

Numéro d'ordre : 4609

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par **Georges DUBOURG**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : ELECTRONIQUE

Fabrication, caractérisation et application capteur de MEMS organiques à base de microleviers

Après avis de :

Mme Élisabeth DUFOUR-GERGAM	Professeur, Université Paris-sud 11	Rapporteur
Mr Dominique COLLARD	Directeur de recherche CNRS (LIMMS)	Rapporteur

Thèse soutenue le 5 Novembre 2012 devant la commission d'examen formée par :

Mme Élisabeth DUFOUR-GERGAM	Professeur, Université Paris-sud 11	Rapporteur
Mr Dominique COLLARD	Directeur de recherche CNRS (LIMMS)	Rapporteur
Mr Philippe POULIN	Directeur de recherche CNRS (Bordeaux)	Examineur
Mr Liviu NICU	Chargé de recherche CNRS (Toulouse)	Examineur
Mr Claude PELLET	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
Mr Cédric AYELA	Chargé de recherche CNRS (Bordeaux)	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu, Pascal Fouillat et Claude Pellet qui se sont succédé à la direction du laboratoire IMS dans lequel se sont déroulés ces travaux.

Je remercie ensuite Isabelle Dufour ainsi que les membres de l'équipe PRIMS pour m'avoir si agréablement accueilli dans leur équipe.

Je remercie bien entendu Claude Pellet, mon directeur de thèse, et Cédric Ayela, mon encadrant pour m'avoir donné la possibilité de travailler sur cette thématique de recherche forte intéressante, pour leur soutien, leur patience et leur disponibilité.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Elisabeth Dufour-Gergam et Dominique Collard, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux. Pour les mêmes raisons, je remercie tout autant les autres membres du Jury, Philippe Poulin et Liviu Nicu.

Je remercie également, les membres de l'équipe ELORGA et plus particulièrement Lionel Hirsch et Sokha Khiev pour s'être rendus disponibles lorsque j'avais des « manip » à réaliser dans leurs locaux. Je profite de l'occasion pour remercier Matthieu Guirardel du laboratoire du futur (LOF) pour m'avoir permis de m'initier à l'aligneur de masque.

Je remercie Karsten Haupt de l'UTC de Compiègne et son équipe pour leur collaboration au développement du capteur biochimique.

Je remercie Ludivine Fadel-Taris ainsi que toutes les personnes qui ont, de près ou de loin participé à la concrétisation de ces travaux.

Bien sûr, je n'oublie pas au passage de saluer amicalement le personnel, doctorants, stagiaires, post-doctorants, que j'ai eu l'occasion de croiser, de côtoyer et surtout d'apprécier durant ces trois années. Je pourrais citer les noms, mais citer c'est oublier et je suis certain qu'ils se reconnaîtront...

Je remercie bien évidemment mes deux compagnons d'université Kamal Elboubkari et Arabio Aboudou.

Je remercie aussi l'association DTC des doctorants de l'IMS, avec son bureau et ses membres, avec qui j'ai participé au développement d'un projet pédagogique ambitieux au Sénégal.

Une pensée chaleureuse va à Simone Dang-Van pour son accueil agréable et aimable au quotidien.

Pour finir, je remercie ma famille ; je sais qu'elle le sait déjà, mais je tiens à le rappeler ici, dans ce manuscrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	7
1. ETAT DE L'ART.....	11
1.1. INTRODUCTION.....	11
1.2. LE PRINCIPE DES BIOMEMS	11
1.2.1. Introduction et généralités	11
1.2.2. Le mode statique	13
1.2.3. Mode dynamique.....	17
1.2.4. Conclusion.....	23
1.3. MATERIAUX ET MICROFABRICATION DE MEMS	23
1.3.1. La couche sensible.....	23
1.3.2. Technologies silicium.....	30
1.3.3. Technologies polymère	34
1.4. CONCLUSION	49
REFERENCES.....	51
2. FABRICATION DE MICROLEVIERS ORGANIQUES	57
2.1. INTRODUCTION.....	57
2.2. PROCEDE GENERAL	58
2.2.1. Introduction	58
2.2.2. Utilisation d'une couche sacrificielle	58
2.2.3. Procédé du « Wafer bonding ».....	63
2.3. PROCEDE DE STRUCTURATION DU MATERIAU STRUCTURAL PAR « SHADOW MASKING ».....	74
2.3.1. Motivations.....	74
2.3.2. Micropochoir.....	75
2.3.3. Dépôt par pulvérisation	78

2.3.4.	Caractérisation et optimisation du procédé de « Shadow-masking »	80
2.4.	CONCLUSION	83
	REFERENCES	85
3.	CARACTERISATION DES MICROLEVIERS ORGANIQUES	87
3.1.	CARACTERISATION DYNAMIQUE	87
3.1.1.	Outil de mesure.....	87
3.1.2.	Comportement fréquentiel.....	89
3.1.3.	Facteur de qualité.	90
3.1.4.	Propriétés mécaniques	93
3.2.	INTÉGRATION DE L'ACTIONNEMENT	99
3.2.1.	Introduction	99
3.2.2.	Description du dispositif.....	100
3.2.3.	Mise en œuvre de l'actionnement intégré.....	101
3.2.4.	Caractérisation du dispositif	104
3.2.5.	Influence de l'échauffement local statique sur le comportement dynamique	111
3.3.	CONCLUSION	116
	REFERENCES	117
4.	APPLICATION : MICROLEVIER ORGANIQUE IMPRIME POUR UNE DETECTION BIO/CHIMIQUE	119
4.1.	INTRODUCTION.....	119
4.2.	INTRODUCTION DES POLYMERES A EMPREINTE MOLECULAIRE DANS LES CAPTEURS BIOCHIMIQUES	120
4.2.1.	Motivations.....	120
4.2.2.	Les polymères à empreinte moléculaire	121
4.2.3.	Mise en forme des MIP	122
4.3.	FABRICATION DE MICROLEVIERS MIP	126
4.3.1.	Préparation du MIP	127
4.3.2.	Micropochoir	128

4.3.3. Protocole initial de dépôt.....	129
4.3.4. Optimisation de la méthode.....	130
4.3.5. Premières caractérisations	133
4.3.6. Vers un actionnement intégré des microleviers MIP.....	137
4.4. APPLICATION DES MICROLEVIERS MIP A LA DETECTION BIOCHIMIQUE	141
4.4.1. Protocole expérimental.....	141
4.4.2. Premiers essais de détection : validation du concept.....	142
4.4.3. Sélectivité des leviers MIP	144
4.5. CONCLUSION	146
REFERENCES.....	147
CONCLUSION	149
REFERENCES.....	151

INTRODUCTION

En 1820, Christian Jürgensen Thomsen, conservateur du tout nouveau Musée national danois des antiquités, ordonne les collections de son musée en fonction des principaux matériaux utilisés et crée une classification de la préhistoire dite des « Trois âges ». Il définit alors « l'âge de Pierre » comme étant la période où l'Homme a commencé à travailler la pierre pour faire des outils coupants. Ensuite, il caractérise « l'âge de Bronze » comme étant la période durant laquelle est apparue la métallurgie du bronze, un nouvel alliage permettant de créer des formes jusqu'alors impossibles à obtenir. Enfin, il définit « l'âge de Fer » comme étant le début de la métallurgie du fer, un métal plus résistant nécessitant des procédés de fabrication complexes à très haute température (1500°C). Ainsi, chaque avancée technologique repose sur le développement et la maîtrise de techniques appropriées pour la structuration des matériaux.

Depuis, bien des années se sont écoulées, et les techniques de fabrication n'ont cessé d'évoluer, repoussant toujours les limites de la miniaturisation. Notamment, avec l'arrivée des technologies silicium qui ont permis l'élaboration de structures complexes à des échelles réduites, aujourd'hui nanométriques.

Dans le domaine des technologies silicium, hormis le succès de la micro-électronique, les microsystèmes électromécaniques (MEMS) présentent un potentiel important dans des domaines d'application tels que les capteurs biochimiques notamment. Les MEMS ont permis de répondre à certains des critères essentiels dans la validité de tels capteurs, par exemple, la sensibilité d'un système est connue pour augmenter avec la diminution en taille des structures ; l'utilisation des MEMS dans la réalisation de capteurs biochimiques, améliore ainsi l'aptitude d'un capteur à détecter la plus petite quantité de molécules possible. Par ailleurs, leur haut niveau d'intégration est également un facteur de choix dans la réalisation de tels capteurs pour des raisons de portabilité.

Toutefois, malgré les avantages offerts par les MEMS dans le domaine des capteurs biochimiques, le coût associé au silicium et à ses procédés de fabrication peut freiner leur développement à grande échelle, notamment dans les pays en voie de développement. L'utilisation des polymères dans les microtechnologies pourrait alors présenter une alternative intéressante car ils sont caractérisés par un très faible coût et la réalisation de structures à base de ces matériaux ne nécessite pas l'utilisation de machines coûteuses, contrairement à celles utilisées

pour la technologie silicium. D'autre part, les connaissances approfondies de la chimie permettent la synthèse de matériaux polymères fonctionnels dont les propriétés peuvent être contrôlées et choisies selon les applications visées. Mais, les polymères souffrent encore d'un manque d'outils adaptés et génériques permettant leur mise en forme à des échelles micrométriques. C'est alors en résolvant le défi technologique que représente la structuration de ces matériaux sous la forme de microstructure que pourra réellement émerger cette nouvelle génération de MEMS en polymère.

Dans ce contexte, ces travaux à fort caractère technologique ont eu pour ambition de développer des nouveaux procédés de fabrication adaptés aux matériaux polymères et destinés à la réalisation à grande échelle de structures de type microlevier. L'intérêt qu'il y a à utiliser de telles structures pour des applications capteurs sera présenté dans le premier chapitre destiné à l'état de l'art. Dans ce même chapitre, nous verrons que les MEMS à base de silicium recouvrent encore la majeure partie des applications capteurs et cela, malgré le potentiel offert par la synthèse des polymères en termes de propriétés possibles. L'importance qu'il y a à développer des procédés de structuration adaptés aux polymères, encore peu nombreux, sera également mise en avant dans ce chapitre.

Le travail présenté dans le second chapitre a consisté à mettre au point des techniques de fabrication destinées à la réalisation à grande échelle de microleviers en polymère. Tout d'abord, une méthode consistant à reporter les structures d'un substrat à un autre par « Wafer-Bonding » a été réalisée pour la fabrication collective des microleviers en polymère. Ensuite, un nouveau concept de structuration des polymères qui consiste à déposer le matériau par pulvérisation au travers d'un micropochoir polymère, a été développé. Avec cette méthode, où le matériau est déposé et structuré en une seule étape, la mise en forme d'une large variété de polymères devient alors possible.

Ensuite, ces avancées technologiques ont permis de réaliser le travail présenté dans le troisième chapitre destiné à la caractérisation des structures. Dans ce chapitre, les propriétés de ces structures que ce soit dans leur comportement dynamique que dans les propriétés intrinsèques aux matériaux seront présentées et après cela, une méthode permettant d'améliorer leur performance sera proposée.

Enfin la méthode de structuration présentée dans le deuxième chapitre qui consiste à pulvériser le matériau au travers d'un micropochoir a été utilisée pour développer un concept

original de capteur de masse biochimique. Ce concept est basé sur des microleviers monocouches réalisés à partir d'un polymère à empreinte moléculaire qui assure en même temps la reconnaissance biologique et la transduction des effets mécaniques du levier. La fabrication de ce « microlevier imprimé » ainsi que les résultats de détection obtenus seront présentés dans le quatrième et dernier chapitre.

1. ETAT DE L'ART

1.1. INTRODUCTION

Ces travaux ont pour ambition de développer des nouveaux procédés de fabrication dédiés aux matériaux polymères et cela, en vue de concrétiser un concept original de BioMEMS. Ici, le terme BioMEMS est le nom générique qui sera utilisé afin de désigner les capteurs biologiques et chimiques utilisant des MEMS.

Pour évaluer l'intérêt de ces travaux que ce soit à un niveau technologique que sur le plan applicatif, il est nécessaire de présenter le contexte dans lequel ils s'inscrivent. Pour cela, les capteurs biochimiques à base de microleviers seront exposés dans ce chapitre et leurs différents principes de fonctionnement seront décrits à travers les divers travaux trouvés dans la littérature, d'une part, pour comprendre les enjeux notamment en termes de performances et, d'autre part, afin de situer plus précisément à quel niveau ces dispositifs de détection peuvent être améliorés. Ensuite, un tour d'horizon des différentes techniques de structuration amenant à de telles structures sera effectué pour les BioMEMS en silicium et en polymère.

1.2. LE PRINCIPE DES BIOMEMS

1.2.1. Introduction et généralités

Pour bien comprendre les choix qui ont été faits dans ces travaux que ce soit en termes de matériaux utilisés qu'en termes de mode d'utilisation, il convient de rappeler les différents principes de fonctionnement des BioMEMS. La définition d'un capteur, en général, permettra au préalable, de présenter les différents phénomènes mis en jeu lors d'une détection biochimique. Un capteur biochimique est un système analytique capable de reconnaître une molécule biologique spécifique, d'une part, et d'autre part de traduire cette reconnaissance en un signal physiquement mesurable. A partir de là, trois niveaux fonctionnels peuvent être identifiés dans un tel capteur.

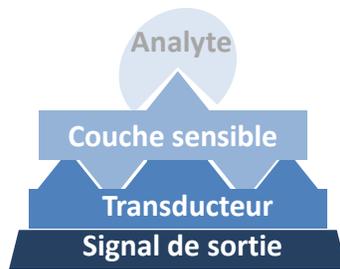


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un biocapteur

Comme illustré sur la Figure 1, le premier niveau concerne la couche sensible, couche permettant la reconnaissance sélective et spécifique de l'espèce biologique. Cette couche est immobilisée sur le transducteur dont la fonction est d'assurer la conversion de la réponse biologique en un phénomène physique. La transduction peut être faite selon de nombreux schémas. Néanmoins, les plus fréquemment utilisés restent les transducteurs optiques, électrochimiques et mécaniques. Notons également, que selon les techniques de transduction, il est parfois nécessaire que les molécules biologiques soient marquées en leur attribuant une étiquette (appelé marqueur) afin de détecter leur présence. Cependant, un tel marquage peut modifier la molécule et peut affecter la qualité de la reconnaissance, qui risque alors de ne plus être spécifique. Les technologies ne nécessitant pas de marquage sont alors généralement préférées et représentent une grande part des développements actuels dans ce domaine [1]. Au dernier niveau, on trouve le signal de sortie, celui-ci permet la mesure du phénomène physique élaboré par le transducteur. Ce niveau contient souvent des étapes d'amplification et d'affichage, de manière appropriée et interprétable par l'utilisateur.

Comme toute méthode d'analyse, plusieurs critères peuvent être mis en évidence afin de permettre la validation d'un biocapteur. Parmi ces critères, la spécificité, donc, mais aussi la sensibilité peuvent être considérées comme les deux caractéristiques fondamentales [2]. Spécificité car le signal mesuré doit correspondre à la seule détection de la molécule d'intérêt. Et sensibilité car les biocapteurs doivent être capables de détecter la plus petite quantité de molécule possible. Cependant, un article publié par Nature [3] ajoute à ces critères la rapidité, la portabilité, l'autonomie, la conservation et le coût pour l'utilisation générique de biocapteurs, notamment dans les pays en voie de développement. Les BioMEMS à base de microlevier suscitent un intérêt considérable depuis les années quatre-vingt-dix car ils peuvent répondre à ces exigences. En effet, ils offrent la possibilité d'obtenir des dispositifs de détection possédant une sensibilité très difficile à atteindre par d'autres méthodes telles que les technologies plasmoniques ou

photoniques [4]. De plus ces dispositifs peuvent être portables, hautement parallèles, rapides pour une utilisation sur le terrain et également peu coûteux [5]. D'autre part, les capteurs à base de microleviers peuvent fonctionner selon deux modes différents donnant, de surcroît, des informations complémentaires ; ces capteurs sont polyvalents et peuvent mesurer des phénomènes tels que des changements de contrainte de surface, de température et de masse. Une variation de contrainte se détermine avec des leviers opérant en mode statique alors qu'une utilisation des leviers en mode dynamique permettra une estimation de la masse détectée par ces mêmes leviers. Il convient alors, afin de mieux appréhender la suite de ces travaux, de présenter ces deux modes de fonctionnement.

1.2.2. Le mode statique

Un capteur à base de microlevier opérant en mode statique est constitué de deux niveaux de couches, une couche servant de couche structurale et assurant la transduction mécanique tandis que l'autre est fonctionnalisée de manière à être sensible aux espèces à détecter. L'absorption de l'analyte par cette couche sensible va se traduire par une réponse mécanique mesurable au niveau de la couche structurale. Plus précisément, cette reconnaissance biologique provoque une élévation de cette couche et entraîne une variation des contraintes surfaciques entre les deux couches, pour générer une déformation statique du microlevier (Figure 2.a) : c'est l'effet bilame.

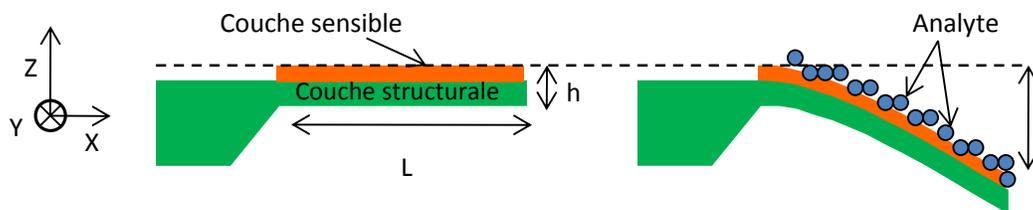


Figure 2 : Principe de la transduction mécanique d'un microlevier de longueur L et d'épaisseur h utilisé en mode statique, lors d'une reconnaissance biologique.

Pour quantifier ce phénomène, Stoney développa, en 1909, une théorie pour mesurer la contrainte de surface en fonction de la déformation élastique d'une couche mince déposée sur une feuille de métal [6]. Si cette formule est encore utilisée pour quantifier ces mêmes contraintes générées par la reconnaissance moléculaire dans des films minces, elle n'est, cependant, pas adaptée à des structures de type microlevier où la partie encastrée introduit des contraintes mécaniques par rapport à un film mince libre. Il faudra attendre 1966 que Jaccodine et Schliegel

[7] adaptent la formule de Stoney à des structures de type levier et que la contrainte de surface soit directement liée à la déflexion du microlevier Δz :

$$\Delta z = \frac{3(1 - \nu)L^2}{Eh^2} \Delta\sigma \quad (1.1)$$

Dans cette équation, E est le module d'Young et traduit la rigidité du matériau, h est l'épaisseur de la couche, L sa longueur, σ est la contrainte de surface générée et ν le coefficient de Poisson de la structure. Pour avoir une sensibilité de déformation élevée pour une contrainte surfacique donnée, il est alors opportun d'utiliser des structures longues et fines et dont le matériau utilisé possède un module d'élasticité faible. Initialement introduites pour l'AFM (Microscope à Force Atomique), les structures MEMS sont généralement réalisées à partir de matériaux plutôt rigides tels que le silicium, l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium dont le module d'Young se situe entre 130 et 180 GPa et sont caractérisées par des longueurs de centaines de micromètres et de quelques micromètres pour les épaisseurs. L'utilisation de matériaux plus flexibles tels que les polymères (qq GPa) devient alors particulièrement intéressante en mode statique car cette flexibilité devrait se traduire par des déflexions de plus grande amplitude. Par exemple, une étude menée par Calleja et son équipe a comparé la sensibilité de microleviers fabriqués en résine SU-8 avec celle de structures en nitrure de silicium dans le cas de détection de séquence d'ADN en régime statique et a remarqué une amélioration de la sensibilité d'un facteur 6 [8].

Toutefois, une des premières applications médicales utilisant cette variation de contrainte surfacique concernait des microleviers en nitrure de silicium en forme de V qui permirent la reconnaissance spécifique d'un marqueur très utile pour la détection précoce du cancer de la prostate [9]. Les déflexions obtenues par ces leviers peu flexibles pouvaient aller jusqu'à quelques nanomètres et un outil de mesure optique a été alors utilisé pour mesurer précisément cette déflexion. Cette méthode, encore exploitée aujourd'hui, consiste à focaliser un faisceau laser sur l'extrémité libre du levier. Les déviations du rayon optique, synonymes de la déflexion du levier, sont alors recueillies dans un photodétecteur par mesure du photocourant. Plus connu sous le nom d'Optical Beam Deflection (OBD), ce procédé de mesure est souvent utilisé dans les BioMEMS statiques et peut être mieux intégré à la structure afin d'améliorer la portabilité du dispositif [10] [11]. Pour ce faire, la structure est suspendue en travers d'un canal utilisé en tant que guide d'onde où un faisceau lumineux est focalisé sur un côté du levier et l'intensité de la

sortie optique est mesurée sur son côté opposé. Ainsi, une déflexion du microlevier entrainera une réduction du gap et par conséquent une diminution de l'intensité lumineuse circulant à travers le guide d'onde (Figure 3).

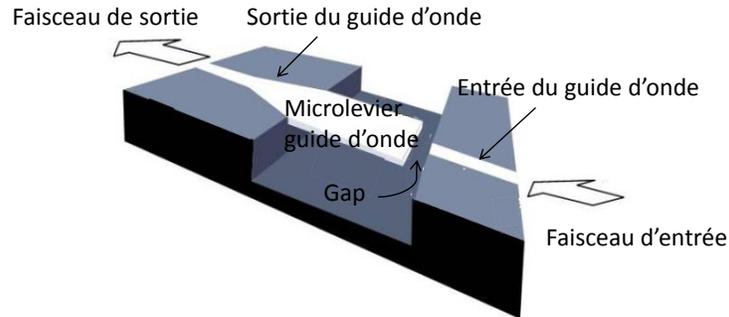


Figure 3 : Principe de transduction optique intégrée à un microlevier. Le faisceau lumineux se déplace, par l'intermédiaire du levier, à travers le guide d'onde d'un côté du levier vers son côté opposé où il est mesuré [11].

Cependant, nonobstant les efforts effectués afin d'intégrer ce procédé de mesure, il n'en demeure pas moins limité en termes de miniaturisation et compliqué à mettre en œuvre en milieu liquide où le phénomène de diffraction rend particulièrement difficile la focalisation du faisceau lumineux sur le levier. Il peut alors être utile d'intégrer directement sur la structure un dispositif de détection. Par exemple, l'intégration d'une jauge piézorésistive au niveau de l'encastrement du levier, là où la contrainte est maximale, est une façon simple et efficace de traduire une déflexion. La contrainte résultant de la déformation du microlevier est alors traduite par une variation de résistance. Le plus souvent, un levier de référence et un levier de mesure sont reliés avec deux résistances externes pour former une configuration de pont de Wheatstone [12][13]. Avec cette configuration, un signal de sortie est détecté seulement lorsqu'il existe une différence dans la déformation des deux leviers et compense les effets parasites externes causés par la température et l'humidité, par exemple. Des leviers intégrant une jauge piézorésistive ont été utilisés en phase vapeur [14] et liquide pour la détection en temps réel d'éthanol et de glucose [15].

Une autre approche pour la détection de la déformation de microleviers concerne l'intégration d'un transistor MOSFET (Figure 4.a) à l'encastrement du levier [16]. Le changement de contrainte dû à la déflexion du levier modifie les propriétés de la grille du transistor se traduisant par une variation du courant de drain pour une tension de drain imposée, par rapport à un levier de référence (Figure 4.b). Ainsi, un microlevier en nitrure de silicium, intégrant ce principe de lecture efficace, a permis la détection de biotine par la streptavidine

immobilisée à une concentration minimale de 100 fg/ml (0.4 pM) et ce, de façon particulièrement sensible, et en temps réel.

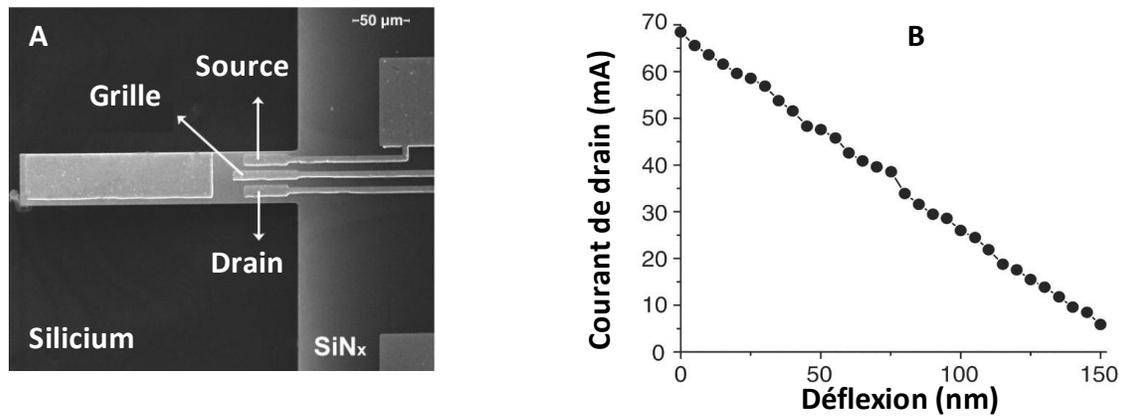


Figure 4 : a) Image MEB d'un levier intégrant un transistor MOSFET. b) Tracé du courant de drain du MOSFET intégré en fonction de la déflexion physique du levier par un nanomanipulateur, dans des pas d'intervalles de 5 nm. La variation du courant I_D est de 0,1 à 0,2 mA / nm de déflexion du levier [16].

La détection de la déformation peut être également conduite par une mesure capacitive. Dans ce cas, deux électrodes séparées par un matériau isolant, présentent une capacité qui varie lorsque la distance entre les électrodes est modifiée. Si un levier est placé à proximité d'une électrode parallèle, la déflexion du levier entraîne alors une variation de capacité. Cette technique a été introduite pour la première fois pour des poutres AFM [17] [18] et ensuite pour des capteurs à base de microleviers. Cette méthode est particulièrement simple à mettre en œuvre mais n'est pas utilisable dans un milieu liquide conducteur tel que l'eau.

L'utilisation de leviers en mode statique pour réaliser une détection biologique est un concept particulièrement efficace en termes de sensibilité et relativement simple à mettre en œuvre car cela ne nécessite, contrairement à une utilisation en mode dynamique, aucun dispositif d'actionnement. Malgré ces avantages, l'utilisation de structures en mode statique ne permet pas d'obtenir des données quantitatives sur la reconnaissance d'analyte. Par exemple, la calibration des microleviers pour obtenir des données sur la densité de greffage est difficile car leur déformation résulte d'un changement de contrainte. En revanche, en dynamique, la variation de fréquence est directement liée à une variation de masse. C'est pourquoi, l'utilisation de BioMEMS fonctionnant en mode dynamique a trouvé des intérêts.

1.2.3. Mode dynamique

Lors de la reconnaissance biologique par un BioMEMS à base de microlevier, s'ajoute, en plus des variations de contraintes surfaciques, une variation de masse et, si la structure est mise en vibration à un de ses modes de résonance, cette augmentation de masse entrainera une diminution de la fréquence de résonance et il sera alors possible de faire des estimations directes des changements de masse en étudiant l'évolution de cette même fréquence (Figure 5.a).

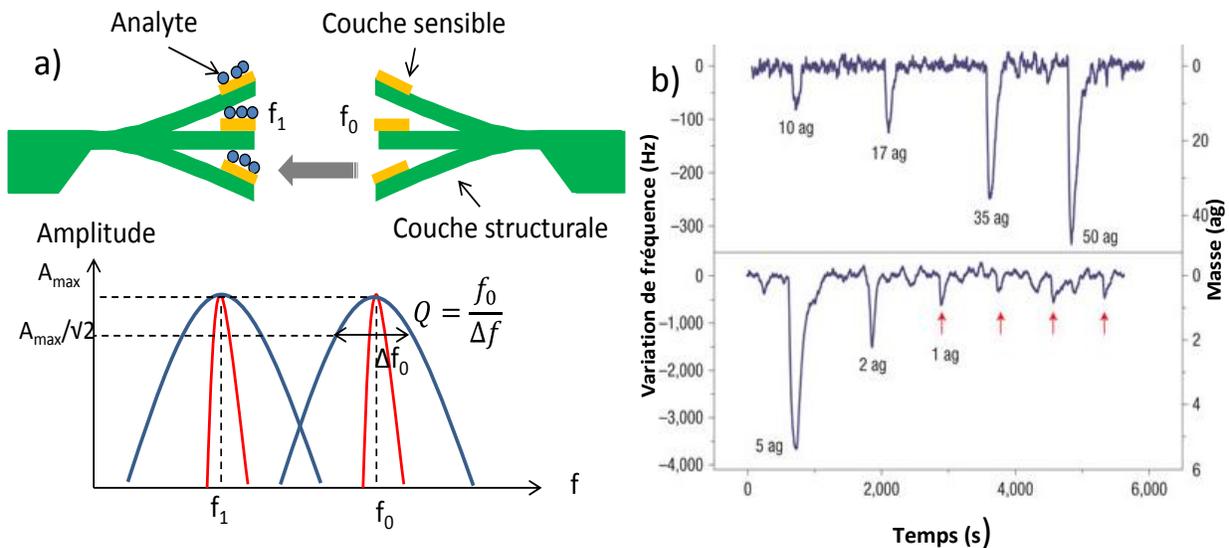


Figure 5 : a) Principe de fonctionnement dynamique d'un microlevier recouvert d'une couche sensible. La reconnaissance biochimique se traduit par une diminution de la fréquence de résonance. Courbe rouge : facteur de qualité élevé avec un pic de résonance fin. Courbe bleue : facteur de qualité faible avec un pic de résonance large. b) Variation de la fréquence de résonance d'un nanolevier en silicium en fonction de la masse de molécules de gaz de 1,1-difluoroéthane absorbée, dans l'air et à température ambiante [19].

La Figure 5.b montre un exemple représentant cette évolution de fréquence en fonction de la masse absorbée sur la surface sensible d'un nanolevier en silicium intégrant une couche de métal piézorésistif utilisée comme jauge de déformation. Les tracés supérieur et inférieur ont été observés pour des fréquences de résonance de 8 MHz et 127 MHz respectivement et révèlent la plus grande sensibilité du levier œuvrant à plus haute fréquence [19].

La fréquence est alors déterminante dans l'acuité d'une structure résonante à traduire une reconnaissance biologique. A chaque fréquence de résonance correspond un mode de vibration qui lui est associé et un nombre infini de modes de résonance peut être identifié pour une même structure. A chacun de ses modes sont associés une fréquence donc, mais aussi une amplitude,

une forme et un facteur de qualité. Le facteur de qualité est également un critère essentiel dans la validité d'un BioMEMS. Tel que l'illustre la Figure 5.a, il détermine en effet la finesse du pic de résonance et définit ainsi la précision de la mesure. Plus le facteur de qualité sera élevé, plus la masse minimum détectable sera faible. La Figure 5.a montre le cas d'un facteur élevé (courbe rouge) et faible (courbe bleue).

Parmi les modes de résonance, on distingue les modes fondamentaux de résonance et les modes supérieurs au fondamental. Dans le cas d'une structure de type microlevier quatre types de vibrations fondamentales peuvent être identifiés: les vibrations en flexion et en torsion (Figure 6.a et b) pour les modes hors-plans et, les vibrations longitudinales et transversales en ce qui concerne les modes dans le plan (Figure 6.c et d).

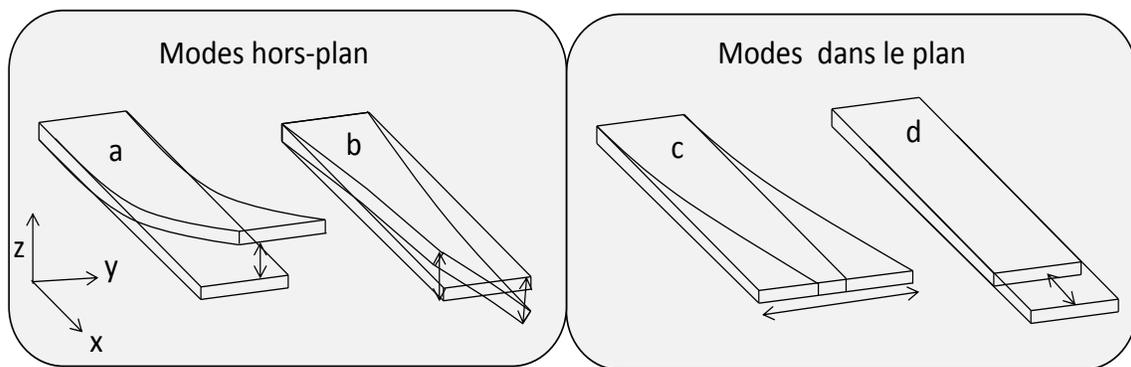


Figure 6 : Modes de vibration- hors-plan : a) en flexion et b) en torsion, - dans le plan : c) transversaux et d) longitudinaux.

Les modes en flexion hors-plan sont les plus couramment utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre et de mesure. Malgré leur sensibilité massique élevée dans l'air, les vibrations hors-plan sont nettement amorties en milieu liquide et cela se traduit par un faible facteur de qualité et une baisse notable de la fréquence de résonance. Par exemple, dans l'air, le facteur de qualité peut aller jusqu'à 1500 pour des leviers en silicium utilisés au premier mode en flexion [20], alors que dans l'eau, celui-ci ne dépasse généralement pas 10 et une réduction substantielle de la fréquence de résonance de typiquement 50% peut être observée [21]. Si, dans l'air, pour des leviers en silicium, les facteurs de qualité obtenus pour des modes de vibration dans le plan, sont relativement faibles (130 à 300) comparés à ceux obtenus pour des modes hors-plan en flexion ; dans le liquide, ils sont particulièrement attrayants car ils permettent de limiter nettement l'amortissement dû au fluide et améliorent ainsi la sensibilité, la limite de détection et le facteur de qualité (20 à 107). Plusieurs études ont, d'ailleurs, montré que le facteur de qualité d'un levier

utilisé dans le mode latéral pouvait augmenter d'un facteur 3, et d'un facteur 6 pour un levier opérant dans le mode longitudinal par rapport à un premier mode de résonance en flexion [22] [23].

A chacun de ces modes fondamentaux est associé un nombre infini de modes supérieurs de résonance. Plus l'ordre du mode de résonance est important, plus ce même mode est situé à une fréquence élevée. Ces modes sont également définis par une forme qui leur est propre mais qui résulte de la déformation du mode fondamental auquel ils appartiennent. La Figure 7 illustre la forme des trois premiers modes de résonance en flexion.

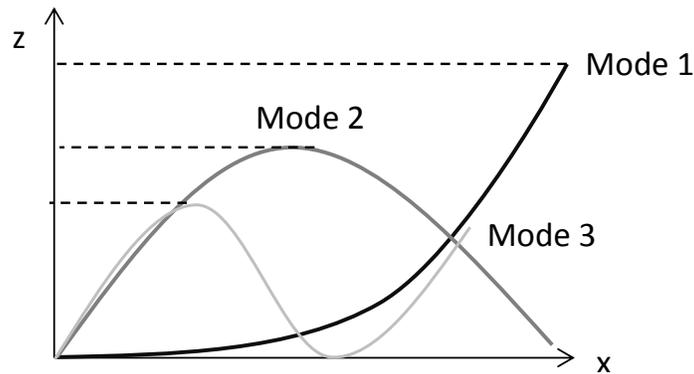


Figure 7 : Dessin des différentes déformations pour les trois premiers modes de résonance en flexion d'un levier.

Dans de nombreux cas, les modes fondamentaux sont exploités car ils sont facilement observables en termes d'amplitude de mouvement. Cependant, des études comparatives ont montré que les modes d'ordre supérieur étaient plus sensibles et mieux résolus que le premier mode de résonance [24][25][26] car la fréquence associée est plus élevée. Ainsi, tel que le montre l'expression 1.2 dans laquelle m représente la masse de la structure, la sensibilité massique S_{masse} augmente avec la fréquence f .

$$S_{masse} = -\frac{f}{2m} \quad (1.2)$$

La Figure 8 montre l'exemple d'un microlevier en silicium dans le cas de détection d'antigène de myoglobine par des anticorps anti-myoglobine où le deuxième mode de résonance en flexion est significativement plus sensible que le premier mode [27].

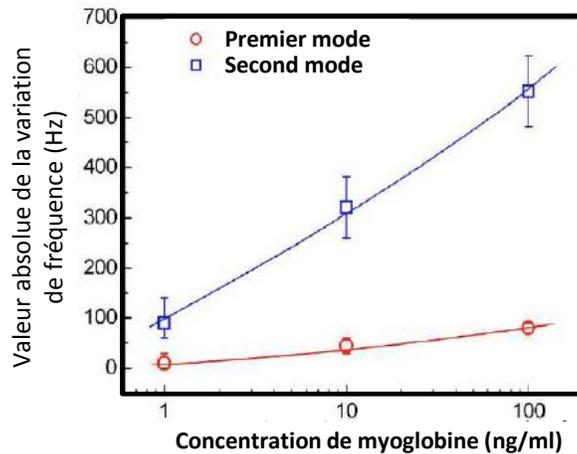


Figure 8 : Comparaison de la variation de fréquence de deux premiers modes de résonance en flexion d'une poutre en silicium, induite par la reconnaissance d'antigènes [27].

Quel que soit le mode de résonance exploité, il faut que la structure soit mise en vibration et un dispositif d'actionnement approprié permettant l'excitation de la structure est alors indispensable. Une variété de méthodes a été mise en œuvre pour actionner un microlevier et le choix de la méthode d'actionnement doit être en coordination avec le principe de transduction. Dans de nombreuses expériences, le microlevier est actionné par l'intermédiaire d'une pastille piézo-électrique externe sur laquelle la puce est montée et l'ensemble est mis en vibration à une fréquence donnée. Mais, il est également possible et préférable de générer cette excitation en intégrant un actionnement aux structures. Ces principes d'actionnement comprennent, par exemple, l'actionnement électrostatique, l'actionnement électromagnétique et l'actionnement thermique. L'excitation électrostatique consiste à placer une surface conductrice à proximité d'une électrode. Sa polarisation avec une tension alternative par rapport au levier entraîne une force électrostatique périodique sur ce levier. La position de l'électrode externe dicte la nature de la vibration du levier. Si celle-ci est placée en dessous du levier, le champ électrostatique est favorable à une vibration hors-plan. Et si cette même électrode est placée à côté du levier alors le champ provoquera une vibration latérale comme c'est le cas de l'exemple présenté sur la Figure 9 dans lequel un levier conducteur en polysilicium est placé à côté d'une électrode. Dans cet exemple, la détection de la déflexion est réalisée par effet capacitif. Pour cela, un levier relié à un peigne capacitif, est intégré dans un circuit CMOS qui assure à la fois l'actionnement électrostatique, la lecture capacitive et l'amplification du signal [28].

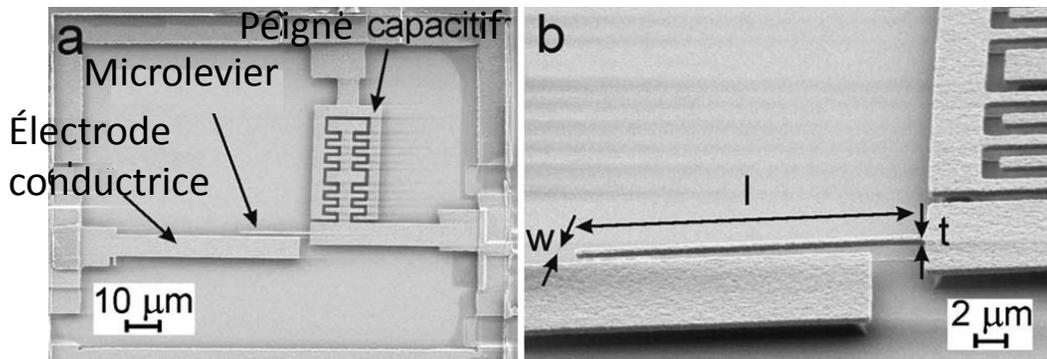


Figure 9: Images MEB de structures fabriquées en polysilicium sur une puce CMOS. a) Le levier excité est relié à un circuit CMOS. b) Zoom sur le levier de polysilicium [27].

Il est également possible de générer cet actionnement électrostatique de manière originale, à partir de matériaux diélectriques tels que le nitrure de silicium. Le levier diélectrique est alors placé au-dessus de deux électrodes en vis-à-vis. La polarisation des électrodes crée un champ électrique inhomogène produisant une force de Kelvin périodique [29]. Cependant, la mise en œuvre de ces deux précédentes approches est difficile en milieu liquide car les liquides sont souvent conducteurs.

Concernant l'actionnement électromagnétique, un champ magnétique fixe est appliqué dans le plan d'un levier à la surface duquel est déposée une piste conductrice parcourue par un courant alternatif. La force de Laplace résultante provoque la déflexion périodique du microlevier [30]. Cette méthode a été récemment employée pour l'actionnement de poutres de taille nanométrique, destinées à la détection de protéines [31]. Notons également que cette approche nécessite de grands champs magnétiques et de basses températures car l'échauffement induit par le courant peut conduire à une réponse thermomécanique superfétatoire lorsque des nanoleviers sont utilisés. Toutefois, il est possible d'utiliser cet effet thermique en tant que dispositif d'actionnement. La Figure 10 montre un exemple d'un actionnement purement électrothermique utilisé pour obtenir des modes de vibration dans le plan d'un levier [32]. Dans ces travaux, l'effet thermique est induit par des résistances d'excitation en silicium dopé. Un pont de Wheatstone formé de jauges piézorésistives permet la détection de la déformation. Avec cette configuration, l'application d'un courant alternatif autour d'un courant continu dans l'une et l'autre des résistances d'excitation alors en opposition de phase, provoque dans ce cas précis, la vibration transversale du levier dans le plan.

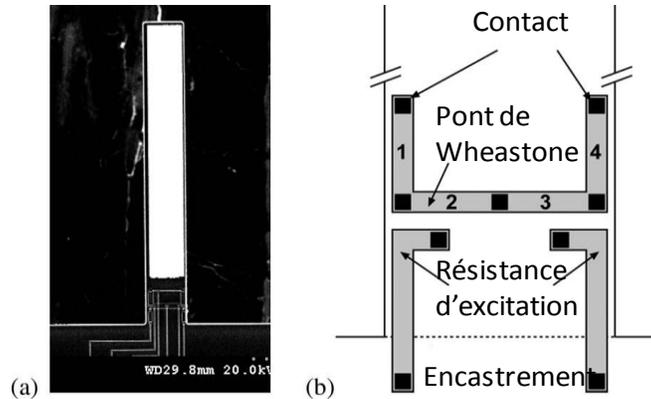


Figure 10 : (a) Image MEB d'un levier silicium de $60\mu\text{m}$ de large et $400\mu\text{m}$ de long (b) Représentation schématique du dispositif d'actionnement et de détection [32].

Les modes dans le plan peuvent être également obtenus avec l'excitation piézoélectrique où l'action conjuguée d'une simple couche piézoélectrique placée entre deux électrodes et d'une tension électrique alternative aux bornes de ces deux électrodes va provoquer un déplacement de la structure induisant une vibration dans le plan longitudinal du microlevier [22], favorable pour des applications de détection en milieu liquide. On parle dans ce cas de l'effet piézoélectrique inverse. L'effet piézoélectrique étant réversible, l'effet piézoélectrique direct peut être utilisé pour assurer la transduction de l'effet mécanique. En effet, une contrainte mécanique génère des charges électriques aux bornes du matériau piézoélectrique. Il est alors possible, par effet piézoélectrique direct et inverse d'assurer respectivement la mesure du signal et l'actionnement de la structure. C'est le cas d'un levier de nitrure d'aluminium où le matériau piézoélectrique est placé entre deux électrodes situées sur la partie supérieure et inférieure du levier. Ainsi, l'actionnement dynamique de la structure a été assuré par effet piézoélectrique inverse et l'effet direct a permis la mesure de la fréquence de résonance. Dans cet exemple, l'application d'un courant continu a permis de régler la fréquence de résonance du levier [33]. Contrairement aux méthodes de transduction intégrées décrites dans la section précédente, qui peuvent s'appliquer aussi bien en statique qu'en dynamique, la transduction par effet piézoélectrique direct n'est pas applicable correctement en statique car la tension produite par une force statique ne peut être maintenue par la couche piézoélectrique, seul le transitoire peut être mesuré par une telle couche.

1.2.4. Conclusion

Dans cette partie, les différents régimes de fonctionnement d'un BioMEMS à base de microlevier et l'intérêt qu'il y avait d'y intégrer des fonctions spécifiques ont été présentés. Tant dans une utilisation en mode statique que dans une utilisation en mode dynamique de telles structures font preuves d'une grande sensibilité. Toutefois, les matériaux utilisés dans la réalisation de ces BioMEMS tant au niveau structural qu'au niveau de la couche sensible sont également à l'origine de leur performance en termes de sensibilité mais également en termes de spécificité et de sélectivité. A cela s'ajoutent également, les procédés de fabrication associés aux matériaux utilisés dont résultent le coût et la simplicité de ces dispositifs de détection. C'est pourquoi, la partie qui suit s'intéressera aux différents matériaux pertinents dans la conception d'un BioMEMS et présentera les procédés de fabrication qui leur sont associés.

1.3. MATERIAUX ET MICROFABRICATION DE MEMS

Comme il a été vu précédemment, deux niveaux de couche sont à la base des BioMEMS. La première, la couche sensible, assure la reconnaissance spécifique d'une molécule cible. De cette couche, dépendent la spécificité donc, mais aussi la sélectivité et la stabilité du capteur. La deuxième, la couche structurale, assure la transduction mécanique, de cette couche dépendent la sensibilité, mais aussi, dans une certaine mesure la spécificité du capteur. En effet, les effets parasites du milieu environnant comme, par exemple, une variation de température ou d'humidité, peuvent affecter la transduction mécanique et se traduire par une perte de la spécificité du capteur. Le coût associé à leur mise en œuvre est aussi un critère important dans la rentabilité de ces dispositifs. Le choix du matériau pour l'une ou l'autre de ces deux couches est alors un point crucial dans la validité de ces BioMEMS. C'est pourquoi dans cette partie, seront présentées, dans un premier temps, les différentes couches sensibles envisageables. Et ensuite, deux approches technologiques concernant la couche structurale seront proposées : l'approche silicium et l'approche polymère en tant qu'alternative au silicium.

1.3.1. La couche sensible

La capacité d'un biocapteur à reconnaître spécifiquement une molécule cible dépend directement de la couche sensible utilisée. La couche sensible est un élément essentiel dans le

développement des biocapteurs car les biorécepteurs qui les constituent sont à l'origine de la reconnaissance biochimique et par conséquent, de la spécificité. En d'autres termes les biorécepteurs sont responsables de l'accroche au capteur de l'analyte à détecter. Bien qu'il existe autant de biorécepteurs que d'analytes potentiellement détectables, ces derniers peuvent être répertoriés selon trois catégories. Les deux premières concernent les biorécepteurs naturels qui sont les plus communément utilisés pour leur côté générique en termes de reconnaissance. La troisième classe concerne une nouvelle génération de biorécepteur : les biorécepteurs synthétiques.

1.3.1.1. *Biorécepteurs catalytiques*

Les biorécepteurs catalytiques permettent aux réactions biochimiques, qui se font ordinairement dans un temps très long, d'être considérablement accélérées. Ces enzymes, pour la plupart, sont souvent choisies dans les biocapteurs pour leur capacité de reconnaissance autant que pour leur forte activité à de faibles concentrations car avec ces protéines, la détection par réactions catalytiques en chaîne est amplifiée de manière sélective.

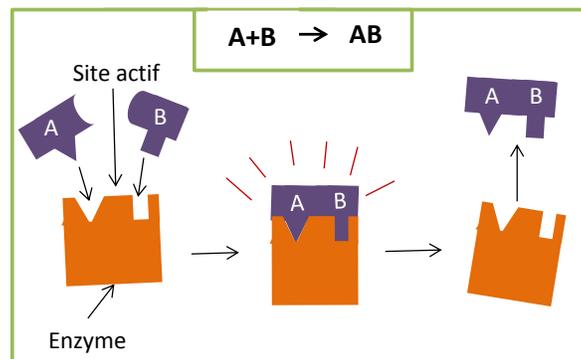


Figure 11 : Dessin schématique de la catalyse d'une réaction chimique par une enzyme.

La Figure 11 illustre la catalyse d'une réaction chimique durant laquelle une molécule A se lie à une molécule B pour former une nouvelle molécule AB. Chacune de ces deux molécules ayant une affinité avec le site actif de l'enzyme, lorsque A et B sont fixées sur ce même site, elles sont alors dans des conditions idéales pour créer une liaison entre elles et former une nouvelle molécule AB. À la fin de la réaction, cette nouvelle molécule se désolidarise de l'enzyme qui peut encore et encore, des milliers de fois par seconde, être le site de cette même réaction.

