

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue de l'obtention

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Electronique

Conception, réalisation et caractérisation des microcanaux
pour les applications microfluidiques

par

Matthieu GAUDET
Ingénieur EUDIL

Soutenue le 24 novembre 2006 devant la commission d'Examen :

P.A. Rolland Professeur de l'Université des Sciences et Technologies
de Lille

A.M. Gué Directeur de recherche au CNRS

Y. Chen Professeur à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Paris

L. Buchailot Directeur de recherche au CNRS

J.C. Camart Professeur de l'Université des Sciences et Technologies
de Lille

M. Guirardel chercheur au sein de RHODIA

F. Zoueshtiagh Maître de conférences de l'Université des Sciences et
Technologies de Lille

Résumé

Dans le contexte des laboratoires sur puce (LOC), le composant microfluidique de base reste avant tout le microcanal, indispensable au déplacement de colonnes de liquide au sein du microsystème. La géométrie du microcanal et sa conception technologique sont directement liées aux applications auxquelles sont dédiés les LOC. Les travaux rapportés reprennent l'ensemble des étapes de la réalisation de trois types de microcanaux originaux.

Le microcanal est d'abord considéré comme base de la fabrication d'une micropompe à contraction pariétale. Il s'agit d'une structure de multicouches utilisant différents oxydes et du nitrure de silicium. Le microcanal est ouvert par gravure au difluorure de xénon d'une couche sacrificielle de silicium polycristallin. Des électrodes déposées sur le microcanal permettent, sous l'effet de forces électrostatiques, l'effondrement des structures et la création d'un flux de liquide.

Nous nous intéressons ensuite à l'utilisation d'un phénomène de diffraction afin de réaliser le microcanal dans une couche de résine SU-8 en une unique étape d'exposition au rayonnement ultra-violet. Une étude basée sur l'évolution du coefficient d'absorption d'une couche de résine épaisse durant son exposition permet la mise en place d'un modèle analytique. Le microcanal obtenu supporte une pression de 207 bars.

Enfin, un nouveau type de microcanal basé sur l'utilisation d'une fente capillaire est utilisé pour la fabrication d'une source d'électronébulisation. Après la présentation du procédé de fabrication de tels structures, une étude, issue de résultat numérique, porte sur le remplissage spontané d'une fente capillaire ainsi qu'à la forme du ménisque dans le cas d'une structure dissymétrique afin d'améliorer son rendement d'ionisation. Les sources d'électronébulisation réalisées sont testées en spectrométrie de masse. Les spectres obtenus sont comparés à ceux générés par des sources standards.

« La science a fait de nous des dieux avant même que nous méritions d'être des hommes »

Jean Rostand, pensées d'un biologiste

Remerciement

Je voudrais, dans un premier temps, adresser mes remerciements sincères à Monsieur Alain Cappy de m'avoir accepté au sein de l'institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologies. Ceci m'a permis de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions grâce aux infrastructures multiples mises à notre disposition dans le laboratoire.

Je remercie également Jean-Christophe Camart, première personne à avoir misé sur l'étudiant Gaudet en tant qu'ingénieur commercial, première personne à avoir misé sur ce même étudiant en tant qu'apprenti chercheur. Je pense avoir compris quelque chose, par l'obtention des ces deux diplômes : Le business et la recherche n'ont rien à voir l'un et l'autre, mais ils sont indissociables dans le contexte de notre société moderne. Monsieur Camart est aussi en grande partie responsable de la réalisation de cette thèse. Merci de m'avoir permis d'y accéder, d'en avoir accepté la co-direction et d'avoir toujours répondu à mes requêtes.

Ces travaux ont été réalisés dans l'équipe « microsystèmes silicium » dirigée par monsieur Lionel Buchailot. Merci de m'avoir accueilli au sein de l'équipe, merci de m'avoir fait confiance, merci d'avoir assuré la co-direction de cette thèse, merci pour ta sincérité et la justesse de tes propos, tes nombreux conseils. Merci pour tout, chef...

Je tiens tout particulièrement à remercier mon collègue et ami, Steve Arscott. Tout a commencé par une histoire de manteau posé sur la chaise d'à côté. Depuis ce jour, on ne s'est plus quitté. Merci de m'avoir appris mon métier, de A à Z. Merci pour ces discussions sans fin que l'on a eues sur tant de sujets. Merci pour toutes les bouffes, toutes les bières, tous les bons moments. Merci de m'avoir supporté pour le meilleur et pour le pire, merci, merci, merci...

Je remercie également les membres du jury d'avoir dans un premier temps accepté de rendre un point de vue objectif sur les travaux effectués durant ces trois ans. Merci de m'avoir mis en confiance avant et pendant la soutenance. Merci aussi pour les encouragements témoignés suite à celle-ci.

Les membres de l'équipe, comment les oublier ! Votre accompagnement quotidien fut un réel plaisir. Ce bien être est pour beaucoup dans la réalisation de cette thèse. Sans votre soutien et vos sourires, ça n'aurait pas été la même chose. Malgré le travail fourni, je peux dire sans aucune honte que j'ai vraiment pris du bon temps à vos côtés. Merci beaucoup.

Le personnel de l'IEMN, que j'ai quotidiennement harcelé par des requêtes plus ou moins indispensables à l'avancée du travail, merci aussi à vous. J'ai vraiment été ravi de vous côtoyer d'un point de vue professionnel mais aussi d'un point de vue personnel.

Une petite pensée aussi, que dis-je, une énorme pensée à ceux qui ne font pas partie de la « maison » mais qui étaient malgré tout présents à mes côtés. Pour avoir réussi à supporter mes questionnements, mes doutes, mais aussi mes extravagances et mes délires, pour m'avoir fait passer de si bons moments les week-ends et jours fériés, merci à vous. Merci aussi, parce qu'en y réfléchissant bien, je ne serais certainement pas le même clown sans vous.

On dit souvent que la famille est là pour le meilleur et pour le pire. Vous savez, ce « pire » qui va crescendo, jusqu'à la date fatidique de la soutenance. On dira qu'ils en ont fait les frais. Ça n'a pas toujours dû être facile de me supporter. Vous vous en êtes sorti avec un calme inébranlable ou presque... C'est pourquoi je vous décerne le titre de la famille la plus classe du monde, avec mention très honorable. Merci à vous quatre.

Il me reste à remercier une demoiselle, je dirais même ma demoiselle. Celle qui, je peux le dire, a été au plus proche de l'action. Je sais que tu y tiens énormément. Je te remercie donc d'avoir repassé ma chemise, la veille de ma soutenance. Ça, ce sont les remerciements qui te tenaient à cœur. A moi, maintenant. Ma puce, je te remercie pour tout ce que tu es, pour ta douceur, ta patience, et l'amour que tu me portes. Merci, merci, merci.

Je remercie également Cyrille pour tous les grands conseils culinaires qu'il a pu me donner durant ces deux ans et demi passés ensemble. N'hésitez pas à le solliciter, il sera ravi.

Table des matières

Introduction Générale	10
Référence bibliographique	13
Chapitre 1 : Conception et réalisation d'une pompe par contractions pariétales de microcanaux microfluidiques	16
Résumé	16
Introduction	17
1. Etude de la gravure au XeF ₂	23
1.1. Principe de la gravure	23
1.2. Tests préalables	26
1.3. Test de sous gravure sur tri-couche	29
2. Micropompe péristaltique à contractions pariétales	35
2.1. Principe	35
2.2. Présentation de la géométrie	35
2.2.1. Le réservoir	35
2.2.2. Le microcanal	36
2.2.3. Les électrodes	36
3. Présentation de la fabrication	38
4. Tests en contractions	41
4.1. Tests en milieu sec	42
4.2. Tests en milieu liquide	43
Conclusion	45
Référence bibliographique	47

Chapitre 2 :	Conception et fabrication de microcanaux utilisant un Phénomène de diffraction	48
Résumé		48
Introduction		49
1.	Conception et modélisation	54
1.1	Théorie	54
1.2	Confrontation du phénomène à la configuration de l’aligneur	55
2.	Procédé technologique	58
2.1.	Description du procédé	58
2.2.	Détail sur certaines étapes technologiques	62
2.2.1.	Promoteur d’adhérence	62
2.2.2.	Détourage	63
2.2.3.	Libération du microcanal	64
3.	Modèle d’exposition d’une couche épaisse de SU8	66
3.1.	Exposition et évolution du coefficient d’absorption d’une couche de résine SU8	67
3.2.	Modélisation de l’exposition	73
3.2.1.	Pour une surface non réfléchissante	73
3.2.2.	Pour une surface réfléchissante	76
3.2.3.	Dose critique dans la SU-8	78
4.	Caractérisation	81
4.1.	Écoulement de Poiseuille	81
4.2.	Tests en pression	84
Conclusion		85
Référence bibliographique		87

Chapitre 3 : Remplissage capillaire de microcanaux microfluidiques pour les sources dédiées à la spectrométrie de masse	88
Résumé	88
Introduction	89
1. Sources d'électronébulisation utilisant une fente capillaire	91
1.1. Géométrie du composant et fabrication	91
1.2. Physique du remplissage spontané d'une fente capillaire	95
2. Tests Microfluidiques	102
2.1. Fabrication des structures de test	102
2.2. Test de remplissage spontané d'une fente capillaire microfluidique	104
2.3. Dépassement du ménisque à la sortie d'un canal capillaire	109
3. Test en spectrométrie de masse	112
Conclusion	116
Références bibliographiques	117
Conclusion générale	119

Introduction générale

« Le 21^{ème} siècle sera spirituel ou ne sera pas », a dit André Malraux.

Je ne m'avancerai en rien sur ce sujet. Cependant, une chose est sûre ; Le 20^{ème} siècle a été celui de la micro-électronique et son ère est loin d'être achevée.

Le premier effet semi-conducteur est découvert par le physicien Ferdinand Braun en 1874. Il établit durant ses recherches que le sulfure de plomb, matériau que l'on classera dans les semi-conducteurs V-III, ne respecte pas la loi d'ohm.

Le premier composant voit le jour en 1904 avec l'invention de la diode par Fleming [1]. L'effet de redressement du courant dans le composant n'est pas encore basé sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs mais sur la présence d'un tube à vide, valve à électrons.

La première moitié du 20^{ème} siècle et sa mécanique quantique voit évoluer les concepts physiques de manière révolutionnaire. L'électronique n'échappe pas à la règle puisqu'en 1931, H. A. Wilson découvre, par son exploitation, la présence d'une bande interdite dans le diagramme d'énergie d'un électron se déplaçant dans un cristal de semi-conducteur.

Il faudra attendre 16 ans pour voir apparaître une application des matériaux semi-conducteurs, la première résistance variable à transconductance (transconductance varistor, TRANS-ISTOR), invention

de Bardeen, Brattain et Shockley qui leur rapportera le prix Nobel de physique en 1956 [3]. Il s'agit d'un cristal de germanium sur lequel sont positionnés deux contacts d'or séparés d'une dizaine de microns. Afin d'obtenir de tels contacts, une feuille d'or est déposée sur un prisme de plastique et coupée au moyen d'une lame de rasoir.

L'évolution notable qui ouvre les portes à la microélectronique est l'introduction des technologies planaires en 1959 par Noyce [4]. Les composants sont fabriqués sur la partie supérieure d'une plaque de semi-conducteur. Chaque action est initiée à partir du dessus. L'interconnexion des composants donne naissance, la même année, au premier circuit intégré, réponse de Jack Kilby au dilemme de l'époque : « how to make more of less ? » [5]. La fabrication collective, atout économique évident, et les possibilités d'évolution des composants permettent l'avènement de la discipline. En 1965, G. Moore énonce une loi d'évolution exponentielle applicable aux composants semi-conducteurs : Les performances des semi-conducteurs proposés en entrée de gamme vont doubler tout les ans [6]. Ce défi technologique est relevé depuis sa création en 1959.

Dés 1970, des systèmes dérivés de la micro-électronique apparaissent dans la littérature [7]. Ce sont des systèmes micro-électromécaniques (MEMS, microelectromechanical systems), comprenant un ou plusieurs éléments mécaniques. Ces systèmes utilisent l'énergie électrique comme source d'énergie, en vue de réaliser des fonctions de capteur ou d'actionneur. La première réalisation utilisant la technologie MEMS est un accéléromètre. Cette application fait parti des systèmes qui sécurisent notre quotidien puisqu'il est utilisé comme capteur de déclenchement des systèmes « airbag » équipant chacune de nos voitures. D'autres applications grand public sont à noter, en particulier, les micro-miroirs constituant chacun des pixels des projecteurs de salon. Les applications industrielles sont, quant à elles, multiples, même si leur utilisation est généralement freinée par manque de fiabilité. Les MEMS trouvent ainsi une place dans le domaine des capteurs de pression et de

température ainsi que dans les systèmes de télécommunication [8] et l'électronique de puissance [9].

Les techniques mises au point pour la fabrication de telles structures sont appliquées dès 1979 pour la fabrication d'un nouveau type de micro-objets. Terry *et al.* cherchent ainsi à fabriquer une structure 3D destinée à la chromatographie en phase gazeuse [10]. Le volume des structures n'est pas destiné ici à un déplacement en vue d'une action mais plutôt au passage de gaz. Dès 1990, Manz *et al.* réalisent le premier laboratoire sur puce dans lequel le fluide à analyser est un liquide [11].

Une nouvelle discipline, la microfluidique, apparaît. Elle combine physique, chimie, micro-technologie et biotechnologie afin de prélever, déplacer et analyser de petits volumes de liquide ou de gaz. On peut ainsi citer différents composants [12] tels que les puces à ADN, les micro-propulseurs et les laboratoires sur puce ou lab-on-a-chip (LOC).

Un tel objet microfluidique intègre, sur un même composant de quelques centimètres carrés, plusieurs zones fonctionnelles permettant la réalisation de tâches complexes [13]. La réduction du nombre d'interventions extérieures et des volumes permet une réduction des temps d'analyse et des pollutions de l'échantillon prélevé [14].

Dernièrement, la microfluidique et les technologies des LOC ont fait l'objet d'une revue dans le magazine *Nature* [15,22].

Un type d'élément microfluidique peut être retrouvé sur chacun de ces laboratoires sur puce, les microcanaux. Ils permettent le transfert de liquide d'un endroit à l'autre sur la puce en minimisant l'évaporation.

Le travail effectué pendant cette thèse porte sur la réalisation de tels éléments dans des configurations bien différentes les unes des autres.

Le premier chapitre de la thèse traite de la fabrication d'un canal fonctionnalisé, assurant un effet de pompage par contractions pariétales sous l'effet de forces électrostatiques. La réalisation du microcanal, utilisant un procédé de fabrication original, la gravure au difluorure de xénon, nous amène à l'étude d'un tel phénomène et à l'optimisation des

étapes technologiques afin de s'assurer de son étanchéité. Nous nous intéressons ensuite à un canal formé d'un matériau hybride, la résine photosensible SU-8. Le microcanal est, dans le chapitre 2, obtenu au moyen d'un procédé de fabrication réduit à une unique étape de lithographie optique. Durant cette étape, les murs et le capot du microcanal sont exposés en même temps au moyen d'un phénomène de diffraction. La non-discontinuité de la jonction mur/capot et les qualités mécaniques du matériau permet une bonne résistance du matériau en pression. Ce chapitre propose également, dans un souci d'optimisation de procédé, un modèle analytique d'exposition d'une couche épaisse de résine SU-8 en considérant celle-ci comme une entité en volume et plus uniquement en surface. Enfin, le 3^{ème} chapitre porte sur un autre type de microcanaux, les canaux capillaires. Après avoir présenté leur utilité dans le couplage par électronebulisation, une étude, basé sur des simulations microfluidiques avec le logiciel Surface Evolver et portant sur le remplissage spontané de telles structures et la géométrie du ménisque dans le cas de structures dissymétriques est exposée.

Référence bibliographique

- [1] U.S. Patent #803,684, « *Instrument for converting alternating electric currents into continuous currents* », 1904, J. A. Fleming.
- [2] A. H. Wilson, 1931, « *Proceedings of the Royal Society of London* », 458-491
- [3] U.S. Patent #2,524,035, « *Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials* », 1950, J. Bardeen et al.
- [4] U.S. Patent #2,981,877, « *Semiconductor device-and-lead structure* », 1959, R. N. Noyce.
- [5] U.S. Patent#3,138,743, « *Miniaturized electronic circuits* », 1964, J. S. Kilby.

- [6] G. E. Moore, « *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics », 1965, **38**(8)
- [7] H.C. Nathanson, et al., « *The Resonant Gate Transistor* », IEEE Trans. Electron Devices, 1967, vol. 14, no. 3, 117-133
- [8] L. E. Larson, R. H. Hackett, M. A. Melendes, R. F. Lohr, « *Micromachined microwave actuator (MIMAC) technology- A new tuning approach for microwave integrated circuits* », Microwave and Millimeter-wave Monolithic Circuits Symposium Digest, 1991, 27-30.
- [9] Taylor, W.P., Brand, O., and Allen, M.G., "*Fully integrated magnetically actuated micromachined relays*", Journal of Microelectromechanical Systems, 1998, **7**(2), 181-191.
- [10] Stephen C. Terry, John H. Jerman and James B. Angell, 1979, IEEE Trans. Elect. Dev., ED-26, 12.
- [11] A. Manz, N. Graber, H.M. Widmer, « *Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing* », Sens Actuators B, 1990, 1, 244-248
- [12] D. R. Reyes, D Lossifidis, P.-A. Auroux et A. Manz, « *Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology* », Anal. Chem., 2002, **74**, 2623-2636
- [13] K. B. Mogensen, H. Klank, J. P. Kutter, « *Recent developments in detection for microfluidic systems* », Electrophoresis, 2004, 25, 3498–3512
- [14] J. Voldman, M. L. Gray, and M. A. Schmidt, « *Microfabrication in Biology and Medicine* », Annu. Rev. Biomed. Eng, 1999, **1**, 401-425
- [15] G. M. Whitesides, « *The origins and the future of microfluidics* », Nature, 2006, **442**, 368-373
- [16] D. Psaltis, S. R. Quake et C. Yang, « *Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics* », Nature, 2006, **442**, 381-386
- [17] H. Craighead, « *Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics* », Nature, 2006, **442**, 387-393

- [18] A. J. deMello, « *Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems* », *Nature*, 2006, **442**, 394-402
- [19] J. El-Ali, P. K. Sorger et K. F. Jensen, « *Cells on chips* », *Nature*, 2006, **442**, 403-411
- [20] P. Yager¹, T. Edwards¹, E. Fu¹, K. Helton¹, K. Nelson¹, M. R. Tam et B. H. Weigl, « *Microfluidic diagnostic technologies for global public health* », *Nature*, 2006, **442**, 412-418

Chapitre 1 : Conception et réalisation d'une pompe par contractions pariétales de microcanaux microfluidiques

Résumé

Ce premier chapitre de thèse présente la mise en place, étape par étape, du procédé de fabrication d'un nouveau type de micropompe, dont l'originalité réside dans sa compacité puisque le microcanal lui-même intègre la micropompe. Suite à une introduction bibliographique, nous présentons une étude portant sur les vitesses de gravure du silicium polycristallin par un procédé original, la gravure au difluorure de xénon. Ce procédé technologique permet l'ouverture de microcanaux microfluidiques par gravure d'une couche de silicium polycristallin sous un tri-couche d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium. La deuxième partie du chapitre porte sur le procédé de fabrication des structures formant le système de pompage, présenté étape par étape, structures dont les tests en contraction sont présentés dans la troisième partie.

Introduction

Dans de nombreux domaines, médecine, biologie, système de refroidissement ou encore conquête spatiale, la capacité à manipuler un petit volume de liquide, inférieur à 1 *ml* est nécessaire, voir indispensable. Le liquide subit diverses étapes de pompage et de contrôle grâce à l'utilisation de systèmes spécifiques appelés micropompes. Ces systèmes peuvent être classés en deux groupes présentés dans la littérature [1], les micropompes dynamiques et les micropompes à déplacement.

Les micropompes dynamiques utilisent un système de pompage peu courant à l'échelle macroscopique. En effet, il consiste à apporter de l'énergie au fluide de manière continue afin de conserver une différence de pression entre son entrée et sa sortie. Les micropompes répondant à cette définition utilisent différents principes de fonctionnement.

La micropompe réalisée en 1991 par Richter *et al.* permettait la mise en place d'un flux d'éthanol (débit : 14 *ml.min⁻¹*) grâce au principe d'induction électrohydrodynamique (EHD) [2]. Ce phénomène découvert en 1960 utilise l'interaction des forces électrostatiques avec les ions dans les liquides isolants (figure 1.1).

Une autre approche consiste à créer une zone chargée au niveau de l'interface solide/liquide du microcanal et de faire avancer les charges au moyen d'un champ électrique (figure 1.2). C'est le principe d'électro-osmose utilisé en 1965 par Rice *et al.* [3]. Ce type de pompage s'applique couramment dans les protocoles d'analyse en chimie et biologie depuis 1974 [4].

Enfin, il est également possible de réaliser une pompe magnétohydrodynamique (MHD), cette fois basée sur l'action d'un champ magnétique pour transmettre la force de Lorentz aux ions porteurs du flux. Ce type de pompe s'applique au déplacement de liquides conducteurs. Un champ magnétique est placé orthogonalement

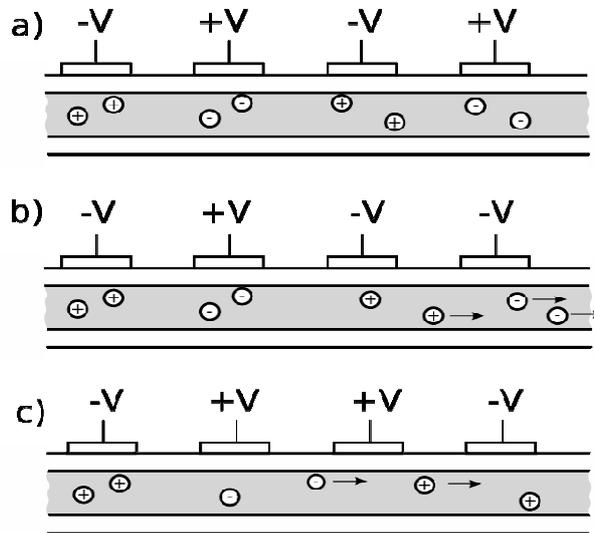


Figure 1.1 Principe de la pompe à induction EHD avec trois étapes du fonctionnement, (a) suivant leur charge, les ions se répartissent dans le canal, (b) une électrode positive change de polarisation, les ions négatifs se déplacent vers l'électrode positive la plus proche, à droite, (c) les électrodes changent consécutivement de polarisation de la droite vers la gauche, créant un déplacement d'ions et un flux de la gauche vers la droite.

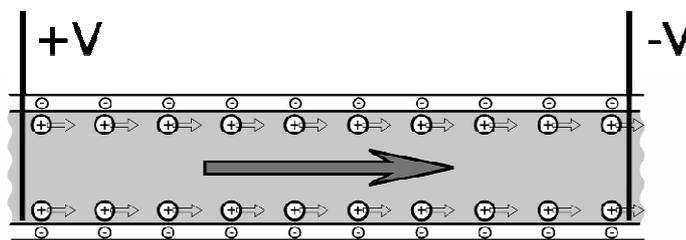


Figure 1.2 Présentation du principe de fonctionnement d'une micropompe électro-osmotique.

au canal. Un courant électrique faible est appliqué au moyen de deux électrodes internes dans la troisième direction de l'espace. La force de Lorenz ainsi obtenue forme un trièdre direct avec le champ B et l'intensité i du courant dans le microcanal. On génère ainsi un flux de liquide dans le microcanal (figure 1.3). C'est la réalisation de Jang *et al.* en 2000 avec un canal de pompage de longueur 40 nm pour un débit de $63 \mu l.min^{-1}$ [5].

Leur principe de fonctionnement est lié à deux caractéristiques, le système de valves et l'effet physique permettant la déformation du diaphragme des chambres. Ainsi, la micropompe fait subir au fluide une action physique par déplacement de diaphragmes fermant les chambres. L'écoulement des fluides dans une direction préférentielle est permis par la présence de valves qui bloquent le flux inverse non désiré.

C'est ainsi qu'en 1988, Van Lintel *et al.* créent la première micropompe à déplacement [6]. Elle est basée sur l'utilisation d'une chambre dont la partie supérieure se déforme sous l'action axiale d'un disque piézo-électrique (figure 1.4). Deux valves usinées dans le silicium (Si) dirigent l'entrée et la sortie de la micropompe (figure 1.4 (b) et (c)).

C'est ainsi qu'en 1988, Van Lintel *et al.* créent la première micropompe à déplacement [6]. Elle est basée sur l'utilisation d'une chambre dont la partie supérieure se déforme sous l'action axiale d'un disque piézo-électrique (figure 1.4). Deux valves usinées dans le silicium (Si) dirigent l'entrée et la sortie de la micropompe (figure 1.4 (b) et (c)).

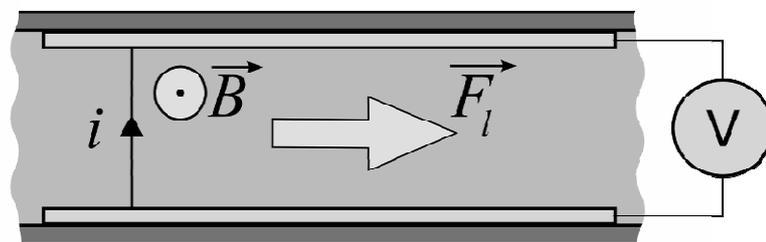


Figure 1.3 Présentation du principe de fonctionnement d'une micropompe MHD.

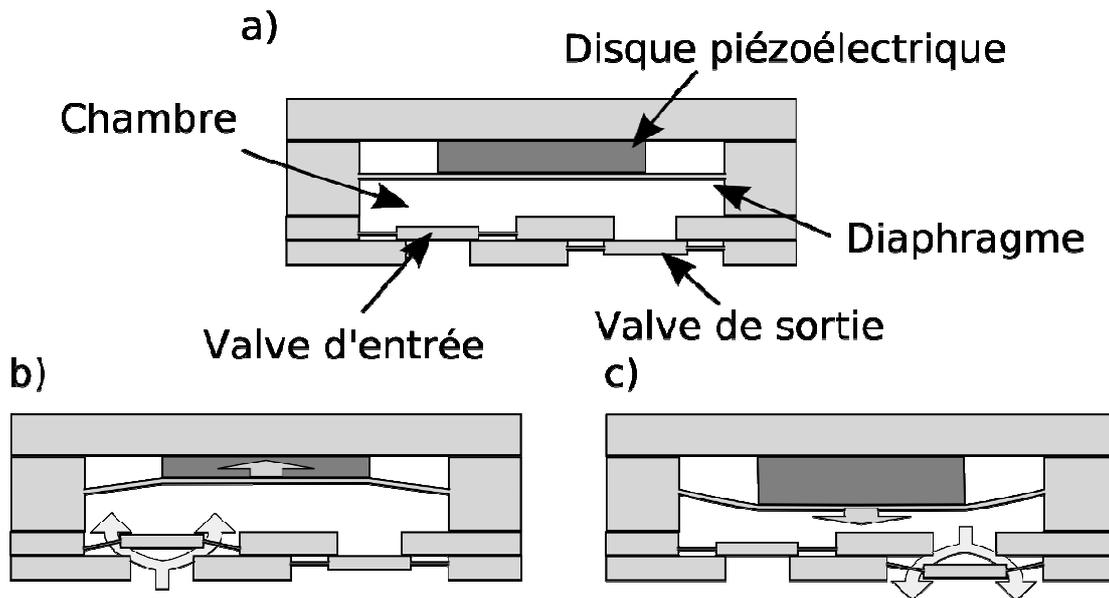


Figure 1.4 Structure et principe de fonctionnement d'une micropompe à déplacement réciproque axial ; (a) présentation en coupe des différents éléments de la micropompe ; (b) contraction du disque piézo-électrique, déplacement de la valve d'entrée et remplissage de la chambre ; (c) dilatation du disque piézo-électrique et évacuation du fluide par la valve de sortie [1].

Le déplacement de membranes peut s'effectuer de manière très différente. C'est ainsi que la littérature fait état de micropompe basées sur le même système de valves mais utilisant des contractions issus d'autres effets mécaniques [1]. On peut ainsi considérer les travaux de Gass *et al.* qui utilise la contraction latérale du disque piézoélectrique pour déformer la membrane (figure 1.5(a)) [7]. On dénombre beaucoup de réalisations utilisant ce principe dans la littérature. En 1990, Van De Pol *et al.* utilisent la dilatation par échauffement d'un volume d'air afin d'actionner le système de pompage (figure 1.5(c)) [8]. Cinq ans plus tard, Zengerle *et al.* proposent une contraction de membrane générée par des forces électrostatiques (figure 1.5(c)) [9]. Une technique plus difficilement intégrable utilise un système de surpression extérieur pour monter en pression l'arrière du diaphragme [10]. La surpression

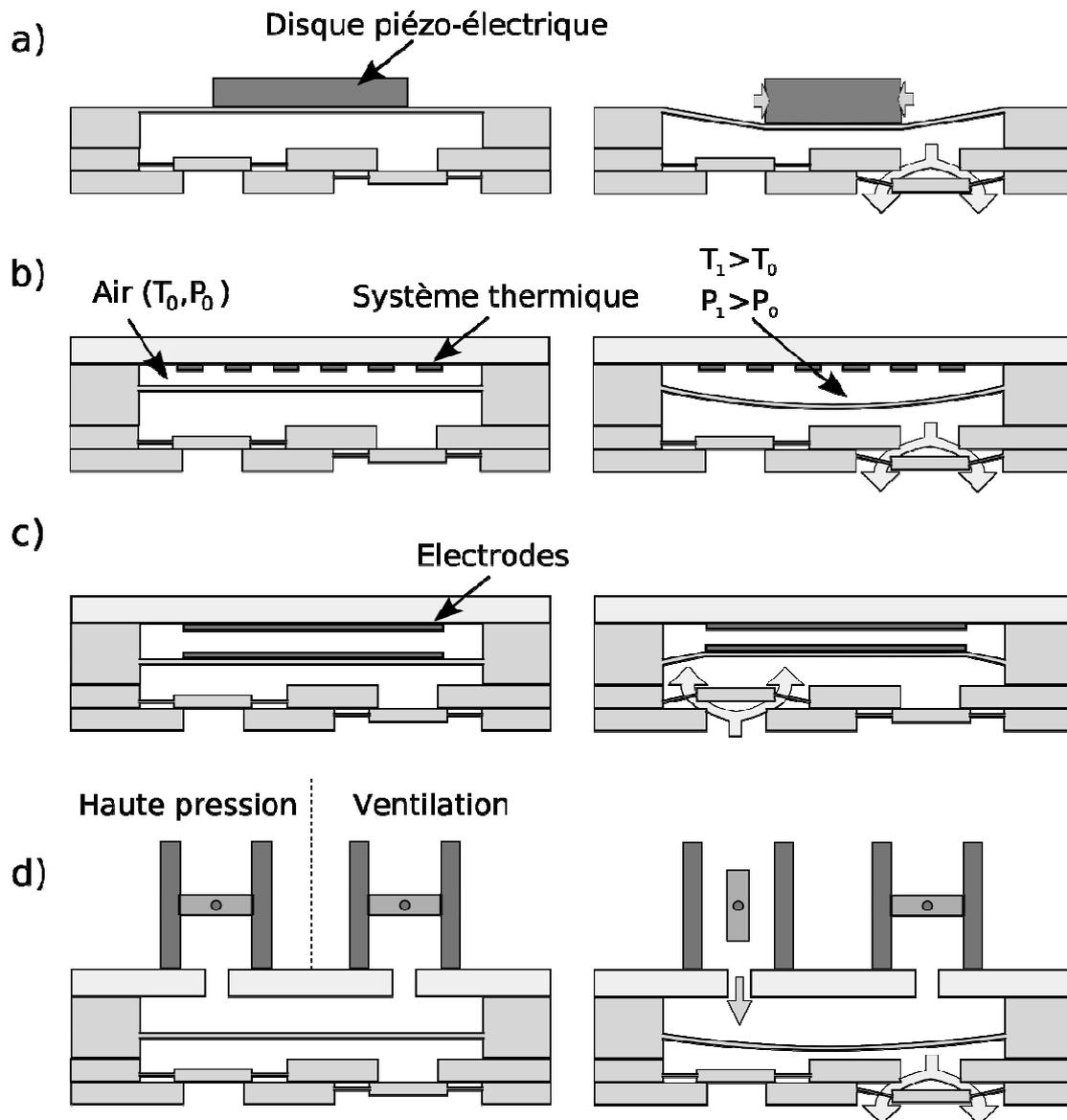


Figure 1.5 Présentation des différentes architectures de micropompes à déplacement réciproque utilisant des valves pour assurer l'unidirectionnalité du flux basées sur un effet (a) piézo-électrique latéral, (b) thermo-pneumatique, (c) électrostatique, (d) pneumatique [1].

déforme ce dernier. La phase de pompage est complétée lors de la libération de la surpression par un clapet de ventilation.

Chacune de ces micropompes utilise un jeu de valves qui permet l'instauration d'un flux unidirectionnelle. Il est possible de remplacer ces valves par des chambres qui jouent le même rôle mais auxquelles est ajoutée une fonction de pompage. On parle alors de système multi-chambres ou système péristaltique. La variation de volume dans chaque chambre au moyen de l'écrasement de microcanal au niveau de zones de contraction suivant une séquence définie permet le pompage (figure 1.6).

