



HAL
open science

Étude et réalisation de circuits imprimés sur substrats polymères 3D (MID 3D) par microtamponnage

Kevin Cheval

► **To cite this version:**

Kevin Cheval. Étude et réalisation de circuits imprimés sur substrats polymères 3D (MID 3D) par microtamponnage. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10060 . tel-01280884

HAL Id: tel-01280884

<https://theses.hal.science/tel-01280884>

Submitted on 1 Mar 2016

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

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

N° d'ordre : 60-2015

Année 2015

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

ÉCOLE DOCTORALE Électronique, Électrotechnique, Automatismes

Diplôme de Doctorat

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue le 11/05/2015 par

M Kevin CHEVAL

**ÉTUDE ET RÉALISATION DE CIRCUITS IMPRIMÉS SUR
SUBSTRATS POLYMÈRES 3D (MID 3D) PAR
MICROTAMPONNAGE**

Directeur de thèse : Vincent SEMET

Co-encadrant : Michel CABRERA

Jury :

Professeur Abdelhamid Errachid (Président)

Professeur Eric Rius (Rapporteur)

Professeur Thierry Parra (Rapporteur)

Docteur Darine Kaddour

Docteur Stéphane Gout

Professeur Smain Tedjini

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. Jean-Claude PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y. VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Sommaire

SOMMAIRE	6
REMERCIEMENTS.....	12
TABLE DES FIGURES.....	14
ACRONYMES ET DES ABRÉVIATIONS.....	21
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	22
CHAPITRE 1 ÉTAT DE L'ART	25
I INTRODUCTION À LA PLASTRONIQUE	27
II LES SUBSTRATS DES DISPOSITIFS INTERCONNECTÉS MOULÉS.....	32
II.1 INTRODUCTION SUR LES POLYMERES	32
II.2 MISE EN FORME DES THERMOPLASTIQUES	35
II.2.1 Injection plastique.....	35
II.2.2 Hot Embossing.....	37
III GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTALLISATION DES DISPOSITIFS INTERCONNECTÉS MOULÉS	39
III.1.1 Métallisation autocatalytique	39
III.1.2 Métallisation par déplacement chimique	40
IV ÉTAT DE L'ART SUR L'ÉLABORATION DES DISPOSITIFS INTERCONNECTÉS MOULÉS	41
IV.1 PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES.....	41
IV.1.1 L'injection bi-matière	41
IV.1.2 Ablation laser	42
IV.1.3 Structuration laser	42
IV.1.4 Impression par jet d'encre	44
IV.2 COMPARAISON DES METHODES DE FABRICATION	45
V REPORT DES COMPOSANTS	45
VI CONCLUSION.....	45
CHAPITRE 2 DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE MICROTAMPONNAGE	47
I INTRODUCTION	49
II PRINCIPE DU MICROTAMPONNAGE	49
III FABRICATION DU TAMPON	50
III.1 FABRICATION DU MOULE.....	51

III.2 MOULAGE DU TAMPON.....	51
IV ENCRAGE DU TAMPON	53
V CONTACT MÉCANIQUE	54
VI LES MACHINES DE MICROTAMPONNAGE EXISTANTES	56
VI.1 EXEMPLE D'APPROCHE « ROLL-TO-ROLL »	57
VI.2 EXEMPLES D'APPROCHE « SHEET-TO-SHEET »	57
VI.2.1 Déformation d'une membrane	57
VI.2.2 Tampon rigide	58
VII MACHINE DEUXIEME GENERATION DEVELOPPEE PAR L'INL	61
VII.1 PRESENTATION DU PORTE-TAMPON ET DU PORTE-SUBSTRAT	62
VII.1.1 Description du porte-tampon.....	62
VII.1.2 Description du porte-substrat.....	63
VII.2 PRESENTATION DU SOUS-SYSTEME PERMETTANT LE REGLAGE DU PARALLELISME ENTRE LE TAMPON ET LE SUBSTRAT	64
VII.3 PRESENTATION DU SOUS-SYSTEME ENCRAGE DU TAMPON	65
VII.4 PRESENTATION DES SOUS-SYSTEMES PERMETTANT LE CONTROLE DES PARAMETRES DE CHARGE ET DE TEMPS DE CONTACT	67
VII.4.1 Mesure du temps de contact.....	67
VII.4.2 Mesure de la charge.....	67
VIII CONCLUSION.....	68
<u>CHAPITRE 3 ÉLABORATION DE DISPOSITIFS SUR SUBSTRATS POLYMÈRES PLANS PAR MICROTAMPONNAGE PASSIF ET ACTIF</u>	<u>69</u>
I INTRODUCTION.....	72
II PRINCIPE DU MICROTAMPONNAGE PASSIF	72
II.1 ACTION DE L'ENCRE SUR LE TAMPON	73
II.2 FORMATION DE LA COUCHE MOLECULAIRE AUTO-ASSEMBLEE.....	75
II.3 DEFAUTS DE LA COUCHE MOLECULAIRE AUTO-ASSEMBLEE	77
III ÉTAPES DE FABRICATION DES CAPTEURS PAR MICROTAMPONNAGE	78
III.1 PREPARATION DES SUBSTRATS	79
III.2 FABRICATION DU TAMPON	79
III.2.1 Réalisation du maître modèle.....	79
III.2.2 Réalisation du tampon.....	82
III.3 FORMULATION DE L'ENCRE ET DES SOLUTIONS DE GRAVURE	83
III.3.1 Formulation de l'encre.....	83
III.3.2 Formulation des solutions de gravure.....	85

III.4 FABRICATION DES CAPTEURS PAR MICROTAMPONNAGE PASSIF MANUEL.....	85
IV DISCUSSION SUR LES ÉTAPES DU PROCÉDÉ DE MICROTAMPONNAGE PASSIF	86
IV.1 DISCUSSION SUR L'APPARITION DE TROUS	86
IV.1.1 Défauts dus à la discontinuité de la couche moléculaire auto-assemblée causée par une absence de contact entre les thiols et l'or	87
IV.1.2 Défauts de forme du tampon ou du substrat.....	87
IV.1.3 Défauts dus à une couche moléculaire auto-assemblée incomplète.....	91
IV.1.4 Défauts exacerbés à la gravure.....	92
IV.2 DISCUSSION SUR L'APPARITION DE ZONES INDESIRABLES	93
V CONCLUSION SUR LE MICROTAMPONNAGE PASSIF	96
VI INTRODUCTION AU MICROTAMPONNAGE ACTIF	96
VI.1 INTRODUCTION	96
VI.2 PRINCIPE DE LA METALLISATION ELECTROLESS OU AUTOCATALYTIQUE	97
VI.3 CAS DE LA METALLISATION ELECTROLESS DES POLYMERES	99
VI.3.1 Procédés de métallisation conventionnels étain-palladium.....	99
VI.3.2 Description du procédé sans étain pour la métallisation electroless du nickel-phosphore.....	100
VII RÉALISATION DE DISPOSITIFS 2D PAR MICROTAMPONNAGE ACTIF.....	101
VII.1 DESCRIPTION DU PROTOCOLE DE MICROTAMPONNAGE ACTIF	101
VII.1.1 Nettoyage du substrat.....	102
VII.1.2 Traitement de la surface du substrat par plasma.....	102
VII.1.3 Encrage du tampon	102
VII.1.4 Réduction du palladium par traitement plasma	103
VII.1.5 Métallisation du substrat.....	103
VII.2 VERIFICATION DES ETAPES DU PROCEDE	103
VII.3 RESULTATS	106
VIII CONCLUSION.....	108
<u>CHAPITRE 4 ÉLABORATION DE DISPOSITIFS SUR SUBSTRATS POLYMÈRES 3D PAR MICROTAMPONNAGE PASSIF ET ACTIF</u>	<u>111</u>
I INTRODUCTION	113
II GÉNÉRALITÉS SUR LE MICROTAMPONNAGE 3D.....	113
II.1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE MICROTAMPONNAGE 3D	113
II.2 PRINCIPE DU MICROTAMPONNAGE 3D DEVELOPPE AU LABORATOIRE	115
II.3 PRESENTATION DU DEMONSTRATEUR	116
II.3.1 Présentation générale du substrat.....	116

