® et Comsol®, est proposée. Cette méthode prend en compte l'enfouissement des lignes métalliques dans les substrats biopolymères. Finalement, les permittivités diélectriques relatives ( $\epsilon_r$ ) et les tangentes de l'angle de pertes ( $\tan \delta$ ) des matériaux biopolymères étudiés (PLA et CP) sont présentées.

## IV.1. Caractérisation hyperfréquence des lignes coplanaires

### IV.1.1. Introduction

Nous présentons dans cette partie la méthode de caractérisation hyperfréquence des lignes coplanaires pour la détermination des propriétés diélectriques des substrats biopolymères. Dans un premier temps, nous introduisons les matrices [S] et chaîne d'un quadripôle. Puis, nous exposons la méthode de mesure hyperfréquence ainsi que les instruments utilisés pour la mesure des paramètres S des lignes coplanaires. Enfin, les résultats des mesures des paramètres S des lignes coplanaires réalisées sur les substrats de PLA et de CP sont exposés.

### IV.1.2. Matrice [S] d'un quadripôle

Un circuit hyperfréquence est caractérisé par une matrice appelée matrice [S]. Dans le domaine des microondes, la matrice [S] permet de caractériser des éléments tels que par exemple un dipôle (antenne, impédance...) ou un quadripôle (amplificateur, filtre, ligne de transmission...). Les coefficients de cette matrice, appelés paramètres S, font partie d'une famille plus large de formalismes utilisés en électronique. Parmi eux, nous avons les matrices Y, Z et H qui sont utilisées pour décrire le comportement d'un circuit [1].

En hautes fréquences, il est difficile de mesurer des tensions, des courants et de réaliser des circuits ouverts ou des courts-circuits parfaits à cause des capacités et des inductances parasites. Par contre, il est possible de mesurer les ondes incidentes et réfléchies par les ports (ou accès) du dispositif. Ces ondes incidentes ou réfléchies sont liées entre elles par les paramètres S. Ces paramètres peuvent être calculés en utilisant des méthodes d'analyse des circuits hyperfréquences ou mesurés avec un analyseur de réseaux vectoriel [2].

Dans le cas d'un réseau à deux accès (ports), nous avons une onde incidente  $a_1$  et une onde réfléchie  $b_1$  au port 1 et de la même façon une onde incidente  $a_2$  et une onde réfléchie  $b_2$  au port 2 (Figure IV-1) :

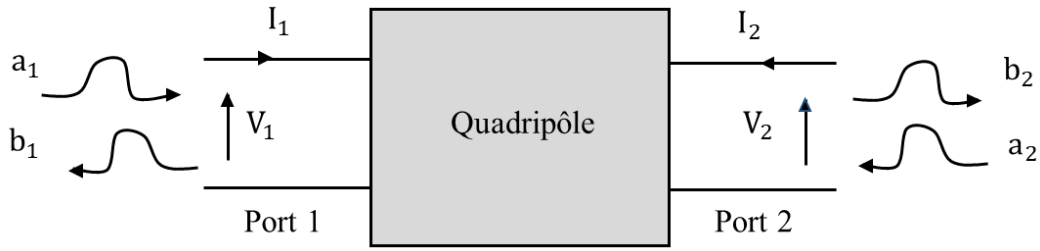


Figure IV-1. Schéma d'un quadripôle.

Les ondes incidentes et réfléchies peuvent être exprimées en fonction des tensions et intensités présentes sur le  $i^{\text{ème}}$  port, par les relations suivantes :

$$a_i = \frac{V_i + Z_0 I_i}{2\sqrt{|\text{Re}(Z_0)|}} \quad (\text{IV-1})$$

$$b_i = \frac{V_i - Z_0 I_i}{2\sqrt{|\text{Re}(Z_0)|}} \quad (\text{IV-2})$$

où  $Z_0$  correspond à l'impédance de référence choisie (en général  $50 \Omega$ ) et  $\text{Re}(Z_0)$  à sa partie réelle. Il est admis que l'impédance de référence est la même pour tous les ports du réseau.

La matrice  $[S]$  d'un quadripôle s'écrit de la façon suivante :

$$[b] = [S][a] \Leftrightarrow \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{cases} b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2 \\ b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2 \end{cases} \quad (\text{IV-3})$$

$S_{11} = \left. \frac{b_1}{a_1} \right|_{a_2=0}$  est le coefficient de réflexion à l'accès 1 quand l'accès 2 est adapté ( $a_2 = 0$ ) ;

$S_{12} = \left. \frac{b_1}{a_2} \right|_{a_1=0}$  est le coefficient de transmission inverse quand l'accès 1 est adapté ( $a_1 = 0$ ) ;

$S_{21} = \left. \frac{b_2}{a_1} \right|_{a_2=0}$  est le coefficient de transmission direct quand l'accès 2 est adapté ;

$S_{22} = \left. \frac{b_2}{a_2} \right|_{a_1=0}$  est le coefficient de réflexion à l'accès 2 quand l'accès 1 est adapté.

Ces quatre paramètres  $S$  suffisent pour caractériser le comportement d'un circuit à deux ports à une fréquence spécifique. Néanmoins, l'inconvénient des matrices  $[S]$  est qu'elles ne sont pas cascadables. Alors à partir de la connaissance de la matrice  $[S]$ , d'autres formes de matrices associées au même quadripôle peuvent être déduites par des relations de passage.

Nous donnons dans la partie suivante les éléments nécessaires à l'emploi de l'une d'entre elles, la matrice dite matrice ABCD ou matrice chaîne. L'avantage de celle-ci est qu'elle est cascadable et qu'elle permet aussi de remonter facilement à tous les paramètres d'une ligne de transmission dont l'impédance caractéristique  $Z_c$  et la constante de propagation  $\gamma$ . Nous rappelons que dans ce travail nous nous intéressons à la réalisation de lignes de transmissions

métalliques sur des substrats de biopolymères afin de déterminer les propriétés diélectriques de ces matériaux, à partir de la connaissance de la constante de propagation.

### IV.1.3. Matrice chaîne ABCD d'un quadripôle

Dans les situations où des quadripôles sont associés de manière séquentielle les uns à la suite des autres, chaînés, il est plus aisé de travailler avec les matrices chaînes (ABCD). Ces matrices permettent de faire le lien entre les tensions et les courants aux accès de chaque quadripôle et de calculer la matrice chaîne équivalente de ces quadripôles cascades (Figure IV-2) [1].

La matrice chaîne ABCD est définie comme suit :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_2 \\ -I_2 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-4})$$

Prenons l'exemple de deux quadripôles  $Q_1$  et  $Q_2$  mis en cascade (Figure IV-2). La matrice chaîne équivalente est obtenue en faisant le produit des matrices chaînes des quadripôles :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 & B_2 \\ C_2 & D_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_4 \\ -I_4 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-5})$$

Avec  $-I_2 = I_3$  et  $V_2 = V_3$ .

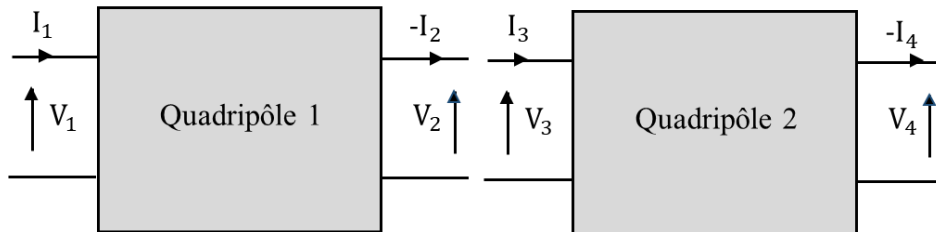


Figure IV-2. Deux quadripôles en cascade.

En hyperfréquence, la matrice qui est mesurée est la matrice [S]. La détermination de la matrice chaîne s'obtient alors à l'aide des formules de passage suivantes [1]:

$$\begin{aligned} A &= \frac{(Z_{01}^* + S_{11}Z_{01})(1 - S_{22}) + S_{12}S_{21}Z_{01}}{2S_{21}(R_{01}R_{02})^{1/2}} \\ B &= \frac{(Z_{01}^* + S_{11}Z_{01})(Z_{02}^* + S_{22}Z_{02}) - S_{12}S_{21}Z_{01}Z_{02}}{2S_{21}(R_{01}R_{02})^{1/2}} \\ C &= \frac{(1 - S_{11})(1 - S_{22}) - S_{12}S_{21}}{2S_{21}(R_{01}R_{02})^{1/2}} \\ D &= \frac{(1 - S_{11})(Z_{02}^* + S_{22}Z_{02}) + S_{12}S_{21}Z_{02}}{2S_{21}(R_{01}R_{02})^{1/2}} \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

où \* indique le complexe conjugué,  $Z_{01}$  et  $Z_{02}$  sont respectivement les impédances de la source et de la charge du quadripôle (impédances de références), placées respectivement lors des mesures aux ports 1 et 2,  $R_{01}$  et  $R_{02}$  sont respectivement les parties réelles des impédances  $Z_{01}$  et  $Z_{02}$ .

Comme déjà évoqué, à partir de la matrice chaîne ABCD, il est possible de calculer la constante de propagation  $\gamma$  et l'impédance caractéristique  $Z_c$  d'une structure de propagation. Dans le cas d'une ligne de longueur  $L$ , la matrice chaîne est donnée comme suit [3] :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(\gamma L) & Z_c \sinh(\gamma L) \\ \frac{\sinh(\gamma L)}{Z_c} & \cosh(\gamma L) \end{bmatrix} \quad (\text{IV-7})$$

Nous rappelons que la constante de propagation  $\gamma$  s'exprime sous forme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire, correspondant respectivement à la constante d'atténuation  $\alpha$  (en Neper.m<sup>-1</sup>) et à la constante de phase  $\beta$  (en radian.m<sup>-1</sup>) de l'onde électromagnétique se propageant dans la structure de propagation ( $\gamma = \alpha + j\beta$ ). L'impédance caractéristique  $Z_c$  est le rapport entre les amplitudes de la tension (entre le conducteur où le signal se propage et le plan de masse) et du courant dans la ligne de transmission supposée infinie. Elle dépend des paramètres physiques de la ligne (géométrie, dimensions, matériaux utilisés...).

#### IV.1.4. Méthode de mesure des paramètres S

Comme mentionné précédemment, les grandeurs classiquement mesurées en hyperfréquences sont les paramètres S. L'appareil de choix pour effectuer ces mesures est l'analyseur de réseaux. Celui-ci permet d'avoir accès aux paramètres S de dipôles ou de quadripôles actifs ou passifs. Il existe deux grandes familles d'analyseurs de réseaux : les scalaires qui ne mesurent que le module des paramètres S et les vectoriels qui mesurent le module et la phase. Nous décrivons brièvement ci-après le banc ainsi que la méthodologie de mesure des paramètres S.

##### IV.1.4.1. Description du banc de mesure

Comme le montre la figure IV-3, le banc de mesure des paramètres S d'un dispositif sous test (DST) est constitué d'un analyseur de réseaux vectoriel VNA "Vector Network Analyzer" et d'une station de mesure sous pointes. Pour effectuer des mesures précises, le VNA doit être

calibré et donc des plans de référence pour la mesure des paramètres  $S$  sont définis. Comme nous le verrons ultérieurement, différents types de calibrage existent.

La station sous pointes est quant à elle, principalement constituée d'un système de visualisation et d'une paire de sondes reliées au VNA par des câbles coaxiaux.

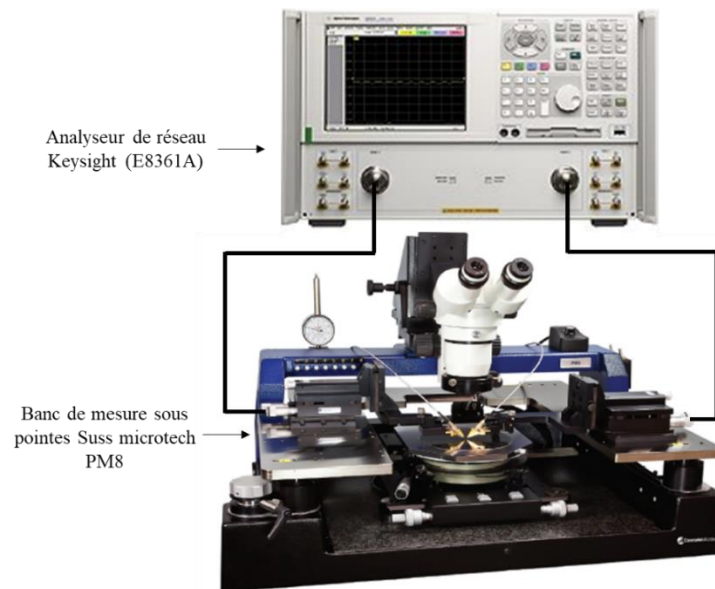


Figure IV-3. Banc de mesure des paramètres  $S$ .

Dans notre cas, les sondes sont de type GSG "Ground/Signal/Ground" (Figure IV-4 (a)). Elles ont deux pointes de masse situées à l'extérieur et une pointe d'accès (pointe centrale). L'espacement entre une pointe de masse et la pointe centrale est de  $100\ \mu\text{m}$  (Figure IV-4 (b)). L'analyseur de réseaux utilisé dans le cadre de la thèse est un modèle Keysight (E8361A) avec un banc de mesure sous pointes Suss Microtech PM8. Le banc ainsi constitué est localisé dans la centrale de caractérisation hyperfréquence de l'IEMN.

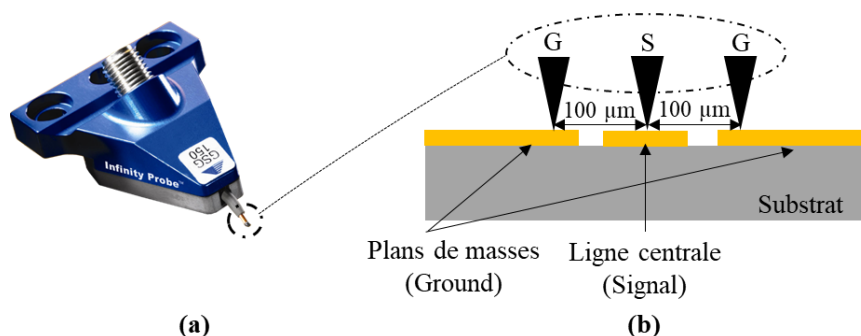


Figure IV-4. Sonde de mesure GSG (a), positionnement de la sonde GSG pour la mesure sous pointes d'une ligne coplanaire.



#### **IV.1.4.2. Méthodologie de la mesure**

Avant de procéder à la mesure des paramètres S d'un DST, il est nécessaire de réaliser un calibrage de l'analyseur de réseaux afin de minimiser les erreurs de mesure. Pour effectuer des mesures de dipôles ou de quadripôles, il faut généralement ajouter des câbles et si nécessaire des transitions entre les différents types de connectique. Il faut donc "amener" le plan de calibrage à l'extrémité des câbles pour s'affranchir des pertes qui leur sont dues et des désadaptations dues aux diverses transitions. Le calibrage sert donc à déterminer la matrice des erreurs systématiques du système de mesure (analyseur + câbles + transitions). Pratiquement, le calibrage est réalisé grâce à une série de mesures sur des standards de calibrage. Ces standards sont des composants passifs.

Il existe plusieurs méthodes de calibrage qui font appel à des standards différents. La méthode LRRM (Line-Reflect-Reflect-Match) est celle utilisée à l'IEMN. Développée par la société Cascade Microtech en 1989, cette méthode propose une autre version de la technique LRM (Line-Reflect-Match) [4]. Elle utilise le modèle d'erreur à deux quadripôles (modèle à 8 termes d'erreurs) qui sont représentés par deux matrices chaîne ABCD. La procédure nécessite une ligne "Line/Thru", un circuit ouvert et un court-circuit (charges "Reflect") et une charge adaptée "Match". La méthode LRRM est bien adaptée à des mesures large bande. Le plan de référence de mesure des paramètres S après calibrage se situe à l'extrémité des sondes [5], [6]. Une fois le calibrage effectué, la mesure des paramètres S des lignes coplanaires peut alors être entreprise. L'échantillon à caractériser est déposé sur un "chuck" utilisé comme plan de masse pour le substrat (les biopolymères ne sont pas métallisés). Les pointes de mesure sont déposées délicatement à chacune des extrémités de la ligne coplaire à caractériser (Figure IV-4(b)). Les mesures du module et de la phase des quatre paramètres S dans la bande de fréquences sélectionnée apparaissent alors sur l'écran de l'analyseur de réseaux vectoriel. Les résultats de la mesure sont aussi enregistrés à l'aide d'un logiciel qui permet la récupération des mesures et leur traitement ultérieur.

#### **IV.1.5. Mesure des paramètres S des lignes CPW sur substrats biopolymères**

##### **IV.1.5.1. Lignes coplanaires réalisées sur les substrats de PLA et de CP**

Nous commençons cette section par la description des lignes coplanaires (CPW) réalisées sur les substrats de PLA et de CP. La structure de la ligne CPW avec ses différentes

caractéristiques est présentée sur la figure IV-5. Des lignes de différentes dimensions transversales ont été conçues et réalisées sur les deux biopolymères étudiés.

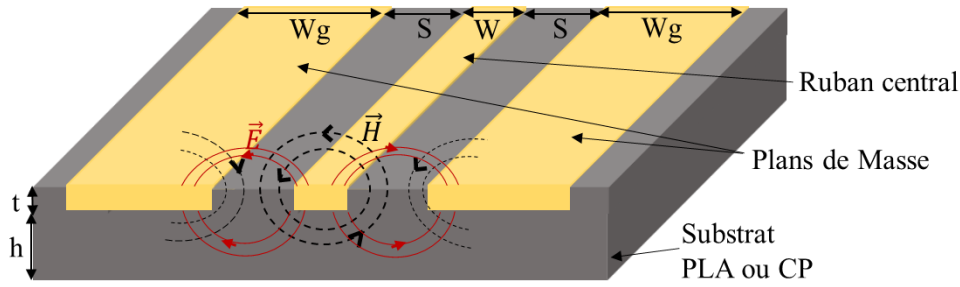


Figure IV-5. Géométrie des lignes coplanaires déposées sur les substrats de biopolymères.

Les caractéristiques géométriques des lignes sont résumées dans le tableau IV-1. Plusieurs lignes, de longueurs 5, 10 et 20 mm sont caractérisées afin d'obtenir un nombre important de mesures. Les épaisseurs moyennes  $h$  des substrats de PLA et de CP sont respectivement de 450 et de 600  $\mu\text{m}$ .

Tableau IV-1. Caractéristiques des lignes coplanaires caractérisées.

| Biopolymère | $W_g$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $W$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $S$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $L$<br>(mm) | $h$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $t$<br>(nm) | $\sigma$<br>( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) |
|-------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--|
| PLA         | 300                        | 50                       | 50                       | 5/10/20     | 450                      | 550         | $3,0\cdot 10^7$                              |
| CP          | 500                        | 100                      | 35                       | 5/10/20     | 600                      | 500         | $3,2\cdot 10^7$                              |

Les lignes CPW sont fabriquées par la méthode du transfert présentée dans le deuxième chapitre. De ce fait, les lignes sont enfouies dans les substrats de biopolymères. Les grandeurs  $t$  et  $\sigma$  représentent respectivement l'épaisseur moyenne et la conductivité électrique moyenne des lignes métalliques. L'épaisseur ( $t$ ) est mesurée à l'aide d'un profilomètre et la conductivité électrique ( $\sigma$ ) est mesurée par la méthode 4 fils.