La première micropompe péristaltique date de 1988. Elle est développée par Smits [11] et utilise l'effet piézo-électrique pour contracter les différentes chambres. D'autres types d'actionnement, toujours basés sur le principe de contractions pariétales sont présentés dans la littérature. C'est ainsi qu'en 1992, Judy *et al.* développent leur coté la première micropompe péristaltique électrostatique [12] et Folta *et al.*, le premier système thermo-pneumatique [13].

Le travail présenté dans ce chapitre consiste en la réalisation d'une micropompe dans laquelle le pompage à lieu sous l'effet de contractions

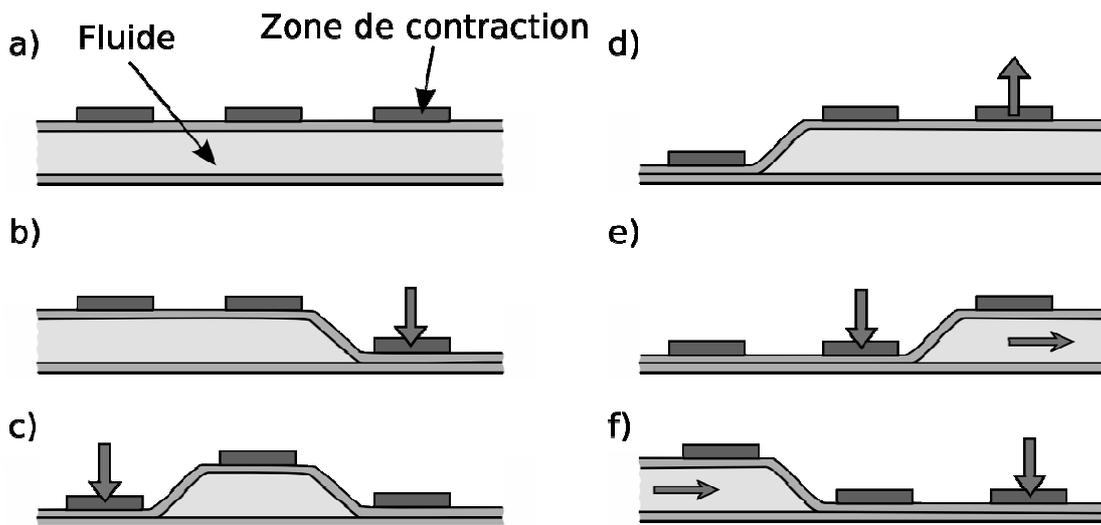


Figure 1.6 Schéma présentant une séquence de pompage péristaltique.

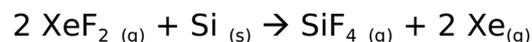
pariétales issues de forces électrostatiques. L'idée originale réside dans le fait d'éviter l'utilisation de chambres habituellement présentes dans le microsystème mais de considérer le microcanal lui-même comme zone d'actionnement. Il est ainsi possible d'obtenir le module de pompage et celui correspondant au confinement du fluide dans un volume réduit à celui du microcanal lui-même. Nous avons pour cela développé un nouveau type de microcanal, issu de la gravure d'une couche sacrificielle au difluorure de xénon. Ce microcanal, base du microsystème, est développé afin de permettre l'intégration, dans une deuxième partie, des systèmes d'actionnements et ainsi la réalisation de la micropompe. Dans la troisième partie du chapitre, des tests en contraction sont réalisés en milieu sec et humide afin de mettre en évidence la possibilité de réalisation d'un tel micro-objet.

1. Etude de la gravure au XeF₂

1.1. Principe de la gravure

Sous pression atmosphérique et à température ambiante, le XeF₂ se trouve sous forme de cristaux.

Cependant, le passage à une pression inférieure à 4 Torr permet la sublimation des cristaux. On obtient alors le XeF₂ sous forme vapeur. Ce gaz fluoré obtenu réagit à température ambiante avec le Si suivant l'équation :



La réaction chimique du difluorure de xénon avec le silicium permet la formation de tétrafluorosilane et de xénon sous forme gazeuse. Pour cette raison, le XeF₂ peut être utilisé pour des gravures isotropiques de couches sacrificielles de Si dans les procédés technologiques de microfabrication [14]. De plus, la grande sélectivité (>1000:1) du Si par

Tableau 1.1 Vitesse de gravure de différents matériaux au XeF_2 .

matériau	Vitesse de gravure (en $Nm.min^{-1}$)
Si (100)	460
Silicium polycristallin LPCVD	≈ 185
Oxyde thermique humide	0
LTO	0
Si_3N_4	12
Al	0
Ti	29
Cr	0
W	80
Au	0
Résines photosensibles	≈ 0

couches sacrificielles de Si dans les procédés technologiques de microfabrication [14]. De plus, la grande sélectivité ($>1000:1$) du Si par rapport à d'autres matériaux issus du monde de la microélectronique permet son intégration facile à un procédé de fabrication. Le tableau 1.1 reprend la sélectivité du Si avec différents matériaux lors de la gravure au XeF_2 .

Les tests de gravure ont été effectués dans un bâti X3 Series Xetch (Xactix, USA) présenté sur le figure 1.7. Ce bâti est composé d'une chambre de détente dans laquelle le XeF_2 est vaporisé et mélangé au di-azote sous basse pression (figure 1.8). Le gaz entre ensuite dans la chambre de gravure où est préalablement chargé l'échantillon. Une fois dilué dans du N_2 , il est évacué au moyen d'une pompe primaire. Le temps d'un cycle et le nombre de cycles peuvent être configuré au moyen d'une interface graphique selon l'épaisseur et la surface de Si à graver.

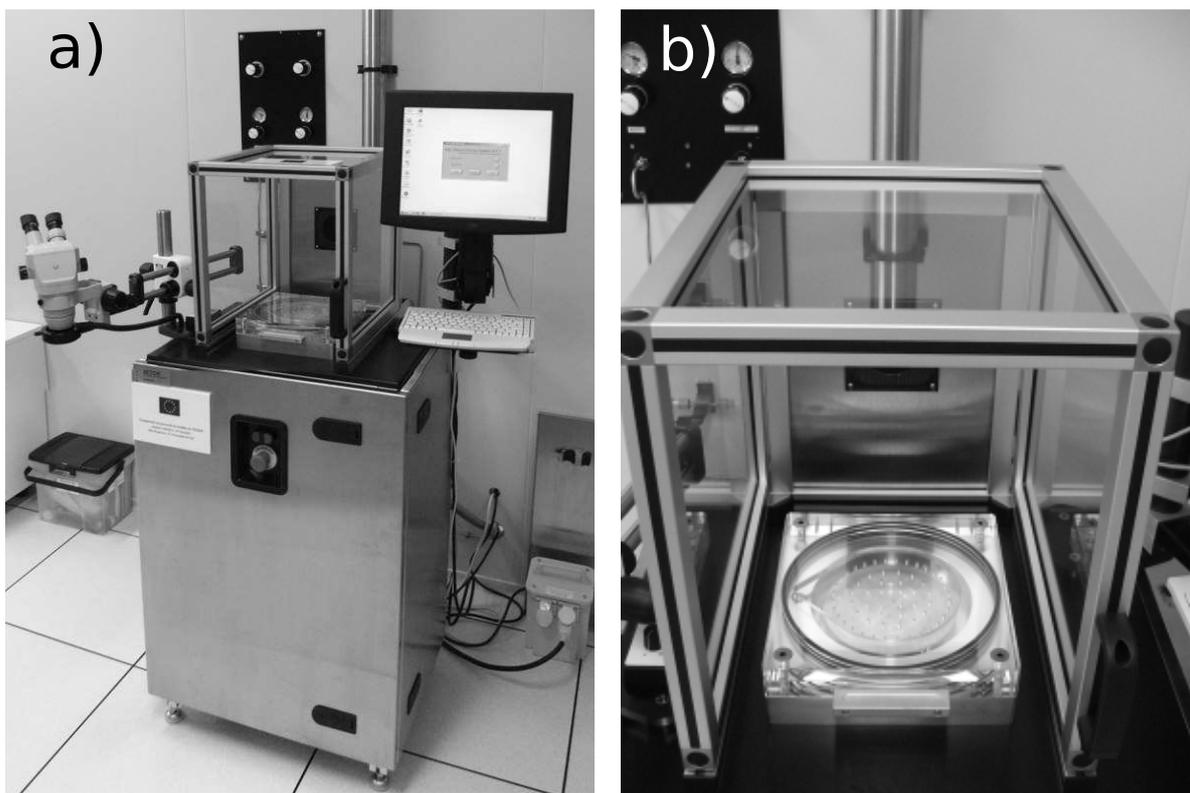


Figure 1.7 Photo présentant (a) le bâti de gravure au XeF_2 (b) la chambre de gravure.

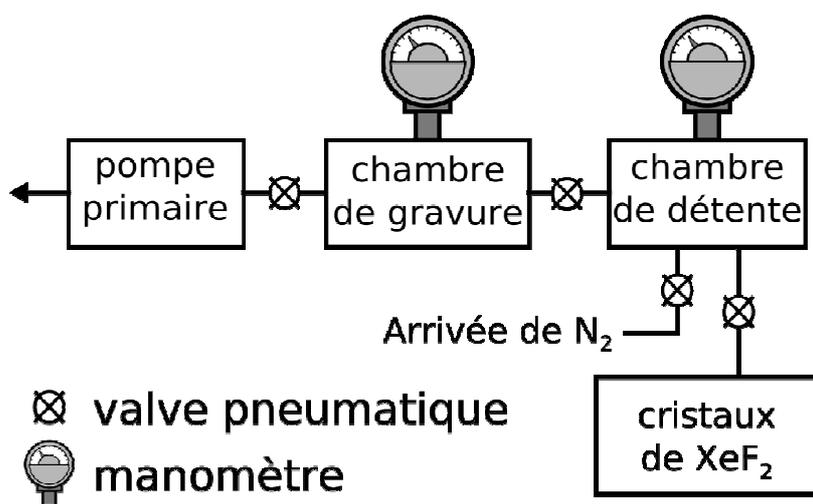


Figure 1.8 Diagramme de présentation des différents éléments d'un bâti de gravure au XeF_2 .

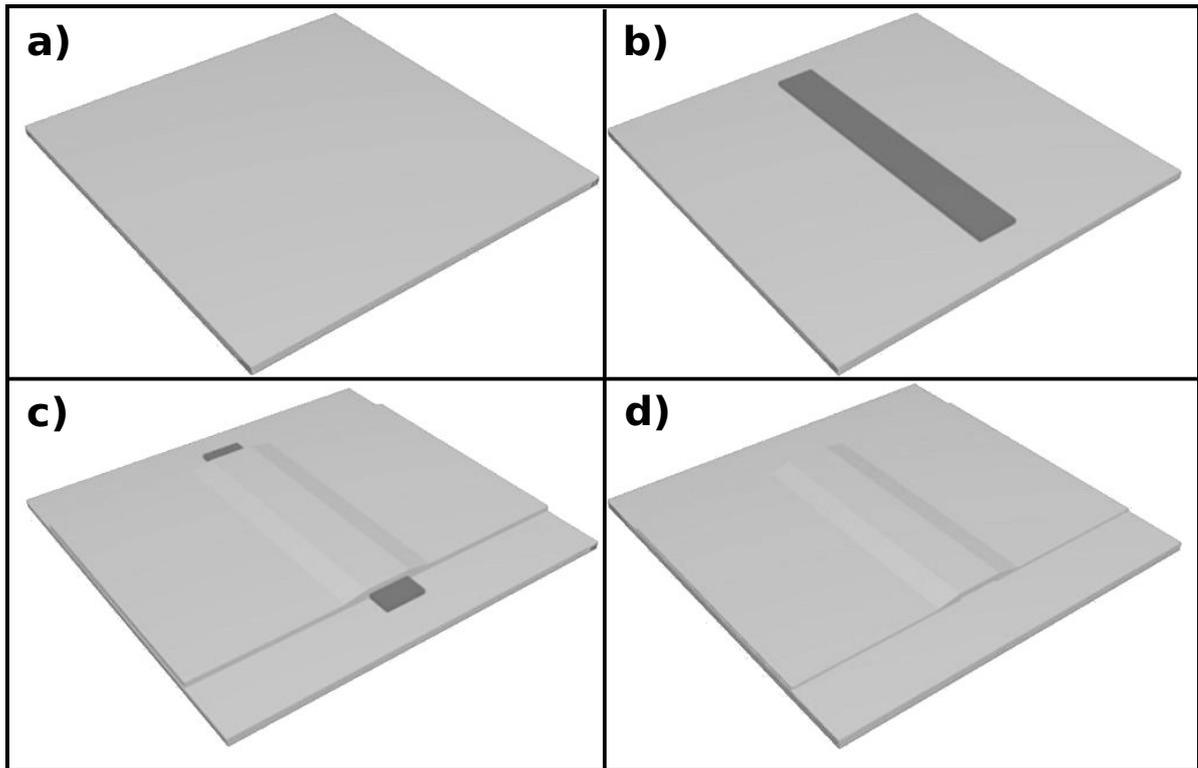


Figure 1.9 Schéma présentant le procédé de microfabrication des structures de test pour la réalisation de microcanaux microfluidiques par gravure d'une couche de poly-Si au XeF_2 avec (a) oxydation thermique d'un substrat de Si (b) dépôt et mise en forme d'une couche de PolySi, (c) dépôt et mise en forme d'une couche de LTO, (d) gravure de la couche sacrificielle de Poly-Si au XeF_2 .

1.2. Tests préalables

Le but premier des tests effectués au moyen du bâti de gravure au XeF_2 était la fabrication selon un procédé simple de microcanaux hydrophiles. Le procédé de fabrication de ces microcanaux est présenté sur la figure 1.9. Un substrat de silicium P^+ , d'orientation cristalline (100) et d'épaisseur $385 \mu m$, est utilisé comme support du microsystème. Une croissance d'oxyde humide de 5000 \AA est dans un premier temps réalisée à sa surface (fig. 1.9(a)). Cet oxyde joue le rôle de barrière de séparation entre le Si qui forme le substrat et le milieu extérieur afin

d'éviter la gravure du support lors de la phase de libération du microcanal. Une couche de silicium polycristallin (poly-Si) de 5000 Å est ensuite déposée par procédé basse pression (LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition) puis mis en forme au moyen d'une gravure par plasma d'ion réactifs (RIE, Reactive Ion Etching). on dépose ensuite une couche de 5000 Å de LTO que l'on grave localement par RIE afin de permettre l'accès à la couche de Poly-Si. L'ouverture du microcanal consiste simplement en la gravure de la couche sacrificielle au moyen du bâti de gravure au XeF_2 .

Les tests sont effectués sur différents microsystèmes dont la largeur de la couche sacrificielle de Poly-Si varie de 5 μm à 1 mm pour une longueur constante de 20mm. Chaque gravure a une durée de 10 min. L'échantillon est ensuite placé sous microscope afin de pouvoir mesurer la longueur de sous-gravure occasionnée. L'ensemble des valeurs nous permet d'obtenir le graphique présenté sur la figure 1.10. Ce graphique

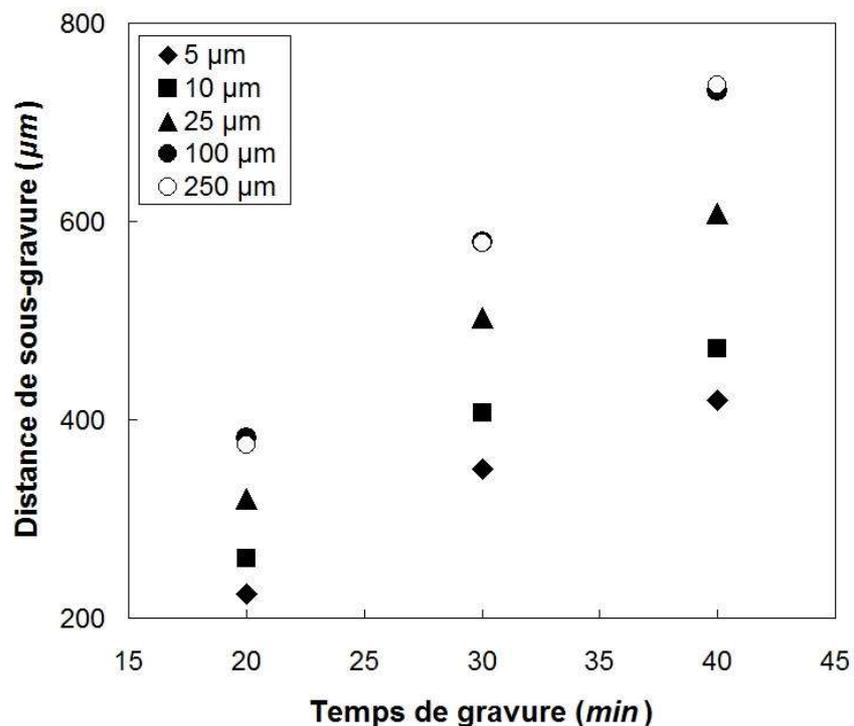


Figure 1.10 Graphique rapportant les distances de sous-gravure lors de gravures au XeF_2 sur des microcanaux de test localement ouverts sur les flancs ayant tous une hauteur de 500 nm et des largeurs variables (5, 10, 25, 100 et 250 μm) .

met en évidence une évolution linéaire de la distance de sous gravure qui témoigne d'une vitesse d'attaque constante pour une largeur de microcanal donnée. Ceci peut être expliqué par le renouvellement du gaz d'attaque entre chacun des cycles courts (12 s) de gravure et par conséquent l'évacuation des produits de la réaction de gravure. La distance de sous-gravure n'affecte donc en rien la vitesse de gravure. Cependant les vitesses de gravure varient en fonction de la largeur du microcanal. Les dimensions de la section du microcanal influent donc sur la vitesse de gravure, c'est-à-dire sur la quantité de gaz XeF_2 sur le front de gravure au cours de la gravure. Les deux informations tirées de la figure 1.10 se contredisent : dans le premier cas, une distance n'a aucune influence sur le renouvellement d'un gaz alors qu'elle en a une dans le second. L'échantillon est alors placé dans un microscope électronique à balayage (MEB) afin de pouvoir l'observer plus précisément. Les images MEB (figure 1.11) mettent en évidence une déformation périodique de la couche libérée de LTO qui forme le capot

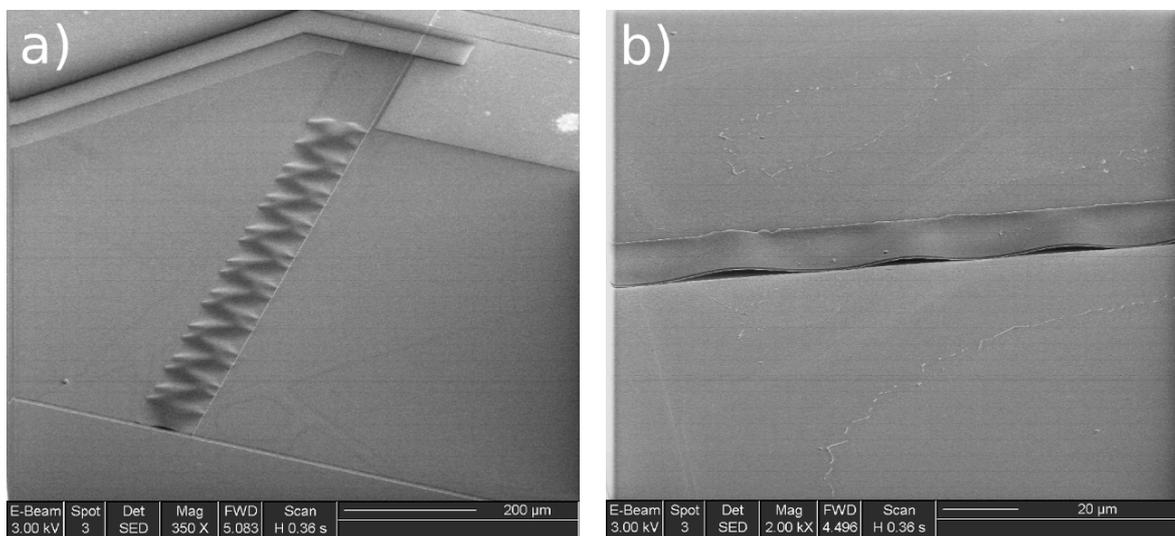


Figure 1.11 Images MEB présentant le microcanal après gravure partielle de la couche sacrificielle de Poly-Si au XeF_2 (a) vue globale du canal avec mise en évidence de la déformation du capot (b) vue de coté sur les ouvertures.

du microcanal (fig 1.11 (a)), déformation déjà visible au microscope optique ainsi que des ouvertures présentes sur le côté sur toute la longueur du microsystème (fig 1.11(b)).

La contrainte résiduelle du LTO déposé sur le Si est de 210 *MPa*. Les forces générées par cette contrainte placent le matériau en compression lors de sa libération. La structure pouvant être assimilée à une poutre bi-encastrée de longueur courte (largeur du canal) mais de largeur importante (20 *mm*), le capot entre en flambement et se détache localement du support.

L'arrivée du gaz d'attaque et son évacuation ne s'effectue alors plus à partir de la base du microsystème mais tout au long de ce dernier, ce qui explique une vitesse de gravure constante lors de sous-gravure de plusieurs centaines de microns apparents.

Ce procédé de microfabrication n'est donc pas à retenir pour la fabrication de microcanaux étanches.

1.3. Tests de sous gravure sur tri-couche

Le procédé de fabrication présent doit évoluer afin d'éviter l'arrachement localisé de l'encastrement du capot. Il convient, pour cela, de réduire les contraintes dans le capot. Il est donc nécessaire d'intégrer au capot une couche compensatrice, qui est, elle, en tension. Le matériau retenu est le nitrure de silicium (SiN) faiblement contraint. Le SiN possède une contrainte en tension de 700 *MPa* lors de son dépôt sur Si. L'épaisseur du substrat de Si ($385 \pm 15 \mu\text{m}$) est bien plus importante que l'épaisseur des couches déposées à sa surface (quelques centaines de nanomètres). Par approximation, on peut considérer que la différence de dilatation du Si formant le substrat lors du dépôt haute température avec celle des différentes couches sera la cause des contraintes résiduelles présentes dans les matériaux. Pour cette raison, le Si est utilisé comme base de dépôt pour la quantification

des valeurs de contraintes, même si une couche mince d'un autre matériau se trouve entre le substrat et le matériau déposé.

L'épaisseur des couches de SiN et LTO doit être calculée afin de compenser la contrainte résiduelle de l'ensemble [15].

La force F engendrée par un matériau de contrainte résiduelle σ et de section S est donné par la formule :

$$F = \sigma \cdot S \quad (1.1)$$

Les contraintes sont comptées positives pour un matériau en tension et négatives pour un matériau en compression.

On cherche à minimiser la force résultante par le multicouche. Il nous faut donc résoudre l'équation :

$$F_{LTO} + F_{SiN} = 0 \quad (1.2)$$

Soit e_i , l'épaisseur de la couche formée du matériau i . Si on explicite l'équation (1.2), on obtient :

$$(\sigma_{LTO} \cdot e_{LTO} + \sigma_{SiN} \cdot e_{SiN}) l_{capot} = 0 \quad (1.3)$$

Ce qui nous amène à l'équation 1.4 :

$$e_{SiN} = -e_{LTO} \cdot \frac{\sigma_{LTO}}{\sigma_{SiN}} \quad (1.4)$$

Le capot doit avoir une épaisseur de 500 nm. La résolution de l'équation :

$$e_{SiN} + e_{LTO} = 500 \text{ nm} \quad (1.5)$$

nous permet de calculer l'épaisseur des couches qui forment le capot. On obtient ainsi $e_{LTO} = 384 \text{ nm}$ et $e_{SiN} = 116 \text{ nm}$. Cependant, la superposition de deux couches dont les contraintes résiduelles intrinsèques sont différentes génère un moment de forces qui déforme la structure (figure 1.12 (a)).

Il est possible d'annuler le gradient de contrainte dans la poutre et par conséquent sa déformation en formant un tri-couche composé d'une couche de matériau en tension placée entre deux couches de matériau en compression (figure 1.12 (b)). L'épaisseur de chacune des couches externes doit être la moitié de l'épaisseur de la couche permettant d'annuler la contrainte global du tri-couche et en même temps d'équilibrer les forces pour annuler le moment.

On réalise donc un tri-couche LTO/SiN/LTO avec $e_{SiN} = 116 \text{ nm}$ et $e_{LTO} = 192 \text{ nm}$.

Le procédé de microfabrication est donc le même que celui présenté dans la figure 1.9, à la différence que la dernière couche déposée n'est plus composée de LTO mais du tri-couche LTO/SiN/LTO. La figure 1.13 présente l'entrée du microcanal réalisé avec ce nouveau procédé de fabrication.

Comme dans la partie 1.2, des phases de gravure de 5 *min* sont effectuées sur le microcanal. Après chaque étape de gravure, les valeurs de sous-gravure des différents microcanaux sont reportées sur le graphique de la figure 1.14. On peut tout d'abord observer une

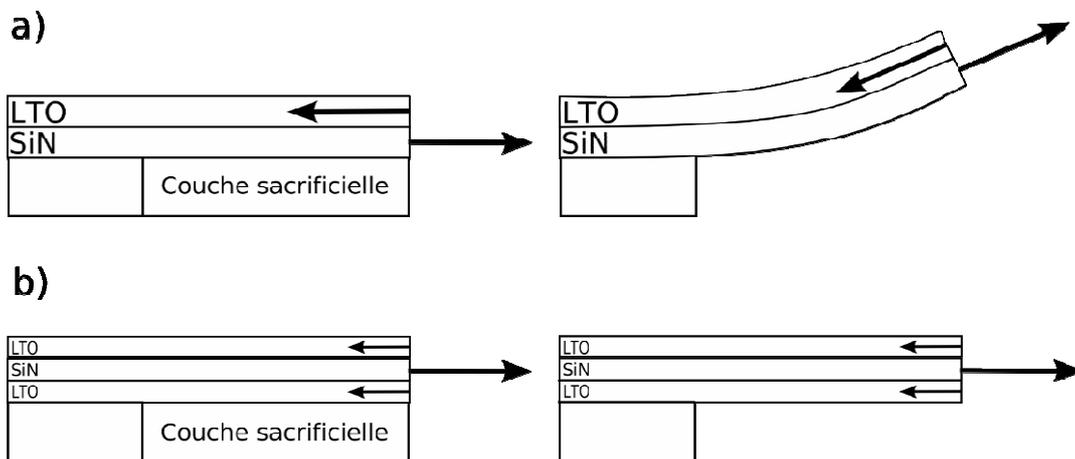


Figure 1.12 Schéma présentant (a) les effets du gradient de contraintes dans un bicouche LTO/SiN et (b) l'annulation de la déformation de la structure par compensation des forces au moyen d'un tri-couche LTO/SiN/LTO.

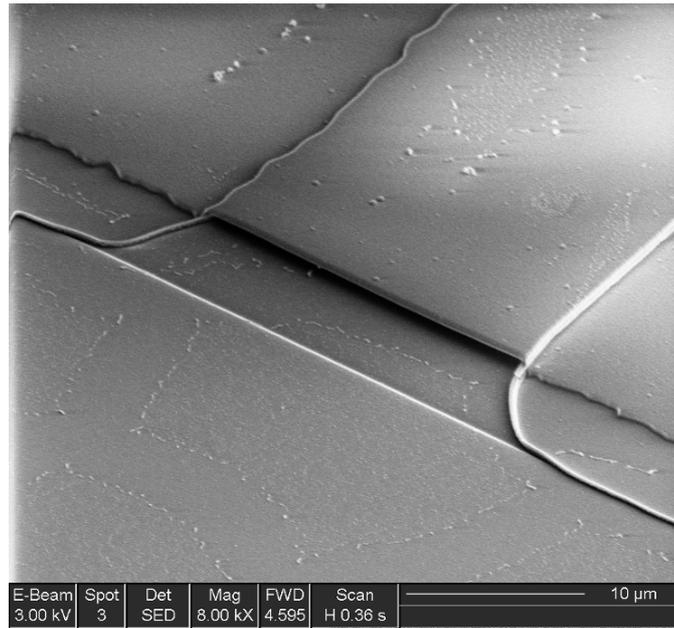


Figure 1.13 Image MEB présentant l'entrée du microcanal obtenu par gravure d'une couche sacrificielle de PolySi au XeF_2 et capoté au moyen d'un tri-couche LTO/SiN/LTO.

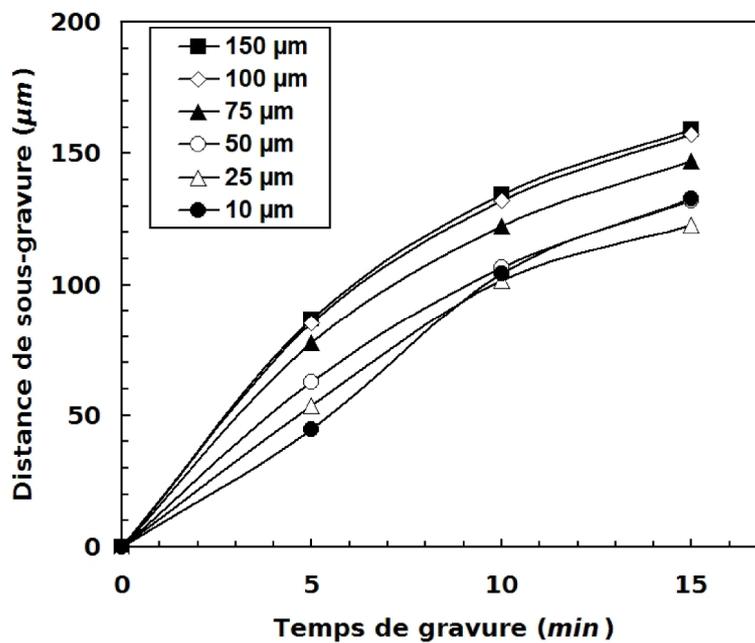


Figure 1.14 Graphique rapportant les distances de sous-gravure lors de gravures au XeF_2 sur des microcanaux avec tri-couche ayant tous une hauteur de 500 nm et des largeurs variables (5, 10, 25, 100 et 250 µm).

décroissance de la vitesse de sous gravure pour un microcanal de largeur donnée. De plus, la vitesse de sous gravure est plus faible lorsque la largeur du canal diminue. C'est deux observations ont en fait les mêmes causes. Celle-ci est à la présence des murs du microcanal et à la faible pression présente dans la chambre durant la gravure. Lorsque l'on cherche à calculer la distance de libre parcours d'une particule dans le microcanal, elle est cinq fois supérieure à la taille critique du microcanal, sa hauteur.

En effet, la distance L de libre parcours d'une particule est décrite par l'équation 1.6 :

$$L = \frac{k T}{P \pi d^2 \sqrt{2}} \quad (1.6)$$

avec k , la constante de Boltzmann, T , la température de l'enceinte, P , la pression de l'enceinte, et d , le diamètre de la molécule. Les valeurs numériques de chacune des variables sont présentées dans le tableau 1.2.

Variable	Valeur numérique
Constante de Boltzmann k	$1,3806503 \times 10^{-23}$ $m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
Température T	308 K
Pression P	0,5 T = 66 Pa
Diamètre d de la molécule N ₂ [16]	0.375 nm

Tableau 1.2 Récapitulatif des valeurs numériques des différentes variables présentes dans l'équation traduisant la distance de libre parcours d'une particule.

Les diamètres des molécules de Xe_2 et de SiF_4 sont de l'ordre de celui de la molécule de N_2 . On utilisera donc cette valeur pour la résolution numérique. Après application numérique, on obtient $L=2,73 \mu\text{m}$.

Cela signifie qu'en moyenne, une molécule parcourt $2,73 \mu\text{m}$ suivant une trajectoire rectiligne uniforme avant d'entrer en collision avec une autre molécule de gaz. Ce choc intermoléculaire est la raison du phénomène d'aspiration connu à l'échelle macroscopique. En effet, lors de la présence d'une dépression, la densité volumique de molécule n'est pas la même dans toute l'enceinte. Les chocs intermoléculaires sont ainsi plus nombreux lorsque la densité est plus élevée et créent un déplacement préférentiel vers la zone de basse pression.

Si la pression de l'ensemble de l'enceinte est faible, la densité volumique de molécule diminue et la distance de parcours libre augmente. La probabilité pour une molécule de gaz d'entrer en collision avec une autre molécule de gaz est alors plus faible qu'avec une molécule fixe formant le microcanal. L'effet d'aspiration n'a alors plus lieu et il est très difficile d'extraire les molécules du canal.

Dans le cas de la gravure de notre couche sacrificielle, les molécules produites (Xe_2 , SiF_4) issues de la réaction sont donc difficilement évacuées afin d'être remplacées par les molécules réactives (XeF_2). La vitesse diminue donc en fonction de la distance de sous gravure.

De plus, une seconde observation vient confirmer l'hypothèse portant sur le problème d'aspiration des molécules. On peut facilement relier la variation de vitesse de gravure dans les différentes largeurs de canaux par la différence entre la distance de sous-gravure la plus petite et celle la plus grande. Si cette différence reste constante au cours du temps, cela implique qu'à l'origine, il y a eut différence, mais qu'à cette phase de gravure, les vitesses de gravure pour chacun des microcanaux sont les mêmes. Si on observe la figure 1.14, on peut considérer qu'après 5 *min* de gravure, la variation dans les distances de sous gravure s'élève à $50 \mu\text{m}$. Après cette première phase de sous-gravure, Cette répartition reste constante, la variation de vitesse n'est donc pas liée à la taille du microcanal mais à la distance ouverture/front de gravure.

2. Micropompe péristaltique à contractions pariétales

2.1. Principe

L'objet de ce chapitre est la mise en place d'un procédé de fabrication d'une micropompe péristaltique dans laquelle un microcanal s'effondre localement sous l'effet de forces électrostatiques générées par des électrodes placées sur le microcanal. L'alimentation alternée des différentes électrodes de manière séquentielle permet la création d'un flux de liquide dans une direction préférentielle.