II.3.2 Présentation du motif	116
III ESSAIS PRÉLIMINAIRES DE MICROTAMPONNAGE 3D.....	117
III.1 FABRICATION DES SUBSTRATS	117
III.2 FABRICATION DU TAMPON	119
III.3 RESULTATS.....	120
III.4 DISCUSSION	121
IV REALISATION DE DISPOSITIFS INTERCONNECTES MOULES PAR MICROTAMPONNAGE SUR DES SUBSTRATS INJECTES	125
IV.1 FABRICATION DES SUBSTRATS.....	125
IV.2 METHODE N°1 : FABRICATION D'UN TAMPON AVEC UN NOYAU EN PDMS	126
IV.2.1 Résultats.....	129
IV.2.2 Interprétation	130
IV.2.3 Étude de l'influence de la force appliquée sur le tampon.....	138
IV.2.4 Conclusion	141
IV.3 METHODE N°2 : FABRICATION D'UN TAMPON AVEC UN NOYAU DUR.....	142
IV.3.1 Fabrication du noyau.....	142
IV.3.2 Résultat du microtamponnage 3D passif.....	145
IV.3.3 Conclusion	147
V CONCLUSION	148
 <u>CHAPITRE 5 ÉTUDE DE LA CROISSANCE ET DE L'ADHÉRENCE DE COUCHES MÉTALLIQUES ÉPAISSES SUR SUBSTRATS POLYMÈRES.....</u>	
I INTRODUCTION	151
II ADHERENCE DE COUCHES MINCES SUR SUBSTRATS POLYMERES	151
III PARAMETRE DE RUGOSITE	154
III.1 DEFINITION.....	154
III.2 METHODE DE MESURE DE LA RUGOSITE	156
IV EFFET DE LA RUGOSITE SUR L'ANCRAGE MECANIQUE	158
IV.1 DEGRADATION DE L'ETAT DE SURFACE.....	158
IV.1.1 Proposition d'un protocole de dégradation de l'état de surface des substrats polymères	158
IV.1.2 Résultats de l'adhérence de couches métalliques d'environ un micromètre sur substrats plus rugueux.....	160
IV.2 AMELIORATION DE L'ETAT DE SURFACE	162
IV.2.1 Proposition d'un protocole d'amélioration de l'état de surface des substrats polymères	162

IV.2.2 Résultats d'adhérence de couches métalliques d'environ un micromètre sur substrats polis.....	163
IV.3 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DE L'ANCRAGE MECANIQUE SUR L'ADHERENCE DE COUCHE METALLIQUES SUR POLYMERES	165
V ADHERENCE DES COUCHES DE CUIVRE SUPERIEURS A UN MICROMETRE D'ÉPAISSEUR SUR LCP	166
V.1 ORIGINES DES CONTRAINTES.....	167
V.2 METHODE D'ATTENUATION DES CONTRAINTES.....	170
V.2.1 Traitement de la couche de NiP à 200°C.....	170
V.2.2 Traitement de la couche de cuivre à 100°C.....	171
V.3 PROTOCOLE D'ÉPAISSISSEMENT DE LA COUCHE DE CUIVRE	171
VI CONCLUSION.....	173
<u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES GENERALES</u>	<u>175</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	<u>179</u>
<u>ANNEXE A.....</u>	<u>192</u>
<u>ANNEXE B.....</u>	<u>193</u>
<u>RÉSUMÉ</u>	<u>196</u>
<u>ABSTRACT.....</u>	<u>196</u>

Remerciements

Une thèse est rarement l'œuvre d'une seule personne. De nombreuses personnes interagissent de différentes manières avec le doctorant, que ce soit d'ordre scientifique ou morale.

Ainsi, j'aimerais remercier les personnes qui ont pu m'aider, de près ou de loin, à finaliser cette thèse, tant pour la partie scientifique, la rédaction, ou encore à me remonter le moral dans les coups durs.

Je souhaite dédier cette thèse à une personne plus que chère à mon cœur qui n'aura pas eu le temps de voir sa fin et qui était fière de moi : mon papy...

Ma thèse n'aurait pu avoir lieu sans le projet FUI PLASTRONICS. J'aimerais donc commencer par remercier l'ensemble des partenaires et financeurs du projet.

J'aimerais également remercier l'ensemble des membres du jury, Abdelhamid Errachid, Thierry Parra, Eric Rius, Stéphane Gout, qui ont accepté de prendre du temps afin d'évaluer mon travail tant lors de la lecture du manuscrit que leur présence lors de la soutenance.

Je remercie Michel et Vincent, mes directeurs de thèse qui m'ont fait confiance pour mener à bien ces travaux.

Je présente mes excuses aux personnes qui m'ont aidées et soutenues et que je ne mentionne pas, volontairement ou par oubli, dans la suite de cette partie.

Ce travail n'aurait pu donné de tels résultats sans l'aide de plusieurs personnes. Je pense à Jérôme, Nicolas et Patrick de la plateforme NANOLYON qui ont été d'excellents conseils techniques, scientifiques, mais également de très bons soutiens moraux. Je pense également à Stéphane et à Michel, les super usineurs !

Enfin, ce travail n'aurait pu avoir lieu sans le soutien de l'ISA, Stéphane, François, Didier ainsi que Jérémy avec qui j'ai entretenu des liens d'amitié en plus des relations professionnelles. Ils ont toujours été présents et d'excellents conseils et m'ont formé à la chimie, ce qui ne représente pas une mince à faire.

Je souhaite à présent remercier l'ensemble des personnes qui ont grandement favorisé mon intégration au sein du laboratoire qui ont su trouvé les mots dans les moments durs et avec qui j'ai passé de bons moments au laboratoire : Jean-François, Anne-Laure, Louis, Pascal, Jérémy, Nico, Patrick, Marie-Charlotte.

Un grand merci aux personnes qui sont intervenues en ma faveur lors des moments difficiles, Rosaria, Pascal.

Je ne vois pas comment ne pas évoquer mes camarades thésards dans cette partie. On a réussi les gars ! On est allé au bout et tous ensemble ! Je suis fier d'avoir partagé ces dures années avec vous.

Je remercie également du plus profond de mon cœur mes amis Pierrot, Ben, Antoine, Guigui, Doudou et les autres Polytech, Buche, Mick, Edman,... et ma famille qui m'ont aidé à soutenir cette épreuve !

J'aimerais faire un big-up particulier à Maga, sans qui, cette fin de thèse n'aurait certainement pas été la même ! Merci Maga !

Un grand grand merci à Nico, mon coloc et âme sœur, qui a été incontournable dans l'achèvement de cette thèse.

Enfin, j'aimerais finir par remercier ma douce, qui m'a soutenue jusqu'au bout de cette aventure. Il y a eu des hauts et des bas, mais sans elle, rien n'aurait été possible et c'est pour cette raison que je la remercie infiniment et avec tout mon amour.

Table des figures

Figure 1 – <i>Vue en coupe d'une carte à puce, adaptée de [1]</i>	27
Figure 2 – <i>Exemples de connecteur flex sur polyimide</i>	27
Figure 3 – <i>Illustration d'un tag RFID composé de la puce et d'une antenne, adapté de [6]</i> ..	28
Figure 4 – <i>Motifs en or sur un substrat organique (PET) [10]</i>	28
Figure 5 – <i>Exemple de déformation autorisée par un système composé de transistors organiques déposés sur un substrat à base de silicone (PDMS) [12]</i>	29
Figure 6 – <i>Exemples de dispositifs plastroniques intégrés dans des systèmes industriels (a) antenne pour tablette tactile de la société Apple, (b) capteur de distance de la société Harting, (c) capteur de pression DS8 de la société Bosch, (d).comodo de moto [17]</i>	30
Figure 7 – (a) <i>MID avec antennes 4 bandes LTE et ITS, adapté de [19] (b) MID avec antenne 67 GHz, adapté de [20]</i>	31
Figure 8 – <i>Intérêts des MID 3D, adapté de [21]</i>	32
Figure 9 – <i>Différence de structure cristalline entre un matériau thermoplastique et un matériau thermodurcissable [22]</i>	33
Figure 10 – <i>Classification des polymères thermoplastiques utilisés comme substrat pour la fabrication des DIMs [23]</i>	34
Figure 11 – <i>Mise en forme d'une pièce par injection d'un polymère thermoplastique, adapté de [25]</i>	36
Figure 12 – <i>Eléments constitutifs d'un moule d'injection [26]</i>	37
Figure 13 – <i>Schéma récapitulatif des étapes de moulage de pièces polymère par hot embossing</i>	38
Figure 14 – <i>Principe de l'injection bi-matière. Un premier polymère sert à fabriquer la forme générale de la pièce (a) tandis que le second permet de définir les zones métalliques (b) grâce à une métallisation electroless [32]</i>	41
Figure 15 – <i>Procédé de fabrication LDS. La première étape est la fabrication du substrat (a), un laser révèle et active le catalyseur (b) avant de procéder à la métallisation electroless (c) [37]</i>	43
Figure 16 – <i>Illustration des différentes étapes de réalisation d'un dispositif plastronique réalisé par structuration laser [37]</i>	44
Figure 17 – <i>Récapitulatif des étapes du procédé de μTP</i>	50
Figure 18 – <i>Un tampon est composé de deux parties : le motif structuré, qui permettent le transfert du motif et le support, sur lequel est accroché le motif structuré</i>	50
Figure 19 – <i>Récapitulatif des étapes de photolithographie</i>	51