#### IV.1.5.2. Mesures des paramètres $S$ des lignes CPW sur PLA et CP

Le quadripôle constitué d'une ligne coplanaire est symétrique et réciproque. En théorie, les paramètres  $S$  sont tels que  $S_{11} = S_{22}$  et  $S_{12} = S_{21}$ . Mais en pratique une légère différence existe entre les coefficients de réflexion en entrée et sortie du quadripôle ( $S_{11} \approx S_{22}$ ) et les coefficients de transmission ( $S_{12} \approx S_{21}$ ). Nous présentons uniquement les résultats de mesure des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{12}$ . Ces mesures sont effectuées à l'aide de l'analyseur vectoriel Keysight (E8361A) opérant de 0,5 GHz jusqu'à 67 GHz, connecté à une station de mesures sous pointes Suss Microtech. Nous donnons à titre d'exemple les relevés des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{12}$  pour quelques

lignes. Ainsi, les évolutions fréquentielles du module et de la phase des coefficients  $S_{11}$  et  $S_{12}$  pour deux lignes de longueur  $L_1 = 5$  mm et  $L_2 = 10$  mm, déposées sur le substrat de PLA sont présentées respectivement sur les figures IV-6 et IV-7.

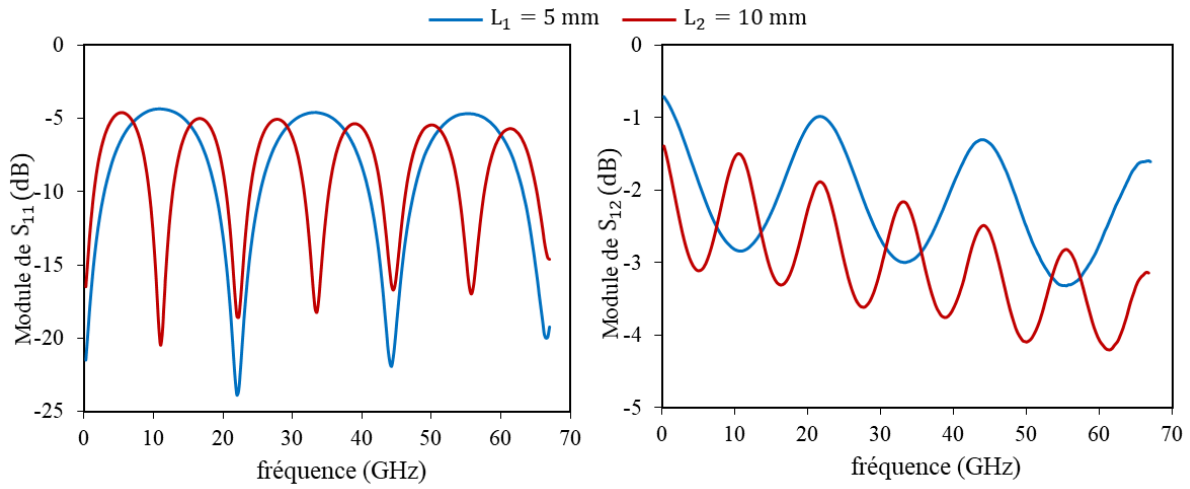


Figure IV-6. Module de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat PLA.

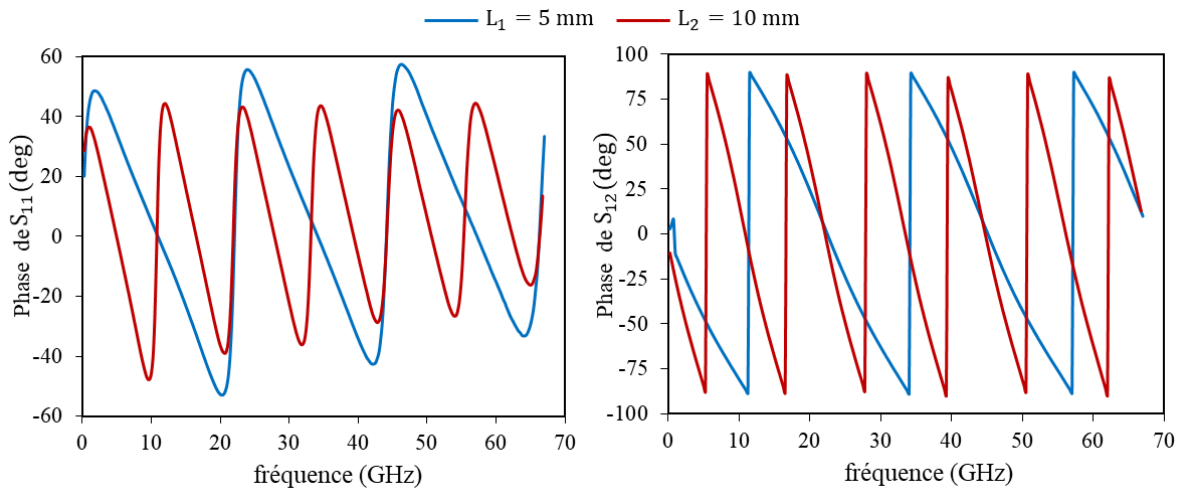


Figure IV-7. Phase de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat PLA.

Nous notons d'abord que les résultats de mesure des modules et des phases des coefficients de transmission et de réflexion en fonction de la fréquence des deux lignes coplanaires sont cohérents. En effet, nous constatons des valeurs plus faibles pour le module du coefficient de transmission  $S_{12}$  pour la ligne  $L_2$  compte tenu du fait que cette ligne est deux fois plus longue que la ligne  $L_1$ . Le facteur deux sur la longueur est remarqué également sur la période des évolutions fréquentielles des modules et phases des coefficients de réflexion et de transmission.

Les évolutions fréquentielles du module et de la phase des coefficients  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueur  $L_1 = 5$  mm et  $L_2 = 10$  mm, déposées sur le substrat de CP sont présentées sur les figures IV-8 et IV-9.

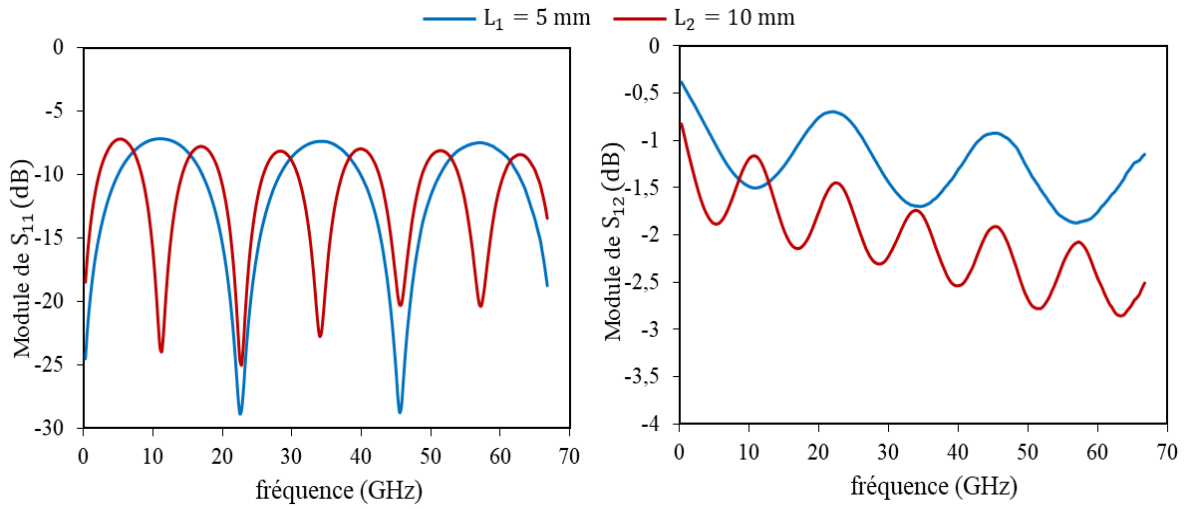


Figure IV-8. Module de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat CP.

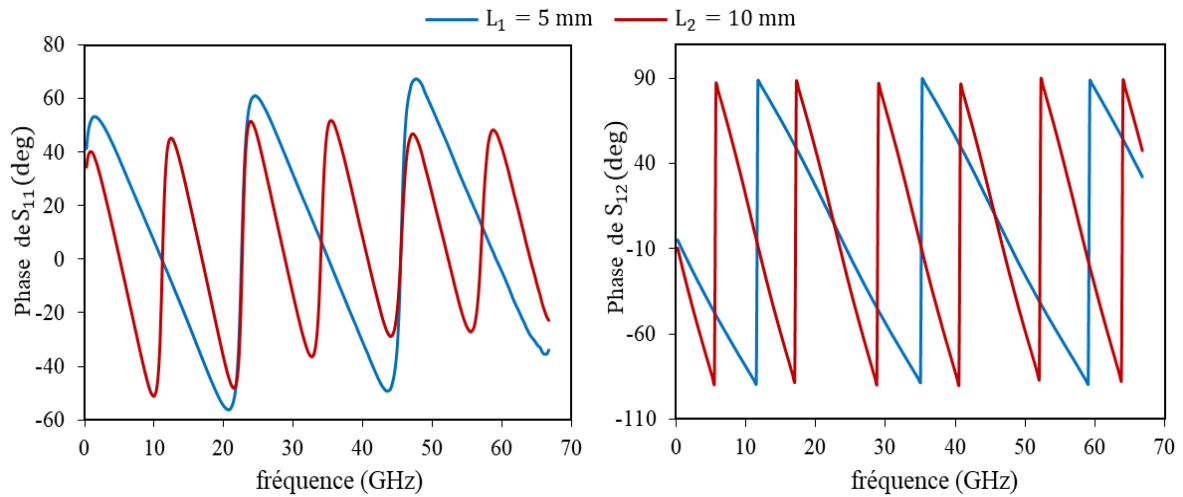


Figure IV-9. Phase de  $S_{11}$  et  $S_{12}$  de deux lignes de longueurs différentes déposées sur le substrat CP.

Des conclusions similaires à celles énoncées pour le substrat PLA peuvent être émises. Nous concluons également d'une part, que les lignes réalisées sur le substrat de CP sont mieux adaptées que celles réalisées sur le substrat de PLA ( $|S_{11,CP}| < |S_{11,PLA}|$ ), et d'autre part, que  $|S_{12,CP}| > |S_{12,PLA}|$ , ce qui implique l'obtention d'une constante d'atténuation ( $\alpha$ ) plus importante pour la structure de propagation déposée sur le PLA que pour à celle déposée sur le CP.

#### **IV.1.6. Conclusion**

Dans cette première partie nous avons vu qu'un dispositif hyperfréquence peut être modélisé par un quadripôle et que ce dernier est caractérisé par sa matrice [S]. Nous avons rappelé que la mesure des paramètres S est effectuée à l'aide d'un analyseur de réseaux vectoriel associé à une station de mesure sous pointes. Par ailleurs, nous avons souligné la nécessité d'un calibrage pour amener les plans de référence de la mesure au bout des sondes.

Enfin des exemples de mesures de paramètres S de lignes CPW réalisées sur des substrats de PLA et de CP sont donnés à la fin de cette partie. Dans la partie suivante nous présentons la méthode d'extraction utilisée pour remonter à la constante de propagation des lignes coplanaires, à partir de la mesure des paramètres S. Cette étape est un préalable à la détermination de la permittivité diélectrique effective des lignes coplanaires réalisées sur les substrats biopolymères.

### **IV.2. Méthodes de détermination de la constante de propagation et de la permittivité diélectrique effective de lignes CPW sur les substrats PLA et CP**

#### **IV.2.1. Introduction**

La constante de propagation permet de remonter à la permittivité diélectrique effective des lignes coplanaires réalisées sur le matériau à caractériser. Celle-ci est extraite des mesures des paramètres S des lignes coplanaires. Nous proposons dans cette partie une méthode d'extraction de la constante de propagation basée sur la mesure de deux lignes coplanaires dont les caractéristiques géométriques sont identiques à l'exception de leur longueur respective.

#### **IV.2.2. Extraction de la constante de propagation**

Différentes techniques permettent de déterminer la constante de propagation d'une structure de propagation à partir de la mesure des paramètres S [7] [8] [9]. La méthode la plus utilisée est basée sur la mesure des paramètres S de deux lignes métalliques de même dimensions transversales, donc de même impédance caractéristique, qui ne diffèrent entre elles que d'un incrément de longueur de ligne noté  $\Delta L$ . Cette méthode permet de réduire l'influence de la perturbation liée aux contacts des pointes de mesure aux extrémités des lignes coplanaires, sur la détermination de la constante de propagation  $\gamma$  (mesure différentielle).

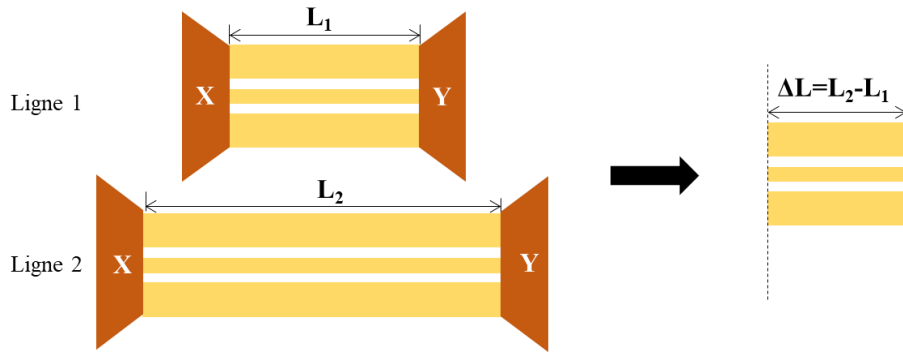


Figure IV-10. Schéma des structures utilisées pour la méthode dite des deux lignes ( $\Delta L = L_2 - L_1$ ).

La figure IV-10 représente deux lignes coplanaires qui ne diffèrent entre elles que par leur longueur ( $L_2 > L_1$ ). Les matrices  $[S]$  mesurées pour les lignes  $L_1$  et  $L_2$  sont exprimées sous forme de matrices chaînes ABCD appelées respectivement  $M_1$  et  $M_2$ . Ces matrices peuvent être en fait considérées comme un produit de trois matrices chaînes : une matrice d'entrée X, une matrice T correspondant à la ligne de transmission testée et une matrice de sortie Y (Equations (IV-8) et (IV-9)).

$$M_1 = XT_1Y \quad (IV-8)$$

$$M_2 = XT_2Y \quad (IV-9)$$

Les deux matrices désignées par X et Y correspondent aux perturbations liées aux contacts des pointes sur les lignes coplanaires.

Si nous multiplions la matrice  $M_1$  par la matrice inverse de  $M_2$ , nous obtenons l'équation IV-10 :

$$M_1M_2^{-1} = XT_1T_2^{-1}X^{-1} \quad (IV-10)$$

Nous pouvons alors constater que la matrice issue du produit  $M_1M_2^{-1}$  est une matrice semblable à la matrice issue du produit  $T_1T_2^{-1}$ . En utilisant l'équation IV-7 et le fait que la trace, qui est définie comme la somme des éléments de la diagonale, ne change pas dans le cas de matrices semblables, nous pouvons déduire l'équation IV-11 [7]:

$$\text{tr}(M_1M_2^{-1}) = \text{tr}(T_1T_2^{-1}) = 2\cosh(\gamma\Delta L) \quad (IV-11)$$

La constante de propagation peut alors s'exprimer simplement par la relation suivante :

$$\gamma = \alpha + j\beta = \frac{1}{\Delta L} \cosh^{-1} \left( \frac{1}{2} \text{tr}(M_1M_2^{-1}) \right) \quad (IV-12)$$

Il apparaît donc que les paramètres  $S$  ne sont que des grandeurs intermédiaires qui permettent de déduire la grandeur d'intérêt qu'est la constante de propagation  $\gamma$  des lignes à partir de la méthode d'extraction rappelée ci-dessus.

Cette méthode est appliquée pour dix couples de lignes coplanaires associant systématiquement une ligne de longueur  $L_1$  et une ligne de longueur  $L_2$  ( $L_2 > L_1$ ) de manière aléatoire. Ensuite, la constante de propagation est déterminée pour chaque paire de lignes CPW déposées sur les substrats de PLA et de CP. Les valeurs moyennes des constantes d'atténuation et de phase calculées sur l'ensemble des paires de lignes  $L_1$  et  $L_2$ , en fonction de la fréquence, sont présentées sur la figure IV-11.

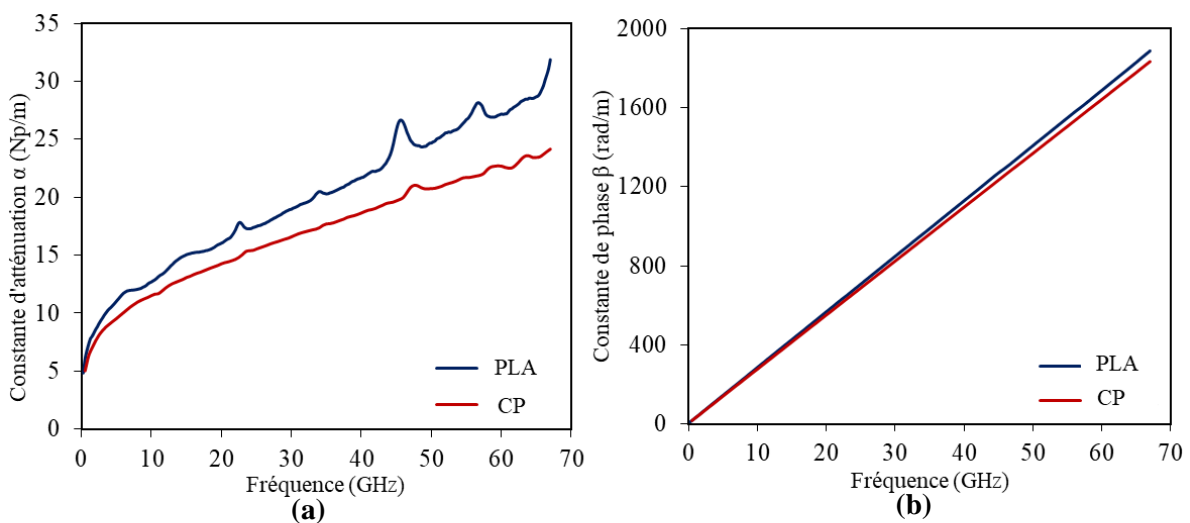


Figure IV-11. Evolutions fréquentielles de la constante d'atténuation (a) et de phase (b) de lignes CPW sur PLA et CP.

Nous pouvons voir que l'augmentation de la constante d'atténuation en fonction de la fréquence pour les deux biopolymères reste relativement raisonnable. Cela signifie que ces biopolymères n'ont pas de pertes diélectriques excessives et que potentiellement, ils pourront être utilisés comme substrat pour des applications microondes. De plus, la constante de phase ne s'écarte pas d'une loi linéaire, le mode de propagation des lignes CPW mesurées est le mode coplanaire quasi-TEM sur la bande de fréquences proposée.

Nous présentons également ci-après l'écart type relatif calculé pour les dix couples de lignes, pour la constante d'atténuation et pour la constante de phase dans le cas des deux biopolymères (Figure IV-12).