2.2. Présentation de la géométrie

L'ensemble des éléments formant cette micropompe, le microcanal, le réservoir et les électrodes, sont présentés sur la figure 1.15.

2.2.1. Le réservoir

Le réservoir correspond à un plot de LTO de $7 \times 5 \text{ mm}^2$ entouré par une ligne de silicium de largeur 1 mm (figure 1.15(a)). Cette ligne est localement coupée par le LTO afin de permettre l'accès au microcanal. Ce réservoir permet de déposer de manière macroscopique la goutte de liquide à pomper dans le microsystème. L'angle de contact de l'eau sur le LTO est de 45° . La goutte vient donc naturellement se fixer puis s'étaler sur le plot de LTO. L'angle de contact de l'eau sur le silicium est de 65° . La ligne est ainsi placée afin d'éviter au liquide de se répandre sur toute la surface du microsystème après dépôt dans le réservoir. Il joue le rôle de mur fluide pour des volumes de liquides faibles (quelques μl).

2.2.2. Le microcanal

Le microcanal est réalisé selon le procédé de fabrication présenté dans la partie 1.3. Son capot est formé d'un tri-couche LTO/SiN/LTO (figure 1.16) selon les épaisseurs permettant d'annuler la contrainte : 192 nm/116 nm/192 nm.

La distance entre le bas de la couche de LTO inférieur et le haut du capot est de 1,5 μm . la forme trapézoïdale du microcanal est directement liée à la section de sa couche sacrificielle, mise en forme au moyen d'une gravure RIE.

Lors du remplissage du réservoir, le liquide cherche à mouiller les surfaces et à s'étaler sur le microsystème dans les zones où son angle de contact sera le plus faible, c'est-à-dire les zones de LTO. La couche de SiN placée entre les deux couches de LTO formant le capot crée, comme dans le cas du Si pour le réservoir, une barrière physique à l'étalement du liquide. Les observations d'écoulement ou de contractions au sein du microsystème sont ainsi toujours réalisables.

2.2.3. Les électrodes

Un ensemble de 3 électrodes correspond à la configuration minimum pour permettre le pilotage séquentielle de la pompe (Figure 1.16). Ces électrodes sont présentées sur la figure 1.15(b). Elles sont formées d'une couche d'or (Au) de 50nm déposée sur une couche de chrome (Cr) de 20nm. Le Cr joue le rôle de promoteur d'adhérence à l'Au.

Une électrode se contracte sous l'effet d'une différence de potentiel avec une électrode placée en regard de celle-ci. Cependant, la présence de nombreuses étapes de fabrication par procédé chaud (jusqu'à 800°C pour les dépôts de SiN) ne nous permet pas de placer d'électrodes métalliques sous le microcanal. En effet, les procédés haute température entraînent la vaporisation des métaux qui se redéposent et polluent ainsi l'enceinte et les dépôts suivants. Les contre-électrodes sont donc composées simplement d'un unique plan de masse placé sous le microsystème, le substrat de silicium dopé P⁺ et par conséquent conducteur ($\rho=0.1 \Omega.cm^{-1}$).

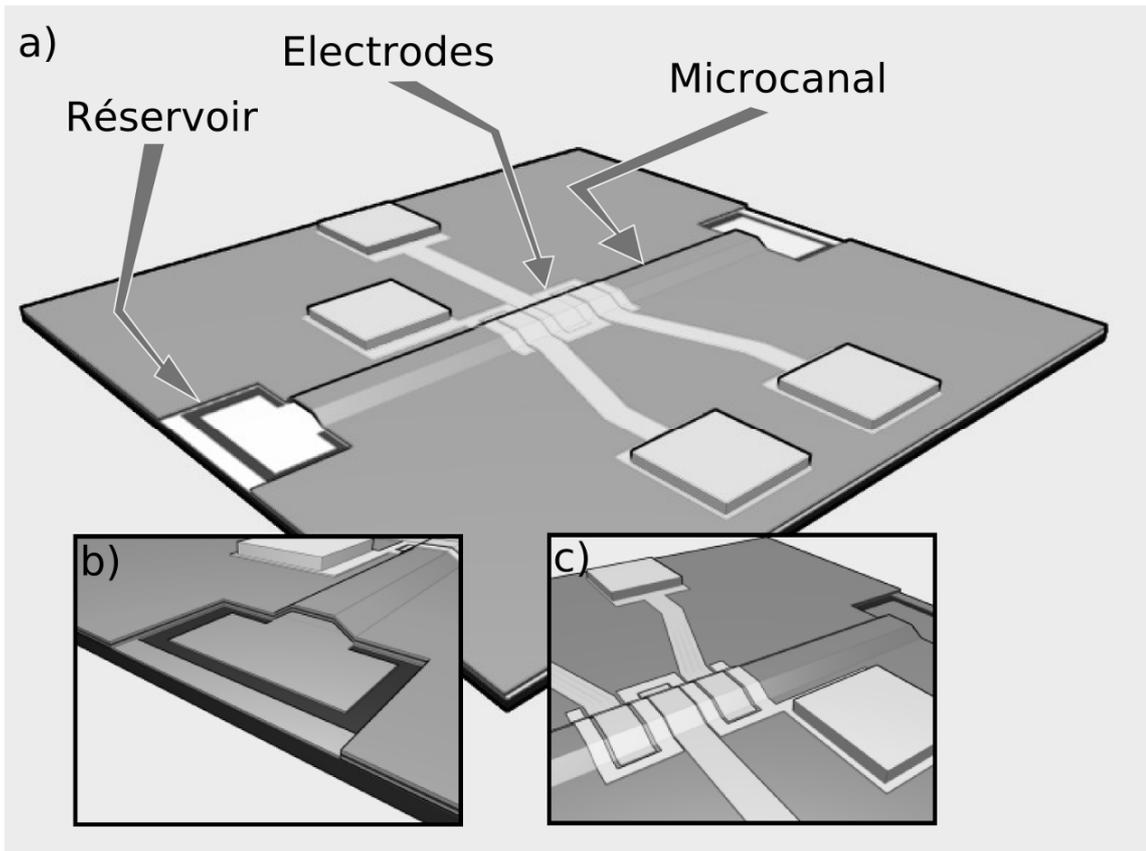


Figure 1.15 (a) Schéma représentant l'ensemble du microsystème avec agrandissement sur (b) le réservoir et l'entrée du microcanal et (c) le jeu d'électrodes et les plots d'épaississement.

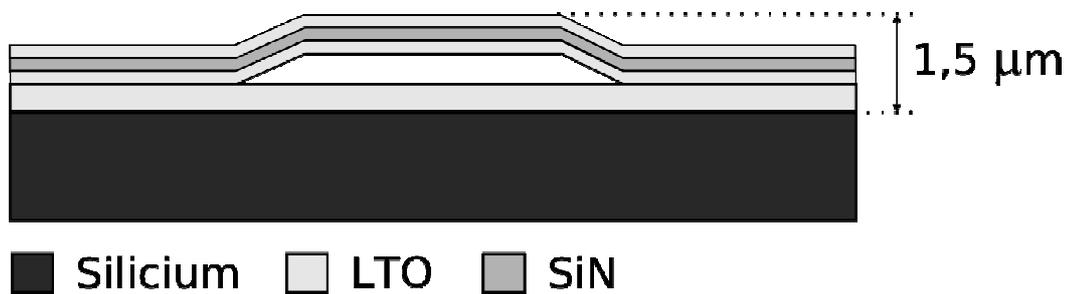


Figure 1.16 Présentation en coupe du microcanal utilisé dans la réalisation du microsystème de pompage péristaltique.

Les 3 électrodes sont déposées sur le microcanal et séparées par une quatrième électrode interdigitée de fabrication identique. Cette dernière est reliée à la masse. Elle permet d'assurer l'isolation électromagnétique de chacune des électrodes afin de prévenir par exemple la charge et la contraction de la seconde électrode lorsque la première et la troisième électrode sont contractées.

Les plots placés à l'extrémité de chacune des électrodes sont appelés plots d'épaississement et permettent l'application de micro pointes sur le microsystème sans détériorer l'électrode sous l'effet de forces mécaniques de contact. Elles sont déposées directement sur l'or et sont formés d'une bi-couche Cr/Au (20 nm/500 nm).

3. Présentation de la fabrication

La figure 1.17 présente le procédé de fabrication de la micropompe à contraction pariétale.

Le microsystème est réalisé sur un substrat de Si <100> dopé P⁺. On place tout d'abord l'échantillon dans les fours en présence d'O₂ et de H₂ à haute température (1000°C) afin d'obtenir une couche d'oxyde thermique de 5000 Å. Une étape de photolithographie permet la gravure de la couche afin d'obtenir un plot de SiO₂ qui jouera par la suite le rôle de réservoir (figure 1.17 (a)). Une couche de LTO de 5000 Å est ensuite déposée afin d'en isoler le Si lors de l'attaque XeF₂ (figure 1.17 (b)) puis une couche de Poly-Si de 5000 Å. Cette couche est gravée au travers d'un masque de résine (AZ1518) afin de former une ligne qui va par la suite jouer le rôle de couche sacrificielle (figure 1.17 (c)). Le tri-couche LTO/SiN/ LTO est déposé en LPCVD avec une épaisseur de 5000 Å puis usiné par RIE afin de permettre l'accès à la couche sacrificielle (figure 1.17(d)). Le bicouche Cr/Au (épaisseur : 20 nm/50 nm) formant les électrodes est mis en forme par procédé lift-off (Figure 1.18). Une

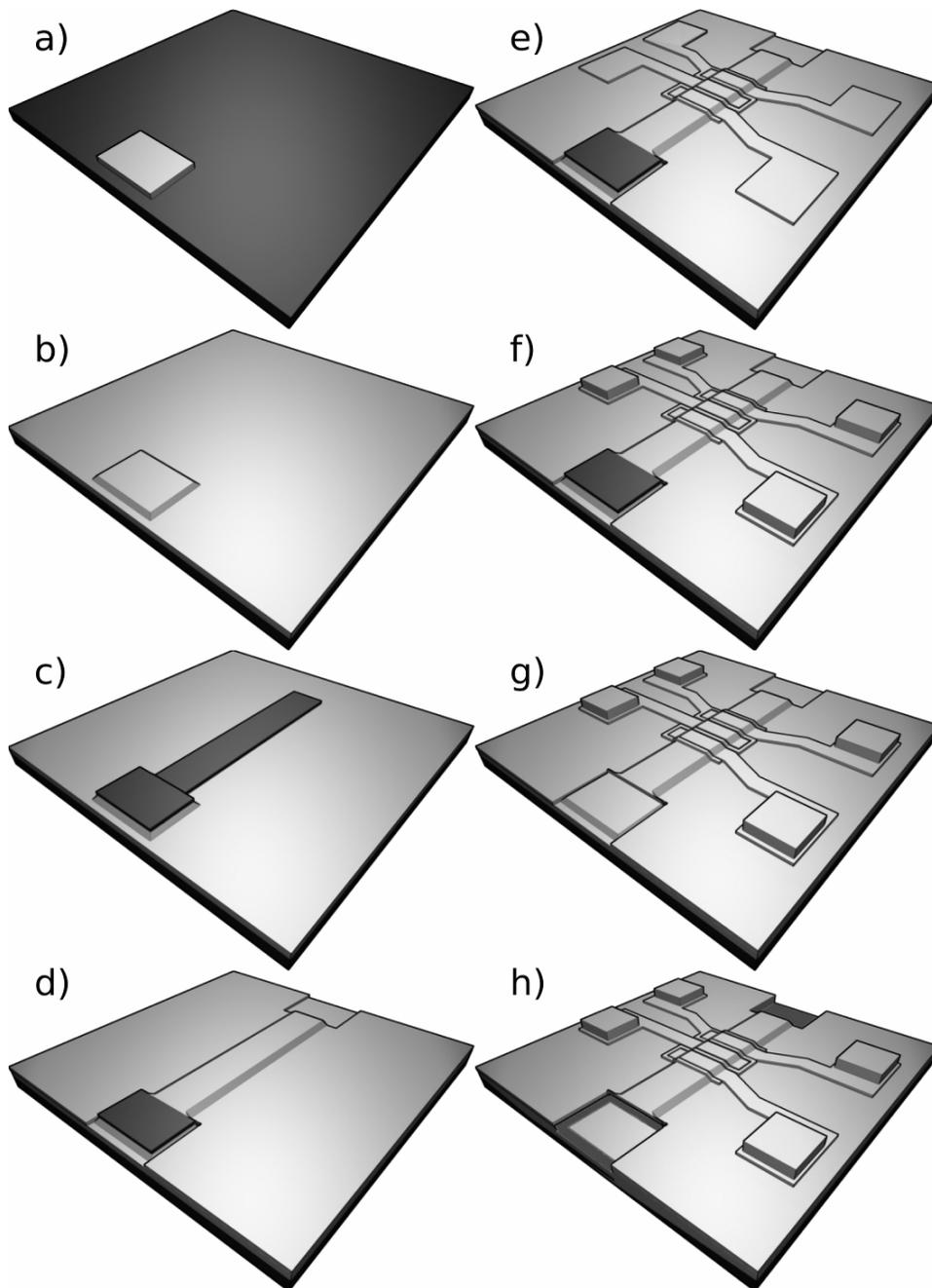


Figure 1.17 Procédé de fabrication de la micropompe ; (a) croissance et gravure d'une couche de SiO_2 ; (b) dépôt d'une couche de LTO ; (c) dépôt et gravure d'une couche de PolySi ; (d) dépôt et gravure du tri-couche LTO/SiN/LTO ; (e) dépôt et lift-off d'un bicouche Cr/Au ; (f) dépôt et lift-off d'un bicouche Cr/Au ; (g) sous-gravure de la couche de Poly-Si ; (h) gravure local de la couche d'oxyde thermique.

couche d'AZ1518 est déposée à la centrifugeuse. Avant exposition, la couche de résine est durcie en surface par trempage dans l'AZ326 (figure 1.18 (a)). Après exposition, la couche est révélée à l'AZ400 (Figure 1.18 (b)). La surface durcie de la couche de résine non exposée n'est pas attaquée par le développeur (fig 1.18 (c)). La couche de résine est par conséquent sous-gravée pour faire apparaître un capot ouvert surplombant le microsystème. Le dépôt d'or peut alors être effectué par évaporation (fig 1.18 (d)). La résine est ensuite retirée à l'acétone pour laisser apparaître les motifs d'or désirés (fig 1.17 (e)). Les plots d'épaissement sont fabriqués par le même procédé (fig 1.17 (f)). Un bi-couche Cr/Au (épaisseur : 20 nm/ 500 nm) est déposé par évaporation sur une couche de résine traitée pour le procédé lift-off et l'ensemble est placé dans l'acétone afin de faire apparaître les plots. Le microsystème est ensuite placé dans le bati de gravure au XeF₂ afin d'attaquer la couche sacrificielle de Poly-Si (fig 1.17 (g)). Après gravure au XeF₂, la couche de résine protégeant l'ensemble du microsystème est conservée sur l'échantillon.

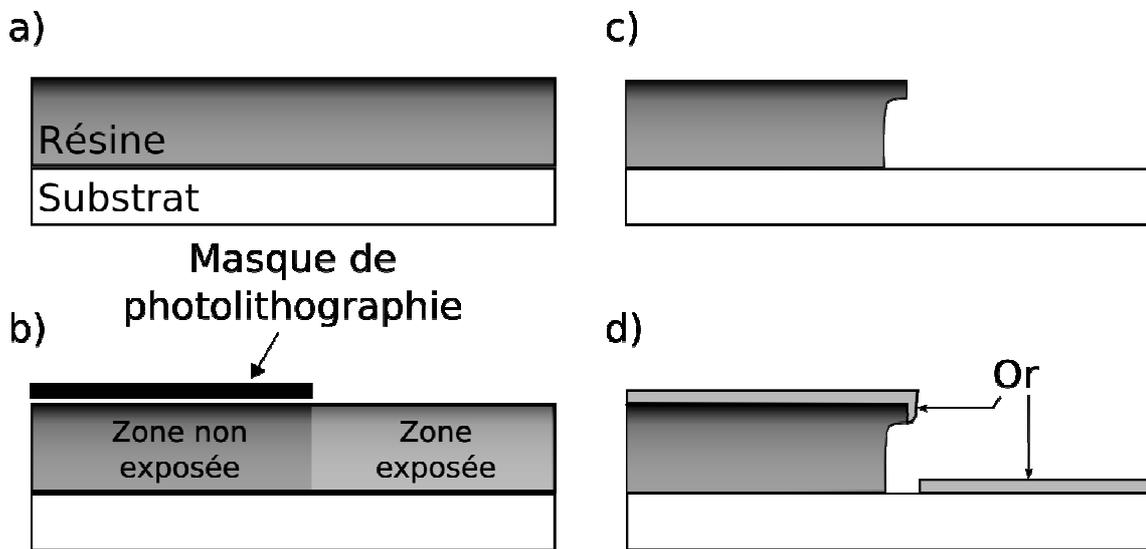


Figure 1.18 Schéma reprenant le principe du procédé lift-off avec (a) durcissement de la partie supérieure de la couche de résine, (b) exposition de la couche de résine au moyen d'un masque de photolithographie, (c) révélation et sous-gravure de la couche, (d) dépôt de la couche d'or.

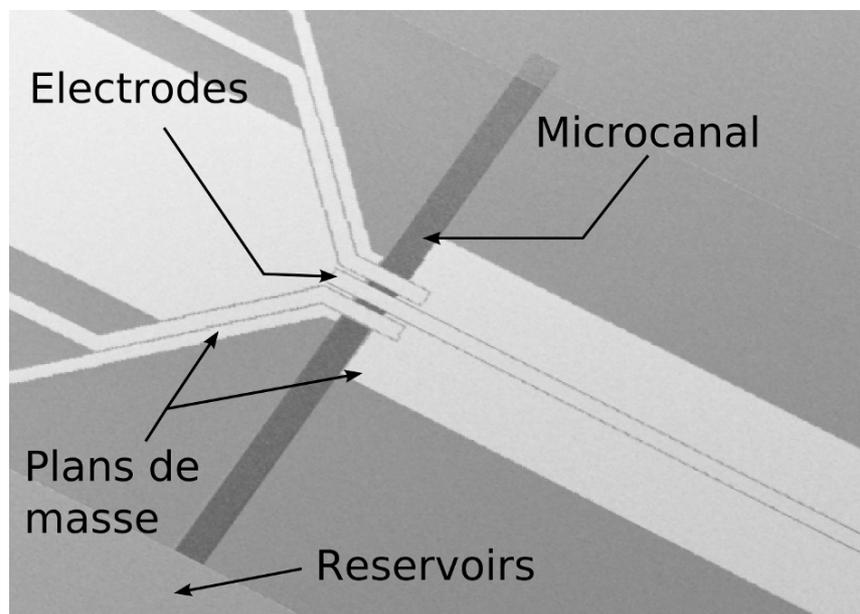


Figure 1.19 Image MEB présentant les différentes parties du microsystème.

Il est ainsi possible d'usiner localement la surface du LTO située au niveau du réservoir au travers du masque déjà présent sur le microsystème. Cette gravure s'effectue dans le bâti de RIE et est stoppée avant disparition totale du SiO_2 . Le LTO est entièrement gravé mais pas l'oxyde thermique qui constituait un plot à l'étape (a). On a ainsi formé la zone hydrophile entourée d'une ligne de Si plus hydrophobe. La résine constituant le masque est retiré par plasma O_2 dans le délaqueur Plasma system 300 (TVA Tepla, USA). Le microsystème réalisé en suivant ce procédé technologique est présenté sur la figure 1.19.

4. Tests en contractions

La libération intégrale des microcanaux formés d'un tricouche nous on contraint à réaliser les tests sur un microcanal à capot déformé.

Une fois réalisé, le microsystème est placé sur le banc de test présenté sur la figure 1.20. Il est constitué du système d'alimentation formé d'un générateur basse fréquence et d'un amplificateur de tension (Gain=20), d'une station sous pointe PM5 (Suss-microtec, Allemagne) et d'un système d'observation. Le système d'acquisition d'images est formé d'un Hi-scope KH 2400 muni d'une optique MX5030SZ (Hirox, Japon).

4.1. Tests en milieu sec

Les tests de contraction sont dans un premier temps effectués en utilisant un courant continu. Le potentiel inter-électrodes est placé à 0V puis augmenté régulièrement jusqu'à l'effondrement de la structure. Le microcanal se contracte pour une tension de pull-in mesurée de 190V. Cependant, lorsque l'on diminue le potentiel, le canal reste contracté. C'est la conséquence de l'utilisation d'une source de courant continu pour alimenter le microsystème. En effet, durant l'application d'une

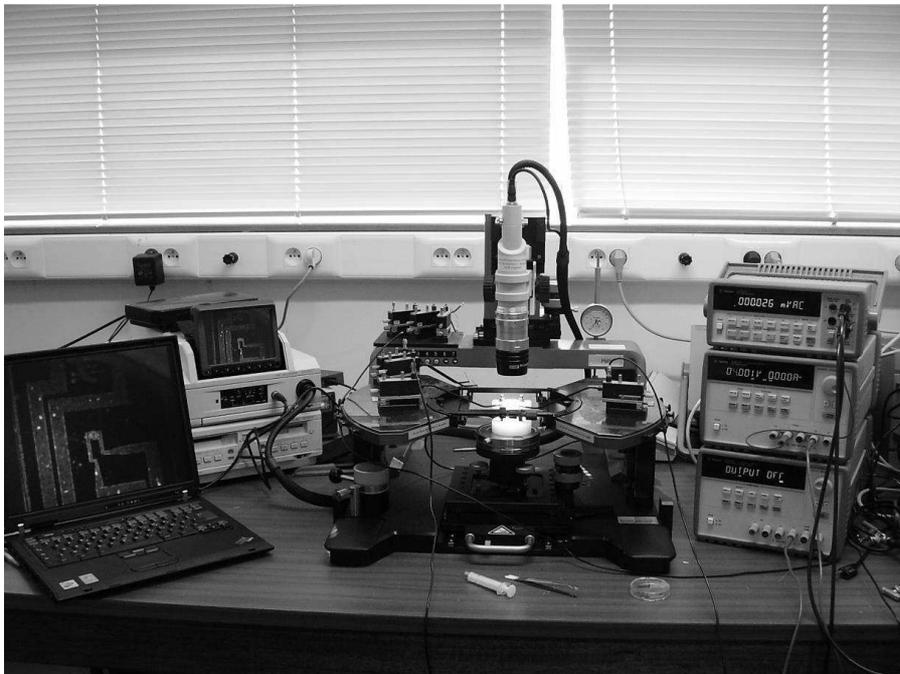


Figure 1.20 Présentation du banc de test de contraction du microsystème.

différence de potentiel aux bornes de la capacité formée par l'électrode et le plan de masse, des charges s'enfoncent profondément dans les matériaux séparant ces électrodes. Lorsque l'on diminue cette différence de potentiel, ces charges restent piégées et le microsystème ne revient pas à sa position initiale. Il est possible d'éviter ce phénomène en alimentant le système capacitif par un courant alternatif. Les charges piégées ne sont plus présentes et le microsystème peut se relaxer pour une tension de pull-out de 120 V.

Les contractions observées sont présentées sur la figure 1.21.

4.2. Tests en milieu liquide

Des tests ont également été effectués avec un microcanal rempli de liquide. Pour cela, une goutte de liquide est déposée à l'entrée du microcanal. Le microcanal se remplit spontanément par effet capillaire. L'eau est conductrice pour une fréquence inférieure à 1 MHz. *Ses molécules polaires se placent toutes dans la même configuration dans le champ électrique inter-électrodes.* Lors de l'application d'un potentiel sur une électrode, l'effet capacitif n'a alors plus lieu avec la contre-électrode mais avec le liquide présent dans le microcanal (Figure 1.22). Les forces électrostatiques s'appliquent de part et d'autre de chacune des parois du microcanal et l'effondrement du canal ne peut pas avoir lieu. Cet écrantage peut être annulé avec l'utilisation d'un courant dont la fréquence est supérieure à celle de rotation de la molécule d'eau. L'électrode de contraction est donc alimentée par un courant alternatif de fréquence 1 MHz.

Les tests ont été effectués avec le même banc de test que dans le cas des tests en courant continu. La partie supportant le microcanal s'est déplacée dans l'axe du champ électrique à mesure que le potentiel augmentait jusqu'à effondrement total de la structure à 150V. Cette continuité dans le déplacement par effet électrostatique de structure en milieu liquide a déjà été présentée dans la littérature dans le cadre des travaux de A-S Rollier *et al.* [171].

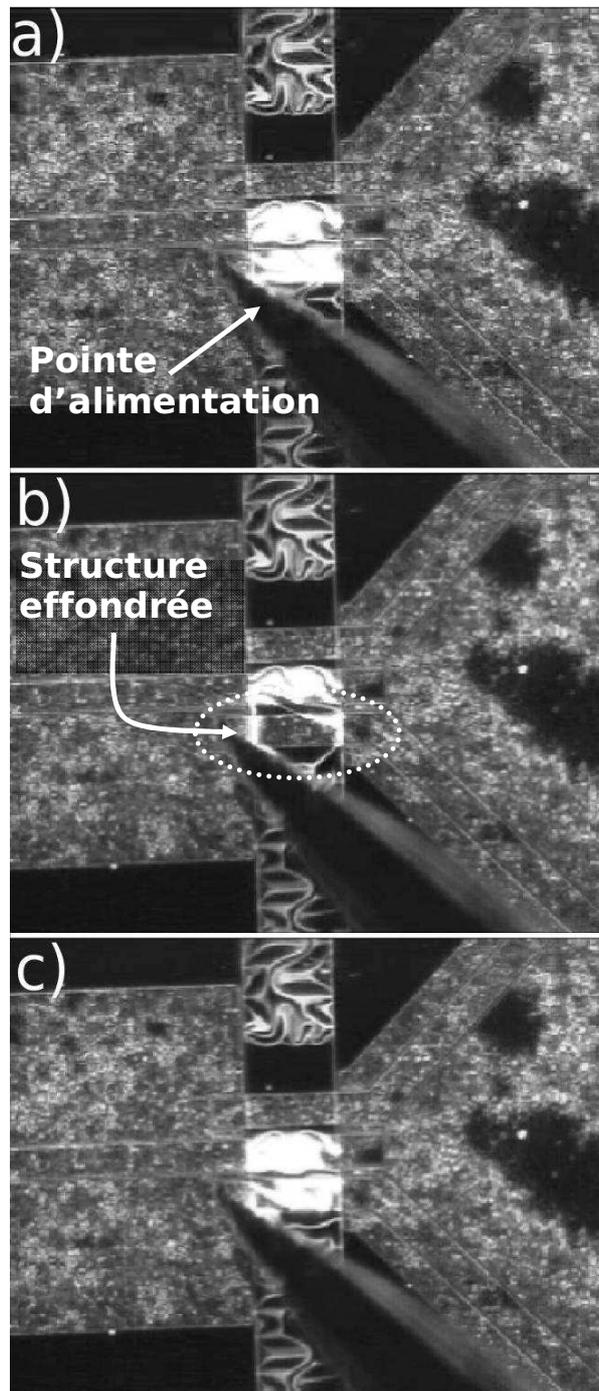


Figure 1.21 Images présentant les contractions effectuées sur le microsystème avec (a) la différence de potentiel inter-électrodes placée à 0V, (b) effondrement de la structure à un potentiel de 190V, (c) retour de la structure à l'état initial lors du passage en dessous de 120V.

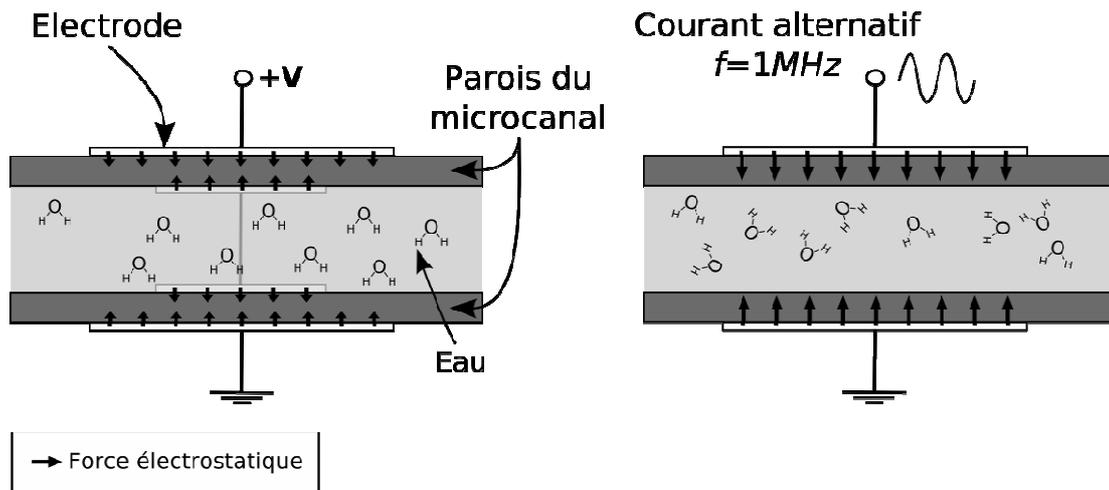


Figure 1.22 Schéma présentant le phénomène d'écrantage ayant lieu lors de l'application d'une différence de potentiel de part et d'autre d'un microcanal rempli d'eau.

Conclusion

Le chapitre donne, dans un premier temps, un aperçu des différents types de micropompes rapporté par la littérature. La micropompe que nous désirons réaliser se place dans le contexte des pompes péristaltiques à contractions électrostatiques. L'étude présentée dans ce chapitre met en évidence la possibilité de réalisation d'une micropompe à contractions pariétales. Les déplacements des structures sous l'effet de forces électrostatiques pour un microcanal de largeur $500 \mu m$ rempli de liquide permettent, lors de l'utilisation du microsystème en mode quasi statique, de délivrer des volumes calibrés avec une précision de quelques dizaines de femtolitre.

Une étude préalable portant sur la fabrication d'un microcanal par gravure d'une couche sacrificielle de Poly-Si au difluorure de xénon sous une couche de LTO puis sous un tricouche LTO/SiN/LTO nous a poussé à intégrer ce procédé dans la réalisation globale du microsystème.

Cependant, le microsystème n'a pu être fabriqué dans son intégralité. Une mauvaise compréhension du phénomène de sous gravure, causée par la déformation et l'arrachement du capot du microcanal, nous a, dans un premier temps, amené à considérer sa vitesse d'attaque comme bien supérieure à sa valeur réelle. Cette erreur nous a poussé à définir une longueur de microcanal trop importante pour être libéré intégralement par gravure. L'étude s'est donc portée sur ce phénomène de gravure et sa compatibilité avec une structure assimilable à la micropompe afin d'arriver à un procédé de fabrication testé et validé. Des travaux effectués actuellement permettent de confirmer nos espérances sur la réalisation d'une telle micropompe.

Des tests d'écoulement sont alors à envisager pour comprendre le comportement des liquides contenus dans un microcanal pincé.

Une évolution désirée du composant est l'augmentation du nombre d'électrodes réparties sur le microcanal. Cela permet un pompage continu sur toute la longueur du canal, élément habituellement passif dans son intégration au sein d'un laboratoire sur puce. De plus, une utilisation astucieuse de différentes séquences de pompage (contractions multi-électrodes) devrait permettre de régler les débits de la micropompe sans faire évoluer la fréquence des contractions.

Références bibliographiques

- [1] D. J. Laser et J. G. Santiago, 2004, *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 35-64
- [2] A. Richter, A. Plettner, K. A. Hofmann et H. Sandmaier, 1991, *Sens and Act. A*, **29**,159-168
- [3] C. L. Rice et R. Whitehead 1965, *J. Phys. Chem.* **69** 4017
- [4] V. Pretorius, B. J. Hopkins et J. D. Schieke, 1974, *J. Chromatogr.* **99** 23–30
- [5] J. S. Jang et S. S. Lee, 2000, *Sens and Act. A*, **80**, 84–89
- [6] H. T. G. van Lintel, van de F. C. M. Pol et S. Bouwstra, 1988, *Sens and Act.*, **15**, 153–167
- [7] V. Gass, B. H. Vanderschoot, S. Jeanneret et N. F. Derooij, 1994, *Sens and Act. A*, **43**, 335–338
- [8] F. C. M. van de Pol, H. T. G. van Lintel, M. Elwenspoek et J. H. J. Fluitman, 1990, *Sens and Act. A*, **21**, 198–202
- [9] R. Zengerle, J. Ulrich, S. Kluge, M. Richter et A. Richter, 1995, *Sens and Act. A*, **50**, 81–86
- [10] E. Meng, X.-Q. Wang, Mak H. et Y.-C. Tai, 2000, Proc. MEMS 2000: 13th Annual Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems, Japan, 62–67
- [11] J. G. Smits, 1988, *Sens and Act.*, **15**, 153–167
- [12] J. W. Judy, T. Tamagawa, et D. L. Polla, 1991, *IEEE 4th Int. Workshop on MEMS*, 182–186.
- [13] A. Folta J., N. F. Raley, et E. W. Hee, 1992, *Tech. Dig. Solid-State Sens and Act. Workshop*, 186–189.
- [14] W.T. Isaac Chan, Keith B. Brown, Ron P.W. Lawson, Alexander M. Robinson, Yuan Ma, et Derek Strembicke, 1999, *IEEE Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering*, 1637-1642
- [15] P. H. Townsend, D. M. Baratt and T. A. Brunner, Elastic relationship in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate, *J. Appl. Phys.*, 1987, 32(11), p4438-4444
- [16] Hirschfelder, Curtiss et Bird, 1954, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York.
- [17] A.-S. Rollier, B. Legrand, D. Collard et L. Buchaillet, 2006, *J. Micromech. Microeng.*, **16**, 794-801

Chapitre 2 : Conception et fabrication de microcanaux utilisant un phénomène de diffraction

Résumé

Le chapitre présente, dans un premier temps, plusieurs types de microcanaux basés sur des procédés de fabrication originaux. Après un retour théorique sur un phénomène de diffraction, nous mettons en évidence, lors de son utilisation à bon escient dans un aligneur de photolithographie classique, la possibilité de fabrication de microcanaux dans une couche épaisse de résine photosensible SU-8. La présentation du procédé technologique nous amène à la réalisation d'un démonstrateur. L'optimisation du procédé de fabrication a été permise par la mise en place du modèle d'exposition d'une couche de résine épaisse, modèle s'appuyant sur l'interprétation de résultats expérimentaux traduisant l'évolution du coefficient d'absorption de la couche de résine au cours de son insolation sous rayonnement ultra-violet. Le démonstrateur est ensuite testé en pression au moyen d'un banc de test microfluidique.