Figure 20 – Structure chimique du PDMS ou « n » est le nombre de répétitions de la structure avec $3 \leq n \leq$ plusieurs milliers d'unités	52
Figure 21 – Comparatif d'un maître modèle dont la forme est visualisée par un AFM (a), d'un tampon PDMS moulé par coulé (b) [56].....	52
Figure 22 – Illustration de différents domaines dans lesquels le μ TP est utilisé.....	54
Figure 23 – Illustration de l'importance du temps de contact à cause de la diffusion. La figure montre la comparaison de l'évolution de la géométrie des motifs en fonction du temps de contact, avec l'utilisation d'un même tampon. Le thiol utilisé est de l'HDT sur une couche Au (zones blanches) [50].....	55
Figure 24 – Représentation des déformations courantes des tampons en PDMS pouvant dégrader la qualité du dépôt, adapté de [67].....	55
Figure 25 – Illustration du « roof collapse » avec un motif flip chip en or sur lame de verre	56
Figure 26 – Machine de μ TP développée par le département d'ingénierie mécanique du MIT	57
Figure 27 – Principe de déformation de la membrane PDMS pour assurer le contact entre le tampon en le substrat [76].....	58
Figure 28 – Machine de μ TP entièrement automatisée GeSiM.....	58
Figure 29 – Machine de μ TP EVG®6200 [∞] Automated μ -CP System [78]	59
Figure 30 – Première version de l'instrument de μ TP conçu et fabriqué à l'INL [79].....	59
Figure 31 – Machine de μ TP version 2	61
Figure 32 – Porte substrat avec tampon PDMS sur lame de verre	62
Figure 33 – Porte-substrat pouvant maintenir des substrats par aspiration	63
Figure 34 – Système de réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat. Le réglage est effectué par trois vis micrométriques en appuie sur la couronne du porte-tampon. Une rondelle joue le rôle de ressort plan afin de « charger » les vis micrométriques et d'assurer le contact entre vis et couronne.	64
Figure 35 – Visualisation du contact par la caméra.....	65
Figure 36 – Cuve de pulvérisation	66
Figure 37 – Buses de pulvérisation Lee Company [80]	66
Figure 38 – Illustration de la charge appliquée lors d'un essai de tamponnage. Dans ce cas, la force appliqué sur le tampon est d'environ 1,6N	68
Figure 39 – Graphe de concentration de l'encre (pure HDT) en fonction du temps de contact du tampon sur la couche d'or sur lequel est représentée la zone des conditions idéales pour un bon transfert de l'encre. Adapté de [66].....	75
Figure 40 – Illustration d'une SAM d'alcanethiols sur une couche d'or. Inspirée de [91].....	76

Figure 41 – Représentation de la formation d'une SAM en quatre étapes : dépôt des molécules de thiols sur la couche d'or (a), liaison de l'atome de soufre sur l'or (b), redressement des thiols (c), complète organisation de la SAM (d). Adapté de [92].....	76
Figure 42 – Images STM de SAMs à base d'alcanethiols sur une couche d'or. On constate différents défauts comme des zones (lignes ou îlots) absentes de thiols (a – image de 48x32 nm ²), des défauts dus à la jointure entre les zones et dus à des discontinuités de la couche d'or (b – image de 46x33 nm ²) et des défauts dus aux molécules (c – image de 19x12 nm ²) [92].....	78
Figure 43 – Récapitulatif des étapes du procédé de photolithographie	80
Figure 44 – Maître modèle motif ARaymond (a) et Cegetech (b) en résine SU8 (épaisseur 310µm) sur substrat Si.....	82
Figure 45 – Tampon ARaymond en PDMS dont la hauteur des structures est de 310µm (a). Tampon Cegetech dont la hauteur des structures est de 310µm (b)	83
Figure 46 – Démonstration de la diffusion d'Eicosanethiol (ECT) sur une couche d'or en fonction de la concentration des thiols et du temps de contact [60].....	84
Figure 47 –Dispositif ARaymond sur lequel la zone en rouge illustre des défauts de discontinuité de la SAM dus à un « non-contact » du tampon sur le substrat et en bleu des défauts dus à une mauvaise protection de la SAM	86
Figure 48 – Étude de l'évolution de la masse exprimée en % de cubes de PDMS (environ 1cm ³) plongés dans différents solvants	89
Figure 49 – Étude de l'évolution de la masse exprimée en % de cubes de PDMS (environ 1cm ³) placés dans un dessiccateur sous vide	91
Figure 50 – Dispositif ARaymond sur lequel les zones en rouge mettent en évidence de la une gravure trop importante du motif.....	92
Figure 51 – Dispositif ARaymond réalisé manuellement. Les zones en rouge mettent en valeur des défauts dus au tamponnage manuel.....	93
Figure 52 – Résultat de l'intégration des capteurs dans les LOC fermés ARaymond (a) et Cegetech (b)	95
Figure 53 – Intégration du LOC final ARaymond dans le banc de test	95
Figure 54 – Méthode conventionnelle de métallisation electroless utilisant des substrats polymères, « méthode à deux étapes » (a) et « méthode à une étape » (b). Adapté de [90]	99
Figure 55 – Récapitulatif des étapes de métallisation localisée par µTP actif.....	101
Figure 56 – Logigramme des phases de tests du procédé de µTP actif.....	105
Figure 57 – Démonstrateur Radiall en NiP (11min de métallisation dans le bain). Partie recto (a) et verso (b) sur LCP. Circuit réalisé manuellement.....	106

Figure 58 – Démonstrateur Radial multicouches NiP-Cu-NiP-Au. Partie recto (a) et verso (b) sur LCP. Circuit réalisé à l'aide de la machine	107
Figure 59 – Fabrication d'un démonstrateur flip chip par μ TP actif et métallisation multicouches NiP (a), Cu (b) et Au (c)	107
Figure 60 – Épaissement de la couche de Cu en une seule étape	107
Figure 61 – Protocole de μ TP passif sur un substrat en verre cylindrique [111].....	113
Figure 62 – Démonstration de la fabrication d'une structure 3D par déformation d'un cylindrique sur lequel des motifs ont été transférés par μ TP [113]	114
Figure 63 – Exemples de fabrication de tampons cylindriques (a) et (b) et exemples de résultats (c) et (d). Adapté de [114]	114
Figure 64 – Démonstrateur réalisé par structuration laser, fourni lors de la conférence 3D MID	115
Figure 65 – Illustration du substrat proposé sur lequel apparaissent trois plans parallèles raccordés entre eux par des plans inclinés	116
Figure 66 – Schéma électronique du capteur de température [115].....	116
Figure 67 – Circuit capteur de température sur substrat polymère 3D avec report de composants CMS	117
Figure 68 – Mise en plan du substrat 3D V0 – vue de face	117
Figure 69 – Substrat 3D V0 en COC obtenu par hot embossing	118
Figure 70 – Substrat 3D V0 métallisé chrome (20nm) / or (80nm)	118
Figure 71 – Motif capteur de température prédécoupé sur un film de PI d'épaisseur 125 μ m	119
Figure 72 – Maître modèle 3D fabriquer par collage d'une feuille de Kapton, dont le motif a été obtenu par découpe grâce à une imprimante, sur un substrat en COC	120
Figure 73 – Tampon 3D fabriqué à partir d'un substrat V0 et d'un film PI découpé par une imprimante de découpe	120
Figure 74 – Exemple de résultats de μ TP 3D passif manuel sur un substrat V0. On remarque différents défauts comme des zones du substrat où la métallisation n'est pas désirée (a), des pistes manquantes (b), ou des discontinuités dans les pistes (c)	121
Figure 75 – Mise en valeur de ruptures de structures d'un tampon 3D fabriqué à partir d'un substrat V0 et d'un film PI découpé par une imprimante de découpe	122
Figure 76 – Zoom sur le comportement du film mince au niveau des changements de pentes du substrat	123
Figure 77 – Mise en plan du substrat 3D V1 – vue de face	123
Figure 78 – Substrat 3D V1 en COC obtenu par hot embossing	123
Figure 79 – Maître modèle 3D V1 (a) et résultat de μ TP 3D passif sur un substrat COC V1 (b)	124

Figure 80 – Mise en plan du substrat 3D V2 – vue de face	125
Figure 81 – Substrat 3D V2 en PC obtenu par injection (Protomold)	125
Figure 82 – Substrat 3D V2 en LCP obtenu par injection (Protomold)	126
Figure 83 – Substrat 3D V2 métallisé chrome (20nm) / or (80nm)	126
Figure 84 – Réalisation d'un moule acier avec rainures fraisées	127
Figure 85 – Récapitulatif des étapes de traitement de surfaces par plasma oxygène lors d'un collage par oxydation.....	128
Figure 86 – Tampon 3D composé d'une couche mince PDMS et d'un noyau PDMS. Les deux parties sont collées par plasma	129
Figure 87 – Résultat d'un μ TP 3D passif sur PC à la machine. La force appliquée sur le tampon correspond à une masse de 2,7kg et le temps de contact est de 150s	129
Figure 88 – Représentation de la simulation du comportement du tampon PDMS en contact avec un substrat lors d'un problème plan. Dans cette simulation, le substrat est mis en contact sur la structure du tampon par un déplacement imposé représenté par la flèche rouge.....	130
Figure 89 – Courbes d'essais de compression d'une éprouvette PDMS. Différents rapports base / agent réticulent ont été testés. Nous rappelons que le taux d'agent réticulent utilisé dans cette thèse est de 10% [121].....	132
Figure 90 – Simulation des contraintes engendrées lors de la déformation du tampon pour un déplacement du substrat de 100 μ m	133
Figure 91 – Simulation du déplacement de matière lors de la déformation du tampon pour un déplacement du substrat de 100 μ m	133
Figure 92 – Courbe de l'élargissement de la structure en fonction de la compression du tampon déterminée par le déplacement du substrat.....	134
Figure 93 – Représentation de la simulation du comportement d'un tampon en contact avec un substrat dans un problème 3D. Ici, c'est le substrat qui est figé et le tampon est contrôlé en déplacement. Le porte-tampon n'est pas représenté dans un souci de clarté	135
Figure 94 – Représentations du modèle simulé (Vue coté extérieur à gauche, coté intérieur à droite)	136
Figure 95 – Simulation de la déformation du tampon due à l'indentation des structures dans le support. Pour une faible compression du tampon, la déformation du support n'est pas suffisante pour entrer en contact avec le substrat (a). Si la compression augmente, on constate un contact entre le support PDMS et le substrat (b)	137
Figure 96 – Visualisation de la zone de contact entre le support PDMS et le substrat.....	137