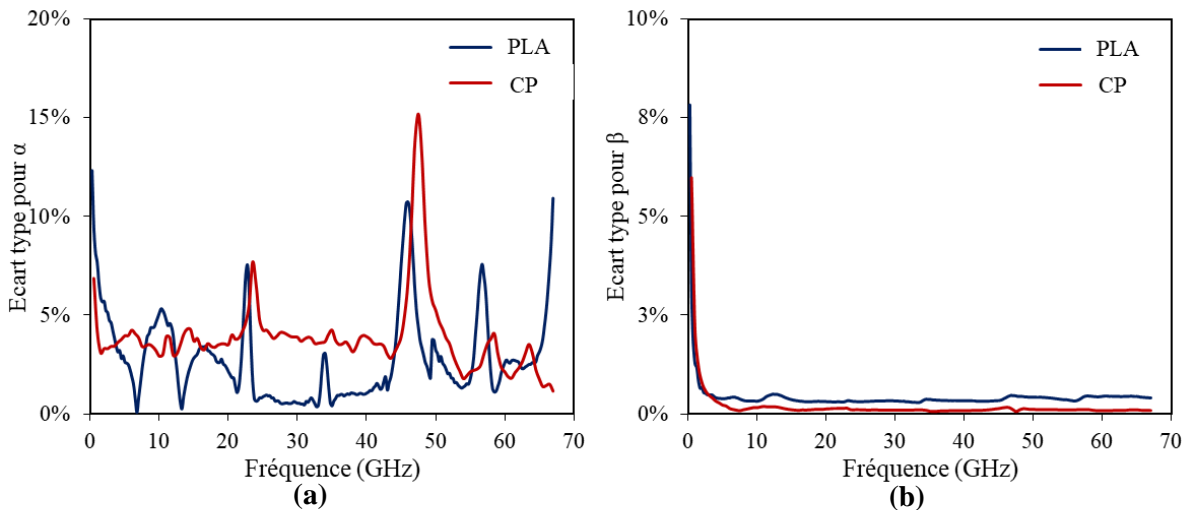


Figure IV-12. Evolutions fréquentielles de l'écart type des constantes d'atténuation (a) et de phase (b) de lignes CPW sur PLA et CP.

Nous pouvons constater que l'écart-type relatif pour la constante d'atténuation présente des valeurs inférieures à 15 %, avec des valeurs plus importantes pour les pics observés sur l'évolution fréquentielle de la constante d'atténuation (Figure IV-12 (a)). Cela est lié à la dispersion des valeurs calculées de la constante d'atténuation à ces fréquences (24 GHz, 47 GHz...). L'écart type relatif pour la constante de phase reste quant à lui stable et est très faible pour les fréquences supérieures à 5 GHz.

#### IV.2.3. Détermination de la permittivité diélectrique effective

L'extraction de la constante de propagation à partir de la mesure des paramètres S des lignes CPW réalisées permet de déterminer la permittivité diélectrique effective. Rappelons que dans l'approximation quasi-TEM, nous pouvons remplacer le milieu de propagation inhomogène, diélectrique-air, par un milieu diélectrique homogène de permittivité diélectrique effective relative  $\epsilon_{\text{eff}}^*$ . Cette approximation est classiquement réalisée dans le cas de la ligne microruban ou de la ligne CPW (Figure IV-13).

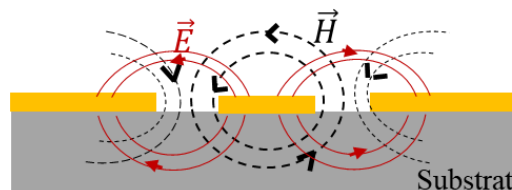


Figure IV-13. Ligne coplanaire avec un mode de propagation quasi-TEM.

La permittivité diélectrique effective,  $\epsilon_{\text{eff}}^* = \epsilon_{\text{eff}}' - j\epsilon_{\text{eff}}''$ , d'une ligne de transmission peut être déterminée à partir de la constante de propagation par l'équation suivante :



$$\gamma = j \frac{2\pi}{c} f \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}^* \mu_{\text{eff}}^*} \quad (\text{IV-13})$$

où  $c$  représente la vitesse de la lumière dans le vide,  $\epsilon_{\text{eff}}^*$  est la permittivité relative effective,  $\mu_{\text{eff}}^*$  est la perméabilité relative effective (égale à 1 pour un matériau non magnétique) et  $f$  la fréquence. Nous pouvons donc déterminer la permittivité diélectrique effective par la relation suivante :

$$\epsilon_{\text{eff}}^* = - \left( \frac{c\gamma}{2\pi f} \right)^2 \quad (\text{IV-14})$$

L'extraction de la constante de propagation permet ainsi au moyen de l'équation IV-14 de calculer la permittivité diélectrique effective. La figure IV-14 présente les évolutions fréquentielles des valeurs moyennes des parties réelle et imaginaire de  $\epsilon_{\text{eff}}^*$ , calculées pour la dizaine de couples de lignes ( $L_1$  et  $L_2$ ), dans le cas des deux biopolymères.

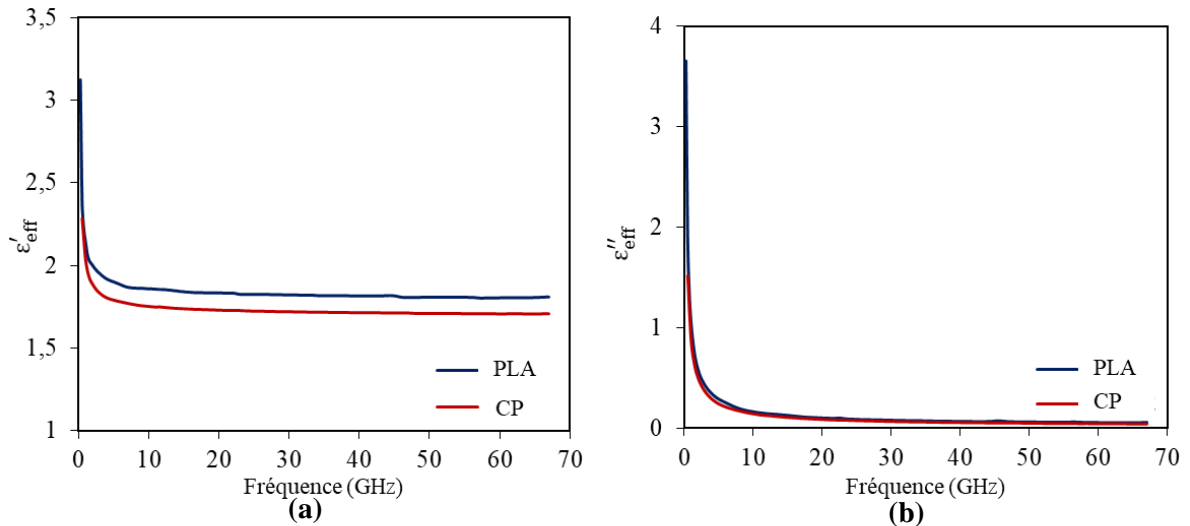


Figure IV-14. Evolutions fréquentielles des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique effective de lignes CPW sur PLA et CP.

Si nous supposons, en première approximation, que  $\epsilon_{\text{eff}}'$  est simplement égale à la moyenne des constantes diélectriques de l'air ( $\epsilon_r = 1$ ) et du substrat diélectrique ( $\epsilon_{r_s}$ ) sur lequel est déposée la ligne coplanaire, alors [10] :

$$\epsilon_{\text{eff}}' = \frac{\epsilon_{r_s} + 1}{2} \quad (\text{IV-15})$$

Au vu de ces résultats, il apparaît d'une part que la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  du palmitate de cellulose est légèrement inférieure à celle du PLA et d'autre part que les permittivités diélectriques relatives du PLA et CP sont voisines de 2,4 – 2,6.

L'évolution fréquentielle de la partie imaginaire  $\varepsilon''_{\text{eff}}$  de la permittivité diélectrique effective montre l'évolution globale des pertes diélectriques et métalliques pour les lignes de transmission. Cependant, cette évolution fréquentielle ne préjuge pas du comportement fréquentiel des seules pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) du biopolymère. Aussi, une étude plus approfondie permettant de déterminer la permittivité diélectrique relative et la tangente de l'angle de pertes est présentée dans la partie suivante.

#### **IV.2.4. Conclusion**

Dans cette partie, nous avons proposé une méthode d'extraction de la constante de propagation de lignes coplanaires réalisées sur substrats biopolymères. Cette méthode s'appuie sur la mesure des paramètres S de deux structures coplanaires identiques dans un plan de section droite, mais de longueurs différentes. Les valeurs de la constante de propagation ainsi déterminées, sont ensuite utilisées comme données pour déduire la permittivité diélectrique effective de la structure caractérisée. Il est important d'insister sur le fait que la permittivité diélectrique effective est une grandeur liée à la structure de propagation, mais elle ne représente pas la permittivité diélectrique complexe du matériau sous test.

### **IV.3. Détermination de la permittivité diélectrique complexe**

#### **IV.3.1. Introduction**

De nombreuses études ont été menées sur la modélisation des lignes coplanaires. Dans cette partie, nous avons choisi de présenter deux méthodes analytiques et une méthode numérique permettant de remonter à la permittivité diélectrique complexe des films biopolymères. La première méthode analytique basée sur les travaux de W. Heinrich [11], suppose que la ligne coplaire d'épaisseur finie est déposée sur un substrat d'épaisseur infinie. La deuxième méthode analytique est basée sur la technique de transformation conforme. Enfin, une méthode numérique basée sur la modélisation par éléments finis (FEM) en utilisant le logiciel de simulation multi-physique Consol<sup>®</sup> et le logiciel Matlab<sup>®</sup> est proposée. Le PLA étant un biopolymère connu et caractérisé par d'autres chercheurs, les résultats obtenus ont été confrontés aux données de la littérature et ont permis la validation de la méthode. Par contre le CP est un nouveau biopolymère (ester de cellulose) dont la caractérisation permet donc de mettre à disposition de la communauté scientifique les propriétés diélectriques. Dans cette partie, uniquement la permittivité diélectrique complexe moyenne obtenue pour le substrat CP est présentée. Celle-ci

est calculée en se basant sur les dix constantes de propagations mesurées (une constante de propagation pour chaque couple de lignes  $L_1$  et  $L_2$ ).

### IV.3.2. Modélisations analytiques

#### IV.3.2.1. Méthode utilisant les éléments RLCG

La première méthode de modélisation de la structure coplanaire, issue des travaux de W. Heinrich, est basée sur la description quasi-TEM, "RLCG", de la ligne coplanaire. Les éléments RLCG sont définis à l'aide de différentes équations suivant la plage de fréquences d'étude. L'intérêt de ce modèle est qu'il permet d'accéder à l'ensemble des caractéristiques de la ligne (constante de propagation et impédance caractéristique) en tenant compte de l'épaisseur de métallisation et de la conductivité électrique de la ligne métallique et aussi de la permittivité diélectrique complexe du substrat. Par contre, ce modèle suppose que la ligne coplanaire est déposée sur un substrat d'épaisseur infinie (Figure IV-15).

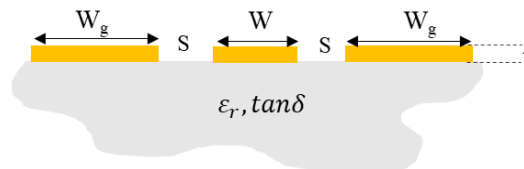


Figure IV-15. Ligne coplanaire déposée sur un substrat d'épaisseur infinie.

Pour une ligne de transmission réelle (avec pertes) (Figure IV-16), l'impédance caractéristique est définie par [12] :

$$Z_c = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{G + j\omega C}} \quad (IV-16)$$

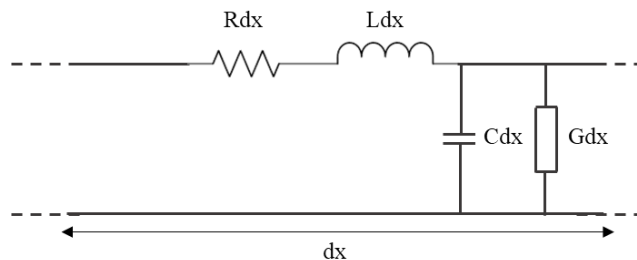


Figure IV-16. Circuit équivalent d'une ligne de transmission de longueur dx.

où R, L, G et C sont respectivement la résistance linéique ( $\Omega.m^{-1}$ ), l'inductance linéique ( $H.m^{-1}$ ), la conductance linéique ( $S.m^{-1}$ ) et la capacité linéique ( $F.m^{-1}$ ).

Les paramètres R et L sont essentiellement dépendants de la fréquence, de l'épaisseur et de la conductivité électrique de la ligne métallique, alors que les paramètres C et G sont essentiellement liés à la permittivité diélectrique relative et aux pertes diélectriques [11].

La constante de propagation est déterminée en utilisant les éléments de la ligne R, L, C et G par l'équation IV-17 [13], [14].

$$\gamma = \alpha + j\beta = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)} \quad (IV-17)$$

Pour déterminer la permittivité diélectrique complexe  $\epsilon_r^*$  de la structure, nous utilisons la méthode illustrée par la figure IV-17 en utilisant le logiciel Matlab<sup>®</sup>. Premièrement, nous choisissons une valeur initiale de la permittivité  $\epsilon_r^*$  pour démarrer le processus et nous déterminons les éléments RLCC en se basant aussi sur les dimensions, y compris l'épaisseur, et la conductivité électrique de la ligne coplanaire. A partir des valeurs RLCC, nous déterminons la constante de propagation en utilisant l'équation IV-17. Ensuite, une procédure d'optimisation sur les paramètres  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$  est lancée, afin de trouver une valeur de la constante de propagation ( $\gamma_{calculée}$ ) égale à la constante de propagation déterminée à partir des mesures des paramètres S ( $\gamma_{mesurée}$ ). Une fois la différence entre les deux constantes de propagation ( $\gamma_{calculée}$  et  $\gamma_{mesurée}$ ) inférieure à 0,1%, la permittivité réelle  $\epsilon_r$  et la tangente de l'angle de pertes  $\tan\delta$  sont extraites de la procédure d'optimisation. Cette procédure est appliquée pour chaque couple de lignes ( $L_1$  et  $L_2$ ).

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r(1 - j \tan\delta) \quad (IV-18)$$

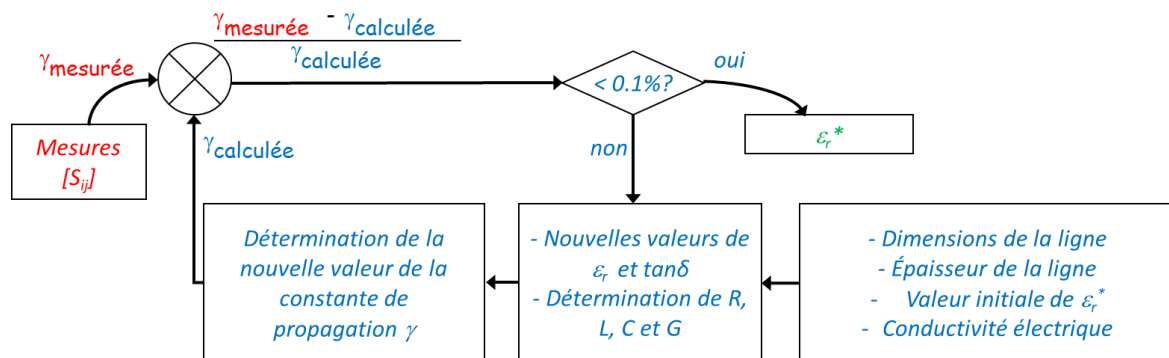


Figure IV-17. Schématisation de la méthode développée pour la détermination de  $\epsilon_r^*$ .

La figure IV-18 montre l'évolution fréquentielle des valeurs moyennes de la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  et de la tangente de l'angle de pertes  $\tan\delta$ , calculées pour chaque couple de lignes, pour le CP.

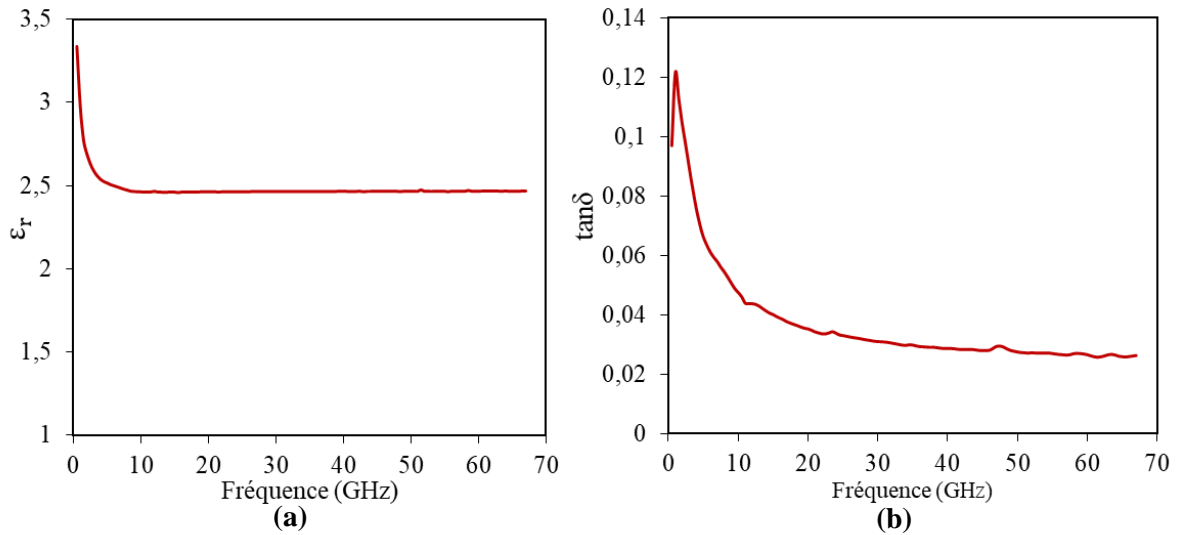


Figure IV-18. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative  $\epsilon_r$  (a) et de la tangente de l'angle de pertes  $\tan\delta$  (b) pour le CP.

Nous relevons que la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  est de l'ordre de 2,5 sur une bande de fréquences allant de 5 GHz à 67 GHz. Par contre, en deçà de 5 GHz une variation importante est observée ( $\epsilon_r = 3,33$  à 0,5 GHz). La tangente de l'angle de pertes quant à elle, de manière générale, décroît en fonction de la fréquence pour atteindre une valeur quasi constante de 0,03 au-delà de 20 GHz.

Il est aussi intéressant de connaître les évolutions fréquentielles des paramètres linéiques RLCG de la ligne coplanaire (Figures IV-19 et IV-20).