Le champ d'applications utilisant des biocapteurs basés sur la détection enzymatique est vaste et s'étend de l'analyse médicale [34] [35] jusqu'aux domaines de l'agro-alimentaire [36] ou

encore de l'environnement pour la détection des polluants et des pesticides [37] [38]. Récemment, des microleviers en silicium ont été fonctionnalisés avec des enzymes pour étudier la dégradation enzymatique de la protéinase K [39]. Ces biorécepteurs trouvent également une large place dans les capteurs de glucose basés sur la glucose oxydase et représentent la plus grande partie des capteurs déjà disponibles sur le marché du fait de leur implication dans le diagnostic du diabète et de son suivi quotidien. Des microleviers en silicium fonctionnalisés avec ces biorécepteurs de glucose oxydase ont été utilisés en statique en vue d'assurer la détection de glucose [40] [41].

Toutefois, certaines conditions telles que la chaleur, les variations de pH, les fortes concentrations d'électrolytes ou encore la présence de solvants organiques peuvent modifier la structure de ces protéines ; leur site actif risque d'être détérioré et devenir alors inactif. L'enzyme perd alors ses propriétés catalytiques et ne peut plus remplir sa fonction. Aussi, la perte d'activité avec la dénaturation de la protéine limite les conditions et les temps de conservation, montrant les limites de cette catégorie de biorécepteurs [42].

1.3.1.2. Biorécepteurs d'affinité

Une autre classe de biorécepteurs est très utilisée pour ses qualités de détection. Il s'agit des biorécepteurs d'affinité qui, contrairement aux biorécepteurs enzymatiques, fixent l'analyte sans provoquer de réaction chimique. La liaison de l'analyte au biorécepteur est donc le seul phénomène biochimique à transformer par le transducteur en signal mesurable. La catégorie la plus couramment utilisée est constituée d'éléments immunologiques qui sont les immunoglobulines et leurs dérivés car ils présentent des avantages tels que la sélectivité, l'affinité et la facilité de production. Les immunoglobulines sont des glycoprotéines produites par réponse immunitaire et sont douées d'activité anticorps, c'est-à-dire capables de se lier spécifiquement à un déterminant antigénique unique [43].

Il existe cinq classes d'immunoglobulines : IgG, IgA, IgM, IgD et IgE qui sont bâties sur un modèle de base commun, symétrique, celui de l'IgG monomère. Cette dernière fut la première étudiée [44] [45] et reste, encore aujourd'hui, la plus fréquemment utilisée, autant pour sa fonction de reconnaissance que pour sa méthode de production.

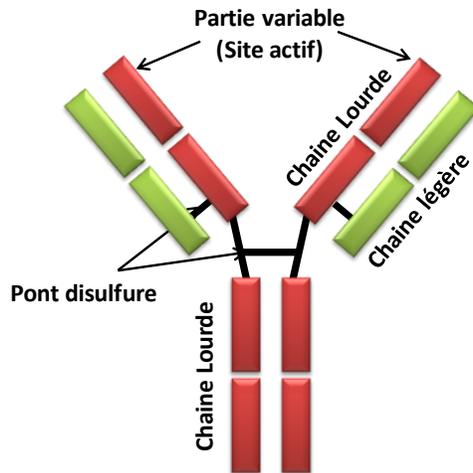


Figure 12 : Représentation schématique d'un anticorps IgG et de la partie se liant à l'antigène.

La structure de ces protéines, généralement présentée sous la forme d'un Y (Figure12) comporte deux chaînes lourdes d'environ 50 kDa chacune, soit 450 à 600 acides aminés et deux chaînes légères d'environ 25 kDa chacune, soit 210 à 220 acides aminés. Dans chaque immunoglobuline, existent deux sites de fixation d'antigène, constitués de l'association des régions variables de chacune des chaînes lourdes et légères. Des ponts disulfures reliant les chaînes lourdes au niveau de la région charnière, assurent une flexibilité suffisante pour que les deux sites de liaison de l'antigène aient une bonne mobilité l'un par rapport à l'autre [43].

Leur utilisation avec les biocapteurs est vaste et le principe de reconnaissance de ces biorécepteurs d'affinité est favorable à une utilisation avec les capteurs de masse. La reconnaissance ne modifiant pas les récepteurs, une manière efficace de traduire la présence de l'analyte est de mesurer des variations de masse à la surface du transducteur. Des études fondamentales ont montré l'influence sur le signal de masse généré, de la position de bactéries E.coli sur un microlevier [46] [47]. En analysant le décalage de fréquence de résonance pour les bactéries placées à différentes positions le long du levier et en faisant fonctionner le levier à différents modes de résonance, il a été constaté que le signal de masse dépend de la masse ajoutée et du changement résultant de la rigidité de la poutre.

Ces immunoglobulines couplées avec des microleviers résonants ont montré un potentiel important dans les applications de diagnostic médical allant de la détection spécifique de bactéries ou d'espèces pathogène pour l'homme tels que la bactérie E. coli ou Cryptosporidium Parvum [48] au diabète insulino-dépendant [49]. Récemment, un levier en silicium fonctionnalisé

avec de l'APTES ((3-aminopropyl) triéthoxysilane) a permis la détection spécifique en temps réel d'insuline à une concentration de 69 pM [49].

Ces biorécepteurs ont également été utilisés avec des microleviers opérant en régime statique. Une telle utilisation a permis, entre autre, la détection spécifique du virus HIV-1 [50], de protéines [51] ou encore d'agents mutagènes [52].

La sensibilité et la spécificité de la biodétection de ces éléments immunologiques dépendent de deux paramètres qui sont la spécificité de l'interaction antigène-anticorps, et l'affinité du site de fixation de l'antigène avec l'analyte.

La forte affinité entre le site de fixation de l'antigène et l'analyte rend particulièrement difficile la régénération du biorécepteur qui peut le dénaturer lentement réduisant ainsi l'usage multiple du dispositif [53]. Or, l'utilisation hautement technologique de ces biorécepteurs est très dispendieuse, et ils ne peuvent alors être vus dans une approche à usage unique.

1.3.1.3. Biorécepteurs de synthèse

Comme il a été vu dans les précédentes sections, les conditions d'utilisation et de conservation des biorécepteurs catalytiques et d'affinité limitent la capacité des dispositifs biocapteurs. En vue d'augmenter la stabilité et de promouvoir l'industrialisation, une troisième catégorie de biorécepteurs a, récemment, vu le jour grâce aux progrès de la chimie et de la biologie par la synthèse d'éléments biomimétiques.

Parmi ces biorécepteurs synthétiques, il y a les aptamères. Ces oligonucléotides, sélectionnés à partir d'une banque aléatoire de séquences selon leur aptitude à reconnaître une cible, peuvent présenter des affinités et spécificités comparables à celles des anticorps pour des molécules synthétiques variées (acides aminés, antibiotiques, motifs ARN ou ADN, protéines) [54]. La molécule la plus étudiée pour la biodétection est celle d'un aptamère antithrombine [55]. C'est d'ailleurs, ce même biorécepteur qui a permis la détection de la thrombine, protéine responsable de la coagulation sanguine, à des concentrations subnanomolaires dans des milieux complexes [56]. Actuellement, grâce à leur stabilité et leur régénération facile, les aptamères sont en concurrence avec les anticorps pour assurer la biodétection dans les biocapteurs. Ils ont été employés avec des microleviers en nitrure de silicium pour la détection spécifique d'une enzyme couramment utilisée dans les réactions polymérase où une déflexion du levier de 20 nm a révélé la présence de cette enzyme dans une solution de concentration de 50 pM [57].

Parmi ces biorécepteurs de synthèse, on trouve aussi les acides nucléiques peptidiques (PNAs). Cet oligo-amide artificiel composé d'une répétition d'unités N- (2-aminoethyl)-glycine reliées chacune à une base nucléique par une liaison méthylène carbonyle, se greffe sur l'acide nucléique (ADN et ARN) de séquence complémentaire formant un complexe de stabilité très élevée [58]. Ces biorécepteurs sont particulièrement intéressants pour la conception de biocapteurs génomiques [59] et ont permis de détecter des séquences du gène CFTR (Cystic Fibrosis Transmembrane Receptor Gene) de la mucoviscidose à de très faibles concentrations (10 fM) [60].

Ensuite, afin d'améliorer les techniques chromatographiques de séparation des protéines, des ligands ont été développés. Ces molécules organiques de faible poids moléculaire sont conçues à partir de la structure cristallographique de leurs cibles et constituent, aujourd'hui, une nouvelle alternative aux biorécepteurs naturels dans la conception des biocapteurs. Par exemple, des molécules symétriques telles que le ligand triazinique spécifique à l'insuline ont été obtenues et utilisées pour des applications de biodétection [61]. Des exemples de cette classe de biorécepteurs combinés avec les BioMEMS peuvent être trouvés également. Par exemple, des leviers en silicium utilisés en statique ont récemment détecté des récepteurs X de prégame humain pour des applications pharmaceutiques [62]. Des BioMEMS utilisés comme capteurs de masse ont réussi la détection du virus T5 avec une limite de détection allant jusqu'à des concentrations de quelques pico-molaires [63].

Enfin, on trouve les polymères à empreinte moléculaire, ces récepteurs biomimétiques sont formés par polymérisation autour d'une molécule cible, qui est ensuite retirée. La surface poreuse présentant des cavités spécifiques permet, telle une clé dans une serrure, la reconnaissance hautement spécifique d'analytes.

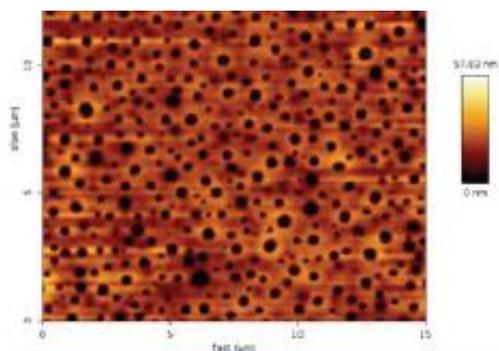


Figure 13 : Images AFM (mode contact) de la surface poreuse d'un MIP [64].

Leurs applications sont variées et concernent des analytes tels que des pesticides, des ligands biotinylés (marqués à la biotine), des métalloporphyrines, des stéroïdes. C'est le cas d'un système de type ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) avec injection de flux relié à un photomultiplicateur qui a permis la détection d'herbicide à une concentration de 2,25nM [65]. Cependant, malgré leur haute spécificité et stabilité, l'implication de cette classe de biorécepteurs innovants dans les BioMEMS est rare et seul un exemple avec des structures en silicium de type membranes a été trouvé dans la littérature [64]. L'association de ces polymères performants avec des structures microleviers présente alors une voie qui mérite d'être explorée.

1.3.1.4. Immobilisation du biorécepteur sur le levier

Quelle que soit la couche sensible utilisée, son immobilisation sur le transducteur se doit d'être optimale car de cette immobilisation dépendra le comportement du biocapteur. La technique d'immobilisation mise en œuvre devra, en effet, assurer l'activité biologique des biorécepteurs ainsi que leur accroche sur la surface du levier, non seulement pendant l'activité de reconnaissance mais aussi lors des changements de milieu (pH, température, etc...). L'immobilisation de la couche sensible sur le levier doit tenir compte de son mode d'utilisation. En statique, pour les mesures de contrainte de surface, il est important que les biorécepteurs soient immobilisés uniformément sur une seule des deux faces du levier. Revêtir les deux faces du levier empêcherait l'effet bilame par compensation des contraintes générées. Pour la détection de masse, en régime dynamique donc, les deux faces peuvent être fonctionnalisées et pour une sensibilité maximale, il peut être utile, dans certain cas, de fonctionnaliser seulement l'extrémité du levier, là où l'effet de masse est le plus important.

Dans l'objectif de réussir l'immobilisation du biorécepteur, plusieurs stratégies ont été développées. Une technologie commune et largement utilisée consiste à fonctionnaliser la surface du levier comprenant une couche mince d'or par l'intermédiaire d'une monocouche auto-assemblée (SAM). Dans ce cas, un traitement chimique à base de thiol lui est appliqué afin de lier parfaitement les molécules sur la surface d'or. Un traitement silane peut être également utilisé pour la fonctionnalisation des leviers en silicium. Pour les surfaces en polymère, de nouvelles méthodes ont dû être mises au point. Par exemple, un initiateur photosensible pouvant créer des liaisons chimiques favorables à l'immobilisation covalente de biorécepteurs, a été utilisé pour les immobiliser sur une résine époxy [66]. Des oxydes métalliques à base de nanocristaux ont été

aussi utilisés comme couche d'immobilisation [67]. Des protéines IgG ont également été immobilisées sur un levier en SU-8 traité avec du nitrate d'ammonium cérium et par aminosilanisation [68].

Toutefois, quelle que soit la technique d'immobilisation, des étapes d'optimisation sont généralement nécessaires afin d'assurer l'accrochage des biomolécules sur le levier, et d'éviter les interactions non-spécifiques dues à la large variété d'espèces pouvant interférer avec la couche sensible et la couche d'immobilisation, et ce, lors de la reconnaissance en milieux biologiques complexes (telles que les sérums). En effet, il n'existe pas de méthode générique ; la couche d'immobilisation dépend des biorécepteurs utilisés et de la nature de la couche structurale. Les parties qui suivent présentent justement les deux grandes classes de matériau envisageable pour cette couche dans le cadre des MEMS, la première concerne le silicium.

1.3.2. Technologies silicium

Depuis l'avènement de la technologie planaire en microélectronique à la fin des années cinquante, les techniques de microfabrication n'ont cessé d'évoluer repoussant toujours les limites de la miniaturisation. Initialement choisi pour ses propriétés semiconductrices et l'excellente qualité de son oxyde, le silicium est également utilisé depuis les années quatre-vingt-dix pour assurer les fonctions mécaniques de structures de type microlevier dont le procédé de fabrication est décrit dans cette partie. Les nombreux exemples cités précédemment témoignent de l'intérêt porté pour les MEMS en silicium dans les applications capteurs.

1.3.1.5. Principe de photolithographie

Avant de développer les étapes de microusinage du silicium, décrire le principe de photolithographie utilisé aussi bien pour les technologies silicium que pour les technologies polymères pourrait aider à mieux appréhender la suite de ces travaux. Ce procédé de fabrication particulièrement simple à mettre en œuvre, consiste à façonner par une exposition aux ultraviolets (UV) une résine photosensible. Les principales étapes conduisant à leur structuration sont illustrées sur la Figure 14.

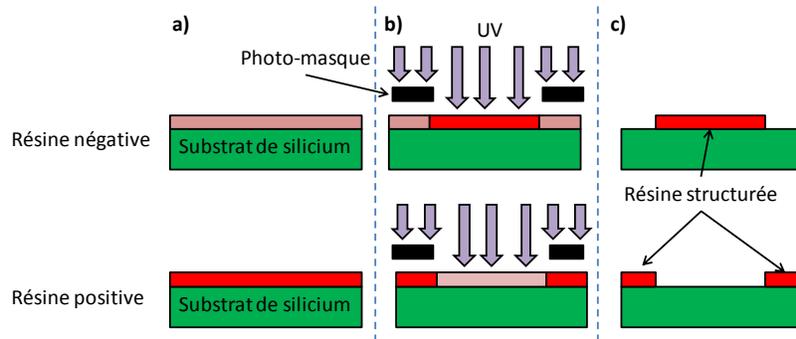


Figure 14: Structuration de résine photosensible par photolithographie. a) Dépôt de la résine à la tournette. b) Insolation de la résine au travers d'un photomasque. c) Gravure humide de la résine.

Ces résines, sensibles aux UV, peuvent être de polarité positive ou négative. Quelle que soit leur polarité, il est nécessaire qu'elles soient déposées uniformément sur le substrat de silicium (Figure 14.a). Le plus souvent cette étape est réalisée à l'aide d'une tournette mais cela peut se faire également par spray-coating, par exemple. Ensuite, une étape de recuit est effectuée afin d'évacuer les solvants contenus dans la solution. La mise en forme du matériau se fait par exposition aux UVs, au travers d'un photomasque dont les parties opaques protègent cette même résine du rayonnement lumineux (Figure 14.b). Cette insolation n'a pas le même effet pour les résines de polarité positive que pour celles de polarité négative. Dans le premier cas, l'insolation provoque la dégradation des parties exposées. A l'inverse, dans le cas de résine négative prépolymérisée, l'insolation aboutit à la polymérisation complète des parties exposées. Les parties indésirables de chacune de ces deux résines sont ensuite retirées du substrat par gravure dans un solvant spécifique (Figure 14.c).

La résine négative SU-8 est utilisée dans la fabrication de canaux microfluidiques pour ses rapports de forme importants. Les résines positives telles que des gammes AZ ou Shipley servent souvent de masques pour la mise en forme de microleviers en silicium dont les différentes étapes sont décrites dans la partie qui suit.

1.3.2.2. Microusinage du silicium

La fabrication de microleviers à base de silicium peut se faire selon plusieurs schémas, mais la méthode la plus généralement utilisée est une technique dite de « microusinage de volume », qui consiste à réaliser la structure par attaque directe du silicium. Cette approche, où les structures suspendues sont définies par gravure de la face arrière tout le long de la tranche se

compose de trois étapes principales illustrées dans la Figure 15. Pour cela, les substrats fréquemment rencontrés sont les SOI (Silicon On Insulator), substrat de silicium monocristallin isolant <100> (Figure 15.a) dont la couche d'oxyde enterrée sert de couche d'arrêt lors de la gravure profonde du silicium et protège la couche périphérique réelle lors de la libération de manière à obtenir une épaisseur bien définie

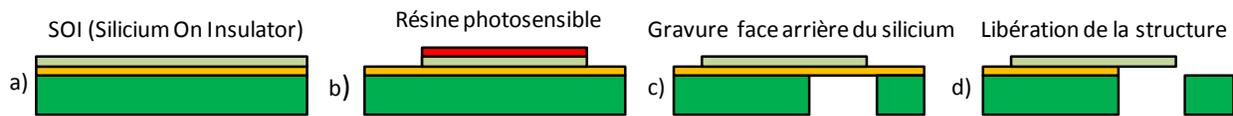


Figure 15: Usinage de volume du silicium. a) Préparation du substrat. b) Définition du motif du levier par photolithographie et gravure de face avant du silicium. c) Gravure de la face arrière du substrat. d) Élimination de la couche d'arrêt de gravure.

Le motif du levier est défini par une résine photosensible dont le principe de structuration est décrit sur la Figure 14. Cette couche de résine protège le silicium lors de la gravure du silicium par la face avant, afin de lui retranscrire le motif du levier défini sur la couche de résine (Figure 15.b) [69].

Ensuite, la Figure 15.c représente l'étape de gravure du silicium par la face arrière. Cette gravure peut se faire avec des solutions chimiques, gravure dite « humide », ou avec un plasma d'ions réactifs « RIE » appelé gravure « sèche ». La gravure de la face arrière est réalisée, par exemple, avec de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou encore par gravure ionique réactive profonde (DRIE). Cette étape de gravure est critique et l'obtention d'une gravure précise au niveau de l'encastrement est un véritable défi. En effet, les rapports de forme sur la profondeur du substrat compliquent cette étape critique. Et enfin, pour terminer la fabrication, la couche d'arrêt est gravée pour libérer les leviers (Figure 15.d).

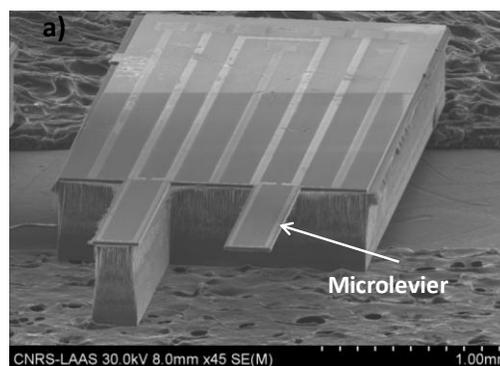


Figure 16 : Image MEB d'une puce de levier en silicium [70]

Le procédé aboutit à des puces de leviers en silicium parfaitement définis (Figure 16). Les nombreux exemples de BioMEMS en silicium cités tout le long des parties précédentes témoignent de leur aptitude à être utilisés en tant que biocapteurs. Par ailleurs, les progrès de la technologie permettent aujourd'hui d'obtenir des structures de taille nanométrique. Dans ce cas, la lithographie UV peut être remplacée par la lithographie par faisceau d'électrons [71]. Plus récemment, une nouvelle technique utilisant un UV stepper photo-repeater équipé d'un objectif fortement convergent, a permis de réduire considérablement la taille des motifs pour la fabrication de leviers de taille nanométrique [72] (Figure 17). Dans cet exemple, il n'y a pas de gravure profonde du silicium mais seulement une gravure humide de l'oxyde enterré pour libérer les structures, on parle alors de microusinage de surface.

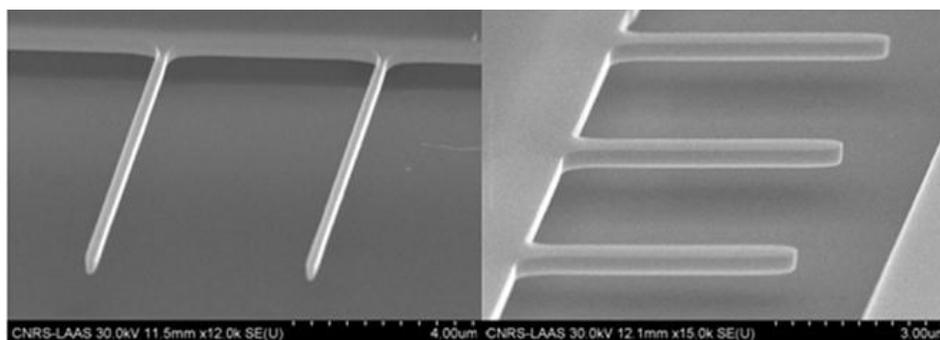


Figure 17 : Image MEB de nanoleviers en silicium fabriqués par UV stepper photo-repeater [72].

Cependant, leur procédé de fabrication hautement technologique requiert des équipements très dispendieux en termes de coût mais aussi en termes de consommation énergétique. Par exemple, la croissance d'oxyde sur un substrat silicium nécessite des températures avoisinant 1000°C. D'autre part, le développement de structures fonctionnelles passe par l'obtention d'empilement et de structuration complexe, réduisant les rendements de fabrication et augmentant le coût de fabrication. En ces périodes de rigueur économique et d'économie d'énergie, le moment est alors opportun de réfléchir pour trouver une alternative à bas coût et plus accessible. L'utilisation de matériaux polymères devrait pouvoir répondre à ce besoin, ce matériau fait l'objet de la partie qui suit.

1.3.3. Technologies polymères

1.3.3.1. Généralités

Avant d'aborder les différents procédés de fabrication de microleviers en polymère et leur implication dans le domaine des biocapteurs proposés jusqu'à aujourd'hui dans la littérature, il est intéressant de présenter plus précisément ce matériau qui suscite depuis plusieurs années maintenant un engouement important.

Les polymères sont des molécules de masse moléculaire élevée en forme de chaînes obtenues par enchevêtrement de molécules plus simples appelées monomères. Si cette chaîne ne présente qu'un seul type de monomère alors le polymère est appelé homopolymère. Si elle est constituée de deux ou plusieurs types de monomères, le polymère est alors un copolymère. Le plus souvent les polymères, tels que ceux utilisés dans ces travaux, sont organiques mais ils peuvent être inorganiques lorsque leur squelette ne comporte pas d'atomes de carbone, par exemple le PDMS (Polydimethylsiloxane). Dans la suite de ces travaux, le terme organique sera souvent employé pour qualifier ces matériaux.

La polymérisation d'un ou plusieurs types de monomères est provoquée par une molécule initiatrice combinée à un changement des paramètres physiques tels que la lumière, la température ou bien encore la pression. L'exemple du polyméthyl méthacrylate (PMMA) et de son monomère, le méthylméthacrylate est présenté sur la figure 20. Le degré de polymérisation (n) définit la longueur de la chaîne polymère, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif monomère est répété. Les propriétés spécifiques du polymère apparaissent pour des degrés de polymérisation élevés. En général, la viscosité, la résistance mécanique et la température de transition vitreuse d'un matériau polymère augmentent avec ce degré de polymérisation, jusqu'à une valeur limite.

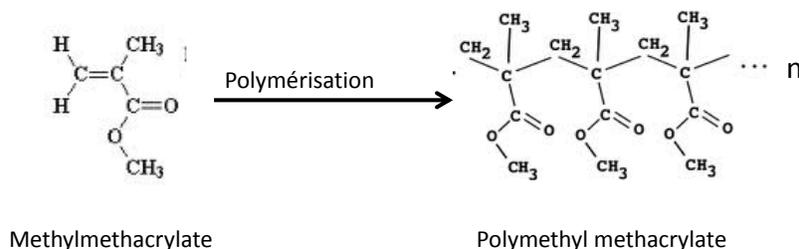


Figure 18 : Représentation structurelle de la polymérisation du PMMA.

Les polymères ont généralement un comportement viscoélastique car ils comportent une composante élastique, réversible et conservative, doublée d'une composante visqueuse, irréversible et dissipative. Le comportement des polymères est régi par la nature des liaisons existant entre leurs chaînes. Les thermoplastiques, par exemple, sont composés de chaînes qui ne sont pas ou très faiblement liées (Figure 19.a) entre elles et peuvent être généralement solubles dans un solvant spécifique. Lorsque ces polymères sont chauffés à une certaine température (par exemple la température de transition vitreuse associée au polymère), les chaînes glissent entre elles et ces polymères se transforment dans un état caoutchouteux. Les thermoplastiques sont souvent utilisés dans les procédés de microfabrication comme des résines photosensibles. C'est le cas des résines positives telles que le PMMA dont les chaînes polymères peuvent être brisées sous l'action conjuguée d'un agent photosensible et d'une lumière spécifique.

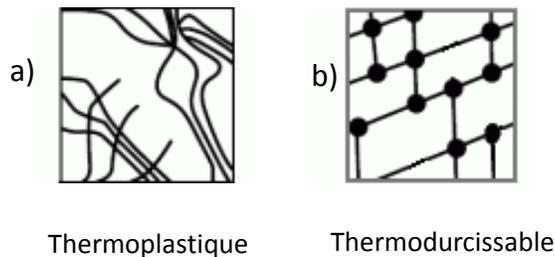


Figure 19 : représentation des chaînes polymériques pour un polymère : a) thermoplastique et b) thermodurcissable

A l'inverse, lorsque des liaisons covalentes sont créées entre les chaînes, comme cela est représenté sur la Figure 19.b, les molécules ont alors peu de libertés de mouvement et le polymère ne peut être dissout, ce sont les thermodurcissables. Ce processus n'étant généralement pas réversible ces matériaux doivent être mis en forme avant leur complète polymérisation. Les résines négatives à base d'époxy telles que la SU-8 sont thermodurcissables. Le plus souvent, elles sont disponibles dans un état prépolymérisé, issues d'une polymérisation partielle ($n < 25$), c'est-à-dire présentant des groupes réactifs qui leur permettent de participer à une complète polymérisation ultérieure sous l'action conjuguée d'un initiateur photosensible et de la lumière par exemple, et d'incorporer ainsi plusieurs unités monomères.

Une caractéristique également particulièrement importante pour la mise en forme des polymères est la température de transition vitreuse (T_g). Lorsque la température du polymère est au-dessus de cette température, il est dans un état caoutchouteux, comme un liquide très visqueux et, suivant la nature du polymère, celui-ci retrouvera sa forme initiale ou conservera sa nouvelle

forme lorsque la température reviendra au-dessous de la température de transition vitreuse. Cette caractéristique, comme beaucoup de ses autres caractéristiques, diffère suivant sa composition et la nature de ses liaisons. Par exemple, la Tg du PMMA est vers 130°C, celle de la SU-8 est à 110°C et peut aller jusqu'à 200°C pour un degré de polymérisation maximal. Ainsi, les polymères ont des propriétés variables et peuvent aisément s'adapter à des applications spécifiques. Des polymères tels que le polyétherétherkétone (PEEK), par exemple, peuvent supporter des températures de 250°C et être très résistants chimiquement. Beaucoup sont biocompatibles et certains, comme les acides polylactiques (PLA), sont biodégradables. Ces matériaux sont pour la plupart des isolants électriques, mais on peut les modifier de telle sorte à les rendre conducteurs [73] ou encore changer leurs propriétés magnétiques [74]. On comprend aisément l'intérêt qu'il y a d'intégrer ces matériaux dans les microtechnologies. Leur implication dans la fonctionnalisation de microlevier pour une approche tout-organique est présentée dans la partie qui suit.

1.3.3.2. Les polymères fonctionnels

Les connaissances approfondies de la chimie permettent, aujourd'hui, la synthèse de matériaux synthétiques fonctionnalisés dont les propriétés sont contrôlées, ce qui permet un choix des caractéristiques en fonction des applications visées. Il a été vu dans la section 1.3.1.3 que des polymères pouvaient être synthétisés de façon à pouvoir, grâce à la présence d'empreintes, accueillir une molécule recherchée, mais ils peuvent être doués de bien d'autres fonctions. Les citer toutes ici est inimaginable. Toutefois, on peut donner les grandes tendances qui sont les propriétés mécaniques, optiques, électriques et chimiques, et des exemples concrets de microstructures fonctionnalisées à partir de polymères nous donneraient déjà un bon aperçu du potentiel de ces matériaux et de leur application dans le domaine des MEMS.

L'intérêt d'intégrer un dispositif de transduction sur la structure MEMS a été vu dans la première partie de ce chapitre, lorsque nous décrivions le fonctionnement des microleviers. Notamment, l'intégration d'une jauge piézorésistive au niveau de l'encastrement du levier s'est avérée être une solution efficace. Pour les leviers en polymère, une telle jauge peut être réalisée par les mêmes méthodes que pour des leviers silicium, à partir des technologies silicium, à l'aide d'une couche de silicium polycristallin [75] ou bien encore avec un métal tel que l'or [76] [77] ou le titane [78]. Mais des matériaux organiques conducteurs dont les propriétés sont contrôlées

peuvent être réalisés pour assurer une telle fonction. La Figure 20 montre un exemple de polymère conducteur synthétisé à partir de PDMS et de nanotubes de carbone (CNT) où une variation de la conductivité de plus d'une décade peut être obtenue selon la concentration en nanotubes de carbone [79].

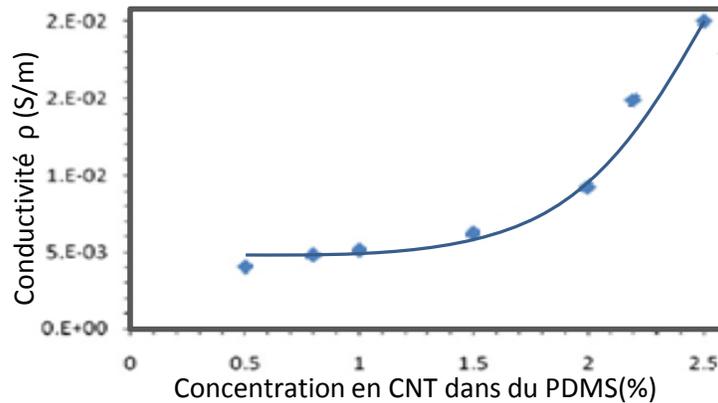


Figure 20 : Conductivité en fonction de la concentration de nanotubes de carbone dans le PDMS [79].

Les propriétés idéales pour assurer une transduction piézorésistive de la déformation d'un levier peuvent alors, leur être conférées. C'est ainsi qu'à Bombay, V. Rao et son équipe ont intégré à des leviers réalisés en SU-8, une jauge piézorésistive issue de la formation de SU-8 avec des nanotubes de carbone [80]. Mais, cette même équipe s'est finalement orientée vers des jauges piézorésistives réalisées à partir d'un mélange de SU-8 et de nanoparticules de noir de carbone (CB) [81] comme le montre la Figure 21.

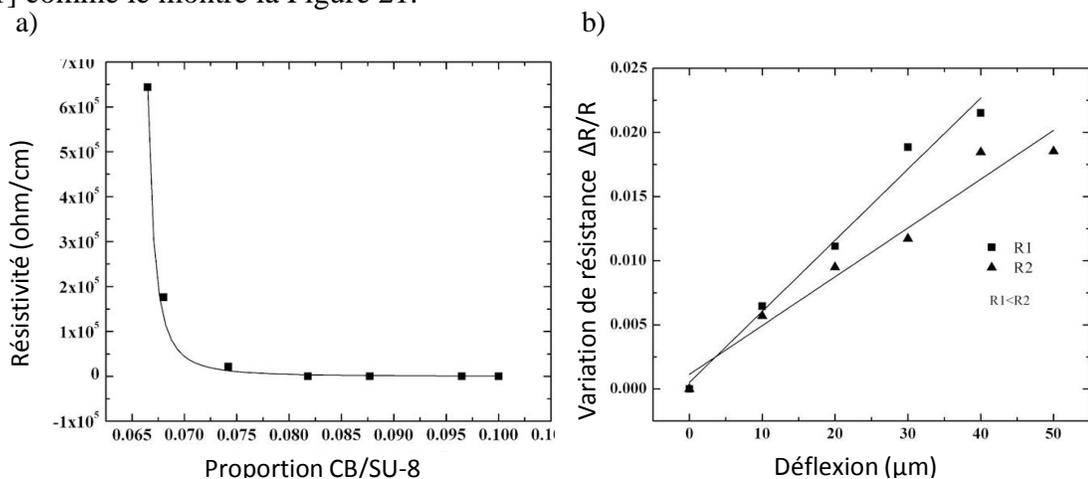


Figure 21 : a) Caractéristiques de percolation des composites SU-8/CB. b) Variation de la résistance en fonction de la déflexion du levier, R1 et R2 représente deux leviers ayant des jauges de résistance nominale différente [81].

La Figure 21 présente les résultats obtenus, où la Figure 21.a présente l'évolution de la résistivité du composite en fonction de la concentration de CB dans la SU-8. La Figure 21.b présente la caractérisation électromécanique d'un levier en SU-8 où l'on observe bien la variation de résistance en fonction de la déflexion du levier. Dans ces travaux, un facteur de jauge (autour de 20) dix fois supérieur à celui de l'or utilisé sur des leviers SU-8, a été obtenu. L'équipe d'Anja Boisen, a également montré la potentialité de la SU-8 chargée en nanoparticules de noir de carbone pour la détection de la déformation de leviers en SU-8, avec des résultats similaires [82]. C'est à partir de ce principe, que des exemples récents de la littérature réalisés par l'équipe de V. Rao ont permis la détection de monoxyde de carbone [83] et de vapeurs d'explosifs [84].

Une autre approche, proposée par cette même équipe très récemment, « le CantiFET » [85], reprend le principe du levier intégrant un transistor MOSFET [16] présenté en section 1.2.1 pour la mesure de la déformation mais dans une approche tout-organique (Figure 22.a et b). Dans ce cas, un OFET où le pentacène est utilisé comme semi-conducteur, a été intégré au levier et ce, pour la première fois dans le domaine des MEMS organiques. La contrainte générée par la déflexion du levier entraîne alors un changement dans le courant de drain par déformation de la grille (Figure 22.c)

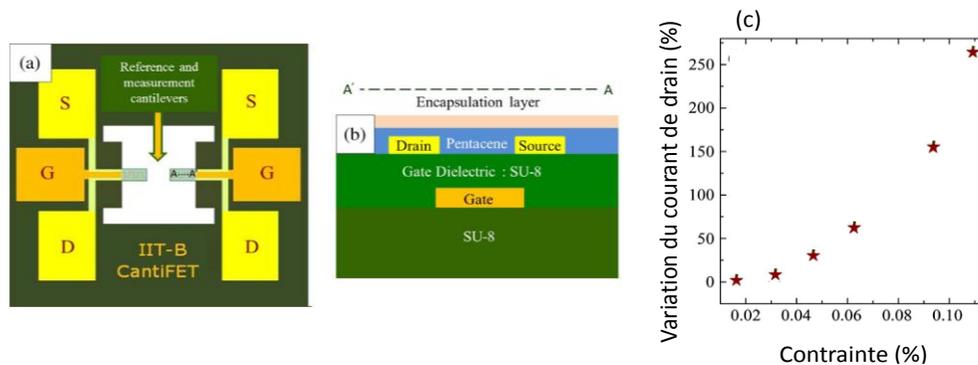


Figure 22 : Conception schématique du dispositif. a) Vue de dessus du « CantiFET » S, D et G sont la source, le drain et la grille des contacts. b) Coupe transversale (position de coupe indiquée par un trait pointillé sur la Figure a) illustrant un levier en SU-8 avec un OFET intégré. c) Pourcentage du changement du courant de drain en fonction de celui de la déformation [85].

Si la SU-8 peut être rendue conductrice, elle peut aussi bien être utilisée avec sa propriété intrinsèque diélectrique tel qu'il est possible de le remarquer sur la Figure 22.b, et l'actionnement électrostatique est alors possible. C'est le cas de l'exemple illustré sur la Figure 23 où la résonance (Figure 23.b) d'un levier en SU-8 placé entre deux électrodes, a été obtenue en

appliquant une tension alternative entre ces deux mêmes électrodes par la génération d'une force de Kelvin périodique, comme décrit dans la partie 1.2.2 [87].

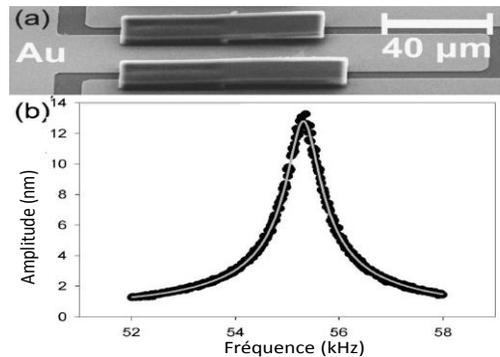


Figure 23: a) Image MEB de microleviers SU-8 situés au-dessus de deux électrodes Ti / Au. b) La réponse fréquentielle d'un levier SU-8 actionné par effet électrostatique [87].

Mais il est aussi possible, tout comme dans les approches silicium, de créer un actionnement électrostatique en intégrant une couche conductrice sur une structure placée au-dessus d'une électrode. Cet actionnement a été réalisé sur une poutre en polyimide recouverte d'un polymère conducteur composé de PMMA/poly (3,4 ethylenedioxythiophene)/polystyrène sulfonâtes (PMMA/PEDOT/PSS) [88].

Un autre exemple de la littérature montre que la SU-8 peut être rendue magnétique en lui ajoutant des nanoparticules superparamagnétiques de Fe_3O_4 [89] et l'excitation magnétique du levier est alors possible. L'exemple de la Figure 24, montre, en effet, que l'action conjuguée du levier magnétique et du champ magnétique induit par un électroaimant placé sous ce dernier (Figure 24.b), conduit à la vibration de cette structure magnétique à une fréquence égale à deux fois la fréquence d'excitation (Figure 24.c). Précisons que dans cet exemple, la mesure de la fréquence est effectuée à l'aide d'un vibromètre laser à effet doppler ; cet outil de mesure externe dont le fonctionnement est décrit dans le chapitre 3, sera dans la suite de ces travaux souvent utilisé.

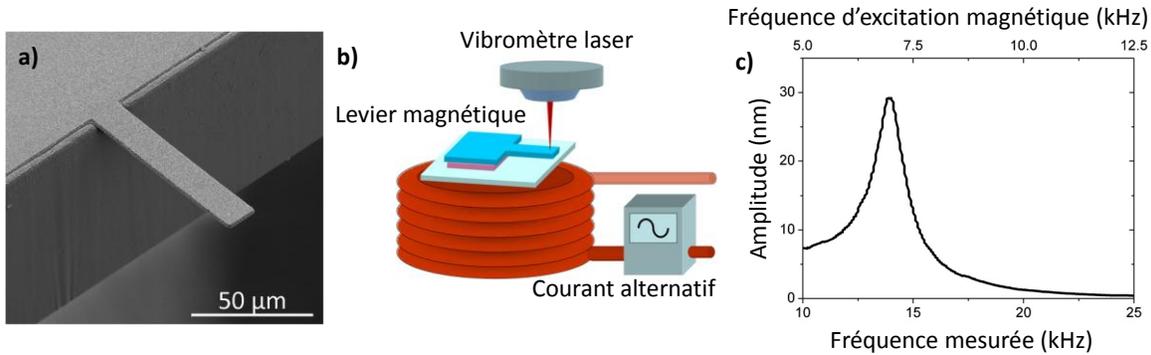


Figure 24: a) Image MEB d'un microlevier en polymère magnétique composite avec 5 vol.% Fe_3O_4 . b) Illustration schématique du dispositif de mesure. Le levier magnétique est actionné par le champ magnétique alternatif issu d'une bobine externe. c) La fréquence de résonance de la poutre est mesurée par un vibromètre laser [89].

Une autre approche, non plus électrique ou magnétique, mais optique cette fois, consiste à introduire des cristaux liquides sur des structures polymères afin de les rendre sensibles à la lumière. La Figure 25 présente deux exemples de leviers photosensibles : le premier concerne une structure en polyimide recouvert de cristaux liquides synthétisés à partir de deux « teintes » d'azobenzène différentes, dont une des teintes est déposée au niveau de l'extrémité du levier et l'autre sur la partie attachant au support. Ainsi, l'exposition du levier à la lumière, entraînera, selon sa longueur d'onde, la déflexion statique de l'une et/ou l'autre des deux parties du levier tel que le montre la Figure 25.a [90]. Le deuxième exemple (Figure 25.b) concerne des structures toujours à base de cristaux liquides où, cette fois-ci, la lumière génère l'oscillation du levier dont la fréquence et l'amplitude sont fonction de la puissance lumineuse appliquée [91].

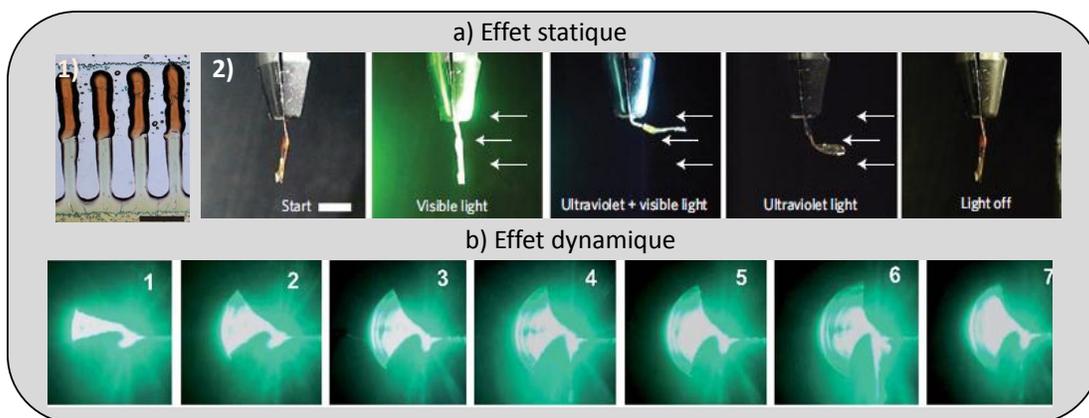


Figure 25. a)(1) Image optique des structures en cristaux liquides déposés par jet d'encre(2) réponse statique de la structure pour différentes longueurs d'onde [90]. b) Instantanés des oscillations du levier azo-LCN pour différents niveaux de puissance: (1) 76mW ($1.08W/cm^2$), (2) 85mW($1.2W/cm^2$), (3) 90mW($1.27W/cm^2$), (4) 100mW($1.42W/cm^2$), (5) 107mW($1.5W/cm^2$), (6) 121mW($1.7W/cm^2$), (7)143mW($2W/cm^2$)[91].

Récemment, une approche comportant des similarités a été utilisée pour réaliser un microlevier récupérateur d'énergie [92]. Les différents niveaux de ce levier hautement fonctionnalisé sont décrits sur la Figure 26. Au plus haut niveau, on trouve le matériau structural, fait en SU-8, celui-ci assure au levier une tenue mécanique suffisante tout en lui garantissant une flexibilité de mouvement importante. De plus, sa grande transparence permet l'accès de la lumière au deuxième niveau fonctionnel. Ce deuxième niveau, fait d'un film de nanotubes de carbone, assure la thermo-photosensibilité du dispositif qui est à l'origine de la déflexion répétée du levier lorsque celui-ci est soumis à des radiations lumineuses et thermiques telles que la lumière du soleil. Une couche de Titano-Zirconate de Plomb (PZT) placée entre deux électrodes de platine convertit, par effet piézoélectrique direct, cette déformation en une microénergie réutilisable. La Figure 26.d représente le signal à la sortie du levier où une tension continue est clairement observable en présence d'une source lumineuse.

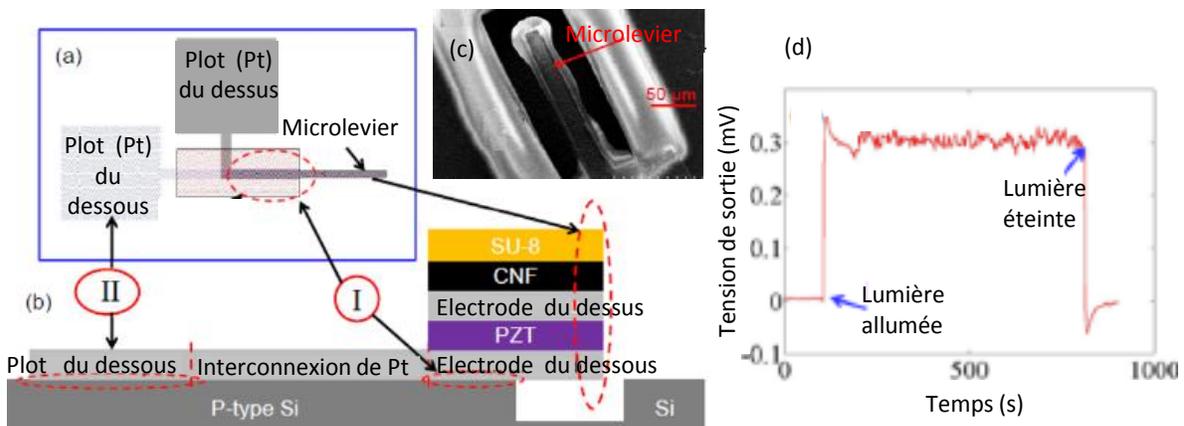


Figure 26: Croquis montrant (a) la face supérieure et (b) la section transversale de la cellule de microénergie. c) Image MEB du levier récupérateur d'énergie. d) Tension de sortie pour une lumière allumée et éteinte [92].

Ainsi, il est clair que les polymères peuvent être modifiés de telle sorte à posséder des propriétés spécifiques à une application. L'exemple de la SU-8 en est une bonne illustration. Elle peut être utilisée autant pour ses propriétés mécaniques et sa grande transparence que pour ses propriétés diélectriques. Mais, selon l'application choisie, sa conductivité peut être contrôlée en lui ajoutant, par exemple, du noir de carbone. Des propriétés magnétiques peuvent également lui être conférées et, suivant le besoin, présenter un caractère superparamagnétique. Mais l'obtention de structures fonctionnalisées à partir de polymères synthétiques passe par des procédés de structuration adaptés à ces matériaux ; or, le plus souvent, le matériau est adapté à la

technologie de fabrication. Le cas de la SU-8, cité comme exemple ici, est révélateur. Celui-ci, en effet, est souvent choisi comme matériau de base pour sa facilité à être structuré par photolithographie, mais une large gamme de polymères devrait pouvoir être envisageable. Par conséquence, malgré quelques exemples ambitieux et encourageants, l'implication des polymères dans les MEMS ne reflète pas, encore, la variété des matériaux et leurs propriétés. Réfléchir à des procédés technologiques génériques, capables de s'adapter au matériau, aiderait alors à faire émerger une nouvelle génération de MEMS organiques car, comme il sera montré dans la partie suivante, les polymères souffrent encore d'un manque d'outils technologiques, génériques et adaptés, permettant leur structuration.

1.3.3.3. *Microfabrication de MEMS organiques*

C'est en 1994, en Allemagne, que furent initiés les microleviers en polymère avec les travaux de Perchmann et son équipe, qui réalisèrent le « Novolever », le premier levier en polymère à partir d'une résine Novolak [93], destiné à être utilisé comme poutre AFM.

Malgré des résultats prometteurs, il faut attendre les travaux de G. Genolet en 1999 [94], pour voir émerger à nouveau des leviers en polymère. Dans leurs travaux, ils proposèrent un levier fabriqué à partir de résine SU-8, connue pour son aptitude à être façonnée en couche mince mais aussi en couche épaisse avec des rapports de forme importants. Toutefois, la nouveauté de ces travaux résidait bien plus dans la manière de procéder que dans la nature du matériau utilisé. Dans les travaux de Pechmann, la structure était fabriquée sur un support de silicium selon un microusinage de volume. Tandis que G. Genolet et son équipe proposèrent une approche simple, à bas coût, entièrement polymère, relevant, cette fois-ci, d'un microusinage de surface avec seulement deux étapes de fabrication. Avec cette approche dont les étapes sont décrites sur la Figure 27, ils mettaient alors en exergue deux critères importants dans la validité d'un procédé technologique qui sont le coût et la simplicité de fabrication.