Figure 97 – Découpage du tampon 3D en différentes zones fonction de l'épaisseur. Les zones A correspondent aux parties les plus minces du tampon. La partie B correspond à la partie la plus épaisse.....	138
Figure 98 – Résultats du μ TP 3D en faisant varier la force appliquée sur le tampon. Ici, la force est exprimée en kg, et varie de 0,5kg (a) jusqu'à 3kg (f) avec un pas de 0,5kg...	139
Figure 99 – Évolution du contact du support PDMS sur le substrat durant l'augmentation de la force appliquée sur le tampon.....	140
Figure 100 – Exemple de réalisation pour une force appliquée sur le tampon correspondant à 2,5kg et un meilleur réglage de l'alignement du tampon par rapport au substrat	141
Figure 101 – Récapitulatif des étapes de moulage d'un noyau en PU à partir d'un substrat 3D	143
Figure 102 – Noyau dur PU réalisé d'après les étapes de la Figure 101.....	143
Figure 103 – Couche mince structurée en PDMS d'épaisseur 200 μ m collée sur un noyau acrylique réalisée par imprimante 3D. Le protocole de collage utilise de l'APTES et un traitement plasma O ₂	145
Figure 104 – Motif capteur de température chrome (20nm) / or (80nm) sur PC.....	145
Figure 105 – Représentation du modèle simulé dans le cas d'un noyau dur.....	146
Figure 106 – Résultat de la déformation du tampon pour une compression correspondant à un déplacement hauteur 150 μ m (nous visualisons ici le déplacement des constituants du modèle de 0 à 170 μ m).....	146
Figure 107 – PCB capteur de température en or (80nm) sur substrat 3D PC avec report de composants par collage à colle à base d'argent.....	147
Figure 108 – Représentation de l'ancrage mécanique par une liaison en queue d'aronde entre la couche métallique et le substrat.....	153
Figure 109 – Vérification de l'adhérence au scotch test, d'une couche Cu (1 μ m) sur NiP sur un substrat LCP brut.....	154
Figure 110 – illustration sur le profil de la surface d'une pièce entre l'ondulation (a) et la rugosité (b). Adapté de [129] et [130].....	155
Figure 111 – Profil de rugosité d'une pièce. Adapté de [130].....	155
Figure 112 – Représentation de la mesure de rugosité avec un profilomètre mécanique	156
Figure 113 – Disque LCP vectra E820i avec charges minérales fabriqué par injection	157
Figure 114 – Mesure de rugosité par profilomètre mécanique d'un substrat brut. L'axe des abscisses représente la distance parcourue par la pointe (en μ m) et les axes des ordonnées représentent la typologie de la surface par l'intermédiaire du déplacement de la pointe en z (en nm)	157
Figure 115 – Variation de rugosité (R _a et RMS en nm) d'un substrat PI par un traitement chimique KOH 1,8M en fonction du temps de traitement [136]	159

Figure 116 – Illustrations MEB d'un substrat LCP après traitement KOH sous différentes conditions : (a) 1M / 70°C / 30min – (b) 1M / 70°C / 180min – (c) 5M / 30°C / 180min – (d) 5M / 70°C / 180min – (e) 10M / 30°C / 180min – (f) 10M / 70°C / 180min [137]..	159
Figure 117 – Comparatif de rugosité entre un substrat LCP brut (a) et un substrat traité chimiquement avec du KOH 10M pendant 20min à 60°C (b).....	160
Figure 118 – Images prises au MEB de la surface d'un substrat LCP brut (a) et traité au KOH durant 10min à 60°C (b).....	161
Figure 119 – Mesure de rugosité par profilomètre mécanique. La figure (a) illustre la typologie de la surface du substrat avant polissage tandis que (b) représente la typologie d'un substrat poli par hot embossing contre une lame de verre	163
Figure 120 – Exemple de μ TP actif avec fine couche NiP ($< 1\mu\text{m}$) sur un substrat brut (a) et un substrat poli (b)	164
Figure 121 – Comparatif de rugosités entre un substrat LCP poli par hot embossing contre une lame de verre dont la rugosité avant traitement KOH est d'environ 110nm (a) et d'environ 190nm après traitement KOH 10M pendant 20min à 60°C (b).....	164
Figure 122 – Illustration d'un motif flip chip Cu sur un substrat LCP poli	165
Figure 123 – Résultats de tests d'adhérences réalisés au scotch test sur des substrats LCP traités chimiquement au KOH 10M pendant 20min à 60°C selon différents temps de métallisation : 30min (a) ; 60min (b) ; 120min (c)	166
Figure 124 – Motif flip chip sur LCP non poli, traité chimique au KOH 10M durant 20min à 60°C, dont l'épaisseur de la couche métallique est d'environ 16 μm	172
Figure 125 – Résultat d'un test d'adhérence au scotch test d'un motif NiP + six couches de 15 min de métallisation Cu sur un substrat poli traité au KOH (a). Un test d'adhérence au scotch test est effectué sur la couche, on constate que 0% du motif est arraché (b). (c) représente la mesure d'épaisseur par profilomètre mécanique de la couche métallique	173
Figure 126 – Modèle 2D et conditions aux limites	193
Figure 127 – Paramètres Neo-Hookean, Mooney-Rivlin et Odgen pour le PDMS Sylgard	184
Figure 128 – Exemple de la simulation de la déformation du motif avec un déplacement du substrat de 50 μm	194

Acronymes et des abréviations

ABS	<i>Acrylonitrile Butadiène Styrène</i>	μTP	<i>microtamponnage</i>
AFM	<i>Microscope à force atomique</i>	ODT	<i>OctaDécaneThiol</i>
APTES	<i>3-AminoPropyl)TriEthoxySilane</i>	OTS	<i>OctadécylTrichloroSilane</i>
CAO	<i>Conception Assistée par Ordinateur</i>	PC	<i>PolyCarbonate</i>
CMS	<i>Composants Montés en Surface</i>	PCB	<i>Printed Circuit Board</i>
COC	<i>Copolymère Oléfine Cyclique</i>	PDMS	<i>PolyDiMéthylSiloxane</i>
DIM	<i>Dispositif Interconnecté Moulé</i>	PEEK	<i>PolyEtherEtherKetone</i>
DEL	<i>Diode ElectroLuminescente</i>	PEN	<i>PolyEthylene Naphthalate</i>
ELD	<i>Electroless Layer Deposition</i>	PET	<i>PolyEthelene Terephthalate</i>
HCL	<i>Acide Chlorhydrique</i>	PI	<i>PolyImide</i>
HDT	<i>HexaDécaneThiol</i>	PMMA	<i>Poly(MethylMethAcrylate)</i>
KOH	<i>Hydroxyde de Potassium</i>	PU	<i>PolyUréthane</i>
LCP	<i>Liquid Crystal Polymer</i>	PVC	<i>Polychlorure de vinyle</i>
LDS	<i>Laser Direct Structuring</i>	RFID	<i>Radio Frequency IDentification</i>
LOC	<i>Lab On a Chip</i>	SAM	<i>Self Assembled Monolayer</i>
MEB	<i>Microscope Électronique à Balayage</i>	STM	<i>Radio Frequency IDentification</i>
MID	<i>Molded Interconnected Device</i>	Tg	<i>Température de transition vitreuse</i>

Introduction générale

L'électronique grand public a connu un essor considérable après la seconde guerre mondiale suite à l'invention du transistor conjugué au développement du circuit imprimé. Nous entamons une nouvelle ère avec l'émergence de la plastronique, rendant les plastiques « intelligents ». Par définition, la Plastronique est un domaine dans lequel on associe dans un dispositif unique un circuit électronique avec ses composants et une pièce plastique afin de lui apporter des fonctionnalités en intégrant des fonctions mécaniques, fluidiques, optiques, thermiques...

Généralement les dispositifs plastroniques tels que les circuits flexibles, sont des dispositifs plans en polymère, ce qui permet de recourir à des méthodes classiques de fabrication issues de la microtechnologie (photolithographie...), de l'imprimerie (offset, flexographie,...) ou d'autres techniques comme la sérigraphie, l'impression par jet d'encre, etc...

Durant ces dernières années, de nouveaux besoins ont conduit au développement d'objets plastroniques sur des supports polymères rigides à trois dimensions. Ces dispositifs, connus sous le nom de Dispositifs Interconnectés Moulés (DIM), en anglais Molded Interconnect Devices (MID), correspondent à une branche de la plastronique sur support 3D non flexible.

Les domaines d'application des DIMs sont les suivants : automobile, médical, télécommunication et technologie de l'information, contrôle et automatisation industriels, et de manière plus confidentielle : aéronautique et défense.