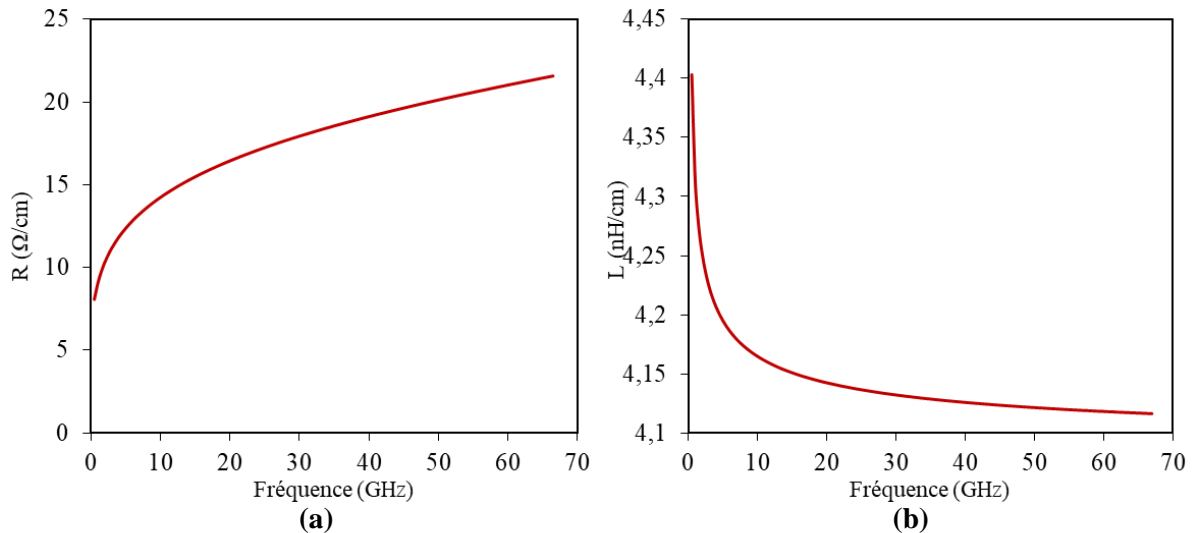


Figure IV-19. Evolutions fréquentielles de la résistance linéique (a) et de l'inductance linéique (b) de lignes CPW sur CP.

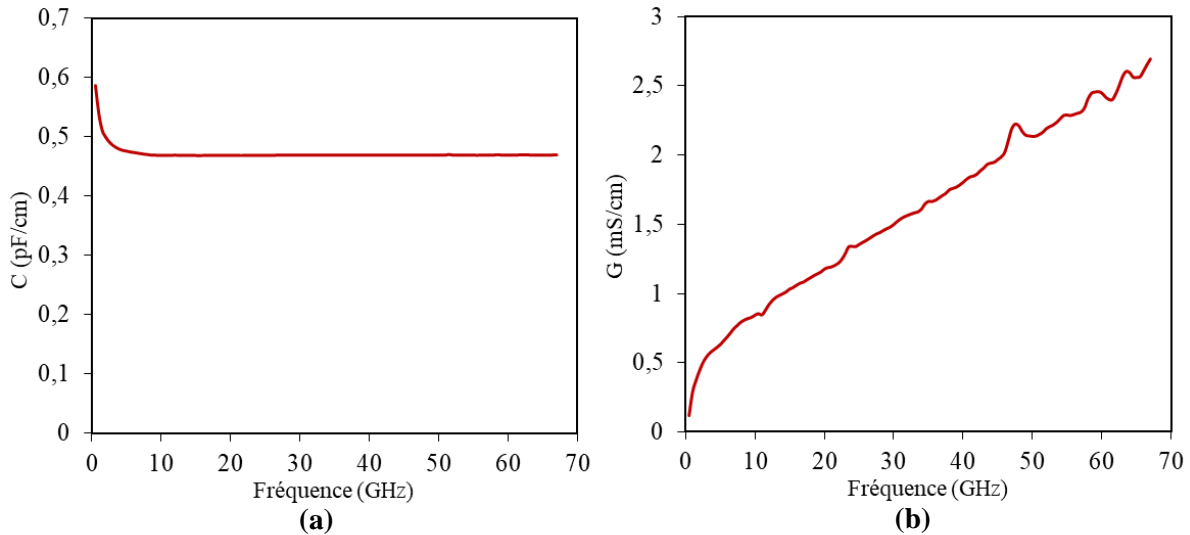


Figure IV-20. Evolutions fréquentielles de la capacité linéique (a) et de la conductance linéique (b) de lignes CPW sur CP.

Nous pouvons constater que les paramètres extraits ont des comportements en accord avec ceux observés habituellement, à savoir une augmentation de la résistance linéique avec la fréquence et une diminution de l'inductance linéique avec la fréquence. La capacité linéique a une évolution identique à celle de  $\epsilon_r$ , alors que la conductance linéique, reliée à  $\tan\delta$  (Equations (1) et (2) de [11]), a une évolution comparable à la constante d'atténuation. A titre d'information, les paramètres RLCG en fonction de la constante de propagation  $\gamma$  et de l'impédance caractéristique  $Z_c$  sont obtenus par les équations suivantes :

$$R = \operatorname{Re}(\gamma Z_c) \quad L = \operatorname{Im}(\gamma Z_c) / \omega \quad C = \operatorname{Im}\left(\frac{\gamma}{Z_c}\right) / \omega \quad G = \operatorname{Re}\left(\frac{\gamma}{Z_c}\right) \quad (\text{IV-19})$$

Nous présentons ci-après l'évolution fréquentielle de la valeur moyenne du module de l'impédance caractéristique  $Z_c$ , dans la bande de fréquence (0,5 – 67 GHz).

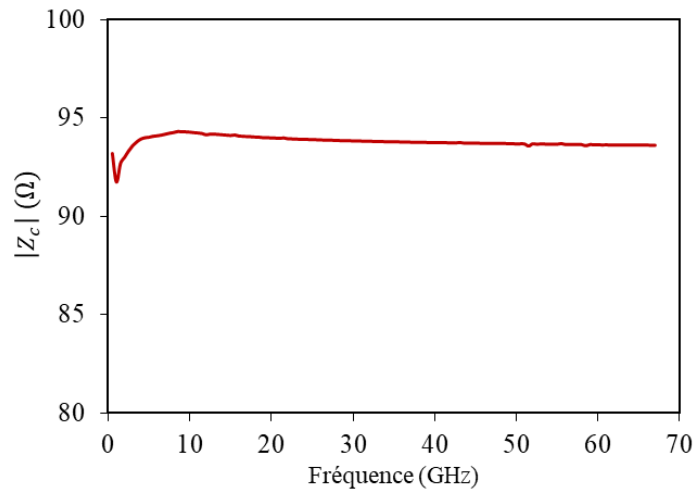


Figure IV-21. Evolution fréquentielle du module de  $Z_c$  de lignes CPW sur CP.

Au-delà de 5 GHz, la valeur du module de  $Z_c$  est quasiment constante et égale à environ  $94 \Omega$ .

Rappelons que la méthode des éléments RLCG suppose que le substrat caractérisé est d'épaisseur infinie. Il est alors intéressant de revenir sur cette hypothèse forte en étudiant d'autres méthodes permettant de prendre en compte l'épaisseur finie du substrat. Dans ce cadre, nous présentons dans la partie suivante la méthode de transformation conforme.

#### IV.3.2.2. Méthode de transformation conforme

La deuxième méthode de modélisation analytique de la structure coplanaire que nous avons exploitée est basée sur les techniques de transformation conforme. Dans notre cas, la ligne coplanaire est déposée sur un substrat d'épaisseur finie lui-même déposé sur un "chuck" lors de la mesure des paramètres S (Figure IV-22). Cet arrangement permet de considérer que le substrat est métallisé en face arrière.

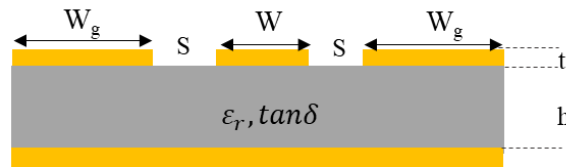


Figure IV-22. Structure d'une ligne coplanaire avec un plan de masse en face arrière du substrat.

La permittivité diélectrique effective  $\epsilon_{\text{eff}}^*$  de la structure coplanaire avec un plan de masse en face arrière du substrat appelée CBCPW pour "Conductor Backed Co-Planar Waveguide", est donnée par [15] :

$$\epsilon_{\text{eff}}^* = \frac{1 + \epsilon_r^* \frac{K(k'_1)}{K(k_1)} \frac{K(k_3)}{K(k'_3)}}{1 + \frac{K(k'_1)}{K(k_1)} \frac{K(k_3)}{K(k'_3)}} = \frac{1 + \epsilon_r^* A}{1 + A} \quad (\text{IV-20})$$

Les termes  $K(k_j)$  et  $K(k'_j)$  sont les intégrales elliptiques de première espèce ( $j$  égal 1 ou 3) :

$$k_1 = a/b; k_3 = \tanh(\pi a/2h) / \tanh(\pi b/2h); k'_1 = \sqrt{1 - k_1^2} \text{ et } k'_3 = \sqrt{1 - k_3^2}$$

où  $h$  est l'épaisseur de substrat,  $a = W/2$  et  $b = a+S$  (Figure IV-22).

La permittivité diélectrique complexe  $\epsilon_r^*$  et l'impédance caractéristique  $Z_c$  sont exprimées sous la forme :

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon_{\text{eff}}^*(1 + A) - 1}{A} \quad (\text{IV-21})$$

$$Z_c = \frac{60\pi}{\sqrt{\epsilon'_{\text{eff}}}} \frac{1}{\frac{K(k_1)}{K(k'_1)} \frac{K(k_3)}{K(k'_3)}} \quad (\text{IV-22})$$

Les résultats obtenus pour les valeurs moyennes de la permittivité diélectrique complexe en utilisant la méthode de transformation conforme sont présentées sur la figure IV-23. Ces grandeurs sont déterminées en considérant la permittivité diélectrique effective calculée dans la partie précédente (Figure IV-14). Nous précisons que la permittivité diélectrique complexe est calculée pour chaque valeur de  $\epsilon_{\text{eff}}^*$  qui quant à elle est déterminée pour chaque couple de lignes de longueurs différentes.

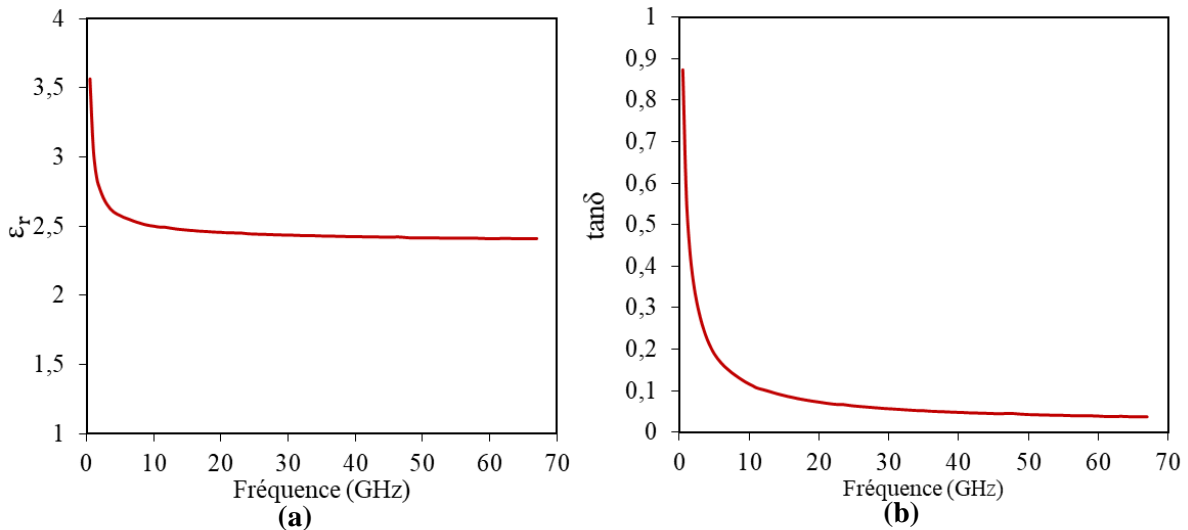


Figure IV-23. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative  $\epsilon_r$  et de la tangente de l'angle de pertes  $\tan\delta$ .

Nous remarquons que les pertes sont très élevées, particulièrement en basses fréquences ( $\tan\delta = 0,87$  à 0,5 GHz alors que  $\tan\delta = 0,03$  à 67 GHz). En effet,  $\epsilon_{\text{eff}}^*$  est déterminée en se basant sur la constante d'atténuation totale des lignes CPW déposées sur les substrats biopolymères incluant ainsi les pertes métalliques, d'où une importante surestimation des pertes diélectriques notamment en basses fréquences.

Les épaisseurs ( $t$ ) des lignes CPW réalisées sur les substrats biopolymères sont faibles (550 nm pour le PLA et 500 nm pour le CP). Par conséquent, les pertes métalliques dans la structure sont importantes. Ce traitement n'est donc pas complètement représentatif des lignes caractérisées. Aussi, nous présentons ci-après une méthode permettant d'extraire la permittivité



diélectrique relative et la tangente de l'angle de pertes à partir de la connaissance de la constante d'atténuation due uniquement aux pertes diélectriques.

La constante d'atténuation totale ( $\alpha$ ) regroupe l'atténuation due aux pertes diélectriques dans le substrat ( $\alpha_d$ ) et l'atténuation due aux pertes métalliques dans le conducteur ( $\alpha_c$ ) (Equation IV-23).

$$\alpha = \alpha_d + \alpha_c \quad (IV-23)$$

Pour le calcul des pertes métalliques dans les conducteurs  $\alpha_c$ , nous utilisons les travaux de C. L. Holloway (Equation IV-24) [10] :

$$\alpha_c = \frac{R_{sm} b^2}{16Z_c [K^2(k_1)] (b^2 - a^2)} \left\{ \frac{1}{a} \ln \left( \frac{2a(b-a)}{\Delta(b+a)} \right) + \frac{1}{b} \ln \left( \frac{2b(b-a)}{\Delta(b+a)} \right) \right\} \quad (IV-24)$$

$$R_{sm} = \omega \mu_c t \operatorname{Im} \left( \frac{\cot(k_c t) + \csc(k_c t)}{k_c t} \right) \quad (IV-25)$$

$$k_c = \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \sqrt{1 - j \frac{\sigma_c}{\omega \epsilon_0}} \quad (IV-26)$$

$k_c$ ,  $\mu_0$ ,  $\epsilon_0$  et  $\sigma_c$  sont respectivement le nombre d'ondes dans le conducteur, la perméabilité dans le vide, la permittivité dans le vide et la conductivité électrique du conducteur. Les termes  $a$ ,  $b$  et  $k_1$  ont été définis auparavant.  $Z_c$  est calculée à partir de l'équation IV-22.

Le paramètre  $\Delta$ , qui peut être considéré comme un ajustement de la largeur des différents éléments métalliques en fonction de la fréquence, est liée à l'épaisseur métallique ( $t$ ), l'épaisseur de peau ( $\delta$ ) et l'angle ( $\theta$ ) (Figure IV-24). Sa valeur est déterminée à partir du tableau IV-2. L'angle  $\theta$  permet de prendre en considération la forme des bords du conducteur ( $45^\circ$  ou  $90^\circ$ ).  $90^\circ$  signifie que les bords des lignes métalliques sont verticaux.

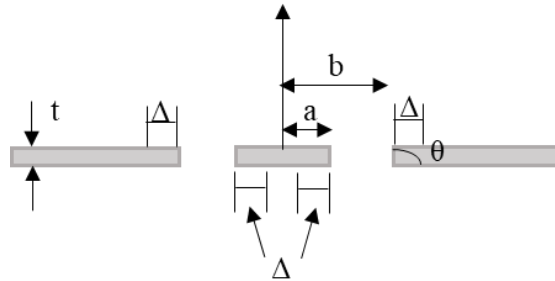


Figure IV-24. Structure d'une ligne CPW d'épaisseur  $t$  et avec la distance d'ajustement  $\Delta$ .

L'impédance caractéristique  $Z_c$  calculée à partir de l'équation IV-22 suppose que les conducteurs sont parfaits et infiniment minces. En conséquence, la pénétration du champ

électrique à l'intérieur des conducteurs est négligeable. Par contre, cette hypothèse n'est pas valable en basses fréquences car l'épaisseur des lignes devient, relativement, beaucoup plus petite que l'épaisseur de peau. De ce fait, le calcul de la constante d'atténuation  $\alpha_c$  tenant compte de la pénétration du champ électrique dans les éléments métalliques est donnée par [10] :

$$\alpha_c = \operatorname{Re} \left( \frac{F}{Z_c} \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4F}{jk_0 \sqrt{\epsilon'_{\text{eff}} Z_c}}}} \right) \quad (\text{IV-27})$$

$$F = \frac{(Z_s + Z_m)b^2}{16K^2(k_1)(b^2 - a^2)} \left\{ \frac{1}{a} \ln \left( \frac{2a(b-a)}{\Delta(b+a)} \right) + \frac{1}{b} \ln \left( \frac{2b(b-a)}{\Delta(b+a)} \right) \right\} \quad (\text{IV-28})$$

$$k_0 = \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \quad (\text{IV-29})$$

$$Z_s = -j \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 - j \frac{\sigma_c}{\omega}}} \cot(k_c t) \quad (\text{IV-30})$$

$$Z_m = -j \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 - j \frac{\sigma_c}{\omega}}} \operatorname{csc}(k_c t) \quad (\text{IV-31})$$

Tableau IV-2. Calcul de  $t/\Delta$  en fonction de  $t/2\delta$  pour un profil de bord  $45^\circ$  et  $90^\circ$  [15].

| $t/2\delta$ | $t/\Delta$ |            | $t/2\delta$ | $t/\Delta$ |            |
|-------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
|             | $90^\circ$ | $45^\circ$ |             | $90^\circ$ | $45^\circ$ |
| 0.03        | 9.18       | 6.57       | 1.87        | 266.73     | 306.15     |
| 0.04        | 9.18       | 6.57       | 2.00        | 244.95     | 288.35     |
| 0.05        | 9.19       | 6.57       | 2.18        | 221.57     | 271.18     |
| 0.06        | 9.19       | 6.58       | 2.29        | 210.25     | 265.33     |
| 0.10        | 9.25       | 6.62       | 2.51        | 200.43     | 264.15     |
| 0.14        | 9.45       | 6.77       | 2.76        | 189.28     | 274.11     |
| 0.25        | 11.76      | 8.43       | 3.00        | 178.57     | 288.74     |
| 0.50        | 33.97      | 26.72      | 3.55        | 170.73     | 317.89     |
| 0.64        | 61.90      | 49.41      | 4.00        | 168.50     | 327.08     |
| 0.71        | 81.32      | 65.51      | 4.53        | 171.59     | 327.42     |
| 0.79        | 108.83     | 89.23      | 4.74        | 172.81     | 326.99     |
| 0.87        | 138.42     | 115.75     | 5.0         | 174.33     | 327.01     |
| 0.94        | 169.39     | 144.36     | 6.0         | 185.89     | 336.93     |
| 1.0         | 200.50     | 173.95     | 7.0         | 193.43     | 357.86     |
| 1.07        | 235.98     | 209.06     | 8.0         | 195.96     | 383.06     |
| 1.12        | 258.21     | 232.17     | 9.0         | 196.58     | 410.96     |
| 1.15        | 270.22     | 245.19     | 9.49        | 196.94     | 426.04     |
| 1.22        | 299.73     | 279.65     | 10.49       | 198.36     | 461.40     |
| 1.32        | 324.12     | 314.30     | 12.25       | 203.04     | 543.07     |
| 1.50        | 329.88     | 342.89     | 13.0        | 205.58     | 587.90     |
| 1.63        | 312.74     | 339.00     | 14.0        | 209.24     | 659.63     |
| 1.73        | 293.30     | 326.77     | 16.0        | 217.25     | 862.14     |

La figure IV-25 présente l'évolution fréquentielle des valeurs moyennes des trois constantes d'atténuation. La constante d'atténuation totale ( $\alpha$ ) est celle présentée sur la figure IV-11 (a),  $\alpha_c$  est calculée à partir de l'équation IV-27 et  $\alpha_d$  est extraite de l'équation IV-25 ( $\alpha_d = \alpha - \alpha_c$ ).