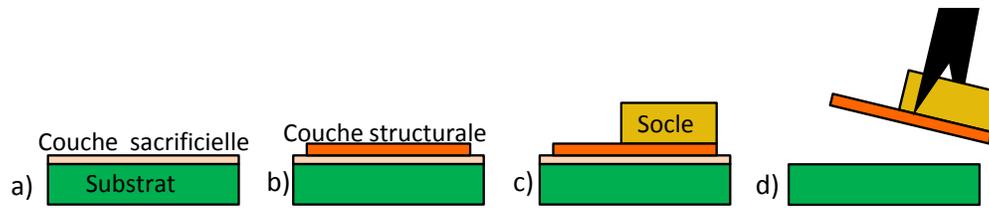


Figure 27: Fabrication de leviers en polymère par micro-usinage de surface: a) Dépôt de la couche sacrificielle. b) Structuration du levier. c) Fabrication du socle. d) Libération du levier par gravure de la couche sacrificielle.

Par rapport au procédé silicium, avec cette approche, les structures suspendues sont obtenues à partir d'un micro-usinage de surface, en disposant des couches successives sur la surface d'un substrat. Pour que le procédé soit efficace, il est nécessaire de revêtir initialement le substrat d'une couche sacrificielle (Figure 27.a). Cette couche n'a pas besoin d'être structurée mais elle doit pouvoir être gravée facilement. Du dioxyde de silicium est parfois utilisé [81]. Des métaux tels que l'aluminium, le chrome peuvent être également employés [95] [89]. Cependant, les solutions à base de polymères demeurent, là-aussi, les plus intéressantes en termes de coût et de mise en œuvre. En effet, les polymères tels que l'Omnicoat® [96] ou le LOR (polydiméthylglutarimide) [74] se déposent à la tournette et se dissolvent dans un solvant. Du fluorocarbone est également couramment utilisé par l'équipe d'Anja Boisen car elle a l'avantage de permettre la libération mécanique des structures, sans dissolution chimique [97].

Dans cette approche, la structure est réalisée à l'envers, sous une forme non-suspendue, l'étape qui suit concerne donc le dépôt et la mise en forme de la couche structurale (Figure 27.b). Là aussi, la tournette reste la technique de dépôt la plus utilisée, car simple, efficace et peu coûteuse, mais on peut imaginer d'autres procédés comme l'évaporation thermique pour les polymères de poids moléculaire faible ou la pulvérisation par spray [98]. Même si la photolithographie est, dans la plupart des cas, utilisée pour structurer le matériau, d'autres approches peuvent être envisagées, elles seront présentées dans la section suivante. Après la définition des leviers, leur socle doit être ajouté par-dessus (Figure 27.c). Il est conseillé d'avoir une épaisseur assez importante (100µm-200µm) afin de faciliter la manipulation des structures après leur libération. Dans la majeure partie des cas, la SU-8 est utilisée car elle permet d'obtenir cette gamme d'épaisseurs mais une couche de PDMS a également été utilisée [98].

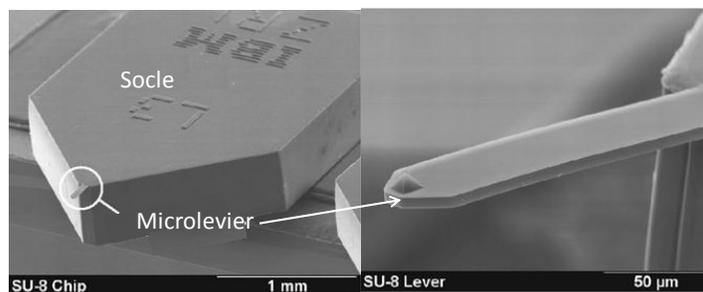


Figure 28: a) Vue générale d'un levier SU-8 sonde b) Insert sur un levier de SU-8 intégrant une pointe.

Enfin, les leviers sont libérés du substrat ; la couche sacrificielle en dessous du levier est éliminée par une gravure sélective. Dans le cas des métaux, du polysilicium et d'oxyde de silicium, une gravure humide est préconisée. Dans le cas des polymères un simple solvant adapté permet cette libération. On obtient alors des structures suspendues reposant sur un socle tel que le montre la Figure 28. Cette méthode est simple, rapide et permet aux leviers d'être intégrés facilement dans des dispositifs microfluidiques par exemple, comme le montre la Figure 29 où un levier en SU-8 perforé permet la filtration et le comptage simultané de micro-particules contenues dans un liquide [100].

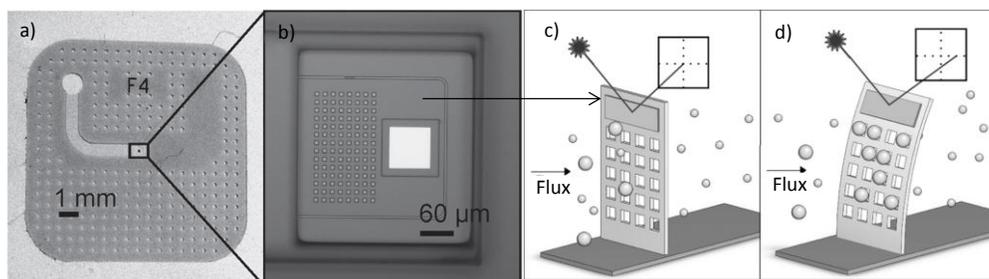


Figure 29 : Image d'un levier SU-8 intégré dans une puce microfluidique. a) Vue de dessus de la puce de SU-8 avec un canal d'entrée et un levier perforé en son centre. b) Vue de dessus du levier perforé en SU-8, avec un patch d'aluminium à son sommet [101]. c) Concept d'un compteur de micro-particules et du filtre intégré où un levier SU-8 est inséré dans un canal microfluidique perpendiculairement à l'écoulement et un laser est focalisé sur le patch de la poutre. d) La déflexion du levier est fonction de la quantité de particules capturées, qui déplace le faisceau laser sur le détecteur optique [100].

Cependant, cette technique de fabrication simple doit être améliorée pour devenir envisageable dans une approche à grande échelle car, dans cette configuration, les structures doivent être retirées du substrat, une par une, manuellement. Pour cela, une autre approche peut être utilisée qui consiste à réaliser les structures directement sous leur forme suspendue toujours

par micro usinage de surface, en suivant successivement les étapes de la Figure 30: c'est la méthode de la couche sacrificielle.

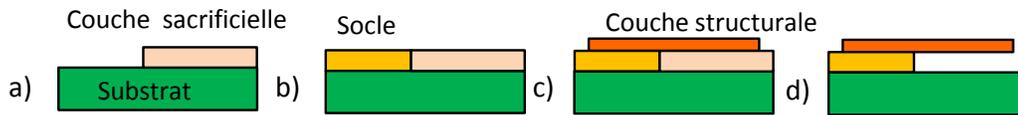


Figure 30 : Méthode de la couche sacrificielle. a) Dépôt de la couche sacrificielle. b) Dépôt et structuration du socle de la poutre. c) Dépôt et structuration de la poutre. d) Gravure de la couche sacrificielle.

Dans cette approche, une couche sacrificielle est utilisée pour soutenir la partie suspendue du microlevier lors de sa structuration. Contrairement à la première méthode, cette couche doit être structurée et son épaisseur définit l'espace entre la structure et la surface du substrat. Le matériau utilisé pour le film sacrificiel est choisi en fonction de la compatibilité du procédé de décomposition qui lui est associé, avec les autres éléments de la structure que l'on désire libérer et de son aptitude à être façonné facilement par les procédés tels que la photolithographie classique. Les polymères tels que les résines photosensibles positives sont généralement préférés car elles se dissolvent généralement facilement, mais des métaux peuvent aussi être utilisés. L'exemple de la Figure 31.a montre des leviers en SU-8 réalisés sur une couche sacrificielle de cuivre et la Figure 31.b avec une couche de LOR qui est une résine positive basée sur polydiméthylglutarimide [102].

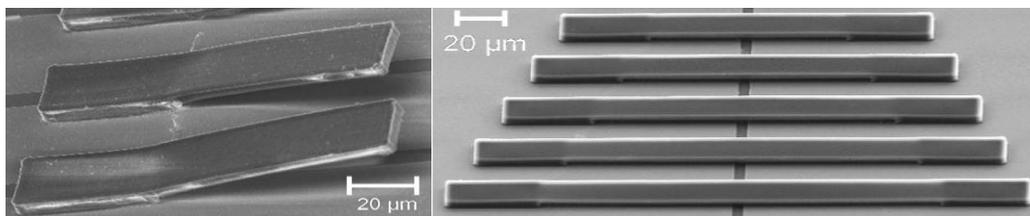


Figure 31 a) Leviers en SU-8 fabriqués avec une couche sacrificielle en cuivre. b) Ponts fabriqués en utilisant une couche sacrificielle LOR [102].

Ensuite, le support du levier est défini à côté de la couche sacrificielle (Figure 30.b). La fabrication des socles est l'étape critique de cette méthode car leur hauteur doit être la même que celle de la couche sacrificielle afin de permettre un dépôt conforme de la couche structurale. Après leur structuration (Figure 30.c), les microleviers sont libérés par gravure de la couche sacrificielle (Figure 30.d). Cette méthode est simple, efficace et compatible avec la réalisation de

structures à grande échelle. Néanmoins, la couche sacrificielle ne dépasse jamais 10 μm d'épaisseur ce qui peut être limitant en termes de déflexion, surtout avec des structures en polymère particulièrement flexibles. La résine SU-8 est une des rares résines standards pouvant atteindre des épaisseurs importantes, mais elle ne peut être dissoute une fois polymérisée. Une solution élégante consiste alors à utiliser la partie de SU-8 non réticulée lors de la structuration des socles comme couche sacrificielle. Dans ce cas, la hauteur du socle est exactement celle de la couche sacrificielle. Cependant, la couche sacrificielle ne doit pas être exposée aux UV lors de la mise en forme du levier car sinon son élimination n'est plus possible. Deux options peuvent alors être envisagées : dans la première, une couche barrière est introduite au niveau de la couche sacrificielle afin de la protéger des UV lors de la structuration du levier. Cette couche barrière est généralement un métal réfléchissant tel que le cuivre, le chrome ou le magnésium, et requiert une étape de gravure supplémentaire (Figure 32.a). La deuxième option, valable dans le cas d'un levier fait en SU-8, consiste à agir sur la dose et la longueur d'onde de l'exposition (313 nm au lieu 360 nm) pour contrôler l'épaisseur d'insolation (Figure 32.b) et assurer l'insolation partielle, en surface, de la SU-8 non-réticulée pour définir la structure (Figure 32.c). Cependant la non-uniformité de l'insolation peut entraîner des contraintes importantes dans la structure lorsque seule une de ses extrémités est encastrée comme c'est le cas pour les microleviers [103].

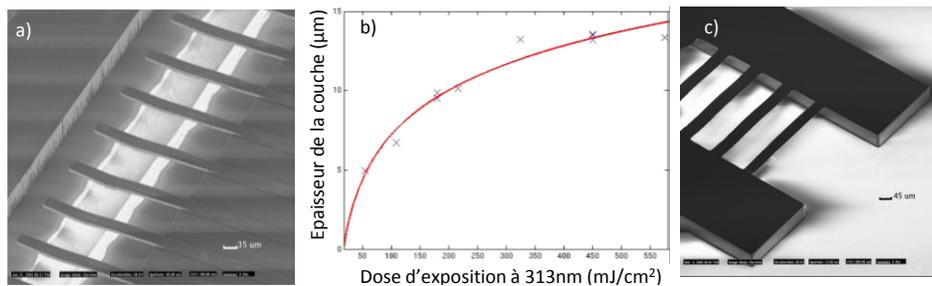


Figure 32 a) Structures fabriquées avec un masque barrière fait d'aluminium. b) Evolution de la dose d'exposition à une longueur d'onde de 313 nm en fonction de l'épaisseur de la couche. c) Structures fabriquées avec le processus d'absorption à 313 nm [103].

La méthode de la couche sacrificielle en SU-8 non-réticulée, est difficile à concevoir lorsque la structure doit être mise en forme par photolithographie, cependant, elle pourrait être particulièrement adaptée dans le cas où la structuration du matériau ne ferait pas intervenir la photolithographie. En effet, la photolithographie par UV est la méthode de structuration la plus fréquemment utilisée pour la couche structurale mais elle n'est applicable qu'avec des matériaux photosensibles tels que la résine SU-8 et le polyimide par exemple. Mais d'autres méthodes

peuvent être envisagées. Parmi ces méthodes, on peut trouver le micromoulage dont les étapes sont décrites dans la Figure 33.

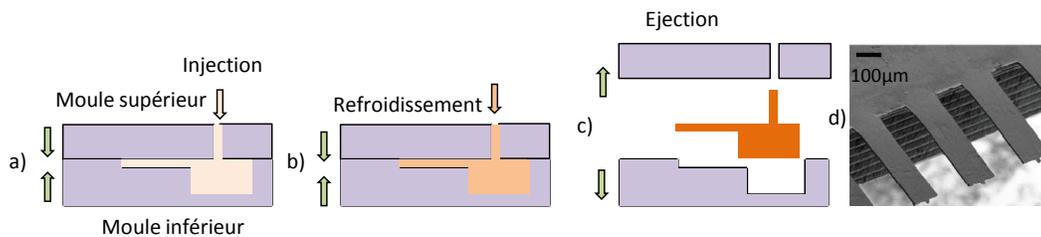


Figure 33 : a) Injection du polymère dans le moule à chaud. b) Refroidissement du moule. c) Ejection de la structure [104]. d) Image MEB de structures réalisées en polypropylène [105].

Avec cette méthode le polymère est structuré à partir d'un micro moule constitué de deux éléments en contact, une partie supérieure à travers laquelle le matériau est introduit, et une partie inférieure dans laquelle la structure est définie. Ce moule est généralement fabriqué à partir de métaux par ablation laser. Tout d'abord le moule, comprenant ces deux éléments, est fermé et chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère puis il est mis sous vide. Le matériau thermoplastique est ensuite chauffé et injecté (Figure 33.a) et l'ensemble est refroidi (Figure 33.b) de façon progressive afin d'éviter d'éventuels chocs thermiques, et enfin la structure est démoulée (Figure 33.c). Cette méthode a permis la mise en forme de thermoplastiques tels que le polystyrène ou le PEEK (Polyetheretherketone) [104] [105]. Des leviers en polypropylène obtenus à partir de cette méthode ont également été utilisés en tant que biocapteur, et ils ont permis la détection de séquences d'ADN à une concentration de $1\mu\text{M}$ [106].

Cette technique est adaptée aux thermoplastiques, et permet la structuration de polymères autres que les résines photosensibles. Néanmoins, cette méthode est difficilement envisageable dans un procédé multicouche. Par exemple, l'introduction d'une jauge de contrainte ou bien d'une piste conductrice sur la structure paraît complexe, une fois les leviers sortis de leur moule.

Une autre approche est la lithographie par nanoimpression (NIL), où la formation des motifs en polymère est réalisée par pressage d'un moule sur un polymère thermoplastique ramolli ou un polymère liquide, déposé sur un substrat (Figure 34). De la même façon que le micromoulage, le polymère moulé est rendu solide par refroidissement (NIL thermique), ou par photopolymérisation pour les matériaux photosensibles (UV-NIL).

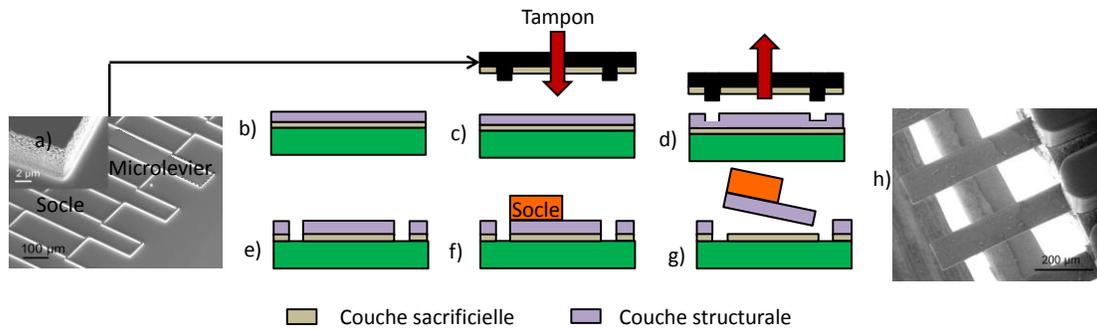


Figure 34 : Procédé de fabrication par nanoimpression. a) Photo MEB du tampon en silicium. b) Le substrat est recouvert d'une couche sacrificielle de fluorocarbure et du polymère structural. c) Le polymère est pressé à l'aide d'un tampon lui aussi recouvert d'une couche non-adhésive de fluorocarbure. d) Le tampon est retiré. e) La couche résiduelle est gravée par RIE. f) Le socle est déposé et structuré. g) La structure est libérée mécaniquement. h) Photo MEB de leviers en PLLA réalisé par NIL [108].

Cette technique a été combinée avec le procédé de fabrication développé par Genolet (Figure 34) par l'équipe d'A. Boisen et a permis la réalisation de leviers en polymère thermoplastique tel que le copolymère TOPAS® [107] et le poly(L-lactide) (PLLA) (Figure 34.h) [108]. Cette approche est simple et permet la structuration des matériaux photosensibles et non photosensibles. Néanmoins, elle nécessite une étape de gravure supplémentaire au plasma oxygène (Figure 34.e) pour enlever la couche résiduelle inhérente au NIL, et requiert, par ailleurs, la fabrication d'un tampon en silicium (Figure 34.a).

Comme solution alternative, on trouve aussi l'ablation laser [109], et la micro-découpe [110]. Jusqu'à présent, ces approches présentent des inconvénients majeurs en termes de contamination, de précision et de reproductibilité. La microstéréolithographie [111] et la polymérisation par absorption multi-photon [112] ont également été explorées. Ces méthodes apparaissent comme des alternatives encore coûteuses car elles présentent un haut degré de liberté pour la conception de prototypes. Comme l'a montré l'exemple de la Figure 25.a, les polymères peuvent être également structurés par jet d'encre mais l'obtention de structures parfaitement résolues est encore difficile avec cette approche. Ainsi, beaucoup de techniques peuvent être envisagées pour la structuration des polymères mais il n'existe pas encore de méthodes génériques

1.4. CONCLUSION

Le domaine des capteurs à base de microleviers est en pleine expansion tant en termes de développement technologique et d'applications. De plus en plus d'équipes se rejoignent sur le terrain et des dispositifs de plus en plus avancés sont en cours d'élaboration. Pour la mesure de la contrainte, les structures à base silicium sont bien adaptées mais les polymères présentent une bonne alternative en raison de leur flexibilité accrue.

Pour la détection des changements de masse (mode dynamique), les leviers à base de silicium sont en général préférés en raison d'un plus grand facteur de qualité. En outre, la disponibilité des méthodes telles que la nanostructuration par faisceau d'électron permet la fabrication de leviers de taille nanométrique, avec une fréquence de résonance élevée et une sensibilité de masse accrue. Les leviers polymères peuvent être utilisés en mode dynamique, mais l'amortissement causé par leur comportement souvent viscoélastique se traduit par une baisse de leur facteur de qualité. Aussi, les facteurs tels que la température et l'humidité influencent directement les mesures. Ainsi, l'un des défis principaux pour les BioMEMS résonants en polymère est l'amélioration de leur performance en mode dynamique.

Mais, les procédés de fabrication utilisés pour les MEMS à base de silicium est en général plus coûteux que la fabrication de structures en polymère. D'autre part, la possibilité de contrôler les propriétés des polymères selon l'application désirée fait de ces matériaux une alternative intéressante qui se doit d'être envisagée. Mais les dispositifs de fabrication pour les MEMS organiques sont encore à un stade précoce et ne peuvent pas actuellement être fabriqués de façon routinière comme c'est le cas pour le silicium. C'est pourquoi dans ces travaux, une nouvelle méthode de structuration des polymères est proposée, comme nous le verrons par la suite.

REFERENCES

- [1] M. A Cooper “*Label-free screening of bio-molecular interactions*” *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 834-842.
- [2] M. Feinberg “*La validation des méthodes d’analyse : une approche chimométrique de l’assurance qualité au laboratoire*” Paris (1996).
- [3] M. Urdea, L. A. Penny, S. S. Olmsted, M. Y. Giovanni, P. Kaspar, A. Shepherd, P Wilson, C. A Dahl, S. Buchsbaum, G. Moeller, D. C. Hay Burgess “*Requirements for high impact diagnostics in the developing world*” *Nature S1* (2006) 73-79.
- [4] A. J. Qavi, A. L. Washburn, J. Y. Byeon, R. C. Bailey “*Label-free technologies for quantitative multiparameter biological analysis*” *Anal. Bioanal. Chem.* 394 (2009) 121.
- [5] A. Boisen, S. Dohn, S.S. Keller, Silvan Schmid, M. Tenje “*Cantilever-like micromechanical sensors*” *Rep. Prog. Phys.* 74 (2011) 036101.
- [6] G. G. Stoney “*The tension of metallic films deposited by electrolysis*” *Proc. R. Soc. Lond.* 1 A 82 (1909) 172
- [7] R. Jaccodin, W. A .Schlegel “*Measurement of strains at Si–SiO₂ interface*” *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 2429
- [8] M. Calleja, M. Nordström, M. Alvarez, J. Tamayo, L. M Lechuga, A. Boisen “*Highly sensitive polymer-based cantilever-sensors for DNA detection*” *Ultramicroscopy* 105 (2005) 215-22.
- [9] G. Wu, R. H. Datar, K. M. Hansen, T. Thundat, R. J. Cote, A. Majumdar “*Bioassay of prostate-specific antigen(PSA) using microcantilevers*” *Nat. Biotech.*19 (2001) 856.
- [10] K. Zinoviev, C. Dominguez, J. A. Plaza, V. J. C. Busto, L. M. Lechuga “*A novel optical waveguidemicrocantilever sensor for the detection of nanomechanical forces*” *J. Lightwave Technol.* (2006) 22132.
- [11] M. Nordstrom, D. A. Zauner, M. Calleja, J. Hubner, A. Boisen “*Integrated optical readout for miniaturization of cantilever-based sensor system*” *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 103512
- [12] J. Thaysen, A. Boisen, O. Hansen, S. Bouwstra “*Atomic force microscopy probe with piezoresistive read-out and a highly symmetrical Wheatstone bridge arrangement*” *Sensors Actuators A* 83 (2000) 47
- [13] P. A. Rasmussen, J. Thaysen, S. Bouwstra, A. Boisen “*Modular design of AFM probe with sputtered silicon tip*” *Sensors Actuators A* 92 (2001) 96
- [14] G. Yoshikawa, H. P. Lang, T. Akiyama, L. Aeschimann, U. Staufer, P. Vettiger, M. Aono, T. Sakurai, C. Gerber “*Sub-ppm detection of vapors using piezoresistive microcantilever array sensors*” *Nanotechnology* 20 (2009) 015501
- [15] S. Kim T. Rahman, L. R. Senesac, B. H. Davison, T. Thundat “*Piezoresistive cantilever array sensor for consolidated bioprocess monitoring*” *Scanning* 31 (2009)204
- [16] G. Shkhawat, S-H. Tark, V. P. Dravid “*MOSFET-Embedded Microcantilevers for Measuring Deflection in Biomolecular Sensors*” *Science* 311 (2006) 1592.
- [17] N. Blanc, J. Brugger, N. F. de Rooij, U. Durig “*Scanning force microscopy in the dynamic mode using microfabricated capacitive sensors*” *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 901
- [18] J. Bay, S. Bouwstra, E. Laegsgaard, O. Hansen “*Micromachined AFM transducer with differential capacitive read-out*” *J. Micromech. Microeng.* 5 (1995)16
- [19] M. Li, H. X. Tang, M. L. Rouke “*Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications*” *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 114–120
- [20] K. Naeli, O. Brand “*Dimensional considerations in achieving large quality factors for resonant silicon cantilevers in air*” *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 014 908
- [21] C. Vancura, Y. Li, J. Lichtenberg, K. U. Kirstein, A. Hierlemann, F. Josse “*Liquid-phase chemical and biological detection using fully integrated magnetically actuated complementary metal oxide semiconductor resonant cantilever sensor systems*” *Anal. Chem.* 79 (2007) 1646– 1654

- [22] C. Castille, I. Dufour, C. Lucat “*Longitudinal vibration mode of piezoelectric thick-film cantilever-based sensors in liquid media*” Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 154102.
- [23] I. Dufoura, F. Josse, S. Heinrich, C. Lucat, C. Ayela, F. M enil, O. Brand “*Unconventional uses of cantilevers for chemical sensing in gas and liquid environments* ” Proc. Eurosensors XXIV (2010)
- [24] D. Jin, X. Li, J. Liu, G. Zuo, Y. Wang, M.Liu, H. Yu “*Journal of Micromechanics and Microengineering*” 16 (2006) 1017-1023.
- [25] J.W. Yi, W. Y. Shih, W.H. Shih “*Effect of length, width, and mode on the mass detection sensitivity of piezoelectric unimorph cantilevers*” J. Appl. Phys. 91(2002) 1680
- [26] K. Lakshmoji, K. Prabakar, A. Kumar, J. Brijitta, J. Jayapandian, B.V.R. Tata, A.K. Tyagi, C.S. Sundar “*Microcantilever-based mass sensors: working at higher modes against reducing the dimensions*” Micro & Nano Letters, 7 (2012) 613–616
- [27] K. S. Hwang, K. Eom, J. H. Lee, D. W. Chun, B. H. Cha, D. S. Yoon, T. S. Kim, J. H. Park. Applied Physics Letters (2006) 89, 173905.
- [28] E. Forsen et al “*Ultrasensitive mass sensor fully integrated with complementary metal-oxide-semiconductor circuitry*” Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 043507
- [29] Q.P. Unterreithmeier, E. M. Weig, J. P. Kotthaus “*Universal transduction scheme for nanomechanical systems based on dielectric forces*” Nature 458 (2009) 1001
- [30] B. Lee, C.B. Prater, W.P. King “*Lorentz force actuation of a heated atomic force microscope cantilever*” Nanotechnology 23 (2012) 055709
- [31] A. K. Naik, M. S. Hanay, W. K. Hiebert, X. L. Feng, M. L. Roukes “*Towards single-molecule nanomechanical mass spectrometry*” Nature Nanotechnol. 2009
- [32] L.A. Beardslee, A.M. Addous, S. Heinrich, F. Josse, I. Dufour, O. Brand, “*Thermal Excitation and Piezoresistive Detection of Cantilever In-Plane Resonance Modes for Sensing Applications*” IEEE/ASME Journal of Microelectromechanical Systems 4 (2010) 1015 - 1017
- [33] B. R. B. Karabalin, M. H. Matheny, X. L. Feng, E. Defa y, G. Le Rhun, C. Marcoux, S. Hentz, P. Andreucci, M. L. Roukes, “*Piezoelectric nanoelectromechanical resonators based on aluminum nitride thin films*” Applied Physics Letters 95 (2009)103111
- [34] J.M. Magalh aes, A.A. Machado “*Urea potentiometric biosensor based on urease immobilized on chitosan membranes*” Talanta 47(1) (1998) 183-191
- [35] A.P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault “*Creatinine sensitive biosensor based on ISFETs and creatinine deiminase immobilised in BSA membrane*” Talanta 58(2) (2002)351-357
- [36] S. F. Jawaheer, S. D White, D. V. Rughooputh, D. C. Cullen “*Development of a common biosensor format for an enzyme based biosensor array to monitor fruit quality, Biosens Bioelectron*”18 (12) (2003) 1429-1437
- [37] S. Andreescu, T. Noguer, V. Magearu, J-L. Marty “*Screen-printed electrode based on AChE for the detection of pesticides in presence of organic solvents*” 57 (1) (2002) 169-176
- [38] V.G. Andreou and Y.D. Clonis “*Novel fiber-optic biosensor based on immobilized glutathione S-transferase and sol-gel entrapped bromocresol green for the determination of atrazine*” Anal Chim Acta. 460(2) (2002) 151-161
- [39] J. Park, S.L. Karsten, S. Nishida, H. Kawakatsua, H. Fujita “*Application of a new microcantilever biosensor resonating at the air-liquid interface for direct insulin detection and continuous monitoring of enzymatic reactions*” Lab Chip (2012) Advance Article
- [40] A. Subramanian, P. I. Oden, S. J. Kennel, K. B. Jacobson, R. J. Warmack, T. Thundat, M. J. Doktycz “*Glucose biosensing using an enzyme-coated microcantilever*” Appl. Phys. Lett. 81(2002) 385
- [41] J. Pei, F. Tian, T. Thundat “*Glucose Biosensor Based on the Microcantilever*” Anal. Chem., 76 (2004) 292-297
- [42] S. L. R. Barker, R. Kopelman, T. E. Meyer, M. A. Cusanovich “*Fiber-Optic Nitric Oxide-Selective Biosensors and Nanosensors*” Anal. Chem. 70 (1998) 971–976
- [43] J. F. Bach. “*Immunologie*”. Flammarion, Paris, (1999)

- [44] R. R. Porter. "The hydrolysis of rabbit gamma-globulin and antibodies with crystalline papain". *Biochem. J.* 73(1959) 119
- [45] G. M. Edelman. "Antibody structure and molecular immunology" *Annals of the New York Academy of Sciences* 190(1971) 5
- [46] D. Ramos, Tamayo J, Mertens J, Calleja M, Villanueva L G, Zaballos "Detection of bacteria based on the thermomechanical noise of a nanomechanical resonator: origin of the response and detection limits" *Nanotechnology* 19 (2008) 035503
- [47] D. Ramos, J. Tamayo, J. Mertens, M. Calleja "Origin of the response of nanomechanical resonators to bacteria adsorption" *J. Appl. Phys.* 100 (2006)106105
- [48] B. Ilic, D. Czaplewski, M. Zalalutdinov, H. G. Craighead, P. Neuzil, C. Campagnolo, C. Batt "Single cell detection with micromechanical oscillators" *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (2001)2825
- [49] J.W. Park, O. Ducloux, S. Nishida, H. Fujita "continuous monitoring of insulin attachment kinetics on photothermally actuated microcantilever biosensor" *Transducers* 2009
- [50] Y. Lam, N. I. Abu-Lail, M.S. Alam, S. Zauscher "Using microcantilever deflection to detect HIV-1 envelope glycoprotein gp120" *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 2 (2006) 222–229
- [51] V. Dauksaite, M. Lorentzen, Fl. Besenbacher, J. Kjems "Antibody-based protein detection using piezoresistive cantilever arrays" *Nanotechnology* 18 (2007) 125503
- [52] H. Zhaoa, C. Xueb, T. Nana, G. Tana, Z. Li, Q.X. Li , Q. Zhangb, B. Wangc" Detection of copper ions using microcantilever immunosensors and enzyme-linked immunosorbent assay" *Analytica Chimica Acta* 676 (2010) 81–86
- [53] C. L. Morgan, D. J. Newman, and C. P. Price. "Immunosensors : technology and opportunities in laboratory medicine" *Clinical Chemistry* 42(2) (1996) 193,
- [54] F. Chauveau, C. Pestourie, B. Tavitian. "Aptamers : selection and scope of applications" *Pathologie Biologie* 54 (2006) 251
- [55] S. Tombelli, M. Minunni, and M. Mascini "Aptamers-based assays for diagnostics, environmental and food analysis". *Biomolecular Engineering* 24 (2007) 191,
- [56] S. Centi, S. Tombelli, M. Minunni, M. Mascini "Aptamer-based detection of plasma proteins by an electrochemical assay coupled to magnetic beads" *Anal. Chem.* 79 (2007) 1466,
- [57] C. A. Savran, S. M. Knudsen, A. D. Ellington, S.R. Manalis "Micromechanical Detection of Proteins Using Aptamer-Based Receptor Molecules" *Anal. Chem.* 76 (2004) 3194-3198
- [58] P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchardt "Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide" *Science* 2254 (5037) (1991) 1497
- [59] O. Brandt and J. D. Hoheisel "Peptide nucleic acids on microarrays and other biosensors". *TRENDS in Biotechnology* 22(12) (2004) 617
- [60] J. Hahm, C. M. Lieber "Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors" *Nano Letters.* 4(1) (2004) 51-54
- [61] K. Sproule, P. Morrill, J. C. Pearson, S. J. Burton, K. R. Hejnæs, H. Valorec, S. Ludvigsen, C. R. Lowea. "New strategy for the design of ligands for the purification of pharmaceutical proteins by affinity chromatography" *Journal of Chromatography B* 740 (2000) 17
- [62] K. L. Hill, P. Dutta, Z. Long, M. J. Sepaniak "Microcantilever-Based Nanomechanical Studies of the Orphan Nuclear Receptor Pregnane X Receptor-Ligand Interactions" *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* 2 (2011) 134-143
- [63] T. Braun, M. K.Ghatkesar, N. Backmann, W. Grange, P. Boulange, L. Letellie, H. P. Lang, A. Bietsch, C. Gerber, Ma. Hegner "Quantitative time-resolved measurement of membrane protein ligand interactions using microcantilever array sensors" *Nature Nanotechnology* 4 (2009) 179 – 185
- [64] C. Ayela "Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel" Thèse, spécialité Conception des Circuits Microélectroniques et Microsystèmes, Toulouse 2007.

- [65] I. Surugiu, J. Svitel, L. Ye, K. Haupt, B. Danielsson “*Development of a Flow Injection Capillary Chemiluminescent ELISA Using an Imprinted Polymer Instead of the Antibody*” *Anal. Chem.* 73 (2001) 4388-4392
- [66] G. Blagoi, S. Keller, F. Persson, A. Boisen, M. H. Jakobsen “*Photochemical modification and patterning of SU-8 using anthraquinone photoinitiators*” *Langmuir* 24 (2008) 9929
- [67] C. Ingrosso, E. Sardella, S. Keller, S. Dohn, M. Striccoli, A. Agostiano, A. Boisen, M. L. Curri “*Surface Functionalization of Epoxy-Resist- Based Microcantilevers with Iron Oxide Nanocrystals*” *Adv. Mater.* XX (2010) 1–5
- [68] G. Blagoi, S. Keller, A. Johansson, A. Boisen, M. Dufva “*Functionalization of SU-8 photoresist surfaces with IgG proteins*” *Applied Surface Science* 255 (2008) 2896–2902
- [69] G. S. May, S. M. Sze “*Photolithography, Fundamentals of Semiconductor Fabrication*”(2004) New York: Wiley
- [70] L. Fadel-Taris, C. Ayela, I. Dufour, F. Josse, S.M. Heinrich, D. Saya, O. Brand “*Influence of non-ideal clamping in microcantilever resonant frequency estimation,*” *Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS), Joint Conference of the IEEE International* (2011)1-5
- [71] M. A. McCord, M. J. Rooks “*Electron beam lithography Handbook of Microlithography Micromachining, and Microfabrication* ” 1(1997)
- [72] S. Guillon, D. Saya, L. Mazenq, L. Nicu, S. Perisanu, P. Vincent “*Fabrication and characterization of 100-nm wide silicon nanocantilevers using top-down approach*” *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS) IEEE International Conference* (2011) 258 – 261
- [73] M. Lillemose, M. Spieser, N.O. Christiansen, A. Christensen, A. Boisen “*Intrinsically conductive polymer thin film piezoresistors*” *Microelectronic Engineering* 85 (2008) 969–971
- [74] M. Suter, G. Chatzipirpiridis, J. Zurcher, S. Graf, S. Pane, C. Hierold, B. J. Nelson “*Characterization and actuation of a magnetic photosensitive polymer cantilever*” *Optomechatronic Technologies, ISOT* (2009) 266 - 270
- [75] R. Katragadda, Z. Wang, W. Khalid, Y. Li, Y. Xu “*Parylene cantilevers integrated with polycrystalline silicon piezoresistors for surface stress sensing*” *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 083505
- [76] A. Johansson, G. Blagoi, A. Boisen “*Polymeric cantilever-based biosensors with integrated readout*” *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 173505
- [77] J. Thaysen, A. D. Yalcinkaya, P. Vettiger, A. Menon “*Polymer-based stress sensor with integrated readout*” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 2698
- [78] A. Shokuhfar, P. Heydari, M. R. Aliahmadi, M. Mohtashamifar, S. Ebrahimi-Nejad, M. Zahedinejad “*Low-cost polymeric microcantilever sensor with titanium as piezoresistive material*” *Microelectronic Engineering* 98 (2012) 338–342
- [79] A. Khosla, B.L. Gray “*Preparation, characterization and micromolding of multi-walled carbon nanotube polydimethylsiloxane conducting nanocomposite polymer*” *Material Letter* 63 (2009) 1203-1206
- [80] P. Ray, V. Seenaa, R. A. Khare, A. R. Bhattacharyya, P. R. Apte, R. Rao “*SU8 / modified MWNT composite for piezoresistive sensor application*” 2010 MRS Fall Meeting
- [81] V. Seenaa, A. Rajorya, P. Pant, S. Mukherji, V. R. Rao “*Polymer microcantilever biochemical sensors with integrated polymer composites for electrical detection*” *Solid State Sciences* 11 (2009) 1606–1611
- [82] L. Gammelgaard, P. A. Rasmussen, M. Calleja, P. Vettiger, A. Boisen “*Microfabricated photoplastic cantilever with integrated photoplastic/carbon based piezoresistive strain sensor*” *Applied Physics Letters* 88 (2006) 113508
- [83] C. V. B. Reddy, M. A. Khaderbad, S. Gandhi, M. Kandpal, S. Patil, K. N. Chetty, K. G. Rajulu, P. C. K. Chary, M. Ravikanth, V. R. Rao “*Piezoresistive SU-8 Cantilever With Fe(III)Porphyrin Coating for CO Sensing*” *IEEE Transactions On Nanotechnology.* 11 (2012) 4
- [84] V. Seenaa, A. Fernandes, P. Pant, S. Mukherji, V. R. Rao “*Polymer nanocomposite nanomechanical cantilever sensors: material characterization, device development and application in explosive vapour detection*” *Nanotechnology* 22 (2011) 295501

- [85] V. Seena, A. Nigam, P. Pant, S. Mukherji, V. R. Rao “*Organic CantiFET: A Nanomechanical Polymer Cantilever Sensor With Integrated OFET*” *Journal of Microelectromechanical Systems* 21 (2012) 2
- [86] L. Gammelgaard, P. A. Rasmussen, M. Calleja, P. Vettiger, A. Boisen “*Microfabricated photoplastic cantilever with integrated photoplastic/carbon based piezoresistive strain sensor*” *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 113508
- [87] S. Schmid, M. Wendlandt, D. Junker, C. Hierold “*Nonconductive polymer microresonators actuated by the Kelvin polarization force*” *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 163506
- [88] G. Zhang, V. Chu, J. P. Conde “*Electrostatically actuated bilayer polyimide-based microresonators*” *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) 797–803
- [89] M. Suter, O. Ergeneman, J. Zurcher, S. Schmid, A. Camenzind, B. J. Nelson, C. Hierold “*Superparamagnetic photocurable nanocomposite for the fabrication of microcantilevers*” *J. Micromech. Microeng.* 21 (2011) 025023
- [90] C.L. van Oosten, C.W. M. Bastiaansen, D. J. Broer “*Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light*” *Nature Materials.* 8 (2009)
- [91] S. Serak, N. Tabiryman, R. Vergara, T.J. White, R. A. Vaia, T. J. Bunning “*Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light*” *Soft Matter* 6 (2010) 779–783
- [92] Z. Gong, Y. He, Y. H. Tseng, C. O’Neal, L. Que “*A micromachined carbon nanotube film cantilever-based energy cell*” *Nanotechnology* 23 (2012) 335401
- [93] R. Pechmann, J. M. Köhler, W. Fritzsche, A. Schaper, T. M. Jovin “*The Novolever: a new cantilever for scanning force microscopy microfabricated from polymeric materials*” *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 3702
- [94] G. Genolet, J. Brugger, M. Despont, U. Drechsler, P. Vettiger “*Soft, entirely photoplastic probes for scanning force microscopy*” *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 2398
- [95] M. Hopcroft, T. Kramer, G. Kim, K. Takashima, Y. Higo, D. Moore, J. Brugger “*Micromechanical testing of SU-8 cantilevers*” *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 28(2005)735–742
- [96] J. H. T. Ransley, M. Watari, D. Sukumaran, R. A. McKendry, A. A. Seshia “*SU8 bio-chemical sensor microarrays*” *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 1621–1625
- [97] S. Keller, D. Haefliger, A. Boisen “*Fabrication of thin SU-8 cantilevers: initial bending, release and time stability*” *J. Micromech. Microeng.* 20 (2010) 045024
- [98] N.P. Pham, J. N. Burghartz, P. M Sarro “*Spray coating of photoresist for pattern transfer on high topography surfaces*” *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005) 691–697
- [99] J. Zou, X. Wang, D. Bullen, K. Ryu, C. Liu, C. A. Mirkin “*mould-and-transfer technology for fabricating scanning probe microscopy probes*” *J. Micromech. Microeng.* 14 (2004) 204
- [100] N. Noeth, S. S. Keller, A. Boisen “*Cantilever-based micro-particle filter with simultaneous single particle detection*” *J. Micromech. Microeng.* 21 (2011) 054022
- [101] N. Noeth, S. S. Keller, A. Boisen “*Fabrication of a cantilever-based microfluidic flow meter with nL min⁻¹ resolution*” *J. Micromech. Microeng.* 21 (2011) 015007
- [102] S. Schmid, C. Hierold “*Two sacrificial layer techniques for the fabrication of freestanding polymer micro structures*” *MicroMechanics Europe Workshop, Southampton UK* (2006) 177–180
- [103] F. Ceysens, R. Puers “*Creating multi-layered structures with freestanding parts in SU-8*” *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) S19–S23
- [104] P. Urwyler, H. Deyhle, O. Bunk, P. Magnus Kristiansen, B. Müller “*Nanometer-size anisotropy of injection-molded polymer micro-cantilever arrays*” *J. Appl. Phys.* 111 (2012)103530
- [105] A.W. McFarland, J.S. Colton “*Chemical Sensing With Micromolded Plastic Microcantilevers*” *Journal of Microelectromechanical Systems* 14 (2005). 6
- [106] P. Urwyler, J. Koser, H. Schiff, J. Gobrecht, B. Müller “*Nano-Mechanical Transduction of Polymer Micro-Cantilevers to Detect Bio-Molecular Interactions*” *Biointerphases* 7 (2012) 6
- [107] S.S. Keller, N. Feidenhans, N. Fisker-Bødke, D. Soulat, A. Greve, D.V. Plackett, A. Boisen “*Fabrication of biopolymer cantilevers using nanoimprint lithography*” *Microelectronic Engineering* 88 (2011) 2294–2296

- [108] A. Greve, S. Keller, A. L. Vig, A. Kristensen, D. Larsson, K. Yvind, J. M Hvam, M. Cerruti, A. Majumdar, A. Boisen “*Thermoplastic microcantilevers fabricated by nanoimprint lithography*” *J. Micromech. Microeng.* 20 (2010) 015009
- [109] X. R. Zhang, X. Xu “*Development of a biosensor based on laser-fabricated polymer Microcantilevers*” *Appl. Phys. Lett.* 85(2004) 2423
- [110] A. W. McFarland, M. A. Poggi, L. A. Bottomley, J. S. Colton “*Production and characterization of polymer microcantilevers*” *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 2756
- [111] E. Manias, J. Chen, N. Fang, X. Zhang “*Polymeric micromechanical components with tunable stiffness*” *Appl. Phys. Lett.* 79, 1700 (2001)
- [112] Z. Bayindir, Y. Sun, M. J. Naughtona, C. N. LaFratta, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, J. Stewart, B. E. A. Saleh, M. C. Teich “*Polymer microcantilevers fabricated via multiphoton absorption polymerization*” *Appl. Phys. Lett* 86 (2005) 064105

”

2. FABRICATION DE MICROLEVIERS ORGANIQUES

2.1. INTRODUCTION

L'introduction des matériaux polymères en tant que couche structurale dans la fabrication de MEMS, bien que connaissant aujourd'hui une émergence notoire, demeure encore en devenir, laissant devant eux une porte grande ouverte à l'innovation et la création d'une nouvelle génération de MEMS. Cependant, cela ne pourra se faire sans le développement de procédés de fabrication adaptés à ces matériaux. Le travail bibliographique effectué dans la partie précédente a montré que le plus souvent, les polymères sont structurés par photolithographie. Cette méthode, bien qu'ayant fait ses preuves, n'est destinée qu'aux polymères possédant des qualités photosensibles. Des méthodes permettant de s'affranchir de ce besoin photosensible ont pu, tout de même, voir le jour, telles que la lithographie par nanoimpression ou encore le micromoulage par injection mais elles n'en restent pas moins encore marginales. Ces méthodes, par ailleurs, nécessitent des appareils parfois coûteux car elles font intervenir des technologies inspirées du silicium. Le développement de nouvelles techniques de fabrication simples et peu dispendieuses qui permettraient la structuration d'une large gamme de polymère répond de ce fait à un réel besoin.

C'est à ce besoin que ces travaux proposent de répondre en développant un nouveau concept de fabrication simple, à bas coût et générique, qui consiste à pulvériser au travers d'un micropochoir, le matériau organique, photosensible ou non, afin d'obtenir la structure désirée.

Les structures de types leviers ont été choisies pour expérimenter cette méthode car elles sont à la fois simples et complexes. Simples car elles ne nécessitent que deux niveaux de couches, le socle et la structure, ce qui réduit les étapes de fabrication. Complexes de par leur nature suspendue qui permettra d'appréhender les problèmes et les difficultés inhérents à la fabrication de telles structures ; une fois résolus ou contournés, il sera alors possible d'intégrer sur ces structures d'autres niveaux de couches et ce, en vue de les rendre de plus en plus fonctionnelles. D'autre part, l'objectif de ces travaux est d'explorer également les propriétés et d'évaluer les performances de ces matériaux et cela, dans l'objectif d'une application capteur. La structure de type microlevier est alors le candidat idéal pour concrétiser ces ambitions. Du sur mesure en quelque sorte :

Mesures de sensibilité des structures, qui utilisées en tant que capteur, devront être performantes et dont le travail bibliographique a montré le potentiel des structures de type microlevier.

Et mesures également des propriétés de ces matériaux qui, à l'aide des modèles déjà développés et bien connus, pourront être alors réalisées.

La démarche effectuée pour arriver à réaliser des microleviers, que ce soit dans l'élaboration d'un concept permettant d'obtenir de telles structures que dans l'expérimentation d'une méthode de structuration de matériau générique et innovante est retracée dans ce chapitre.

2.2. PROCÉDE GENERAL

2.2.1. Introduction

Avant de mettre en œuvre la méthode de structuration du matériau qui permettra de mettre en forme une large gamme de polymères, il convient de décrire les procédés qui ont permis d'obtenir des structures de type microlevier. Car à partir d'un simple dessin de levier crayonné sur une page blanche, il a fallu élaborer des nouveaux concepts de fabrication permettant de donner corps, en quelque sorte, à la structure.

Le travail bibliographique réalisé dans la précédente partie a identifié deux méthodes pour arriver à de telles structures. La première consiste à utiliser une couche sacrificielle permettant de supporter le matériau structural jusqu'à sa mise en forme. Cette couche, éliminée en fin de fabrication, peut être soit un matériau déposé après la fabrication des socles au niveau des leviers, soit la partie non réticulée du matériau constituant le socle du levier par exemple de la SU-8. La deuxième méthode prend le problème à l'envers car elle consiste à fabriquer la structure sous une forme non-suspendue, pour être transférée ensuite sur un autre substrat. Ces deux méthodes ont été expérimentées dans ces travaux.

2.2.2. Utilisation d'une couche sacrificielle

La couche sacrificielle est généralement un matériau qui, une fois polymérisé, peut être dissout par des solvants, ou par effet thermique. Comme qu'il a été vu dans le chapitre précédent, les matériaux possédant ces qualités ne permettent cependant pas d'obtenir des épaisseurs importantes. Cela impose alors une faible épaisseur de socle généralement inférieure à 10 μ m, ce qui, dans le cas de matériaux à grande flexibilité entraînant des déformations importantes, peut ne

pas être adaptée. Une solution serait de réaliser plusieurs dépôts successifs pour augmenter l'épaisseur des socles, mais cela complexifierait la fabrication. D'autre part, le dénivelé possible entre la couche sacrificielle et les socles peut générer des pertes supplémentaires à l'encastrement.

Une méthode intéressante, consiste à utiliser comme couche sacrificielle la partie non-réticulée de la couche de SU-8 à partir de laquelle sont définis les supports des leviers. Ainsi, l'épaisseur des supports est la même que celle de la couche sacrificielle et permet alors un dépôt conforme de la couche structurale. D'autre part, l'épaisseur des socles n'est plus limitée car la SU-8 offre la possibilité d'obtenir des épaisseurs supérieures à 100 μ m.

Toutefois, afin de ne pas être réticulée, cette couche sacrificielle en SU-8 non-réticulée, en raison de sa polarité négative, ne doit pas être exposée aux UV lors de la structuration d'un matériau photosensible.

Afin d'éviter ce problème, des travaux proposent de déposer une couche de métal, de magnésium ou de chrome par exemple, sur cette couche afin de la protéger des UV [2]. Cependant, cela requiert des étapes de fabrication qui étaient difficilement réalisables dans notre cas en termes de coût et d'appareils. Nous avons alors développé un nouveau concept qui contourne ce problème en exploitant la différence de sélectivité optique entre le matériau structurel et de celui utilisé comme couche sacrificielle.