Ce travail a été effectué, à l'INL, dans le cadre du projet FUI PLASTRONICS labellisé par le pôle de compétitivité Plastipolis. Ce projet de recherche regroupait des laboratoires de recherche (INL, LCIS de Valence, ...), des centres techniques (Pôle Européen de Plasturgie, MIND,...) et des industriels de la plasturgie, notamment les sociétés ARaymond (coordinatrice du projet), Radiall, Valeo etc. Il avait pour but le développement de différentes technologies liées à la plastronique et à la réalisation de DIMs.

Dans ce cadre, nous avons proposé de développer une méthode originale de fabrication de DIMs basée sur le microtamponnage ou microcontact printing. Une partie de ce travail a été effectuée en collaboration avec l'Institut des Sciences Analytiques.

Le microtamponnage est un procédé de lithographie douce très prometteur, beaucoup moins coûteux que les procédés classiques de microtechnologie. C'est aussi, potentiellement

un procédé de fabrication de masse compatible avec les procédés de fabrication en plasturgie, notamment l'injection de thermoplastiques.

Pour ce faire, deux procédés de fabrication ont été développés : l'un basé sur le microtamponnage passif, l'autre basé sur le microtamponnage actif. Les technologies ont été d'abord validées sur des objets 2D. La problématique originale du microtamponnage sur des objets 3D est ensuite abordée en ayant l'objectif d'apporter une preuve de concept. Des démonstrateurs industriels ont été réalisés, comme cela était prévu dans le cadre du FUI.

En conséquence, le manuscrit est constitué des parties suivantes :

Le chapitre 1 est une présentation de la plastronique 2D, 3D et des DIMs. Les méthodes de fabrication des DIMs autre que le microtamponnage seront abordées.

Le chapitre 2 est consacré à une présentation générale du microtamponnage.

Dans le chapitre 3, nous exposerons les méthodes de réalisation de DIMs par microtamponnage passif, puis actif, sur des supports polymères 2D.

Le chapitre 4 sera consacré à la problématique spécifique au microtamponnage sur des substrats 3D.

Enfin, le chapitre 5 aborde la dernière étape de réalisation de pistes métalliques 3D des DIMs : la croissance de couches métalliques épaisses et adhérentes sur polymère, par métallisation autocatalytique.

Une conclusion générale permettra de faire le bilan des travaux effectués et de présenter les perspectives à venir.

Chapitre 1

État de l'art

CHAPITRE 1	25
ÉTAT DE L'ART	25
I INTRODUCTION À LA PLASTRONIQUE.....	27
II LES SUBSTRATS DES DISPOSITIFS INTERCONNECTÉS MOULÉS.....	32
II.1 INTRODUCTION SUR LES POLYMERES	32
II.2 MISE EN FORME DES THERMOPLASTIQUES.....	35
II.2.1 Injection plastique.....	35
II.2.2 Hot Embossing.....	37
III GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTALLISATION DES DISPOSITIFS INTERCONNECTÉS MOULÉS	39
III.1.1 Métallisation autocatalytique	39
III.1.2 Métallisation par déplacement chimique	40
IV ÉTAT DE L'ART SUR L'ÉLABORATION DES DISPOSITIFS INTERCONNECTÉS MOULÉS	41
IV.1 PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES.....	41
IV.1.1 L'injection bi-matière	41
IV.1.2 Ablation laser	42
IV.1.3 Structuration laser	42
IV.1.4 Impression par jet d'encre	44
IV.2 COMPARAISON	45
V CONCLUSION	45

I Introduction à la plastronique

Par définition, la plastronique est un domaine dans lequel les dispositifs associent composants électroniques et pièces plastiques dans le but de leur apporter de « l'intelligence » et donc d'intégrer des fonctions mécaniques, fluidiques, optiques, thermiques...

L'exemple emblématique d'objet plastronique est la carte à puce inventée par Roland Moreno en 1974 dont le principe est illustré à la Figure 1. Dans cet exemple, l'électronique, constituée d'une puce en silicium, est reliée aux broches de contact par liaison filaire (wire bonding). Le support utilisé est en polymère phénol-formaldéhyde, en l'occurrence de la bakélite (les cartes modernes sont obtenues par assemblage de plusieurs couches de PolyChlorure de Vinyle ou PVC).

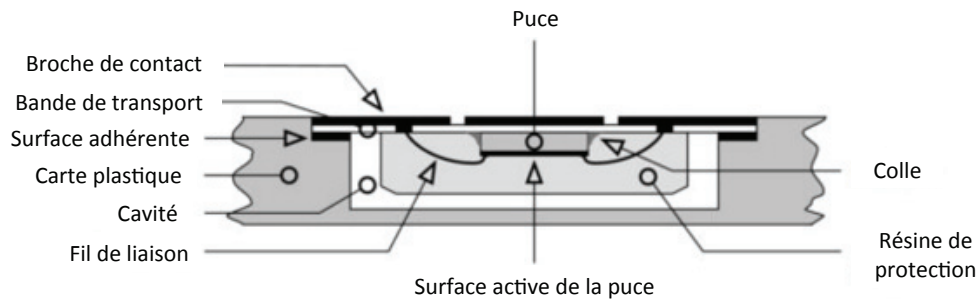


Figure 1 – Vue en coupe d'une carte à puce, adaptée de [1]

Les circuits imprimés sur PolyImide ou PI, cas particulier de ce qu'on appelle plus généralement « circuits souples » [2], constituent un autre exemple important d'objets plastroniques. Des exemples de circuits électroniques souples sur PI sont représentés sur la Figure 2. Ceux-ci sont souvent utilisés comme connecteurs pour relier les différentes parties d'un dispositif électronique notamment dans les cas suivants : problème d'encombrement, montage complexe ou lorsqu'un mouvement entre deux pièces est nécessaire. La fonction à assurer est donc au moins une interconnexion électrique avec des pistes conductrices en cuivre. Quelquefois, des circuits intégrés sont soudés sur la partie en PI (ex : Iphone d'Apple).

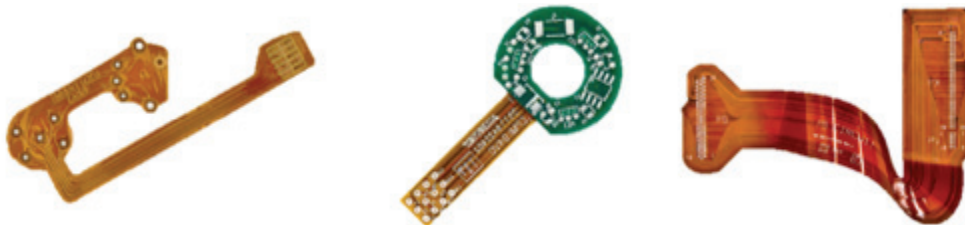


Figure 2 – Exemples de connecteur flex sur polyimide

Un autre exemple, dont l'importance est croissante, est la puce de radio-identification ou RFID (Radio Frequency IDentification) qui permet l'identification automatique d'un objet

à distance [3]–[5]. Il s'agit d'une étiquette intégrée à l'objet, qui transmet l'information par voie électromagnétique. Un exemple de puce RFID sur support polymère doté d'une antenne avec des pistes en cuivre est montré sur la Figure 3.

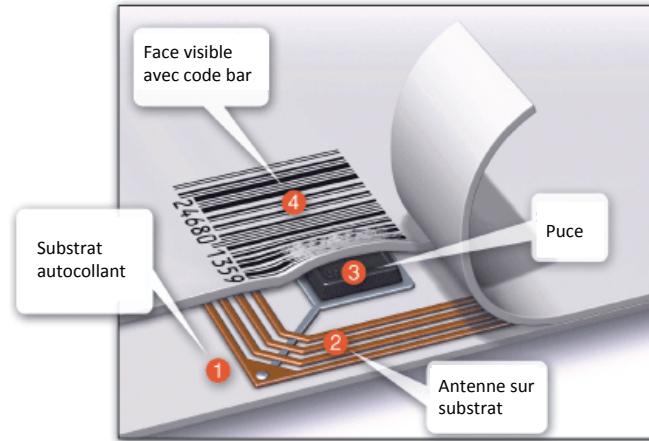


Figure 3 – Illustration d'un tag RFID composé de la puce et d'une antenne, adapté de [6]

Plus récemment, la plastronique s'est étendue aux domaines de :

- L'électronique organique [7], [8], dont le but est de concurrencer l'électronique « traditionnelle » à base de semi-conducteurs comme le Silicium. Pour cela, elle utilise des matériaux organiques (à base de carbone et d'hydrogène). Ainsi, comme illustré sur la Figure 4, les substrats utilisés sont souvent des polymères, par exemple du PolyEthelene Terephthalate (PET),
- De l'électronique flexible [9], qui a pour objet d'utiliser des substrats non rigides afin que le circuit électronique puisse être déformé. Les matériaux usuellement utilisés sont du PI, du polyéthéréthercétone ou PolyEtherEtherKetone en anglais (PEEK), du PolyEthylene Naphthalate (PEN).