Introduction

Dans le contexte du «laboratoire sur puce» [1], la réalisation de microcanaux, c'est-à-dire de canaux dont les tailles caractéristiques de la section sont micrométriques, reste un challenge. En effet les tailles de sections toujours réduites pour tendre vers des dimensions nanométriques s'opposent à la longueur du microcanal pouvant varier de quelques dizaines de microns à plusieurs dizaines de centimètres (microcolonne dédiée à la HPLC sur puce). Deux filières technologiques sont utilisées: la filière standard, utilisant des matériaux tels que le silicium ou l'oxyde de silicium et la filière hybride, reprenant les matériaux standards auxquels sont ajoutées les résines photosensibles. Ces résines permettant habituellement le masquage des zones à protéger durant les étapes de gravure sont ici considérées comme matériaux du microsystème. La technologie planaire issue du monde de la microélectronique permet deux approches bien distinctes pour la réalisation d'un microcanal. Celles-ci sont présentées dans la figure 2.1. La première consiste à déposer une couche d'un matériau A et de la

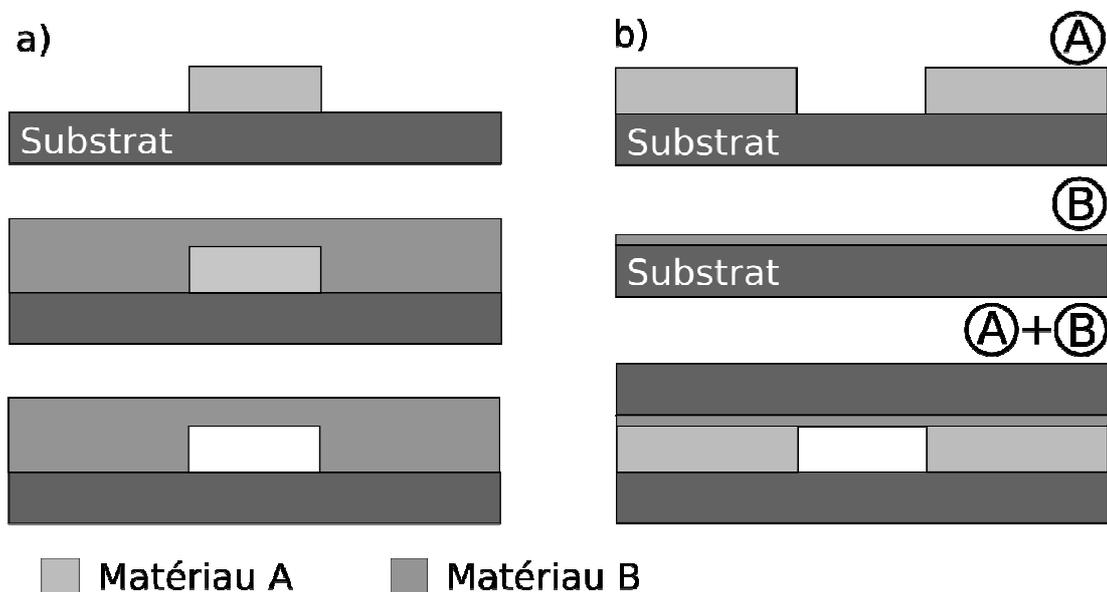


Figure 2.1 Procédés de base pour la fabrication de microcanaux par l'utilisation (a) d'une couche sacrificielle recouverte puis sous gravée (b) d'un capot scellé permettant la fermeture du microcanal.

micro-usiner aux dimensions internes du microcanal (figure 2.1 (a)). Une couche d'un matériau B est ensuite déposée sur la précédente. La grande sélectivité du produit utilisé pour la gravure de la couche A permet l'ouverture du microcanal sans détériorer la couche B. le microcanal ne présente qu'une seule interface (substrat/matériau B) qui serait susceptible de rompre sous l'effet de la pression interne lors de l'écoulement d'un fluide. Cependant la couche sacrificielle formé par le matériau A doit être retirée par une attaque chimique. Plus le microcanal est long, plus difficile et longue sera cette attaque. La seconde approche nécessite l'utilisation d'un capot (figure 2.1 (b)). Le matériau A est déposé puis gravé ou moulé (pour le PDMS) à la largeur interne du microcanal. Le matériau B est déposé sur le capot. La mise en contact suivant des paramètres de temps, de pression et de température permet la diffusion de constituants contenus matériaux A et B et ainsi le collage du capot sur le reste de la structure. Dans ce cas,

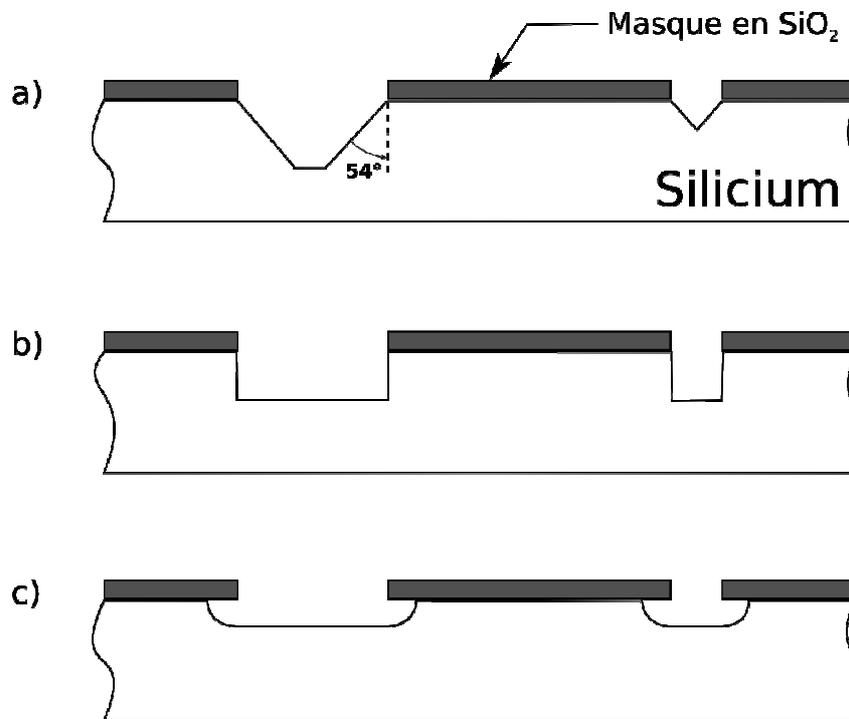


Figure 2.2 Profil de gravure du silicium cristallin par (a) KOH dans le Si 100 (b) KOH dans le Si 110 (c) HF+HNO₃ [1].

le nombre d'interface a doublé par rapport au procédé de la figure 2.1 (a). Le collage entre les parties A et B nécessite des traitements de surface afin d'assurer une bonne étanchéité du microcanal. Ces traitements peuvent obstruer le microcanal. Ces deux approches présentent chacune des avantages et des inconvénients qui nous poussent à choisir l'une plutôt que l'autre. L'application dédiée au microcanal définit donc le procédé à suivre. La littérature fait état de nombreuses réalisations. Dès 1979, Terry développe l'idée de laboratoire sur puce dédié à la chromatographie et conçoit les premiers microcanaux [1]. Il s'intéresse, pour ces réalisations, à différentes gravures humides du silicium (Figure 2.2). Il utilise une gravure isotropique au moyen d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique sous un masque de SiO_2 . Un capot de pyrex est ensuite scellé sur le substrat par collage anodique.

D'autres techniques de capotage, plus ou moins originales, ont été mises en place. L'une d'elles consiste à créer des substrats gravés et de les mettre en regard durant la phase de scellement afin de modifier la

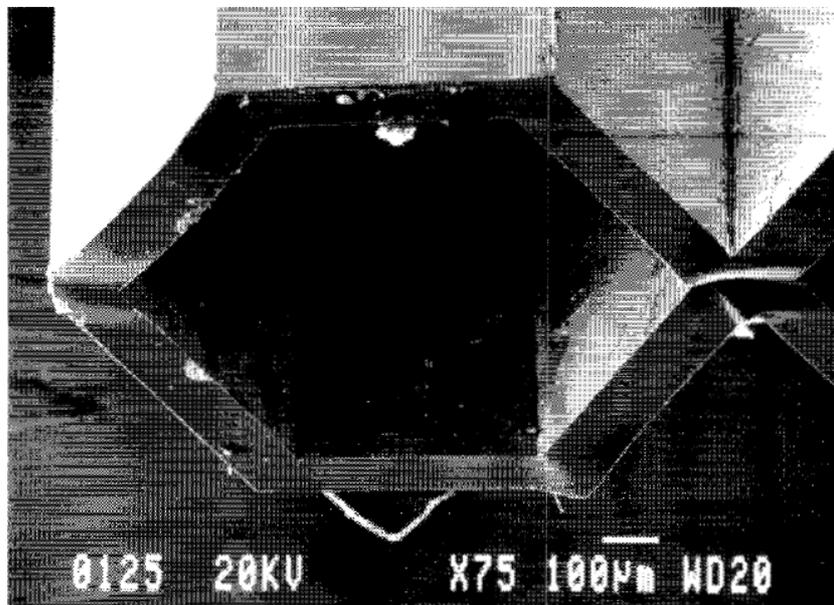


Figure 2.3 Image MEB en coupe du microcanal dédié à l'étude de la viscosité des fluides [2].

section du canal. Une très belle représentation de cette technique est le travail réalisé par Enocksson en 1996 [2].

Le microcanal est réalisé par gravure isotropique de deux substrats de silicium au KOH. La formation du canal est le résultat d'un collage par fusion du Si à 1150°C des deux substrats mis en contact. Les étapes suivantes de gravure KOH libèrent totalement le microcanal permettant sa mise en vibration afin d'étudier la viscosité des fluides qui le traversent. La figure 2.3 est une photo SEM d'un microcanal en coupe.

La fabrication d'un microcanal sur une couche sacrificielle que l'on vient

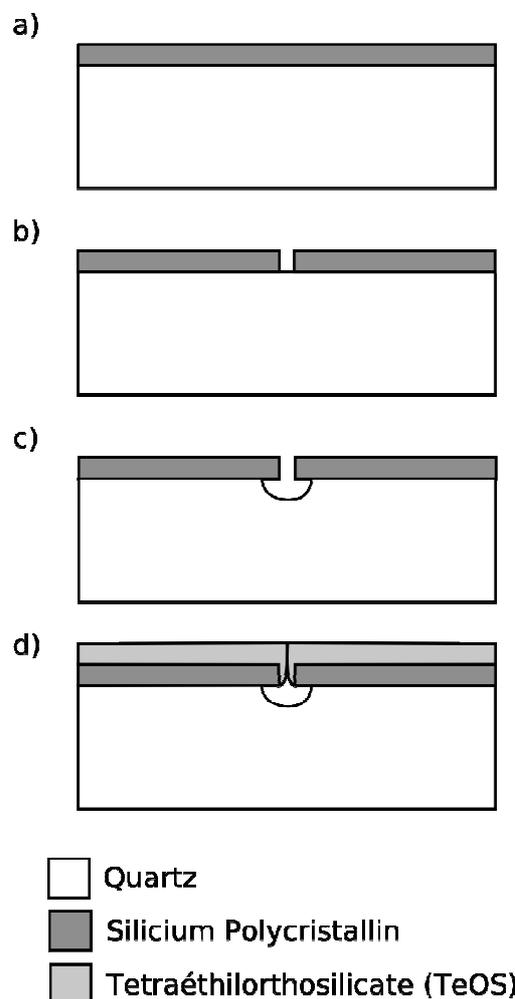


Figure 2.4 Procédé de fabrication de microcanaux par Kaplan et al. Avec (a) dépôt de Silicium Polycristallin (b) micro-usinage de la couche de silicium, (c) gravure isotrope du quartz, (d) dépôt de TeOS pour fermer le microcanal.

ensuite sous-graver est pour la première fois présentée par Kaplan *et al.* en 1994 [3]. La longueur du microcanal étant importante par rapport aux tailles caractéristiques de la section, la couche sacrificielle ne peut être gravée à partir des ouvertures du microcanal. L'idée est alors de capoter le canal dans sa quasi-intégralité. Le procédé de fabrication est présenté sur la figure 2.4. De petites ouvertures sont disposées dans le capot de polysilicium tout au long de ce qui formera ensuite le microcanal afin de permettre l'arrivée du réactif sur la couche sacrificielle. Une couche d'oxyde de tétraéthylorthosilicate (TeOS) est ensuite déposée. L'isotropiléthylorthosilicate du dépôt permet la fermeture du canal. Cette technique ne correspond pas réellement aux procédés de bases A et B de la figure 2.1. En effet, cette technique de fabrication est hybride. Elle utilise la gravure d'une couche sacrificielle mais nécessite cependant de terminer par une étape de capotage. En 1997, Guerin utilise la résine photosensible SU-8 pour réaliser son microcanal [4]. Le procédé de fabrication utilise deux couches de SU-8 déposées l'une sur l'autre. La première couche est d'abord exposée pour former la couche sacrificielle avec la résine non insolée. Après recuit de la première couche, la seconde est déposée puis insolée afin de créer l'entrée et la sortie du microcanal.

Une approche particulière consiste à réaliser la couche formant le microcanal ainsi que la couche sacrificielle qui forme l'âme du microcanal en un seul dépôt. C'est le travail réalisé par Yung-Ju Chuang *et al.* [5]. La double exposition d'une couche épaisse de SU-8 permet la formation dans cette dernière des murs du microcanal ainsi que du capot. Le travail présenté ici met en évidence la possibilité de réduire le nombre d'étapes d'exposition en utilisant de manière constructive un phénomène de diffraction habituellement considéré comme néfaste dans une étape de photolithographie. Un prototype de microcanal est ensuite réalisé puis testé en pression.

1. Conception et modélisation

1.1. Théorie

La diffraction est le comportement des ondes lorsqu'elles rencontrent un obstacle qui ne leur est pas complètement transparent; le phénomène peut être interprété par la diffusion d'une onde par les points de l'objet. La diffraction se manifeste par le fait qu'après la rencontre d'un objet, la densité de l'onde n'est pas conservée selon les lois de l'optique géométrique. Historiquement la première référence au phénomène de diffraction apparaît dans les travaux de Leonard de Vinci. Elle fut interprétée correctement comme un comportement ondulatoire par Huygens, puis étudiée par Fresnel et Fraunhofer suite aux expériences d'Young. Le phénomène utilisé ici correspond à la diffraction d'une onde électromagnétique monochromatique par un demi-plan infiniment fin et parfaitement conducteur. Ce problème de diffraction est l'un des rares en optique à pouvoir être résolu de manière exacte. Cela fut réalisé pour la première fois par Arnold Sommerfeld en 1896 au moyen des équations de Maxwell [6].

Soit un système formé d'un demi-plan conducteur placé dans un milieu de propagation. Une onde monochromatique se déplaçant suivant la normale au demi-plan voit son intensité décroître derrière le demi-plan suivant l'équation :

$$I(x) = \left\{ \left[C\left(x\sqrt{\frac{2}{\pi}}\right) - \frac{1}{2} \right]^2 + \left[S\left(x\sqrt{\frac{2}{\pi}}\right) - \frac{1}{2} \right]^2 \right\} \quad (2.1)$$

avec $C(x)$ et $S(x)$ les intégrales de Fresnel. La figure 2.5(a) est une représentation de l'intensité de l'onde électromagnétique. Soit la variable x , une unité de longueur arbitraire, cette intensité est considérée à une distance $d=4x$ du demi-plan conducteur comme représenté sur la figure 2.5 (b).

Le graphique met en évidence une décroissance exponentielle dans la zone située sous le demi-plan. A l'interface demi-plan/espace libre, l'intensité n'est déjà plus que de 25% de l'intensité initiale.

1.2. Confrontation du phénomène à la configuration de l'aligneur

Ce système {onde + demi-plan conducteur} est donc propice à la génération d'un phénomène de diffraction. Bien qu'assez particulière, cette configuration se rapproche précisément de celle des aligneurs de photolithographie utilisés dans le domaine de la microélectronique. En effet, dans un aligneur de photolithographie, la configuration est la suivante:

- Une source de lumière émettant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda=400\pm 70 \text{ nm}$
- Un filtre optique ramenant le domaine spectral à $\lambda=370\pm 10 \text{ nm}$
- Un jeu de lentilles permettant la génération d'une source de rayons parallèles
- Un masque de photolithographie formé d'une lame de verre couverte, par endroits, d'une couche de chrome d'épaisseur 20 nm afin d'arrêter localement le rayonnement UV

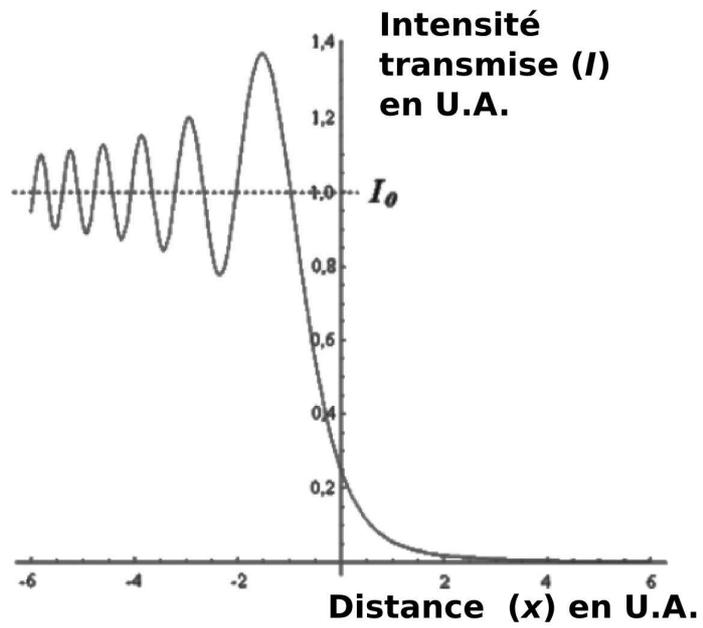
Le rayonnement de la source est issu d'une lampe au mercure et peut être défini comme un ensemble de 3 raies aux longueurs d'ondes 365, 404 et

436nm. Le filtre optique nous permet de conserver uniquement la raie correspondant à la longueur d'onde 365nm.

Un système de plateau permet le chargement d'un substrat enduit d'une couche plane de résine photosensible dont l'épaisseur peu varier de quelques centaines de nm à 1mm. La mise en contact de ce substrat avec la couche de chrome présente sur le masque est permise par un système de vérins.

Lors de l'étape d'exposition, le rayonnement est composé d'une lumière monochromatique et le masque optique forme une géométrie

a.



b.

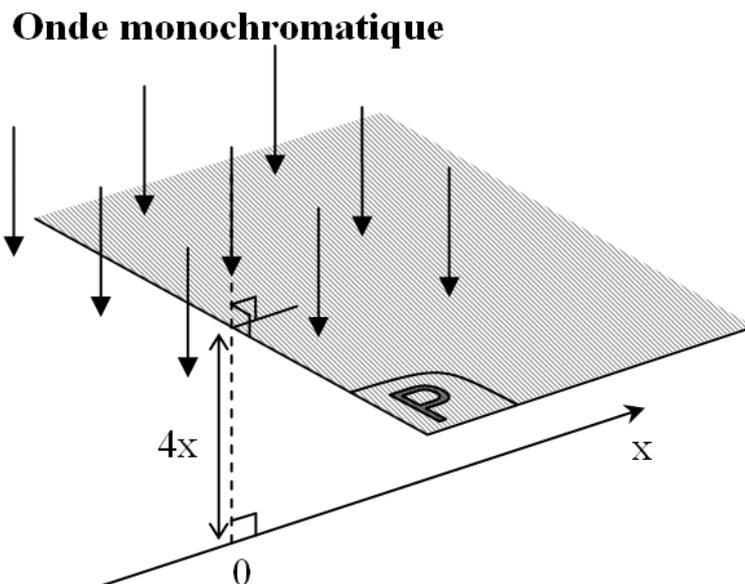


Figure 2.5 (a) Intensité lumineuse engendrée par la diffraction de Sommerfeld, (b) Configuration de l'espace et position de l'axe des "x" pour l'obtention du graphe de transmission.

assimilable à un demi-plan infiniment fin et parfaitement conducteur. Ceci explique la présence d'un phénomène de diffraction au niveau des arêtes des motifs dessinés sur le masque.

Cependant, ce phénomène ne peut pas toujours être mis en évidence. En effet, comme illustré en figure 2.6, lors d'un bon plaquage entre la couche de chrome et la couche de résine, la distance d les séparant n'est que de quelques dizaines de nanomètres, le rayonnement UV dévié se trouve alors immédiatement absorbé et génère une réaction chimique très localisée dans la couche de résine. L'étape de révélation de la couche de résine ne laisse donc apparaître qu'une infime excroissance souvent masquée par la gravure due aux agents chimiques contenus dans le développeur. La diffraction de Sommerfeld présentée dans la partie 1.1 est alors observable dans le cas d'une couche de résine séparée de plusieurs dizaines de microns du masque. L'onde diffractée se propage dans l'air et peut exposer la couche de résine à une distance plus importante sous le masque. Dans ce cas, l'excroissance est observable après révélation de la résine. La forme générée n'est en réalité qu'un agrandissement d'une forme de base dont le rapport est directement lié à la distance d séparant la couche de résine et le masque. L'intensité lumineuse surfacique arrivant à deux points correspondant à une même position de la courbe d'intensité (Fig. 2.5.a) est, elle, inversement proportionnelle à d .

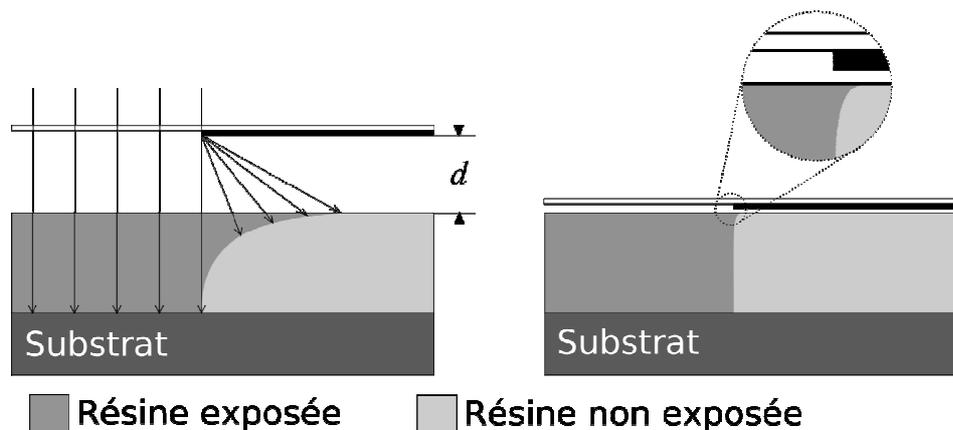


Figure 2.6 Schéma mettant en évidence la relation liant la visualisation du phénomène de diffraction et la distance masque/résine.

2. Procédé technologique

2.1. Description du procédé

La littérature fait état de nombreuses réalisations concernant l'auto-capotage de microcanaux. Nous revenons sur le travail de Yun-Ju Chuang *et al.* que nous avons déjà abordé dans le paragraphe d'introduction. Chuang *et al.* ont réalisé des microcanaux autocapotés en exposant deux fois une couche de résine SU-8 (fig. 2.7) [5]. La première exposition permet l'insolation de la résine au niveau des zones qui formeront les murs du microcanal, la seconde, celle du capot. Pour cela, la seconde exposition est nécessairement beaucoup plus courte que la première. En effet, elle doit apporter une énergie suffisante à l'insolation de la partie supérieure de la couche de résine mais sans pour autant transformer chimiquement la résine dans le fond de la couche.

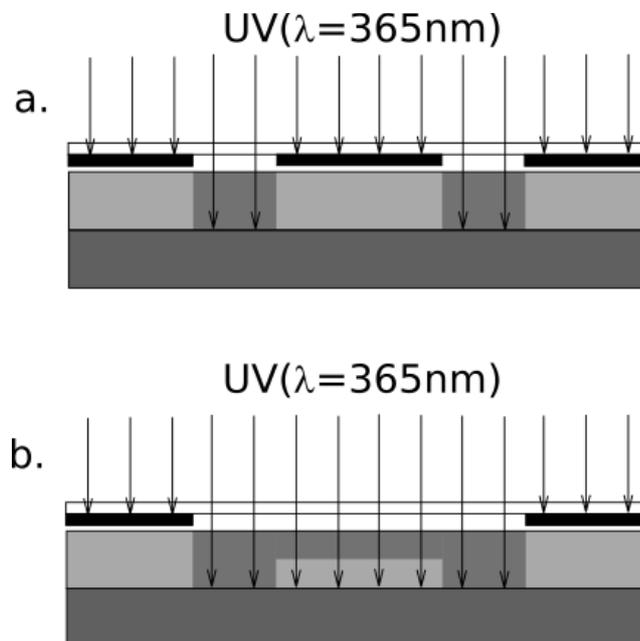


Figure 2.7 Procédé de fabrication d'un microcanal par double exposition d'une même couche de résine, (a) réalisation des murs du microcanal, (b) réalisation du capot du microcanal.

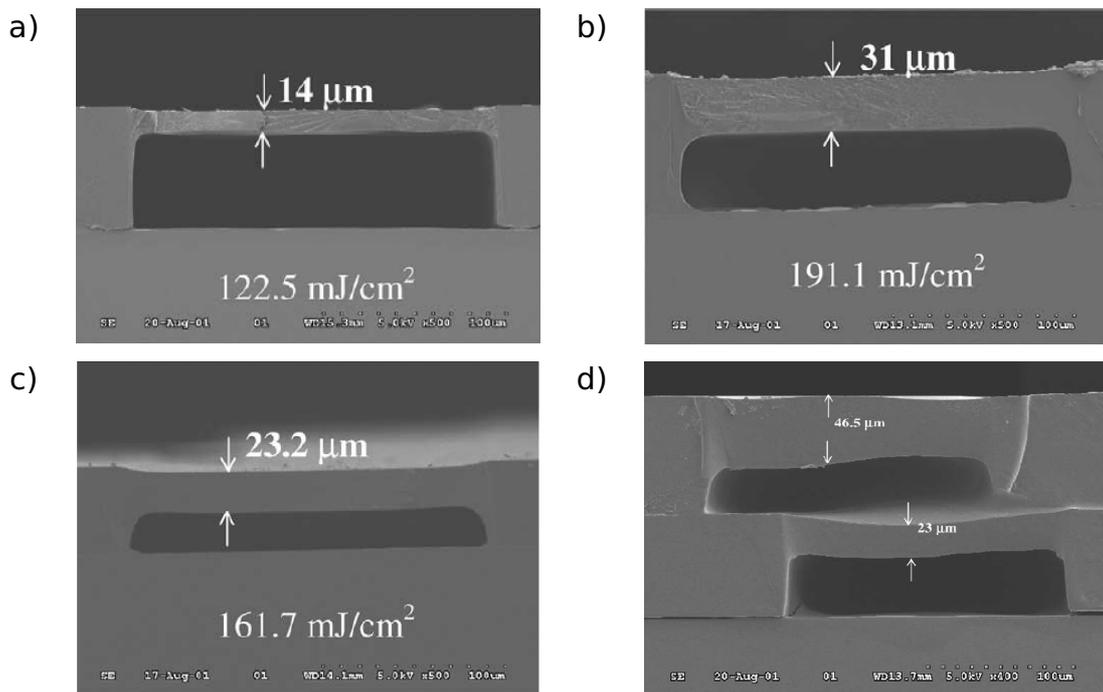


Figure 2.8 Image MEB en coupe de microcanaux réalisés par une méthode de double exposition d'une couche épaisse de SU-8 [5].

Lors de la révélation, la résine non-exposée est dissoute par le révélateur. Cette dissolution permet la formation de la cavité du microcanal comme présenté sur la figure 2.8.

Le travail réalisé à l'IEMN reprend l'idée de Chuang *et al.* Cependant, les microcanaux ne sont ici fabriqués qu'avec une seule étape d'exposition. La résine formant les murs et le capot du canal sont donc insolés en même temps grâce au phénomène de diffraction de Sommerfeld.

Le procédé de fabrication est présenté sur la figure 2.9 : Un volume de 4 cm³ de SU-8 2075 est déposé sur la surface d'un substrat de silicium. L'ensemble est centrifugé avec les paramètres permettant d'obtenir une couche régulière de 125 μm de résine (v: 2650 tr.min⁻¹, a: 300 tr.s⁻¹, t: 30s). Cette couche est recuite pendant 30' à une température de 95°C. L'étape suivante correspond à l'insolation de la couche de résine au travers du masque de photolithographie. Le temps d'exposition sera

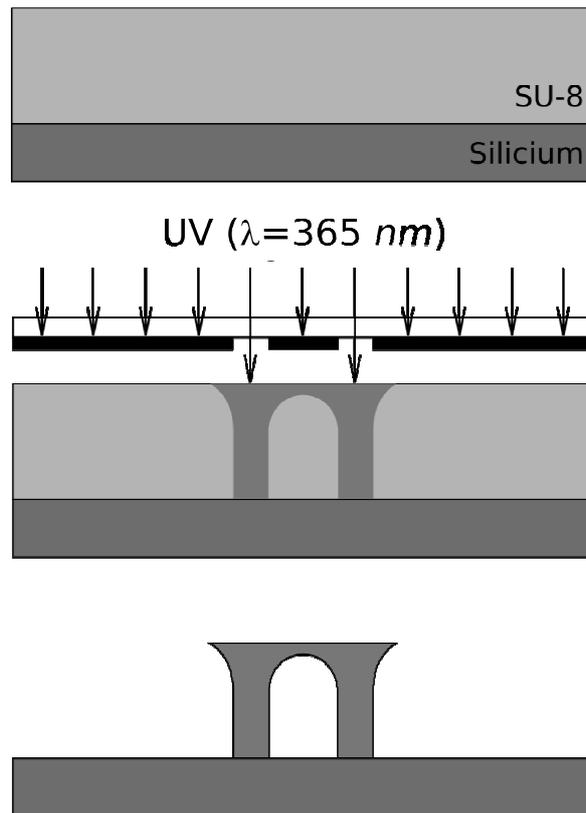


Figure 2.9 Procédé de fabrication en une seule étape d'exposition d'un microcanal autocapoté.

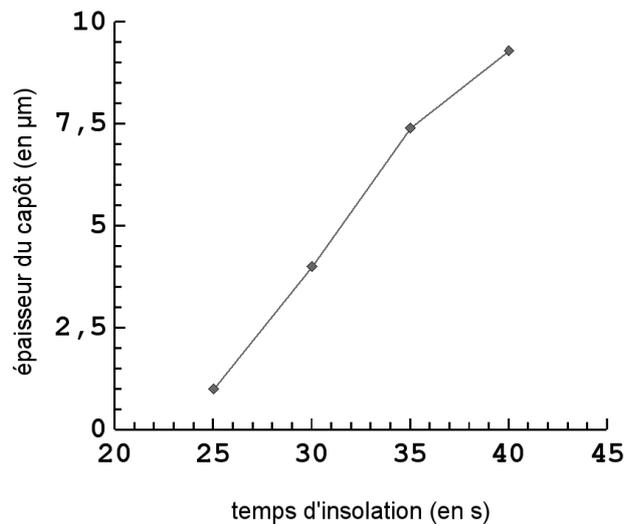


Figure 2.10 Epaisseur du capot des microcanaux réalisés en fonction du temps d'exposition pour une puissance de lampe de 8 mW.cm^{-2} .