2.2.2.1. Principe de la couche sacrificielle

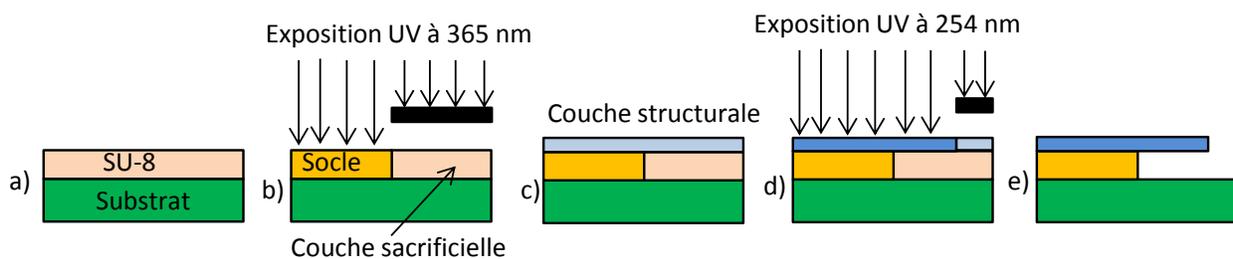


Figure 35 : Différentes étapes du procédé de fabrication utilisant une couche sacrificielle de SU-8 non réticulée. a) Dépôt d'une couche de SU-8. b) Exposition à 365nm de la couche de SU-8 pour définir les socles. c) Dépôt de la couche structurale. d) Exposition de cette couche à 254 nm. e) Gravure de la couche sacrificielle et de la couche structurale non-insolée.

La Figure 35 représente les différentes étapes du procédé de fabrication. Au commencement de la structure, un simple substrat de silicium 4'' sur lequel reposeront

vigoureusement les structures après leur réalisation. Celui-ci est nettoyé à l'éthanol et déshydraté pendant une heure dans une étuve à 200°. Un traitement UV ozone de 10 minutes est réalisé ensuite afin d'éliminer les éventuelles particules organiques résiduelles et d'améliorer l'adhérence du substrat au matériau déposé successivement. Sur ce substrat, une couche de 100 µm de résine négative SU-8 2075 de chez Micochem est déposée à la tournette à une vitesse de 1000 tr/min et ce, pendant 70 secondes (Figure 35.a). Outre sa gamme d'épaisseur disponible, ses bons rapports de forme et sa simplicité de fabrication ont également motivé le choix de cette résine. Directement après le dépôt, un recuit à 95° pendant 45 minutes est réalisé sur une plaque chauffante afin d'évacuer les solvants contenus dans la résine. Les séries 2000 de SU-8 sont connues pour leurs contraintes mécaniques ; celles-ci peuvent être cependant limitées en évitant les chocs thermiques qui peuvent se produire lors des étapes de recuit. Des rampes en températures par palier de 5°C sont alors effectuées de 25°C à 95°C et inversement pour le refroidissement. La résine est ensuite exposée aux UV au travers d'un masque (Figure 35.b), afin de lui retranscrire les motifs dessinés sur ce même masque. Dans le cas d'une résine de polarité négative, les parties qui sont exposées aux UV seront polymérisées et resteront, les autres, non-réticulées, seront dissoutes lors du développement. Dans le cas d'une résine positive déjà polymérisée, les UV entraîneront la destruction des liaisons entre les chaînes du polymère, et les parties exposées seront alors dissoutes au développement. L'exposition est réalisée à l'aide d'une insoleuse UV KUB suivant le protocole préconisé par la datasheet de la résine et tient compte de l'indice d'absorption de 0,6 de l'ensemble composé du photomasque et du verre qui réduit la puissance des UV de 25 à 15 mW/cm². Ensuite, afin de catalyser la réaction de polymérisation dans le cas d'une résine négative, une étape de « post-recuit » doit être effectuée à 95°C pendant 5 minutes toujours en effectuant les rampes en température.

A ce niveau du processus de fabrication, nous avons un substrat de silicium enduit d'une résine avec une partie réticulée correspondant aux socles de la structure et une partie non réticulée qui, dans le cas présent, sert de couche sacrificielle. Vient ensuite l'étape de structuration de la couche structurale par photolithographie. A présent, il est intéressant de soulever le problème que pose cette étape dans cette configuration. En effet, lorsqu'un matériau photosensible est structuré par photolithographie à 365 nm sur cette couche sacrificielle, cette dernière voit également les UV ; elle est, alors, à son tour, polymérisée et ne pourra être dissoute au développement. Afin de contourner ce problème, nous avons mis en œuvre un nouveau

concept qui exploite la sélectivité optique de la SU-8 afin de structurer par-dessus un matériau de propriété optique différente. En effet, non-réticulée, la SU-8 n'est pas sensible à toutes les longueurs d'ondes, seules celles autour de 365 nm sont à l'origine du processus de polymérisation de la résine (Figure 36) [3]. Un matériau sensible à des longueurs d'ondes différentes pourra alors être réticulé sans affecter la couche sacrificielle.

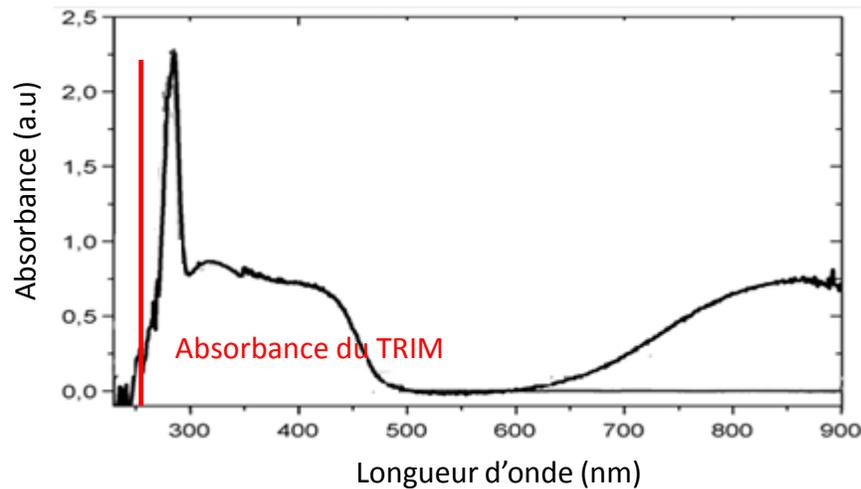


Figure 36 : Absorbance de la SU-8 en fonction de la longueur d'onde. Le trait rouge représente une longueur d'onde pour laquelle l'initiateur de réticulation du monomère TRIM (Triméthylolpropane triméthacrylate) est sensible [3][3].

Pour expérimenter cette méthode, le TRIM (Triméthylolpropane triméthacrylate), réticulant utilisé dans les solutions de MIP (Polymère à empreinte moléculaire), est intéressant car il peut être réticulé par UV en lui ajoutant un initiateur photosensible. Ainsi, selon les propriétés de cet initiateur, le monomère peut être réticulé à des longueurs d'onde différentes. Dans notre cas, le DMPAP (2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone) a été retenu car il offre la possibilité d'effectuer la réticulation à une longueur d'onde (254 nm) différente de celles nécessaires pour provoquer la réticulation de la SU-8 (autour de 365 nm) (Figure 36). Cependant, la réaction de polymérisation avec cet initiateur requiert un environnement inerte en oxygène et un dispositif fait maison créant cet environnement par injection d'azote a alors été utilisé pour cette étape. Après avoir déposé le TRIM à la tournette (Figure 35.c), celui-ci est soumis aux UV à 254 nm pendant 20 minutes (Figure 35.d), puis le substrat est immergé dans le développeur de la SU-8 pour dissoudre la couche sacrificielle et le TRIM non-polymérisé (Figure 35.e).

2.2.2.2. Résultats

La couche sacrificielle n'ayant pas été impactée par les UV lors de la mise en forme du matériau structural, des microleviers ont été réalisés avec un rendement relativement faible (environ 10%) en raison d'un mauvais alignement réalisé, à l'époque, manuellement sous une binoculaire. Ces structures reposant sur des socles en SU-8 de 100 μ m d'épaisseur, sont caractérisées par une épaisseur de 6 μ m, une largeur de 255 μ m et une longueur de 370 μ m, avec une erreur de 3% par rapport aux dessins d'origine (Figure 37)

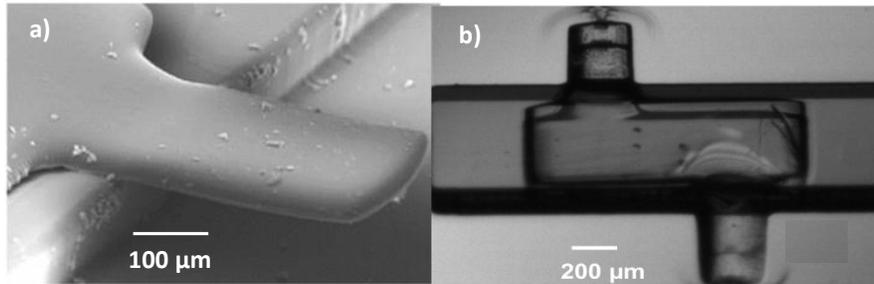


Figure 37 : a) Image MEB d'un levier en TRIM. b) Image optique des microleviers en TRIM.

Toutefois, la faible compatibilité chimique de la SU-8 non-réticulée s'est avérée par la suite, lors de la structuration de polymères de composition chimique différente, particulièrement critique. En effet, pour le TRIM, aucune incompatibilité chimique avec la couche sacrificielle n'avait été observée car ce monomère liquide n'est pas dilué dans un solvant, mais la structuration du PMMA (Polyméthylméthacrylate) par-dessus la couche de SU-8 non-réticulée n'a pu être réalisée en raison d'une incompatibilité chimique entre l'anisole, solvant utilisé dans la solution de PMMA, et la SU-8 non-réticulée, qui est dissoute par ce solvant. Il est de même pour le dyglime (Diéthylenglycoldiméthylether), un solvant utilisé dans les solutions de MIP. Devant ce constat, une couche de résine positive d'AZ 4562 a alors été envisagée ensuite, mais, le même problème apparut lors de la structuration de leviers en SU-8. En effet, le solvant de la solution pré-polymérisée de SU-8 attaque également cette couche d'AZ 4562 (Figure 38).

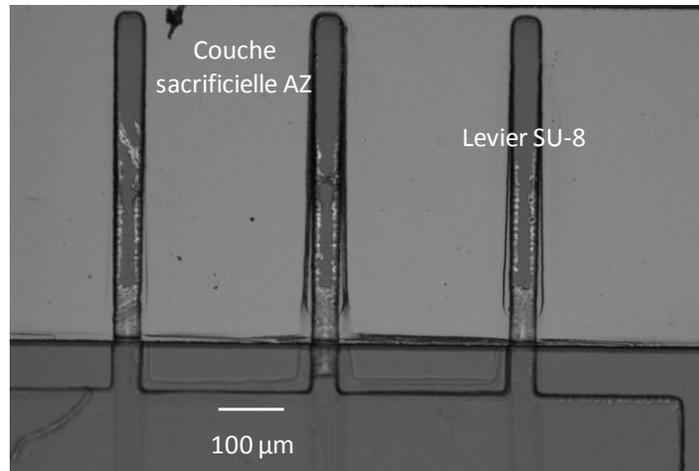


Figure 38 : Image optique de leviers en SU-8 enfoncés dans la couche sacrificielle d’AZ 4562.

La méthode de la couche sacrificielle dans cette configuration réduit le choix du matériau structural potentiel et ne peut être alors considérée comme une méthode générique. Une solution serait de déposer une couche de métal mais comme il a déjà été précisé cela ajoute une étape de fabrication qui, dans notre cas, ne pouvait être envisagée en termes de cout et d’appareil. Une autre méthode a alors été élaborée pour obtenir des structures suspendues de type microlevier.

2.2.3. Procédé du « Wafer bonding »

Une autre méthode couramment utilisée pour obtenir des structures suspendues consiste à fabriquer les structures « à l’envers » pour venir les transférer ensuite, de leur substrat d’origine, vers un autre substrat. Le transfert des structures se fait le plus souvent une par une, à la main, avec une pince et une grande dextérité [4][5]. A partir de là, le développement d’une méthode de report qui permettrait de reporter simultanément l’ensemble des microleviers en une seule étape, est rapidement devenu nécessaire. C’est pourquoi nous avons expérimenté, pour le transfert collectif des structures, une méthode de report SU-8 par « wafer-bonding » utilisée en microfluidique pour réaliser des microcanaux [6].

2.2.3.1. Principe de fabrication

Cette méthode consiste à sceller deux couches de SU-8 parmi lesquelles une de ces couches représente les socles des structures et une autre sert de couche de transfert. Cela requiert la structuration de deux substrats en parallèle, un substrat dit « porteur » sur lequel les structures sont fabriquées à l’envers, sous une forme non-suspendue et un autre appelé substrat

« receveur », sur lequel la couche adhésive dite de transfert est structurée. Les différentes étapes du procédé de fabrication sont représentées sur la Figure 39.

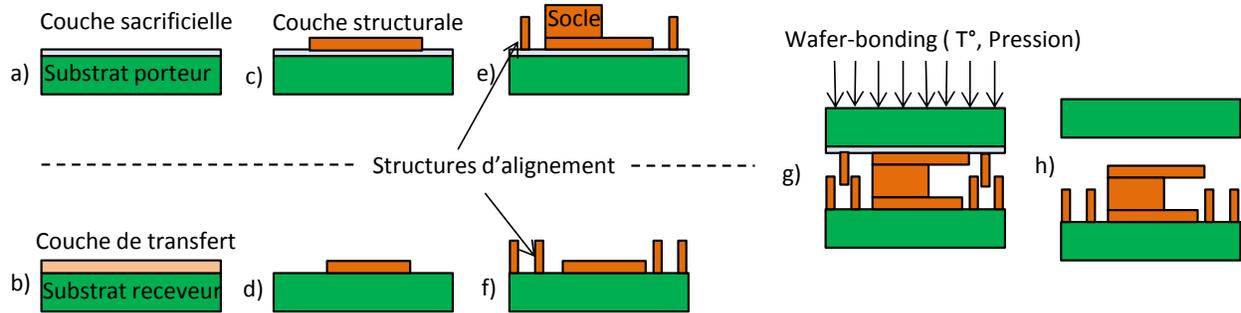


Figure 39: Procédé de fabrication de microleviers organiques par « wafer-bonding ». a) Dépôt de la couche sacrificielle (200 nm) d’Omniccoat® sur le substrat porteur. b) Dépôt de la couche de transfert en SU-8 sur le substrat receveur. c) Structuration des microstructures polymères. d) Structuration de la couche de transfert. e) Fabrication des supports et des plots d’alignement en SU-8, caractérisés par une épaisseur de 100 μm . f) Fabrication des broches d’alignement. g) Procédé de « wafer-bonding » en appliquant une pression et une température constante pendant 30 minutes. h) Dissolution de la couche d’Omniccoat® pour la libération des structures.

Ces deux substrats sont, dans un premier temps, nettoyés selon le protocole décrit précédemment. Ensuite, afin de permettre la libération finale des structures après leur report, une couche sacrificielle doit être déposée sur le substrat porteur avant leur fabrication. L’Omniccoat®, couche sacrificielle développée par la société Microchem, a été choisie pour assurer ce rôle libérateur pour sa facilité de mise en œuvre. Mais d’autres couches peuvent être envisagées telles que, par exemple, du fluorocarbone [5] et des métaux [7]. Pour obtenir une épaisseur convenable, deux couches d’Omniccoat® de 100nm doivent être déposées successivement à la tournette en deux cycles : un premier, durant lequel la solution est déposée, est réalisé à 500 tr/min pendant 20 secondes puis un deuxième, effectué à 1000tr/min pendant 30 secondes assurant un dépôt uniforme sur l’ensemble du substrat. Ensuite, un recuit est réalisé à 200°C pendant 1 minute (Figure 39.a) pour éliminer les solvants de cette couche. Successivement, la couche structurale est déposée et structurée par-dessus la couche sacrificielle (Figure 39.c). La SU-8 de la série 3005 a été choisie comme couche structurale afin d’expérimenter la méthode de « wafer-bonding », pour sa facilité de mise en forme. Une couche de 9 μm de SU-8 est déposée à la tournette à 1000tr/min pendant 40 secondes sur le substrat porteur. Cette couche est recuite à 95°C pendant 5 minutes et une exposition à 200 mJ/cm^2 est ensuite effectuée avec l’aligneur de masque MJB4.

Un post-recuit est réalisé à 65°C pendant 1 minute puis 3 minutes à 95°C et les deux couches de résine sont ensuite développées.

A ce stade du procédé, les deux couches de SU-8 qui seront en contact pendant le transfert doivent être traitées en parallèle, la couche de transfert et la couche support sur laquelle sont définis les socles des microstructures. Une optimisation du procédé de photolithographie SU-8 a été nécessaire afin de garantir la liaison de ces deux couches lors du transfert. Plusieurs doses d'exposition ont alors été testées et étudiées avant de déterminer le procédé de photolithographie SU-8 optimal, cette étude fait l'objet de la section suivante. Concrètement, pour la couche de transfert, une épaisseur de 40 μm de SU-8 est déposée à la tournette sur le substrat receveur (Figure 39.b). Le pré-recuit est dans le cas présent effectué à 95 ° C pendant 18 min. Cette couche de SU-8 subit ensuite une exposition aux UV à une dose optimale de 160 mJ/cm^2 . Un post-recuit est successivement réalisé à 65°C pendant 1 min et 4 min à 95°C (Figure 39.d). En parallèle, une épaisseur de 100 μm de SU-8 est déposée sur le substrat porteur et cuite à 95°C pendant 45 min. Ensuite, cette couche est exposée aux UV à une dose de 190 mJ/cm^2 et cuite à 65°C pendant 1 min et 3 min à 95°C (Figure 39.e) avant d'être développée. Ainsi, dans ces conditions ces deux couches peuvent être scellées efficacement.

Lors du transfert, les deux substrats doivent pouvoir être alignés correctement. Bien que lors des premiers essais, l'alignement précis n'était pas nécessaire car la couche de transfert était déposée sur l'intégralité du substrat, la perspective de pouvoir structurer cette couche avant d'y venir reporter les structures s'est vite avérée intéressante. Par exemple, cela offrirait la possibilité d'y venir intégrer d'autres motifs tels que des électrodes, pour un éventuel actionnement électrostatique des leviers. Le plus souvent, pour permettre cet alignement, un substrat transparent de Pyrex ou de verre doit être utilisé, mais cela limite le procédé de fabrication à l'utilisation d'au moins un substrat transparent. Dans ce travail, un auto-alignement mécanique des substrats a été développé, afin que le critère de la transparence classique des substrats utilisés ne soit plus nécessaire. L'auto-alignement a été effectué en incorporant des plots et des broches pour aligner la couche de support avec celle de transfert. Les plots de 25 mm^2 de surface fabriqués sur le substrat porteur, peuvent facilement s'insérer dans les broches introduites sur le substrat receveur. Ces motifs d'alignement permettent ainsi d'assurer l'alignement dans le plan de ces deux couches. En ce qui concerne la fabrication des motifs d'alignement, une couche de SU-8 de 100 μm d'épaisseur est structurée pour les plots, par photolithographie, en même temps que la

couche support (Figure 39.e). En parallèle, les structures en forme de broche, d'une épaisseur de 80 μm , sont fabriquées en SU-8 directement après la mise en forme de la couche de transfert (Figure 39.f). Avec cette méthode, les plots peuvent alors être clipsés mécaniquement dans les structures en forme de broches afin d'assurer l'auto-alignement entre les deux substrats avec une précision de 50 μm , suffisante pour notre procédé (Figure 39.g).

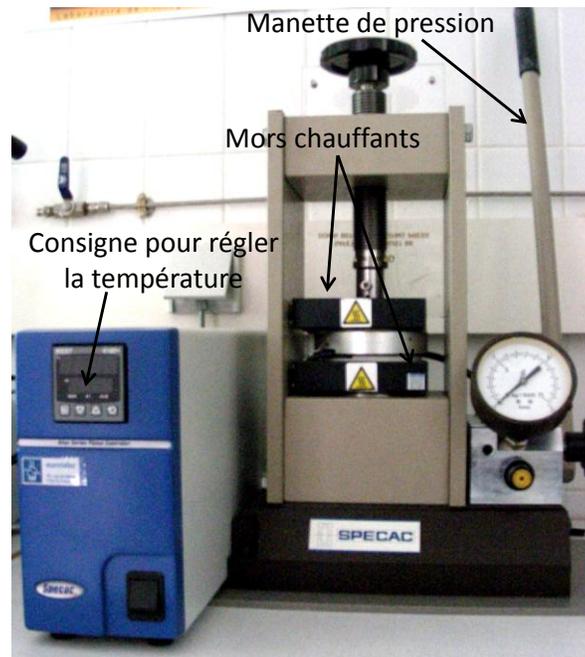


Figure 40 : Photo de la presse hydraulique (Specac Atlas Series Manuel) intégrant les mors chauffants.

Ensuite, pour obtenir des structures suspendues, les substrats préalablement alignés, sont scellés ensemble afin de transférer les microstructures. Les substrats porteur et receveur sont alors comprimés en appliquant une pression et une température constante afin de lier la couche de support avec celle de transfert (Figure 39.g). Le transfert a été réalisé en utilisant une presse hydraulique (Specac Atlas Series Manuel) sur laquelle ont été intégrés des mors chauffants permettant d'appliquer une température constante sur l'un et l'autre des deux substrats (Figure 40). Concernant la pression, des travaux précurseurs avaient étudié l'influence de ce paramètre sur le rendement en termes de surface correctement transférée [6]

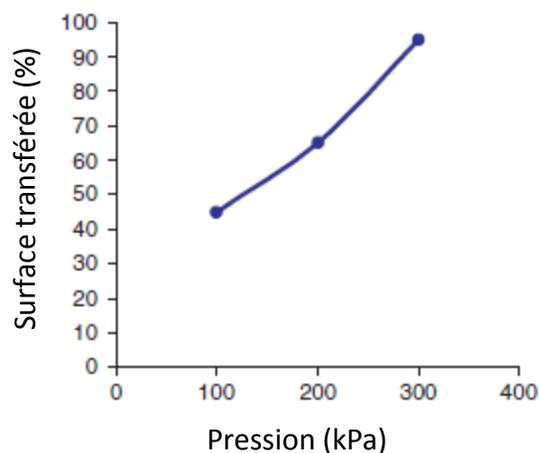


Figure 41 : Surface transférée en fonction de la pression appliquée [6].

Une pression optimale de 300 kPa peut être observée sur la Figure 41. Par ailleurs, l'objectif est de rendre le procédé compatible avec un nombre important de matériaux organiques. Or, comme il a été vu dans le premier chapitre, la température de transition vitreuse est une caractéristique importante des polymères, et ne doit pas être dépassée dans certain cas, afin de ne pas modifier le matériau structuré. Une température de 110°C a été trouvée comme minimale dans la littérature car elle reste supérieure à la température de transition vitreuse de la SU-8 polymérisée [6]. En dessous de cette valeur, la polymérisation complète de la SU-8 n'est plus assurée et l'accroche ainsi que le rendement des structures sur le substrat receveur risquent de ne pas être optimaux. Une durée de 30 min est généralement utilisée pour réaliser ce report.

Après cela, le substrat porteur doit être retiré afin de libérer les microstructures organiques scellées sur le substrat receveur. La couche d'Omniccoat® initialement déposée est dissoute en utilisant le développeur MF319 (Figure 39.h). L'écart faible entre les deux substrats (environ 150 µm) peut ralentir considérablement la libération. Pour accélérer la libération des structures, des canaux caractérisés par une largeur de 500 µm ont été introduits entre les différents motifs de la couche de transfert pour améliorer l'accès à la couche sacrificielle ; la réduction de la durée de libération est alors passée de 24 h à 10 h.

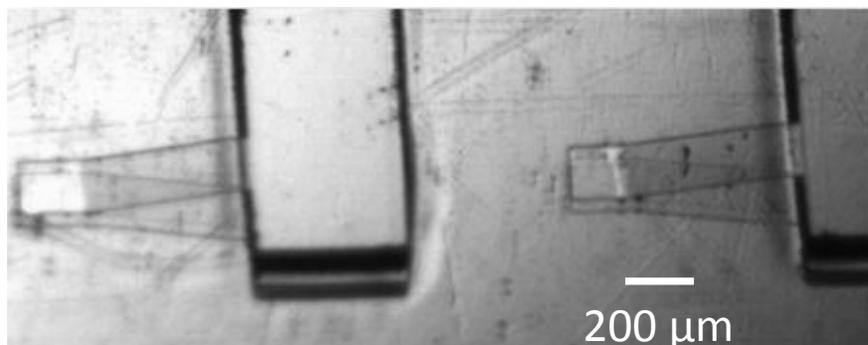


Figure 42 : Image optique de microleviers collés sur le substrat receveur.

Pour finir, le substrat contenant les puces de microleviers, est nettoyé selon un protocole où des bains successifs de développeur d'Omnicoat® (pour enlever l'Omnicoat® résiduel), d'isopropanol, d'éthanol et d'eau désionisée ont été utilisés. Les puces sont ensuite séchées à l'aide d'une plaque chauffante (40°C), en veillant à l'évaporation rapide de l'eau pour éviter le collage des microleviers sur la couche de transfert (Figure 42).

Ainsi, en utilisant la méthode du « wafer-bonding » entre deux couches de SU-8, la fabrication de leviers organiques a pu être achevée telle que le montre la Figure 43, dans le cas de leviers SU-8. Toutefois, pour accomplir la fabrication à grande échelle des puces de microleviers organiques avec une accroche suffisante, les étapes d'optimisation décrites dans la partie qui suit ont été nécessaires.

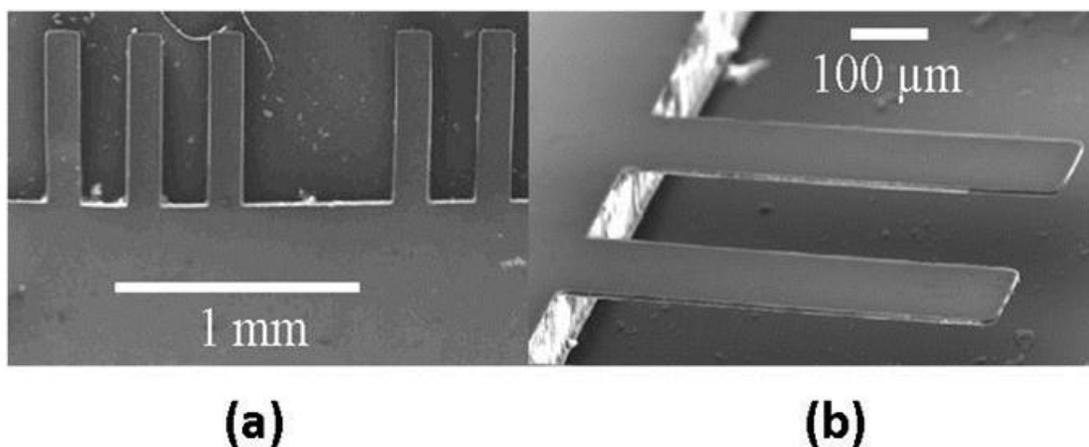


Figure 43 : Photos MEB de microleviers en SU-8. a) Vue de dessus. b) Vue de profil.

2.2.3.2. Optimisation du procédé de « Wafer-bonding »

A présent, il convient de présenter la démarche réalisée dans le but d'optimiser le procédé de transfert. Pour cela, il faut savoir que la qualité du transfert dépend essentiellement de trois paramètres qui doivent être pris en compte lors du procédé de fabrication. La pression, qui assure le contact entre les deux substrats lors du transfert, la température et le degré de polymérisation des deux couches de SU-8 qui assurent une réaction de polymérisation finale entre les deux surfaces de SU-8. En effet, pour assurer l'accroche optimale entre les deux couches, une réaction de polymérisation doit se réaliser entre celles-ci lors du report et cela ne peut se faire sans un degré de polymérisation adapté, permettant la complète polymérisation de ces deux couches de résine SU-8 sous l'effet de la température durant le report. La pression et la température intervenant lors du transfert ont été trouvées dans la littérature [6], mais le niveau de polymérisation des deux couches de SU-8 dépend de la dose d'exposition qui doit, dans notre cas, être adaptée à l'épaisseur des deux couches de SU-8 en contact durant le report.

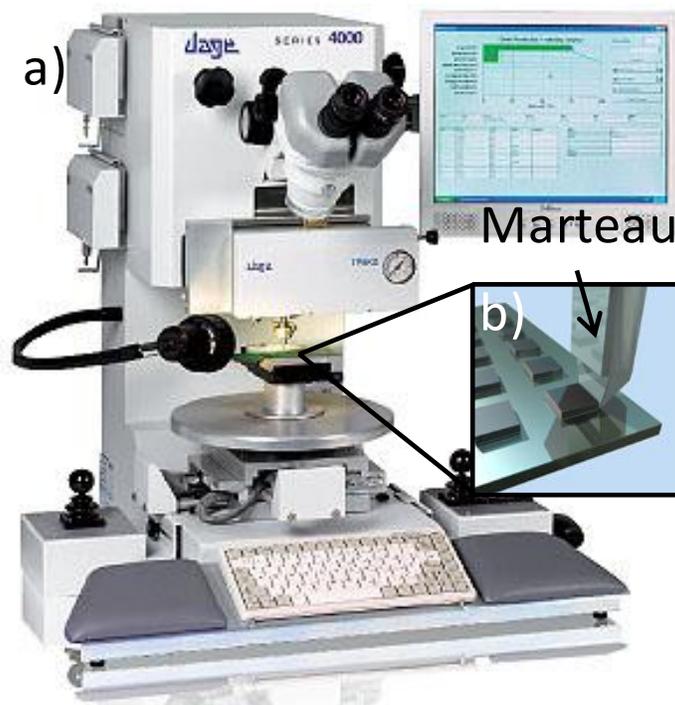


Figure 44: a) Photo de la station Dage 2000. b) Image de synthèse du marteau placé contre un échantillon [10].

Une étude approfondie de l'influence de la dose UV sur la qualité du report a alors été réalisée. Pour cela, la force de liaison entre les deux couches et le rendement du report ont été déterminés pour différentes doses appliquées à la couche de transfert et aux socles. La dose d'exposition a été définie en fonction de l'épaisseur de ces deux couches de telle sorte à obtenir, pour chacune, un degré de réticulation identique. La force de liaison entre les deux couches de résine a été étudiée en utilisant une station de cisaillement Dage 2000 (Figure 44.a). Cet outil de caractérisation consiste à venir placer un marteau au niveau du support des structures et à appliquer une force croissante. Ainsi le marteau pousse, pousse de plus en plus fortement jusqu'à ce que le support se désolidarise de la couche de transfert (Figure 44.b). Une valeur de la force appliquée est alors obtenue et à partir de cette valeur et de la surface d'accroche, une valeur de pression est déterminée afin de pouvoir la comparer avec les valeurs trouvées dans la littérature.

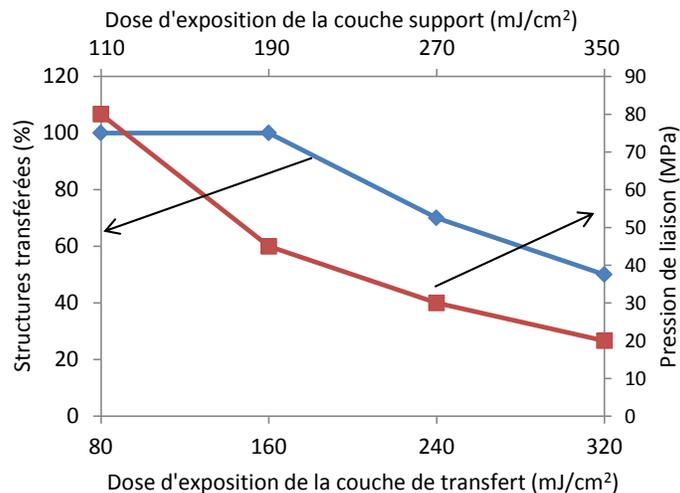


Figure 45 : Influence de la dose d'exposition de la couche de transfert et des socles sur le rendement de fabrication et la force d'accroche.

La Figure 45 montre le rendement de fabrication et la force d'accroche entre les deux couches pour plusieurs doses d'exposition appliquées à la couche de transfert et aux socles. On peut noter, sur cette figure, que le rendement augmente avec la diminution de la dose ce qui permet la complète polymérisation thermique pendant le transfert. Cette observation est confirmée par une force d'accroche élevée pour une dose d'exposition faible. Pour obtenir un lien fort entre les deux couches de SU-8, une pression de liaison autour de 10 MPa est généralement recommandée dans la littérature [6]. La dose d'exposition doit alors être, pour la couche de transfert, inférieure à 320 mJ/cm², et inférieure à 350 mJ/cm² pour la couche support. Toutefois,

pour obtenir un rendement maximale de 100% et un lien fort, la dose de ces deux précédentes couches doit être inférieure à 160 mJ/cm^2 et 190 mJ/cm^2 , doses qui correspondent à une résistance mécanique d'au moins 50 MPa. Cependant, un degré de réticulation trop faible peut entraîner une re-fusion des couches de SU-8 pendant le processus de pressage et peut endommager les motifs. En d'autres termes, une diminution du niveau de réticulation entraîne une perte de robustesse de la SU-8, induisant un dommage possible des couches sous la pression et la température.

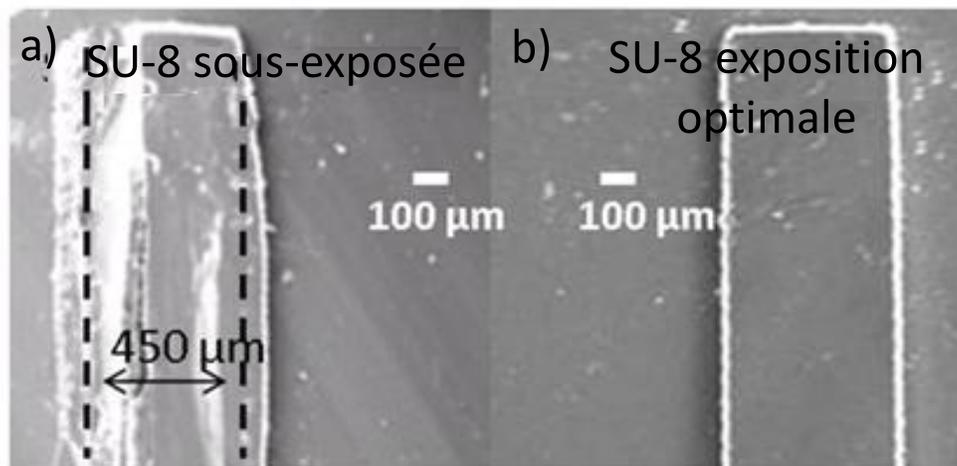


Figure 46 : a) Effet d'une sous exposition sur les deux couche de SU-8. b) Dose d'exposition optimisée.

La Figure 46 montre l'aplatissement de la couche support et sa propagation dans la couche de transfert en raison des trop faibles doses d'exposition qui sont respectivement de 110 et 80 mJ/cm^2 . Par contre, avec des doses d'exposition optimales, un lien propre et fort se produit entre les deux couches de SU-8. Pour résumer, afin d'améliorer le processus de report des structures en SU-8, avec un rendement de 100%, un lien fort et une re-fusion limitée, les doses d'exposition optimales doivent être respectivement de 160 et 190 mJ/cm^2 pour les couches de transfert et de support. Avec ces valeurs, une polymérisation trop importante des couches de SU-8 est évitée avant le transfert, ce qui assure une forte adhésion des couches tout en étant assez rigides pour prévenir de leur endommagement.

En utilisant la méthode du « wafer-bonding » avec les paramètres optimisés, la fabrication à grande échelle de puces de microleviers entièrement organiques a été réalisée. La technique de transfert est apte à être intégré dans des processus industriels puisque un rendement

de fabrication de 100% a été obtenu. La Figure 47 montre un exemple de substrat comprenant des matrices de microleviers SU-8. A partir des puces obtenues, la caractérisation géométrique des structures peut alors être effectuée. Cette caractérisation fait l'objet de la partie qui suit.

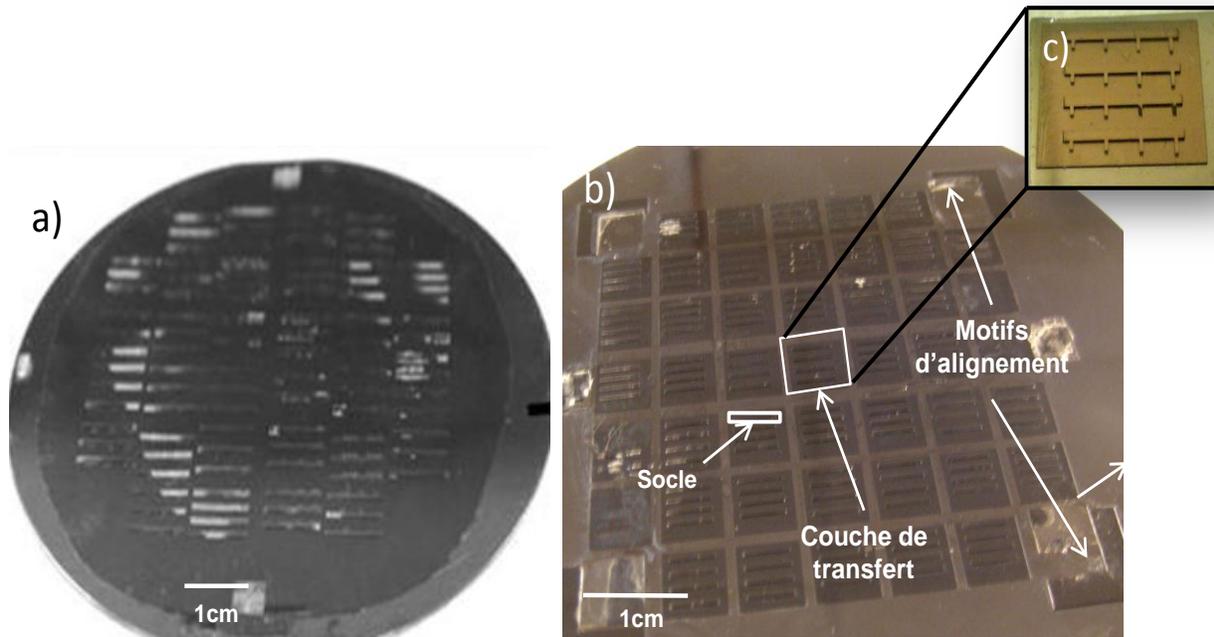


Figure 47 : Photo du substrat receveur après le transfert a) Couche de transfert non structurée b) Couche de transfert structurée en puces de $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$. c) Puce de microleviers SU-8 après son clivage.

2.2.3.3. Caractérisation géométrique des structures

Les microleviers obtenus à partir du procédé de « Wafer-bonding » sont caractérisés par une longueur allant de 100 à 800 μm , une largeur allant de 50 à 250 μm et une épaisseur de 9 μm et cela, avec un respect des dessins d'origine.

Pour approfondir les caractéristiques des microleviers en SU-8, leur déflexion initiale a été étudiée en utilisant un interféromètre optique. La Figure 48 présente les résultats de cette caractérisation.

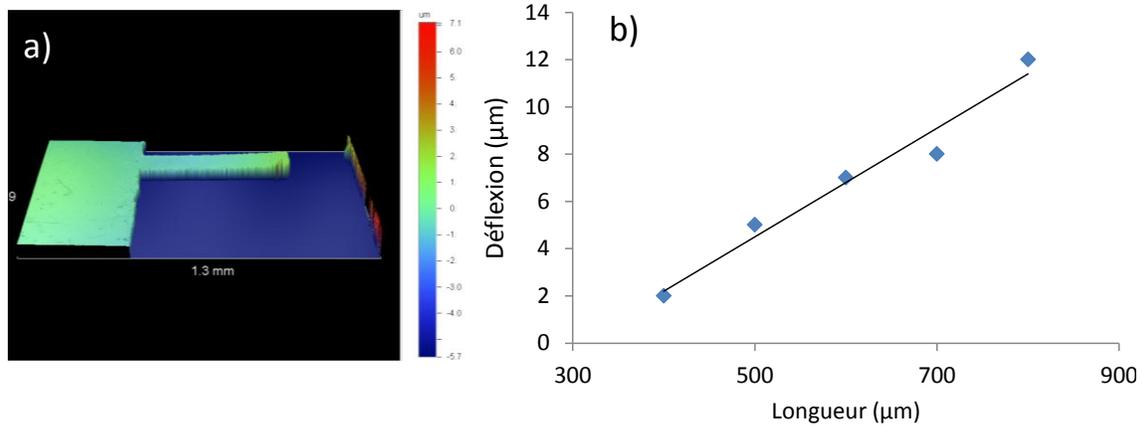


Figure 48 : a) Mesure à l'interféromètre optique de la déflexion initiale d'un microlevier caractérisé par une longueur de $400 \mu\text{m}$, d'une largeur de $150 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $9 \mu\text{m}$. b) Déflexion initiale en fonction de la longueur du levier.

La Figure 48.b montre la déflexion initiale des microleviers en SU-8 après leur fabrication en fonction de leur longueur. La SU-8 est connue pour induire des contraintes résiduelles dans les films. Plusieurs sources ont été identifiées [11] [12], y compris le solvant résiduel dans la matrice du polymère [11], la dose d'exposition aux UV [13], la température de recuit [11] [12]. Dans le cas présent, cette déflexion ne peut pas être causée par d'éventuelles contraintes résiduelles étant donné que ces contraintes ont été résorbées lors de l'étape de transfert où la polymérisation complète de la SU-8 a été assurée par l'effet de la température. Mais l'effet de la température, supérieure à la température de transition vitreuse de la SU-8 polymérisée, a probablement causé une déformation plastique qui peut être à l'origine de la déflexion initiale des structures [11]. Par ailleurs, une augmentation de la déflexion du levier avec la longueur peut être observée sur Figure 48.b, en effet, comme il a été vu dans le chapitre 1, des structures plus longues entraînent des déflexions plus importantes.

Précisons, cependant, que les déflexions initiales de ces leviers en SU-8 restent en deçà de celles obtenues généralement dans la littérature pour des leviers SU-8 réalisés avec un procédé de fabrication optimisé [11].

2.3. PROCÉDE DE STRUCTURATION DU MATERIAU STRUCTURAL PAR « SHADOW MASKING »

2.3.1. Motivations

La méthode du « wafer-bonding » décrite ci-dessus est maintenant combinée à une nouvelle méthode de structuration adaptée aux matériaux organiques qui consiste à pulvériser le polymère au travers d'un micropochoir (Figure 50). Ce procédé est basé sur la fabrication d'un micropochoir dont les ouvertures mécaniques permettent le dépôt et la mise en forme d'un matériau en une seule étape, permettant ainsi d'élargir la gamme de polymères utilisables.

La structuration du matériau au travers d'un micropochoir a été introduite dans les microtechnologies, par J. Brugger et son équipe pour la mise en forme de métaux sur des surfaces planes et non-planes [15]. Ce procédé a attiré notre attention car il peut être combiné avec de nombreuses méthodes de dépôt, ce qui le rend adapté à la structuration d'un nombre important de matériaux comme on peut le voir sur la Figure 49.

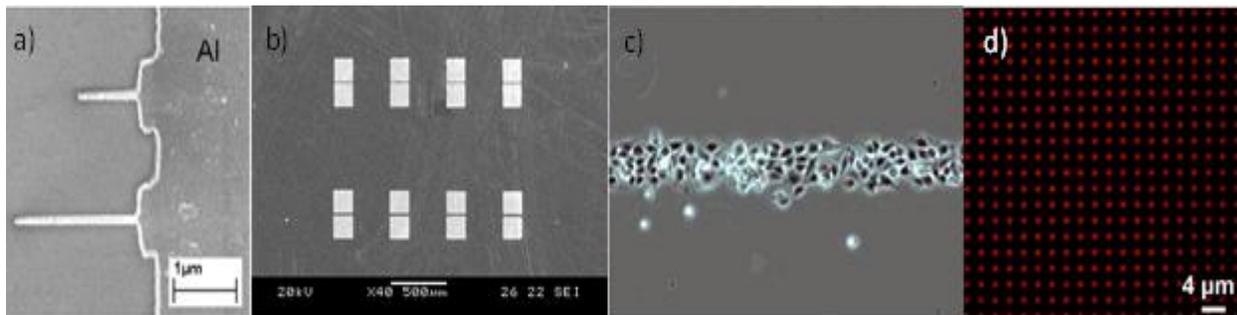


Figure 49 : a) Dépôt d'aluminium par évaporation thermique [16]. b) Dépôt de pentacène par évaporation thermique [17]. c) Dépôt de protéine par trempage au travers un pochoir. [18]. d) Incubation d'immoglobulines dans un pochoir [19].

Le pochoir a également permis la structuration de métaux déposés par faisceau d'électrons ou par dépôt en phase vapeur [15]. D'autre part, le pochoir s'adapte aussi bien à des substrats non-plans qu'à des substrats flexibles en polymère [20]. Aussi, il permet la structuration de motifs nanométriques et il peut aisément être intégré dans des procédés multicouches. Récemment, un transistor en silicium a été fabriqué par dépôts successifs au travers de pochoirs [21]. Un exemple de la combinaison du micropochoir avec des matières organiques peut même être trouvé dans la littérature. Cet exemple concerne la fabrication de transistors à couches minces organiques où l'évaporation thermique d'un semi-conducteur organique, le pentacène, est

utilisée pour le dépôt (Figure 49.b) [17]. Toutefois, l'évaporation thermique n'est pas compatible avec les polymères de poids moléculaire élevé, tels que ceux utilisés dans le domaine des microsystèmes organiques. Dans ce travail, nous proposons une méthode où le matériau structural est déposé par pulvérisation à travers un micropochoir fait en polymère SU-8.

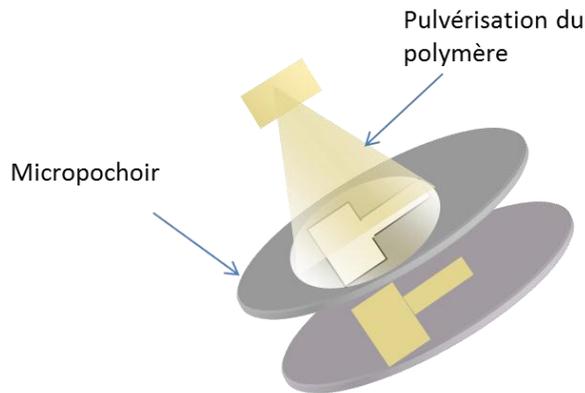


Figure 50 : Principe de la méthode « shadow-masking ».

Cette approche ne nécessite pas de photo-masquage des matériaux et permet alors la mise en forme de la plupart des matériaux organiques, photos et thermosensibles compris, montrant ainsi le grand potentiel de cette méthode dans le domaine des microsystèmes organiques. Cette partie décrit le processus de développement qu'il a fallu réaliser pour mettre en œuvre de façon optimale cette méthode, et ce, que ce soit dans la fabrication du micropochoir que dans l'optimisation des paramètres de pulvérisation.

2.3.2. Micropochoir

La première étape qui nous intéresse est la fabrication des micropochoirs. Généralement, ils sont fabriqués en nitrure de silicium ou en silicium, mais ils peuvent être faits en polymère pour être flexibles. Ainsi, ils peuvent s'adapter facilement à des surfaces non-conventionnelles telles que les cylindres. Par exemple, des micropochoirs réutilisables ont été fabriqués en parylène [22] et ont permis la structuration de protéines et de cellules sur des surfaces cylindriques. Des pochoirs en SU-8 ont également été réalisés et ont permis la structuration de plusieurs niveaux de couche de métal [23]. Les polymères sont alors des matériaux intéressants pour fabriquer ces micropochoirs miniaturisés car, outre leur faculté à s'adapter à de nombreuses surfaces, ils permettent de s'affranchir entièrement des technologies silicium et d'obtenir des procédés de fabrication peu coûteux.

Le micropochoir développé résulte de la structuration de deux couches de polymère, un premier film mince à partir duquel sont créés des ouvertures avec une grande résolution, et une couche épaisse pour permettre la manipulation du pochoir sans le casser. Pour cela, la SU-8 (3005-3050) est un matériau approprié pour ce dispositif à deux étapes car plusieurs couches ayant des épaisseurs différentes (0,5-200 μm) peuvent être empilées pour définir des structures de rapport de forme élevé.

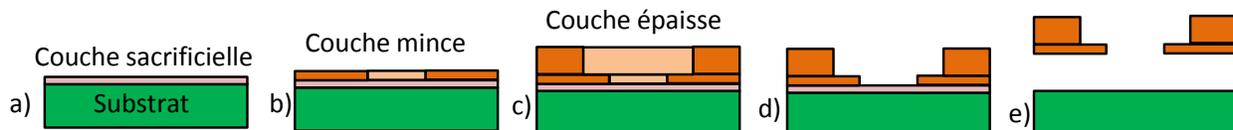


Figure 51 : Schéma du procédé de fabrication d'un pochoir bicouche en SU-8. a) Dépôt de la couche sacrificielle. b) Dépôt et photolithographie du film mince de SU-8 pour définir les motifs des leviers. c) Dépôt et photolithographie de la couche de SU-8 pour renforcer le pochoir. d) Développement des deux couches de SU-8. e) Libération du pochoir.