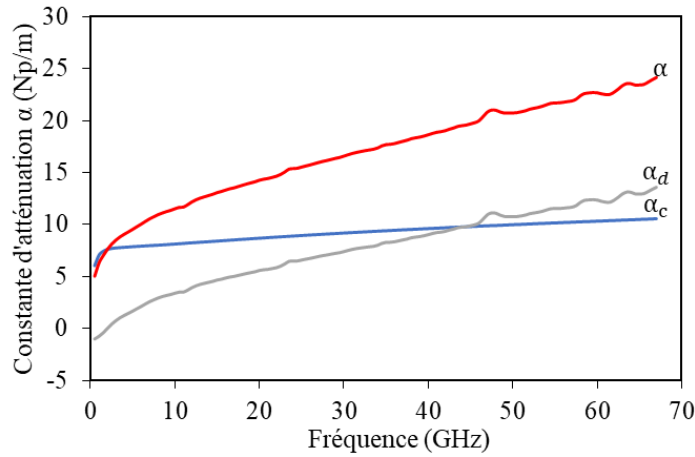


Figure IV-25. Evolution fréquentielle des constantes d'atténuations  $\alpha$ ,  $\alpha_c$  et  $\alpha_d$  de lignes CPW sur CP.

Nous observons que la constante d'atténuation  $\alpha_c$  est légèrement croissante en fonction de la fréquence et inférieure à la constante d'atténuation totale  $\alpha$  au-delà de 2 GHz. En revanche, nous constatons un comportement non physique de  $\alpha_c$  en basses fréquences (Equation IV-27 proposée par C. L. Holloway). Elle est légèrement supérieure à  $\alpha$  de 0,5 GHz jusqu'à 2 GHz. Par conséquent, la constante d'atténuation due aux pertes diélectriques  $\alpha_d$  est négative en basses fréquences. Au final, la constante d'atténuation liée aux pertes diélectriques  $\alpha_d$  a une allure similaire à la constante d'atténuation  $\alpha$ , mais les valeurs de  $\alpha_d$  sont plus faibles puisque les pertes métalliques ont été défalquées.

Une fois la constante d'atténuation due aux pertes diélectriques déterminée pour chaque couple de lignes (de longueurs différentes), nous calculons la nouvelle valeur de la constante de propagation  $\gamma_d = \alpha_d + j\beta$  (la valeur de  $\beta$  est supposée inchangée) et donc la nouvelle valeur de la permittivité diélectrique effective  $\epsilon_{\text{eff}}^*$ . Enfin, la permittivité diélectrique relative et la tangente de l'angle de pertes sont calculées avec la nouvelle valeur de  $\epsilon_{\text{eff}}^*$  en utilisant l'équation IV-21. Nous donnons ci-dessous l'évolution fréquentielle des valeurs moyennes de  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$  de 0,5 jusqu'à 67 GHz.

L'estimation et la prise en compte des pertes métalliques dans la constante de propagation permettent de mettre en évidence un comportement aux basses fréquences de la tangente de l'angle de perte ( $\tan\delta$ ) sensiblement différent du cas où la constante d'atténuation intègre les pertes métalliques (Figure IV-23(b)). Ce comportement est lié au fait que les pertes métalliques ont été défalquées des pertes totales (Figure IV-25). Pour ce qui concerne la permittivité diélectrique relative les résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus en prenant en compte les pertes métalliques.

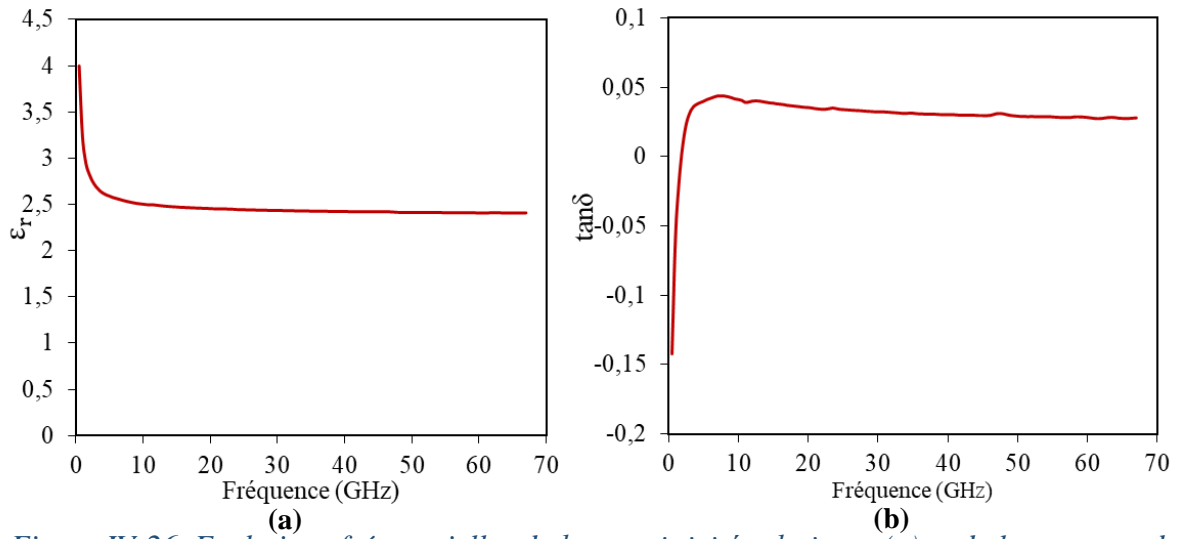


Figure IV-26. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative  $\epsilon_r$  (a) et de la tangente de l'angle de pertes  $\tan\delta$  (b) pour le CP.

L'évolution fréquentielle de la valeur moyenne du module de l'impédance caractéristique  $Z_c$  calculée à partir de l'équation IV-27 est présentée sur la figure IV-27.

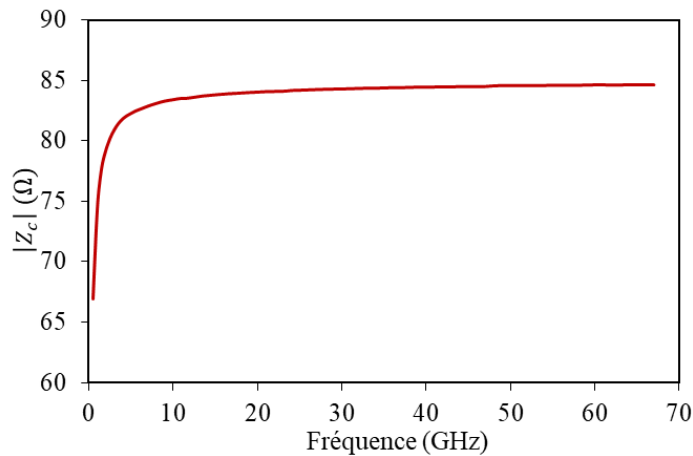


Figure IV-27. Evolution fréquentielle du module de  $Z_c$  de lignes CPW sur CP.

L'impédance caractéristique  $Z_c$  est à peu près égale 84  $\Omega$  au-delà de 10 GHz. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par la méthode des éléments RLCG (94  $\Omega$ ). Rappelons que la méthode de transformation conforme prend en compte un substrat d'épaisseur finie et métallisée en face arrière, alors que la méthode des éléments RLCG suppose que le substrat est d'épaisseur infinie.

A ce stade nous avons donc réussi à obtenir la permittivité diélectrique complexe  $\epsilon_r^* = \epsilon_r (1 - j\tan\delta)$  des substrats caractérisés. Cependant, les lignes CPW réalisées par la méthode du transfert, présentée dans le deuxième chapitre, sont enfouies dans les substrats. Nous

exposons donc dans la partie suivante une modélisation numérique prenant en compte cette caractéristique et donc une structure plus proche de la réalité.

### IV.3.3. Modélisation numérique

Dans cette partie, nous proposons de déterminer la permittivité diélectrique complexe  $\epsilon_r^*$  au travers d'une modélisation par éléments finis (FEM) à l'aide du logiciel Comsol<sup>®</sup> avec programmation dans l'environnement Matlab<sup>®</sup> [16], [17]. Nous utilisons une méthode numérique pour deux raisons principales. Premièrement, nous avons vu que les méthodes analytiques donnent des résultats discordants pour des fréquences de quelques gigahertz, en ce que concerne la tangente de l'angle de pertes. Deuxièmement, comme mentionné précédemment, la méthode FEM peut prendre en compte le fait que les lignes coplanaires réalisées par la méthode du transfert sont enfouies dans la partie supérieure du substrat. Pour quantifier avec précision les pertes métalliques, un maillage fin dans les lignes métalliques est utilisé. L'outil d'analyse modale disponible dans le module RF de Comsol<sup>®</sup> a été modifié. En effet, Comsol<sup>®</sup> offre une certaine souplesse en permettant à l'utilisateur de spécifier ses propres équations. Ainsi, pour chaque fréquence, la valeur propre du problème électromagnétique calculée est la permittivité complexe du substrat ( $\epsilon_r^* = \epsilon_r (1 - j \tan \delta)$ ) et la constante de propagation est une donnée d'entrée.

A des fins de comparaison, nous étudions dans cette partie deux cas de figure pour les lignes coplanaires (Figure IV-28). Pour le premier cas, les lignes sont en surface du substrat tandis que pour le deuxième les lignes sont enfouies dans le biopolymère.

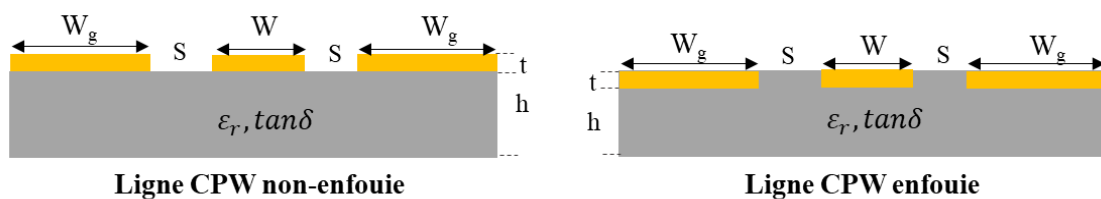


Figure IV-28. Structures des lignes CPW modélisées par la méthode numérique FEM.

Les évolutions fréquentielles de la permittivité diélectrique relative moyenne et de la tangente de l'angle de pertes moyenne pour un substrat de CP, dans le cas des lignes CPW enfouies et non-enfouies, dans la bande de fréquences (0,5 et 67 GHz) sont représentées en figure IV-29. Nous constatons que la permittivité diélectrique relative obtenue dans le cas des lignes enfouies est légèrement inférieure à celle obtenue dans le cas des lignes non-enfouies,

alors que la tangente de l'angle de pertes est la même dans les deux cas. L'enfouissement des lignes coplanaires dans le substrat n'a pas d'impact sur le calcul des pertes diélectriques.

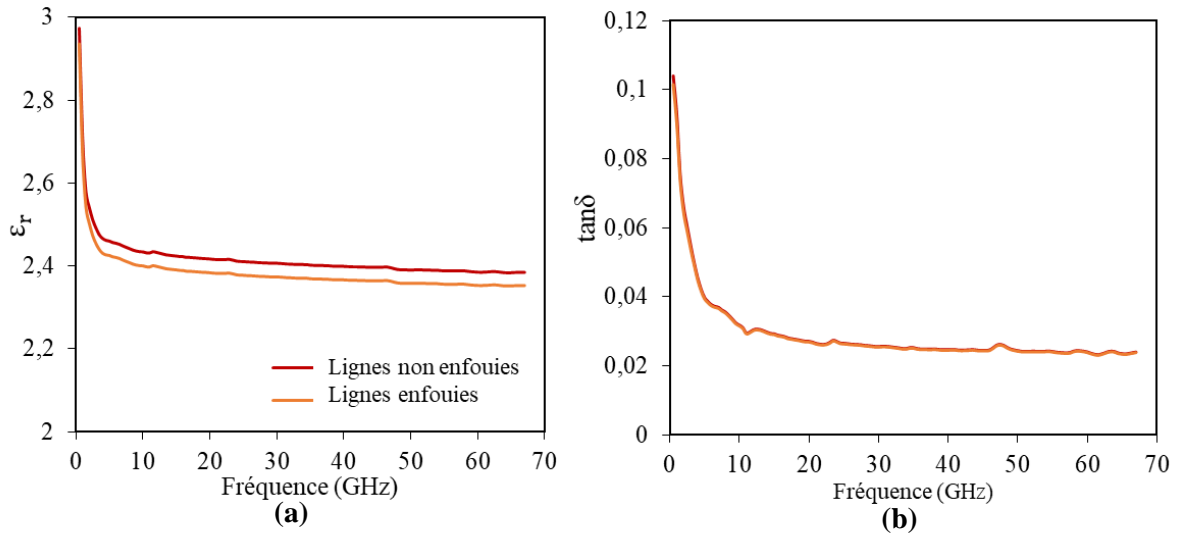


Figure IV-29. Evolutions fréquentielles de la permittivité relative  $\epsilon_r$  (a) et de la tangente de l'angle de pertes  $\tan\delta$  (b) pour le CP.

Nous montrons maintenant sur la figure IV-30 l'évolution fréquentielle du module de  $Z_c$  obtenue par la méthode numérique. Là encore, il apparaît que l'enfouissement des lignes coplanaires n'a pas d'impact sur l'impédance caractéristique. Nous constatons qu'au-delà de 10 GHz, la valeur de  $Z_c$  (82  $\Omega$ ) est très proche de la valeur obtenue par la méthode de transformation conforme (84  $\Omega$ ).

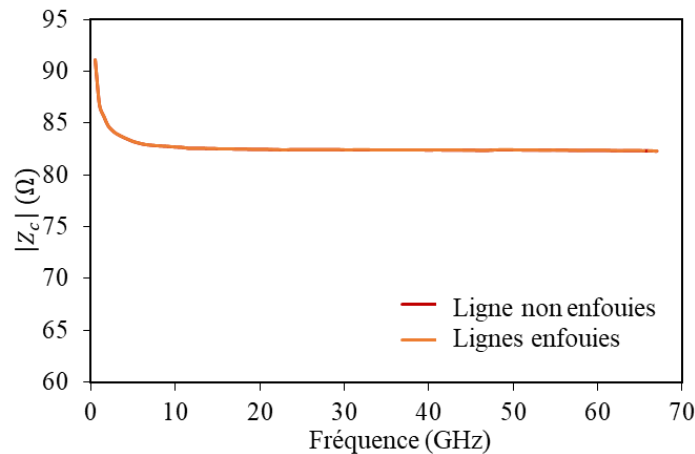


Figure IV-30. Evolution fréquentielle du module de  $Z_c$  obtenue par la méthode numérique pour des lignes CPW sur CP.

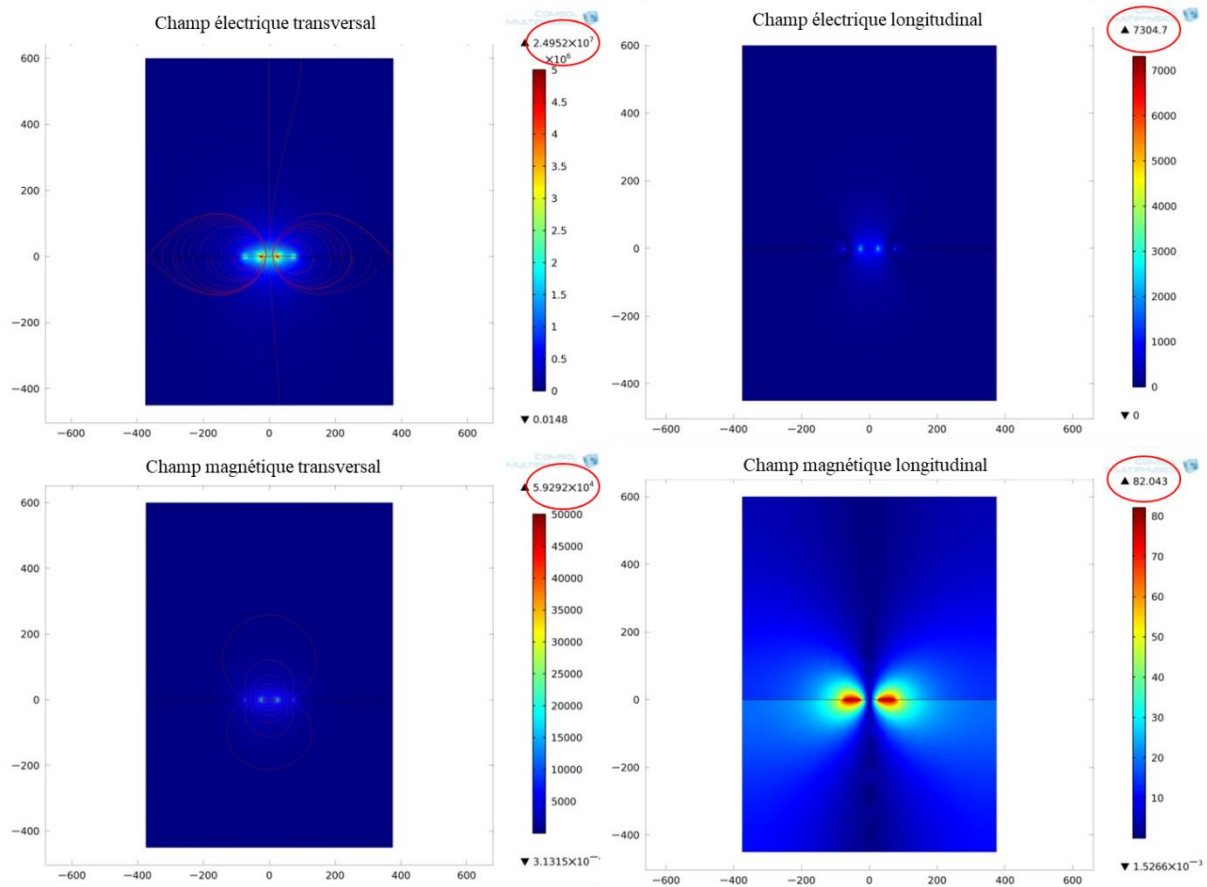


Figure IV- 31. Distribution spatiale des champs transversaux  $E_T$  et  $H_T$ , et des champs longitudinaux  $E_Z$  et  $H_Z$  à 67 GHz.

La méthode numérique permet de visualiser la distribution des champs électrique et magnétique dans la structure. La figure IV-31 illustre la distribution spatiale des champs transversaux  $E_T$  et  $H_T$  et la distribution spatiale des champs longitudinaux  $E_Z$  et  $H_Z$  dans le cas des lignes CPW enfouies dans le substrat CP à 67 GHz. Les valeurs de  $\gamma$  et  $\epsilon_r^*$  sont respectivement  $\gamma = 24,1 + j1833,6$  et  $\epsilon_r^* = 2,35 (1 - j0,024)$ .

Nous pouvons voir que les composantes longitudinales sont très petites par rapport aux composantes transversales (au moins d'un facteur 1000). Ces graphiques confirment bien que nous avons un mode de propagation de type coplanaire quasi-TEM.