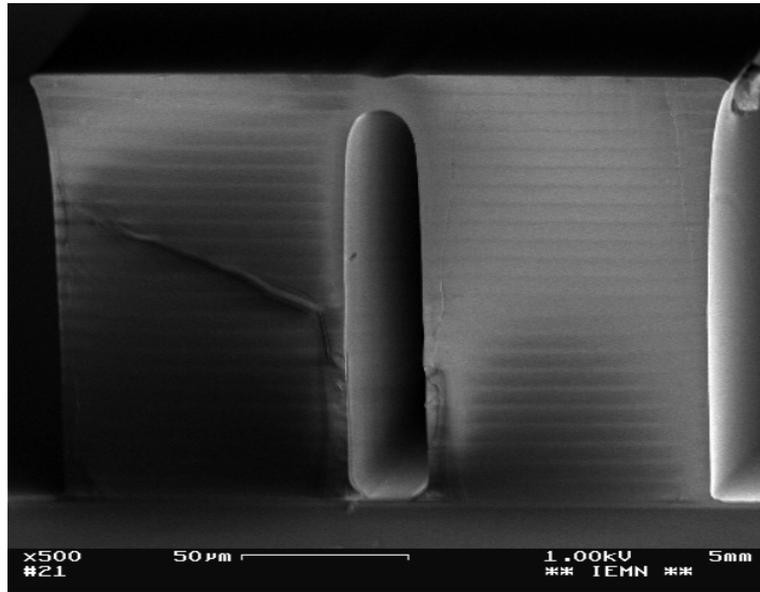


Figure 2.11 Image MEB en coupe du microcanal autocapoté en SU-8 réalisé en une seule étape d'exposition.

directement lié à l'épaisseur du capot. Comme présenté dans le paragraphe 1.2, l'effet de diffraction présent dans tous les cas doit être associé à une distance masque/couche de résine afin de permettre la formation de l'arche qui composera le capot du microcanal. L'aligneur MA6/BA6 de chez Suss-Microtec utilisé pour réaliser l'exposition possède un mode "proxy" qui laisse la possibilité à l'utilisateur de choisir le jeu entre le masque et la surface de la couche de résine. Pour l'étude réalisée, le mode proxy est donc programmé avec une distance de 150 μm . Les différents temps d'exposition avec une lampe de puissance de 8 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sont associés aux épaisseurs de capots sur le graphique de la figure 2.10. Une fois insolé, le substrat est déchargé de l'aligneur puis placé sur une plaque pour un recuit à 95°C pendant 2'. Ce recuit permettra la polymérisation des monomères composant la SU-8. Lors du recuit de post-exposition, les structures apparaissent en légère surépaisseur. Il est ensuite nécessaire de révéler la SU-8 avec le XP SU-8 Developer. L'échantillon est placé dans un cristalliseur contenant 20 cm^3 de développeur. Le tout est déposé pendant 10 min

sur un plateau oscillant à 150 tours par minute (tr.min^{-1}). L'échantillon est ensuite rincé à l'alcool isopropylique puis séché sous flux d'azote. Ce procédé technologique simple permet la fabrication de microcanaux autocapotés en une seule étape d'exposition. Une image en coupe du microcanal est présentée sur la figure 2.11.

2.2. Détail sur certaines étapes technologiques

Par souci de simplification, certaines étapes technologiques particulières n'ont pas été présentées dans le paragraphe 2.1. Il s'agit d'étapes qui ont été nécessaires pour permettre la fabrication du microsystème.

2.2.1. Promoteur d'adhérence

La résine SU-8 est un matériau fortement contraint. Le passage de l'état de monomère à l'état de polymère engendre une contrainte en tension, c'est à dire que les molécules tendent à se rapprocher les unes des autres. Cependant les molécules placées à l'interface résine/substrat sont fixées au silicium. La discontinuité de ce rétrécissement dans l'épaisseur du matériau engendre des contraintes résiduelles dans la structure. Ces contraintes résultent des forces dont l'intensité est directement liée à l'épaisseur de la couche de résine. Ces forces ont pour effet une déformation du système {substrat + couche de résine}. Lorsque l'adhésion des deux matériaux est faible, la couche de résine pèle du substrat en relaxant ses contraintes.

Pour accroître l'adhésion, il est nécessaire d'augmenter les surfaces de contact entre le substrat et le microsystème. L'idée est celle-ci: afin d'éviter le pelage de la couche de résine du substrat, une première couche de résine SU-8 est déposée sur le substrat. Cette couche a une épaisseur faible ($2 \mu\text{m}$). Elle est recuite puis insolée entièrement sur le substrat. L'adhésion de la couche sur le substrat est excellente car les surfaces en regard sont grandes. Par contre, grâce à la faible épaisseur

de résine, les forces engendrées par les contraintes sont faibles. La couche de résine est dite "pleine plaque". Cette fois, le microsysteme ne repose plus sur le silicium mais sur cette couche de résine d'un matériau identique au matériau qui la forme. L'adhésion à l'interface est plus importante que sur le silicium vierge. L'arrachement des structures sous l'effet des contraintes n'a plus lieu.

2.2.2. Détourage

La découverte du phénomène de diffraction dans le cadre de notre étude a eu lieu lors de l'insolation d'une couche pour la réalisation de murs en SU8. Le but était d'obtenir les côtés les plus droits possibles afin d'utiliser ces murs comme moule pour la réalisation de microcanaux en polydiméthylsiloxane (PDMS) et de pouvoir les démouler sans problème. Pour cela, un plaquage parfait entre le substrat et le masque est indispensable à l'amélioration de la résolution et donc à l'obtention d'une lithographie correcte. Les structures obtenues avaient en fait la forme présentée sur la figure 2.12, expliquée par la diffraction de Sommerfeld.

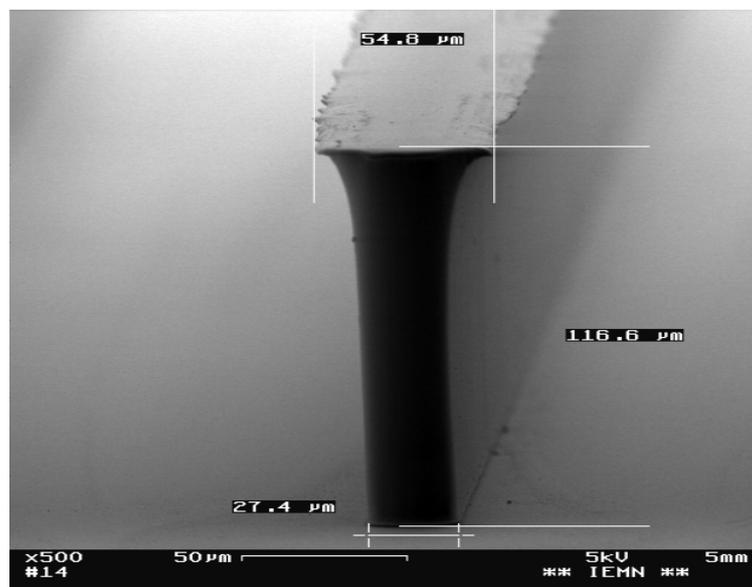


Figure 2.12 Structure de résine SU-8 mettant en évidence la diffraction de Sommerfeld.

Sommerfeld dans le paragraphe 1.1.

Ces excroissances sont proportionnelles à la distance masque/résine. Une question doit alors être posée : Pourquoi avoir placé l'aligneur en mode " proxy " alors que nous cherchions à obtenir une bonne résolution pour nos moules et par conséquent, le meilleur plaquage possible entre le masque et la couche de résine ?

En réalité, la première exposition n'était pas en mode "proxy". En effet, lors du recuit de pré-exposition d'une couche épaisse de résine, la périphérie du substrat crée une discontinuité qui engendre la formation d'un bourrelet sur le substrat lors du premier recuit. Cette surépaisseur n'est pas négligeable. Pour une couche de résine de $125 \mu\text{m}$, l'épaisseur de résine au niveau du bourrelet atteint $260 \pm 25 \mu\text{m}$.

Cependant, cette surépaisseur nécessite des temps de recuit plus importants et la pression exercée par le porte substrat entre le substrat et le masque de photolithographie déforme ce bourrelet et entraîne généralement un collage du substrat sur le masque.

Afin de prévenir un tel collage et d'obtenir la meilleure reproductibilité possible, le bourrelet est retiré du substrat. Cette étape s'appelle le détournage. Après le recuit de pré-exposition, le substrat est replacé sur la centrifugeuse. Il est mis en rotation. Une fois la vitesse de rotation stabilisée, un jet d'acétone est envoyé de manière continue sur le pourtour du substrat à l'aide d'une seringue. La résine se dissout dans le solvant qui est éjecté dans la centrifugeuse. Une fois le substrat détourné, il est placé à 95°C pendant 2 min afin d'évacuer les solvants contenus à la périphérie de la couche de résine.

2.2.3. Libération du microcanal

Le temps de révélation d'un canal capoté ne dépend pas de l'épaisseur de résine déposée sur le substrat mais de la longueur du canal. Dans le cas de notre microsystème, le canal a une longueur de 20 mm. Il est donc nécessaire de "sous-révéler" le microcanal sur toute cette distance. Cette révélation prend un temps bien supérieur à 10'.

Lors des premières tentatives de révélation, une coupe du microcanal en son milieu permettait d'observer l'ouverture de l'intérieur de celui-ci. Cependant, après montage sur le banc de caractérisation, aucun écoulement ne pouvait être mis en place dans le microcanal. Durant la fabrication d'un nouvel ensemble de microcanaux, une observation au microscope après l'étape de révélation de 10 min mit en évidence l'avancée d'un ménisque au niveau des orifices du microcanal. Le déplacement du ménisque vers l'intérieur du microcanal témoignait de l'évaporation du développeur contenu dans le microcanal sous l'effet de l'échauffement généré par la lumière de la lampe du microscope. Au fur et à mesure de l'avancée des deux ménisques, leurs vitesses diminuaient jusqu'à s'annuler entièrement. Tout le développeur s'était évaporé, le microcanal se trouvait alors rempli localement d'un bouchon de résine.

La présence d'un bouchon situé au milieu de microcanal aurait pu sembler logique : La résine est révélée jusqu'à une certaine distance dans le microcanal. L'entrée et la sortie du microcanal étant parfaitement identique, la révélation a eu lieu symétriquement à l'entrée et à la sortie du microcanal et le bouchon de résine est parfaitement centré dans la longueur du canal. Cependant, ce bouchon ne se trouvait jamais au milieu de la longueur du microcanal. L'hypothèse développée la plus simple est celle ci : La résine à révéler se trouve dans le microcanal. Lors de la révélation, le développeur se charge naturellement de résine. Cependant, la taille de l'entrée et de la sortie ainsi que les phénomènes de diffusion sont trop faibles pour permettre l'évacuation du développeur. Une fois séché, l'échantillon est placé sous la lampe du microscope qui crée un échauffement et donc l'évaporation du développeur. Ainsi le développeur quitte le microcanal sous forme gazeuse. La résine qui se trouvait, elle, dans le développeur ne quitte pas le microcanal mais reste dissoute dans le développeur encore présent sous forme liquide dans le microcanal. La concentration de résine dans le développeur augmente donc jusqu'à former un bouchon. Ce bouchon n'est pas centré car l'observation au microscope

des ménisques à l'entrée puis à la sortie n'est en rien chronométrée. Le temps passé à l'observation de chacun des deux cotés est différent. L'échauffement et l'évaporation engendrés par l'énergie apportée ne sont pas symétriques et le bouchon est décentré.

Il convient, pour permettre l'ouverture du canal sur toute sa longueur, d'évacuer le révélateur chargé de résine hors du microcanal. Après une révélation de 10', l'échantillon est séché sous flux d'azote. Des jonctions capillaires autocollantes sont placées à l'entrée et à la sortie du microcanal. Un écoulement d'alcool isopropylique est mis en place dans le microcanal à l'aide d'un pousse-seringue. Le débit d'alcool est volontairement modéré ($5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) afin de limiter la pression interne et d'éviter le décollement des jonctions capillaires. Lorsque le volume d'alcool injecté par la seringue est supérieur au volume du microcanal, le microsystème est séché sous flux d'azote afin de permettre l'ajout de jonctions capillaires fixes.

3. Modèle d'exposition d'une couche épaisse de SU8

Lors de la réalisation des microcanaux, les paramètres liés à la géométrie du microcanal sont facilement ajustables pour des applications spécifiques par de légères transformations dans le procédé

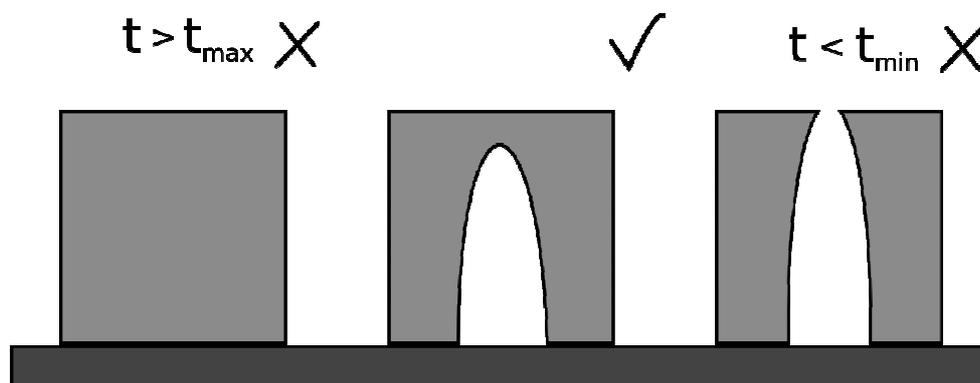


Figure 2.13 Conséquence d'une sur et sous-exposition de la couche de résine lors de la fabrication d'un microcanal en une seule exposition.

de fabrication. Alors que des caractéristiques telles que la largeur du microcanal et des murs qui le composent sont directement liées à la taille des ouvertures sur le masque de photolithographie, un paramètre tel que la hauteur de l'ensemble du microsysteme (microcanal+capot) est relatif à l'épaisseur de résine déposée sur le substrat de silicium. Cependant, l'épaisseur du capot et indirectement la hauteur du microcanal ne sont pas modifiables aussi aisément. Le capot du microcanal est formé de résine qui a été exposée sans pour autant exposer la résine située en dessous de celle-ci. Comme présenté sur la figure 2.13, le temps d'exposition doit donc être majoré afin d'éviter le micro-usinage d'un parallépipède de SU8 plein qui n'aurait pas d'utilité microfluidique. De même, il semble nécessaire de minorer le temps d'exposition afin d'obtenir un capot joignant les deux murs. On cherche donc à définir une plage d'exposition dans laquelle le microsysteme sera un microcanal.

Pour cela, nous allons tout d'abord chercher à comprendre le phénomène d'exposition afin d'obtenir un modèle qui nous donnera le temps d'exposition d'une couche de résine SU8 puis d'une structure suspendue de SU8.

3.1. Exposition et évolution du coefficient d'absorption d'une couche de résine SU8

Lors de l'exposition d'une couche de résine SU8, des photons émis à une longueur d'onde de $\lambda=365\text{nm}$ apportent à la résine l'énergie nécessaire à l'activation de sels photosensibles dans la résine. Cette transformation chimique entraîne lors de l'étape de révélation une dissolution de la résine dans le cas des résines positives et une non-dissolution dans le cas des résines négatives. La première étude a consisté à comprendre le phénomène physique ayant lieu dans la couche de résine lors de l'exposition.

L'observation d'une couche avant et après insolation met en évidence un changement de teinte de la SU8. Avant exposition au rayonnement UV, la SU8 est une résine incolore à l'œil. Après exposition, elle prend une couleur jaunâtre. Cela se traduit physiquement par une évolution du coefficient d'absorption de la résine à différentes longueurs d'onde au cours de l'exposition de la couche. Afin d'observer cette évolution, un banc de mesure est mis en place (figure 2.14). Ce banc est constitué d'une source UV filtrée à 365nm de rayons parallèles (Aligneur MA6 Suss-Microtec, Allemagne) et d'un capteur UV (Vilbert Lourmat, France) sensible à la longueur d'onde 365 nm. La couche de résine SU8 est déposée sur un substrat de pyrex, transparent aux UV. L'ensemble {couche+substrat} est placé entre la source et le capteur. Les relevés d'intensité sont fournis durant l'exposition par le capteur UV.

Les tests sont réalisés sur la série 2000 de la résine SU8. La résine est déposée sur trois substrats de pyrex au moyen d'une centrifugeuse afin d'obtenir trois épaisseurs z différentes de $266\pm 10\mu\text{m}$, $520\pm 20\mu\text{m}$ et $800\pm 30\mu\text{m}$. La résine est recuite à 95°C pendant 60, 90 et 120 min respectivement.

L'intensité de la lampe UV est tout d'abord mesurée à une puissance de $7,1 \pm 0.02 \text{ mW.cm}^{-2}$ pendant une durée de 2 minutes. L'évolution de l'intensité lumineuse peut donc être considérée comme

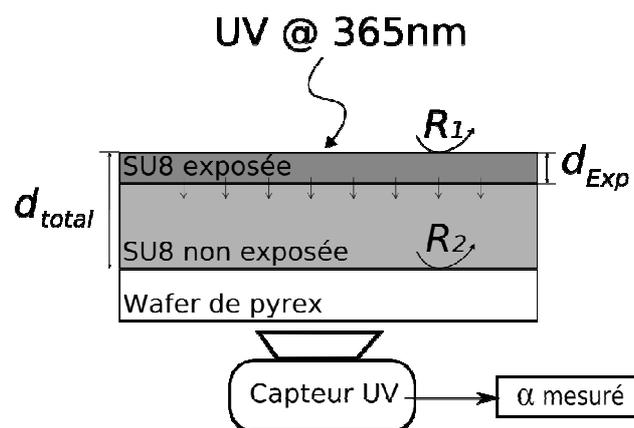


Figure 2.14 Configuration de l'échantillon dans le banc de test dédié à la mesure du coefficient d'absorption d'une couche épaisse de résine SU8.

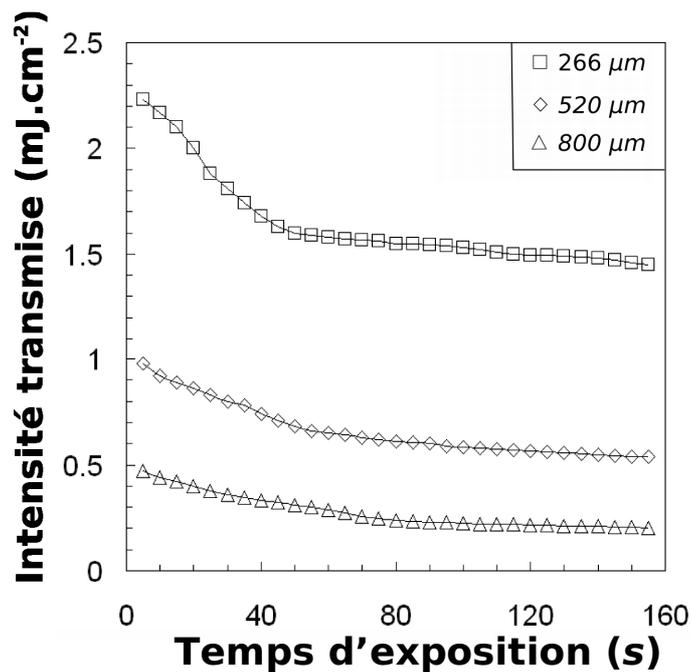


Figure 2.15 Graphique présentant les relevés d'intensité lumineuse au travers de trois couches de résine SU-8 d'épaisseur variable en fonction du temps pour une source UV de 7,1 mW.cm⁻².

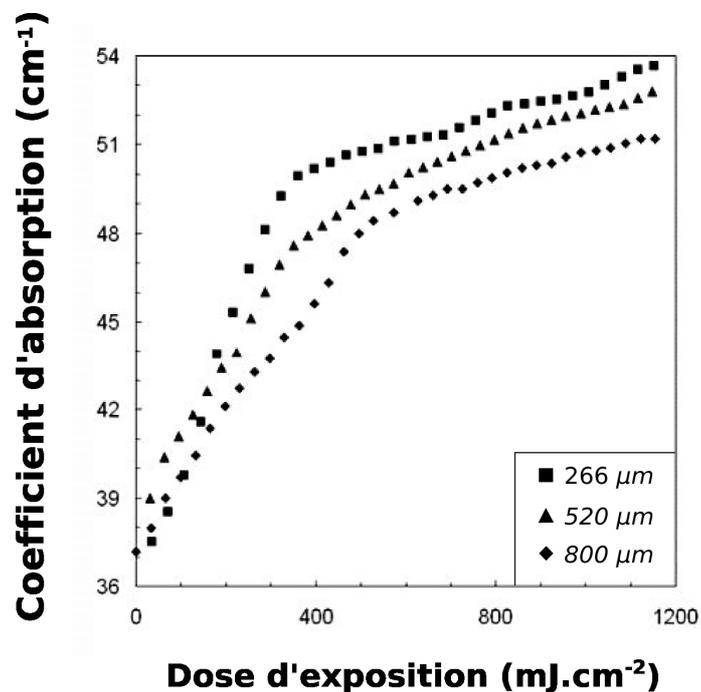


Figure 2.16 Graphique présentant l'évolution du coefficient d'absorption de trois couches de résine d'épaisseurs différentes en fonction de la dose d'exposition émise par la source UV.

négligeable tout au long de la mesure. Un substrat de pyrex est ensuite enduit d'une couche de SU8 de $7,5\mu m$ puis placé sur le banc de mesure. Cet échantillon a une épaisseur bien supérieure à la longueur d'onde afin d'éviter les phénomènes d'interférence et elle est suffisamment mince pour n'absorber que de manière négligeable le rayonnement UV. La mesure de l'intensité lumineuse ayant traversé l'échantillon permet d'obtenir un coefficient de transmission de 85%. Cette valeur est en accord avec le résultat obtenu lors du calcul théorique du coefficient de réflexion R_1 à partir de l'équation :

$$R = \left(\frac{2 n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.4)$$

dans laquelle n_1 et n_2 représentent l'indice de réfraction respectif des deux milieux formant l'interface. En prenant $n_{Air} = 1$ et $n_{SU8} = 1,67$, on obtient $R_1=0,16$. Ce résultat nous permet d'affirmer deux choses. Pour une intensité lumineuse de $7,10 \text{ mW.cm}^{-2}$ fournie par la lampe, seulement $6,03 \text{ mW/cm}^2$ entrent dans la couche de résine. De plus, le coefficient de réflexion lié à l'interface SU8/Pyrex peut être considéré comme négligeable.

Les échantillons sont ensuite placés dans le banc de mesure. Le rayonnement UV expose la couche de résine et l'on mesure l'intensité transmise au travers de cette couche durant toute la période d'exposition.

Les relevés en transmission de ces trois couches sont rapportés sur le

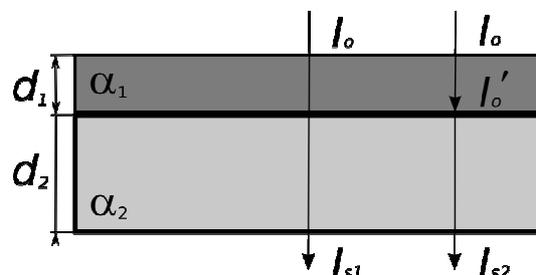


Figure 2.17 Schéma présentant un bicouche reprenant les grandeurs nécessaires à l'obtention du coefficient d'absorption relatif de l'ensemble.

graphique présenté dans la figure 2.17. Ce graphique met tout d'abord en évidence une diminution de l'intensité transmise durant l'exposition des trois couches en deux étapes. Durant la première partie de l'exposition, l'intensité transmise suit une pente variant suivant l'épaisseur de la couche de résine. L'évolution de l'intensité lumineuse dépend ensuite uniquement du temps, les parties de courbes correspondant aux trois différentes épaisseurs sont parallèles. Une deuxième information, qui peut sembler évidente dans le monde macroscopique, est observable au travers du graphique : pour un même matériau, plus une couche est épaisse, moins elle transmet la lumière. Cette réalité est traduite par l'équation de Beer-Lambert comme suit :

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.4)$$

avec I_0 l'intensité lumineuse qui entre dans un matériau, α son coefficient d'absorption, z l'épaisseur de la couche à traverser et I l'intensité lumineuse en sortie de couche. Une résolution de cette équation nous permet d'observer l'évolution du coefficient d'absorption au cours de l'exposition, comme présentée sur la figure 2.15. Dans un souci de reproductibilité, le temps d'exposition porté par l'axe des abscisses est remplacé par la dose d'exposition, c'est-à-dire le produit du temps d'exposition (s) et de l'intensité lumineuse qui entre dans la couche ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les variations de l'intensité de la lampe entre deux expérimentations peuvent ainsi être prises en compte. La figure 2.16 montre que le coefficient d'absorption varie linéairement en fonction de la dose d'exposition suivant deux régimes : dans un premier temps, la couche est sous-exposée. Le coefficient d'absorption varie linéairement de $\alpha_{\text{Non-exposée}} = 38 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ à $\alpha_{\text{Exposée}} = 49 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour les trois courbes. La pente de la courbe décroît lorsque l'épaisseur de la couche de résine augmente.

Lorsque l'on s'intéresse à un bicouche formé de deux matériaux homogènes comme présenté sur la figure 2.17, il est aisé de remonter au coefficient d'absorption de l'ensemble.

Dans un premier temps, on considère le rayon traversant le bicouche d'un coefficient d'absorption relatif α_{Rel} . L'équation 2.4 appliquée à cette configuration nous donne :

$$I_{s1} = I_o e^{-\alpha_{rel}(d_1+d_2)} \quad (2.5)$$

Si on considère maintenant que le rayon traverse d'abord une première couche d'épaisseur d_1 et de coefficient α_1 puis une deuxième couche d'épaisseur d_2 et de coefficient α_2 , on peut alors considérer que :

$$I'_0 = I_o e^{-\alpha_1 d_1} \quad \text{et} \quad I_{s2} = I'_0 e^{-\alpha_2 d_2} \quad (2.6)$$

La concaténation de ces deux équations donne l'équation 2.7 :

$$I_{s2} = I_o e^{-(\alpha_1 d_1 + \alpha_2 d_2)} \quad (2.7)$$

Les équations 2.5 et 2.7 expriment l'intensité I_s provenant du même rayon incident ayant traversé deux bicouches identiques. Ces intensités de sortie sont donc égales et on en arrive à l'équation :

$$\alpha_{Rel} = \frac{\alpha_1 d_1 + \alpha_2 d_2}{d_1 + d_2} \quad (2.8)$$

Le coefficient d'absorption mesuré α_{Mes} est en fait relatif à l'épaisseur de résine exposée depuis la surface de la couche et peut ainsi être calculé à l'aide de l'équation 2.8 :

$$\alpha_{Mes} = \left(\alpha_{Exposée} - \alpha_{Non-exposée} \right) \frac{d_{Exp}}{d_{Total}} + \alpha_{Non-exposée} \quad (2.9)$$

Lorsque la dose d'exposition augmente, le coefficient d'absorption de la couche de résine SU-8 croît. Le point d'inflexion sur chacune des courbes a pour abscisse la dose nécessaire à l'exposition de l'intégralité de la couche de SU-8. Les valeurs de dose d'exposition sont reportées dans le tableau 2.1. Durant le second régime (surexposition), le

Epaisseur	Dose d'exposition
266 μm	350 $mJ.cm^{-2}$
520 μm	425 $mJ.cm^{-2}$
800 μm	525 $mJ.cm^{-2}$

Tableau 2.1 Valeur des doses d'exposition de couches de résine SU8 d'épaisseur variable.

coefficient d'absorption semble augmenter lentement sous l'effet d'une possible photo-réaction du polymère ; nous pouvons dans ce cas considérer que la résine exposée est répartie de manière homogène dans la totalité de l'épaisseur de la couche. De plus, grâce à l'équation 2.4, en incluant simplement la dépendance au temps, nous sommes capables de calculer l'évolution de la transmission à une profondeur donnée en fonction du temps d'exposition t_{exp} .

3.2. Modélisation de l'exposition

3.2.1. Pour une surface non réfléchissante

Lorsque l'on cherche à quantifier l'énergie envoyée à une couche de résine au cours d'une exposition, on s'intéresse à la dose d'exposition surfacique $D(t_{exp})$. Ce modèle fonctionne bien dans le cas de couches de résine minces, c'est-à-dire d'épaisseur inférieure à $10\mu m$. Lorsque l'on travaille avec une couche épaisse de résine, la décroissance exponentielle présente dans l'équation qui décrit la loi de Beer-Lambert génère des variations d'intensité dans son épaisseur. L'énergie apportée par le rayonnement UV n'est donc pas la même dans toute l'épaisseur de la couche. Ceci implique que le processus chimique qui permettra la polymérisation de la résine n'a pas lieu de manière instantanée dans la couche mais s'effectue tout au long de la période de pré-exposition observable avant le coude sur la figure 2.16. Il est donc nécessaire d'introduire la notion de dose d'énergie volumique,

$D(t,z)$. La décroissance de l'intensité lumineuse sous l'effet de la profondeur est donc maintenant prise en considération. Cependant, le coefficient d'absorption de la résine évolue en fonction du temps. Il convient donc de modifier l'équation 2.9 afin de considérer une variation temporelle plutôt qu'une variation d'épaisseur. Comme présenté sur la figure 2.18, le coefficient d'absorption suit dans la première phase une droite passant par les points A $(0, \alpha_{NE})$ et B (t_{exp}, α_E) . Il est alors possible de calculer l'équation de la droite (AB):

$$\alpha_{relatif}(t) = \frac{\alpha_E - \alpha_{NE}}{t_{Exp}} t + \alpha_{NE} \quad (2.10)$$

L'intensité lumineuse à une profondeur z et un temps t est alors régie par l'équation 2.11 :

$$I(z,t) = I_o e^{-\left(\frac{\alpha_E - \alpha_{NE}}{t_{exp}} t + \alpha_{NE}\right) z} \quad (2.12)$$

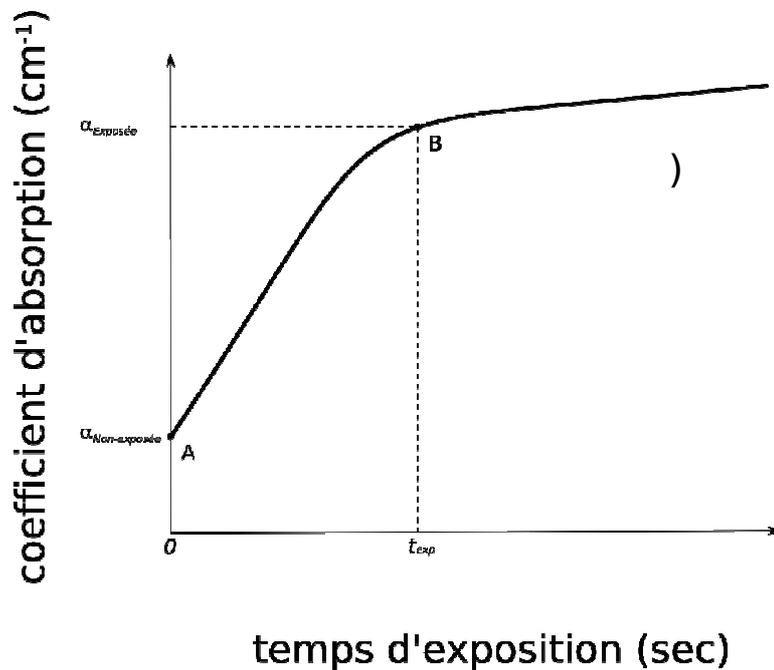


Figure 2.18 Graphique général présentant la tendance d'évolution du coefficient d'absorption d'une couche de résine SU-8 au cours de l'exposition au rayonnement UV.

Pour obtenir la dose volumique d'énergie, il suffit d'intégrer l'intensité sur la durée de l'exposition :

$$D(t, z) = \int_0^t I(z, t) dt \quad (2.12)$$

La définition de $I(z, t)$ présentée dans l'équation 2.11 et réintroduite dans 2.12 :

$$D(t, z) = \int_0^t I_0 e^{-\left(\frac{\alpha_E - \alpha_{NE}}{t_{exp}} t + \alpha_{NE}\right)z} dt \quad (2.13)$$

Cela nous permet d'extraire les termes ne dépendant pas du temps et d'obtenir facilement l'intégrale de la fonction.

$$D(t, z) = I_0 e^{-\alpha_{NE} \cdot z} \left[\frac{t_{exp}}{(\alpha_{NE} - \alpha_E)z} \cdot e^{\frac{\alpha_{NE} - \alpha_E}{t_{exp}} \cdot z \cdot t} \right]_0^t \quad (2.14)$$

Et enfin :

$$D(t, z) = \frac{I_0 \cdot e^{-\alpha_{NE} \cdot z} \cdot t_{exp}}{(\alpha_{NE} - \alpha_E)z} \left(e^{\frac{(\alpha_{NE} - \alpha_E)}{t_{exp}} \cdot z \cdot t} - 1 \right) \quad (2.15)$$

L'équation 2.15 nous permet d'obtenir pour une profondeur donnée, l'énergie apportée en fonction du temps d'exposition et de l'intensité lumineuse.

On peut, grâce à l'équation 2.15 définir une dose critique d'UV D_c qui permet l'insolation de la résine SU-8. Cette quantité d'énergie doit être apportée au niveau de l'interface SU-8/Pyrex afin de permettre une insolation totale de la couche de résine. On a alors $t = t_{exp}$ et l'équation 2.15 devient :

$$D(t, z) = \frac{I_0 \cdot e^{-\alpha_{NE} \cdot z} \cdot t_{exp}}{(\alpha_{NE} - \alpha_E)z} \left(e^{\frac{(\alpha_{NE} - \alpha_E)}{t_{exp}} \cdot z \cdot t_{exp}} - 1 \right) \quad (2.16)$$

La valeur de D_c est obtenue expérimentalement dans la suite du chapitre. Il sera alors possible de définir le temps d'exposition t_{exp} en inversant simplement l'équation 2.16 :

$$t_{\text{exp}} = \frac{D_c (\alpha_{NE} - \alpha_E) z}{I_0 e^{-\alpha_{NE} \cdot z} - e^{-\alpha_E \cdot z}} \quad (2.17)$$

3.2.2. Pour une surface réfléchissante

L'équation 2.15 permet la mise en place d'un modèle général, dans lequel il est possible de considérer la dose d'énergie apportée à un point dans une couche de SU-8 déposée sur un substrat dont le coefficient de réflexion au niveau de l'interface n'est pas nul.