La fabrication commence par le dépôt d'une couche sacrificielle d'Omnicoat® de 200nm sur un substrat de silicium afin de permettre la libération du micropochoir après sa fabrication (Figure 51.a). Ensuite, une couche de SU-8 de 8 μm d'épaisseur est déposée, et cuite à 95°C pendant 3 min avant d'être exposée aux UV avec une dose de 150 mJ/cm^2 . Après, la couche subit un post-recuit à 65 ° C pendant 1min et 2min à 95°C (Figure 51.b). Mais avec cette épaisseur, la manipulation du micropochoir sans le casser est un défi. Ainsi, pour renforcer le micropochoir, des ouvertures circulaires caractérisées par un diamètre de 1 mm sont modelées par une couche de SU-8 d'épaisseur 100 μm . Cette couche est successivement déposée et cuite à 95°C pendant 45 min et soumise aux UV à une dose de 250 mJ/cm^2 . Cette couche est cuite ensuite à 65°C pendant 1 min et 5 min à 95°C (Figure 51.c). Après, les deux couches sont simultanément développées avec le propylène-glycol monoéther-acétate (PGMEA, Microchem Corporation) (Figure 51.d). Un micropochoir à faible contrainte a été nécessaire pour permettre un contact plat et conforme avec le substrat pendant la pulvérisation du polymère. En effet, un écart entre le micropochoir et le substrat induirait une perte de résolution dans les géométries des microstructures fabriquées. La SU-8 est connue pour induire des contraintes résiduelles dans les films, résultant en un flambage du micropochoir et donc, à l'augmentation de l'écart avec le substrat pendant le dépôt (Figure 52.a).

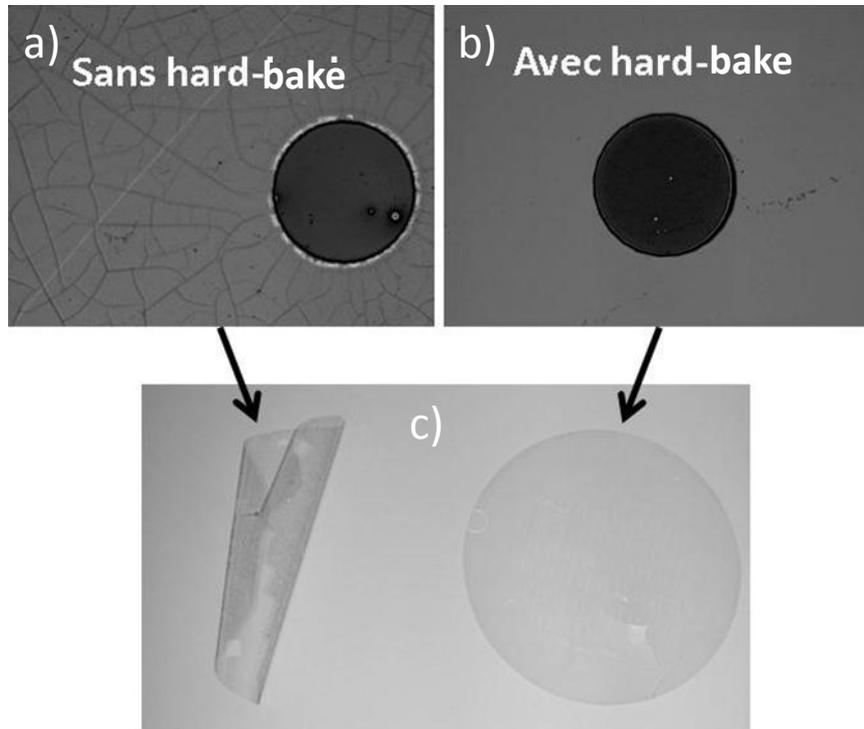


Figure 52 : Effet du hard-bake sur le micropochoir. a) Image optique du pochoir non-libéré sans hard-bake. b) Avec hard-bake. c) Image du pochoir après sa libération.

Une solution efficace a été proposée par l'introduction d'un hard-bake sur plaque chauffante à la fin du procédé de fabrication, afin de réduire le gradient des contraintes résiduelles. Ce gradient de contraintes résiduelles est plus important dans les couches épaisses. De ce fait, le hard-bake doit être adapté en tenant compte de l'épaisseur totale du micropochoir et une étape hard-bake de 150°C pendant 7 min a été déterminée comme optimale. L'effet du hard-bake est clairement visible sur Figure 52.b où un pochoir parfaitement plat peut être obtenu.

Pour terminer la fabrication du micropochoir, le substrat a été plongé dans le révélateur d'Omnicoat® (MF 319) pendant 2 h pour libérer le micropochoir organique ainsi réalisé (Figure 51.e et Figure 53).

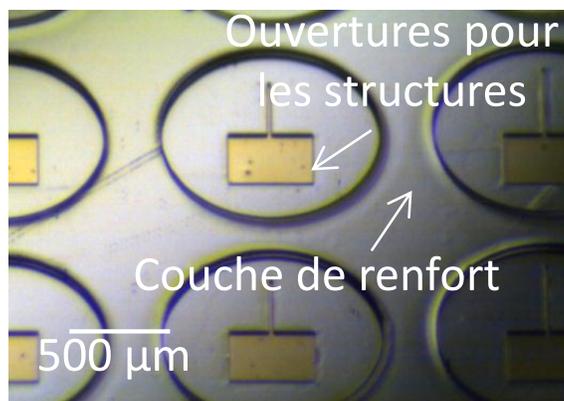


Figure 53: Image optique du micropochoir en SU-8.

2.3.3. Dépôt par pulvérisation

Une fois fabriqué, le micropochoir doit être placé sur le substrat afin de procéder à la structuration du matériau. Pour commencer, il est impératif que le micropochoir soit plaqué sur le substrat avec un contact conforme afin d'éviter au matériau pulvérisé de couler sous le pochoir. Ces débordements dont l'épaisseur peut aller de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres peuvent rendre les structures inexploitable ou, dans une moindre mesure, entrainer des aspérités sur les franges des structures (Figure 54.a).

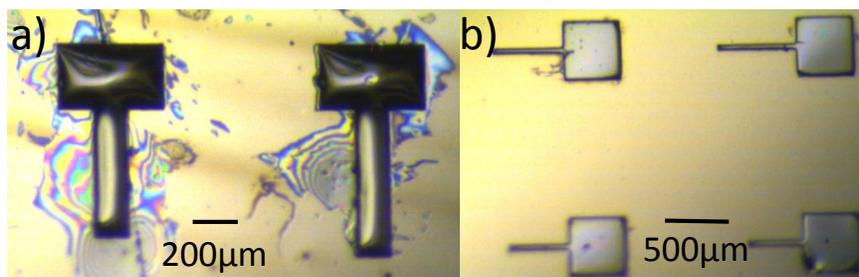


Figure 54: Image optique de dépôts de PMMA par pulvérisation. a) Débordement du matériau dû à un mauvais contact entre le pochoir et le substrat. b) Dépôt réalisé avec un pochoir bien plaqué.

Pour ce faire, le contact a été assuré par l'adhérence électrostatique et l'emploi d'un rouleau permettant l'application d'une légère pression sur le dessus du micropochoir pour améliorer l'adhérence. Le dépôt de polymères par pulvérisation est souvent utilisé pour déposer une couche sensible [24] sur une structure ou pour déposer des résines sur des surfaces non-planes [25]. Ainsi, plusieurs paramètres ont été identifiés dans le dépôt par pulvérisation comme

pouvant avoir une influence sur l'épaisseur, la résolution et l'uniformité des microstructures organiques résultantes. Entre autres, les paramètres les plus importants sont les suivants: la viscosité de la solution déposée par pulvérisation qui aura un effet sur la taille des gouttelettes, la durée de la pulvérisation et la pression de pulvérisation qui ont une influence sur la quantité de matière déposée. L'ouverture de la buse de pulvérisation agit aussi sur la quantité de matière déposée car elle définit la taille de gouttelettes. La distance entre la buse de pulvérisation et le substrat permet de régler la surface du dépôt.

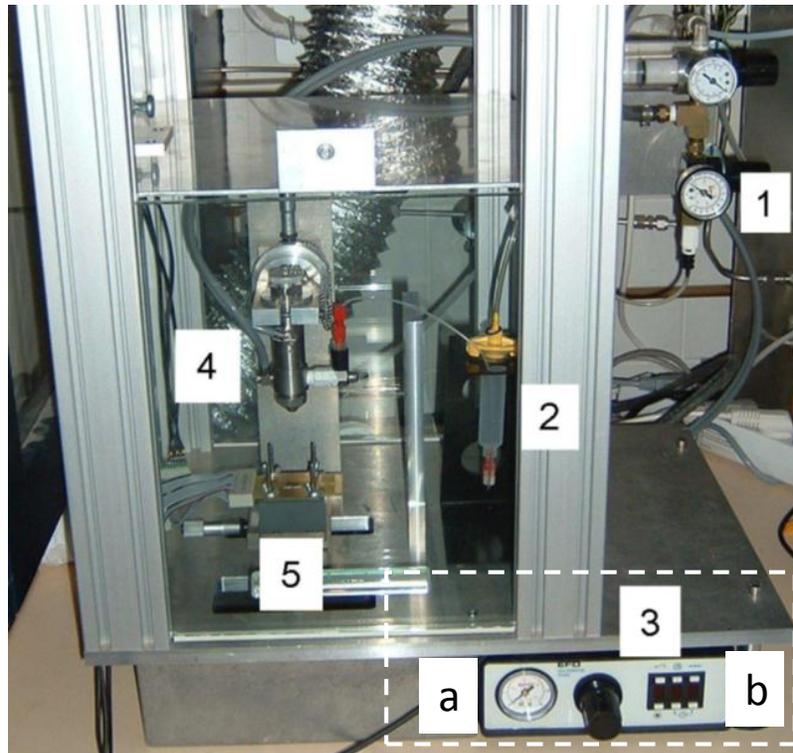


Figure 55 : Image du dispositif de spray. 1) Réglage de la pression de poussée. 2) Seringue contenant la solution du mélange (polymère – solvant). 3) Contrôleur pour ajuster la pression. (a) et la durée (b) des pulvérisations. 4) Vulve de spray pour régler l'ouverture de la buse. 5) Échantillon sur lequel est déposé le matériau.

Pour réaliser la structuration de microstructures organiques, une solution commerciale de résine positive de polyméthyl méthacrylate (NANOTM PMMA, 9% en masse de matières solides) de chez Microchem diluée dans de l'anisole a été choisie comme couche structurale en raison de ses propriétés mécaniques qui sont bien connues. Pour créer un film mince de PMMA avec la méthode proposée, une distance maximale de la buse de pulvérisation est nécessaire pour obtenir une grande surface de pulvérisation. Dans notre cas, une distance maximale de 12 cm est utilisée. Une faible pression de pulvérisation de 70 kPa est appliquée afin de limiter l'étalement

de la solution sous les bords du micropochoir mais suffisante pour permettre au matériau d'être pulvérisé. Une courte durée de pulvérisation de 2 secondes est également requise pour chaque étape de dépôt par pulvérisation, pour éviter l'apparition de « piscines » de solution polymère dans les ouvertures du micropochoir pouvant empêcher le retrait de ce dernier à la fin du dépôt (Figure 56.c).

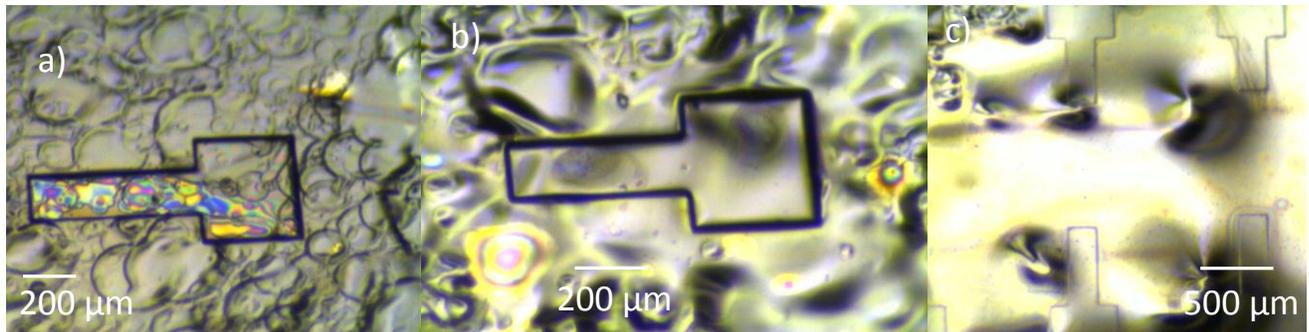


Figure 56 : Image optique des dépôts de PMMA avant le retrait du micropochoir. a) Dépôt insuffisant. b) Dépôt correctement réalisé. c) Dépôt trop important.

Pour contrôler le remplissage des ouvertures du micropochoir, dix dépôts successifs par pulvérisation sont réalisés pour remplir les ouvertures du micropochoir (Figure 56.b). À la suite du dépôt par pulvérisation, le micropochoir est retiré manuellement, et les solvants du PMMA structuré, sont évaporés thermiquement à 180°C pendant 1 min et 30 secondes. Ainsi, le PMMA a pu être mis en forme sur un substrat en seulement une étape de fabrication. La caractérisation du dépôt est décrite dans la partie qui suit.

2.3.4. Caractérisation et optimisation du procédé de « Shadow-masking »

Ces structures encore sous une forme non-suspendue sont caractérisées par une longueur allant de 100 à 700 µm et une largeur allant de 50 à 250 µm. Les géométries sont en accord avec la conception (écart-type maximum de 2% pour la géométrie aux motifs du masque conçu), mais le profil d'épaisseur n'est pas uniforme: la surface supérieure des structures n'est pas plate ; des saillies sur les bords des microleviers apparaissent au cours de la pulvérisation à travers le pochoir (Figure 57.a).

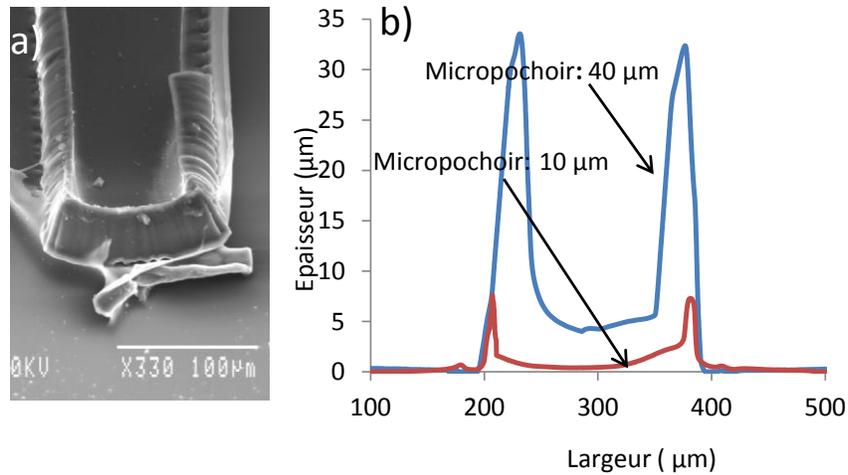


Figure 57 : a) Image MEB du dépôt de PMMA. b) Influence du micropochoir sur la hauteur des effets de bord.

Sur la Figure 57.a, on peut remarquer que l'épaisseur du matériau déposé est plus importante sur les bords de la structure qu'au centre de celle-ci, entraînant un gradient d'épaisseur avec un profil parabolique. En outre, la Figure 57.b montre que la hauteur des protubérances est définie par l'épaisseur du micropochoir : la hauteur des saillies augmente avec l'épaisseur du micropochoir. Un micropochoir mince est donc préférable afin de limiter cet effet peu propitiatoire. Mais avec un micropochoir trop mince, il n'y a pas suffisamment de matériau pour recouvrir l'intégralité de la structure. Une origine de ce phénomène est les interactions capillaires qui se produisent entre la solution de PMMA et la SU-8 en raison de la mouillabilité de l'anisole, solvant utilisé dans la solution de PMMA [26]. Pour confirmer cet effet de mouillabilité, la surface du micropochoir en SU-8 a été rendue hydrophile en la soumettant à un traitement plasma oxygène, ce qui entraîne la formation de PMMA dans les ouvertures du micropochoir après sa pulvérisation, affichant les interactions répulsives entre l'anisole et la SU-8. La méthode de pulvérisation au travers le micropochoir a alors été optimisée pour obtenir un profil idéal de PMMA. Pour ce faire, l'influence de l'épaisseur du micropochoir et la masse en polymère de la solution de PMMA sur le profil d'épaisseur du PMMA polymérisé ont été étudiées (Figure 57).

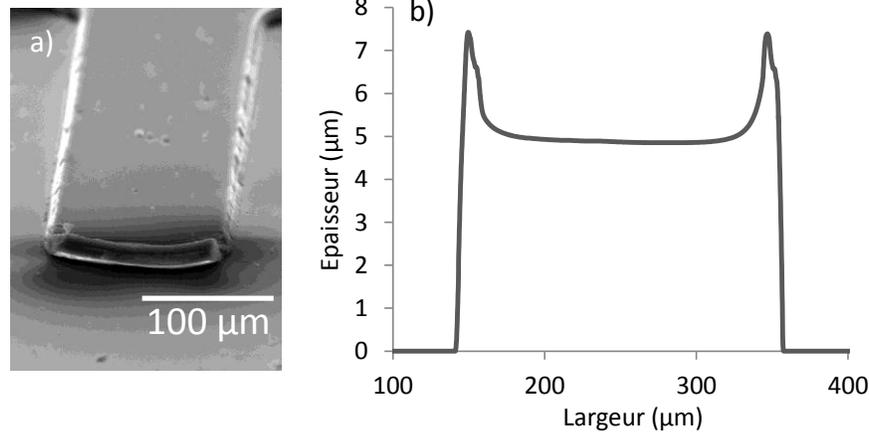


Figure 58 : Image MEB du dépôt optimisé de PMMA. b) Profil d'épaisseur après optimisation pour un micropochoir de 7 μm.

Dans ce contexte, afin de limiter la hauteur des protubérances à quelques micromètres, un micropochoir caractérisé par une épaisseur de 7 μm a été utilisé et les ouvertures ont été ensuite remplies grâce à dix dépôts successifs de pulvérisation. Pour cela, une solution de polymère faite maison de façon à rendre moins visqueuse la solution commerciale de PMMA en la diluant dans de l'anisole. Une solution optimale contenant 4,5 % d masse de PMMA, a alors permis de réduire la taille des gouttelettes afin de mieux contrôler la quantité de matière déposée à chaque dépôt. Ainsi, avec le procédé optimisé, une amélioration de 8,3 à 1,5 a été obtenue pour le ratio entre la hauteur au bord et la hauteur au centre de la structure, avec une épaisseur de 5 μm au centre de la structure, et de 7,5 μm sur ses bords (Figure 58.b).

Ensuite, en combinant la méthode de structuration du matériau par « shadow-masking » et la technique de transfert par « wafer-bonding » des microleviers en PMMA ont été réalisés comme le montre la Figure 59. Ainsi, la méthode du « shadow-masking » qui consiste à pulvériser le polymère au travers d'un micropochoir peut être, à présent, considérée comme une méthode à bas coût, de structuration des polymères à des échelles micrométriques.

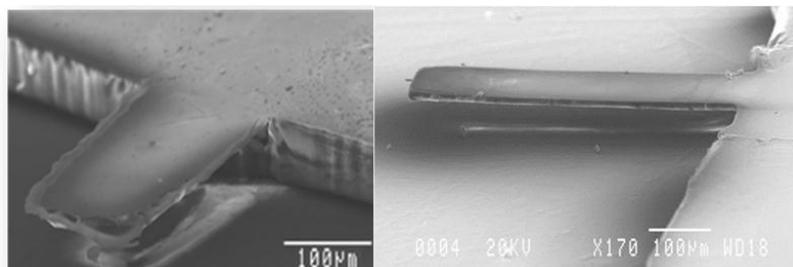


Figure 59 : Images MEB de microleviers réalisés en PMMA.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, la méthode de la couche sacrificielle et une technique de report ont été expérimentées pour obtenir des structures organiques de type microlevier. Les résultats obtenus avec la première de ces méthodes ont montré que la technique de la couche sacrificielle, dans notre cas, n'était pas compatible avec un certain nombre de solutions polymères ce qui allait à l'encontre de nos objectifs. Une méthode inspirée du « wafer-bonding » a finalement été utilisée pour la fabrication collective de microleviers. Les paramètres de cette technique qui consiste à sceller ensemble deux couches de SU-8 ont été optimisés de façon à obtenir, en outre, un rendement de 100%. Ensuite, une nouvelle méthode de structuration adaptée aux polymères qui consiste à pulvériser le matériau au travers d'un micropochoir a été développée. Cette méthode combine le dépôt et la structuration de la matière en une seule étape grâce au dépôt par pulvérisation à travers un micropochoir en polymère qui permet la structuration de matériaux non-photosensibles. Les paramètres de cette méthode ont été optimisés pour obtenir des microleviers en PMMA caractérisés par un profil d'épaisseur convenable.

A présent, il convient d'étudier plus précisément ces structures organiques et d'évaluer leur capacité à être utilisées en tant que capteurs. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant

REFERENCES

- [1] A. Ezkerra, L. J. Fernandez, K. Mayora, J. M. Ruano-Lopez “*Fabrication of SU-8 free-standing structures embedded in microchannels for microfluidic control*” *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) 2264-2271
- [2] C. Chung, M. Allen J. Micromech. Microeng. “*Uncrosslinked SU-8 as a sacrificial material*” 15 (2005) N1–N5
- [3] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Bêchec, F. Poncin-Epaillarda “*Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite*” *Talanta* 77 (2009) 1590–1596.
- [4] A. Johansson, G. Blagoi, A. Boisen “*Polymeric cantilever-based biosensors with integrated readout*” *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 173505
- [5] Greve, S. Keller, A. L. Vig, A. Kristensen, D. Larsson, K. Yvind, J.M Hvam, M. Cerruti, A. Majumdar, A. Boisen “*Thermoplastic microcantilevers fabricated by nanoimprint lithography*” *J. Micromech. Microeng.* 20 (2010) 015009
- [6] J Blanco, M. Agirregabiria, J. Garcia, J. Berganzo, M. Tijero, M. T. Arroyo, J. M. Ruano, I. Aramburu, K. Mayora “*Novel three-dimensional embedded SU-8 microchannels fabricated using a low temperature full wafer adhesive bonding*” *J. Micromech. Microeng* 14 (2004) 1047-1056.
- [7] M. Hopcroft, T. Kramer, G. Kim, K. Takashima, Y. Higo, D. Moore, J. Brugger “*Micromechanical testing of SU-8 cantilevers*” *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 28(2005)735–742
- [8] M. Agirregabiria, F. J. Blanco, J. Berganzo, M. T. Arroyo, A. Fullaondo, K. Mayora, J. M. Ruano-Lopez “*Fabrication of SU-8 multilayer microstructures based on successive CMOS compatible adhesive bonding and releasing steps*” *Lab on a chip* 5 (2005) 545–552.
- [9] C. Pang, Z. Zhao, L. Du, Z. Fang “*Adhesive bonding with SU-8 in a vacuum for capacitive pressure sensors*” *Sensors and Actuators A* 147(2008)672–676
- [10] <http://www.nordson.com/>
- [11] S. Keller, D. Haefliger, A. Boisen “*Fabrication of thin SU-8 cantilevers: initial bending, release and time stability*” *J. Micromech. Microeng.* 20 (2010) 045024
- [12] T. A. Anhoj, A. M. Jorgensen, D. A. Zauner, J. Hubner “*The effect of soft bake temperature on the polymerization of SU-8 photoresist*” *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006)1819
- [13] K. Y. Lee, N. LaBianca, S. A. Rishton, S. Zolgharnain, J. D. Gelorme, J. Shaw, T. H. P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 3012
- [14] S. Keller, G. Blagoi, M. Lillemose, D. Haefliger, A Boisen *J. Micromech. Microeng.* “*Processing of thin SU-8 films*” 18 (2008) 125020
- [15] J. Brugger, E. J. T. Smulders, J.W. Berenschot, T.S.J. Lammerink, J.H.J. Fluitman, S. Imai “*High-resolution shadow mask patterning in deep holes and its application to an electrical wafer feed-through*” *Sensors and Actuators A* 54 (1996) 669–673.
- [16] G. M. Kim, M. A. F. van den Boogaart, J. Brugger “*Fabrication and application of a full wafer size micro/ nanostencil for multiple length-scale surface patterning*” *Microelectronic Engineering* 67–68 (2003) 609-614
- [17] S. M. Yi, S. H. Jin, J. D. Lee, C. N. Chu “*Fabrication of High-Aspect-Ratio Stainless-Steel Shadow Mask and its Application to Pentacene Thin-Film Transistors*” *J. Micromech. Microeng.* 15(2) (2005) 263-9
- [18] R. Pal, K. E. Sung, M. A. Burns “*Microstencils for the Patterning of Nontraditional Materials*” *Langmuir* 22 (2006) 5392-5397
- [19] M. Huang, B. C. Galarreta, A. Artar, R. Adato, S. Aksu, H. Altug “*Reusable Nanostencils for Creating Multiple Biofunctional Molecular Nanopatterns on Polymer Substrate*” *Nano Lett.* (2012)
- [20] J. N. Takano, L.M. Doeswijk, M.A.F. van den Boogaart, J. Auerswald, H.F. Knapp, O. Dubochet, T. Hessler, J. Brugger “*Fabrication of metallic patterns by microstencil lithography on polymer surfaces suitable as microelectrodes in integrated microfluidic systems*” *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (8) (2006) 1606–1613.

- [21] L. G. Villanueva, O. Vazquez-Mena, C. Martin-Olmos, V. Savu, K. Sidler, J. Montserrat, P. Langlet, C. Hibert, P. Vettiger, J. Bausells, J. Brugger “*All-stencil transistor fabrication on 3D silicon substrates*” J. Micromech. Microeng. 22 (2012) 095022
- [22] S. Selvarasah, S.H. Chao, C.-L. Chen, S. Sridhar, A. Busnaina, A. Khademhosseini, M. R. Dokmeci, “*A reusable high aspect ratio parylene-C shadow mask technology for diverse micropatterning applications*” Sensors and Actuators A 145–146 (2008) 306–315
- [23] G. Kim, B. Kim, J. Brugger “*Photoplastic shadow-masks for rapid resistless multi-layer micropatterning*” Transducer 2010
- [24] S.S. Keller, L. Gammelgaard, M.P. Jensen, S. Schmid, Z.J. Davis, A. Boisen “*Deposition of biopolymer films on micromechanical sensors*” Microelectronic Engineering 88 (2011) 2297–2299
- [25] V. K. Singh, M. Sasaki, K. Hane, Y. Watanabe, H. Takamatsu, M. Kawakita “*Deposition of thin and uniform photoresist on three-dimensional structures using fast flow in spray coating*” J. Micromech. Microeng. 15 (2005) 2339–2345
- [26] H. L. Low, J. Dumond, K. Chong, K. Yamamoto, S. Amamiya (2010) United States Patent Application Publication US2010/0291723 A1

3. CARACTERISATION DES MICROLEVIERS ORGANIQUES

L'objectif final de ces travaux est d'utiliser ces microleviers organiques dans des applications capteurs. Cependant avant de s'atteler à cela et en vue d'en avoir, par la suite, une utilisation optimisée, il convient d'explorer les propriétés de ces structures que ce soit dans leur comportement dynamique que dans les propriétés intrinsèques aux matériaux. En effet, les matériaux organiques n'ont pas les mêmes caractéristiques mécaniques que le silicium ; cela peut se traduire par un comportement dynamique également différent. Il est alors opportun d'étudier dans un premier temps le comportement dynamique, qui permettra, d'une part, d'évaluer les performances des structures en tant que résonateurs, et d'autre part, d'obtenir les informations qui permettent de remonter aux propriétés mécaniques du matériau. A partir des informations obtenues, une méthode permettant d'améliorer les performances de ces leviers organiques utilisés en tant que résonateurs sera proposée.

Afin de concrétiser au mieux ces ambitions, le choix de la SU-8 en tant que matériau structural s'est imposé car les études déjà menées sur ce matériau nous permettront d'avoir les connaissances nécessaires pour interpréter et comprendre les résultats obtenus.

3.1. CARACTERISATION DYNAMIQUE

Cette étude dynamique a pour objectif de s'assurer du bon fonctionnement des structures précédemment réalisées et d'évaluer leur potentiel en tant que résonateurs. Cela revient à étudier les différents modes de vibration de la structure qui, comme il a été vu dans le premier chapitre, sont caractérisés par une forme, une fréquence de résonance et un facteur de qualité. Pour cela, la vibration de la structure est générée par une pastille piézorésistive. Ce principe d'actionnement externe est, pour une première approche, approprié car il est simple à mettre en œuvre. En ce qui concerne la détection de la fréquence de résonance, l'outil de mesure est détaillé dans la section qui suit.

3.1.1. Outil de mesure

Afin de mener à bien cette étape de caractérisation, il convient d'utiliser un outil de mesure performant et adapté et d'en comprendre aussi le fonctionnement. Le vibromètre laser MSA 500 de chez Polytec possède les qualités requises. Avec cet outil, la détection du

mouvement de la structure se fait par mesure optique externe. Cette mesure est assurée par le vibromètre, outil de mesure de vibrations sans contact qui est constitué d'une source de lumière monochromatique (laser) et d'un interféromètre, permettant de mesurer par effet Doppler la vibration du signal réfléchi. De cette interférométrie entre les deux signaux, l'amplitude et la phase de la vibration pourront en être déduites.

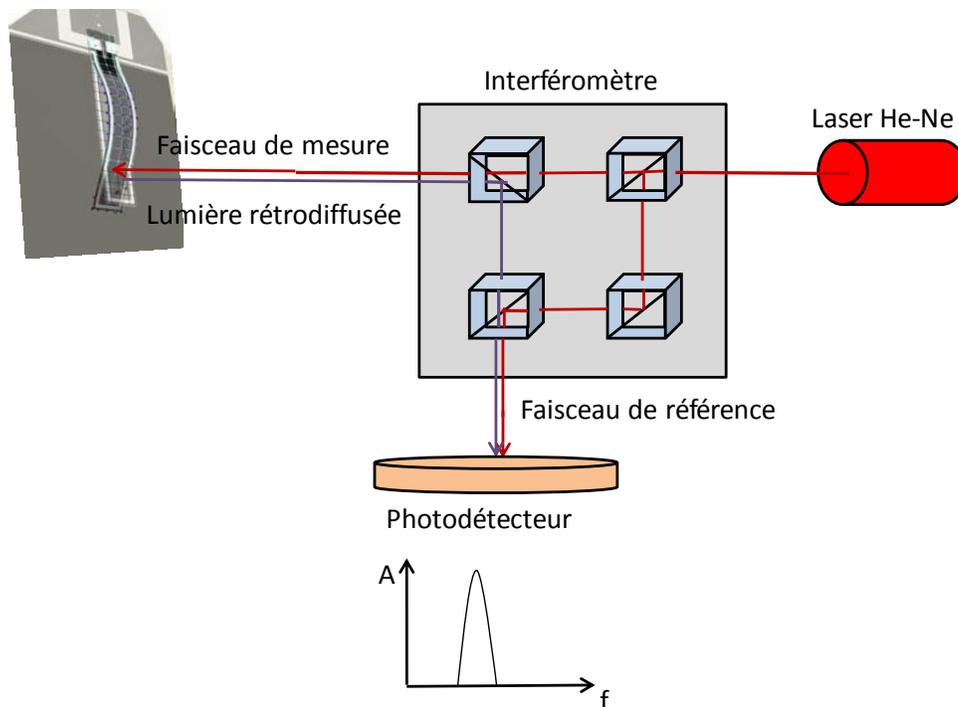


Figure 60 : Schéma de principe du vibromètre laser à effet Doppler.

Plus précisément, le faisceau d'un laser Hélium-Néon est divisé par un premier séparateur de faisceau, en un faisceau de référence et un faisceau de mesure. Après être passé au travers d'un deuxième séparateur, le faisceau de mesure est envoyé sur l'objet vibrant sous étude (MEMS), une partie de la lumière rétrodiffusée revient alors vers le photodétecteur où elle interfère avec le faisceau de référence. Le courbe observée est alors la différence entre le signal de référence et celui rétrodiffusé (Figure 60). Le vibromètre laser permet d'étudier le comportement dynamique d'une structure d'échelle micrométrique sur une large gamme de fréquences avec une haute résolution fréquentielle ($<1\text{Hz}$) et ce, avec une haute sensibilité de déplacement pouvant aller jusqu'au picomètre. Cet outil permet des mesures en temps réel et offre la possibilité aussi de réaliser des acquisitions permettant d'avoir un rendu en trois dimensions du mouvement de la structure à une fréquence de résonance donnée. A partir de cette

acquisition, il est alors possible d'identifier les modes associés à la fréquence de résonance. Le vibromètre laser est donc un outil particulièrement adapté pour l'étude proposée dans cette partie.

3.1.2. Comportement fréquentiel

Comme cela a été vu dans le premier chapitre, la fréquence de résonance est une caractéristique importante dans le comportement dynamique d'une structure de type microlevier.

La mesure de la fréquence de résonance consiste plus précisément à trouver une fréquence pour laquelle une excitation donnée produit le plus grand mouvement. Pour cela un signal alternatif balayé en fréquence est appliqué dans la pastille par le générateur du vibromètre. Le principe du balayage consiste à parcourir un domaine de fréquence sur lequel est excitée la pastille et par cette intermédiaire la structure ; une grandeur représentative du mouvement est alors mesurée. L'étude du rapport entre la mesure et la commande ainsi que du déphasage entre les deux signaux permet de déterminer la fréquence de résonance de la structure. Le vibromètre laser, dont le fonctionnement est détaillé plus haut, est utilisé afin d'observer les réponses fréquentielles des différentes poutres et d'obtenir une courbe de gain et de phase dans le domaine fréquentiel permettant ainsi d'étudier les résonances des structures.

La fréquence de résonance f_r pour des modes de résonance en flexion s'exprime de la façon suivante [1]:

$$f_r = \frac{\lambda_n^2 h}{2\pi L^2} \times \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (3.1)$$

Dans cette équation, E représente le module d'Young effectif du levier et traduit la rigidité de la structure. L et h sont respectivement la longueur et l'épaisseur du microlevier, ρ représente la masse volumique du matériau, et λ_n la valeur propre du mode de résonance dont le TABLEAU 1 présente quelques valeurs.

Mode (n)	1	2	3	4	5
λ_n	1,875104	4,694091	7,854757	10,99554	14,137167

TABLEAU 1 : Valeur de la valeur propre λ_n pour les cinq premiers modes de résonance en flexion d'un levier.

Pour s'assurer du bon fonctionnement des structures résonantes, plusieurs géométries ont été étudiées pour des modes en flexion, les résultats obtenus sont présentés dans le TABLEAU 2.

Longueur (μm)	Largeur (μm)	Épaisseur (μm)	f_0 (kHz)	f_1 (kHz)	f_2 (kHz)	f_3 (kHz)
400	50	5	9,116	73,838	175,171	
400	50	5	9,1992	73,833	175,166	
300	50	5	19,016	100,859	287,870	322,944
300	50	5	15,6322	100,852	282,295	322,88
200	50	5	35,834	228,562		
200	50	5	36,921	228,782		
400	20	5	8,819	56,826	164,62	318,08
400	20	5	9,123	56,682		
300	20	5	15,643	100,834	282,334	
300	20	5	16,152	100,820	282,382	
200	20	5	35,644	212,89		
200	20	5	35,326	212,820		

TABLEAU 2: Fréquences de résonance obtenues pour différents modes en flexion et cela, pour plusieurs géométries de leviers SU-8.

Tout d’abord, on peut noter que les caractéristiques dynamiques sont reproductibles pour des poutres de géométries identiques. Une augmentation de la fréquence de résonance avec la diminution de la longueur de la poutre pour un même mode de résonance est également observable tandis qu’aucune variation notable de cette même fréquence ne peut être mise en évidence en fonction de la largeur de la structure. L’évolution de la fréquence de résonance est donc en accord avec l’équation 3.1 dans laquelle apparaît clairement la longueur de la structure, alors qu’aucune influence de la largeur n’y est directement identifiable.

Par ailleurs, le nombre de modes obtenus est relativement faible car la pastille piézoélectrique n’est pas adaptée pour des mesures en hautes fréquences. Aussi, les modes hors-plan en torsion sont difficilement observables. Il serait alors judicieux, pour la suite, d’intégrer à la structure un autre type d’actionnement qui permettrait, à la fois d’obtenir des modes de résonance plus élevés mais aussi de pouvoir observer d’autres modes de déformations.

Ensuite, à partir de ces premiers résultats et plus précisément à partir des spectres de résonance, il est alors facile d’en déduire le facteur de qualité de ces résonateurs.

3.1.3. Facteur de qualité.

Comme il a été vu dans le premier chapitre, en dynamique, la notion de facteur de qualité est une caractéristique importante car il définit la précision de la mesure. En pratique, le facteur de qualité est caractérisé en fréquentiel, par le rapport entre la fréquence de résonance f_r et la

bande-passante Δf à - 3dB (Eq. 3.2) et détermine alors la finesse du pic de résonance dont dépend la précision de la mesure lorsque de tels résonateurs sont utilisés dans des applications capteurs.

$$Q_{exp} = \frac{f_r}{\Delta f} \quad (3.2)$$

En d'autres termes, le facteur de qualité traduit l'énergie donnée à l'environnement par l'ensemble des pertes subies au cours d'un cycle de mouvement, par rapport à l'énergie total du système. Ces pertes d'énergie dépendent de plusieurs paramètres tels que les conditions d'utilisation, le matériau utilisé ou bien encore la géométrie de la structure. Par exemple, lorsque des structures résonantes à base de matériaux élastiques sont placées dans le vide, les pertes les plus couramment rencontrées sont dues au défaut de raideur du support ou à des pertes internes au matériau. En revanche, lorsque elles sont utilisées dans l'air, ou dans un fluide, il devient difficile de s'affranchir de l'influence du milieu environnant. Ainsi, deux pertes viennent se rajouter et concernent les pertes dues à la viscosité du fluide et, plus rarement, les pertes dues à la propagation d'une onde acoustique. Chacune de ces pertes peut être étudiée indépendamment en calculant le facteur de qualité équivalent associé. De cette façon, le facteur de qualité théorique Q_{th} peut en être déduit grâce à la relation 3.3:

$$\frac{1}{Q_{th}} = \frac{1}{Q_{visq}} + \frac{1}{Q_{acoust}} + \frac{1}{Q_{enc}} + \frac{1}{Q_{int}} \quad (3.3)$$

Dans cette expression Q_{visc} représente le facteur de qualité associé aux pertes visqueuses dues à la viscosité du fluide environnant. En effet, la densité et la viscosité d'un liquide influent sur le spectre de vibration des structures et donc, par la même occasion, sur le facteur de qualité de celles-ci. Le modèle de Sader [2] et la simplification de la fonction hydrodynamique proposée par Maali [3] permettent de quantifier ces pertes, et dans le cas de fluides élastiques tels que l'air, une expression simplifiée peut être proposée.

$$Q_{visq} = \frac{8\rho h}{l\sqrt{\rho_f\pi\eta}}\sqrt{f_r} \quad (3.4)$$

Dans l'équation 3.3, Q_{enc} représente les pertes à l'encastrement dues aux forces exercées par le levier en vibration à son encastrement, sur la face encastree de la poutre, en $x = 0$ précisément. Ces forces peuvent être décomposées en deux termes : une force de cisaillement dirigée selon

l'axe z, et un moment exercé autour de l'axe y. Lorsque l'encastrement n'est pas parfaitement rigide, cette force et ce moment se traduisent par un mouvement de la face d'encastrement. Ce mouvement incite alors la poutre à fournir un travail mécanique qui conduit à une perte d'énergie fournie au support. Ces pertes peuvent, grâce au modèle développé par Jimbo et Itao en 1968 [5] et par Hao, Erbil et Ayazi [4] en 2003, être quantifiées avec l'expression :

$$Q_{enc} = 3,966 \frac{1}{\lambda_n} \left(\frac{\cos \lambda_n + \cosh \lambda_n}{\sin \lambda_n - \sinh \lambda_n} \right)^2 \left[\frac{L}{h} \right]^3 \quad (3.5)$$

Parmi les pertes intervenant dans l'équation 3.3, on trouve également les pertes internes Q_{int} , provoquées par des variations locales de température dans la structure. Lors de la vibration de la structure, les contraintes en compression et en expansion à l'intérieur de la micropoutre induites par cette vibration entraînent un gradient de température qui conduit à des échanges thermiques au sein même de la structure. Ce phénomène est appelé thermoélasticité et peut être aussi quantifié à l'aide du modèle proposé par R. Lifshitz et M. L. Roukes [6].

$$Q_{int} = \frac{C_p \rho}{E \alpha^2 T} \left(\frac{6}{\zeta^2} - \frac{6}{\zeta^3} \frac{\sinh \zeta + \sin \zeta}{\cosh \zeta + \cos \zeta} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

Avec :

$$\zeta = h \sqrt{\frac{\omega \rho C_p}{2k}} \quad (3.7)$$

Où T est la température et α , C_p et k sont, respectivement, le coefficient linéaire de dilatation thermique, la capacité thermique massique et la conductivité thermique du matériau de la poutre.

Et enfin les dernières pertes intervenant dans l'équation 3.3 concernent les pertes acoustiques Q_{acous} qui sont engendrées par le travail fourni au milieu environnant sous forme d'ondes acoustiques. La vibration d'un microlevier dans un fluide compressible provoque une onde qui se propage dans le milieu. Cette onde représente une perte d'énergie et, est donc représentable par un facteur de qualité équivalent qui peut être exprimé par l'équation 3.8 [7]. Cependant, dans le cas d'une vibration dans l'air, ces pertes sont généralement négligées.

$$Q_{acous} = \frac{1024 \pi \mu \omega \int_{x=0}^L W^2(x, \omega) dx}{\rho_0 c_0 (k_0 l)^4 \int_{\theta=0}^{\pi} \sin^3 \theta \left| \int_{x=0}^L W(x, \omega) e^{-ixk_0 \cos \theta} dx \right|^2 d\theta} \quad (3.8)$$

Si le facteur de qualité peut être dans certain cas caractérisé théoriquement, il peut aussi, en pratique, être déterminé à l'aide de l'équation 3.2 et à partir des spectres de résonance obtenus précédemment avec le vibromètre qui donne directement la bande passante à -3dB.

Le facteur de qualité dépend de la fréquence de résonance, il convient alors de représenter celui-ci en fonction de la fréquence. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 61 et ont été obtenus dans l'air à une température de 19°C.

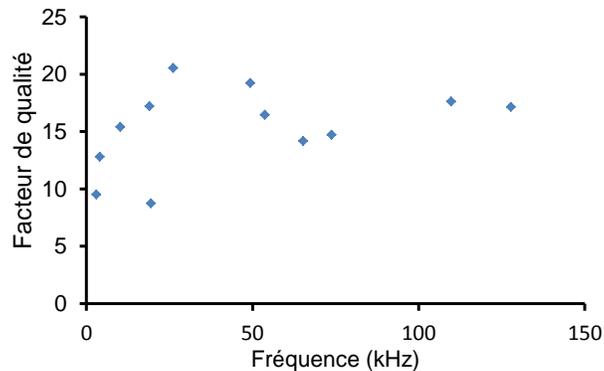


Figure 61: Détermination expérimentale du facteur de qualité en fonction de la fréquence.

On peut noter sur la Figure 61 que les valeurs de facteur de qualité obtenues sont relativement faibles comparées, par exemple, à celles obtenues pour des matériaux plus rigides tels que le silicium qui sont généralement de l'ordre de 1500 dans l'air [19]. En effet, les polymères sont connus pour leurs propriétés viscoélastiques qui peuvent affecter leur comportement dynamique et de surcroît être à l'origine des résultats obtenus dans cette étude. Ces propriétés viscoélastiques représentent les propriétés mécaniques intrinsèques au matériau, il est alors opportun d'étudier ces propriétés afin d'identifier les origines de ce comportement dynamique.

3.1.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'un matériau traduisent leur caractère plus ou moins rigide. Elles se caractérisent, notamment, par le module d'Young E du matériau qui représente le lien entre la contrainte et la déformation du matériau. A titre d'exemple, un matériau fortement rigide

tel que le silicium sera caractérisé par un module d'Young élevé (169 GPa cas du silicium), à l'inverse des matériaux peu rigides tels que les polymères seront caractérisés par de faibles modules d'Young (qq GPa). Pour des structures rigides purement élastiques, le module d'Young représente la composante élastique du matériau. Dans le cas de modes de vibration hors-plan en flexion, il est possible, à partir de l'expression de la fréquence de résonance (Eq. 3.1), de remonter au module d'Young du matériau.

$$E' = \frac{4\pi^2 f_n^2 L^4 12\rho}{\lambda_n^4 h^2} \quad (3.10)$$

Toutefois, dans le cas d'un matériau viscoélastique, s'ajoute au module d'Young élastique E' une composante visqueuse E'' . Dans ce cas, le module d'Young se représente sous une forme complexe E^* dont la partie imaginaire E'' reflète l'énergie dissipée due à l'amortissement visqueux du matériau et la partie réelle E' l'énergie stockée dans la structure.

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.11)$$

Des études réalisées [8] ont montré que ce caractère viscoélastique se traduit par une variation de ses deux composantes élastique E' et visqueuse E'' avec la fréquence tel que le montre la Figure 62. Les mesures de Figure 62 ont été réalisées par DMA (Dynamical mechanical analysis). Cet outil de caractérisation consiste à appliquer entre les deux extrémités d'un échantillon, une contrainte sinusoidale tout en générant une force de traction constante au-dessus de cet échantillon. Cet outil ne permet, cependant, pas d'obtenir des mesures sur une gamme de fréquence importante et les résultats de la Figure 62, obtenus pour des fréquences en dessous de 100 Hz, ont été déterminés par correspondance température-fréquence.

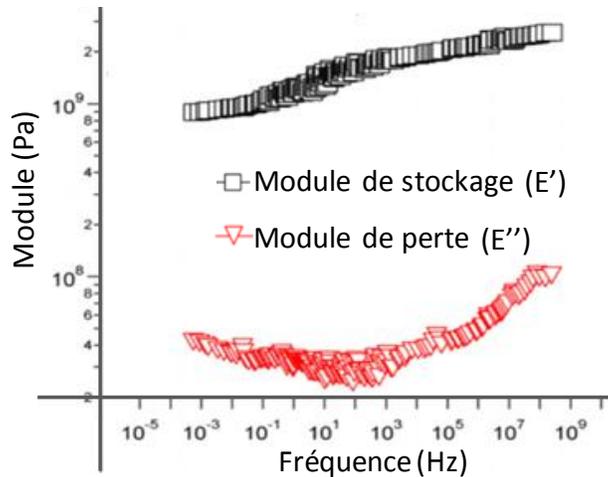


Figure 62 : E' (module de stockage) et E'' (module de perte) de la SU-8 en fonction de la fréquence. Mesures obtenues par DMA (Dynamical mechanical analysis)[8].

Sur la Figure 62, on peut remarquer que le module de stockage et le module de perte, représentant respectivement la composante élastique et visqueuse, augmentent avec la fréquence. L'expression 3.10 permet de remonter au module d'Young élastique à partir des valeurs obtenues dans la section précédente. Ainsi, il est possible de regarder, de notre côté, l'évolution de la partie réelle du module d'Young en fonction de la fréquence. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure qui suit :

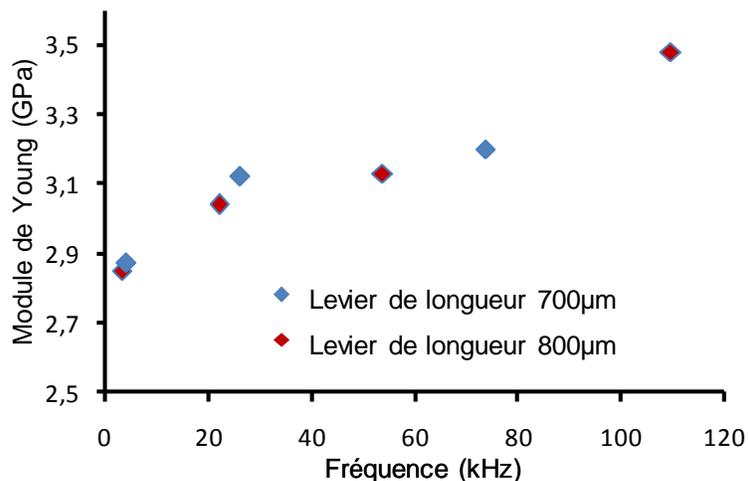


Figure 63 : Partie réelle E' du Module d' Young en fonction de la fréquence de résonance déterminée à partir des modes en flexion de leviers SU-8 caractérisés par une largeur de $150\mu\text{m}$ et une épaisseur de $9\mu\text{m}$.