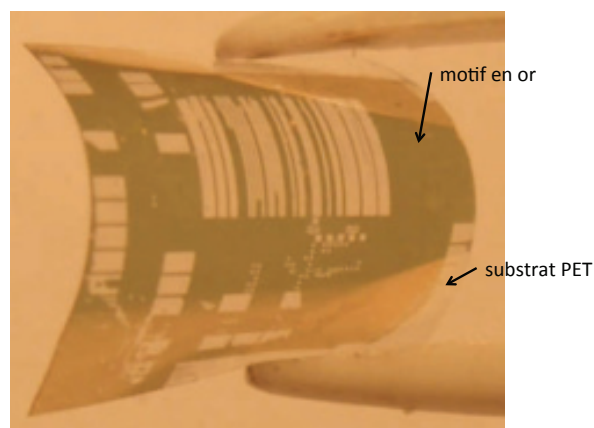


Figure 4 – Motifs en or sur un substrat organique (PET) [10]

Une autre technologie en émergence est l'électronique étirable qui utilise des élastomères comme le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) [11]–[14] (voir Figure 5).

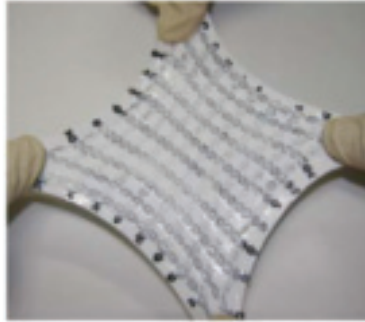


Figure 5 – Exemple de déformation autorisée par un système composé de transistors organiques déposés sur un substrat à base de silicone (PDMS) [12]

De manière générale, dans tout ce qui précède, les substrats des dispositifs sont des polymères plans, ce qui permet de recourir soit aux techniques classiques de photolithographie et de microtechnologie soit à des méthodes de fabrication comme l'imprimerie (offset, flexographie,...), la sérigraphie, l'impression par jet d'encre, etc.

Par ailleurs, durant ces dernières années, de nouveaux besoins ont conduit au développement d'objets plastroniques sur des supports rigides à trois dimensions. Ces dispositifs connus sous le nom de MID (Molded Interconnect Devices) correspondent à une branche de la Plastronique sur support 3D non flexible [15], [16]. Les domaines d'application des MIDs sont les suivants : automobile, médical, télécommunication et technologie de l'information, contrôle et automatisation industriels, et de manière plus confidentielle : aéronautique et défense.

Dans ce manuscrit, nous préférons la terminologie française « Dispositif Interconnecté Moulé » (DIM) pour désigner ces objets ; les acronymes MID et DIM pouvant aussi signifier respectivement : Mechatronic Integrated Device et Dispositif Mécatronique Intégré.

La Figure 6 montre des exemples industriels¹ dont la fabrication repose sur des procédés (injection bi-matière, structuration laser,...) qui seront étudiés ultérieurement.

¹ La technologie DIM est d'ores et déjà une technologie de masse notamment pour les antennes de téléphones portables : 20 millions d'antennes MIDs ont été produites en 2009 par la société Molex à l'aide du procédé de structuration laser [158]



Figure 6 – Exemples de dispositifs plastroniques intégrés dans des systèmes industriels (a) antenne pour tablette tactile de la société Apple, (b) capteur de distance de la société Harting, (c) capteur de pression DS8 de la société Bosch, (d).comodo de moto [17]

Par définition, les DIMs sont des substrats en polymère rigide à géométrie 3D, dotés d'interconnexions métalliques épousant la forme des substrats, sur lesquelles sont disposés des Composants Montés en Surface (CMS) et/ou des objets tels que antennes électromagnétiques, capteurs, diodes électroluminescentes, ...

Les pistes métalliques 3D permettent une meilleure imbrication des différentes fonctions (mécanique, électronique, optique, interface micro/macro...), ce qui se traduit par une amélioration du fonctionnement de l'objet, une simplification de la fabrication, une fiabilité accrue, etc.

Le caractère 3D de ces dispositifs permet par exemple :

- D'orienter des capteurs dans l'espace (capteurs à effet Hall par exemple),
- D'augmenter le nombre de composants intégrés dans le circuit,
- De procéder à des auto-alignements pendant la construction de l'objet (lentille-caméra- éclairage par exemple),
- De gagner de la place ou au contraire de mieux utiliser la surface disponible des objets (capteurs solaires, antennes,...), etc.

Si l'on considère par exemple le capteur de pression de la Figure 6-b ci-dessus, le passage d'une version conventionnelle à une version DIM a permis de réduire le volume du dispositif de 50%. Ce dispositif intégré aux systèmes électroniques de stabilisation d'automobiles a été produit à 20 millions d'exemplaires depuis 2009 [18].

La Figure 7 montre un autre exemple d'application dans le domaine des antennes électromagnétiques. Il s'agit d'antennes en forme d'aile de requin disposées sur le toit des voitures. La technologie DIM permet d'intégrer quatre antennes avec des bandes de fréquence différentes en réduisant les couplages parasites (Figure 7-a d'après [19]). Dans la version de la Figure 7-b, fonctionnant à 67 GHz, on notera l'introduction de filtres, de dispositifs d'accord et de diodes électroluminescentes [20].

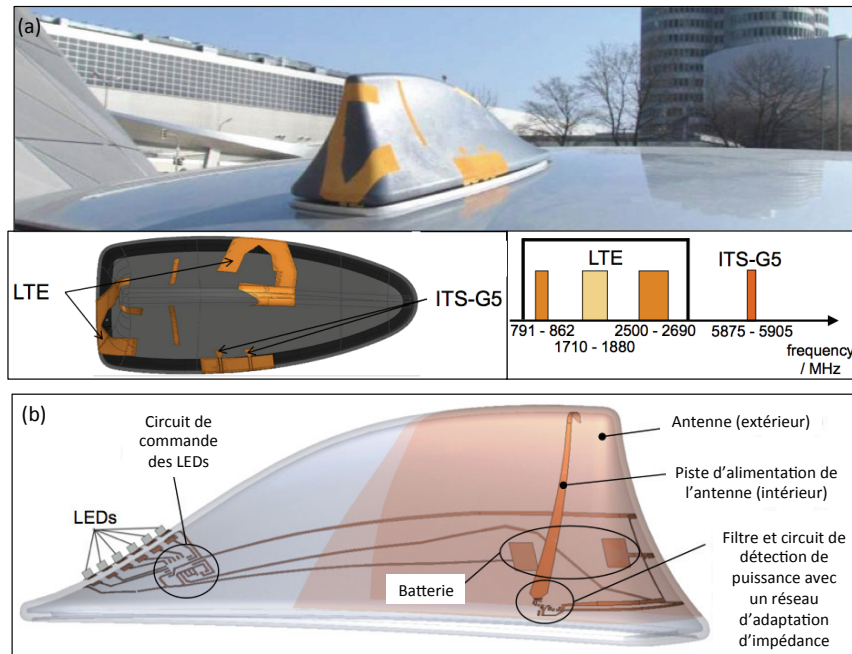


Figure 7 – (a) MID avec antennes 4 bandes LTE et ITS, adapté de [19] (b) MID avec antenne 67 GHz, adapté de [20]

En résumé, d'après [16], en termes d'innovation de produits, les avantages de la technologie DIM sont (voir Figure 8) :

- Une réduction des contraintes dans la conception grâce aux possibilités offertes par l'aspect 3D,
- Une miniaturisation accrue,
- Un gain de poids et une meilleure intégration des fonctions.

En termes d'innovation de procédé, les avantages sont (voir Figure 8) :

- Une meilleure fiabilité,
- Une réduction du nombre d'étapes de fabrication,
- Une réduction du nombre de composants,
- Une diminution du coût de fabrication.

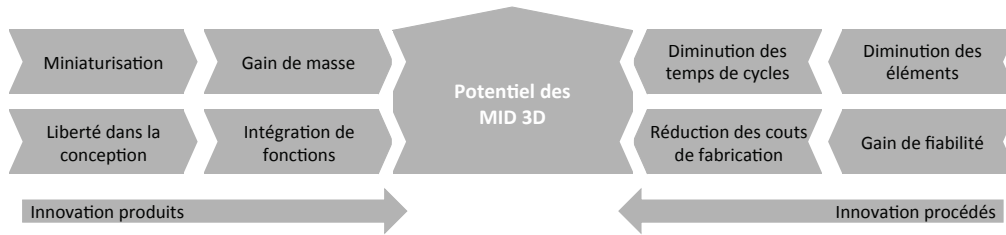


Figure 8 – Intérêts des MID 3D, adapté de [21]

Après avoir introduit les notions de plastronique et de DIMs, nous nous sommes intéressés aux substrats des DIMs : les polymères. Ainsi, un bref exposé sur ces matériaux sera détaillé dans la partie suivante. Puis nous passerons brièvement en revue les différentes méthodes générales de métallisation en pleine plaque (sans motif) en milieu liquide. Enfin, nous étudierons plus spécifiquement les procédés de fabrication des DIMs.

II Les substrats des Dispositifs Interconnectés Moulés

II.1 Introduction sur les polymères

Pour des raisons économiques et techniques (production de masse par exemple), les substrats utilisés pour les DIMs industriels sont le plus souvent en polymère². On rappelle que les polymères sont généralement classés en trois groupes :

- Les thermodurcissables (Figure 9-b),
- Les élastomères (Figure 9-b),
- Les thermoplastiques (Figure 9-a).

Les thermodurcissables sont constitués à partir d'un mélange composé de monomères et d'un amorceur. Un apport d'énergie thermique ou photochimique permet d'activer l'amorceur et de déclencher une réaction de polymérisation en chaîne des monomères avec des liaisons chimiques covalentes. Cela aboutit à la création irréversible d'un réseau réticulé à trois dimensions. L'action d'une élévation de température ne permet pas de revenir à la composition initiale, le matériau devenant insoluble et infusible.