Considérons tout d'abord une configuration simple ; une couche de SU8 est déposée sur un substrat. Le coefficient de réflexion de l'interface SU8/Substrat a une valeur R_2 . Si l'on considère un point A positionné au niveau de cette interface. Le point A reçoit comme dans le paragraphe 3.2.1 une quantité d'UV provenant directement de la lampe et dont la valeur est explicitée dans l'équation 2.15. Cependant une partie du rayonnement est réfléchié par l'interface SU-8/Substrat et réexpose directement le point A. On obtient donc :

$$D_A(t, z) = (1 + R_2) \frac{I_0 e^{-\alpha_{NE} \cdot z} \cdot t_{\text{exp}}}{(\alpha_{NE} - \alpha_E) z} \left(e^{\frac{\alpha_{NE} - \alpha_E}{t_{\text{exp}}} \cdot z \cdot t} - 1 \right) \quad (2.18)$$

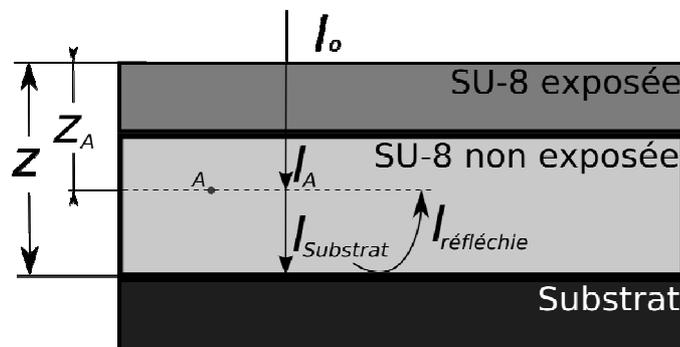


Figure 2.19 Schéma explicatif de l'exposition d'une couche de résine sur un substrat réfléchissant.

Lorsque le point A n'est pas situé à l'interface il est nécessaire de considérer l'évolution de l'intensité lumineuse engendrée par l'aller-retour du rayonnement ayant lieu dans la résine entre le point A et la surface du substrat (figure 2.19). On peut ainsi considérer l'évolution de l'intensité, étape par étape lorsque l'on veut exposer la résine de la surface jusqu'au point A.

$$I_{Substrat} = I_0 e^{-\alpha_{NE}(z-z_A)} \quad (2.19)$$

Durant son retour au point A, l'onde électromagnétique traverse la même épaisseur de résine qu'à l'aller. Ceci fait apparaître un facteur 2 dans l'exponentielle. Lorsque l'on fait la somme des rayons descendants et ascendants, on obtient l'équation 2.21 :

$$I_{A\ total} = I_A (1 + R_2 \cdot e^{-\alpha_{NE} 2(z-z_A)}) \quad (2.21)$$

Les variables placées entre parenthèses ne dépendent pas du temps tant que le phénomène d'insolation de la résine à lieu au dessus du plan contenant le point A. Il est donc possible d'extraire cette partie lors de l'intégration par rapport au temps comme réalisée précédemment dans l'équation 2.12. On prend également en compte la réflexion à l'interface air/SU-8 afin de considérer l'ensemble des paramètres. On obtient alors l'équation 2.22 :

$$D(t, z_A) = I_{Lampe} (1 - R_1) (1 + R_2 e^{2\alpha_{NE}(z_A - z)}) \frac{e^{-\alpha_{NE} z_A} \cdot t_{exp}}{(\alpha_{NE} - \alpha_E) z_A} \left(e^{\frac{\alpha_{NE} - \alpha_E}{t_{exp}} z_A \cdot t} - 1 \right) \quad (2.22)$$

Cette équation nous donne la dose d'UV envoyée dans un plan situé à une profondeur z_A de la surface de la couche de résine. Comme présenté précédemment, si l'on désire permettre la polymérisation de la SU-8 dans le plan parallèle à la surface qui contient A, il suffit d'apporter la dose d'UV D_c à la profondeur z_A . On a alors $D(t_{exp}, z_A) = D_c$. Ceci nous

amène à l'équation 2.23 :

$$t_{\text{exp}} = \frac{D_c (\alpha_{NE} - \alpha_E) z_A}{I_{\text{Lampe}} (1 - R_1) (e^{-\alpha_E \cdot z_A} - e^{-\alpha_{NE} \cdot z_A}) (1 + R_2 e^{-2\alpha_{NE}(z - z_A)})} \quad (2.23)$$

Ce modèle permet donc d'obtenir le temps d'exposition nécessaire à la formation d'une structure suspendue en SU-8 d'épaisseur z_A ainsi qu'à l'insolation d'une couche de résine d'épaisseur z . Dans ce cas, on prend $z = z_A$. Cependant, cela dépend directement de la dose critique D_c à apporter pour entraîner la polymérisation de la résine. La valeur de cette variable va maintenant être calculée expérimentalement.

3.2.3. Dose critique dans la SU-8

Après écriture du modèle présenté précédemment, la valeur de la dose critique D_c a été calculée. La dose critique correspond à l'énergie à apporter aux sels photosensibles contenus dans la SU-8 afin de permettre la réaction chimique qui permettra la polymérisation de la résine autour de ce point. Nous présentons ici l'étude expérimentale qui a permis d'obtenir la valeur de D_c . Une couche de SU-8 d'épaisseur $z = 78 \mu\text{m}$ est déposée sur un substrat de silicium. Après recuit sur plaque, l'échantillon est placé dans l'aligneur. Ce dernier va alors subir deux étapes d'exposition, suivant le procédé déjà utilisé par Yung-Ju Chuang pour la réalisation de microcanaux [5]. Le détail de la double exposition est présenté sur la figure 2.7. La seconde exposition a une durée de $t_{\text{exp}} = 8.5\text{S}$ pour une puissance de lampe $I_{\text{lampe}} = 6 \text{ mJ.cm}^{-2}$. Après recuit et révélation de la résine, on peut observer la formation de poutres bi-encastées (figure 2.20). Une mesure à l'aide du MEB permet d'obtenir l'épaisseur de la poutre $z_A = 27,4 \mu\text{m}$ (figure 2.21). Cela implique que la résine située au dessus du plan contenant le bas des poutres ait reçu une quantité d'énergie suffisante pour permettre la polymérisation de la résine, contrairement à la résine située sous les

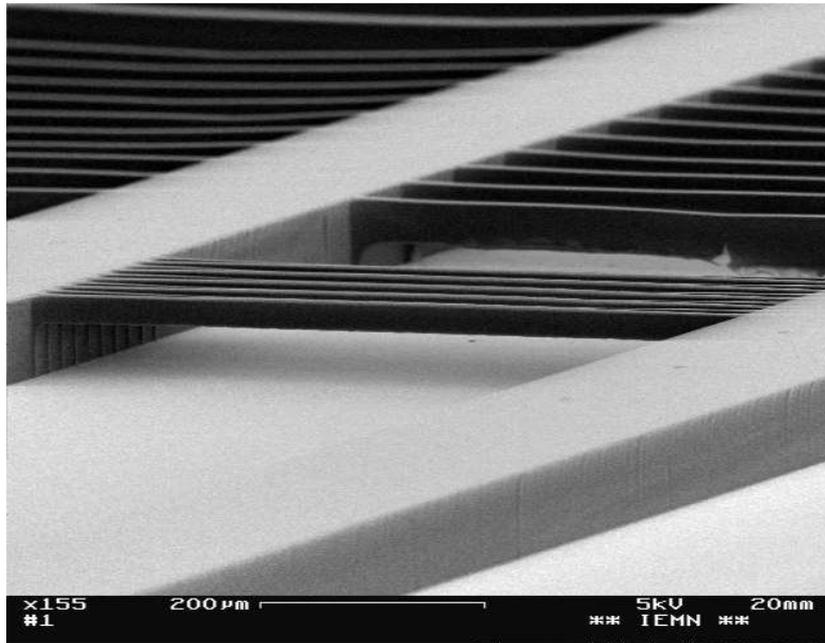


Figure 2.20 Image MEB présentant des poutres bi-encastées réalisées par double exposition d'une couche épaisse de SU-8.

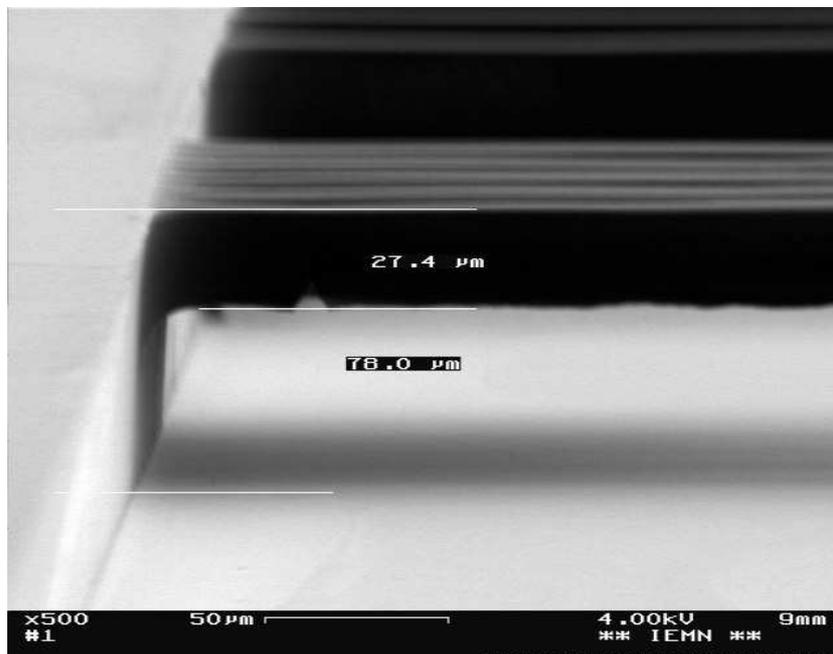


Figure 2.21 Image MEB présentant l'épaisseur de la poutre bi-encastée obtenue lors de la double exposition d'une couche de SU8 de 78μm pendant 8,5 s à une intensité $I_{lampe} = 6mJ.cm^{-2}$.

poutres et qui a pu être dissoute dans le développeur lors de l'étape de révélation. Si l'on considère qu'à la longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$, l'indice de réfraction du silicium n_{Si} vaut 6,8, on obtient facilement, à l'aide de l'équation 2.3, le coefficient de réflexion R_2 de l'interface SU-8/Substrat ($R_2=37\%$).

L'équation 2.22 nous permet d'obtenir la valeur de D_c :

$$D_c = D(t_{\text{exp}}, z_A) \quad (2.24)$$

Une fois le calcul effectué, on obtient $D_c=54,2\pm 3.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

Le modèle a été mis en place afin de permettre le calibrage de l'épaisseur du capot du microcanal. Cependant, la considération des rayons obliques, issus de la diffraction de Sommerfeld, rend beaucoup plus complexe la résolution des équations portant sur le calcul de la densité d'énergie présente en un point défini du volume de résine. Ce phénomène ne peut donc pas être intégré au modèle analytique réalisé précédemment.

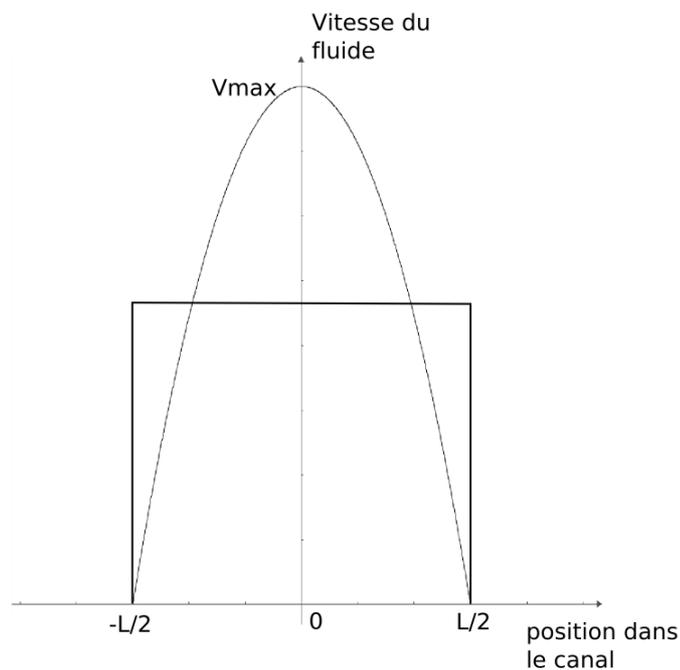


Figure 2.22 Profil de vitesse du fluide dans un microcanal de largeur L dans le cas d'un écoulement de Poiseuille.

4. Caractérisation

Le procédé de fabrication présenté dans le paragraphe 2 met en évidence la possibilité de réaliser des microcanaux de manière relativement simple. Une question peut avoir son importance dans ce cas : quels avantages, non pas technologiques (exposition unique, procédé standard) mais bien fluidiques, ont ces canaux par rapport aux autres microcanaux ? Un banc de test microfluidique a été mis en place afin de permettre la réalisation d'une étude de résistance en pression du microcanal.

4.1. Écoulement de Poiseuille

Un fluide visqueux, s'il est en écoulement lent dans un tuyau de petit diamètre ou entre deux plaques proches, est en écoulement de Stokes. Les conditions aux limites (non-glissement au niveau des parois, écoulement parallèles aux parois, pression constante) impliquent que l'écoulement s'organise selon un champ de vitesse parabolique : vitesse nulle aux parois et maximale à mi-hauteur.

Si l'on considère l'écoulement entre deux plaques distantes de L , le gradient de vitesse est orthogonal aux deux parois. La vitesse est décrite par l'équation 2.25 :

$$v = v_{\max} \left(1 - \frac{4}{L^2} x^2\right) \quad (2.25)$$

et présentée sur la figure 2.22. La vitesse de l'écoulement varie donc suivant la distance aux parois.

Le microcanal réalisé dans le paragraphe 2 a une section présentant un important rapport d'aspect (>5) (figure 2.11). Cela nous autorise à le considérer comme un canal 2D formé de deux parois parallèles infinies. On négligera donc les frottements au niveau des deux parois les moins larges, formant le fond et le capot du canal.

Afin de relier la vitesse d'écoulement dans le canal au débit, il est nécessaire de considérer la vitesse moyenne dans le canal.

$$v_{moy} = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} v_{max} \left(1 - \frac{4x^2}{L^2}\right) dx \quad (2.26)$$

Lorsque l'on résout l'équation 2.26, on obtient la valeur de la vitesse moyenne dans le microcanal:

$$v_{moy} = \frac{2}{3} v_{max} \quad (2.27)$$

Le débit dans le microcanal est directement lié à la vitesse moyenne. En effet, le débit est le produit de la vitesse moyenne par la surface de section orthogonale à la direction d'écoulement.

L'équation 2.28 permet d'obtenir le débit du fluide dans le microcanal en fonction de la vitesse maximale v_{max} :

$$d = \frac{2}{3} L h v_{max} \quad (2.28)$$

La vitesse maximale v_{max} est fonction du gradient de pression, de la viscosité η et de la largeur L du microcanal. Elle est décrite par l'équation 2.29 :

$$v_{max} = \frac{L^2}{8\eta} \frac{dp}{dx} \quad (2.29)$$

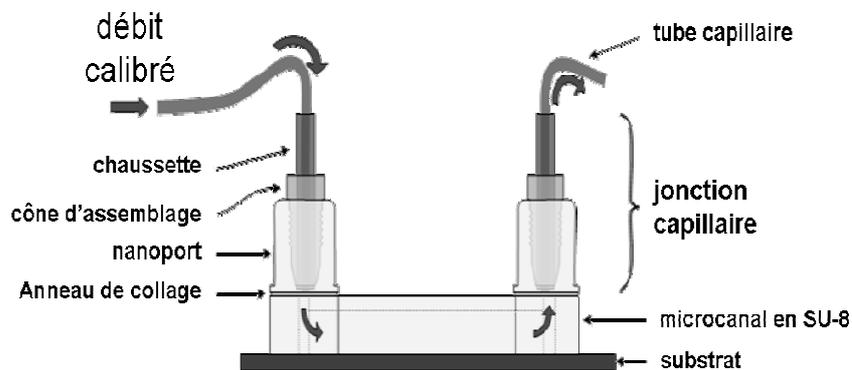


Figure 2.23. Schéma du système de jonctions capillaires Upchurch™ déposé en entrée et sortie du microsystème.

la mise en place d'une jonction capillaire à l'entrée et à la sortie du microsysteme permet le raccord au banc de test (figure 2.23).

Le microsysteme final est présenté sur la figure 2.24.

Le banc de test est formé de plusieurs éléments présentés sur la figure 2.25. Le pousse-seringue crée un flux de liquide calibré à la sortie de la seringue. Ce flux est transmis au microsysteme au moyen d'un tube de téflon puis d'un tube capillaire de rayon $150 \mu m$ et de surface de section supérieure à celle du microsysteme. Le microcanal possède un capot d'épaisseur $15 \mu m$. Un réservoir capillaire formé d'un tube de verre gradué permet d'observer l'arrivée du liquide et de contrôler la présence de fuite dans le circuit par le calcul de la vitesse du front de liquide dans le tube.

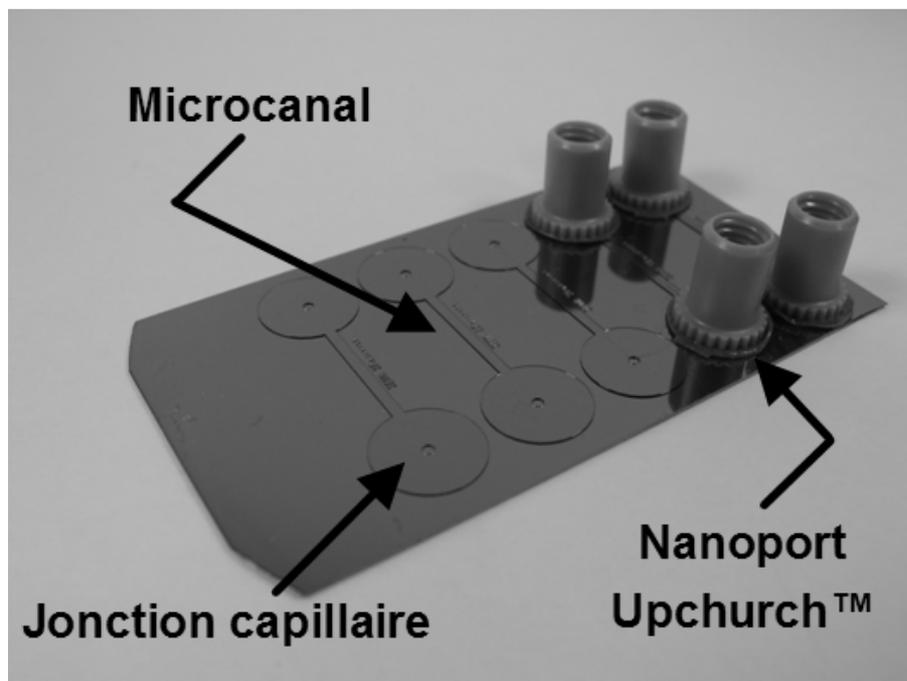


Figure 2.24 Présentation du microsysteme final formé du microcanal et des nanoports.

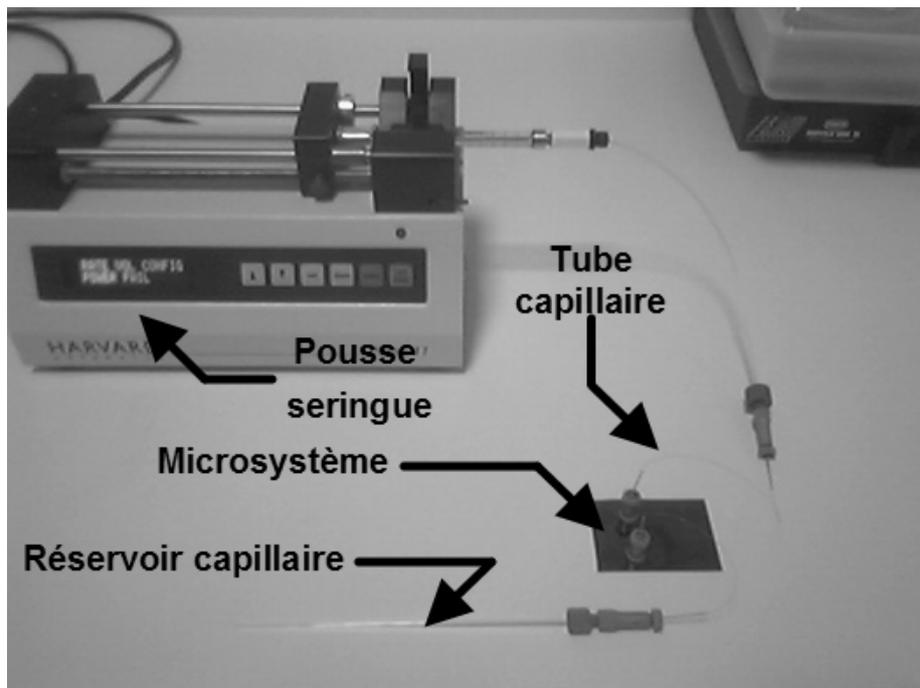


Figure 2.25. Présentation du banc de test en pression des microcanaux microfluidiques.

4.2. Tests en pression

Un fois placé au sein du banc de test microfluidique, le microsystème subit un écoulement d'eau déionisée à flux constant et défini. La section du microcanal étant inférieure à celle du capillaire, la pression dans le système {capillaire+microcanal} est définie par la géométrie du microcanal. Cette pression peut être calculée au moyen de l'équation 2.23.

Le tableau 2.2 présente les valeurs des grandeurs nécessaires aux calculs.

Le pousse-seringue est programmé manuellement afin de délivrer un flux continu de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le capillaire se remplit ainsi que le microsystème. Le démontage des jonctions capillaires après le

Grandeurs caractéristiques	Valeurs
Largeur L	25 μm
Hauteur H	125 μm
Longueur l	2 cm
Viscosité η	1.005 $m^2.s^{-1}$

Tableau 2.2 Récapitulatif des grandeurs se rapportant au banc de test.

remplissage doit être évité afin de ne pas introduire de bulles d'air dans le circuit microfluidique. Au bout de quelques minutes, le liquide remplit le réservoir capillaire après avoir traversé le microcanal. Cela témoigne d'une bonne étanchéité du circuit microfluidique. Pour un flux de 1 $mL.min^{-1}$, la pression dans le microcanal est de 20,3 $bars$. Le microcanal n'est pas détérioré par une telle pression. Des limites matérielles ne nous ont pas permis de tester le microsystème à des pressions supérieures. Cependant, lors de tests réalisés avec un microcanal bouché localement par un reste de résine, des gouttes d'eau sont apparues sur le tube de téflon avant l'apparition d'une fuite sur la jonction capillaire d'entrée. Ces gouttes témoignent de la détérioration du tube sous l'effet de la pression interne. Les spécifications d'utilisation du tube de téflon donnent une limite en pression de 207 $bars$.

Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, présenté la méthode de fabrication d'un nouveau type de microcanaux microfluidiques. Pour cela, il a été nécessaire de considérer un phénomène de diffraction présent lors des étapes de photolithographie classique. La diffraction de Sommerfeld permet la fabrication du microcanal en une seule étape technologique alors qu'au moins deux étapes sont habituellement nécessaires pour réaliser un tel microsystème. Différentes étapes critiques (détourage du

substrat, distance masque/substrat, libération du microcanal) sont à réaliser afin d'obtenir un microcanal de longueur 2 cm et de section caractéristique $25 \times 125 \mu m^2$. La volonté de pouvoir modifier la géométrie du microsystème nous a poussé à entreprendre la mise en place d'un modèle d'exposition de la SU-8 au UV ($\lambda=365 \text{ nm}$). Ce modèle analytique basé sur l'étude expérimentale de l'évolution du coefficient d'absorption d'une couche de SU-8 durant l'étape d'exposition nous a permis de mesurer la dose d'énergie critique D_c permettant la transformation chimique de la SU-8. Ce modèle a donné lieu à la mise en place d'une équation permettant d'obtenir le temps d'exposition d'une couche de SU-8 d'épaisseur définie, déposée sur un substrat d'indice de réfraction connu. Le rayonnement doit alors être orthogonal à la surface de résine. Les rayons diffractés ne peuvent donc pas être pris en considération. Le microsystème a également été testé en pression au moyen d'un banc de test microfluidique. L'obtention de la pression dans le microcanal est permise par l'utilisation de la loi d'écoulement de poiseuille liant géométrie du canal, viscosité du liquide, débit et pression. Les tests réalisés ont mis en évidence la capacité du microcanal à supporter une charge en pression de 20,3 bars. Une pression de 207 bars mesurée indirectement semble ne pas avoir affecté le microcanal. Le microcanal, capable de supporter de très hautes pressions pourrait donc convenir à la mise en place de chaînes de chromatographie intégrable sur puce. Cependant la géométrie modifiable du microcanal permet son utilisation pour d'autres applications microfluidiques.

Références bibliographiques

- [1] Stephen C. Terry, John H. Jerman and James B. Angell, 1979, *IEEE Trans. Elect. Dev.*, ED-26, **12**
- [2] Peter Enoksson, Goran Stemme and Erik Stemme, 1996, *J. MEMS*, **1**, Vol. 5, 39-45
- [3] W. Kaplan, H. Elderstig and C. Vieider, 1994, *MEMS'94*, 63-68
- [4] L. J. Guerin, M. Bossel, M. Demierre, S. Calmes and Ph. Renaud, 1997, *Transducers'97*, Vol.2, 1419-1422
- [5] Yun-Ju Chuang, Fan-Gang Tseng, Jen-Hau Cheng and Wei-Keng Lin, 2003, *Sens and Act. A*, **103**, 64-69
- [6] A. Sommerfeld, 1954, *Lectures on Theoretical Physics*, Volume V

Chapitre 3 : Remplissage capillaire de microcanaux microfluidiques pour les sources d'électronébulisation dédiées à la spectrométrie de masse

Résumé

L'étude porte sur la compréhension des phénomènes liés à la présence d'un liquide dans une fente ouverte. Cette étude permet d'améliorer le rendement d'ionisation d'une source d'électronébulisation de type plume, microsystème original assurant le couplage d'une chaîne de chromatographie et d'un spectromètre de masse. Après être revenu sur le procédé de fabrication d'une telle structure, nous nous intéressons à la géométrie que doit adopter une telle fente afin d'observer un comportement capillaire dans le canal, puis à celle du ménisque formé par le liquide en sortie du canal dans le cas d'une structure dissymétrique. Les modèles développés sont le résultat d'un travail de simulation microfluidique réalisé avec le logiciel Surface Evolver. Le modèle développé est ensuite validé par l'expérimentation à l'aide d'un ensemble de fentes calibrées réalisées par gravure profonde d'une couche de silicium.

Introduction

De nos jours, les applications liées aux gouttelettes de liquide chargées électriquement couvrent un large spectre qui s'étend du domaine de la peinture et des imprimantes jet d'encre à la spectrométrie de masse. Une méthode de production de gouttelettes de liquide chargées électriquement est l'électronébulisation, c'est à dire l'arrachement d'une goutte de liquide sous l'effet d'un fort champ électrique. La première étude portant sur le phénomène d'électronébulisation fut menée par John Zeleny de l'Université du Minnesota au début du 20^{ème} siècle [1,2]. Plus tard, Seville Chapman, qui travaillait à l'université de Berkeley dans les années 30, généra une électronébulisation en utilisant un nébulisateur formé d'un tube capillaire de verre et d'un générateur de tension atteignant $\pm 4,6$ kV [3]. Dans les années 60, Malcom Dole et ses collègues de l'université de Northwestern furent les premiers à produire un faisceau de macromolécules ionisées en utilisant une aiguille hypodermique d'acier inoxydable (Hamilton No N792) avec un "biseau d'une longueur de 8 mils" soit environ 200 μm [4,5]. Dole *et al.* montrèrent de façon concluante que des macromolécules ionisées de charge massique définie pouvaient être produites à l'état gazeux par les techniques d'électronébulisation. Suivant les travaux de groupe de Dole, ce fut John Fenn *et al.* qui, à Yale dans les années 80, appliquèrent l'électronébulisation pour la formation de gouttelettes chargées pour l'utiliser en spectroscopie de masse [6-8]. Fenn *et al.* commencèrent par fabriquer une source d'électronébulisation fonctionnant à des tensions allant de 3 à 10 kV, toujours en utilisant une aiguille hypodermique en acier inoxydable (B&S Calibre 26s) de diamètre interne 100 μm en comparaison du groupe de Dole.

Le procédé d'électronébulisation a profondément affecté le monde de la spectrométrie de masse en rendant possible l'analyse structurale de grosses molécules de masse non limitée, telles que les biomolécules. Le concept de nano-électronébulisation (nanoESI) fut introduit par Wilm et Mann [9]. Le nanospray, une technique d'ionisation douce, est défini par

une tension d'opération basse (1 à 2kV) et un faible débit (quelques $nl.min^{-1}$). Le diamètre de sortie d'une source standard d'électronébulisation est de l'ordre de 1 à 5 μm [9]. Cependant, en combinant la miniaturisation de la sortie de la source d'électronébulisation à des dimensions micrométriques, voire sub-micrométriques, et la capacité de produire des sources reproductibles grâce aux technologies des micro et nanotechnologies, il est possible de comprendre des phénomènes liés à la physique de l'électronébulisation et la relation entre l'électronébulisation et le spectre de masse résultant. En plus de cela, il serait dommage d'oublier les avantages liés à l'intégration potentielle sur un système dit lab-on-a-chip (LOC).

Bien qu'un grand nombre de sources ESI micro-usinées ait déjà été présenté dans la littérature [10-15], nous avons récemment proposé une source d'électronébulisation originale basée sur des fentes capillaires microfluidiques [16] et nanofluidiques [17,18]. De plus, les règles de conception pour les sources d'électronébulisation basées sur des fentes capillaires ont été présentées [19].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la physique liée au remplissage spontané d'une fente capillaire par un liquide. Nous considérons, pour la première fois, le comportement du ménisque à la sortie d'une fente capillaire dissymétrique et l'étudions de manière théorique et expérimentale.

Le plan de ce chapitre est le suivant. Nous présentons tout d'abord la géométrie de base de la source d'électronébulisation, ainsi qu'un bref retour sur les procédés de fabrication utilisant les micro-technologies. Puis, nous nous tournons vers la description théorique du remplissage d'une fente capillaire et introduisons la notion de dépassement du ménisque. Des expérimentations microfluidiques permettant de vérifier les prédictions théoriques suivent et nous présentons quelques résultats des applications des sources pour la spectrométrie de masse. Le chapitre se clos par une discussion portant sur différents axes de recherche envisageables.

1. Sources d'électronébulisation utilisant une fente capillaire

1.1. Géométrie du composant et fabrication

L'originalité de la source nanoESI MS est sa géométrie ouverte, que l'on assimile à une fente capillaire plutôt qu'à un tube capillaire; La figure 3.1 nous en présente un exemple. Les sources sont composées des éléments suivants : un substrat de silicium jouant le rôle de support et une couche de silicium polycristallin (PolySi) dans laquelle sont réalisés les composants suivants : un réservoir et une fente capillaire de longueur l , de largeur L et de hauteur h formée par deux structures triangulaires planes dépassant du bord du substrat de silicium. Cette géométrie rend possible un couplage de la puce avec l'entrée du

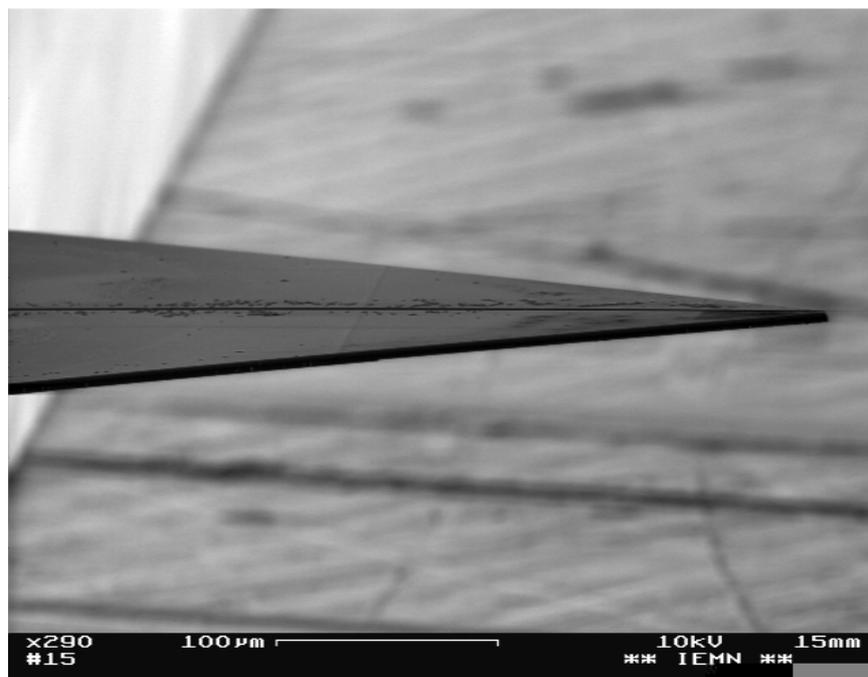


Figure 3.1 Extrémité d'une source d'électronébulisation composée de deux poutres triangulaires suspendus de PolySi formant une fente capillaire centrale ayant une largeur L et une hauteur h de dimensions micrométriques.

spectromètre de masse. Le réservoir contient un échantillon de liquide de test tandis que la fente capillaire mène le liquide, sous l'action capillaire, le long de la structure du réservoir à la sortie de la source. La source est ainsi placée à l'entrée du spectromètre de masse (MS) pour être testée. Un potentiel élevé (HV) nécessaire à l'électronébulisation est appliqué sur le substrat de silicium, permettant alors un chemin électrique faiblement résistif vers le réservoir. Les structures triangulaires formant l'effet de pointe nécessaire au nanoESI sont fabriquées en PolySi et ont une épaisseur de l'ordre du micron. La structure de PolySi ouverte sur la longueur forme une fente de dimensions $L \times h$.