Tout d'abord, on peut noter sur la Figure 63, que les faibles valeurs de E' obtenues sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [8]. De telles valeurs traduisent le caractère flexible des matériaux polymères.

D'autre part, sur cette figure, on remarque bien une variation de la partie réelle du module d'Young en fonction de la fréquence avec une tendance à augmenter. Ces résultats sont également en accord avec ceux exposés précédemment. Toutefois, ces valeurs ne sont pas tout à fait superposables car les paramètres de fabrication ne doivent probablement pas être identiques. En effet, un nombre important de paramètres tels que la température de recuit, la réalisation ou non d'un hard-bake ou bien la dose d'exposition peuvent influencer les propriétés mécaniques de la SU-8. Mais ces résultats confirment, néanmoins, le caractère viscoélastique du matériau qui peut être responsable de pertes supplémentaires et donc, d'une baisse du facteur de qualité.

En effet, ces caractéristiques viscoélastiques affectent directement le facteur de qualité de ces structures à la résonance, car les pertes générées par l'amortissement visqueux du matériau doivent être considérées dans l'Eq 3.3. En effet, cela signifie que de l'énergie est perdue à chaque cycle de vibration. Le rapport entre l'énergie perdue par l'amortissement du matériau et l'énergie stockée s'exprime alors par le rapport entre le module de perte E'' et le module de stockage E' comme le montre l'équation ci-dessous [9].

$$\frac{1}{Q_{\text{viscoelast}}} = \frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad (3.12)$$

Où $\tan \delta$ est le tangent de perte, et δ représente l'angle de phase entre la déformation et la contrainte.

A partir de la Figure 62 il est alors possible de quantifier d'une façon approximative, les pertes causées par l'amortissement du matériau. En les comparant avec les valeurs théoriques du facteur de qualité total calculées à partir de l'équation 3.3 et les valeurs expérimentales obtenues dans cette étude, on peut évaluer l'implication des pertes dues à la viscoélasticité du matériau pour le facteur de qualité (TABLEAU 3).

Fréquence (kHz)	Q_{exp}	Q_{th}	$Q_{viscoelast}$ (Figure 3)	$Q_{tot-th} = 1/(1/Q_{th} + 1/Q_{viscoelast})$
Géométries	L=600 μ m. l= 150 μ m. h=9 μ m			
21,974	19,92	451,23	7,7	7,7
53,73	16,45	1122,41	6,6	6,6
Géométries	L=700 μ m. l= 150 μ m. h=9 μ m			
4,018	12,79	183,52	8,3	8,1
26,094	20,54	624,36	7	7

TABLEAU 3 : Récapitulatif des différentes pertes intervenant dans le processus de vibration.

On peut remarquer, d'après ces calculs, que les pertes viscoélastiques dominent sur les autres pertes ; ces résultats corroborent ceux obtenus dans des travaux antérieurs [9], qui ont montré, également, que le mécanisme dominant d'amortissement est celui dû au comportement viscoélastique du matériau pour des microrésonateurs en SU-8. De plus, même si les valeurs ne sont pas superposables, une tendance similaire est observable entre Q_{tot-th} et Q_{exp} . Ainsi, l'expression du facteur de qualité des résonateurs organiques peut être simplifiée de la façon suivante :

$$Q = \frac{E'}{E''} = \frac{1}{\tan \delta} \quad (3.13)$$

On peut alors considérer que les pertes totales de ces résonateurs organiques sont ramenées aux pertes causées par le comportement viscoélastique du matériau. Une amélioration du facteur de qualité pourra alors se faire en contrôlant les caractéristiques mécaniques du matériau. C'est pourquoi, il est intéressant d'identifier les paramètres qui pourraient affecter les propriétés viscoélastiques du matériau.

En regardant de plus près les travaux cités précédemment [9], deux paramètres ayant une influence sur le comportement viscoélastique du matériau ont été clairement identifiés. Ces paramètres sont la fréquence et la température. La Figure 64.a présente l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence dans laquelle une augmentation peut être observée lorsque la fréquence augmente. Ainsi, pour augmenter le facteur de qualité, il faudrait diminuer la fréquence d'utilisation des résonateurs, mais cela s'accompagnerait également d'une perte de sensibilité des structures, ce qui réduirait leur capacité à être utilisées en tant que capteur masse. D'autre part, comme le montre la Figure 64.b la température affecte aussi le comportement viscoélastique du matériau.

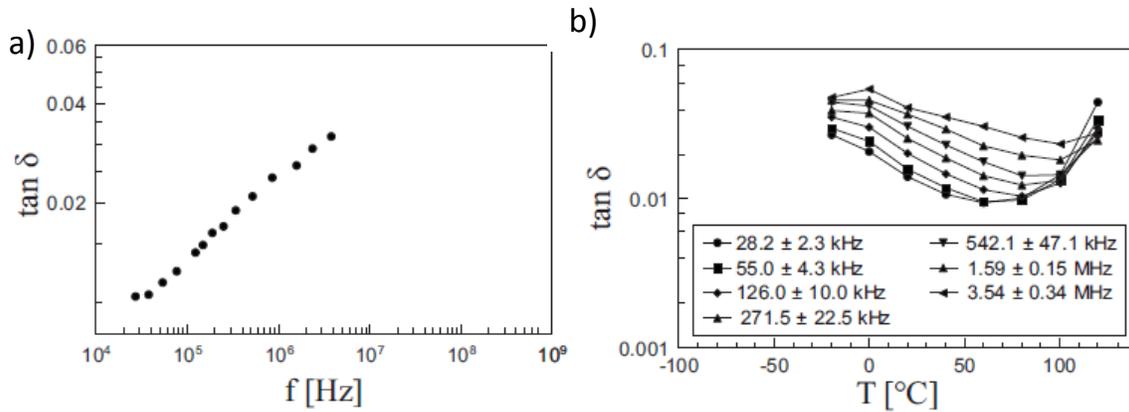


Figure 64 : Évolution du tangent de perte pour différentes longueurs de leviers SU-8 : a) en fonction de la fréquence et b) en fonction de la température. [9]

Dans le cas de la Figure 64.b, la température a été contrôlée à l'aide d'une cellule Peletier placée sous des structures en SU-8 de type microlevier. Sur cette figure, on peut noter que le $\tan \delta$ diminue avec la température jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle le $\tan \delta$ commence à augmenter. Dans ces travaux, cette température pour laquelle le $\tan \delta$ est à son minimum, a été identifiée comme étant le commencement de la phase de transition vitreuse du matériau (autour de 80°C).

En outre, comme le $\tan \delta$ représente le rapport entre E'' et E' (Eq. 5), une telle diminution peut être due alors, soit à une augmentation E' soit à une diminution de E'' . Si on considère la première hypothèse, cela voudrait dire que la rigidité de la structure augmente avec la température ; or, au contraire, comme le montre la Figure 65, une hausse de la température diminue la rigidité du matériau

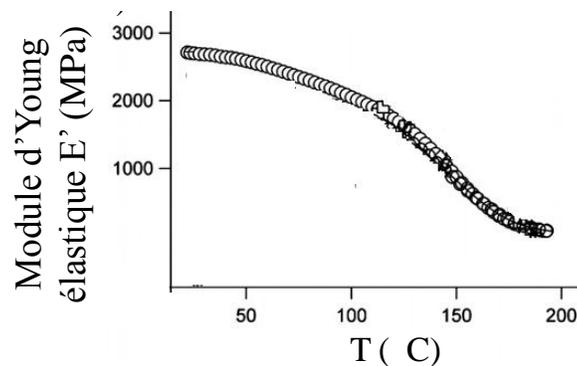


Figure 65 : Module d'Young élastique en fonction de la température, mesures réalisées par DMA [8].

De cette remarque, on peut alors penser que cette baisse du $\tan \delta$ est la conséquence d'une diminution du E'' qui décroîtrait avec la température et ce, de façon plus substantielle que E' . Le facteur de qualité étant inversement égal au $\tan \delta$, son évolution en fonction de la température devrait alors être inversement proportionnelle à celle du tangent de perte, et un pic maximum du facteur de qualité devrait alors être observé à cette même température de début de transition vitreuse.

Il devient alors intéressant de développer un dispositif qui permettrait de générer un échauffement interne de la structure afin de contrôler les propriétés viscoélastiques du matériau et cela, en vue d'obtenir une amélioration du facteur de qualité.

3.2. INTÉGRATION DE L'ACTIONNEMENT

3.2.1. Introduction

La question de savoir comment augmenter le facteur de qualité des résonateurs organiques suscite un réel intérêt. En effet, récemment, diverses méthodes ont été proposées. Par exemple, afin de contrecarrer l'effet négatif du facteur de qualité relativement faible, un fonctionnement en boucle fermée a été utilisé pour des microleviers en polymère, mais cette méthode revient à une augmentation artificielle du facteur de qualité [10]. Comme il a été vu dans le premier chapitre, une autre solution consiste à utiliser des microleviers dans des modes de vibration dans le plan afin de réduire les amortissements du fluide en milieu liquide [11]. Mais, pour obtenir des modes longitudinaux par exemple, cela requiert, le plus souvent, une couche piézoélectrique prise en étau entre deux électrodes. Ainsi, la fabrication de tels résonateurs nécessite des étapes de fabrication supplémentaires, et cela va à l'encontre de nos objectifs qui visent à augmenter la simplicité et à réduire le coût de fabrication des MEMS organiques. Dans la section précédente, l'influence de la température sur les propriétés viscoélastiques du matériau a été mise en exergue. Il devrait alors être possible d'améliorer le facteur de qualité des MEMS organiques en contrôlant les propriétés viscoélastiques du matériau, par l'application d'un échauffement local dans la structure

Par ailleurs, l'actionnement piézoélectrique externe employé précédemment, ne permet pas l'utilisation de ces structures résonantes à des modes de résonance élevés. Or la grande flexibilité des polymères devrait permettre d'obtenir des amplitudes de mouvement suffisamment importantes pour détecter un certain nombre de modes supérieurs de résonance.

Il serait alors judicieux d'intégrer à la structure un actionnement dynamique qui ne serait pas limité en fréquence et à partir duquel il serait possible d'appliquer un échauffement dans la structure. C'est pourquoi, dans ces travaux, une méthode simple pour contrôler thermiquement les propriétés viscoélastiques de la SU-8, est proposée afin d'améliorer le facteur de qualité de ces résonateurs en SU-8. Pour cela le dispositif d'actionnement a été modifié afin de contrôler précisément la température par effet électrothermique, d'une part et, d'autre part pour permettre l'actionnement dynamique intégré de ces mêmes structures. Dans cette partie, le fonctionnement et la fabrication de ce nouvel actionnement seront détaillés. Les différents effets impliqués par ce dispositif seront également étudiés dans les modes statique et dynamique. Et après cela, l'efficacité de ce nouveau concept sera présentée.

3.2.2. Description du dispositif.

Afin d'améliorer le dispositif, il peut être judicieux d'intégrer aux leviers un actionnement efficace qui permette à la fois d'utiliser les structures sur une gamme de fréquences importante et de contrôler les propriétés viscoélastiques du matériau par effet électrothermique et cela, dans l'ambition d'optimiser les performances de ces résonateurs organiques. Dans le chapitre 1, il a été vu que l'actionnement dynamique peut être réalisé selon plusieurs méthodes comprenant l'actionnement électrostatique [10], électromagnétique [12] ou l'actionnement électrothermomécanique [13].

De prime abord, l'actionnement électrothermomécanique pourrait sembler intéressant puisqu'il permet à la fois de générer les oscillations de la structure par l'application d'un courant alternatif, et permettrait, par l'application d'un courant continu, d'induire un échauffement local dans la structure par effet électrothermique. Toutefois, un échauffement périodique dans la structure affecterait également les propriétés viscoélastiques du matériau et rendrait alors délicat le contrôle de ces propriétés en mode statique

Il a été vu aussi que l'actionnement électromagnétique peut induire également un effet électrothermique en raison l'échauffement résistif par effet Joule, de la piste conductrice lors de l'application d'un courant électrique. Cet effet doit pouvoir être exploité en statique en appliquant un courant continu DC et réduit en dynamique en injectant un courant alternatif (AC) de faible amplitude.

Dans ce cas, l'actionnement dynamique des microleviers en polymère est généré par une force électromagnétique de Laplace. Pour cela, les structures sont montées au-dessus d'un aimant externe, et la force de Laplace est ensuite exercée par un courant électrique alternatif (AC), passant à travers une piste d'or déposée sur la structure. La Figure 66 montre un schéma du microlevier actionné par la force de Laplace (Figure 66). Dans cette configuration, les leviers résonants ne sont plus limités en fréquence comme c'était le cas avec la pastille piézoélectrique et devrait offrir la possibilité d'obtenir des modes de résonance à des fréquences plus élevées.

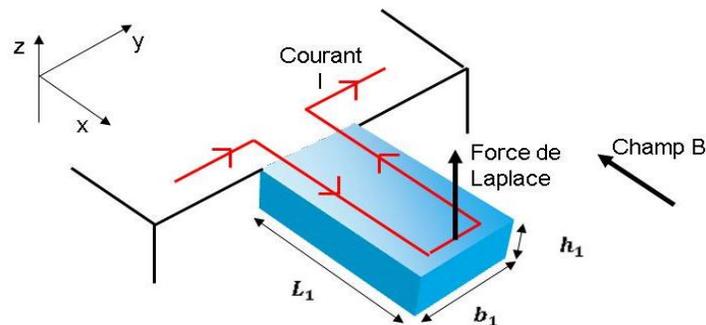


Figure 66 : Schéma descriptif de l'actionnement électromagnétique.

Aussi, dans cette configuration, l'application d'un courant électrique continu (DC) entraînerait, entre autre, un effet électrothermique causé par un échauffement résistif de la piste conductrice par effet Joule. A partir de là, une température initiale constante pourra être appliquée dans la structure.

Ainsi en utilisant ces deux effets simultanément, à savoir l'actionnement électromagnétique dynamique et l'effet électrothermique en statique, il devrait être possible de mettre en vibration la structure tout en contrôlant thermiquement les propriétés viscoélastiques de la SU-8. Tel que le montrera la partie qui suit, cette approche représente une méthode simple de mise œuvre pour améliorer les performances de ces résonateurs organiques.

3.2.3. Mise en œuvre de l'actionnement intégré

Pour assurer l'actionnement électromagnétique et le contrôle de la température dans la structure, une piste conductrice en or doit être déposée à la surface de celle-ci, afin de pouvoir y faire circuler un courant électrique. Dans ces travaux, la structuration des pistes en or sur le substrat est réalisée par évaporation thermique au travers d'un micropochoir fait en SU-8. Le procédé de fabrication du micropochoir diffère légèrement de celui effectué dans le chapitre

précédent, lors de la structuration du PMMA. Dans le cas présent, l'épaisseur de la couche d'or ne dépend plus de celle du micropochoir mais de la durée d'évaporation. L'utilisation d'un pochoir bicouche n'est alors plus nécessaire et, afin de réduire les étapes de fabrication, un pochoir monocouche a été préféré. Une épaisseur de SU-8 de 40 μm s'est avérée idéale car elle permet d'assurer à la fois, la résolution du micropochoir exigée par les piste en or et la manipulation aisée de ce même pochoir et, ce en réduisant les étapes de fabrication.

L'épaisseur du pochoir ainsi définie, les pistes en or ont été déposées, avant la couche structurale, sur un substrat toujours recouvert d'une couche sacrificielle d'Omnicoat® tel qu'illustré sur la figure ci-dessous.

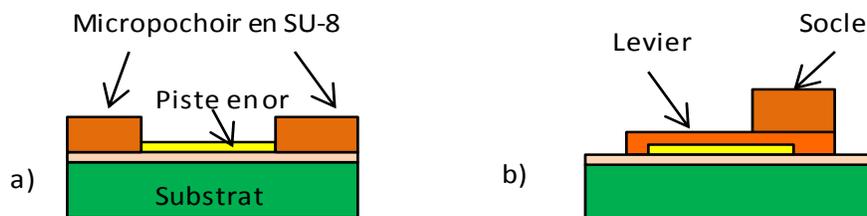


Figure 67 : Schéma du procédé de fabrication intégrant la piste en or. a) Dépôt de la piste en or par évaporation thermique au travers d'un pochoir. b) Fabrication du levier par-dessus la piste.

Le plaquage du pochoir sur le substrat doit être parfaitement maîtrisé afin d'éviter qu'il se décolle durant l'étape de vide précédant l'évaporation. De cette façon, des pistes en or caractérisées par une épaisseur de 100 nm et une largeur allant de 15 à 25 μm ont alors été réalisées comme le montre la Figure 68.

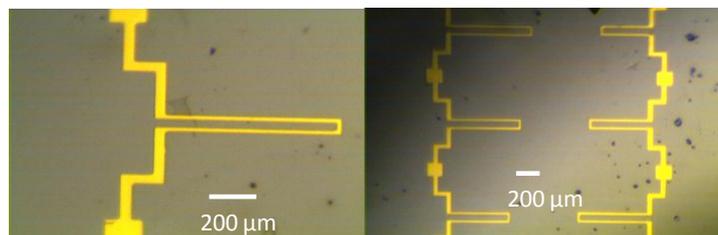


Figure 68 : Image optique d'un dépôt de pistes en or structurées sur le substrat par évaporation thermique au travers d'un micropochoir.

La fabrication successive des leviers et de leur socle par-dessus les pistes en or a été réalisée par photolithographie selon les protocoles décrits dans le chapitre 2. Les structures résultantes sont ensuite libérées et transférées sur un autre substrat par la méthode de report également présentée dans le chapitre 2. De cette façon, des structures en SU-8 intégrant une piste conductrice en or ont été réalisées tel que le montre la Figure 69.

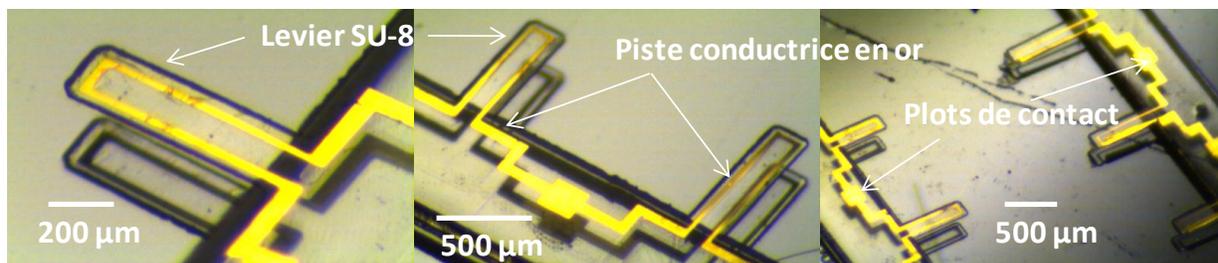


Figure 69 : Structures en SU-8 intégrant la piste en or.

Pour permettre à un courant de circuler à travers les pistes conductrices, il est nécessaire que ces puces de microleviers soient connectées à un générateur externe. Pour cela, ces puces ont été montées sur un PCB dont les lignes conductrices peuvent être reliées par des fils, aux plots d'or présents sur la structure (Figure 70). Cette étape de câblage est particulièrement délicate car cette étape ne peut être réalisée avec les câbleuses standards en raison de la faible adhérence de la piste en or sur la SU-8. Ce câblage a alors été réalisé manuellement en utilisant une résine époxy conductrice 1901-S afin de coller les fils d'or sur les plots conducteurs et sur les lignes conductrices du PCB.

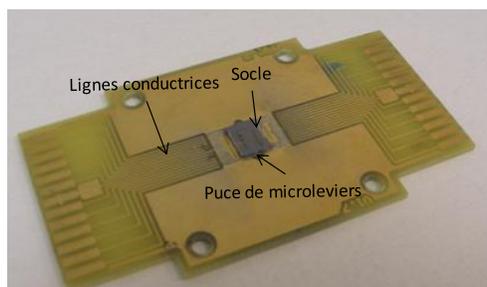


Figure 70 : Puce de microleviers montée sur un support PCB.

Ensuite pour assurer l'actionnement électromagnétique, un aimant doit être placé à proximité des leviers afin de générer le champ magnétique nécessaire. Un aimant est alors introduit dans une monture en PVC sur laquelle est fixé le support PCB (Figure 71.b). De plus, afin de permettre l'utilisation des structures en milieu liquide, une cellule peut être intégrée au niveau des structures, en ajoutant par-dessus un capot en téflon (Figure 71.c et d). Enfin, pour faciliter la connexion du dispositif à un générateur externe, le support PCB est relié à des connecteurs associés à chacune des lignes conductrices du PCB, qui permettent d'alimenter les pistes en or (Figure 71.e).

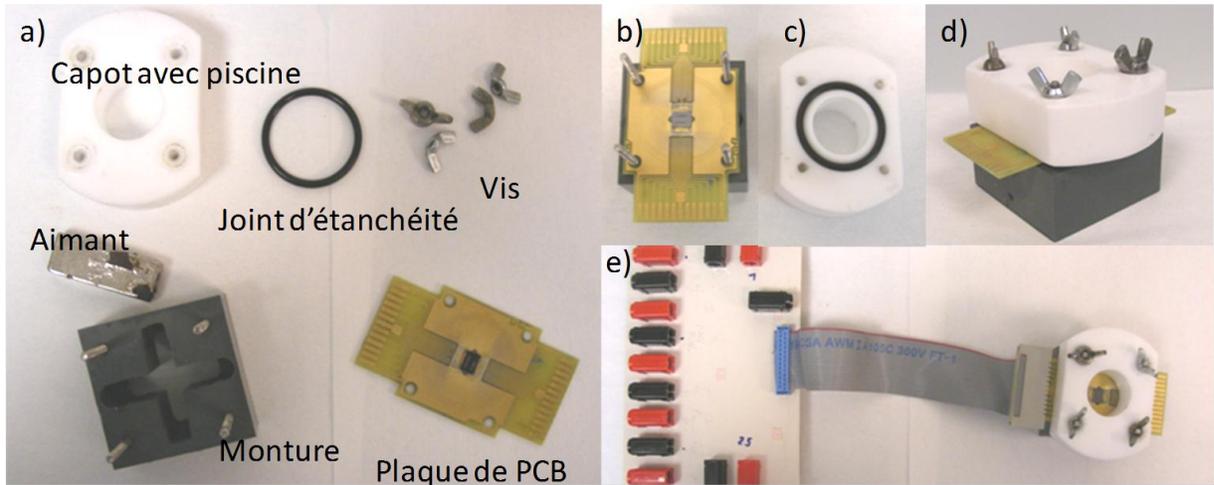


Figure 71 : a) Différents éléments intervenant dans le dispositif. b) Support PCB fixé sur la monture dans laquelle l'aimant a été placé. c) Joint d'étanchéité placé sur le capot en téflon. d) Le PCB fixé entre la monture et le capot en téflon. e) Plaquette de PCB connecté à un circuit pouvant être relié à une source d'alimentation.

L'actionnement électromagnétique dynamique des microleviers en polymère est alors possible en appliquant un courant électrique alternatif (AC). Cette configuration permet aussi une utilisation de ces résonateurs organiques en milieu liquide ce qui n'était pas le cas avec l'actionnement piézoélectrique externe. Par ailleurs, en appliquant un courant continu dans la piste conductrice intégrée sur la surface des microleviers, cela devrait induire un effet électrothermique statique permettant ainsi, un contrôle thermique des propriétés viscoélastiques de la SU-8. Cela constituerait alors une méthode simple et efficace pour améliorer le facteur de qualité de ces microrésonateurs organiques. Cependant, pour exploiter cette méthode efficacement, cela exige une caractérisation complète du dispositif et des différents effets mis en jeu lors de l'utilisation simultanée de ces deux actionnements.

3.2.4. Caractérisation du dispositif.

Dans le cas présent, l'actionnement électromagnétique sera essentiellement utilisé en dynamique, pour créer la vibration des structures, et l'effet electrothermomécanique sera préféré dans le mode statique afin de générer un échauffement initial constant dans la structure. Toutefois, ces deux effets peuvent intervenir aussi bien dans le mode statique que dans le mode dynamique ; alors, pour en avoir une utilisation appropriée et précise, il faut être capable d'identifier clairement l'influence de ces deux effets sur le comportement statique et dynamique du microlevier.

3.2.4.1. Étude statique

Un courant électrique continu (DC) appliqué dans la piste conductrice peut générer une composante statique de force de Laplace et/ou une réponse électrothermomécanique statique en raison des différents coefficients de dilatation thermique entre la SU-8 (52 ppm/K) et l'or (14 ppm/K). L'association en statique de l'actionnement électromagnétique et électrothermique, peuvent entraîner une déflexion de la structure.

Afin de quantifier ce phénomène et de déterminer l'influence de ces deux effets combinés sur la réponse statique du levier, une tension continue a été appliquée aux bornes de la piste en or.

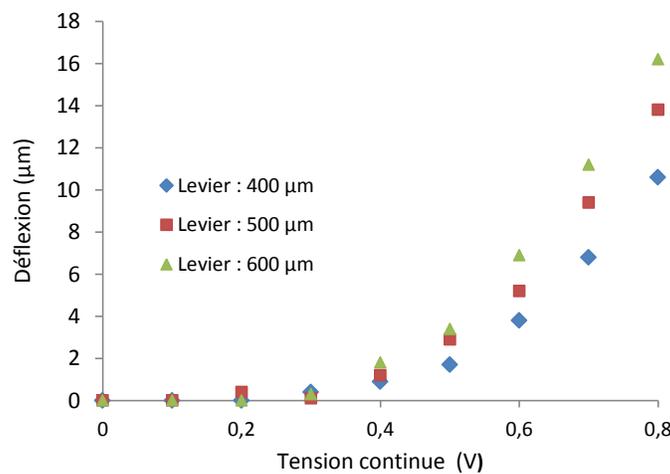


Figure 72 : Déflexion statique du levier en fonction de la tension continue appliquée pour différentes longueurs de leviers SU-8 caractérisés par une épaisseur de 9 μm et une largeur de 150 μm.

Sur la Figure 72, l'actionnement statique résultant de l'effet électromagnétique et/ou électrothermomécanique est clairement identifiable, avec une amplitude de déformation plus élevée pour les structures de longueur plus importante.

Cependant, pour avoir un contrôle précis de l'effet thermique, il convient de déterminer dans quelle proportion interviennent l'un et l'autre de ces deux effets dans la réponse mécanique du levier. Alors, pour bien dissocier l'influence de ces deux effets, des mesures de déflexion ont été effectuées dans le cas où la force de Laplace est générée vers le haut et puis dans celui où cette force est dirigée vers le bas et cela, en appliquant une tension respectivement positive et négative. Ensuite, des mesures ont été réalisées sans aimant afin d'avoir uniquement la réponse électrothermomécanique du levier.

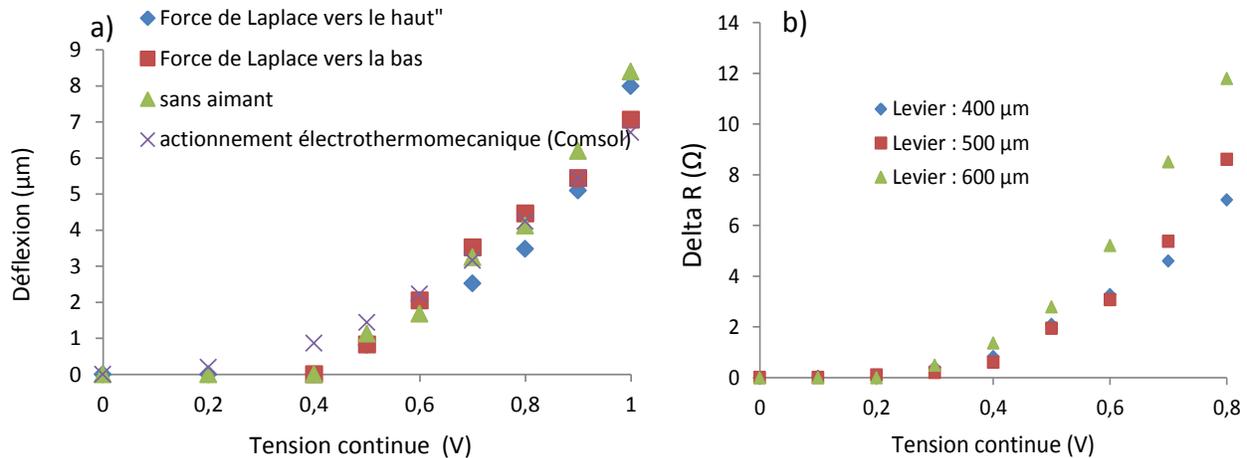


Figure 73 : a) Influence des deux types d'actionnement sur la déflexion de la structure et cela pour un levier SU-8 caractérisé par une longueur de 400µm, une largeur de 150µm et une épaisseur de 9 µm. b) Évolution de la résistance de la piste en or en fonction de la tension appliquée, pour une structure de même géométrie en épaisseur et en largeur.

La Figure 73.a présente les déflexions ainsi mesurées. Aucune différence notable ne peut être observée lorsque seul l'actionnement électrothermomécanique est utilisé et lorsqu'une force de Laplace est générée, soit vers le haut, soit vers le bas. L'écart entre les différentes mesures est principalement dû à l'incertitude causée par la grande transparence de la SU-8, ce qui rend les mesures optiques, quelquefois, difficiles à effectuer. A partir de ces résultats, il est clair que l'actionnement statique électrothermomécanique domine sur l'actionnement électromagnétique statique. Le résultat théorique effectué par modélisation par éléments finis (Comsol) dans le cas d'un actionnement électrothermomécanique, confirme la tendance de la déflexion obtenue pour les mesures expérimentales. Par ailleurs, on peut noter qu'en dessous d'une tension de 0,4V aucune déflexion ne peut être observée, ainsi, on peut penser que l'effet thermique peut être négligé en dessous de cette valeur. Pour corroborer cette hypothèse, il est intéressant de regarder l'influence de la tension sur la résistance de la piste conductrice. En effet, l'effet électrothermique résulte de l'échauffement de la résistance se traduisant par une augmentation de cette dernière. Pour cela, le courant à travers la piste conductrice a été mesuré pour chaque valeur de tension appliquée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 73.b et montre effectivement que la résistance ne varie qu'à partir d'une tension appliquée de 0,3V, ce qui correspond à une puissance de 1 mW. Notons, par ailleurs, que la variation de résistance obtenue résulte de la combinaison de l'effet thermique et d'un effet de jauge de déformation.

A présent, nous pouvons affirmer que l'effet thermique peut être négligé en dessous de cette valeur de puissance et ce, d'autant plus que d'autres travaux ont présenté les mêmes résultats [13].

D'autre part, l'échauffement de la résistance résulte de la dissipation de la puissance par effet Joule par la piste conductrice dans la structure, il convient alors, maintenant que l'effet électrothermique a été identifié comme étant l'effet dominant dans la réponse statique du levier, de raisonner non plus en termes de tension continue mais en termes de puissance continue.

A présent, il peut être utile de déterminer la température associée à la puissance continue appliquée. Pour ce faire, les structures ont été chauffées dans une étuve et la résistance aux bornes de la piste conductrice a été relevée pour plusieurs valeurs de température. Les valeurs obtenues ne sont pas d'une très grande précision, elles permettent, néanmoins, d'avoir une idée approximative de la température associée à la puissance continue appliquée. Les résultats obtenus pour un levier caractérisé par une résistance de 268Ω et une longueur de $380 \mu\text{m}$, une largeur de $150 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $9 \mu\text{m}$ sont présentés ci-dessous.

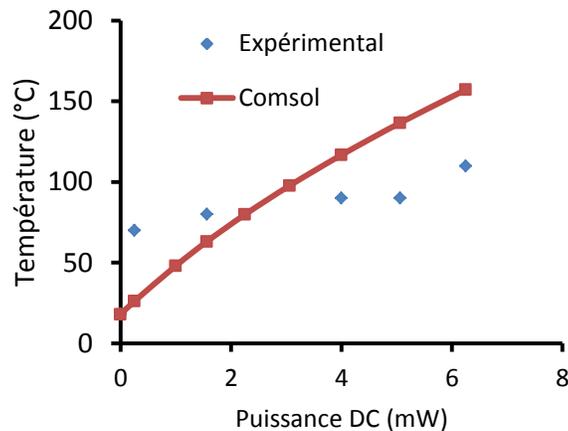


Figure 74 : Température en fonction de la puissance continue appliquée pour un levier caractérisé par une longueur de $380 \mu\text{m}$, une largeur de $150 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $9 \mu\text{m}$ et de la piste conductrice présente une résistance de 268ohm

La température de transition vitreuse de la SU-8 se situe généralement au-delà 110°C [9], ainsi, dans le cas présent, pour atteindre un tel échauffement dans la structure, il faudrait appliquer une puissance continue supérieure à 7 mW d'après les résultats expérimentaux de la Figure 74.

D'autre part, puisque cette méthode de chauffage local a pour objectif d'augmenter la température du polymère près de son Tg au niveau du début de la transition vitreuse ; on peut

s'attendre à voir une réorganisation amorphe des microstructures à une telle température. Il est alors opportun, afin de s'assurer de la longévité d'une telle technique en termes de dérive des propriétés viscoélastiques du matériau par rapport à un cycle de chauffage et de refroidissement, de regarder l'influence de cet échauffement sur la déflexion du levier lors d'un tel cycle.

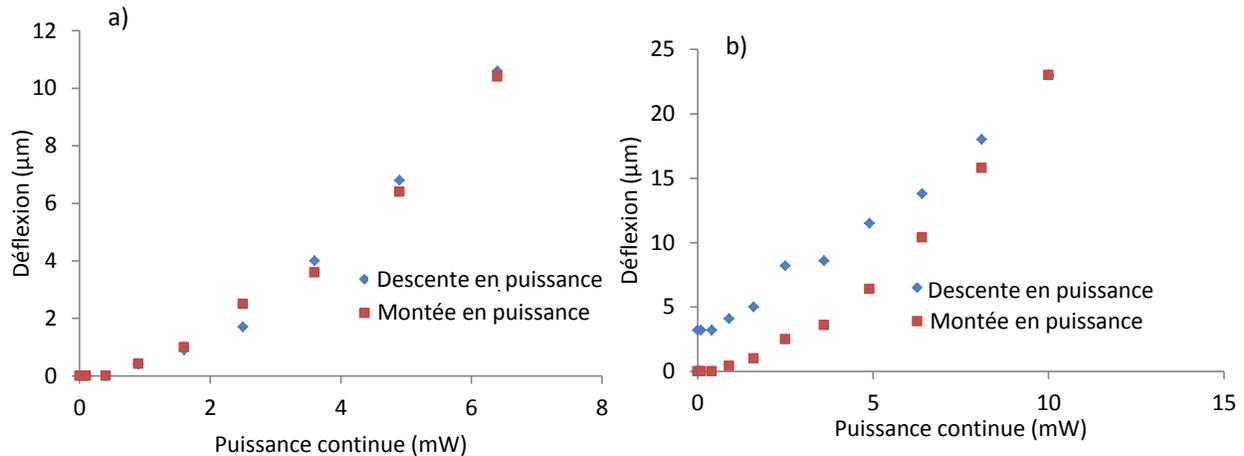


Figure 75 : Déflexion d'un levier SU-8 caractérisée par une longueur de $400\mu\text{m}$, une largeur de $150\mu\text{m}$ et une épaisseur de $9\mu\text{m}$ lors d'un cycle de montée et descente en puissance : a) pour une puissance inférieure à 7mW et b) pour une puissance allant jusqu'à 10mW .

Après un cycle de chauffage et de refroidissement aucun effet d'hystérésis ne peut être observé si la puissance électrique ne dépasse pas 7mW (Figure 75.a). A cette puissance, la température générée (100°C) est encore en dessous de sa température de transition vitreuse. En revanche, si cette valeur est dépassée, la structure ne revient pas à sa position initiale (Figure 75.b) car l'échauffement induit est trop important, créant ainsi un effet d'hystérésis dû au changement irréversible des propriétés mécaniques de la SU-8. On peut alors penser que, en dessous de 7mW , la structure ne sera pas affectée par l'échauffement généré durant les cycles de montée et de descente en température.

3.2.4.2. Réponse fréquentielle.

La réponse fréquentielle générée par l'actionnement intégré peut résulter de l'effet électrothermomécanique et / ou de l'effet électromagnétique.

Dans le cas d'un actionnement électromagnétique, un courant alternatif ayant une fréquence f , résultat de la déflexion causée par la force de Laplace, provoque une oscillation des structures à la fréquence f . Au contraire, dans le cas d'actionnement électrothermomécanique par effet Joule, un courant alternatif (sans offset) caractérisé par une fréquence f produit des

oscillations de température à l'intérieur du levier à une fréquence $2f$, conduisant à une oscillation thermomécanique également à $2f$ [17].

L'oscillation résultant de la force de Laplace a la même fréquence que le courant d'oscillation, ce qui conduit à une réponse thermomécanique égale à deux fois la fréquence d'actionnement. L'objectif étant de contrôler la température à l'intérieur de la structure, les oscillations thermomécaniques se doivent alors d'être considérées aussi en dynamique et l'influence de chacun de ces deux actionnements sur la réponse dynamique des structures mérite alors d'être étudiée. Afin de trancher sur la question, des mesures ont été effectuées avec et sans aimant (Figure 76).

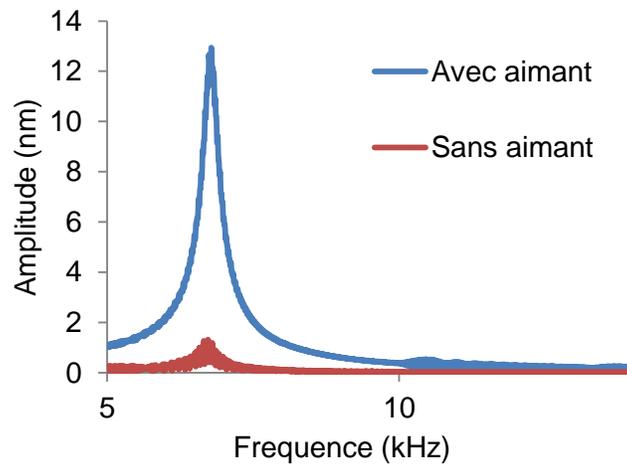


Figure 76 : Influence des deux actionnements sur le comportement dynamique de la structure obtenue avec un courant alternatif d'amplitude de $40\mu A$.

D'après la Figure 76, on peut remarquer que l'amplitude du pic de résonance observée avec l'aimant est dix fois plus élevée que celle mesurée sans aimant. Comme la fréquence de résonance due à l'effet thermomécanique est égale au double de la fréquence de résonance réelle f [17], la réponse électrothermomécanique devrait être à $2f$. Ainsi, le pic observé à la fréquence f , lorsque la mesure est réalisée sans aimant, ne peut pas résulter de l'actionnement électrothermomécanique, mais de l'actionnement électromagnétique provoqué par le champ magnétique terrestre.

Par ailleurs, aucune réponse n'a été observée à $2f$ (avec et sans aimant), montrant que l'amplitude du courant alternatif appliqué ($I_{max} = 40\mu A$) est trop faible pour générer assez de puissance thermique pour induire un déplacement thermomécanique mesurable. Dans ces conditions, compte tenu de la puissance appliquée, les effets électrothermiques peuvent être

négligés en dynamique et l'actionnement électromagnétique devient particulièrement approprié pour le mode dynamique.

En effet, l'oscillation de ces structures organiques très flexibles peut être obtenue à densités de courant très faibles sans créer d'échauffement de la structure. Ainsi, le contrôle thermique de la structure pourra être effectué avec précision grâce à l'actionnement statique électrothermomécanique seulement, et la vibration de la structure pourra être générée par l'actionnement électromagnétique.

Maintenant que l'actionnement électromagnétique a été identifié comme le seul effet impliqué dans la réponse fréquentielle de ces structures résonantes, il convient d'étudier cette même réponse mais cette fois-ci, en termes de modes de résonance afin de définir les limites d'utilisation de ces structures résonantes. Pour cela, un courant alternatif d'amplitude 40 μA a été appliqué dans la piste en or. Le tableau ci-dessous présente les fréquences obtenues pour différents modes de résonance en utilisant l'actionnement électromagnétique.

Mode de résonance	1	2	3	4	5	6	7	
Géométrie		Longueur : 580 μm			Largeur : 150 μm			Epaisseur : 9 μm
F res. (kHz)	Flexion	8.41	53.14	150.25	295.65	491.72	772.17	1188.72
	Torsion	58,159	106,33	185,23	328,62	817,57	1033,11	-
Géométrie		Longueur : 480 μm			Largeur : 150 μm			Epaisseur : 9 μm
F res. (kHz)	Flexion	11,34	74,85	162,35	376,26	509,07	801,52	-
	Torsion	60,244	-	209,26	409,14	633,61	-	-
Géométrie		Longueur : 380 μm			Largeur : 150 μm			Epaisseur : 9 μm
F res. (kHz)	Flexion	19,39	123,22	349,74	737,24	-	-	-
	Torsion	88,96	323,97	578,2	896,03	-	-	-

Tableau 4 : Récapitulatif des différents modes de résonance pour des microleviers en SU-8 intégrant l'actionnement électromagnétique.

Un large panel de modes de résonance hors-plan, incluant les modes en torsion et en flexion, peut être maintenant observé en raison de la grande flexibilité des structures organiques et de l'actionnement électromagnétique qui n'est plus limité en fréquence. Dans certains cas, les sept premiers modes en flexion ainsi que les six premiers modes de torsion ont été observés avec le vibromètre. Cela offre la possibilité d'utiliser ces structures à des fréquences élevées, allant parfois au-delà de 1 MHz, et d'accroître de surcroît leur sensibilité. A titre d'exemple, la sensibilité massique de ces structures résonantes augmente de plus de 2 décades pour un septième mode comparé à un premier mode. L'actionnement électromagnétique intégré, comparé à la pastille piézoélectrique, offre la possibilité d'utiliser ces structures dans une plus large gamme de

fréquences. Ainsi, le potentiel en termes de sensibilité, de ces structures organiques utilisées en tant que résonateurs, est, avec l'actionnement électromagnétique, bien mieux exploité qu'avec l'actionnement piézoélectrique externe.

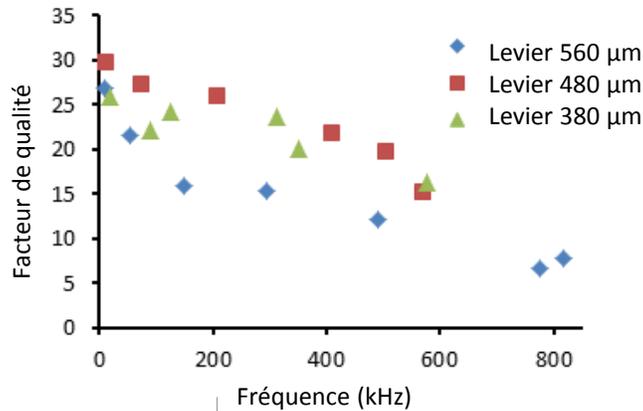


Figure 77 : Facteur de qualité en fonction de la fréquence pour les mêmes structures que précédemment.

Ensuite, la Figure 77, présente l'évolution du facteur de qualité en fonction de la fréquence. On peut noter que le facteur de qualité a tendance à diminuer. Par exemple, le facteur de qualité d'une structure caractérisée par une longueur de 380 µm diminue de 30 à basses fréquences à environ 10 à des fréquences élevées (au-dessus de 1 MHz).

Dans cette section, l'efficacité de l'actionnement électromagnétique intégré à la structure a été démontrée puisqu'il a permis de mettre en exergue le potentiel de ces structures flexibles par l'observation d'un large panel de fréquences de résonance pour des modes de vibration en flexion et en torsion. Toutefois, les faibles valeurs de facteur de qualité obtenues justifient la mise en œuvre d'une technique permettant d'améliorer cette caractéristique.

3.2.5. Influence de l'échauffement local statique sur le comportement dynamique

3.2.5.1. Réponse fréquentielle

L'objectif ici est de contrôler les propriétés viscoélastiques en agissant essentiellement sur la composante visqueuse E'' du polymère. Toutefois, la déflexion statique résultant de la réponse électrothermomécanique du levier devrait accroître la rigidité du levier à cause de la contrainte mécanique générée, ce qui se traduirait alors par une augmentation de la fréquence de résonance. Mais une hausse de la température dans la structure induit, de son côté, une diminution du

module d'élasticité (Figure 65) et peut alors faire inverser la tendance, en diminuant la fréquence de résonance. Il est alors judicieux, afin de comprendre plus précisément les phénomènes mis en jeu avec cet actionnement statique, d'identifier lequel de ces deux effets, l'effet de contrainte ou l'effet de la température, a la plus grande influence sur la réponse fréquentielle de ces résonateurs organiques. Pour cela, un offset a été ajouté au signal alternatif appliqué aux bornes de la piste conductrice. Ainsi, l'évolution de la fréquence en fonction de la puissance électrique continue (image de l'échauffement statique de la structure) a été caractérisée (Figure 78).

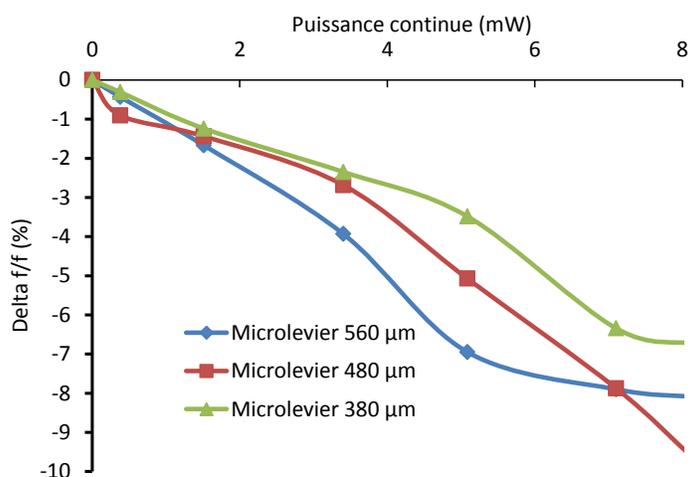


Figure 78 : Evolution de la fréquence de résonance du premier mode en flexion en fonction de la puissance appliquée pour différentes longueurs de leviers SU-8 résonants caractérisés par une épaisseur de $9\mu\text{m}$ et une largeur de $150\mu\text{m}$.

De la Figure 78, une diminution de la fréquence de résonance en fonction de la puissance appliquée et ainsi de la température, peut être observée. Dans le cas présent, la diminution spécifique de la fréquence de résonance est alors due à une baisse de rigidité de la SU-8 causée par une diminution de E' avec la température. L'influence de la déflexion statique n'a, de ce fait, pas suffisamment d'effet pour compenser la perte de rigidité due à la température. L'augmentation de la rigidité en appliquant une déflexion initiale à la structure, est une méthode souvent utilisée pour augmenter le facteur de qualité des résonateurs [18]. Dans ce cas, on ne pourra pas compter sur cet effet pour aider à améliorer le facteur de qualité, et c'est bien en agissant sur la composante visqueuse du matériau polymère que le facteur de qualité va pouvoir être optimisé.

3.2.5.2. Amélioration du facteur de qualité

Maintenant que l'influence de l'effet thermique sur la réponse fréquentielle a été étudiée, le moment est alors opportun de mettre en application cet échauffement local contrôlé dans la structure et de regarder son impact sur le facteur de qualité de ces microrésonateurs SU-8.

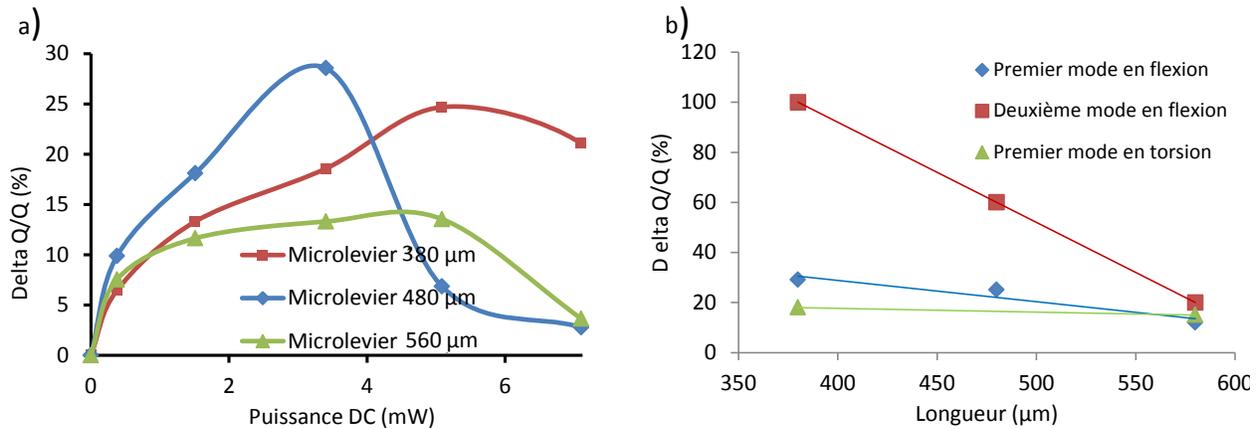


Figure 79 a) Évolution du facteur de qualité en fonction de la puissance appliquée pour le premier mode en flexion et ce, pour des leviers caractérisés par une épaisseur de 9 μm, et une largeur de 150 μm. b) Évolution du pic maximal du facteur de qualité de ces mêmes leviers en fonction de la longueur et ce, pour différents modes de résonance.