#### IV.3.4. Conclusion

Dans cette partie, deux méthodes analytiques et une méthode numérique sont mises en œuvre pour l'extraction de la permittivité diélectrique complexe des biopolymères. Une méthode analytique basée sur les éléments RLCG des lignes de transmission pour l'extraction de la permittivité diélectrique complexe est d'abord proposée. Cette méthode suppose que le substrat

soit d'épaisseur infinie et prend en compte les pertes métalliques dans le calcul de la constante de propagation. Afin de s'affranchir de l'hypothèse du substrat d'épaisseur infinie, nous avons proposé une deuxième méthode qui prend en compte l'épaisseur finie du substrat et un plan de masse en face arrière. Enfin, une approche numérique permettant de simuler une structure plus proche de la réalité, en prenant en compte l'enfouissement des lignes dans le substrat, est proposée.

Une étude similaire a été faite pour le substrat PLA, mais pour ne pas alourdir la présentation de cette partie, les résultats n'ont pas été exposés. Ces derniers mènent aux mêmes conclusions. Néanmoins, de façon à donner une vision plus complète, dans la partie suivante, une synthèse des résultats relevés pour la permittivité diélectrique complexe du CP et du PLA, à partir des méthodes analytiques et de la méthode numérique, est présentée.

## **IV.4. Synthèse des résultats obtenus pour le PLA et le CP**

### **IV.4.1. Introduction**

Après la description des différentes méthodes d'extraction des propriétés diélectriques des substrats et la présentation des résultats pour le CP, nous lirons ici, une synthèse des différents résultats obtenus pour la permittivité diélectrique relative et pour la tangente de l'angle de pertes du palmitate de cellulose (CP) et de l'acide poly lactique (PLA). Cette synthèse nous permet de comparer d'une façon plus générale les résultats obtenus pour les deux biopolymères en plus de les confronter aux données trouvées dans la littérature quand elles existent. Les différents modèles sont comparés en prenant comme référence l'approche FEM qui s'approche le plus de la réalité (lignes enfouies).

### **IV.4.2. Permittivité diélectrique relative**

La figure IV-32 regroupe les valeurs de la permittivité relative obtenues par les méthodes analytiques et la méthode numérique dans la bande de fréquences (0,5 – 67 GHz). La courbe bleue montre les résultats du modèle analytique utilisant les éléments RLCG, les courbes orange et grise correspondent respectivement aux résultats obtenus par la méthode de transformation conforme sans et avec soustraction des pertes métalliques et enfin les courbes jaune et verte sont acquises à partir de la méthode numérique respectivement pour les lignes non enfouies et enfouies.



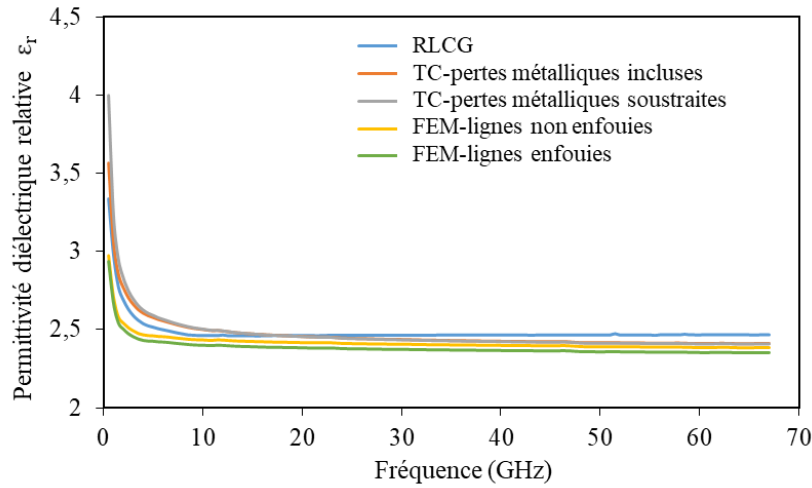


Figure IV-32. Evolutions fréquentielles des permittivités relatives  $\epsilon_r$  pour le CP.

Nous constatons que le biopolymère CP présente une permittivité relative quasi-constante ( $\epsilon_r \approx 2,5$ ) dans la bande de fréquences (5 – 67 GHz) quel que soit le modèle retenu. Les résultats obtenus par la méthode de W. Heinrich (courbe bleue) sont légèrement supérieurs à ceux issus des autres méthodes. La permittivité relative issue du modèle numérique (lignes enfouies) est la plus faible. Cependant, une différence plus marquée est notée en basse fréquences entre les cinq évolutions proposées. Un zoom sur cette partie du spectre est présenté sur la figure IV-33.

Nous remarquons que la permittivité relative obtenue par la méthode numérique est la plus basse et quasi-constante au-delà de 2 GHz, ce qui n'est pas le cas pour les modèles analytiques. Pour les fréquences inférieures à 5 GHz, la permittivité relative obtenue par la méthode de transformation conforme (avec soustraction des pertes métalliques) est plus élevée que celle calculée par les autres méthodes analytiques.

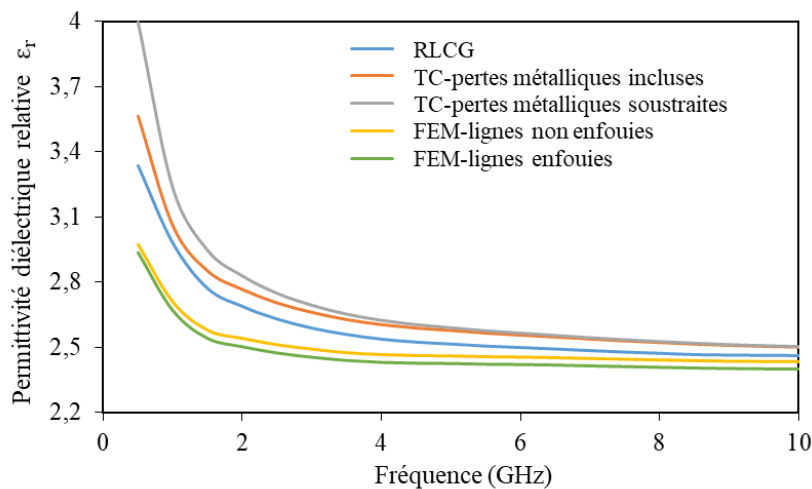


Figure IV-33. Zoom sur les évolutions fréquentielles des permittivités relatives  $\epsilon_r$  pour le CP dans la bande de fréquences (0,5 – 10 GHz).

La figure IV-34 illustre quant à elle la différence relative (en pourcentage) relevée entre la méthode des éléments RLCG, la transformation conforme et la méthode numérique pour les lignes non enfouies par rapport aux résultats issus de la méthode numérique dans le cas des lignes enfouies (référence). Nous notons qu'au-delà de 10 GHz, la différence entre l'évolution fréquentielle de  $\epsilon_r$  obtenue par les méthodes analytiques par rapport aux résultats obtenus pour la référence (FEM, lignes enfouies), ne dépasse pas 5 %. Comme attendu, cette différence est beaucoup plus élevée en basses fréquences (18 % à 40 %). Les résultats obtenus par la méthode numérique (lignes enfouies et lignes non enfouies) ne diffèrent pas plus de 1 %.

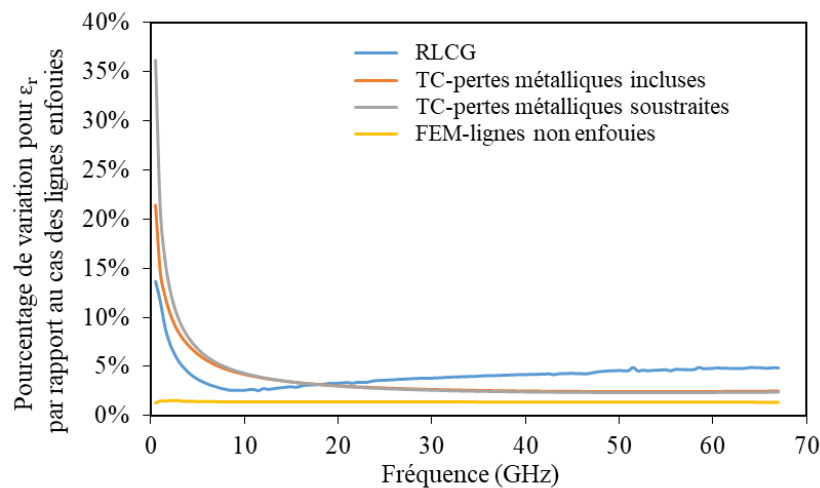


Figure IV-34. Evolutions fréquentielles de la différence relative de  $\epsilon_r$  pour le CP, la méthode de référence est (FEM, lignes enfouies).

A titre d'illustration, une autre synthèse qui concerne cette fois-ci l'évolution fréquentielle de la permittivité diélectrique relative du PLA est donnée sur la figure IV-35. Nous respectons le même code couleur que celui utilisé pour le CP.

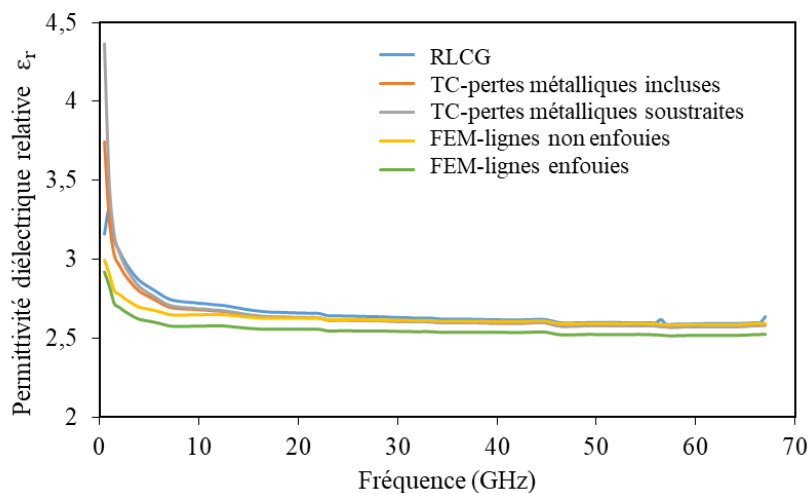


Figure IV-35. Evolutions fréquentielles des permittivités relatives  $\epsilon_r$  pour le PLA.

La permittivité relative obtenue pour le PLA, par les méthodes analytiques (éléments RLCG et transformation conforme sans et avec soustraction des pertes métalliques) et par la méthode numérique des lignes non enfouies est à peu près égale à 2,7 dans la bande de fréquences (10 – 67 GHz). La valeur obtenue par la méthode numérique avec lignes enfouies est légèrement inférieure et égale à 2,6. Pour mieux apprécier les cinq évolutions fréquentielles en basses fréquences (0,5 – 10 GHz), un zoom est présenté sur la figure IV-36.

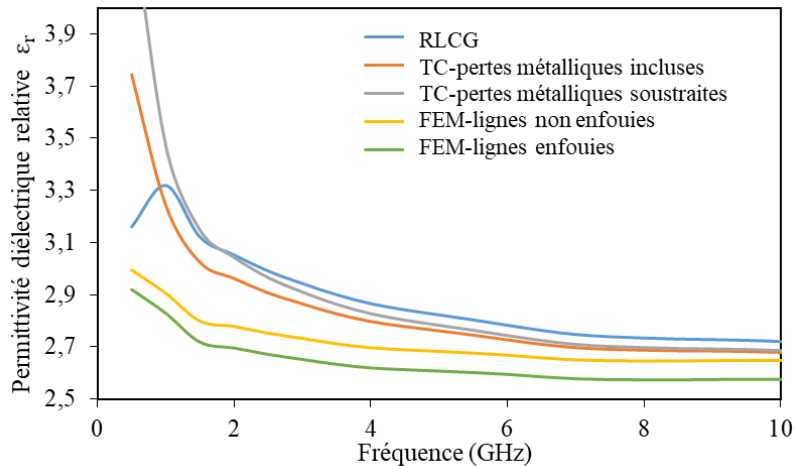


Figure IV-36. Zoom sur les évolutions fréquentielles des permittivités relatives  $\epsilon_r$  pour le PLA dans la bande de fréquences (0,5 – 10 GHz).

Nous observons les mêmes allures que pour le substrat CP à savoir une permittivité relative plus élevée pour la méthode de transformation conforme avec soustraction des pertes métalliques ( $\epsilon_r = 3,5$  à 1 GHz). La permittivité relative la plus faible est obtenue avec la méthode numérique dans le cas des lignes enfouies ( $\epsilon_r = 2,8$  à 1 GHz). Toutefois, l'évolution fréquentielle de la permittivité relative obtenue par la méthode analytique des éléments RLCG pour le PLA est différente.

La figure IV-37 illustre les écarts relatifs relevés dans le cas des différentes approches par rapport aux résultats issus de la méthode numérique qui prend en compte l'enfouissement des lignes, prise comme référence. Nous constatons qu'en hautes fréquences (au-delà de 10 GHz), les différences sont faibles (< 5 %). En revanche, les méthodes analytiques affichent des différences plus significatives en basses fréquences. La différence entre les deux méthodes numériques, lignes enfouies et non enfouies, est quasiment nulle.

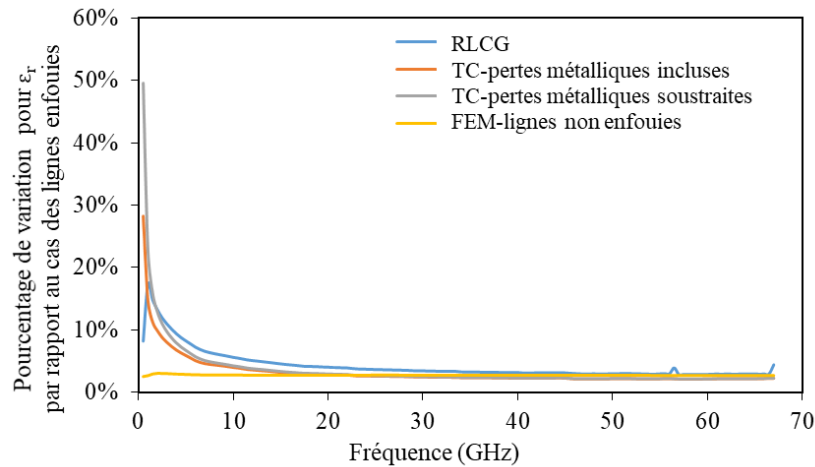


Figure IV-37. Evolutions fréquentielles de la différence relative de  $\epsilon_r$  pour le PLA, la méthode de référence est FEM lignes enfouies.

La figure IV-38 représente les écarts types relatifs sur la détermination de la permittivité diélectrique relative, issus des dix couples de lignes ( $L_1$ - $L_2$ ) dont nous disposons pour chaque fréquence pour les deux biopolymères. Nous exposons uniquement les résultats pour la méthode prise comme référence (FEM, lignes enfouies). Au-delà de 5 GHz, l'écart type relatif sur  $\epsilon_r$  pour les deux biopolymères reste très faible (inférieur à 2,5 %). Néanmoins, nous pouvons noter que l'amplitude de l'écart type sur les résultats de la permittivité diélectrique relative du CP est deux fois plus élevée (14 %) que celle du PLA (7 %) à 0,5 GHz. Ces valeurs bien qu'importantes ne sont pas un frein à l'application de ces biopolymères dans le domaine microondes, en particulier, pour des applications au-delà du gigahertz.

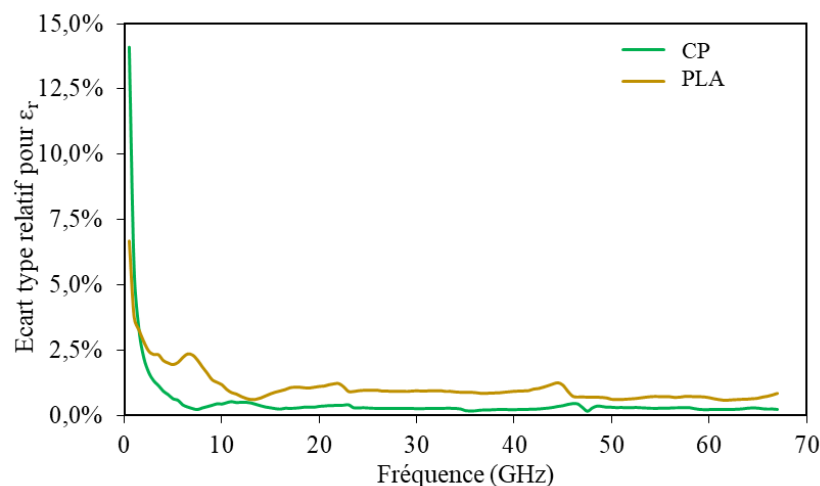


Figure IV-38. Evolutions fréquentielles des écarts types relatifs pour la permittivité relative  $\epsilon_r$  dans le cas du CP et du PLA.

Une comparaison des résultats de  $\epsilon_r$  obtenus par la méthode numérique (FEM) pour des lignes enfouies dans les substrats de PLA et de CP [17] et les valeurs de  $\epsilon_r$  trouvées dans la

littérature pour le PLA est présentée dans le tableau IV-3. Tout d’abord, nous remarquons que les résultats sont à peu près du même ordre de grandeur, l’écart entre les valeurs est principalement dû à la différence de PLA. En fait, dans [18] et [19], le PLA caractérisé est un PLA rigide imprimé en 3D, ce PLA est obtenu par échauffement à haute température. Dans le cas de la référence [19], il existe une légère anisotropie de la permittivité complexe probablement due au processus d’impression 3D. Rappelons que les échantillons caractérisés au cours de cette thèse sont des films souples et transparents de quelques centaines de micromètres. Il apparaît assez évident que le processus de fabrication des biopolymères affecte leurs propriétés. Dans notre cas, la dissolution des granules dans le chloroforme à la température ambiante a certainement un impact sur les propriétés chimiques, mécaniques et électriques du film de PLA. Pour le biopolymère CP, ses propriétés diélectriques sont inconnues à l’heure actuelle. A partir du tableau ci-après, nous constatons que la permittivité diélectrique relative du CP est légèrement inférieure à celle du PLA.

*Tableau IV-3. Comparaison de la permittivité diélectrique relative pour le PLA et le CP.*

| <b>Fréquence</b>                     | <b>10 GHz</b>                   | <b>40 GHz</b> | <b>60 GHz</b> |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------|
| <b>Résultats obtenus pour le CP</b>  | 2,39                            | 2,36          | 2,35          |
| <b>Résultats obtenus pour le PLA</b> | 2,55                            | 2,54          | 2,52          |
| <b>Littérature pour le PLA</b>       | 3,471 / 3,549 [18]<br>2,75 [19] | 2,86 [19]     | 2,84 [19]     |

#### **IV.4.3. Tangente de l’angle de pertes**

Après la présentation de la synthèse des mesures de la permittivité diélectrique relative, nous nous intéressons dans cette partie, à la tangente de l’angle de pertes. Comme présenté dans la partie IV.3.2.2, les valeurs de  $\tan\delta$  calculées par la méthode de transformation conforme sans soustraction des pertes métalliques sont très élevées (Figure IV-24), les pertes métalliques et diélectriques sont cumulées. Ces résultats ne sont donc pas très significatifs, et nous ne les intégrons pas dans la comparaison.