Les élastomères peuvent être considérés comme des thermodurcissables avec un faible degré de réticulation, i.e. avec de très longues chaînes polymères entre les nœuds du

² Il existe des DIMs sur céramique notamment pour des applications en électronique haute fréquence mais nous nous limiterons dans ce mémoire aux DIMs en polymère.

réseau réticulé. Les forces de cohésion entre ces chaînes sont faibles de sorte qu'elles peuvent se déplacer de manière réversible sous l'effet d'une force appliquée, ce qui explique le comportement mécanique déformable de ces matériaux.

A contrario, les thermoplastiques sont des polymères qui deviennent malléables lorsqu'ils sont chauffés. Ils sont constitués uniquement de chaînes polymères, avec des interactions faibles entre elles. Ces interactions sont dissociées sous l'effet de la chaleur lorsque la température du matériau dépasse la température dite de transition vitreuse (T_g). Au-delà de cette température, les chaînes peuvent être mises en mouvement sous l'effet d'une force appliquée, ce qui permet de mettre en forme des objets comme nous le verrons ci-dessous.

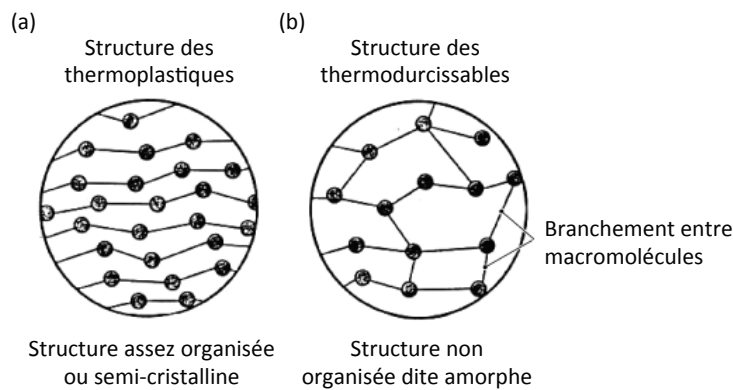


Figure 9 – Différence de structure cristalline entre un matériau thermoplastique et un matériau thermodurcissable [22]

Conceptuellement, il est envisageable de réaliser des DIMs en utilisant des polymères thermodurcissables (par exemple avec la résine photosensible SU8 très utilisée en microtechnologie) ou encore sur des élastomères (comme le polydiméthylsiloxane très utilisé en lithographie souple : cf. section II). Néanmoins ce travail ayant été mené dans le cadre du projet FUI PLASTRONICS, nous nous sommes limités au cas des thermoplastiques, qui présentent un intérêt direct pour nos partenaires industriels.

Il est possible de classer les thermoplastiques en fonction de la composition chimique de leur unité monomère, de la longueur des chaînes et de leur architecture (chaînes linéaires, ramifiées). Il convient aussi de distinguer :

- Les polymères thermoplastiques amorphes, avec une structure moléculaire non organisée,
- Les polymères thermoplastiques semi-cristallins caractérisés par la coexistence de deux structures moléculaires, l'une étant organisée et l'autre pas.

Les propriétés mécaniques des thermoplastiques dépendent bien évidemment de leur composition chimique. Il est d'usage de les classer sous la forme de la Figure 10. À la base de la pyramide, on distingue les polymères amorphes, à gauche, des semi-cristallins, à droite. L'échelle verticale permet de classer les caractéristiques mécaniques et thermiques des polymères depuis les matériaux bas de gamme jusqu'aux polymères à très haute performance (bien entendu, le prix est plus élevé vers le sommet de la pyramide).

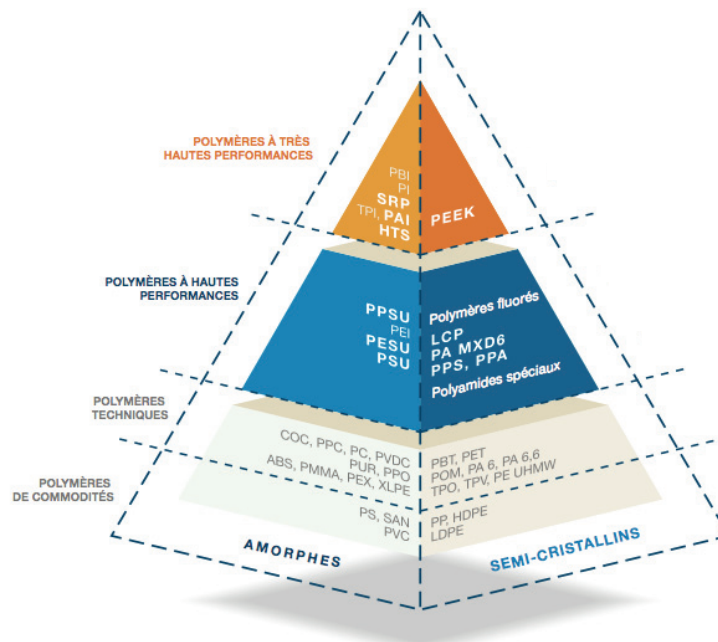


Figure 10 – Classification des polymères thermoplastiques utilisés comme substrat pour la fabrication des DIMs [23]

Le choix du polymère est justifié par le coût, les propriétés mécaniques, magnétiques, et d'autres,..., mais également par la méthode utilisée pour le report des composants. Les DIMs requièrent l'utilisation CMS qui sont rapportés sur les pistes métalliques des substrats par collage (à froid) avec des colles conductrices ou par soudure.

La soudure des composants CMS est considérée comme celle présentant le plus grand intérêt pour les industriels. Elle présente néanmoins l'inconvénient d'être effectué à température élevée : entre 350 et 400°C pour les soudures excluant le plomb. Dans le domaine des DIMs, cela conduit donc être à exclure l'usage des thermoplastiques à faible température de transition vitreuse.

De manière concrète, dans ce travail, nous avons utilisé des polymères à haute performance comme des polymères à cristaux liquides ou Liquid Crystal Polymer en anglais (LCP), communément utilisés dans la fabrication des cartes bancaires ou encore dans la composition du Kevlar, [24] avec un report de composants par soudure. Pour certaines applications liées à la microfluidique ou lorsque le report de composants a été effectué par collage, nous avons utilisé des polymères moins coûteux comme le Copolymère d'Oléfine Cyclique (COC) ou encore le PolyCarbonate (PC).

II.2 Mise en forme des thermoplastiques

Nous passons maintenant à la question de la mise en forme des thermoplastiques afin d'obtenir les substrats 3D nécessaires aux DIMs. Pour les besoins de ce travail, il serait bien évidemment possible d'usiner les matériaux par fraisage par enlèvement de copeaux, méthode pertinente pour la réalisation de quelques prototypes. Nous avons préféré nous orienter vers l'utilisation de méthodes plus productives utilisées dans l'industrie qui sont décrites ci-dessous.

II.2.1 Injection plastique

En effet les thermoplastiques pour les DIMs industriels sont le plus souvent mis en forme par thermo-injection dans des presses à injecter dont le principe, illustré sur la Figure 11, est le suivant [25] :

1. Dans la première étape dite de plastification, le polymère, sous forme de poudre ou de granulé, est fondu dans un dispositif vis-fourreau. La buse à l'extrémité du fourreau étant obturée, la vis tourne en reculant et le polymère est accumulé en tête de vis,
2. Lorsque la quantité nécessaire à la fabrication de la pièce a été fondue, la buse s'ouvre et la vis se transforme en piston, de sorte que, dans la deuxième étape, dite de remplissage, le polymère chaud est injecté, à grande vitesse et sous pression, dans un moule fermé et froid (c'est-à-dire dont la température est inférieure à celle du dispositif de plastification). La pièce est mise en forme par écoulement,
3. La troisième étape, dite du compactage (ou de maintien), consiste à laisser le polymère refroidir dans le moule en continuant le remplissage et en maintenant l'ensemble sous pression (le but étant de compenser le retrait du matériau),
4. La dernière étape, dite d'éjection, consiste à laisser refroidir la pièce jusqu'à solidification de la matière, puis à ouvrir le moule et à libérer la pièce par éjection.