La Figure 79.a présente l'évolution du facteur de qualité des microleviers résonants pour différentes valeurs de puissance continue appliquée dans la piste conductrice de ces structures et ce, pour des leviers de différentes longueurs. L'évolution du facteur de qualité est, comme prévu, en accord avec l'évolution thermique du $\tan \delta$ rapporté précédemment. En effet, celui-ci augmente jusqu'à un pic maximal et diminue au-dessus de cette température qui devrait correspondre au début de la transition vitreuse du matériau. Aussi, si on regarde les résultats présentés sur la Figure 74, la température associée à la puissance appliquée au niveau de ce pic, est de 90°C environ. Cette valeur correspond bien au début de la phase de transition vitreuse du matériau trouvé dans les travaux antérieurs [9].

Il a été observé que la fréquence de résonance diminuait avec la puissance continue appliquée (voir la Figure 78) et qu'une hausse du facteur de qualité ne pouvait, de ce fait, être le résultat d'une augmentation de la rigidité de la structure organique. Cette hausse est alors causée par une plus grande diminution thermique du module de perte, E'' , par rapport à celle du module élastique E' , résultant à une augmentation du rapport de E'/E'' et alors du facteur de qualité.

On peut également remarquer sur la Figure 79.b, que l'augmentation du facteur de qualité est plus élevée pour des leviers de faible longueur. Cela peut s'expliquer par un échauffement local moins efficace pour des structures longues en raison du plus grand volume à chauffer. Cette figure met également en évidence une augmentation plus importante du facteur de qualité pour les seconds modes en flexion, comparé au premier mode en torsion et en flexion. En effet, une augmentation allant jusqu'à 100% du facteur de qualité est observée pour la structure caractérisée par une longueur de 380 μm alors que cette augmentation pour le premier mode en flexion et en torsion est de 25 % et 20% respectivement.

Ainsi, le facteur de qualité peut être amélioré en contrôlant les propriétés viscoélastiques du matériau par un réglage précis de la température dans la structure et cela, de façon particulièrement simple, à partir d'une piste conductrice déposée à la surface du levier. Il est, à présent, intéressant de regarder si cette méthode peut être appliquée en milieu liquide.

3.2.5.3. Optimisation du facteur de qualité en milieu liquide.

En milieu liquide, les pertes dues à l'amortissement visqueux du fluide dominant sur les pertes internes du matériau pour des microstructures à base de silicium. Dans l'air, des valeurs de facteur de qualité d'environ 1500 ont été mesurées pour le premier mode hors-plan en flexion. Dans l'eau, celui-ci ne dépasse généralement pas 2-20 [19], car les amortissements visqueux provoqués par le fluide sont substantiels.

Toutefois, dans le cas d'un microrésonateur organique, les pertes importantes causées par l'amortissement du matériau viscoélastique doivent être considérées en milieu liquide. Le contrôle des propriétés viscoélastiques de la structure organique pourrait avoir le potentiel d'améliorer le facteur de qualité du microlevier dans un liquide. Il est alors intéressant d'étudier les effets de l'échauffement local de la structure sur son facteur de qualité dans de tels milieux. Le liquide utilisé dans l'étude est le dodécane, un fluide non-conducteur caractérisé par une viscosité de 1.55cP et une densité de 746kg/m³ à 25 ° C. La Figure 80 montre l'évolution du facteur de qualité pour des valeurs croissantes de puissance continue.

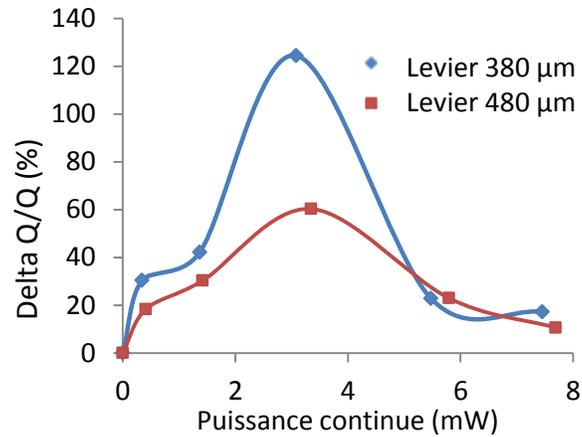


Figure 80 : Evolution du facteur de qualité en milieu liquide en fonction de la puissance appliquée pour les seconds modes en flexion de deux différents leviers caractérisés par une épaisseur de $9\mu\text{m}$, et une largeur de $150\mu\text{m}$. Le facteur de qualité initial est de 4,8 pour le levier de $380\mu\text{m}$ et 3,9 pour le levier de $480\mu\text{m}$.

Sur la Figure 80, on peut observer que le pic maximum est toujours plus important pour un levier de faible longueur. En effet, un pic maximum de 120% peut être observé pour le second mode de résonance en flexion d'un levier de longueur $380\mu\text{m}$ alors que celui de $480\mu\text{m}$ présente une hausse de 60%. La puissance associée à ces pics est de 3,5 mW environ correspondant à une température de 90°C , comme précédemment observé dans l'air. Bien que dans un liquide, les pertes dues à l'environnement ne peuvent être négligées, l'influence de l'amortissement du matériau reste encore importante. Dans notre cas, le facteur de qualité augmente de 4,8 à 10,8. Mais une plus grande hausse peut être observée dans le liquide (120%) que dans l'air (100%) car dans le liquide, les pertes dues à l'amortissement des fluides doivent être considérées. Ces pertes diminuent avec une diminution de la densité et la viscosité du fluide [21]. En outre, la température diminue la viscosité et la densité du dodécane [22]. Par conséquent, l'échauffement de la structure réduit également l'amortissement dû au fluide et augmente alors aussi le facteur de qualité. La baisse combinée des amortissements du matériau et du fluide conduit à une augmentation plus substantielle du facteur de qualité dans un liquide que dans l'air où seule la diminution de l'amortissement du matériau est prise en considération. Cependant, cet effet de la température sur le fluide ne peut pas vraiment être considéré comme un avantage, et pour contrecarrer cet effet sur le fluide, il faudrait alors trouver des matériaux de température de transition vitreuse moins élevée.

Ensuite, pour poursuivre cette étude, la méthode a été réitérée dans différents fluides de viscosité différente. Ainsi la figure ci-dessous a pu être obtenue.

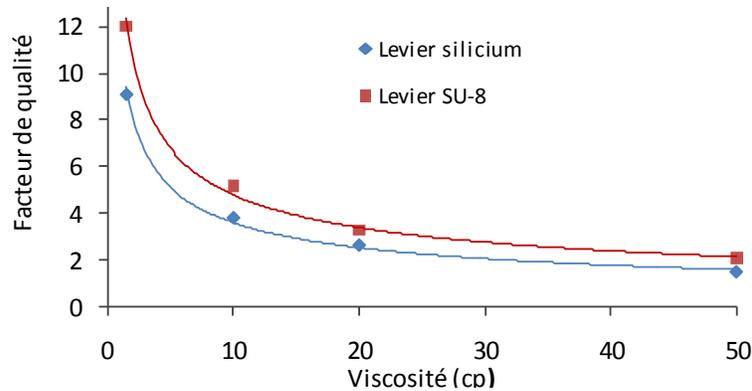


Figure 81 : Facteur de qualité en fonction de la viscosité du fluide pour le deuxième mode en flexion d'un levier en SU-8 caractérisé par une longueur de $380\mu\text{m}$, une largeur de $150\mu\text{m}$ et une épaisseur de $9\mu\text{m}$ et d'un levier en silicium caractérisé par une longueur de $1,4\text{mm}$, une largeur de $280\mu\text{m}$ et une épaisseur de $20\mu\text{m}$ et ce, pour un premier mode en flexion.

La Figure 81 montre l'évolution du facteur de qualité d'une poutre en SU-8 obtenue pour le deuxième mode en flexion en fonction de la viscosité d'huiles silicones. Cette figure présente également les mesures effectuées toujours au vibromètre d'un levier silicium pour un premier mode en flexion. Même si les géométries ne sont pas identiques, on peut, toutefois, observer que les valeurs du facteur de qualité sont comparables pour des leviers en SU-8 et en silicium pour les mêmes solutions visqueuses. Ainsi, par la simple intégration d'une piste conductrice sur les microleviers organiques, utilisée comme chauffage local, une amélioration significative de leur facteur de qualité a été réalisée avec succès. En milieu liquide, les valeurs du facteur de qualité de ces leviers organiques atteignent, à présent, celles généralement obtenues avec des leviers en silicium.

3.3. CONCLUSION

Avec l'intégration d'un actionnement amélioré, une étude sur l'influence de l'effet thermique et électromagnétique par rapport au comportement statique et dynamique des leviers, a été réalisée. Cette étude a montré que l'échauffement statique de la piste est une méthode efficace pour contrôler thermiquement les propriétés viscoélastiques du matériau structural, tandis que l'actionnement électromagnétique est une technique appropriée pour créer les oscillations de la structure permettant l'utilisation de ces résonateurs organiques à des fréquences élevées. Avec cette approche, les performances des résonateurs à base de microleviers organiques ont été améliorées avec succès. Le facteur de qualité des microleviers résonants en SU-8 a été augmenté de 100% dans l'air et 120% dans un liquide. Ces structures ont alors le potentiel d'être utilisées pour des applications capteurs dans des milieux liquides.

REFERENCES

- [1] R.D. Blevins “*Formulas for natural frequency and mode shape*” Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [2] J. Sader.” *Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope*” Journal of Applied Physics, 84 (1998) 64-76.
- [3] A. Maali, C. Hurth, R. Boisgard, C. Jai, T. Cohen-Bouhacina, J.-P. Aime “*Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids*”. Journal of Applied Physics 97(7) (2005) 074907
- [4] Z. Hao, A. Erbil, F. Ayazi “*An analytical model for support loss in micromachined beam resonators with in-plane flexural vibrations*” Sensors and Actuators A 109 (2003) 156-164.
- [5] Y. Jimbo, K. Itao “*Energy loss of a cantilever vibrator*” Journal of the Horological Institute of Japan, 47, (1968) 1-15
- [6] R. Lifshitz, M. Roukes “*Thermoelastic damping in micro- and nanomechanical systems*”. Physical Review B 61(8) (2000) 5600-5609
- [7] W. Blake. “*The radiation from free-free beams in air and in water*”.Journal of Sound and Vibration, 33(4), (1974) 427–450.
- [8] K. Wouters, P. Gijzenbergh, R. Puers “*Comparison of methods for the mechanical characterization of polymers for MEMS applications*” J. Micromech. Microeng. 21 (2011) 115027
- [9] S. Schmid, C. Hierold “*Damping mechanisms of single-clamped and prestressed double clamped resonant polymer microbeams*” J. Appl. Phys. 104 (2008) 093516.
- [10] S. Schmid, P. Senn, C. Hierold “*Electrostatically actuated nonconductive polymer microresonators in gaseous and aqueous environment*” Sensors Actuators A 145–146 (2008) 443–448.
- [11] C. Castille, I. Dufour, C. Lucat “*Longitudinal vibration mode of piezoelectric thick-film cantilever-based sensors in liquid media*” Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 154102.
- [12] M. Im, I.J. Cho, K.S. Yun, E. Yoon “*Electromagnetic actuation and microchannel engineering of a polymer micropen array integrated with microchannels and sample reservoirs for biological assay patterning*” Applied physics letters 91 (2007) 124101
- [13] X. Zhang, Y. Wu, X. Miao, C. Zhang, G. Ding “*An Electro thermal SU-8 Cantilever, Micro Actuator based on Bimorph Effect, Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*” 5th IEEE International Conference (2010) 362 – 365.
- [14] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Vettiger, P. Renaud “*High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist and its applications for MEMS*” Sens. Actuators A 64 (1998) 33
- [15] M. Im, I.J. Cho, K.S. Yun, E. Yoon “*Electromagnetic actuation and microchannel engineering of a polymer micropen array integrated with microchannels and sample reservoirs for biological assay patterning*” Applied physics letters 91 (2007) 124101
- [16] X. Zhang, Y. Wu, X. Miao, C. Zhang, G. Ding “*An Electro thermal SU-8 Cantilever, Micro Actuator based on Bimorph Effect*” Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS) 5th IEEE International Conference (2010) 362 – 365.
- [17] B. Lee, C. B. Prater, W.P. King “*Lorentz force actuation of a heated atomic force microscope cantilever*” Nanotechnology 23 (2012) 055709.
- [18] Q. Zhu, W. Y. Shih, W.H. Shih “*Enhanced detection resonance frequency shift of a piezoelectric microcantilever sensor by a DC bias electric field in humidity detection*” Sensors and Actuators B 138 (2009) 1–4.
- [19] A.L. Beardslee, A.M. Addous, K.S. Demirci, O. Brand, S.M. Heinrich, F.Josse “*Geometrical Optimization of Resonant Cantilevers Vibrating in In-Plane Flexural Modes*” Sensors IEEE (2010) 1996 – 1999
- [20] Q. Zhu, W. Y. Shih, W.H. Shih “*Enhanced detection resonance frequency shift of a piezoelectric microcantilever sensor by a DC bias electric field in humidity detection*” Sensors and Actuators B 138 (2009) 1–4.

- [21] A.L. Beardslee, A.M. Addous, K.S. Demirci, O. Brand, S.M. Heinrich, F.Josse “*Geometrical Optimization of Resonant Cantilevers Vibrating in In-Plane Flexural Modes*” Sensors, IEEE (2010) 1996 – 1999
- [22] D. R. Caudwell, J. P. M. Trusler, V. Vesovic, W. A. Wakeham ”*The Viscosity and Density of n-Dodecane and n-Octadecane at Pressures up to 200MPa and Temperatures up to 473K*” International Journal of Thermophysics (2004)

4. APPLICATION : MICROLEVIER ORGANIQUE IMPRIME POUR UNE DETECTION BIO/CHIMIQUE

4.1. INTRODUCTION

Comme il a été décrit dans le premier chapitre, les capteurs chimiques et biologiques à base de microleviers, que ce soit pour une utilisation en statique ou en dynamique sont généralement composés de deux couches : une couche structurale et une couche sensible. Si dans le cas d'une utilisation en statique les deux couches sont indispensables pour assurer l'effet bilame permettant de mesurer une déformation due à une variation de contrainte, elles peuvent, en revanche, en dynamique, dans le cas d'une variation de masse, ne pas être nécessaires et l'utilisation d'une seule couche agissant comme couche structurale et sensible à la fois peut alors s'avérer intéressante. En effet, cela permet notamment la réduction des étapes de fabrication et par la même occasion du coût de ces microsystèmes organiques.

Dans ce chapitre, nous proposons une nouvelle génération de MEMS tout-organique destinée à la détection biochimique, basée sur des microleviers résonants où la couche sensible assure en même temps la transduction des effets mécaniques du levier. Pour cela, les expertises menées précédemment en termes de fabrication ont été mises à contribution pour concrétiser ce nouveau dispositif de détection. En effet, la méthode de structuration développée dans le deuxième chapitre et qui consiste à pulvériser le matériau au travers d'un micropochoir organique a été employée pour réaliser ces microleviers monocouches. Cependant, des ajustements ont dû être effectués sur certains des paramètres de fabrication afin d'adapter cette méthode à la structuration des polymères à empreinte moléculaire.

Car, en effet, ce sont les polymères à empreinte moléculaire plus communément appelés MIP (en anglais Molecularly Imprinted Polymer) qui ont été utilisés pour garantir cette double fonction, et les motivations qui nous ont amenés à porter notre choix sur cette catégorie de polymères, pour expérimenter cette nouvelle génération de microleviers sensibles monocouches ainsi que leur principe de fonctionnement, seront présentés en détail dans ce chapitre.

Et pour conclure ces travaux, après avoir achevé la fabrication de ces leviers organiques imprimés, des expériences de détection ont été réalisées et les résultats obtenus seront également exposés dans ce chapitre.

4.2. INTRODUCTION DES POLYMERES A EMPREINTE MOLECULAIRE DANS LES CAPTEURS BIOCHIMIQUES

4.2.1. Motivations

Les différents modes de fonctionnement des BioMEMS à base de microleviers ont été présentés dans le premier chapitre et il a été montré que, lors de leur utilisation en mode dynamique, la sensibilité de ces capteurs de masse était proportionnelle à la fréquence divisée par deux fois la masse du microlevier. Dans le chapitre précédent, un actionnement électromagnétique a été intégré à des structures organiques afin d'utiliser ces résonateurs à des modes supérieurs de résonance situés à des fréquences élevées et d'augmenter alors leur sensibilité. Mais la sensibilité dépend aussi de la masse globale de la structure. Il est alors opportun, à présent, de réduire la masse de ces capteurs, afin d'accroître encore leur sensibilité. Comme il a été vu dans le premier chapitre, deux couches sont généralement utilisées, une qui assure la reconnaissance biologique et l'autre, la transduction de l'effet mécanique. Utiliser la même couche pour assurer ces deux fonctions permettrait de réduire la masse globale du levier et d'augmenter, conséquemment, leur sensibilité.

D'autre part, dans cette configuration, l'immobilisation de la couche sensible sur le levier n'est plus nécessaire et cela permet de s'affranchir d'étapes de fabrication supplémentaires. Aussi, cela permet d'éviter les éventuelles interactions non-spécifiques pouvant interférer entre la couche sensible et la couche d'immobilisation lors de la reconnaissance en milieux biologiques complexes tels que les sérums [1].

Par ailleurs, des études ont montré qu'un changement de l'humidité de l'air se traduit par un décalage de la fréquence de résonance de certains résonateurs en polymère en raison de l'absorption d'eau [2] et peut, à long terme, affecter la stabilité des leviers ainsi que la spécificité de la reconnaissance. Si on considère une approche entièrement polymère, l'introduction d'une autre couche organique pourrait réduire la stabilité et la spécificité qu'offrent justement les polymères à empreinte moléculaire.

L'utilisation des microleviers monocouches à partir des polymères à empreinte moléculaire permettrait, en réduisant la masse du capteur, d'augmenter la sensibilité des résonateurs tout en assurant l'intégrité de la spécificité et de la stabilité du capteur résultant.

4.2.2. Les polymères à empreinte moléculaire

Afin de mieux appréhender les différentes étapes présentées par la suite, dans ce chapitre, lors de la réalisation de cette nouvelle génération de capteurs MEMS biomimétiques, il convient de décrire, de façon simple et schématique, les éléments chimiques et leurs interactions qui conduisent à la création de ces biorécepteurs synthétiques.

Les polymères à empreinte moléculaire sont élaborés selon un cycle d'assemblage qui leur est propre. En effet, un MIP est préparé à partir d'une molécule empreinte, molécule autour de laquelle le "moulage" du polymère est réalisé afin de former des empreintes spécifiques à cette molécule. Le polymère est synthétisé à partir d'un mélange de monomères, les uns, dits actifs, interagissent avec la molécule empreinte de façon covalente ou non (liaisons hydrogènes, interactions ioniques) afin d'assurer une spécificité chimique à la couche, les autres assurent la réticulation du polymère afin de garantir une bonne stabilité mécanique du matériau final. Le mélange constitué est ensuite dissout dans un solvant porogène dont le rôle est de créer un réseau poreux capable d'atteindre les empreintes et de favoriser également les interactions molécule empreinte - monomère et la stabilité du complexe. La taille des pores dépend de la nature du solvant porogène ainsi que du volume de ce solvant introduit dans le mélange de prépolymérisation. D'autre part, afin d'assurer la spécificité optimale de recapture d'une molécule ciblée par un MIP, un co-porogène est ajouté au solvant porogène. Le choix des réactifs (monomères fonctionnels, agent réticulant, solvant porogène) et des protocoles de synthèse conditionne la stabilité du complexe de prépolymérisation et la nature des empreintes formées au sein du MIP. Enfin, l'addition d'un initiateur de polymérisation conduit à la formation d'un polymère à empreinte moléculaire. L'extraction de la molécule empreinte par des lavages, adaptés à la nature de la liaison monomère fonctionnel molécule empreinte, laisse des sites caractérisés par une mémoire de la forme et une sélectivité de liaisons, capables de recapter spécifiquement la molécule empreinte et ce, de façon répétable, sans perte de réactivité (Figure 81).

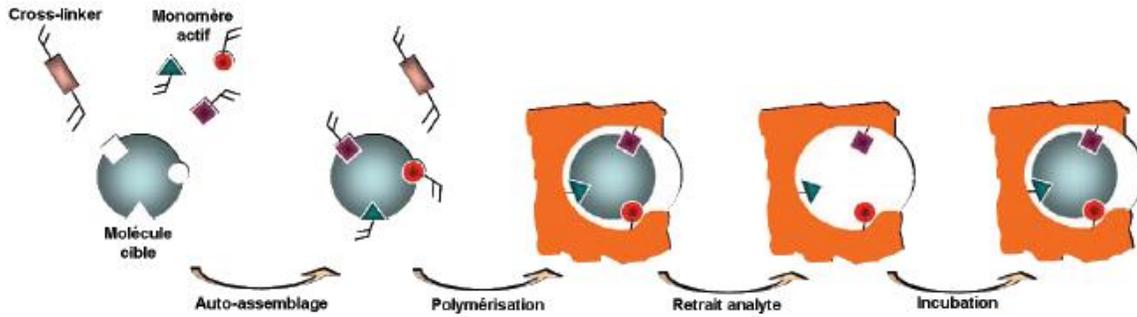


Figure 82 : Principe d'assemblage spécifique des polymères à empreinte moléculaire (MIP.)

Le degré d'aboutissement des MIP a permis d'élaborer des biocapteurs fiables dans de nombreux domaines, allant de l'analyse environnementale [3] aux applications thérapeutiques telles que des dispositifs de « drug delivery » [4].

4.2.3. Mise en forme des MIP

Outre, leur capacité à détecter de façon hautement sélective des molécules spécifiques, un autre aspect venant de l'aptitude de ces polymères à être façonnables, vient nous conforter dans notre idée de les utiliser pour expérimenter ce concept de capteur biochimique. En effet, les méthodes de structuration des polymères à empreinte moléculaire ne manquent pas. Ces méthodes peuvent être classées selon deux catégories qui sont présentées dans cette section: les méthodes séries et les méthodes parallèles.

4.2.3.1. Méthodes séries

Les polymères à empreinte moléculaire peuvent être mis en forme par des méthodes séries traditionnelles. Dans ce cas la réalisation à grande échelle des motifs sur le substrat devra se faire en répétant successivement la technique de structuration.

Par exemple, des microplumes peuvent être utilisées pour déposer mécaniquement le matériau sur un substrat. Ce dispositif est généralement composé d'un réservoir contenant la solution et d'un dispensaire utilisé afin d'acheminer la solution jusqu'à la zone de dépôt. En amont, un dispositif de pilotage de la plume permet, telle une plume d'encre, de dessiner les motifs désirés. Un système commercial composé de microaiguilles contenant les biorécepteurs, permet de déposer ces derniers sur le substrat par capillarité. Avec de tels systèmes, des volumes de l'ordre du microlitre peuvent être déposés. Toutefois, ces outils sont particulièrement coûteux

et peu portables. Pour cela, un microlevier intégrant un canal microfluidique pour acheminer la solution sur la surface de dépôt, a été développé, et a permis la structuration tel que le montre la Figure 83.a, d'un MIP imprimé autour d'une molécule de fluorescéine et de 2,4-D [1].

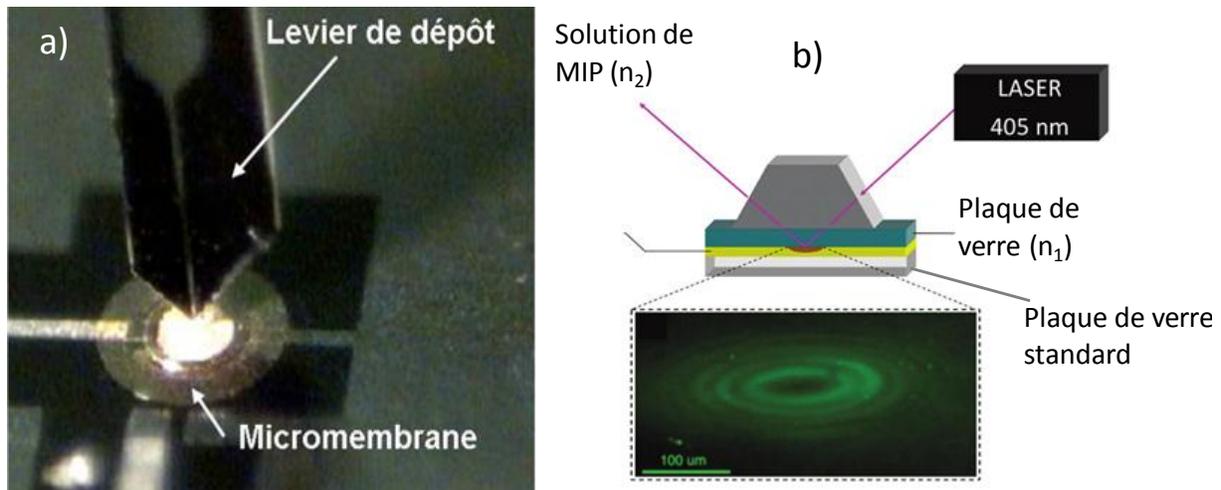


Figure 83 : a) Dispositif de dépôt par microplume appelé Bioplume [1]. b) Principe de polymérisation par onde évanescente [5].

Parmi les méthodes de structuration séries qui peuvent être adaptées à ces polymères de synthèse, on trouve également la lithographie optique par champ proche assisté. L'optique des champs proches concerne les phénomènes impliqués dans la non-propagation de champs inhomogènes tels que les ondes électromagnétiques évanescentes, et leur interaction avec le matériau. Ce concept de structuration est basé sur la réflexion totale d'un faisceau laser sur le substrat afin de créer un champ évanescent dans le substrat (Figure 83.b). Ainsi, lorsque le mélange prépolymérisé est placé sur le substrat, l'épaisseur de la couche de monomère dans laquelle la lumière actinique est confinée, est alors égale à la profondeur de pénétration du champ évanescent. Cette méthode aboutit à des parties polymérisées de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Comme le montre l'exemple de la Figure 83.b, un film de MIP imprimé d'une molécule de dansyl-L-Phémelahanine a déjà été structuré à partir de cette méthode [5].

Les MIP peuvent également être mis en forme par microstéréolithographie, cette méthode consiste en la photopolymérisation localisée par un faisceau laser directement focalisé sur un substrat recouvert d'une solution de MIP préalablement déposée à la tournette. Ce faisceau peut alors, tel un stylo, être dirigé dans le plan de façon à dessiner les motifs MIP désirés. Ainsi, tel que le montre la Figure 84, des microstructures de MIP imprimés avec le 9-dansyladénine ont été

réalisées. Pour achever la structuration, la surface de polymérisation doit être contrôlée précisément. Et les paramètres importants sont la concentration et le coefficient d'extinction molaire de l'initiateur. Dans l'exemple de la Figure 84, un masque absorbant les UVs a été utilisé.

Cependant, ces méthodes séries ne sont pas réellement adaptées pour la réalisation à grande échelle de microstructures telle que nous l'envisageons. Les méthodes parallèles sont plus appropriées et font l'objet de la partie qui suit.

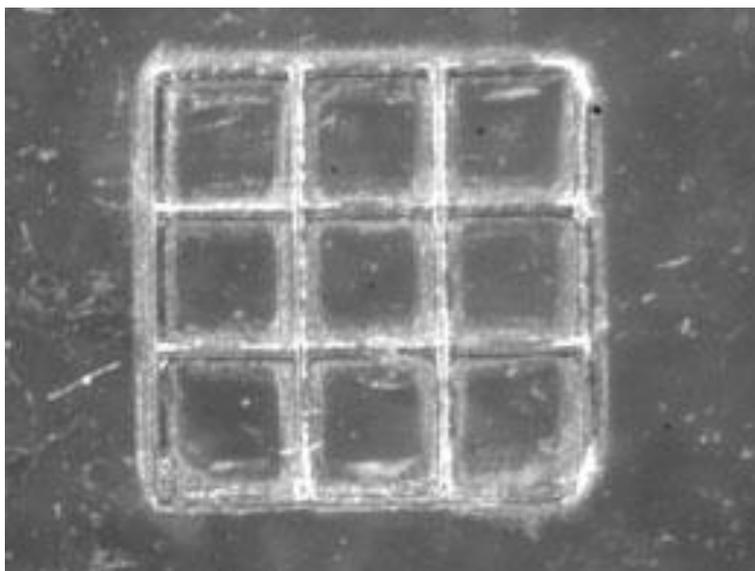


Figure 84 : Microstructures de MIP ($600\mu\text{m} \times 600\mu\text{m}$) fabriquées par microstéréolithographie [6].

4.2.3.2. Méthodes parallèles

Il est également possible de mettre en forme les MIP à partir de méthodes dites parallèles. Ces méthodes sont généralement utilisées pour la mise en forme à grande échelle de structures micro et nanométriques, car elles permettent de façonner simultanément un motif sur l'intégralité d'un substrat. Parmi ces méthodes, on retrouve la photolithographie par UV, et la lithographie par nanoimpression dont le principe a été présenté dans le premier chapitre. Tel que le montre la Figure 85, la structuration par photolithographie à grande échelle de motifs en MIP a été réalisée.

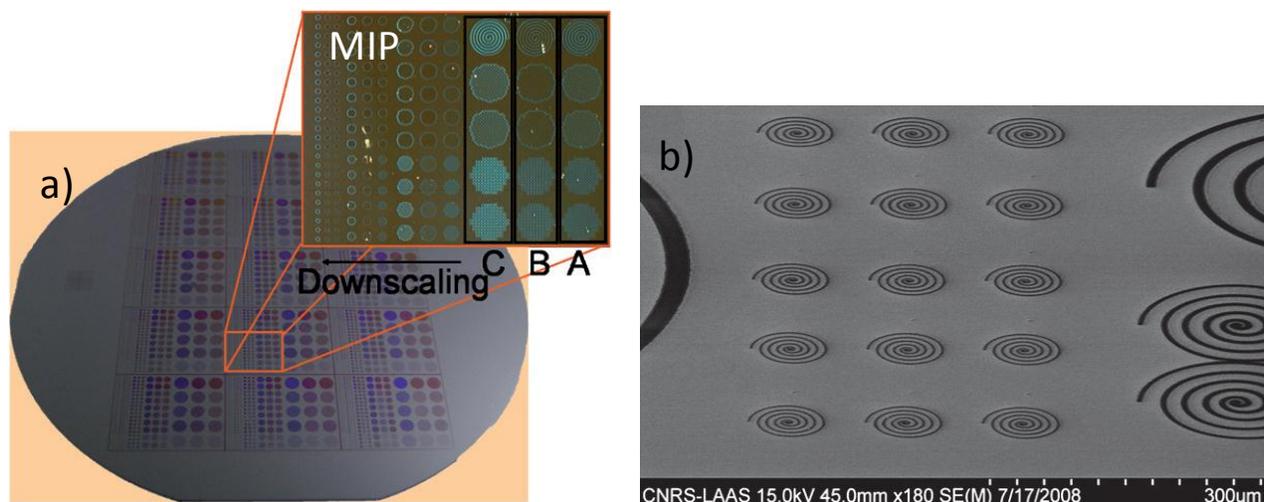


Figure 85 : a) Structures MIP obtenues par photolithographie UV sur un substrat de silicium de 4''. A MIP imprimé avec une molécule de dansyl-L-Phe. B : MIP imprimé avec une molécule de boc-L-Phe. C : Contrôle non-imprimé. b) Image MEB de structuration de MIP par photolithographie [1].

Un autre exemple de structuration des MIP concerne l'utilisation de la lithographie par nanoimpression. Par exemple, une méthode consiste à revêtir d'une solution de MIP un tampon, hydrophile de PDMS (PolyDiMethylSiloxane) afin de reporter, par transfert, cette même solution sur un substrat qui a subi un traitement silane [8]. Avant de retirer le tampon, la polymérisation est réalisée par UV. Ainsi, un MIP imprimé avec une molécule de boc-L-Phe a été structuré sous forme de lignes nanométriques.

Les MIP peuvent être également mis en forme en déposant la solution sur le tampon puis pressé avec un substrat et polymérisé par effet thermique ou par exposition aux UV et le tampon est ensuite retiré. Tel que le montre l'exemple présenté sur la Figure 86.b, des lignes de polymère imprimé avec une molécule de S-propranolol, ont été réalisées avec une résolution en dessous de 100 nm [9].

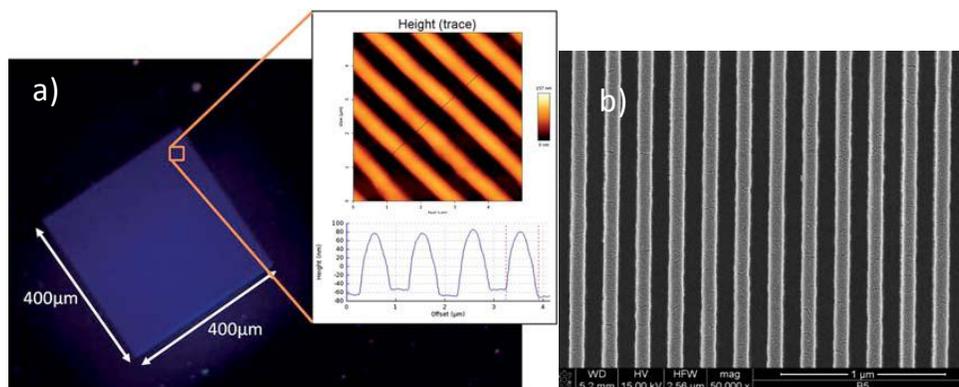


Figure 86 : a) Image de MIP nanostructuré par nanolithographie. En insert: Image AFM de MIP nanostructuré [8]. b) Image MEB de MIP structurés par nanoimpression [9].

Une autre approche consiste à accrocher par liaisons covalentes, la molécule cible sur le tampon et à venir mettre celui-ci en contact avec un substrat recouvert d'une solution de MIP. La solution est ensuite polymérisée par effet thermique autour des molécules cibles accrochées au tampon puis celui-ci est retiré. Cette approche a permis la structuration sous forme de ligne de 25 µm d'un MIP imprimé avec une molécule de théophylline [10].

Ainsi, cette analyse non exhaustive montre que les polymères à empreinte moléculaire peuvent être mis en forme facilement, il est alors intéressant d'introduire la méthode de pulvérisation au travers d'un pochoir dans la structuration de ces polymères.

4.3. FABRICATION DE MICROLEVIERS MIP

La méthode de structuration du matériau par pulvérisation au travers d'un micropochoir pourrait être une alternative intéressante en termes de simplicité, de coût, mais aussi, utiliser la technique du micropochoir pour la structuration de ce matériau photosensible permettrait de confirmer la généralité de cette même méthode.

Dans cette partie sont décrites les étapes de fabrication et d'optimisation qui ont permis d'adapter cette technique du micropochoir à la structuration des polymères à empreinte moléculaire, et d'aboutir de surcroît à la fabrication de microleviers imprimés capables de détecter spécifiquement des molécules.

4.3.1. Préparation du MIP

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il est intéressant de préciser la nature du MIP utilisé ici, et de décrire les différentes étapes qui ont amené à l'élaboration de la solution de MIP. En effet, bien qu'utilisant des protocoles déjà bien établis, les étapes se doivent d'être réalisées dans l'ordre avec rigueur.

Pour cette nouvelle approche, les molécules de S-propranolol et son énantiomère, R-propranolol, ont été utilisées comme molécules cibles. Ces molécules, faisant partie de la classe des bêta-bloquants sont généralement employées dans les médicaments ou les produits dopants ; dans notre cas, elles s'avèrent être des molécules appropriées pour valider le concept car leur comportement et leur sélectivité sont déjà bien établies [12].

Précisons, tout d'abord, que l'ensemble des étapes nécessaires à l'élaboration du MIP a été fourni par le Pr. Karsten Haupt de l'UTC (Université Technologique de Compiègne) en relation étroite avec des membres de mon équipe et que les protocoles chimiques ont été établis de concert avec son équipe.

La molécule cible est mélangée à un monomère fonctionnel, le MAA (Acide méthacrylique) qui permettra d'obtenir des complexes de prépolymérisation stables avec des molécules empreintes basiques par interactions ioniques et par liaisons hydrogènes. Le TRIM (Triméthylolpropane triméthacrylate) est ensuite ajouté comme agent réticulant, celui-ci apportera une bonne tenue mécanique au matériau final. Ces trois éléments chimiques doivent être correctement proportionnés selon un ratio molaire template/monomère/réticulant de 1/8/16.

Après cette étape, afin de créer un réseau poreux capable d'assurer l'accessibilité à la molécule ciblée par ce MIP, un solvant porogène, le diglyme (Diethylene glycol dimethyl ether), et un modificateur de nature, le PVAc (Poly-vinyl acetate) ont été mélangés selon un rapport volumique PVAc/diglyme de 1/100. Le solvant porogène, préparé en parallèle, est ajouté au reste de la solution en respectant un ratio volumique solvant/monomère fonctionnel de 2. Pour terminer la solution, un initiateur photosensible le DMPAP (2,2-diméthoxy-2-phenylacetophenone) doit être ajouté à la solution prépolymérisée afin de permettre sa réticulation par exposition aux UV dans un environnement inerte.

L'adaptation des molécules cibles requiert des étapes chimiques parfois longues qui ne permettent pas d'obtenir les molécules dans de grandes quantités. La solution de MIP se doit alors d'être utilisée avec parcimonie. Alors, pour des premiers essais, afin de valider la méthode

de structuration du micropochoir, une solution a été réalisée sans la molécule cible. Cette solution plus communément appelée polymère non-imprimé (NIP) servira également à réaliser les microleviers de contrôle utilisés, plus tard, dans ce chapitre, lors des tests de détection.

4.3.2. Micropochoir

Nous voilà maintenant arrivés à la première étape clé du processus de fabrication de ces microleviers sensibles monocouches. Cette étape consiste à fabriquer le micropochoir à travers lequel sera déposée et structurée par la même occasion, la solution de MIP préparée précédemment. Si, la fabrication du micropochoir suit dans les grandes lignes les étapes décrites dans le chapitre 2, sa configuration a cependant dû être adaptée à la solution de NIP utilisée à présent, et quelques petits ajustements ont dû y être apportés.

En effet, la solution de PMMA utilisée dans le chapitre 2 était caractérisée par une viscosité relativement importante comparée à celle de la solution de NIP, le plaquage mécanique du pochoir sur le substrat par l'application d'un petit rouleau en acier suffisait à éviter l'écoulement de la solution de PMMA sous celui-ci. Alors que pour une solution moins visqueuse, telle que la solution de NIP dont les effets de mouillage sont aussi différents, une pression mécanique localisée précisément au niveau des ouvertures du pochoir peut s'avérer nécessaire afin de limiter au mieux l'écoulement de la solution en dessous du pochoir après son dépôt. Mais le dénivelé entre les deux niveaux de SU-8 du pochoir bicouche ne permet pas un accès direct à la couche contenant les motifs et, dans cette configuration, la pression localisée au niveau des ouvertures ne peut être effectuée efficacement. Un micropochoir composé d'une seule couche de SU-8 contenant les ouvertures des structures a, pour cette raison, été préféré. Cependant, afin de faciliter, par la suite, sa manipulation, une couche de renfort a été ajoutée sur la périphérie du pochoir.

Pour assurer les ouvertures du micropochoir, une couche de SU-8 3050 de 12 μm d'épaisseur a été utilisée. Des couches plus fines peuvent être également utilisées mais de trop fines épaisseurs rendent particulièrement délicate la manipulation du micropochoir, et ce même avec une couche de renfort à sa périphérie. Une couche de 12 μm minimum est alors nécessaire pour permettre de manipuler le micropochoir sans trop de difficulté.

Pour atteindre une telle épaisseur avec de la résine SU-8 3050, une vitesse de dépôt à la tournette de 7000 tr/min et une durée 60 secondes ont été nécessaires. Ensuite cette couche est

précuite 15 minutes à 95°C, avant d'être soumise aux UV avec une dose d'exposition de 200 mJ/cm². Le post recuit est ensuite réalisé à 65°C pendant 1 minute puis 3 minutes à 95°C.

Par-dessus, une couche de SU-8 3050 d'épaisseur 50 µm est déposée puis structurée de telle sorte à obtenir un renfort localisé uniquement sur le contour du micropochoir. L'ensemble est ensuite développé pendant 10 minutes environ. Après avoir subi un hard-bake à 150°C pendant 7 minutes, le micropochoir toujours solidaire du substrat, est libéré par dissolution de la couche d'Omnicoat® préalablement déposée sur le substrat.

Le pochoir se doit d'être ensuite parfaitement plaqué sur le substrat. Si l'adhérence entre les deux surfaces se fait naturellement par affinité électrostatique, une pression mécanique localisée au niveau de ses ouvertures est nécessaire afin d'assurer une adhérence optimale au niveau de ces zones. Cela, peut se faire manuellement, avec un outil en métal approprié.

Les conditions sont maintenant optimales, du moins en ce qui concerne la configuration du micropochoir et son contact mécanique, et les premiers essais de dépôt par pulvérisation peuvent être, à présent, réalisés au travers de ce même pochoir.

4.3.3. Protocole initial de dépôt

Nous entrons à présent au cœur du processus de fabrication car l'étape de dépôt du matériau par pulvérisation qui suit la fabrication du micropochoir permettra la structuration du MIP sous la forme d'un microlevier. Cette étape de dépôt à travers un pochoir, a été optimisée de la même façon que dans le chapitre 2, mais en tenant compte de la plus faible viscosité du matériau utilisé. Dans ce cas, une plus faible ouverture de la buse a été nécessaire afin de réduire la taille des gouttelettes, et cela, également, afin de pouvoir remplir l'ouverture du micropochoir par 10 dépôts successifs de 0.3 seconde chacun. La pression de pulvérisation a également été ajustée et réduite à 50 kPa de telle sorte à empêcher le matériau de s'étaler pendant le dépôt. Vient ensuite l'étape de polymérisation qui doit se faire sous UV, dans un environnement inerte en oxygène, à l'aide du même dispositif fait maison utilisé dans le deuxième chapitre, dans lequel l'azote est injecté afin de créer cet environnement. Une exposition de 30 minutes à une longueur d'onde de 365 nm a été effectuée pour la polymérisation.

Notons également que contrairement au chapitre 2, le pochoir n'est pas enlevé directement après le dépôt et reste maintenu sur le wafer lors de la polymérisation. En effet, dans le cas d'une solution plus visqueuse telle que le PMMA, le pochoir peut être retiré directement

après le dépôt sans que la forme de la structure n'en soit affectée. En revanche, dans le cas d'un produit fluide tel que celui utilisé ici, la solution s'étale sur le substrat après le retrait du pochoir si celle-ci n'est pas préalablement polymérisée.

Cependant, les premiers résultats furent peu satisfaisants, et malgré un plaquage optimal du micropochoir sur le substrat et des conditions de dépôt optimisées, la solution se propageait, tout de même, par capillarité, en dessous du micropochoir créant, après polymérisation, une fine couche de NIP autour des structures caractérisées par une épaisseur d'environ 1 μm (Figure 87).

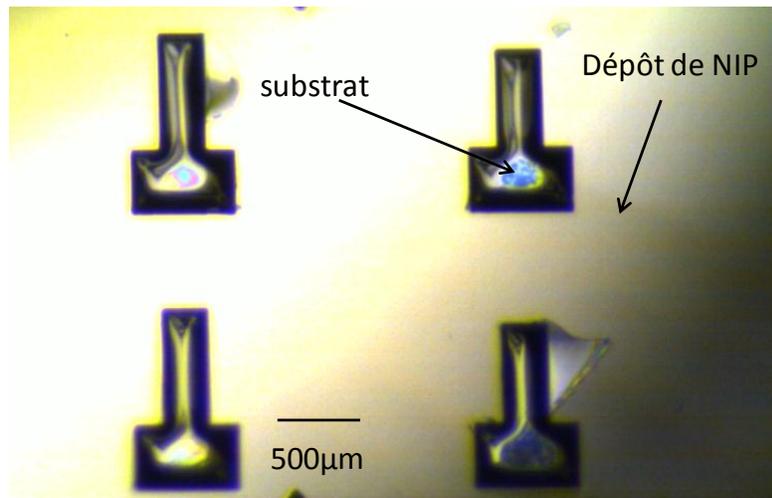


Figure 87 : Image optique du dépôt de NIP lors des premiers essais.

4.3.4. Optimisation de la méthode

Les paramètres de dépôt par pulvérisation ayant été optimisés dans la partie précédente, à savoir la réduction de la taille des gouttes ainsi que la pression de pulvérisation qui a été réduite pour éviter au maximum l'étalement de la solution sur le substrat, les paramètres qui peuvent être encore optimisés sont alors la viscosité de la solution et les propriétés de surface du micropochoir.

Ainsi, dans un premier temps, pour tenter de réduire cet effet d'étalement, la solution a été rendue plus visqueuse en réduisant sa quantité de solvant et en utilisant un ratio molaire template/monomère/réticulant de 1/8/8.

Avec cette nouvelle solution, des essais ont été de nouveau effectués, et les résultats obtenus furent légèrement améliorés (Figure 88), cependant la qualité de la structuration demeurait tout de même peu satisfaisante. Malgré une légère augmentation de la viscosité de la solution, celle-ci persistait à se répandre en dessous du micropochoir de façon, certes, moins

substantielle, mais assez importante pour rendre inexploitable le dépôt. En effet, le caractère fortement hydrophobe de l'agent réticulant (TRIM) utilisé dans cette solution [11] entraîne des interactions hydrophobe/hydrophobe avec la surface inférieure du micropochoir en SU-8, lui-même hydrophobe, qui conduisent à une propagation importante par capillarité de la solution en dessous du pochoir.

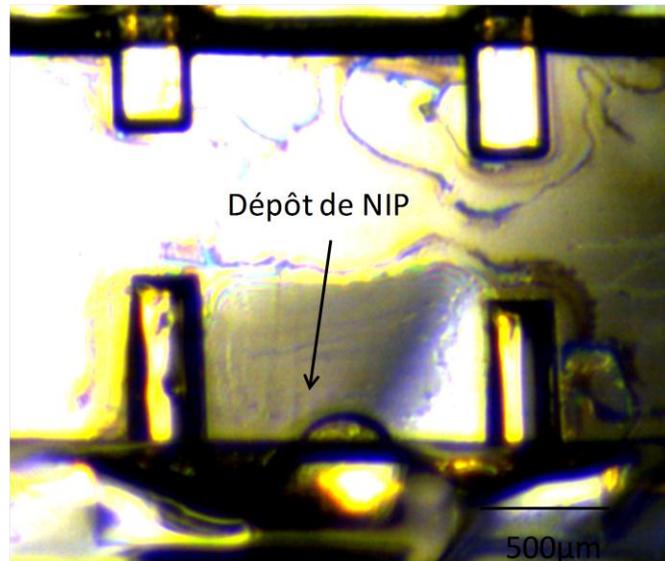


Figure 88: Image optique des structures après le dépôt réalisées avec une solution de NIP dont la viscosité a été augmentée.

Alors, pour empêcher ces interactions, les propriétés de surface du micropochoir ont été modifiées. Pour cela, un traitement de 10 minutes par UV ozone a alors été réalisé sur la face inférieure du pochoir, surface en contact direct avec le substrat, pour la rendre hydrophile et de surcroit empêcher les interactions hydrophobe/hydrophobe entre la solution et le micropochoir, et restreindre cet effet de capillarité peu propitiatoire.

Ainsi, en combinant, traitement de surface, augmentation de la viscosité de la solution et optimisation du plaquage mécanique du pochoir, cet effet a pu être entièrement résorbé et des dépôts de qualité ont, après cela, été effectués tel qu'on peut le voir sur Figure 89.

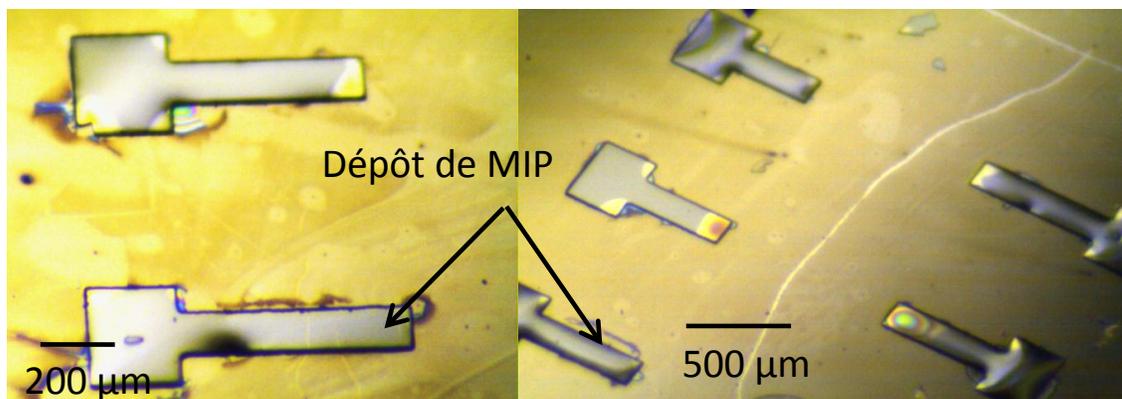


Figure 89 : Dépôt optimisé de MIP sur le substrat après le retrait du micropochoir.