Nous présentons en figure IV-39, les résultats obtenus par les méthodes analytiques (RLCG et transformation conforme avec soustraction des pertes métalliques) et par la méthode numérique (lignes enfouies et non enfouies) dans le cas du CP.

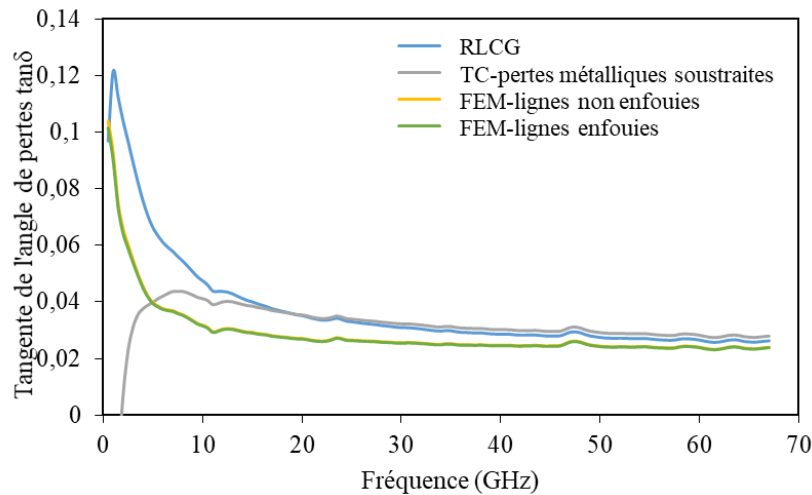


Figure IV-39. Evolutions fréquentielles de la tangente de l'angle de pertes pour le CP.

Au-delà d'une vingtaine de gigahertz, nous observons que la tangente de l'angle de pertes obtenue par la méthode de transformation conforme (TC- pertes métalliques soustraites) et la méthode des éléments RLCG, a une évolution identique ( $\tan\delta \approx 0,035$ ). Par ailleurs, les tangentes de l'angle de pertes calculées par la méthode numérique (lignes enfouies et non enfouies) sont identiques sur toute la bande de fréquences (0,5 - 67 GHz) ( $\tan\delta \approx 0,03$ ). Par contre, les résultats obtenus par les méthodes analytiques (TC-pertes métalliques soustraites et RLCG) sont assez différents en basses fréquences. Nous constatons que la tangente de l'angle de pertes obtenue par la méthode des éléments RLCG est à peu près égale 0,1 à 2 GHz, alors que celle obtenue par la méthode de transformation conforme est négative de 0,5 GHz jusqu'à 2 GHz, en raison de la limitation de cette méthode en basses fréquences. Les explications de ce problème ont été données précédemment à la fin de la partie IV-3.2.2.

La différence relative (en pourcentage), entre les valeurs obtenues pour la tangente de l'angle de pertes à partir des différentes méthodes, en prenant comme référence les valeurs issues de la méthode numérique qui tient compte de l'enfouissement des lignes, est donnée sur la figure IV-40. Tout d'abord, nous constatons que la différence entre les deux méthodes numériques est nulle. Comme déjà remarqué, l'enfouissement des lignes n'a pas de répercussion sur la valeur de  $\tan\delta$  dans l'approche numérique. Par contre, la différence entre les valeurs de  $\tan\delta$  calculées par les méthodes analytiques et celles obtenues par la méthode numérique avec les lignes enfouies est importante. Celle-ci passe de 10 % - 30 % à 67 GHz à plus de 50 % à 10 GHz.

Cette différence montre l'intérêt de l'utilisation de la méthode numérique pour la détermination des pertes diélectriques.

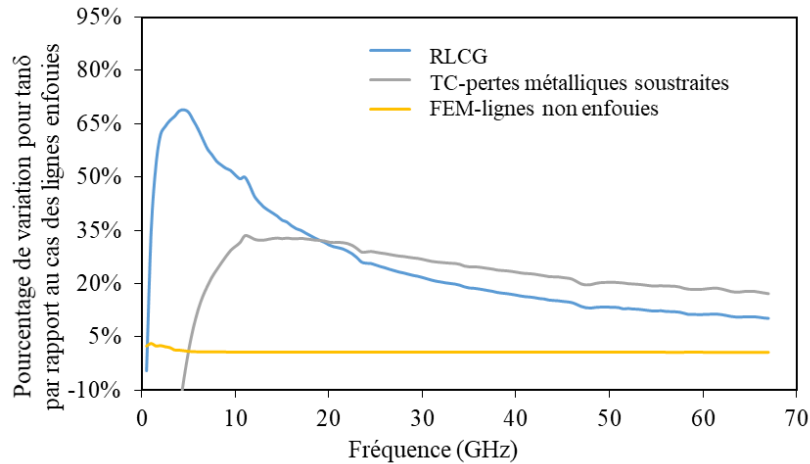


Figure IV-40. Evolutions fréquentielles de la différence relative de  $\tan\delta$  pour le CP, la méthode de référence est FEM lignes enfouies.

Enfin, nous proposons de comparer les tangentes de l'angle de pertes obtenues pour le substrat de PLA à partir des différentes méthodes. La figure IV-41 regroupe les résultats de la tangente de l'angle de pertes obtenus par les méthodes analytiques (RLCG et TC-pertes métalliques soustraites) et la méthode numérique (lignes enfouies et non enfouies) dans la bande de fréquences (0,5 – 67 GHz). Le premier constat est que les évolutions fréquentielles des valeurs de  $\tan\delta$  obtenues pour l'ensemble des méthodes sont semblables. Nous remarquons également que les valeurs de  $\tan\delta$  calculées par la méthode des éléments RLCG sont plus élevées ( $\tan\delta = 0,030$  à 30 GHz), suivie par celles déterminées par la méthode de transformation conforme avec soustraction des pertes métalliques ( $\tan\delta = 0,025$  à 30 GHz). Les valeurs de  $\tan\delta$  calculées par la méthode numérique (lignes enfouies et non enfouies) sont les plus faibles ( $\tan\delta = 0,019$  à 30 GHz).

Nous notons également qu'en basses fréquences, la valeur de la tangente de l'angle de pertes est négative (de 0,5 GHz à 1 GHz) pour l'ensemble des méthodes proposées. En fait, la valeur moyenne de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et de l'épaisseur ( $t$ ) calculée pour les lignes métalliques est faible, ce qui engendre des pertes métalliques importantes en basses fréquences. Par conséquent, une légère augmentation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et de l'épaisseur ( $t$ ) des lignes métalliques, peut avoir un impact sensible sur la  $\tan\delta$  en basses fréquences.

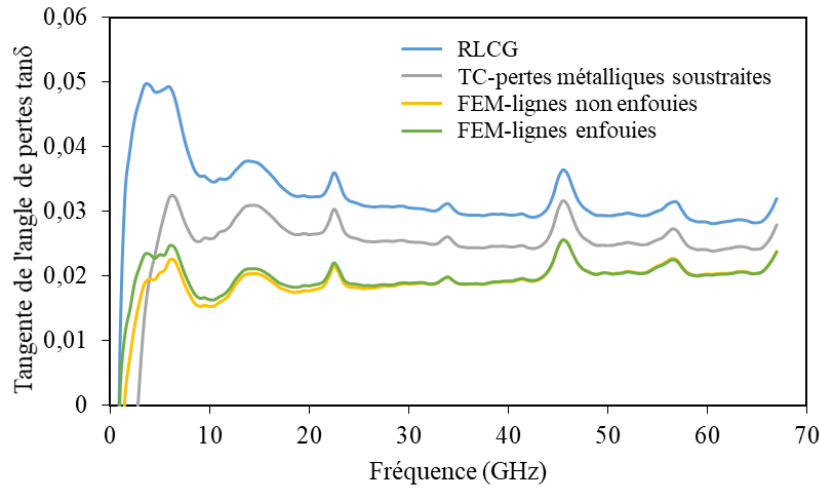


Figure IV-41. Evolutions fréquentielles des tangentes de l'angle de pertes  $\tan\delta$  pour le PLA.

Comme pour le CP, nous proposons en figure IV-42 d'évaluer la différence relative (en pourcentage) entre les valeurs obtenues pour la tangente de l'angle de pertes à partir des méthodes analytiques et de la méthode numérique (lignes non enfouies) par rapport à la méthode numérique qui tient compte de l'enfouissement des lignes dans le biopolymères (référence).

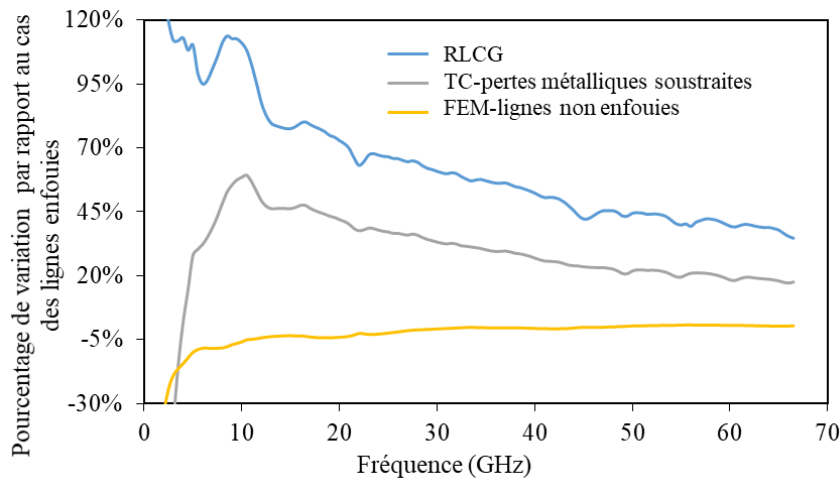


Figure IV-42. Evolutions fréquentielles de la différence relative de  $\tan\delta$  pour le PLA, la méthode de référence est FEM lignes enfouies.

Nous remarquons qu'en hautes fréquences, les pourcentages de variations sont quasiment stables pour la méthode numérique des lignes non enfouies par rapport aux lignes enfouies ( $\approx 0\%$ ) (courbe jaune). Par ailleurs, les différences entre les résultats analytiques et les résultats numériques pris pour référence (lignes enfouies) sont importantes. A 67 GHz, la valeur de la tangente de l'angle de pertes obtenue par la méthode de transformation conforme est 20 % plus élevée que celle issue du modèle numérique (lignes enfouies), alors que celle obtenue par la méthode des éléments RLCG est 40 % plus élevée qu'estimée pour cette même référence. Ces



différences sont encore plus élevées pour les basses fréquences (au-delà de 100 % pour la méthode RLCG).

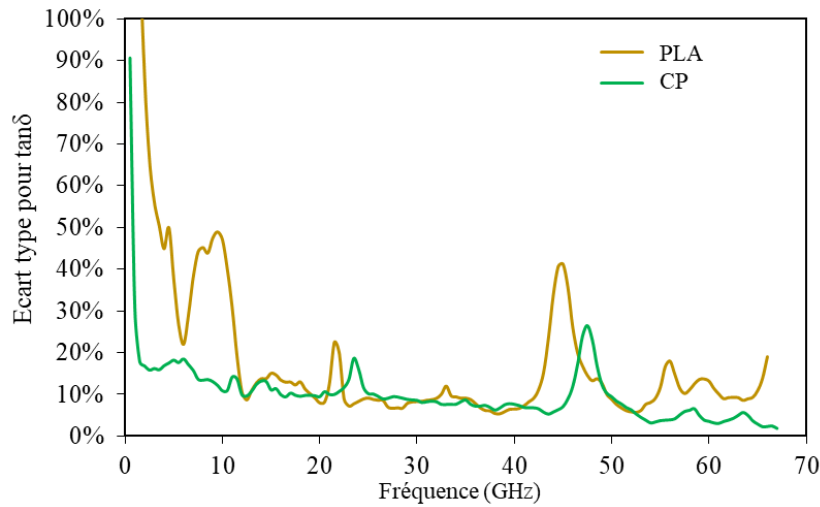


Figure IV-43. Evolutions fréquentielles des écarts types relatifs pour la tangente de l'angle de pertes dans le du CP et du PLA.

La figure IV-43 représente les écarts types relatifs pour la tangente de l'angle de pertes déterminée par la méthode numérique de référence (lignes enfouies), pour les dix couples de lignes CPW, par rapport à leur valeur moyenne. Les écart-types relatifs sont déterminés pour les deux biopolymères. Nous remarquons que l'écart-type relatif obtenu pour le PLA est supérieur à 40 % en dessous de 10 GHz, et qu'il est de l'ordre de 20 % pour les fréquences au-delà de 10 GHz. L'écart type relatif obtenu pour le CP est quant à lui généralement inférieur à 25 % au-delà de 2 GHz.

Le tableau IV-4 compare la tangente de l'angle de pertes obtenue par la méthode numérique des lignes enfouies pour le PLA et le CP [17] et les valeurs trouvées dans la littérature, pour les fréquences de 10 GHz, 40 GHz et 60 GHz. Nous remarquons que les valeurs obtenues pour  $\tan\delta$  dans le cas du PLA restent proches des valeurs trouvées dans la littérature. Nous rappelons que le petit écart entre les valeurs est principalement imputable à la différence de PLA caractérisé. Finalement, la tangente de l'angle de pertes obtenue pour le CP est légèrement supérieure de celle du PLA.

Tableau IV-4. Comparaison de la tangente de l'angle de pertes pour le PLA et le CP.

| Fréquence                     | 10 GHz                                  | 40 GHz      | 60 GHz      |
|-------------------------------|---|-------------|-------------|
| Résultats obtenus pour le CP  | 0,031                                   | 0,024       | 0,024       |
| Résultats obtenus pour le PLA | 0,016                                   | 0,019       | 0,020       |
| Littérature pour le PLA       | -0,001 / 0,073 [18]<br>0,011±0,002 [19] | 0,0134 [19] | 0,0151 [19] |

#### IV.4.4. Conclusion

Dans cette partie du chapitre, nous avons comparé les résultats de la permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) et de la tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ) obtenus pour les substrats de PLA et de CP, en utilisant des méthodes analytiques (RLCG et transformation conforme) et une méthode numérique. En hautes fréquences, les résultats de la permittivité relative, issus des cinq modèles considérés sont très proches, alors que les résultats de  $\tan\delta$  obtenus par les méthodes analytiques sont plus élevés que ceux issus de la méthode numérique. Cependant, selon la méthode considérée une différence sensible est remarquée en basses fréquences. De ce fait, nous avons choisi de nous baser sur les résultats obtenus par la méthode numérique (lignes enfouies) qui représente au mieux la configuration des lignes coplanaires caractérisées. Ce que l'on peut retenir est que la permittivité diélectrique relative et la tangente de l'angle de pertes ( $\epsilon_r/\tan\delta$ ) pour les substrats de PLA et de CP à des fréquences supérieures à 20 GHz sont de l'ordre de (2,54/0,019) et (2,36/0,025) respectivement.

## Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre consiste à déterminer les propriétés diélectriques des matériaux biopolymères PLA et CP à partir de mesures large bande de paramètres S. La première partie a permis de rappeler les éléments de base pour la caractérisation hyperfréquence de lignes coplanaires. En particulier, nous avons rappelé la définition des matrices [S] et chaîne (ABCD) d'un quadripôle et les formules de passage de la matrice [S] à la matrice chaîne. Cette dernière permet l'extraction de la constante de propagation d'une ligne coplaire de manière simple. Nous avons également présenté le banc de mesure (analyseur de réseau et système de mesure sous pointes) des paramètres S dans la bande de fréquences (0,5 – 67 GHz). Les résultats de mesure des paramètres S de quelques lignes réalisées sur les substrats de PLA et de CP sont exposés à la fin de cette partie du chapitre.

La seconde partie du chapitre est dédiée à l'extraction de la constante de propagation à partir des mesures de paramètres S en se basant sur une méthode utilisant deux lignes de longueurs différentes. Les premiers résultats montrent que les deux biopolymères (PLA et CP) n'ont pas de pertes diélectriques excessives et peuvent donc être utilisés en tant que substrat pour des applications microondes. Ensuite, nous avons déterminé la permittivité diélectrique effective des lignes coplanaires déposées sur les substrats de PLA et de CP. Cette propriété nous donne une première estimation de la permittivité diélectrique relative des substrats, mais elle ne permet pas de prédire les pertes diélectriques dans le substrat. De ce fait, deux méthodes analytiques et une méthode numérique permettant la détermination de la permittivité diélectrique relative et de la tangente de l'angle de pertes sont élaborées dans la troisième partie. Nous avons commencé par une méthode analytique basée sur les éléments RLCG de la ligne coplaire. Les résultats obtenus de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et de la tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ) pour le CP sont présentés. Cependant, cette méthode suppose que le substrat soit d'épaisseur infinie. Afin de lever cette hypothèse, nous avons mis en œuvre une deuxième méthode prenant en compte l'épaisseur finie du substrat, la méthode de transformations conformes. Celle-ci en plus de prendre en compte l'épaisseur finie du substrat. Au-dessus de 10 GHz, les résultats obtenus pour  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$ , par les deux méthodes analytiques pour le CP, sont proches.

Suite aux résultats obtenus par les méthodes analytiques, une simulation numérique par la méthode des éléments finis (FEM) est proposée. Cette méthode nous a permis de simuler la structure réelle des lignes coplanaires réalisées au cours de cette étude, à savoir des lignes métalliques enfouies dans les substrats. Nous avons comparé ce modèle prenant en compte

l'enfouissement des lignes à celui considérant des lignes déposées sur la surface du substrat. La permittivité diélectrique relative obtenue pour les lignes enfouies est légèrement inférieure à celle trouvée pour les lignes non enfouies. En revanche, aucun impact n'est remarqué sur la tangente de l'angle de pertes.

Dans la dernière partie du chapitre, les résultats obtenus pour la permittivité diélectrique relative et la tangente de l'angle de pertes d'une part par les méthodes analytiques (méthode RLCG et méthode de transformations conformes) et d'autre part par la méthode numérique (lignes enfouies et non-enfouies) ont été confrontées dans le cas des deux substrats PLA et CP. Pour la permittivité diélectrique relative, les différentes méthodes donnent des résultats généralement très proches en hautes fréquences ( $> 10$  GHz), alors que pour la tangente de l'angle de pertes, les résultats acquis au moyen de la méthode numérique sont plus faibles que ceux issus des méthodes analytiques. En revanche, des différences sont relevées en basses fréquences pour  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$  obtenus par les différentes méthodes. Nous avons comparé les résultats obtenus à partir de la méthode qui modélise au plus près les lignes caractérisées (méthode numérique avec lignes enfouies) avec les valeurs trouvées dans la littérature pour le PLA. La comparaison montre globalement un bon accord. La permittivité relative et la tangente de l'angle de pertes ( $\epsilon_r/\tan\delta$ ) extraites sont respectivement autour de (2,54/0,019) et (2,36/0,025) pour le PLA et le CP sur une bande de fréquences allant de 20 GHz à 67 GHz.

Enfin, les différents résultats obtenus pour le biopolymère CP montrent que celui-ci est aussi un bon candidat pour être utilisé en tant que substrat pour des applications microondes. Ce dernier biopolymère n'étant pas encore étudié par ailleurs, aucune valeur n'est disponible dans la littérature. Cette étude met donc à disposition de la communauté scientifique des résultats intéressants.