La géométrie de l'interface présentée nécessite de longues structures triangulaires rigides qui forment un canal capillaire microfluidique parfaitement défini sur toute la longueur de la source destiné à générer une «pointe» avec le liquide.

La figure 3.2 illustre le procédé de micro-usinage en technologie silicium qui a été développé pour la fabrication des sources nanoESI basées sur des structures suspendue en PolySi. Le procédé peut être résumé en trois principales étapes technologiques : (i) dépôt et mise en forme de la couche sacrificielle permettant la libération finale de la structure, (ii) dépôt et mise en forme de la couche de PolySi faiblement contraint, (iii) libération de la structure suspendue et clivage du substrat. Le substrat support est un substrat de silicium dopé n de diamètre 3 pouces et d'orientation cristalline $\langle 100 \rangle$. Tout d'abord, une croissance d'oxyde thermique SiO_2 de 200 nm est effectuée par procédé sec dans un four. La couche de SiO_2 est ensuite graver afin de générer un plot rectangulaire. Cet oxyde sert de couche sacrificielle pour la libération de la structure suspendue contenant la fente de la surface du substrat de silicium. Une couche de 2 à 5 μm de silicium polycristallin non dopé qui définit la grandeur h de la fente capillaire est déposée sur le substrat par décomposition du silane (SiH_4) grâce à un dépôt par vapeur chimique sous basse pression (LPCVD, low pressure chemical vapor deposition). Afin de minimiser les contraintes internes de la couche, un

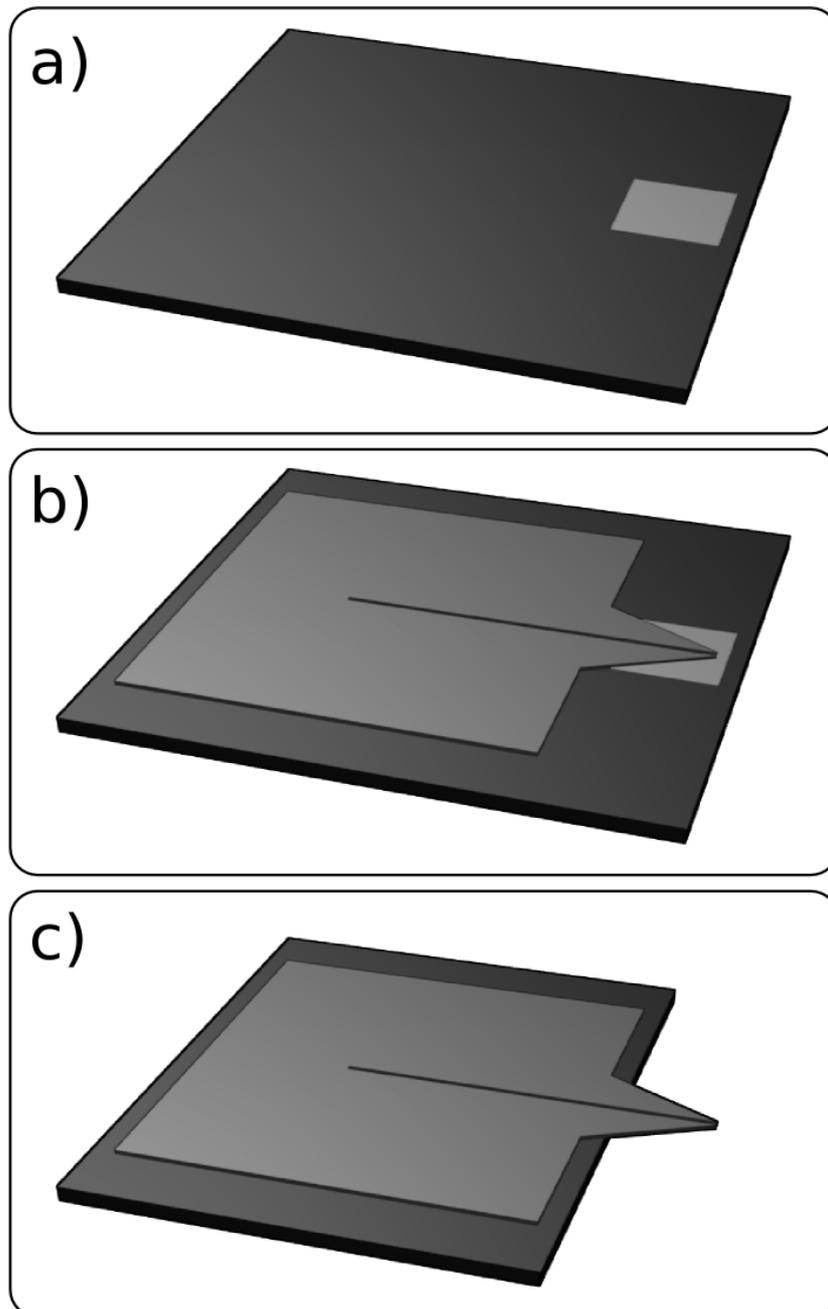


Figure 3.2 Trois étapes du procédé de microfabrication utilisé pour la réalisation des sources d'électronébulisation basées sur une fente capillaire : (a) dépôt et gravure de la couche sacrificielle, (b) dépôt et mise en forme de la couche de PolySi , (c) sous-gravure de la couche sacrificielle suivie par la libération de la structure.

recuit haute-température (1050°C) est effectué. Une couche de low temperature silicon dioxide (Dioxyde de silicium basse température, LTO) est ensuite déposée sur le PolySi par technique LPCVD. Cette couche permet le transfert de masque pour la gravure de la couche de PolySi. Une couche de SiO₂ LTO a été choisie plutôt qu'un oxyde thermique afin d'éviter l'oxydation de la couche de PolySi. La structure fendue est alors mis en forme dans le PolySi en utilisant une gravure utilisant du chlore (Cl₂/He) afin de produire des flancs de gravure verticaux qui définissent la fente capillaire. L'image tirée du microscope électronique à balayage (MEB) met en évidence la bonne verticalité des flancs ; ce type de gravure est connu pour permettre la fabrication de structures à fort rapport d'aspect nécessaire à la fabrication de telles fentes microfluidiques indispensables pour permettre l'action capillaire. Les structures triangulaires ont ensuite été libérées de la surface du substrat de silicium par gravure humide de la couche sacrificielle d'oxyde thermique présente sous les triangles de PolySi. Une solution à

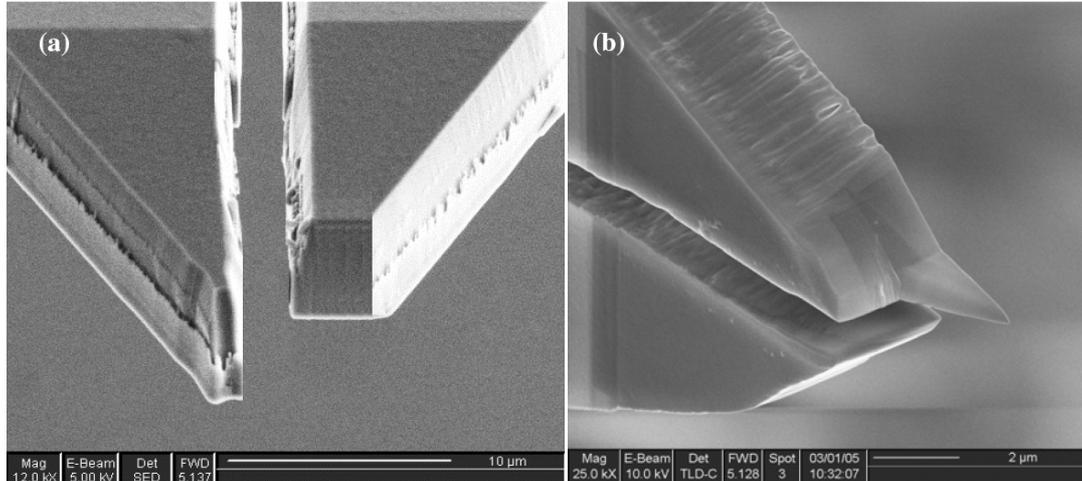


Figure 3.3 Variations sur le thème de la microplume utilisant les technologies de nanofabrication permises par l'utilisation du FIB: (a) une demi-plume et (b) une plume pointue, utilisant toutes les deux le phénomène de dépassement du ménisque à la sortie de la fente pour allonger la surface de liquide en regard du plan de masse à l'extrémité de la source.

base d'HF et d'H₂O à 1:1 est utilisée pour cela car la sélectivité entre le SiO₂ et le PolySi dans la réaction avec l'HF concentré est très grande. Enfin, les structures suspendues sont prévues pour dépasser du bord du substrat après clivage le long des axes préférentiels du silicium dans le substrat. La structure encastrée libre ainsi formée peut dépasser du bord du substrat de plus d' 1mm.

De plus, des variations autour du thème de la micro-source peuvent être créées en ajoutant des étapes de micro ou nanotechnologie. La figure 3.3 présente deux évolutions autour de l'idée d'une géométrie de fente capillaire simple. La première de ces variations est une 'demi-source' car la moitié de la microstructure a été supprimée, permettant au ménisque du liquide de mouiller la moitié restante de la structure. La deuxième variation est une 'source-pointe'. Ici, la troisième dimension de l'extrémité de la source a été travaillée en biseau à l'aide d'un faisceau d'ion focalisé (FIB). Ceci permet d'affiner la pointe de la structure (rayon de courbure de l'apex : 100 nm).

1.2. Physique du remplissage spontané d'une fente capillaire

Nous allons tout d'abord rappeler les résultats présentés dans la littérature portant sur le remplissage d'une fente symétrique de section rectangulaire [19]. Soit un canal capillaire de hauteur h et de largeur de fente L . Comme paramètres principaux, nous définissons une fente normalisée de largeur L/h (l'inverse du rapport d'aspect R utilisé habituellement en microtechnologies), un angle de contact θ_f dans la fente et un angle de contact θ_s sur les surfaces situées à l'extérieur de la fente qui n'est pas obligatoirement le même que dans la fente (les variations sont liées aux différentes étapes technologiques du procédé de fabrication). La géométrie du liquide désirée pour remplir la fente peut être considérée comme un pont allongé, qui s'accumule

préférentiellement dans les fentes lorsque l'angle de contact θ_s est faible et que le rapport d'aspect R est élevé.

La résolution théorique de la forme du liquide est issue de la condition d'équilibre mécanique de l'interface liquide-vapeur, donnée par l'équation de Laplace

$$2 \gamma_{lv} M = P_1 - P_2 \quad (1)$$

où

$$M = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) \quad (2)$$

Et la courbure moyenne de l'interface, extraite des deux principales courbures de la surface. L'équation (1) lie la tension de surface de l'interface liquide-vapeur et la courbure moyenne avec la différence de pression entre les phases des deux fluides. L'équilibre des forces induites par les tensions de surface $\gamma_{i,j}$ avec $i,j=vapeur,liquide,solide (v,l,s)$ respectivement pour la phase vapeur, liquide et solide, est décrit par l'équation de Young-Dupré:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{vs} - \gamma_{ls} \quad (3)$$

où θ est l'angle de contact de l'interface liquide-vapeur. Il faut noter que cette condition d'équilibre ne peut être appliquée que dans le cas des surfaces lisses des murs du substrat. Si la ligne de contact entre les trois phases atteint une discontinuité de la surface, l'angle de contact est mal défini et peut varier fortement.

La position d'équilibre du liquide peut être déterminée numériquement en minimisant l'énergie d'interface, par exemple à l'aide du logiciel Surface Evolver [20]. Pour des liquides étudiés dans des géométries possédant de nombreuses symétries, l'approximation analytique peut également être considérée [21]. Nous résumons les résultats comme suit. L'absorption spontanée d'un liquide implique l'existence d'un pont de liquide étiré possédant une pression de Laplace négative dans la fente. Dans le cas où $\theta_f = \theta_s$, de tels ponts de liquide étiré sont présents si les conditions

$$\theta_f < 90^\circ \quad \text{et} \quad L/h < 1 \quad (4)$$

sont vérifiées. En effet, la gamme de valeurs permettant le remplissage capillaire d'une fente est limitée par la ligne

$$\frac{L}{h} = \cos \theta_f \quad (5)$$

Un intérêt particulier dans le système d'électro-nébulisateur basé sur l'utilisation d'une fente capillaire est la possibilité de modifier la forme du ménisque du liquide. Nous avons abordé ce degré de liberté supplémentaire en considérant des fentes asymétriques, dans lesquelles les deux structures suspendues définissant la fente ont des longueurs différentes, dans le but de modifier le ménisque formé par le liquide (fig. 3.3).

Définissons la différence de longueur entre les deux cotés du canal par l_p , la longueur de la pointe (fig. 3.4). Le liquide mouille la pointe sur une distance nécessairement inférieure à sa longueur. On peut donc considérer la longueur du ménisque $l_m < l_p$. Se pose alors la question de la valeur de l_m compte tenu des variations de l'angle de contact θ_f et des paramètres de la fente.

Là encore, la résolution a fait l'objet d'une minimisation numérique de

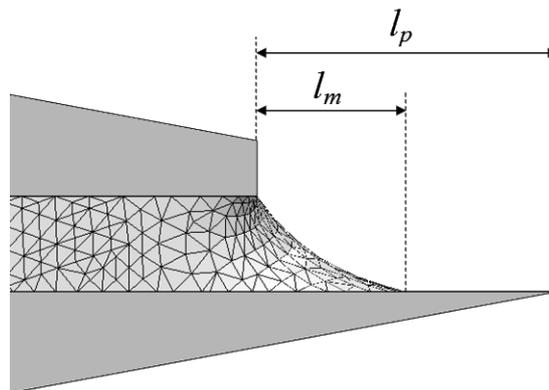


Figure 3.4 Schéma d'une fente capillaire dissymétrique remplie de liquide et présentation des différentes grandeurs nécessaires à l'étude du dépassement de ménisque.

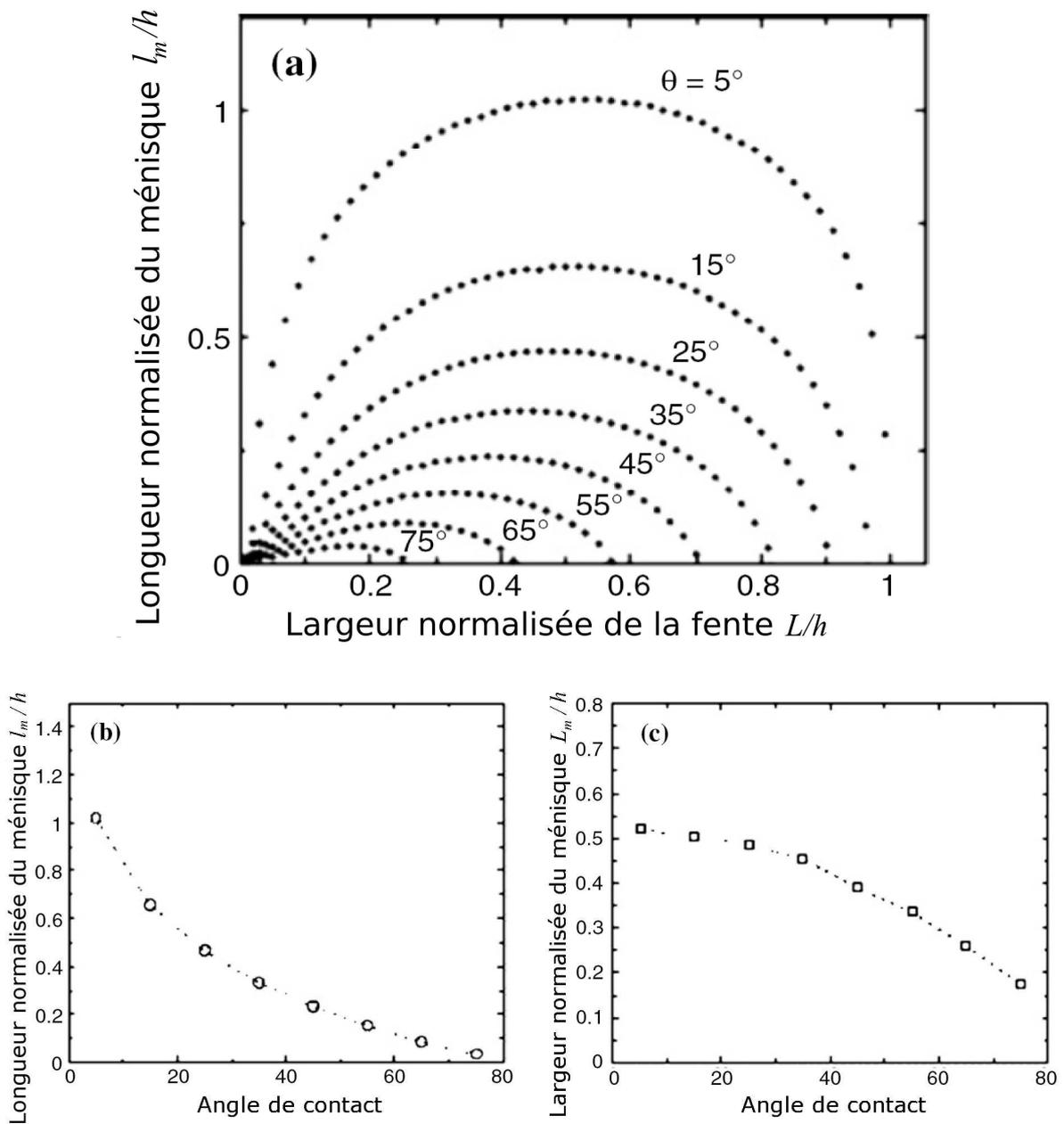


Figure 3.5 Prédictions théoriques pour une fente asymétrique : (a) Longueur du ménisque en fonction de la largeur de la fente pour différents angles de contact ; (b) longueur maximal du ménisque en fonction de l'angle de contact ; (c) largeur de fente pour une longueur de ménisque maximale en fonction de l'angle de contact.

l'énergie d'interface avec le logiciel Surface Evolver. La figure 3.5 résume trois résultats que nous avons obtenus à partir de ces considérations. La figure 3.5(a) présente la longueur normalisée du ménisque l_m/h en fonction de la largeur normalisée de la fente, L/h . Pour une gamme d'angles de contact acceptable ($\theta_f < 90^\circ$), la longueur du ménisque obéit à une courbe quasi-circulaire avec un maximum atteint suivant l'angle de contact pour des valeurs de $(l_m)_{max}/h$ comprises entre 0,1 et 0,5. Si l'on se base sur la variation de l'angle de contact, les deux longueurs l_m/h et L/h suivent une décroissance jusqu'à un angle de contact de 90° , valeur à laquelle la longueur du ménisque chute très rapidement (figure 3.5(b) et (c)). Des images obtenues par simulation présentent l'évolution de la longueur normalisée du ménisque l_m/h en fonction de l'angle de contact θ (figure 3.6) et de la largeur normalisée L/h de la fente (figure 3.7).

Toutes les simulations présentées dans ce chapitre sont basées sur des structures dont les longueurs sont volontairement normalisées. La notion d'échelle n'entre donc pas en jeu. La taille des structures étudiées est d'ordre submillimétrique. Le poids du liquide à ces dimensions est négligeable. Le phénomène d'interaction gravitationnelle a donc été annulé de manière logicielle. Cependant, l'étude de fentes nanométriques ne peut être réalisée au moyen du script utilisé. En effet, les structures sont considérées comme parfaitement planes et homogènes. Aux échelles nanométriques, les irrégularités d'une surface, conséquence de la structuration du matériau et du liquide, sont à prendre en considération afin de pouvoir être en adéquation avec la loi physique qui régit ce phénomène [22].

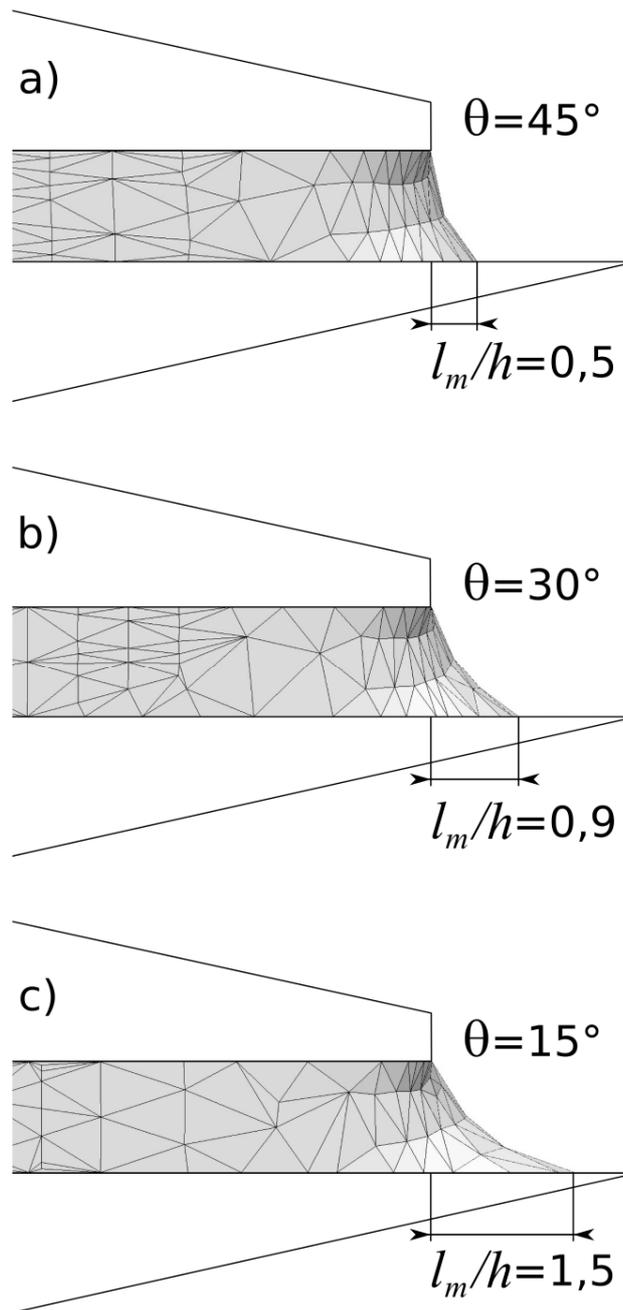


Figure 3.6 Images issues de simulations avec le logiciel Surface Evolver présentant l'évolution de la longueur normalisée l_m/h du ménisque en fonction de l'angle de contact θ du liquide dans la fente.

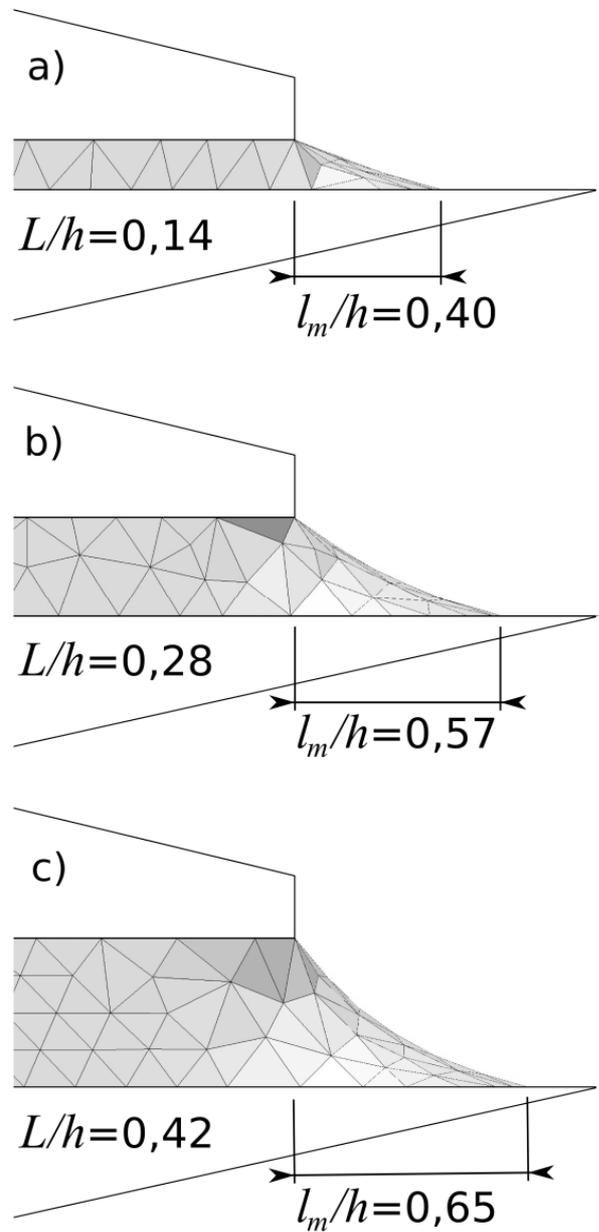


Figure 3.7 Images issues de simulations avec le logiciel Surface Evolver présentant l'évolution de la longueur normalisée l_m/h du ménisque en fonction de la largeur normalisée L/h de la fente pour un angle de contact $\theta = 15^\circ$.

2. Tests Microfluidiques

2.1. Fabrication des structures de test

Afin de pouvoir confronter la théorie de remplissage développée précédemment à la réalité, un microsystème formé d'un ensemble de fentes capillaires a été fabriqué sur un substrat de silicium de diamètre 3".

Une technique de gravure profonde intitulée plasma par couplage inductif (ICP, inductively coupled plasma) a été utilisée pour définir des fentes capillaires à fort rapport d'aspect formées de murs verticaux (Figure 3.8). Tout d'abord, une couche d'arrêt doit être déposée sur la face arrière du substrat de silicium afin d'éviter une gravure isotropique non désirée dans le bas de la fente capillaire. Une couche d'oxyde de

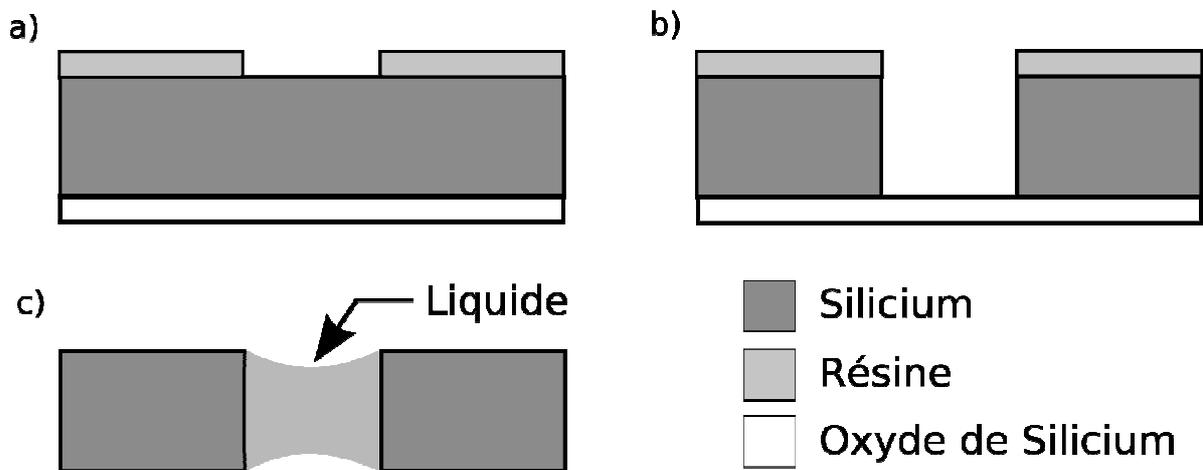


Figure 3.8 Procédé de fabrication de fentes capillaires par gravure ICP avec (a) dépôt de résine en face avant et d'une couche d'arrêt de SiO₂ en face arrière (b) gravure du Si au travers du masque de résine et (c) dissolution de la résine, attaque du SiO₂ au HF et remplissage par action capillaire de la fente.

Tableau 3.1 Largeur mesurée et rapport d'aspect des fentes réalisés.

Largeur de la fente L (μm)	Rapport d'aspect de la fente R
45	5,11
63	3,65
87	2,64
140	1,64
163	1,41
266	0,86
485	0,47

silicium ($2 \mu m$) est choisie pour sa grande sélectivité par rapport au silicium (~ 300) dans le procédé de gravure utilisé (gravure au SF_6). Une attaque à base d'acide fluorhydrique permet de retirer l'oxyde de silicium sur la face avant du substrat. Une couche de masquage (AZ9260) de $15 \mu m$ d'épaisseur est ensuite déposée sur la face avant du substrat de silicium afin de pouvoir graver localement le silicium pour la formation des fentes capillaires. Enfin, la résine est retirée tout d'abord avec de l'acétone puis un mélange H_2SO_4/H_2O_2 et l'oxyde de silicium en face arrière à l'aide d'acide fluorhydrique.

Les fentes microfluidiques ont toutes une longueur de $20 mm$. La hauteur h des fentes est définie par l'épaisseur du substrat, i.e. $230 \mu m$. La largeur L de la fente est définie par le masque de photolithographie. Le tableau 3.1 présente la largeur des différentes fentes fabriquées par le procédé de microfabrication présenté précédemment et leur rapport d'aspect variant de 5,11 à 0,47.

2.2. Test de remplissage spontané d'une fente capillaire microfluidique

Des mélanges d'eau dé-ionisée et de méthanol ont soigneusement été préparées afin de pouvoir mettre en place les tests microfluidiques. Onze solutions sont préparées en variant la concentration de méthanol de 0 à 100% par pas de 10%. La variation dans les concentrations nous permet de faire varier l'angle de contact θ_m du liquide sur les murs de la fente. L'angle de mouillabilité θ_f de ces solutions a été mesuré sur la surface d'un substrat de silicium propre. Le substrat de silicium est de type n (10^{17} cm^{-3}) et d'orientation cristalline $\langle 100 \rangle$. En vue de la mesure d'angle de contact, le substrat de silicium est d'abord nettoyé avec une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ afin de supprimer tous les composés organiques puis dans l'acide fluorhydrique (HF) afin cette fois de détruire l'oxyde natif à la surface du silicium. L'angle de contact est mesuré à l'aide d'un Digidrop EWS Contact angle meter (GBX, France) en plaçant un volume fixe ($0,5 \mu\text{l}$) sur la surface du substrat ; la mesure des angles de contact s'est avérée être reproductible ($\pm 5^\circ$). Les résultats de ces mesures sont résumés dans le tableau 3.2.

Afin de pouvoir observer le remplissage spontané des fentes capillaires, une goutte ($\sim 1 \mu\text{l}$) de chacune des solutions préparées est déposée délicatement au moyen d'une pipette à l'une des extrémités de chaque fente et le remplissage est observé au moyen d'un microscope optique. La figure 3.9 présente une image de la solution dans une des fentes capillaires ; L'angle de contact est clairement observable. Les différentes solutions ont été utilisées afin de connaître les rapports d'aspect nécessaires au remplissage spontané des fentes capillaires pour un angle de contact donné. En ce qui concerne l'observation et la caractérisation de composants nanofluidiques, rappelons tout de même qu'il reste possible de mettre en place des tests d'observation fluidiques sur des canaux ou des fentes car deux dimensions du système restent à des échelles micrométriques. Compte tenu de cela, nous avons tout d'abord visualisé le remplissage spontané des fentes capillaires par un

Tableau 3.2 Angle de mouillabilité θ_s sur silicium <100>, rapport d'aspect théorique R_{th} et rapport d'aspect observé minimum R_{obs} permettant le remplissage spontané d'une fente pour différentes concentration de la solution CH₃OH:H₂O.

Concentration de méthanol (en %)	θ_s	R_{th}	R_{obs}
0	80	5,76	5,11
10	74,4	3,72	3,65
20	64,2	2,30	3,65
30	59,1	1,95	2,64
40	42,3	1,35	1,41
50	37,5	1,26	1,41
60	31,4	1,17	1,41
70	26,3	1,12	1,41
80	18,7	1,06	1,41
90	<10	1,02	0,86
100	<5	1,00	0,86

liquide en utilisant un microscope optique [21]. Cependant, notons que l'observation d'un remplissage nanofluidique d'un canal capillaire ou d'une fente de dimensions L , h et de longueur l est plus difficile si L et h on des tailles nanométriques. Les observations par microscopie optique du déplacement d'un ménisque peuvent être mises en place quand $l, L \gg h$ avec h restant dans des dimensions nanométriques, environ 10 nm, L possédant des dimensions nanométriques et l des

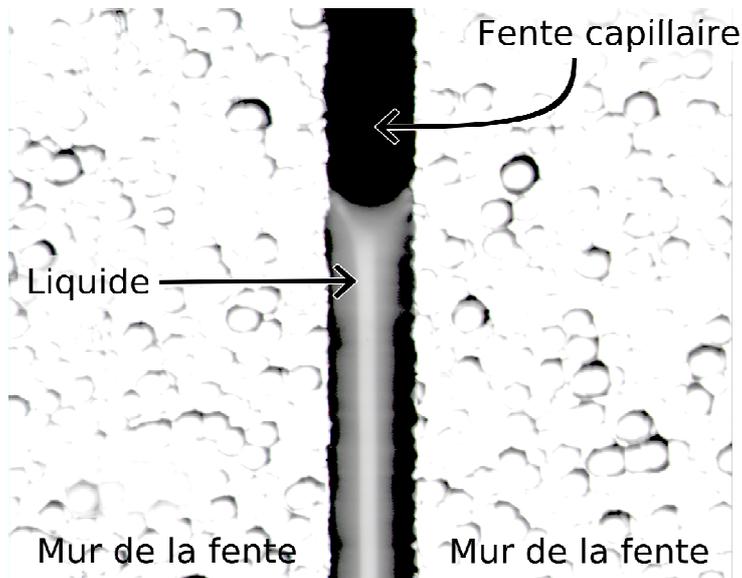


Figure 3.9 Mélange eau:méthanol (1:1 en volume) dans une fente capillaire micro-usinée ayant une largeur L de $140\mu\text{m}$ et une hauteur h de $230\mu\text{m}$ ($R=1,64$).

dimensions micrométriques [23]. Les composants présentés ici possèdent des dimensions à la limite de ces conditions, dans le cas de la microplume. Les observations de remplissage spontané, présentées dans le tableau 3.2 et les figure 3.10 et 3.11, concordent avec les prédictions théoriques mises en place silicium précédemment dans la partie 1.2 de ce chapitre. Cependant, il reste de légères différences pour la valeur du R_{Th} ; Ceci peut être expliqué par le fait que l'énergie de surface des murs de la fente après la gravure sèche est un peu différente de celle de la surface d'un substrat de propre, aussi bien physiquement (dû à une augmentation de la rugosité de surface engendrée par les imperfections du masque de photolithographie et de la définition imparfaite des murs pendant la gravure sèche) que chimiquement (par le dépôt de polymère qui se produit pendant la gravure sèche) ; ceci implique que l'angle de mouillabilité dans la fente θ_f sur les murs de la fente ne soit pas tout à fait égale à l'angle θ_s .