Les socles des structures ont été façonnés ensuite en SU-8 en suivant le protocole de fabrication décrit dans le deuxième chapitre. Les leviers ainsi réalisés à l'envers sur le substrat, ont été reportés sur un deuxième substrat par la méthode du « wafer-bonding » développée précédemment. Les efforts menés dans le chapitre 2 pour réduire au maximum la température de fabrication ont, ici, trouvés leur intérêt, car ces polymères ont une température de transition vitreuse autour de 130°C

A partir du protocole élaboré pour l'optimisation du procédé de fabrication, des structures suspendues de type microlevier à base de NIP et de MIP ont été réalisées, et ce, avec un rendement de fabrication pouvant atteindre 70%. Ces structures sont montrées sur la Figure 90 et sont caractérisées dans la partie qui suit.

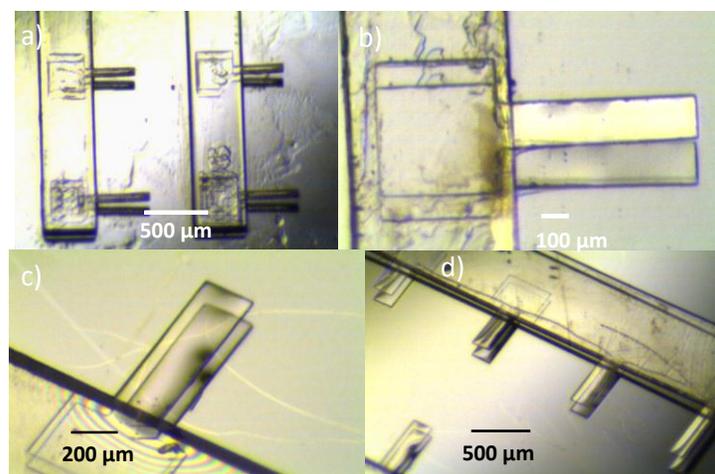


Figure 90 : Image optique de microleviers fabriqués à base de NIP (a et b) (polymère non-imprimé) et de MIP (c et d) en combinant la méthode du micropochoir et celle du « wafer-bonding ».

4.3.5. Premières caractérisations

Avant de continuer la mise en œuvre de ces leviers organiques, il est intéressant de présenter les premières caractérisations des structures. Celles-ci concernent naturellement, dans un premier temps, la caractérisation de leur géométrie, avec notamment l'étude de leur profil d'épaisseur, le point critique de cette méthode de structuration. Par ailleurs, une étude de leurs propriétés mécaniques ainsi que de leur comportement dynamique est également importante afin de s'assurer du bon fonctionnement de ces leviers résonants.

4.3.5.1. Géométrie

Des structures de type microlevier dont les dimensions vont de 50 μm à 200 μm pour la largeur et de 100 μm à 800 μm pour la longueur, ont été réalisées avec un bon respect des formes, et des contours parfaitement définis (Figure 90). Par ailleurs, un profil d'épaisseur uniforme dépendant directement de l'épaisseur du micropochoir peut être observé sur la Figure 91.

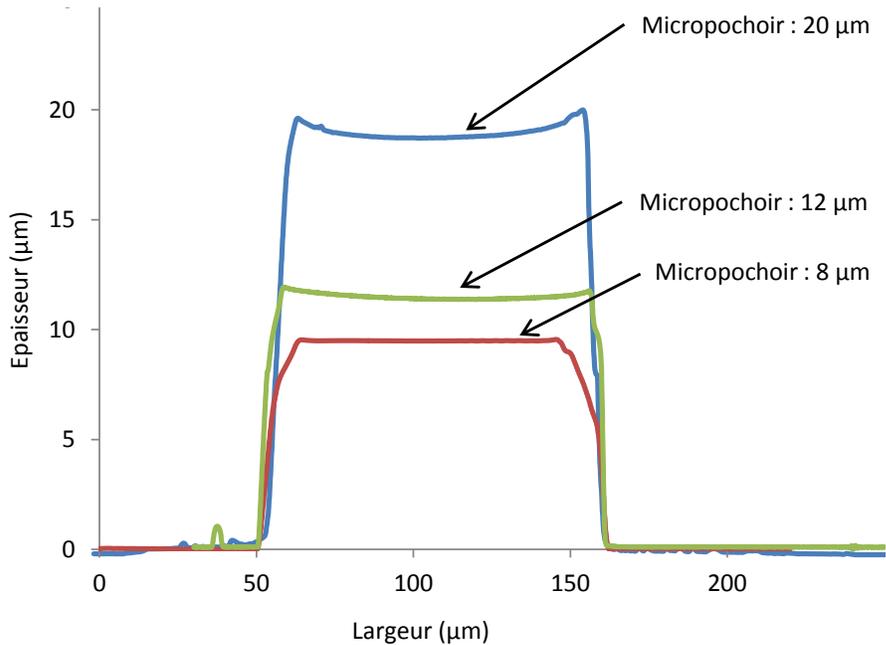


Figure 91 : Profil d'épaisseur par stylet d'un microlevier NIP réalisé à partir de différentes épaisseurs de micropochoir.

Effectivement, les effets de bord observés lors des dépôts de PMMA (voir chapitre 2), sont, ici, sérieusement réduits voire inexistant. Une explication pourrait venir de la composition de la solution avant la polymérisation dont l'effet de mouillage est différent de celui de la

solution de PMMA utilisée dans le chapitre 2. La méthode du micropochoir est alors très adaptée à la structuration des polymères à empreinte moléculaire.

4.3.5.2. Comportement dynamique et propriétés mécaniques

Des caractérisations dynamiques ont pu également être effectuées afin de s'assurer du bon comportement des structures. Pour une première approche, les structures ont été actionnées à l'aide d'une pastille piézoélectrique et les deux premiers modes en flexion ont pu être observés à l'aide du vibromètre laser Polytec MSA 500. La Figure 92 montre l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la longueur du levier pour ces deux premiers modes.

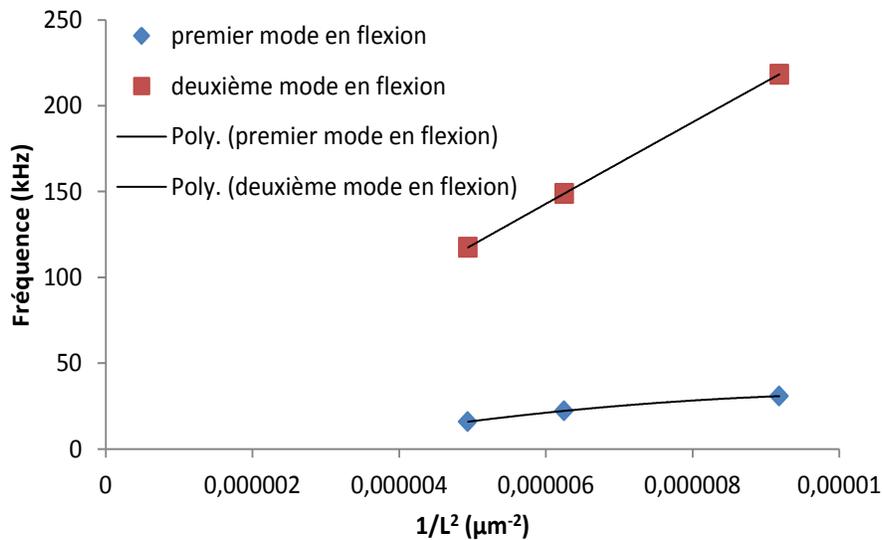


Figure 92: Evolution de la fréquence de résonance en fonction de l'inverse de la longueur au carré, pour des leviers NIP caractérisés par une épaisseur de 11 μm .

Sur cette figure, une courbe polynomiale d'ordre 1 y a été superposée afin de regarder si les valeurs mesurées respectent l'expression de la fréquence de résonance présentée dans le chapitre 3 vis-à-vis de la longueur (Eq. 3.1). En effet, la fréquence de résonance est proportionnelle à $1/L^2$ où L représente la longueur du microlevier, et une courbe polynomiale d'ordre 1 doit pouvoir alors y être superposée. La bonne correspondance entre cette courbe de tendance et les valeurs de fréquence obtenues est alors cohérente avec l'équation et témoigne du bon fonctionnement dynamique des structures.

A partir des pics de résonance observés pour les modes en flexion, il est également intéressant de regarder leur facteur de qualité ; la Figure 93 expose les valeurs de ces facteurs en fonction de la fréquence.

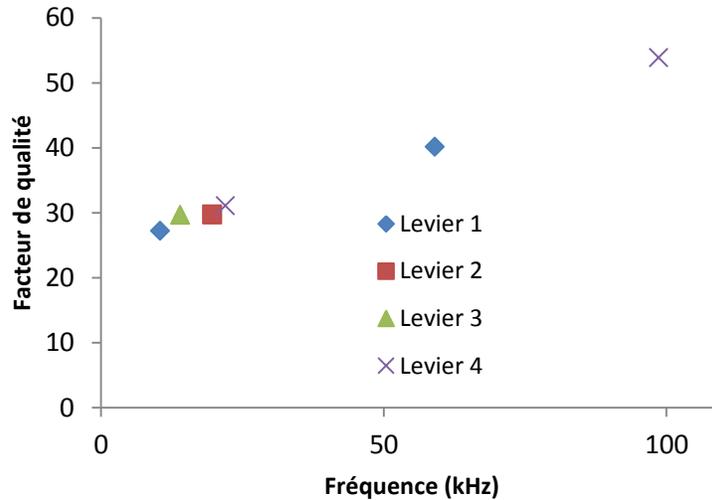


Figure 93: Facteur de qualité en fonction de la fréquence pour des leviers NIP caractérisés par une épaisseur de $11\mu\text{m}$, d'une largeur de $150\mu\text{m}$ et d'une longueur de $560\mu\text{m}$ pour le levier 1, de $450\mu\text{m}$ pour le levier 2, de $470\mu\text{m}$ pour le levier 3 et de $380\mu\text{m}$ pour le levier 4.

Les valeurs obtenues sont relativement faibles, et inférieures à celles relevées pour des résonateurs en SU-8 (voir chapitre 3), on peut penser alors que les pertes dues à l'amortissement visqueux du matériau sont moins importantes pour les leviers NIP que pour les leviers SU-8. Aussi, une augmentation quasi linéaire de leur facteur de qualité avec la fréquence peut être observée.

Pour confirmer le comportement viscoélastique de ce polymère, il est alors judicieux d'étudier de plus près leurs propriétés mécaniques. Toujours à partir de l'équation 3.10, le module d'Young élastique a été déterminé pour des modes en flexion et ce, pour différentes longueurs de levier. Son évolution en fonction de la fréquence est présentée sur la Figure 94. Précisons cependant, que ces résultats ont été déterminés à partir de l'équation 3.10 en effectuant une approximation sur la masse volumique du matériau qui est l'association de la densité des deux monomères, le TRIM et le MAA, qui constituent précisément les leviers NIP. Ces résultats ont pour objectif d'avoir une idée du comportement mécanique de ce type de matériau.

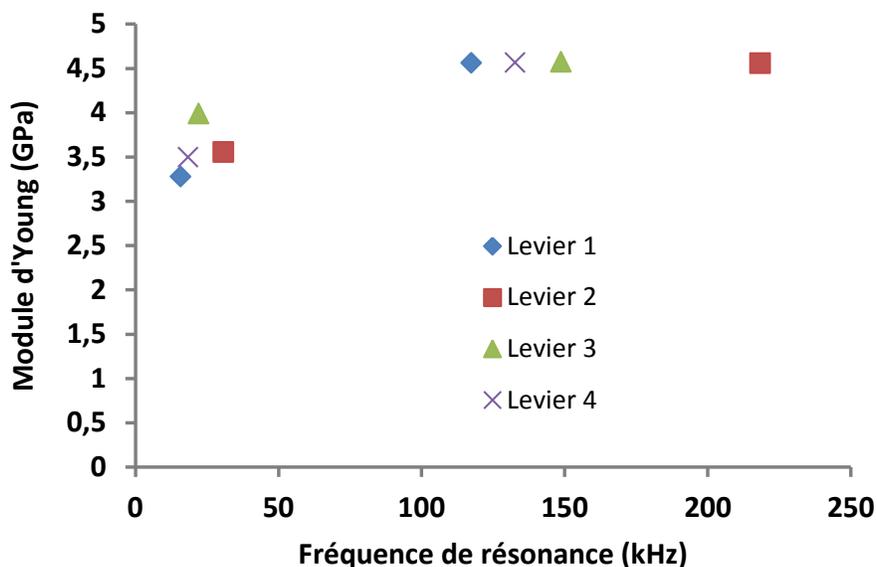


Figure 94: Module d'Young élastique en fonction de la fréquence pour des leviers caractérisés par une épaisseur de 11μ d'une largeur de $200\mu\text{m}$ et longueur de $400\mu\text{m}$ pour le levier 1, de $100\mu\text{m}$ et de $330\mu\text{m}$ pour le levier 2, de $150\mu\text{m}$ et $400\mu\text{m}$ pour le levier 3 et de $100\mu\text{m}$ et $350\mu\text{m}$ pour le levier 4.

Les faibles valeurs du module d'Young élastique qui peuvent être observées sur la Figure 94, confirment la faible rigidité de ces matériaux polymères. D'autre part, l'évolution du module d'Young en fonction de la fréquence, est comparable avec celle obtenue pour d'autres polymères dans la littérature [13] et pour les leviers SU-8 étudiés dans le troisième chapitre. En effet, celui-ci a une tendance à augmenter avec la fréquence, et cette tendance est significative d'un comportement viscoélastique des polymères à empreinte moléculaire pouvant ainsi expliquer les faibles valeurs du facteur de qualité obtenues. Ainsi, à partir de structures microleviers, la caractérisation mécanique et dynamique a été réalisée. Si un exemple de caractérisation de MIP par nanoindentation peut être trouvé dans littérature [14], de telles caractérisations sont toutefois rares et la méthode proposée ici est intéressante par sa simplicité de mise en œuvre.

A présent, afin de fonctionnaliser encore un peu plus la structure, et afin d'améliorer son dispositif d'actionnement dynamique, limité par la pastille piézoélectrique, il est intéressant d'intégrer à ces structures l'actionnement électromagnétique qui a été utilisé dans le chapitre 3.

4.3.6. Vers un actionnement intégré des microleviers MIP

Les limites d'utilisation, en termes de fréquence, de l'actionnement externe par la pastille piézoélectrique rendent intéressantes l'utilisation d'un système d'actionnement dynamique intégré qui permettrait l'utilisation de ces structures dans une plus large gamme de fréquence. Pour cela un actionnement électromagnétique intégré aux structures tel que celui décrit dans le chapitre 3, doit pouvoir être envisagé.

Cela requiert, l'intégration d'une piste conductrice en or sur la surface de la structure et si sa mise en place sur des leviers en SU-8 structurés par photolithographie est relativement simple en termes d'alignement, elle est, dans le cas d'un matériau structuré par la méthode du micropochoir, un véritable défi. En effet, cela requiert un alignement précis du micropochoir avec les pistes en or préalablement fabriquées sur le substrat, et cet alignement du pochoir ne peut se faire sur l'intégralité du substrat sans un dispositif d'alignement approprié.

Un outil réalisé sur mesure par la société SÜSS MICROTECH, a alors été employé afin de permettre un alignement optimal du micropochoir sur l'ensemble des pistes conductrices. Conçu sur le même principe que les portes-masque en verre traditionnels, cet outil d'alignement, ou plutôt ce porte pochoir est un dispositif qui permet de fixer le pochoir sur une armature qui peut être introduite ensuite, de la même façon qu'un porte masque classique, dans l'aligneur de masque MJB4. Le vide assuré par l'aligneur garantit alors le maintien du pochoir sur son armature. A partir de là, le substrat à aligner peut être placé sur le porte-substrat de l'aligneur et on peut alors procéder à l'alignement de ces deux éléments et ce, dans les mêmes conditions que pour la photo-lithographie classique. Avant de récupérer le pochoir aligné sur le substrat, leur surface est mise en contact en relevant le « wec ». Ainsi, en jouant sur la distance substrat-pochoir la pression de contact peut être contrôlée afin de plaquer le pochoir correctement sur le substrat. Un système de pinces permet ensuite de fixer le substrat aligné avec le pochoir, sur le porte-substrat de l'aligneur.

Enfin, en enlevant le vide, le porte-pochoir se désolidarise du pochoir et l'ensemble porte-substrat/substrat/pochoir peut être retiré de l'aligneur en toute sécurité, sans en modifier l'alignement du pochoir (Figure 95).

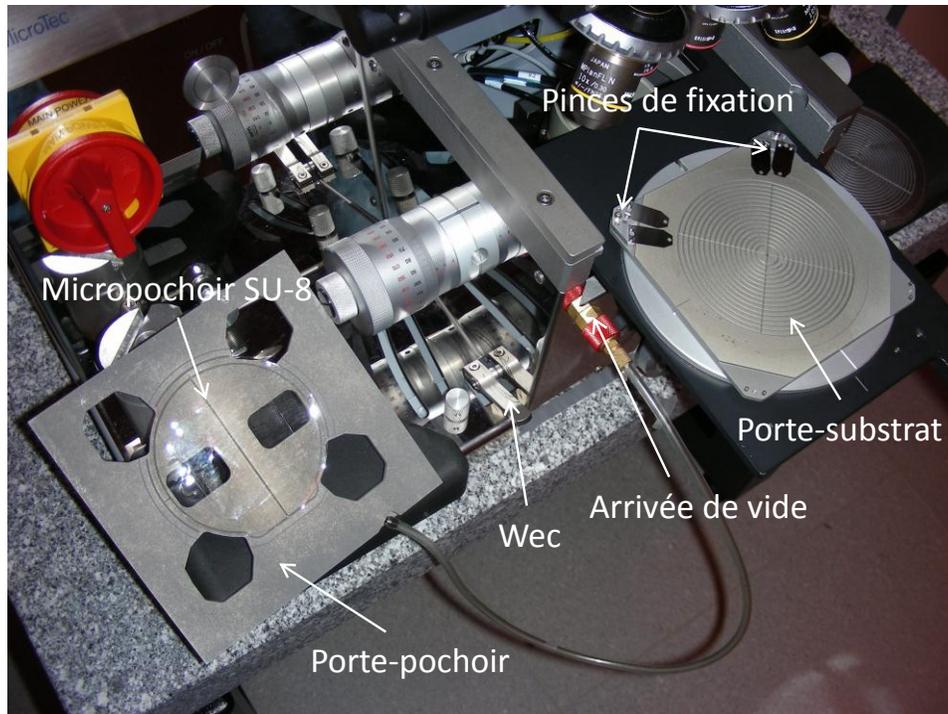


Figure 95 : Présentation du dispositif d'alignement

D'autre part, dans le processus d'alignement, il faut également tenir compte du rétrécissement d'environ $200\ \mu\text{m}$ du diamètre du micropochoir dû aux contraintes générées par la structuration de la SU-8. Certes, même si cette diminution est très faible et négligeable ramenée à l'échelle des motifs des structures, il n'en demeure pas moins que ce rétrécissement rend particulièrement difficile le bon alignement du pochoir sur l'intégralité du substrat $4''$. Pour résoudre ce problème, les dessins des structures, pistes et leviers, ont été optimisés de telle sorte à prévoir une marge d'erreur de $15\ \mu\text{m}$, suffisante pour compenser le rétrécissement du micropochoir et permettre son alignement sur l'intégralité des pistes conductrices.

Les premiers dépôts réalisés en effectuant un alignement préalable du micropochoir avec les pistes, ont révélé une autre difficulté. En effet, nous retrouvons le phénomène observé précédemment : la solution se propageait sous le pochoir créant cette fine couche de polymère autour des structures. Pourtant, toutes les étapes étaient réalisées et respectées, fabrication du pochoir, alignement, dépôt, toutes les conditions réunies, plaquage du pochoir, traitement de surface. Ce n'est qu'après avoir étudié, répété, une par une, en détail, chacune des étapes de fabrication, de pochoir en pochoir, d'alignement en alignement, de dépôt en dépôt, que l'origine de ce problème, a été, enfin, identifiée.

Ce problème qui n'était dû, en fait, qu'à l'effet limité dans le temps du traitement UV-ozone, a pu alors être contrecarré. Un traitement plasma oxygène dont l'effet reste plus longtemps a été utilisé, mais il est trop violent et induit de fortes contraintes dans le pochoir.

Alors, la durée du traitement UV-ozone a été augmentée à 15 minutes puis à 20 et à 30 minutes ; mais l'effet du traitement était toujours insuffisant. En effet, la durée maximale pouvant s'écouler entre le traitement UV du pochoir et sa mise en contact avec le substrat pour conserver un effet hydrophile optimal à la surface du micropochoir organique, a été estimée à environ 5 minutes et, ce quelle que soit la durée du traitement de surface.

Pour arriver ainsi à aligner le pochoir dans les meilleurs délais, un protocole précis d'alignement a alors été élaboré. Tout d'abord, un pré-alignement doit être réalisé avant le traitement UV Ozone. Après cela le porte-pochoir peut être retiré de l'aligneur. Des petites lames de verre sont également à placer soigneusement sur le pochoir avant d'enlever le vide, afin de limiter au maximum le déplacement du pochoir sur le porte-pochoir. Ce n'est qu'après avoir réalisé ces étapes, que l'ensemble porte-pochoir/micropochoir peut être introduit dans l'UV-ozone afin de lui faire subir le traitement qui le rendra hydrophile. Ensuite, la réinstallation du porte-pochoir dans la MJB4 doit être effectuée en un temps limité après son traitement de surface.

Les pistes peuvent alors être alignées en moins de 5 minutes, avec seulement quelques petits ajustements d'alignement et le matériau peut être déposé et structuré correctement à travers un pochoir hydrophile et cela, sur des pistes en or conductrices convenablement alignées.

Les problèmes d'alignement entre les deux niveaux de couches étant résolus, des microleviers MIP et NIP intégrant un actionnement électromagnétique ont été enfin réalisés avec un rendement de fabrication de 60% (Figure 96).

Les pistes en or sont caractérisées par une épaisseur de 120 nm, et par une largeur allant de 15 μm à 25 μm conduisant à une résistance interne de la piste conductrice de 150 ohms. Concernant la géométrie des leviers MIP et NIP, leur longueur varie de 200 μm à 800 μm et leur largeur de 100 μm à 250 μm , leur épaisseur est de 14 μm .

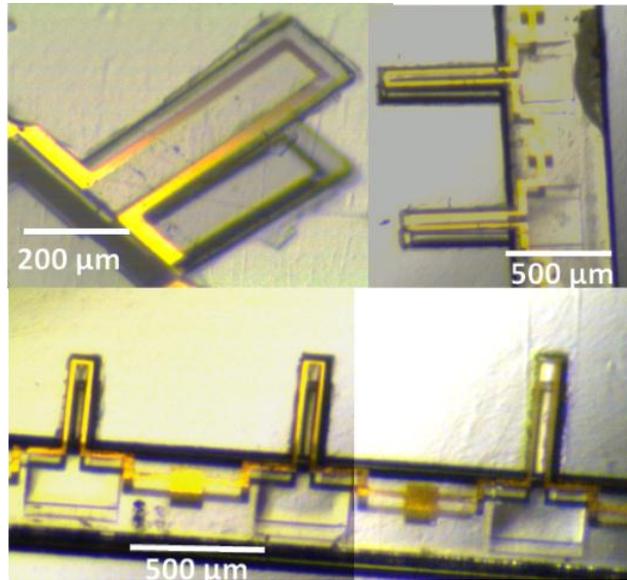


Figure 96 : Image optique de microleviers MIP intégrant une piste en or.

De la même façon que pour les leviers SU-8, les leviers MIP sont collés sur un PCB puis relié à celui-ci par des fils de bonding. Le PCB est ensuite fixé entre deux éléments, l'un, situé en dessous pour maintenir l'aimant, et l'autre placé directement sur le PCB et dont l'ouverture définit une cellule (voir chapitre 3) qui servira, ici, à immerger les structures dans les solutions nécessaires aux différents cycles d'extraction et d'incubation de la molécule empreinte. La Figure 97 présente les spectres des troisièmes modes en flexion et en torsion, obtenues avec ces leviers MIP intégrant l'actionnement électromagnétique.

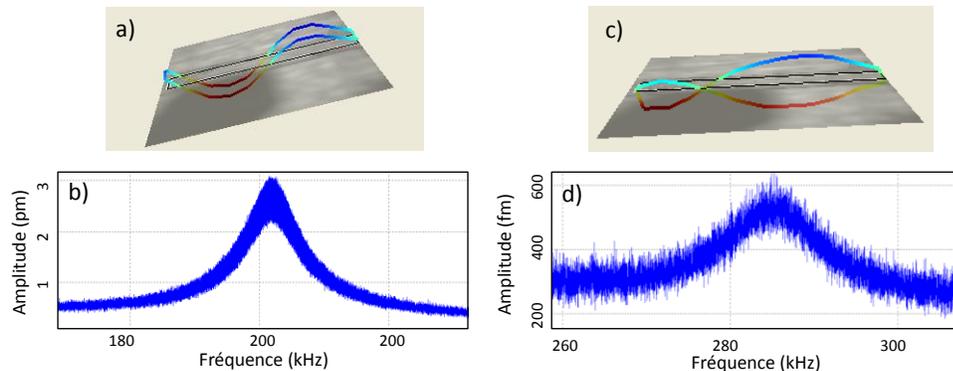


Figure 97 : a) Acquisition 3D du troisième mode de résonance en flexion au vibromètre. b) Spectre fréquentiel de ce même mode. c) Acquisition 3D du troisième mode de résonance en torsion d) Spectre fréquentiel de ce même mode et cela, pour un levier MIP caractérisé par une longueur de 700 µm, une largeur de 200 µm et une épaisseur de 11 µm et intégrant l'actionnement électromagnétique.

Cependant, lors des premiers essais de détection et plus particulièrement lors de premiers cycles d'extraction et d'incubation, il s'est avéré que la piste en or ne tenait pas sur les microleviers et que celle-ci allait jusqu'à se désolidariser de la structure. En effet, les polymères à empreinte moléculaire, lorsqu'ils sont immergés dans un milieu liquide ont tendance, telle une éponge, à gonfler. Ce changement de morphologie entraîne alors une déformation de la structure qui résulte à un décrochage de la piste en or. Malgré cela, ces précédents efforts n'ont pas été vains et ont tout de même prouvé la capacité de la méthode du micropochoir à être intégrée dans un procédé de fabrication multicouche.

4.4. APPLICATION DES MICROLEVIERS MIP A LA DETECTION BIOCHIMIQUE

La fabrication de microleviers organiques à base de MIP ayant été validée et n'ayant remarqué, jusqu'à présent, aucune anomalie dans leur comportement tant au niveau dynamique que sur le plan mécanique, les premiers essais de détection vont pouvoir être réalisés. Et bien que l'intégration de l'actionnement électromagnétique n'ait pas pu aboutir, l'utilisation de la pastille piézoélectrique comme moyen d'actionnement dynamique va nous offrir, néanmoins, la possibilité de concrétiser cette ambition.

4.4.1. Protocole expérimental

Afin de faciliter la compréhension des résultats de détection obtenus par la suite dans cette partie, il est judicieux, pour commencer, de décrire les protocoles expérimentaux qui ont été mis en place afin de mener à bien ces essais de détection

A ce stade des travaux, nous sommes en présence d'un levier dont le polymère qui le constitue est imprimé par la molécule cible S-propranolol, il vient alors naturellement que la première étape consiste à venir extraire cette molécule afin de permettre ensuite la recapture de cette même molécule. Pour cela, les liaisons non-covalentes créées entre le monomère actif et la molécule, doivent être rompues par une solution aqueuse acide. Pour ce faire, l'extraction se réalise alors dans une solution d'acide acétique diluée à 10% en volume dans 70% d'eau afin d'éviter aux socles des structures d'être endommagés par cet acide particulièrement agressif, et 20% d'acétonitrile pour mouiller le polymère hydrophobe. Ensuite, pour assurer, une extraction complète des molécules, les structures doivent être plongées dans la solution pendant environ 10

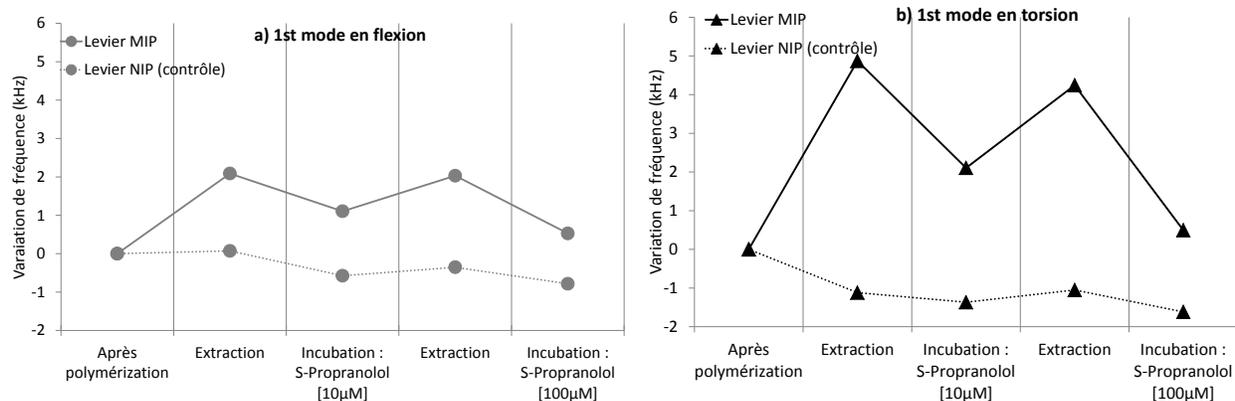
heures, de préférence sous agitation. L'extraction ainsi terminée, trois bains successifs de rinçage de 15 minutes sont nécessaires et doivent être effectués dans une solution contenant 80% d'eau et 20 % d'acétonitrile afin d'enlever l'acidité dans le polymère. Après cela, un dernier rinçage est réalisé à l'éthanol pendant 3 minutes environ.

Les leviers résultants sont alors caractérisés par un volume poreux, sans molécules empreintes, où les empreintes créées vont permettre de recapturer de façon spécifique la molécule cible. Pour cela, l'étape qui vient en suivant consiste à incuber les structures dans une solution contenant la molécule cible. Une solution d'incubation de S-propranolol à 100 μ M est ensuite réalisée à partir de 80% d'eau et de 20 % d'acétonitrile et de la molécule cible.

Enfin, pour assurer une recapture de la molécule optimale, un temps d'incubation de 8 heures est utilisé. Après incubation, les leviers sont rincés dans un bain d'éthanol et ce, pendant, 3 minutes environ. Les étapes d'extraction et d'incubation peuvent ainsi être répétées plusieurs fois afin de s'assurer de la bonne répétabilité du capteur.

4.4.2. Premiers essais de détection : validation du concept

Les variations de masse du microlevier, générées par les différents cycles d'extraction et de recapture de la molécule empreinte, peuvent être quantifiées à l'aide de la fréquence de résonance des microleviers MIP. Des expériences de mesure de fréquence de résonance ont dû être réalisées à la fin de chaque étape de lavage et d'incubation du polymère, afin d'afficher la présence ou non des molécules cibles de S-propranolol dans les empreintes du polymère. D'autre part, un polymère non imprimé NIP doit être synthétisé en parallèle du MIP, afin de déterminer la spécificité de la reconnaissance. Ces leviers NIP subissent alors rigoureusement les mêmes les mêmes cycles d'extraction et d'incubation que les leviers MIP.



3. Figure 98 : Variation de la fréquence de résonance des leviers MIP et NIP pour a), le premier mode en flexion et b), le premier mode en torsion lors de différents cycles d'extraction et d'incubation.

Sur la Figure 98, on peut remarquer, après la première extraction, une augmentation significative de la fréquence de résonance de 2 kHz et de 5 kHz respectivement pour les premiers modes en flexion et en torsion d'un microlevier de MIP et cela, pour des valeurs de fréquence initiales de 22,99 kHz et 45,88 kHz respectivement. A l'inverse, aucune variation de fréquence n'est observable sur le microlevier de contrôle pour ces deux mêmes modes de résonance. Cette augmentation de fréquence est ainsi significative d'une perte de masse, entraînée par l'extraction des molécules de S-propranolol du polymère imprimé. Lorsque le levier est ensuite incubé pour la première fois dans une solution de S-propranolol à une concentration de 10 µM, une diminution de 1 kHz et de 3,2 kHz de la fréquence de résonance pour les modes en flexion et en torsion du microlevier imprimé, peuvent alors être observées par rapport à celles obtenues après l'extraction, tandis qu'aucune variation significative n'apparaît sur le microlevier de contrôle non-imprimé. Dans ce cas, cette diminution est représentative d'une augmentation de masse générée par l'impression de l'analyte sur le microlevier confirmant alors la reconnaissance spécifique des microleviers imprimés.

Par ailleurs on peut noter également, que la variation de fréquence est plus notable pour le mode en torsion que pour le mode en flexion. Cela traduit une meilleure sensibilité du levier résonant lorsqu'il est utilisé en torsion que lorsqu'il est utilisé en flexion. La sensibilité augmentant avec la fréquence, une sensibilité plus importante devrait être alors observable dans les modes de résonance se situant à des fréquences plus élevées. Or le mode en torsion se situe à une fréquence de 45,88 kHz alors que celle du mode en flexion est à 22,99 kHz (valeurs initiales

après fabrication). Cette différence résulte alors d'une augmentation de la sensibilité du à la fréquence de résonance plus haute pour le mode en torsion et non à un effet de forme de vibration.

D'autre part, il est intéressant de remarquer que la fréquence de résonance après l'incubation est différente de celle mesurée après la polymérisation du polymère imprimé ; l'impression de l'analyte dans le polymère est alors inférieure à son impression initiale. Cela signifie que certains sites du polymère ne sont pas utilisés lors des différentes incubations ; conséquence probablement de l'inaccessibilité de certains sites et du nettoyage lors de la première extraction de tout ce qui n'a pas été réticulé.

Toutefois, même si le rendement n'est pas de 100 %, le concept de ces microleviers organiques imprimés et monocouches est caractérisé et validé en tant que dispositif de détection. En effet, la reproductibilité des valeurs obtenues lors de la répétition des cycles d'extraction et de détection des molécules S-propranolol et ce, pour des concentrations de 100 μ M et 10 μ M témoigne du bon fonctionnement des leviers MIP en tant que dispositif de détection biochimique. Par ailleurs, la diminution de masse dû à l'utilisation d'une seule couche de polymère fait de ces microleviers monocouches des capteurs biologiques particulièrement sensibles puisque des molécules de faible poids moléculaire (<300g/mol) ont été détectées spécifiquement, un défi pour les capteurs de masse.

Les résultats obtenus dans ce chapitre permettent de valider le concept des leviers MIP dont la spécificité de la reconnaissance a été donnée par le levier de contrôle. Cependant, il est, à présent, intéressant de continuer cette étude en étudiant la sélectivité de ces capteurs.

4.4.3. Sélectivité des leviers MIP

Les MIP imprimés par le S-propranolol sont connus pour leur bonne sélectivité, il est alors intéressant de confirmer avec ces leviers imprimés, la bonne sélectivité du MIP S-propranolol avec des molécules structurellement proches de la molécule cible. Pour cela, son énantiomère R-propranolol a été choisi car c'est la même molécule, mais de conformation différente par une rotation autour du CHOH (Figure 99)

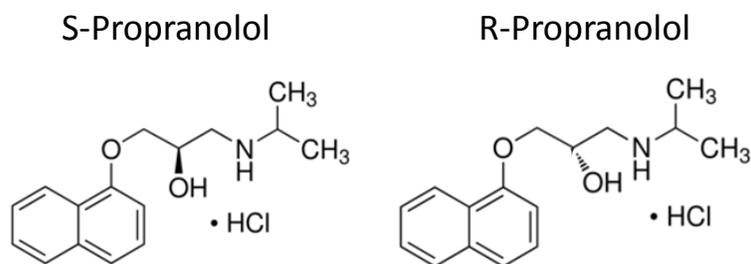


Figure 99 : Structure des molécules de S et de R-propranolol

Pour confirmer leur sélectivité, des leviers imprimés par la molécule R- propranolol ont été fabriqués et des expériences de reconnaissance ont été faites en incubant le MIP S-propranolol, le MIP R-propranolol et un NIP- dans des solutions de S puis dans des solutions de R-propranolol de concentration 100 μ M, et ce, toujours avec des étapes intermédiaires de rinçage.

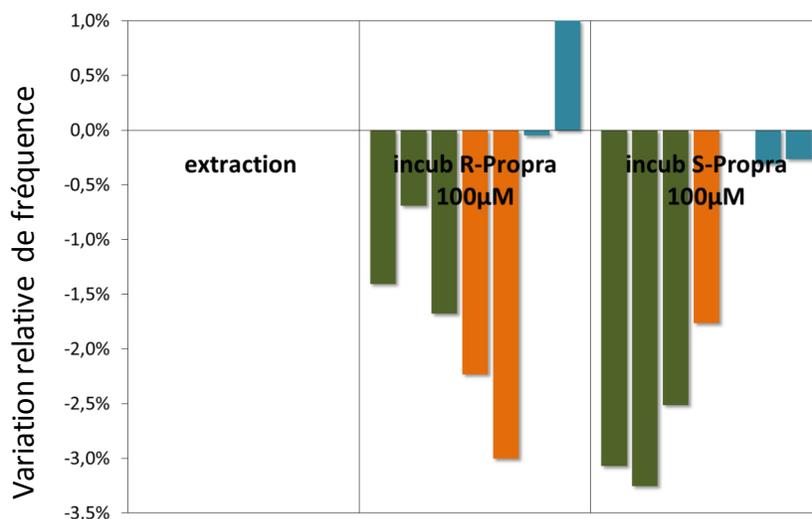


Figure 100 : Variation relative de la fréquence de résonance pour des leviers MIP R-propranolol et S- propranolol et des leviers de contrôle incubés dans des solutions de R-propranolol et S propranolol

La Figure 100 représente les résultats obtenus où les différentes barres correspondent à plusieurs leviers testés en parallèle. Ainsi, lors de l'incubation des leviers dans une solution de R-propranolol, une variation relative moyenne de fréquence de résonance de -1,5% est observée pour les leviers MIP-S-propranolol et une variation deux fois supérieure est obtenue avec les leviers imprimés avec du R-propranolol, alors qu'aucune variation n'est remarquée pour le levier de contrôle (Figure 100). Cette différence de variation est significative d'une augmentation de

masse plus importante pour les leviers MIP-R-propranolol que pour les leviers MIP-S-propranolol, qui démontre la reconnaissance sélective des leviers MIP

Pour confirmer ces résultats, l'expérience inverse a ensuite été réalisée en incubant ces mêmes leviers dans une solution de S-propranolol et une variation relative de fréquence de résonance deux fois supérieure a été relevée pour les leviers MIP-S-propranolol par rapport à celle mesurée sur les leviers MIP-R-propranolol, tandis qu'aucune variation significative n'est observée sur le levier témoin. Ces résultats confirment la reconnaissance sélective des énantiomères R-propranolol et S-propranolol par les leviers MIP avec une sélectivité d'un facteur 2 que l'on retrouve dans la littérature [15].

4.5. CONCLUSION

Ces microleviers monocouches imprimés est l'un des premiers exemples de fabrication de capteurs MEMS à bas coût destinés à la détection biochimique où la même couche combine la spécificité de la reconnaissance et la transduction de l'effet mécanique. Ainsi, la masse du capteur est réduite et sa sensibilité en est d'autant plus accrue. La reconnaissance spécifique de molécules de faible poids moléculaire (<300g/mol) a alors pu être réalisée. L'étude sur la sélectivité de la reconnaissance et les résultats obtenus confirment le potentiel de ce nouveau concept de capteur biochimique. Ainsi, les avantages offerts par les polymères à empreinte moléculaire et les performances associées aux bioMEMS ont permis la réalisation d'un capteur particulièrement performant.

D'autre part, si l'intégration d'un actionnement électromagnétique sur les structures en y incorporant une piste conductrice en or n'a pas pu aboutir pour des raisons d'adhérence entre les matériaux, métal-polymère, la possibilité de pouvoir utiliser des polymères conducteurs tels que de la SU-8 chargée en nanotubes de carbone devrait, un jour peut-être, être envisagée, et cela, toujours dans l'objectif d'obtenir des MEMS entièrement organiques de plus en plus fonctionnalisés.

REFERENCES

- [1] F. Vandevelde, T. Leïchlé, C. Ayela, C. Bergaud, L. Nicu, K. Haupt “*Direct Patterning of Molecularly Imprinted Microdot Arrays for Sensors and Biochips*” *Langmuir* 23 (12) (2007) 6490–6493
- [2] S. Schmid, S. Kuhne, C. Hierold “*Influence of air humidity on polymeric microresonators*” *J. Micromech. Microeng.* 19 (2009) 065018
- [3] L. M. Kindschy, E. C. Alocilja “*A Review of Molecularly Imprinted Polymers for Biosensor Development for Food and Agricultural Applications*” *Transactions of the ASAE* 47 (2004) 1375.
- [4] A. L. Hillberg, K. R. Brain, C. J. Allender “*Molecular imprinted polymer sensors: Implications for therapeutics*” *Adv. Drug Deliv. Rev* 57 (2005) 1875.
- [5] P.G. Conrad, P.T. Nishimura, D. Aherne, B.J. Schwartz, D. Wu, N. Fang, X. Zhang, M.J. Roberts, K.J. Shea “*Functional Molecularly Imprinted Polymer Microstructures Fabricated Using Microstereolithography*” *Advanced Materials* 15(2003) 1541–1544
- [6] Y. Fuchs, A.V. Linares, A. G. Mayes, K. Haupt, O. Soppera “*Ultrathin Selective Molecularly Imprinted Polymer Microdots Obtained by Evanescent Wave Photopolymerization*” *Chem. Mater* 23 (2011) 3645–3651
- [7] S. Guillon, R.Lemaire, A.Valvanuz Linares, K. Haupt, C. Ayela “*Single step patterning of molecularly imprinted polymers for large scale fabrication of microbiochips*” *Lab Chip*, 2009, 9, 2987-2991
- [8] H. Lalo, C. Ayela, E. Dague, C. Vieu, K. Haupt “*Nanopatterning molecularly imprinted polymers by soft lithography a hierarchical approach*” *Lab Chip* 10 (2010) 1316–1318
- [9] D. Forchheimer, G. Luo, L. Montelius, L. Ye “*Molecularly imprinted nanostructures by nanoimprint lithography*” *Analyst* 135 (2010) 1219–1223
- [10] R. Voicu, K. Faid, A. A. Farah, F. Bensebaa, R. Barjovanu, C. Py, Y. Tao “*Nanotemplating for Two-Dimensional Molecular Imprinting*” *Langmuir* 23 (2007) 5452-5458
- [11] M. Cadinot “*Nouveaux procédés d’élaboration de polymères à empreintes moléculaires*” Rouen 2008
- [12] D. Kriz, K. Mosbach “*Competitive amperometric morphine sensor based on an agarose immobilised molecularly imprinted polymer*” *Anal. Chim. Acta* 300 (1995), 71.
- [13] S. Schmid, C. Hierold “*Damping mechanisms of single-clamped and prestressed double clamped resonant polymer microbeams*” *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 093516.
- [14] S.E. Campbell, J.J. BelBruno, “*Nanoindentation study of thin film molecularly imprinted polymers*”, Abstracts of Papers, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, April 6-10 (2008)
- [15] K. Kantarovich, A.-S. Belmont, K. Haupt, I. Bar, L.A. Gheber “*Detection of template binding to molecularly imprinted polymers by Raman microspectroscopy*” *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 194103

CONCLUSION

Dans un premier temps, une méthode inspirée du « wafer-bonding » a été mise au point pour la fabrication collective de microleviers organiques. Les paramètres de cette technique qui consiste à sceller ensemble deux couches de SU-8 ont été optimisés de façon à obtenir, en outre, un rendement maximal. Ensuite, une nouvelle méthode de structuration qui consiste à pulvériser un matériau polymère au travers d'un micropochoir a été validée. Cette méthode est apte à être introduite dans des procédés multicouches puisque elle a permis la structuration successive de deux niveaux fonctionnels à savoir une couche sensible intégrant une piste conductrice. Les optimisations apportées tout au long de ces travaux, permettent aujourd'hui d'obtenir des structures parfaitement résolues. L'équipe d'A. Boisen a d'ailleurs utilisé très récemment cette méthode pour mettre en forme des polymères. Dans leurs travaux, le micropochoir est réalisé à partir de nickel et d'or afin de le rendre magnétique. Ensuite, pour assurer un contact optimal entre le pochoir et le substrat de dépôt, des aimants ont été placés sous le substrat afin de plaquer magnétiquement le pochoir sur ce même substrat [1]. Si on considère une approche tout organique, il pourrait être intéressant de rendre magnétique les pochoirs en SU-8 en lui ajoutant par exemple des nanoparticules de Fe_3O_4 [2] afin d'améliorer son contact sur le substrat, qui est le point critique de la méthode. D'autre part dans ces travaux on s'est beaucoup intéressé à l'état de surface de la face inférieure du pochoir afin d'éviter la propagation de la solution entre le substrat et le pochoir. Mais, un traitement de la face supérieure peut être utile également en créant des interactions hydrophobe/hydrophile entre la solution déposée et le pochoir qui pourrait permettre à la solution de s'orienter plus naturellement vers les ouvertures du micropochoir. Enfin, l'obtention de structures organiques de taille nanométrique doit pouvoir être possible en réduisant la taille des motifs du micropochoir, par exemple en utilisant la lithographie par faisceau d'électrons et en réduisant la taille des gouttelettes lors de la pulvérisation.

Ensuite une étude sur les propriétés mécaniques de la SU-8 a été réalisée, en exploitant des mesures du comportement dynamique des structures SU-8 utilisées en tant que résonateurs. A partir des résultats obtenus et des différents travaux réalisés dans la littérature, l'implication du comportement viscoélastique du matériau dans les faibles valeurs de facteur de qualité obtenues a été mise en évidence et l'influence de la température sur ce comportement a également été mise en exergue. Ensuite en intégrant une piste conductrice sur la structure, une étude a montré que l'échauffement statique de la piste est une méthode efficace pour contrôler thermiquement les

propriétés viscoélastiques du matériau structural, tandis que l'actionnement électromagnétique est une technique appropriée pour créer les oscillations de la structure permettant l'utilisation de ces résonateurs organiques à des fréquences élevées. Avec cette approche, les performances des résonateurs à base de microleviers organiques ont été améliorées avec succès. Le facteur de qualité des microleviers résonants en SU-8 a été augmenté de 100% dans l'air et 120% dans un liquide. A présent il serait intéressant de confirmer ces méthodes avec des structures réalisées à partir de polymères autres que la SU-8.

Grâce aux procédés développés dans le chapitre 2, l'un des premiers exemples de fabrication de capteurs de masse à base de MEMS à bas coût, destinés à la détection biochimique, où la même couche combine la spécificité de la reconnaissance et la transduction de l'effet mécanique a été démontré. Pour assurer cette double fonction les polymères à empreinte moléculaire dont la spécificité et stabilité n'est plus à démontrer, ont été choisis. Ainsi, la masse du capteur est réduite et sa sensibilité en est d'autant plus accrue. La reconnaissance spécifique de molécules de faible poids moléculaire (<300g/mol) a alors pu être réalisée. L'étude sur la sélectivité de la reconnaissance et les résultats obtenus confirment le potentiel de ce nouveau concept de capteur biochimique.

D'autre part, si l'intégration d'un actionnement électromagnétique sur les structures en y incorporant une piste conductrice en or n'a pas pu aboutir pour des raisons d'adhérence entre les matériaux : métal-polymère. La possibilité de pouvoir utiliser des polymères conducteurs tels que de la SU-8 chargée en nanotubes de carbone devrait pouvoir être envisagée. Des matériaux piézorésistifs sont à l'étude et des facteurs de jauge intéressants ont été obtenus en ajoutant des nanotubes de carbone ou du noir de carbone [3] dans de la SU-8. Il serait alors intéressant par la suite d'intégrer à ces leviers imprimés une piste conductrice en polymère pour assurer un actionnement électromagnétique et une transduction piézorésistive pour la mesure, et cela, toujours dans l'objectif d'obtenir des BioMEMS entièrement organiques.

REFERENCES

- [1] S. S. Keller, A. Boisen “*Ferromagnetic Shadow Mask for Spray Coating of Polymer Patterns*” MNE 2012
- [2] M. Suter, O. Ergeneman, J. Zurcher, S. Schmid, A. Camenzind, B. J. Nelson, C. Hierold “*Superparamagnetic photocurable nanocomposite for the fabrication of microcantilevers*” J. Micromech. Microeng.21 (2011) 025023
- [3] V. Seena, A. Fernandes, P. Pant, S. Mukherji, V. R. Rao “*Polymer nanocomposite nanomechanical cantilever sensors: material characterization, device development and application in explosive vapour detection*” Nanotechnology 22 (2011) 295501