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] D. A. Frickey, « Conversions between S, Z, Y, H, ABCD, and T parameters which are valid for complex source and load impedances », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 42, no 2, p. 205- 211, February. 1994.
- [2] J. A. Dobrowolski, « Scattering Parameters in RF and Microwave Circuit Analysis and Design », Artech House, 2016.
- [3] J. Zhang and T. Y. Hsiang, « Extraction of Subterahertz Transmission-line Parameters of Coplanar Waveguides », *PIERS Online*, vol. 3, no 7, p. 1102- 1106, 2007.
- [4] H. Eul and B. Schiek, « Thru-Match-Reflect: One Result of a Rigorous Theory for De-Embedding and Network Analyzer Calibration », 18th European Microwave Conference, p. 909- 914, September. 1988.
- [5] A. Lord, « Advanced RF Calibration Techniques », Cascade Microtech, p. 30.
- [6] A. Davidson, K. Jones, and E. Strid, « LRM and LRRM Calibrations with Automatic Determination of Load Inductance », 36th ARFTG Conference Digest, Monterey, CA, USA, p. 57- 63, November. 1990.
- [7] M.-Q. Lee and S. Nam, « An accurate broadband measurement of substrate dielectric constant », *IEEE Microw. Guid. Wave Lett.*, vol. 6, no 4, p. 168- 170, April. 1996.
- [8] W. B. Weir, « Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies », *Proc. IEEE*, vol. 62, no 1, p. 33- 36, January. 1974.
- [9] J. A. Reynoso- Hernández, C. F. Estrada- Maldonado, T. Parra, K. Grenier, et J. Graffeuil, « An improved method for the wave propagation constant  $\gamma$  estimation in broadband uniform millimeter-wave transmission line », *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 22, no 4, p. 268- 271, août 1999.
- [10] C. L. Holloway and E. F. Kuester, « A quasi-closed form expression for the conductor loss of CPW lines, with an investigation of edge shape effects », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 43, no 12, p. 2695- 2701, December. 1995.
- [11] W. Heinrich, « Quasi-TEM description of MMIC coplanar lines including conductor-loss effects », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 41, no 1, p. 45- 52, January. 1993.
- [12] A.V.Bakshi, « Transmission Lines And Waveguide », Technical Publications, 2009.
- [13] M. Wojnowski, M. Engl, V. Issakov, G. Sommer, and R. Weigel, « Accurate broadband RLCG-parameter extraction with TRL calibration », 71st ARFTG Microwave Measurement Conference, Atlanta, USA, p. 1- 6, June. 2008.
- [14] M. J. Degerstrom, B. K. Gilbert, and E. S. Daniel, « Accurate resistance, inductance, capacitance, and conductance (RLCG) from uniform transmission line measurements », 2008 IEEE-EPEP Electrical Performance of Electronic Packaging, Rochester, USA, p. 77- 80, October. 2008.

- [15] R. Simons, « Coplanar Waveguide Circuits, Components, and Systems », Wiley Online Books, April. 2001.
- [16] P.-Y. Cresson, Y. Orlic, J.-F. Legier, E. Paleczny, L. Dubois, N. Tiercelin, P. Coquet, P. Pernod, and T. Lasri, « 1 to 220 GHz Complex Permittivity Behavior of Flexible Polydimethylsiloxane Substrate », *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.*, vol. 24, no 4, p. 278- 280, April. 2014.
- [17] G. Boussatour, P. Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, and T. Lasri, « Dielectric Characterization of Polylactic Acid Substrate in the Frequency Band 0.5-67 GHz », *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.*, vol. 28, no 5, p. 374-376, March. 2018.
- [18] E. Huber, M. Mirzaee, J. Bjorgaard, M. Hoyack, S. Noghianian, and I. Chang, « Dielectric property measurement of PLA », *IEEE International Conference on Electro Information Technology (EIT)*, Grand Forks, USA, p. 0788- 0792, May. 2016.
- [19] J. M. Felício, C. A. Fernandes, and J. R. Costa, « Complex permittivity and anisotropy measurement of 3D-printed PLA at microwaves and millimeter-waves », *22nd International Conference on Applied Electromagnetics and Communications (ICECOM)*, Dubrovnik, Croatia, p. 1- 6, September. 2016.







**Conclusion générale  
et  
perspectives**



## **Conclusion générale et perspectives**

Les biopolymères sont aujourd'hui des matériaux pleins de promesses, afin de remplacer les polymères conventionnels à base de pétrole, dans différents domaines d'applications. La mise à disposition de tels matériaux aurait un impact environnemental sensible puisqu'elle permettrait de réduire de manière drastique les déchets issus de l'utilisation des polymères traditionnels. Dans ce travail, nous nous intéressons plus précisément à la caractérisation thermique et diélectrique de films biopolymères. La connaissance de ces propriétés est une étape primordiale pour leur exploitation dans les applications électroniques, plus particulièrement en électronique flexible hautes fréquences. Dans ce cadre, nous avons mesuré la conductivité thermique et la permittivité diélectrique complexe de deux biopolymères, l'acide poly lactique et le palmitate de cellulose. Parmi les différentes techniques disponibles pour la détermination de la conductivité thermique, nous avons choisi la méthode  $3\omega$ . Celle-ci est basée sur la mesure des oscillations de température au niveau d'une ligne métallique au contact de la surface du matériau sous test. En ce qui concerne la mesure de la permittivité diélectrique complexe, nous avons retenu la méthode des deux lignes. Celle-ci exploite la caractérisation des paramètres S de lignes coplanaires sur une bande de fréquences allant de 0,5 GHz à 67 GHz. Cette étude participe à l'effort de recherche pour l'exploitation de polymères biosourcés en tant que diélectriques dans de nombreuses applications électroniques telles que les isolants, les intermétalliques et les substrats. Aujourd'hui, des défis restent encore à relever en termes de fabrication de biopolymères dont les performances permettraient d'envisager le remplacement des polymères classiques, généralement pétrosourcés. Parmi les challenges, la réalisation de lignes métalliques sur ce type de matériaux est un enjeu fort. En effet, l'une des difficultés majeures pour l'utilisation des matériaux biopolymères en tant que substrat pour l'électronique flexible est la réalisation de structures métalliques planaires en surface de ces matériaux. Le procédé classiquement utilisé pour le dépôt de lignes à la surface d'un matériau est la photolithographie. Or, dans le cas de matériaux biopolymères, un tel procédé est susceptible de les endommager. En conséquence, deux procédés sont proposés pour la réalisation de lignes métalliques sur la surface de films de PLA et de CP afin de mesurer leur conductivité thermique et leur permittivité diélectrique complexe, la technique de transfert et la méthode dite du "shadow mask".

Dans le premier chapitre nous avons d'abord présenté, au travers d'un bref état de l'art, l'intérêt des matériaux biopolymères et leurs différents domaines d'application puis nous avons

mis l'accent sur les applications électroniques. Une description plus détaillée des biopolymères sélectionnés, le PLA et le CP, est donnée à la fin de cette partie. Dans la deuxième partie de ce chapitre introductif sont rappelées les propriétés thermiques des matériaux et les différentes techniques de caractérisation. La dernière partie quant à elle est focalisée sur les propriétés diélectriques des matériaux et les différentes méthodes de caractérisation hautes fréquences.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des travaux pour le développement de deux méthodes permettant la réalisation des lignes métalliques sur les biopolymères de PLA et de CP. Après la réalisation des films biopolymères, en utilisant un procédé d'écoulement pour les films épais et le "spin-coating" pour les films minces, nous avons mis en œuvre une méthode de transfert pour la fabrication des lignes métalliques sur les films biopolymères. Cette méthode de fabrication est compatible avec la réalisation des lignes coplanaires (largeur supérieure à 30  $\mu\text{m}$ ). En revanche, elle ne l'est pas avec la réalisation des lignes filamenteuses (largeur inférieure à 30  $\mu\text{m}$ ) utilisées pour la mesure de la conductivité thermique. A la lumière des résultats, nous avons opté pour la méthode du "shadow mask" pour le dépôt des lignes filamenteuses sur les films épais et minces de PLA et de CP. Un masque mécanique en nickel a permis l'obtention de lignes filamenteuses compatibles avec la méthode de mesure de la conductivité thermique.

Une fois le procédé technologique de fabrication des structures de test stabilisé, les étapes de caractérisation ont alors été entreprises. Nous présentons dans le troisième chapitre les résultats de mesure de la conductivité thermique par la méthode  $3\omega$ . Les résultats de mesure de la tension au troisième harmonique  $V_{3\omega}$  montrent un bon accord avec les résultats du modèle analytique proposé par D. G. Cahill qui se base sur quelques hypothèses simplificatrices telles qu'un substrat d'épaisseur infinie et une ligne conductrice d'épaisseur nulle. La conductivité thermique moyenne mesurée est de 0,188  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le film de PLA épais et de 0,299  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le film de CP épais. Nous avons également montré que la conductivité mesurée pour des films minces sur borosilicate est plus faible que celle obtenue pour les films épais, cette valeur est de 0,118  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le PLA et de 0,208  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le CP. Une deuxième méthode analytique prenant en compte l'épaisseur finie du substrat (film épais seul ou bicouche film mince/substrat) est proposée. Une comparaison avec le modèle de D. G. Cahill (substrat d'épaisseur supposée infinie) montre que la prise en compte de l'épaisseur finie du substrat apparaît pour les oscillations de température aux basses fréquences. Ensuite, une simulation numérique basée sur la méthode des éléments finis est envisagée. Cette simulation permet de voir l'impact de quelques paramètres, tels que l'épaisseur et la géométrie de la ligne et les conditions aux limites, sur les oscillations de température au niveau de la ligne métallique. Les

différents résultats relevés permettent de conclure que seule la prise en compte de l'épaisseur finie de la ligne métallique à un impact sur les oscillations de température. Néanmoins, cette variation n'affecte pas la détermination de la conductivité thermique de matériau sous test.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les résultats de mesure des paramètres S des lignes coplanaires déposées sur les films épais de PLA et de CP, dans la bande de fréquences (0,5 GHz – 67 GHz). Une méthode permettant de déterminer la constante de propagation des lignes coplanaires a été décrite. Celle-ci basée sur la mesure de paramètres S de deux lignes de longueurs différentes, est exploitée dans le calcul de la permittivité diélectrique effective. Cette dernière nous donne une première estimation de la valeur de la permittivité relative, mais ne prédit pas les pertes diélectriques dans les substrats de PLA et de CP. Puis, nous avons proposé deux méthodes analytiques et une méthode numérique pour la détermination de la permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) et la tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ) du film de biopolymère CP. Les méthodes analytiques sont basées sur quelques hypothèses, telles qu'un substrat d'épaisseur infinie avec prise en compte de l'existence de pertes métalliques, pour la méthode des éléments RLCG et un substrat d'épaisseur finie, pour la méthode de transformation conforme. Cette dernière permet le calcul de  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$  avec et sans prise en compte des pertes métalliques. Enfin, nous avons mis en place une modélisation numérique afin d'avoir l'impact de l'enfouissement des lignes coplanaires, dans le substrat biopolymère, sur la permittivité diélectrique complexe. Dans la dernière partie de ce chapitre, une synthèse des résultats obtenus pour la permittivité diélectrique relative et la tangente de l'angle de pertes pour les deux biopolymères, PLA et CP, est élaborée. En hautes fréquences, nous avons remarqué que les permittivités diélectriques relatives issues des méthodes analytiques et de la méthode numérique sont très proches. Cependant, la tangente de l'angle de pertes obtenue par les méthodes analytiques est plus élevée que celle déterminée par la méthode numérique. En basses fréquences, une différence notable est notée pour les différentes méthodes. Compte tenu de la topologie des lignes métalliques réalisées, nous avons pris en considération les résultats obtenus par la méthode numérique qui permet de prendre en compte l'enfouissement des lignes dans les substrats de PLA et de CP. Au-delà de 10 GHz, les valeurs moyennes de la permittivité relative et de la tangente de l'angle de pertes ( $\epsilon_r/\tan\delta$ ) pour les substrats de PLA et de CP, sont de l'ordre de (2,54/0,019) et (2,36/0,017) respectivement.

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse représentent une première étape dans la perspective de l'exploitation de films de biopolymères pour des applications microondes. Aujourd'hui, à l'issue de ce travail, les procédés technologiques et les méthodes de

caractérisation sont en place. Aussi différents prolongements peuvent être envisagés. Très rapidement d'autres biopolymères, potentiellement intéressants pour ce type d'applications, peuvent être caractérisés. Nous pouvons citer à titre d'exemple le laurate de cellulose et l'octanoate de cellulose. Ces deux biopolymères, en cours de développement avec nos partenaires de l'université d'Artois, promettent des propriétés semblables à celles des polymères classiques. Comme pour le palmitate de cellulose, le coût de fabrication de ces matériaux est faible. Par ailleurs, les procédés technologiques développés au cours de cette thèse pour la réalisation des lignes métalliques sur les biopolymères, à savoir la technique de transfert et la technique du "shadow mask", peuvent être utilisés pour la réalisation de différents circuits sur substrats biopolymères. Par exemple, les dispositifs tels que les filtres, les antennes et les réseaux d'adaptation d'impédance. En réalité, des biopolymères ont été déjà utilisés dans des applications électroniques. A ce titre nous pouvons citer le PLA fabriqué par impression 3D qui a été exploité en tant que substrat pour la fabrication des tags RFID ou encore pour la réalisation des antennes. Le remplacement de ce type de PLA, relativement rigide, par un film souple apporterait plus de flexibilité pour ce type d'applications.

Par ailleurs, nous envisageons aussi de remplacer la couche d'or des lignes conductrices par des métaux solubles dans des solutions aqueuses, par exemple le magnésium (Mg) et le molybdène (Mo). Cette valorisation permettra le développement de composants/dispositifs 100 % biodégradables. Il est aussi possible d'utiliser des polymères conducteurs tels que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le polyaniline (PAni) pour les applications qui nécessitent plus de souplesse.

Enfin, des améliorations peuvent être aussi apportées aux films biopolymères afin de diminuer leurs sensibilités aux températures élevées et aux produits chimiques. Une des voies d'amélioration est le mélange de biopolymères. Cette solution constitue une méthode alternative intéressante dans la perspective de développement de nouveaux matériaux présentant des propriétés améliorées. Néanmoins, cela reste une étape difficile dans l'optique de la proposition de nouveaux biopolymères car la plupart de ces matériaux ne sont pas facilement miscibles entre eux. L'optimisation des propriétés difficiles à obtenir avec un seul biopolymère grâce aux mélanges de biopolymères reste un champ d'investigation largement ouvert.







# **Production scientifique**



## Production scientifique

### Revues scientifiques :

G. Boussatour, P-Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, T. Lasri.

**“Dielectric characterization of polylactic acid substrate in the frequency band 0.5 - 67 GHz”**, IEEE Microwave and Wireless Components Letters, vol. 28, no 5, p. 374-376, May, 2018.

G. Boussatour, P-Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, J.F. Brun, T. Lasri.

**“Measurement of the thermal conductivity of flexible biosourced polymers using the 3-omega method”**, Polymer Testing, vol. 70, p. 503-510, Sept, 2018

### Communication internationale :

G. Boussatour, P-Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, T. Lasri.

**“Characterization of biodegradable and biosourced polylactic acid (PLA) substrate in a wide frequency range (0.5–26 GHz)”**, Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP), 20-22 Sept. 2017, Pavia - Italy.

### Communications nationales :

G. Boussatour, P-Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, T. Lasri.

**“Caractérisation large bande de lignes coplanaires réalisées sur un substrat de biopolymère biosourcé: l’Acide Poly Lactique (PLA) “**, Télécom’2017 & 10<sup>ème</sup> JFMMA, 10, 11 et 12 Mai. 2017, Rabat - Maroc.

G. Boussatour, P-Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, T. Lasri.

**“Détermination large bande de la permittivité diélectrique de substrats biosourcés et biodégradables“**, XX<sup>èmes</sup> Journées Nationales Microondes, 16-19 mai. 2017, Saint-Malo.

G. Boussatour, P-Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, T. Lasri.

**“Caractérisation thermique de matériaux biosourcés et biodégradables par la méthode 3-omega“**, XIII<sup>ème</sup> Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois sur la Thermique des Systèmes, 22-24 mai. 2017, Saint-Lô.

G. Boussatour, P-Y. Cresson, B. Genestie, N. Joly, T. Lasri.

**“Caractérisation diélectrique des biopolymères biosourcés et biodégradables”**, 15<sup>ème</sup> édition des Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, 19-21 Mars. 2018, Paris.

## Résumé

Les matériaux biopolymères sont l'objet d'un engouement très fort pour des applications très variées dans de nombreux domaines d'activités où ils remplacent de plus en plus les polymères pétrosourcés. Compte tenu de leurs propriétés, parmi lesquelles la biocompatibilité, la biodégradabilité, la flexibilité et la légèreté, ils suscitent un intérêt croissant dans le domaine de l'électronique. Néanmoins, leur possible intégration dans l'électronique haute fréquence passe par l'étude de propriétés importantes telles que la conductivité thermique et la permittivité diélectrique complexe. Dans ce travail nous nous intéressons à deux biopolymères en particulier, l'acide poly lactique (PLA) et le palmitate de cellulose (CP).

L'extraction des propriétés de ces matériaux est réalisée au travers de la mise en œuvre de deux méthodes. La méthode  $3\omega$  pour la détermination de la conductivité thermique et la méthode dite des deux lignes pour la détermination de la permittivité diélectrique complexe. Cette dernière est mesurée sur une bande de fréquences allant de 0,5 à 67 GHz. Ces deux techniques de caractérisation requièrent la réalisation de lignes métalliques en surface des films biopolymères qui compte tenu de leur nature supportent mal les procédés de photolithographie. Aussi, des procédés alternatifs ont été développés pour répondre à ce challenge technologique. Ce travail expérimental est accompagné d'études de modélisation sur les deux volets, estimations de la conductivité thermique et de la permittivité diélectrique complexe des matériaux investigués. La confrontation des modèles proposés, analytiques et numériques, aux données expérimentales montre une bonne compréhension du problème de caractérisation de ces biopolymères.

**MOTS-CLES :** Biopolymères, électronique souple, conductivité thermique, méthode  $3\omega$ , permittivité diélectrique complexe, microondes.

### **Dielectric and thermal characterizations of biopolymer films for high frequency flexible electronics**

#### **Abstract**

Biopolymer materials attract significant attention in many fields where they tend to replace petrosourced polymers. Thanks to their properties, such as biocompatibility, biodegradability, flexibility and lightness, biopolymers are also increasingly used in many electronic applications. Nevertheless, their possible integration into high-frequency electronics requires the study of important properties such as thermal conductivity and dielectric complex permittivity. In this work we are interested in two biopolymers in particular, poly lactic acid (PLA) and cellulose palmitate (CP).

The extraction of the properties of these materials is carried out through the implementation of two methods. The means selected are the  $3\omega$  method for the thermal conductivity and the two-line method for the dielectric complex permittivity. This latter is measured in the frequency band 0.5 - 67 GHz. These two characterization techniques require the realization of metal lines on the surface of the biopolymer films. Since biopolymers are not compatible with classical photolithography method, an alternative processes have been developed to meet this technological challenge. This experimental work is accompanied by modeling studies on both aspects, estimates of the thermal conductivity and the complex dielectric permittivity of the investigated materials. The comparison of the proposed analytical and numerical models with the experimental data shows a good understanding of the problem of characterization of these biopolymers.

**KEYWORDS :** Biopolymers, flexible electronics, thermal conductivity,  $3\omega$  method, dielectric complex permittivity, microwaves.