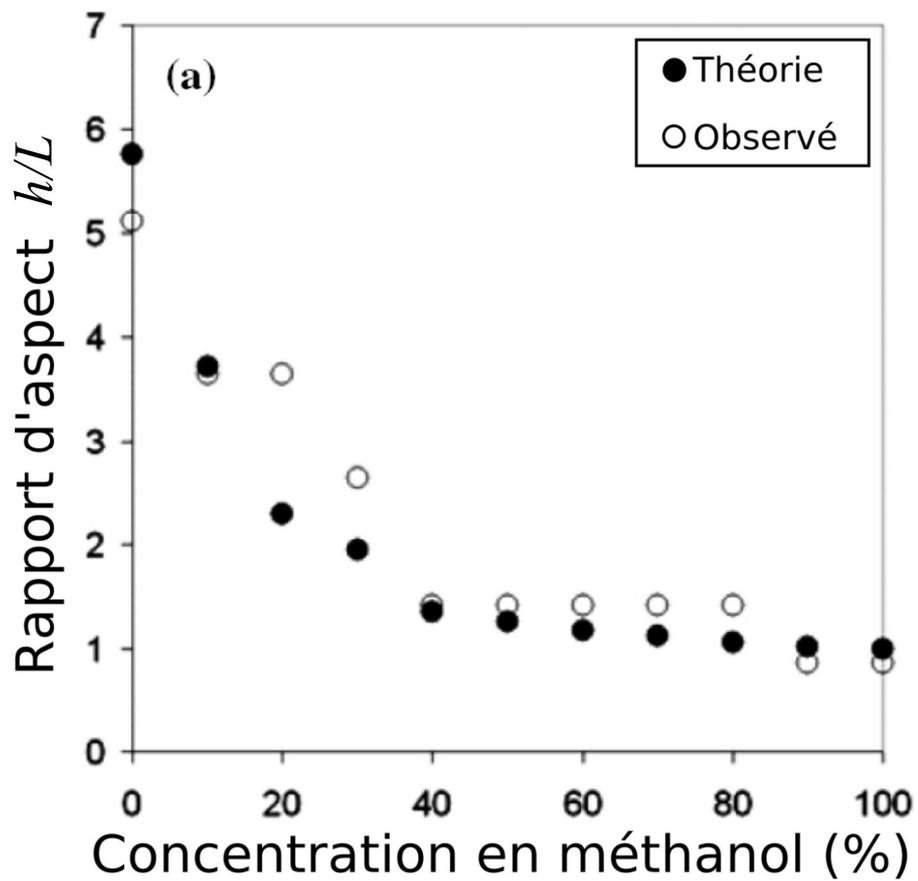


Figure 3.10 Rapport d'aspect théorique minimum (cercles pleins) et observés (cercles vides) nécessaire au remplissage en fonction de la concentration en méthanol

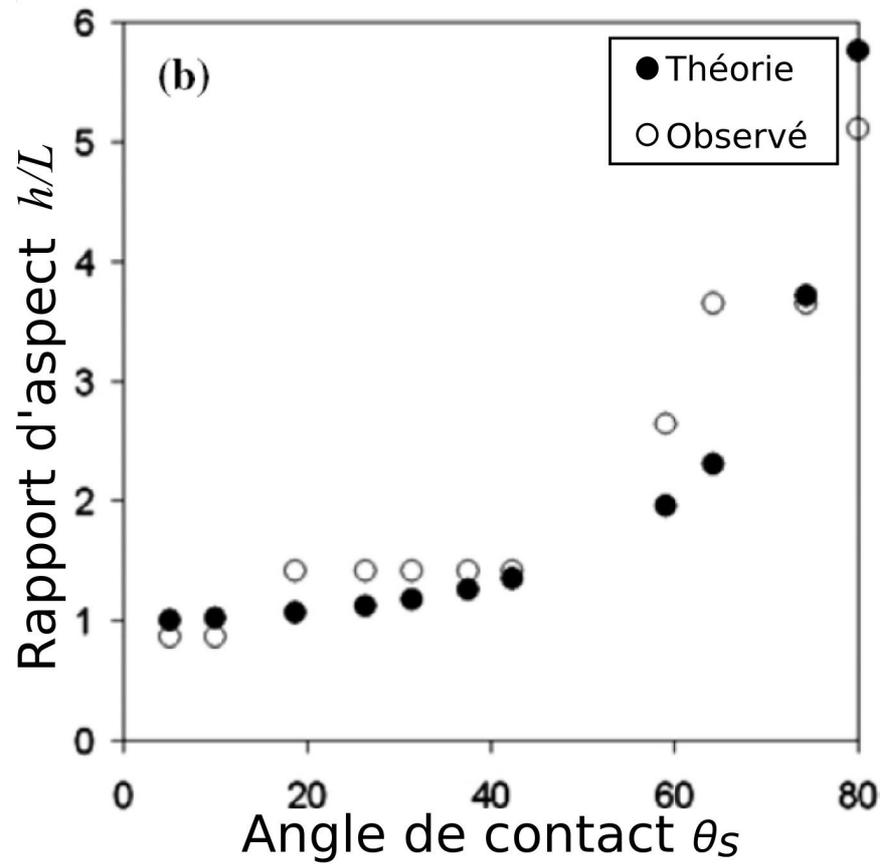


Figure 3.11 Rapport d'aspect théorique minimum (cercles pleins) et observés (cercles vides) nécessaire au remplissage en fonction de l'angle de contact.

Tableau 3.3 Longueur du ménisque l_m mesurée en μm en fonction de la largeur de la fente L et de la concentration c en pourcentage volumique de méthanol dans l'eau.

Largeur de la fente L (μm)	Concentration c (en %)					
	30	40	50	60	70	80
100		13	15	19		
130	31	53	60	65	70	75
160		20	32	41	49	52
200			12	27	32	54

3.3 Dépassement du ménisque à la sortie d'un canal capillaire

Sur le masque de photolithographie a été définie une zone nous permettant l'étude du dépassement du ménisque à la sortie d'une fente capillaire. La figure 3.12 présente des images optiques qui mettent en évidence l'évolution de la longueur du ménisque en fonction de la largeur de la fente L pour une dilution en volume c du méthanol dans l'eau de 50%. Le tableau 3.3 présente les résultats des tests microfluidiques. Enfin, la figure 3.13 est une représentation graphique des résultats des tests microfluidiques présentant la longueur normalisée l_m/h du ménisque en fonction de la dilution c et de la largeur normalisée L/h de la fente.

En comparant ces mesures aux résultats théoriques de la partie 2 du chapitre, nous pouvons noter une bonne prédiction de l'évolution de la longueur normalisée l_m/h du ménisque en fonction de L/h et de l'angle de contact (défini par la concentration c du méthanol). La longueur

normalisée du ménisque augmente lorsque l'angle de contact diminue, c'est-à-dire lorsque la concentration c en méthanol augmente. De plus, la longueur du ménisque atteint un maximum dont la valeur est directement liée à la largeur de la fente microfluidique, comme présenté précédemment. Cependant, il est ici difficile d'obtenir la valeur exacte de la longueur normalisée du ménisque car nous n'avons dans cette étude que 4 largeurs différentes de fente.

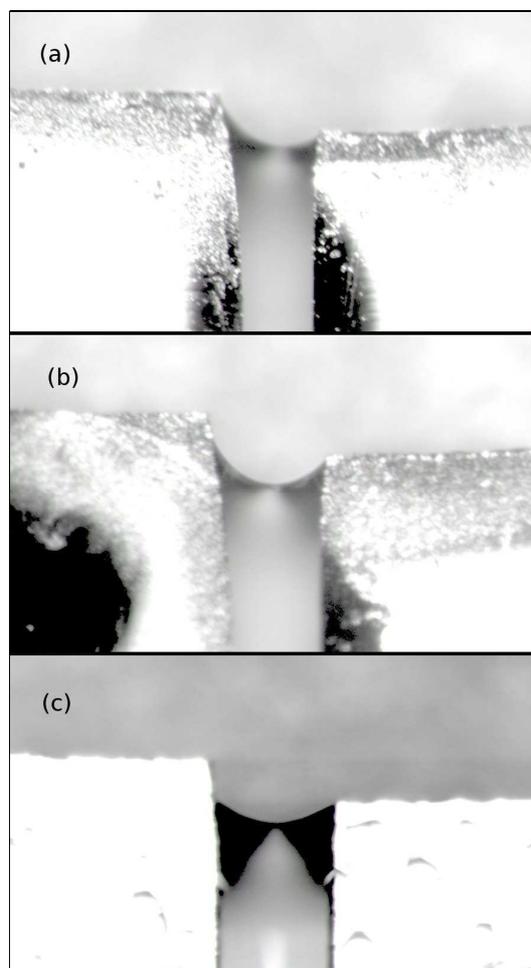


Figure 3.12 Images en microscopie optique du dépassement de ménisque pour différentes largeurs de fente (a) $L=130 \mu\text{m}$, (b) $L=160 \mu\text{m}$ et (c) $L=200 \mu\text{m}$.

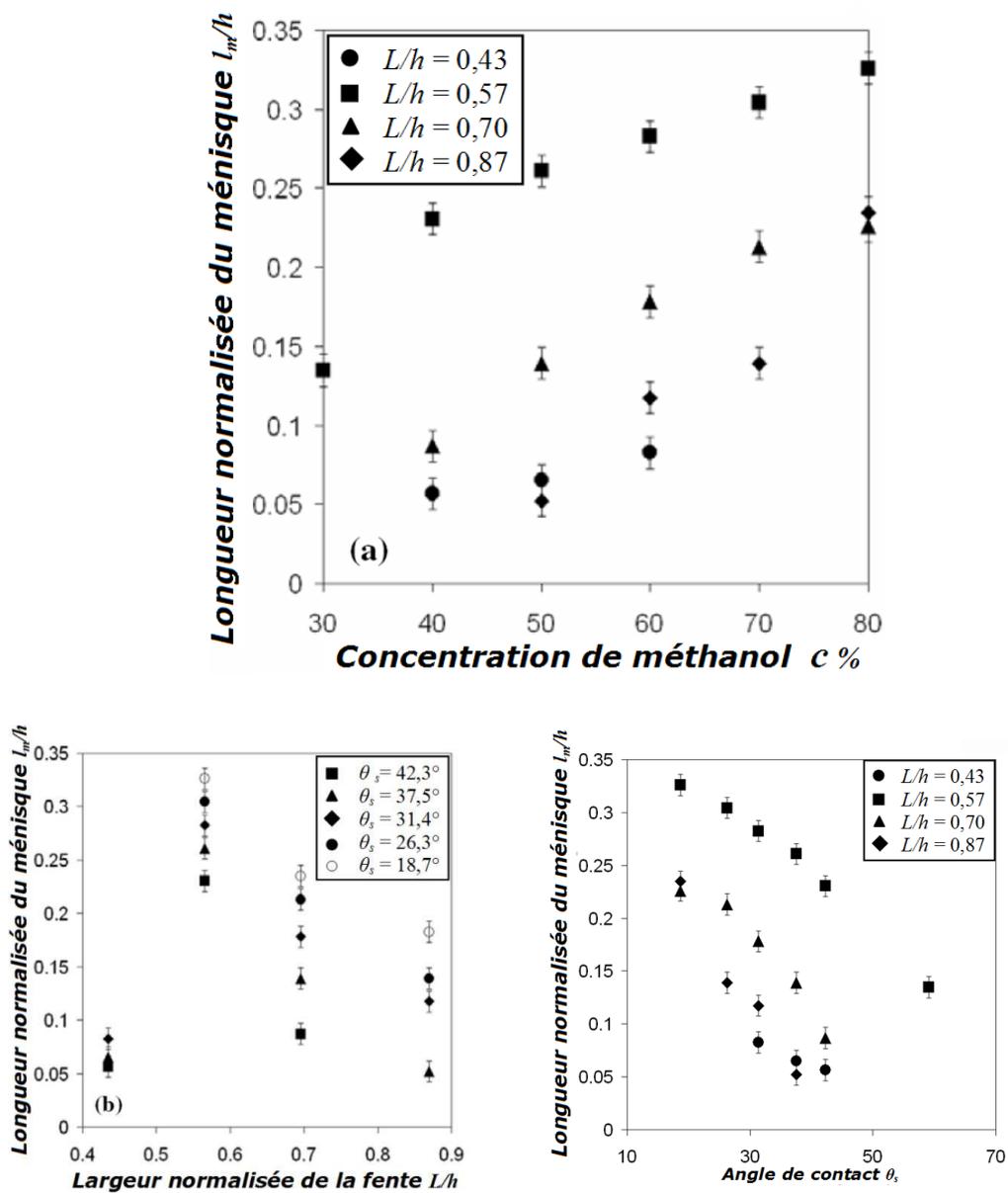


Figure 3.13 Graphiques issus des études microfluidiques sur le dépassement de ménisque montrant la longueur normalisée du ménisque l_m/h en fonction (a) de la concentration en méthanol c , (b) de la largeur normalisée de la fente L/h et (c) de l'angle de contact θ_s ; Une erreur de 10% portant sur la mesure de l_m est rapportée sur les graphiques

3. Test en spectrométrie de masse

Les tests en spectrométrie de masse ont été réalisés sur un spectromètre de masse Q-TOF. L'échantillon de liquide test est chargé dans la source à l'aide d'une micropipette et entre naturellement dans la fente sous l'action de l'effet capillaire pour rejoindre l'extrémité de la source. Lors de l'application du potentiel élevé, un cône de Taylor se forme à la sortie de la fente capillaire de la microplume et l'électronébulisation a lieu. Comme dans le cas d'une source standard, i.e. issu d'une aiguille de verre étirée, la microplume est placée orthogonalement à l'entrée du spectromètre de masse. La figure 3.14 présente la configuration utilisée pour les tests en spectrométrie de masse.

Des études préliminaires ont été menées pour comparer les performances de la microplume avec les sources d'électronébulisation standards que l'on peut trouver dans le commerce. La préparation de la source commerciale est couramment réalisée par chargement manuel

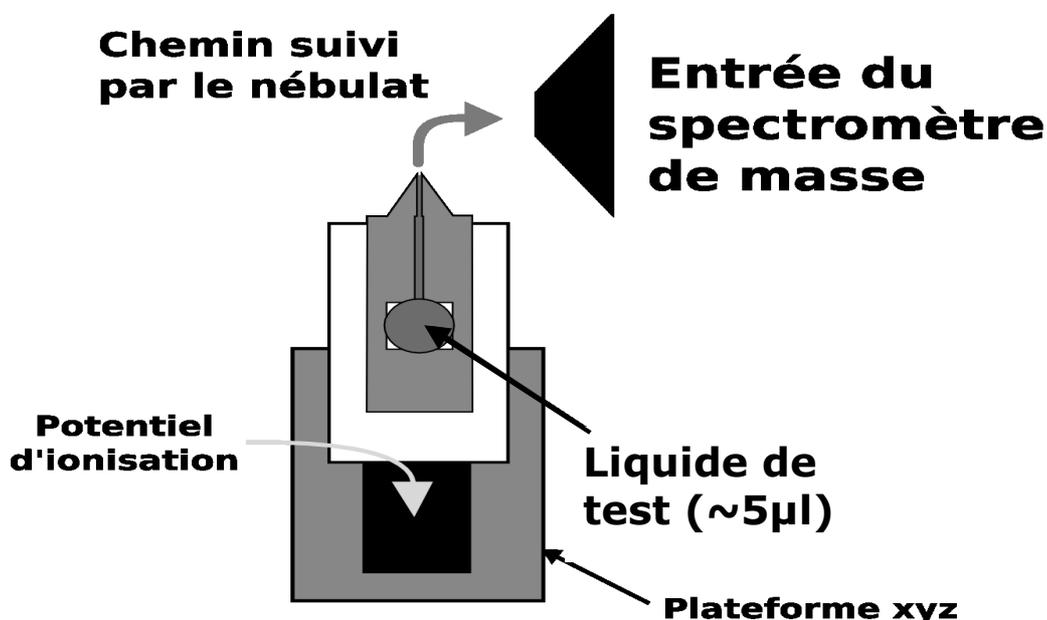


Figure 3.14 Positionnement de l'électrospray utilisé durant les tests en spectrométrie de masse.

du liquide test dans le tube capillaire. Un échantillon de liquide de $5 \mu\text{l}$ est ainsi chargé dans la source au moyen d'une micropipette, le liquide remplit sous l'action capillaire la fente de dimensions $L \times h$ égales à $1 \times 4 \mu\text{m}$ et atteint l'extrémité de la source. Une tension de $1,5\text{kV}$ est appliquée au liquide. Le potentiel de l'entrée du spectromètre en regard est lui de 40V . L'acquisition est réalisée pendant une durée de 60 s . Durant l'application du HV, un cône de Taylor se forme à l'extrémité de la source (figure 3.15) et l'électronébulisation à lieu. Comme c'est le cas pour les sources standards d'électronébulisation de type aiguille, la microplume a été placée orthogonalement par rapport à l'entrée du spectromètre de masse.

Les figures 3.16(a) et 3.16(b) correspondent aux spectres de masse obtenus pour un mélange de myoglobine de cœur de cheval à une concentration de protéines de $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Le solvant utilisé est un

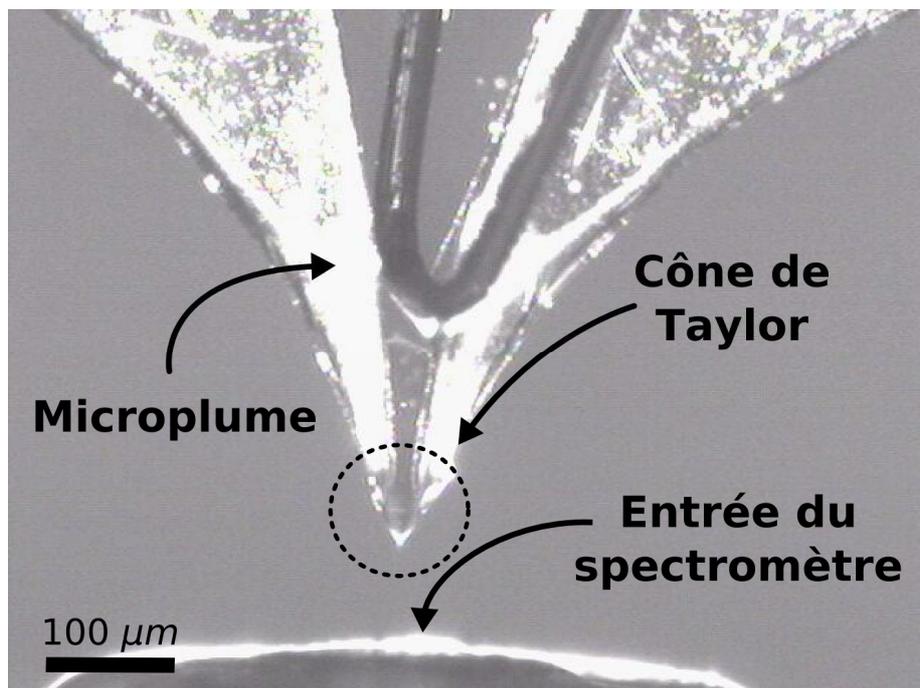


Figure 3.15 Visualisation du cône de Taylor lors de l'électronébulisation réalisée à l'aide d'une source de première génération en résine SU-8.

mélange d'eau et d'alcool à 1:1 en volume auquel est ajouté 0.5% d'acide formique. La figure 3.16(a) correspond au spectre obtenu avec une aiguille standard et la figure 3.16(b) avec une microplume à fente capillaire en silicium polycristallin. Le spectre de masse obtenu au moyen de la microplume de PolySi montre bien la présence de myoglobine de cœur de cheval (masse : 16951.49 Da) associée à une quantité faible de phosphate (98 Da plus haut en masse) ; cependant, l'espèce monochargée résiduelle d'hémoglobine (masse : 615,2 Da) n'est pas présente.

Des mesures préalables indiquent que le rapport signal/bruit est supérieur sur le spectre pour lequel les sources micro-usinées ont été utilisées ce qui indique un rendement d'ionisation plus élevé. Comparons plus en détail la source basée sur une fente capillaire de PolySi et la source issue d'un tube de silice étiré. Tout d'abord, dans le cas d'une fente capillaire, à la sortie de la source, le liquide est uniquement confiné dans une fente sous l'effet capillaire dont l'énergie de surface est plus faible. Ceci contraste avec les sources de silice dans lesquelles le liquide mouille l'ensemble du tube avec une énergie de surface élevée. Le fait de confiner le liquide dans une fente capillaire permet donc des débits Q plus faibles qui permet la génération de gouttelettes de rayon r plus petit ($Q \propto r^{3/2}$) avec un plus grand rapport surface/volume. Ceci conduit à une augmentation visible de l'efficacité d'ionisation [8], et de là, à des raies plus intenses et à un rapport signal/bruit plus grand. Cette déduction est visible dans sur la figure 3.16(b), en comparaison à la figure (a). Le spectre généré au moyen de la microplume est plus propre que celui permis par la source commercial. Ces sources subissent pourtant un traitement qui consiste à déposer une couche d'or à l'extrémité de la source afin de réduire la quantité de molécules contaminantes de faible masse. La source d'électronébulisation s'avère être parfaite pour les limites de détection à bas niveau et les spectres à fort rapport signal/bruit.

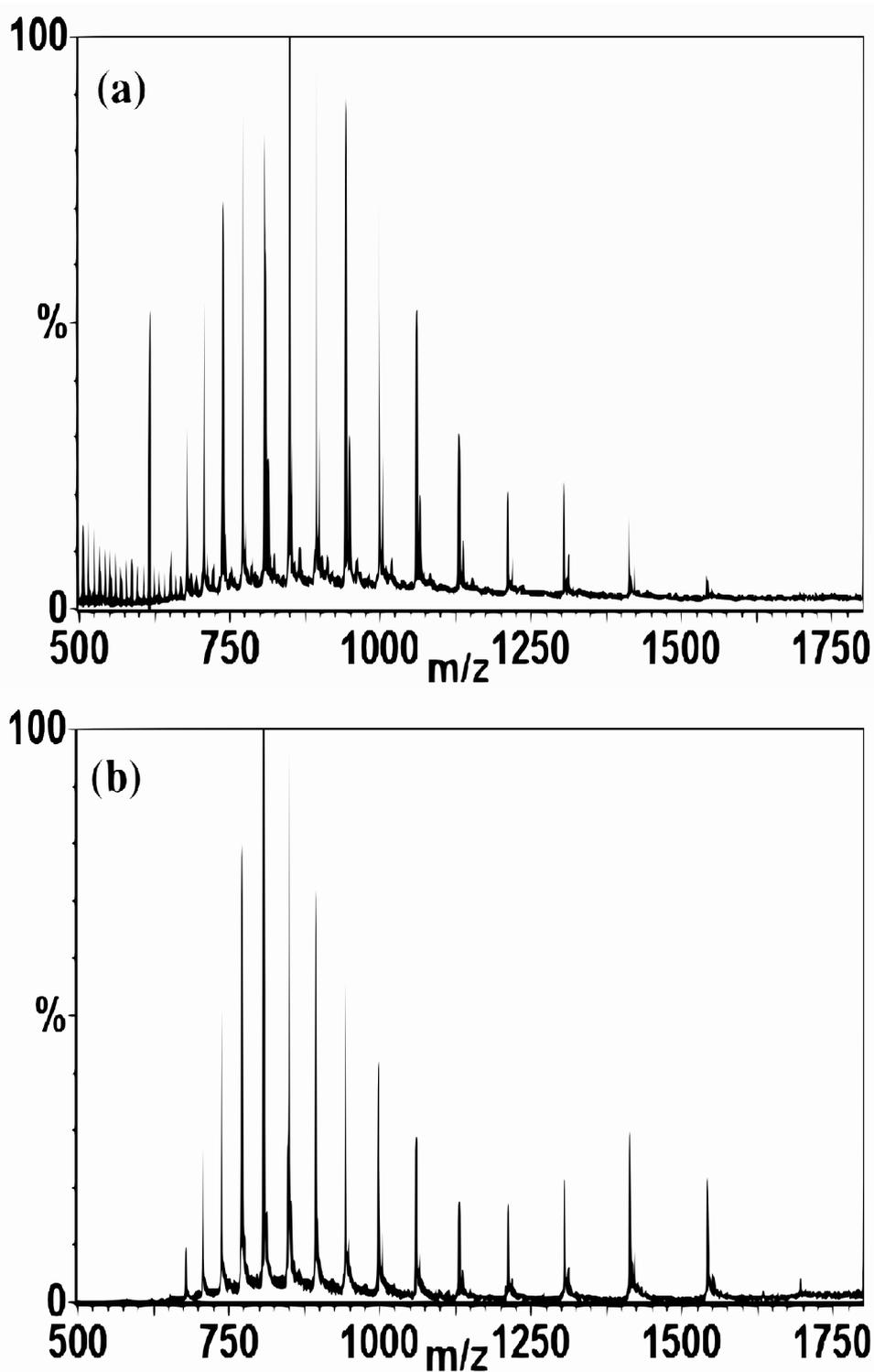


Figure 3.16 Spectres de masse obtenus pour un mélange de myoglobine de cœur de cheval à une concentration de protéines de $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$ avec (a) une source commerciale et (b) la source d'électrospray de type plume.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude en cours portant sur une source miniaturisée d'électronébulisation dédiée à la spectrométrie de masse. Une étude théorique basée sur la théorie de la capillarité a été menée pour comprendre le remplissage d'une fente capillaire par un liquide. Le modèle développé a ensuite été confronté à la réalité par la mise en place d'une étude expérimentale. Le recoupement des résultats expérimentaux et théoriques montre la possibilité de prédire les propriétés de remplissage désirées sur une source d'électronébulisation.

Nous considérons qu'une compréhension théorique poussée est importante pour accorder au mieux certaines grandeurs caractéristiques afin d'être en mesure de miniaturiser cette source. Au cours de cette miniaturisation, des régimes pour lesquels les propriétés physiques, qui dans le cas de systèmes macroscopiques sont négligeables, doivent être prises en considération. En plus de cela, les conditions de fonctionnement optimales pour de tels composants sont loin d'être évidentes. Nous pensons que les sources micro-usinées présentées dans ce chapitre permettront des études des phénomènes d'ionisation par électronébulisation pour la spectrométrie de masse ainsi que des études fondamentales sur l'émission de gouttelettes mieux contrôlée.

D'un point de vue économique, des simulations permettent un gain de temps en réduisant la durée des cycles de développement.

Enfin, il semble que l'utilisation de ce nouveau type de composant soulève des interrogations sur l'interprétation des résultats. Parce que différents des spectres obtenus par méthodes conventionnelles, les résultats de spectrométrie de masse utilisant les sources d'électronébulisation présentées mettent en évidence la nécessité d'une étude systématique portant sur le lien entre la géométrie de la source et les données du spectromètre afin de s'assurer de leur bonne interprétation.

Références bibliographiques

- [1] Zeleny J 1914 *Phys. Rev.* **3** 69
- [2] Zeleny J 1917 *Phys. Rev.* **10** 1
- [3] Chapman C 1937 *Phys. Rev.* **52** 184
- [4] Dole M, Mack L L and Hines R L 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 2240
- [5] Mack L L, Kralik P, Rheude A and Dole M 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 4977
- [6] Yamashita M and Fenn J B 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 4451
- [7] Meng C K, Mann M and Fenn J B 1988 *Z. Phys. D* **10** 361
- [8] Fenn J B, Mann M, Meng C K, Wong S F and Whitehouse G M 1989 *Science* **246** 64
- [9] Wilm M S and Mann M 1994 *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Process.* **136** 167
- [10] Schultz G A, Corso T N, Prosser S J and Zang S 2000 *Anal. Chem.* **72** 4058
- [11] Tang K, Lin Y, Matson D W, Kim T and Smith R D 2001 *Anal. Chem.* **73** 1658
- [12] Kim J S and Knapp D R 2001 *Electrophoresis* **22** 3993
- [13] Yuan C and Shiea J 2001 *Anal. Chem.* **73** 1080
- [14] Gobry V, Oostrum J, Martinelli M, Rohner T C, Reymond F, Rossier J S and Girault H H 2002 *Proteomics* **2** 405
- [15] Sjoedahl J, Melin J, Griss P, Emmer A, Stemme G and Roeraade J 2003 *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17** 337
- [16] Arscott S, Le Gac S and Rolando C 2005 *Sensors Actuators B* **106** 741
- [17] Troadec D and Arscott S 2005 *Nanotechnology* **16** 2295
- [18] Arscott S and Troadec D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 134101
- [19] Brinkmann M, Blossey R, Arscott S, Druon C, Tabourier P, Le Gac S and Rolando C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1240
- [20] Brakke K 1992 *Exp. Math.* **87** 7768

- [21] Arscott S, Le Gac S and Rolando C 2005 *Sensors Actuators B* **98** 140
- [22] Wautelet M, 2003, *Les nanotechnologies*
- [23] Tas N R, Haneveld J, Jansen H V, Elwenspoek M and van den Berg A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3274

Conclusion générale

Les recherches effectuées au cours de ces trois ans de thèse m'ont mené dans des domaines scientifiques bien différents les un des autres. J'ai ainsi eu la possibilité, à travers la réalisation de différents types de microcanaux spécifiques, de mettre à profit mes connaissances acquises tout au long de mon apprentissage universitaire.

Dans le chapitre 1, nous avons étudié les possibilités de réalisation d'une pompe péristaltique basée sur l'utilisation d'un microcanal permettant des contractions pariétales au moyen d'un système électrostatique simple. L'ensemble des tests réalisés a orienté les recherches vers l'utilisation d'un procédé de gravure original, basé sur la réaction d'un gaz, le difluorure de xénon avec le silicium. Après développement d'un procédé de fabrication simple de microcanaux par attaque d'une couche sacrificielle de silicium polycristallin sous un tri-couche formé d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium, un transfert de technologie pour la réalisation de la micropompe a été effectué. Des résultats de contraction pour un canal rempli d'eau ont ainsi pu être observés pour une tension d'alimentation des électrodes de 150V.

Les travaux présentés dans le chapitre 2 rapportent l'utilisation dans les aligneurs standard de photolithographie d'un phénomène de diffraction. L'exposition d'une couche de résine SU-8 au travers de deux fentes ouvertes rend possible l'insolation des murs et du capot en une unique étape technologique. La géométrie du canal peut être modifiée au

moyen d'un modèle développé portant sur l'exposition en volume de la couche de résine. Ces microcanaux, formés dans une unique couche de résine, ne présente aucune discontinuité dans leur structure et tolèrent des pressions supérieures à 200 bars.

Enfin, le chapitre 3 témoigne de la volonté de comprendre l'effet capillaire lié à une architecture de type fente pour une source d'électronébulisation développé préalablement au sein du laboratoire. Pour cela, des simulations fluidiques basées sur la minimisation des énergies d'interface ont été utilisées. Les dimensions minimales de la largeur de fente par rapport à sa hauteur afin d'obtenir l'effet capillaire escompté ont ainsi été obtenues à partir des calculs numériques. De même, l'étude de l'allongement du ménisque à la sortie d'une fente dissymétrique a été effectuée afin d'améliorer le rendement d'ionisation d'une telle source. L'ensemble des résultats théoriques obtenus ont ensuite été expérimentalement validé au moyen d'un microsystème formé de fentes calibrées, testées en capillarité.

Les perspectives portant sur ces travaux sont multiples. Des tests en pompage doivent être effectués sur le microsystème à contraction pariétale afin de valider les possibilités d'un tel objet en vue d'une application biomédicale. Les microcanaux en résine SU-8 peuvent être utilisé pour des applications haute pression tels que la chromatographie sur puce. Le greffage d'une phase stationnaire au sein de tels microcanaux devrait permettre de mettre en évidence ses capacités dans une telle configuration. Enfin, concernant les sources d'électronébulisation présentées dans le chapitre 3, leur évolution et la physique qui en découlent sont aujourd'hui l'objet d'une thèse développé au sein de l'équipe « Microsystèmes Silicium » de l'IEMN. Enfin, différents procédés technologiques nouveaux présentés dans ce manuscrit pourront facilement être intégrés au sein du laboratoire dans le développement de nouveaux micro-objets.