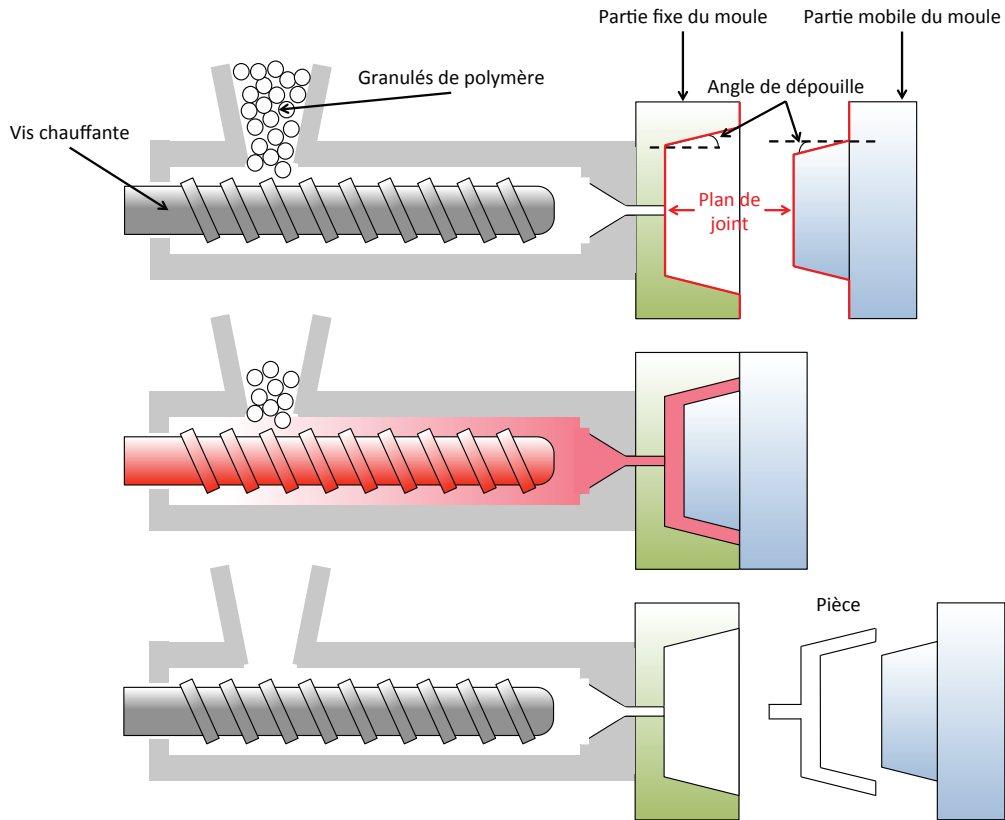


Figure 11 – Mise en forme d'une pièce par injection d'un polymère thermoplastique, adapté de [25]

Les masses des pièces fabriquées vont de quelques grammes à plusieurs kilogrammes. Le temps de cycle est compris de quelques secondes à plusieurs minutes en fonction des dimensions de la pièce. Il s'agit d'un procédé de production de masse rapide et économique. Il est donc essentiel que les procédés d'élaboration de DIMs soient compatibles en termes de coût et de capacité de production avec les exigences de l'industrie de la plasturgie.

Le moule d'injection en lui-même constitue un élément clef de ce procédé. Dans sa forme la plus simple, il est constitué d'au moins deux pièces : une partie fixe et une partie mobile permettant de dégager la pièce (Figure 11).

En réalité comme le montre la Figure 12, un moule d'injection est une pièce complexe qui doit assurer au moins quatre fonctions : alimentation, mise en forme, éjection et régulation thermique. En conséquence le prix d'un moule peut être élevé, ce qui constitue le principal inconvénient de cette technologie.

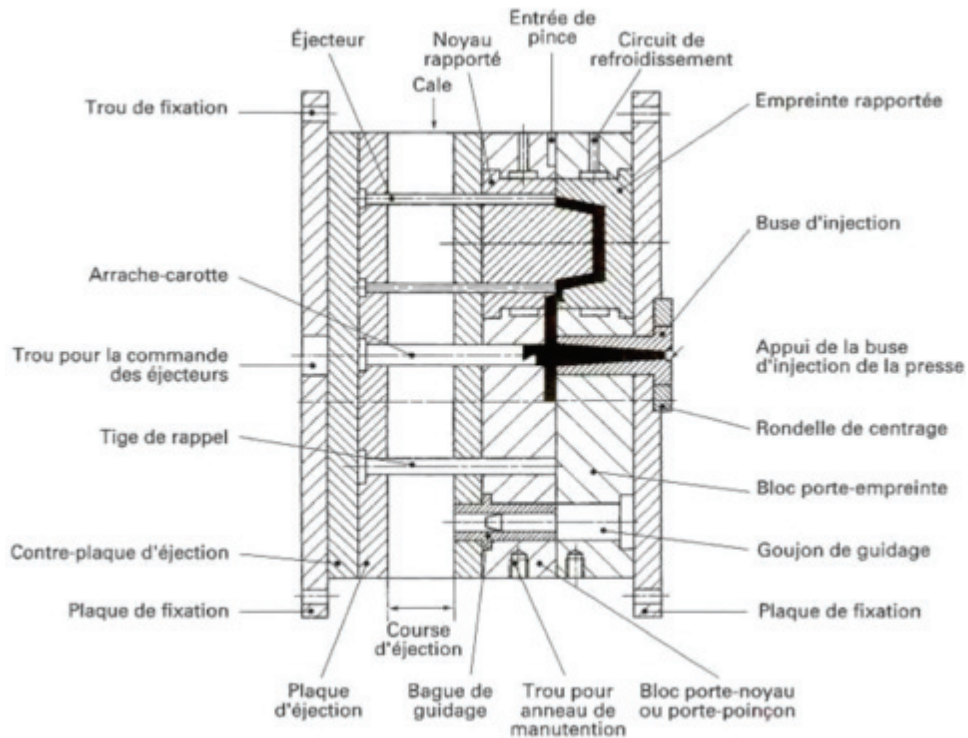


Figure 12 – Éléments constitutifs d'un moule d'injection [26]

Un point important pour notre propos est que le fait que la rugosité des pièces injectées est déterminée par l'état de surface des moules. Pour une question de coût, on limite au maximum les opérations de polissage des outillages.

Le laboratoire n'étant pas équipé d'une presse d'injection, nous avons obtenu les substrats nécessaires via les partenaires du FUI ou par sous-traitance, ce qui est un frein car très coûteux (minimum 1 à 2k€ par moule avec injection de 50 pièces).

II.2.2 Hot Embossing

Étant donné le coût des outillages d'injection, nous avons aussi mis en œuvre une autre méthode de structuration 3D de thermoplastiques par hot embossing. Il s'agit en effet d'une technologie bien maîtrisée à l'INL grâce aux travaux de P. Morin notamment pour des applications en microfluidique avec des substrats à structure quasi-planaire.

Le principe du hot embossing, tel qu'il est utilisé au laboratoire pour la microfluidique est le suivant [27] :

1. Un moule contenant les granules du polymère est placé dans une presse chauffante,
2. Lorsque les granules ont dépassé la T_g sans pour autant atteindre la température de fusion, une matrice permettant de donner la forme générale du polymère est disposée sur les granules jusqu'à atteindre une forte pression,
3. Le polymère redescend en température tout en restant sous pression,
4. Le démoulage de la pièce est possible lorsque le polymère est de nouveau à température ambiante.

La Figure illustre les différentes étapes du procédé de hot embossing.

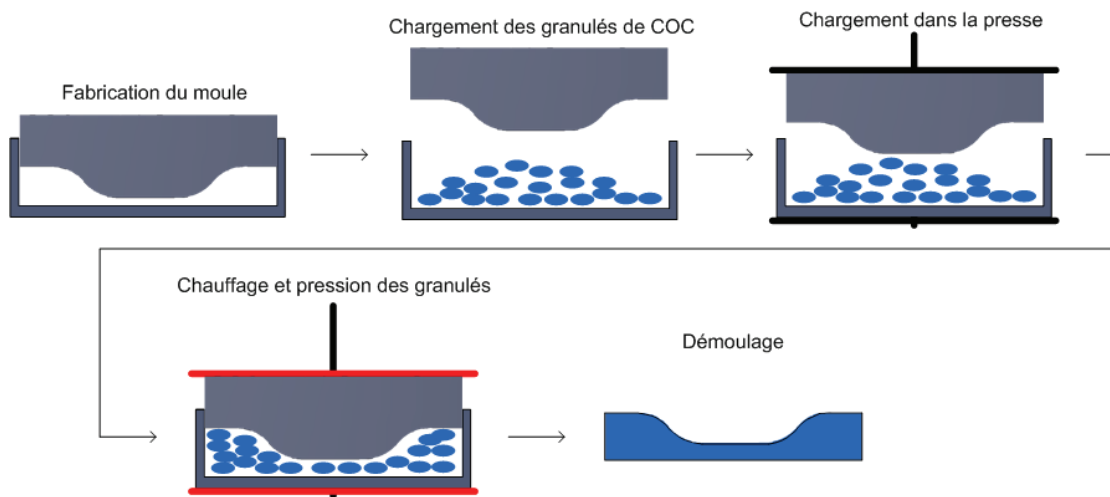


Figure 13 – Schéma récapitulatif des étapes de moulage de pièces polymère par hot embossing

Le hot embossing, est une méthode complémentaire de l'injection plastique. En effet, il ne gâche quasiment pas de matière, ce qui est intéressant dans l'utilisation de polymères onéreux. De plus, le moule peut être fabriqué et changé rapidement, ce qui permet de faire évoluer une pièce promptement, et pour un coût relativement faible par rapport à un moule d'injection plastique. C'est pourquoi le hot embossing est utilisé industriellement dans les phases de prototypage et de pré-séries.

Toutefois, le hot embossing peut mettre en forme des polymères avec une faible T_g , ce qui limite son utilisation à certaines applications.

Maintenant que nous avons vu les substrats des DIMs, leur nature et leurs moyens de mise en forme, intéressons nous aux méthodes de métallisation utilisées dans la fabrication des DIMs.

III Généralités sur la métallisation des Dispositifs Interconnectés Moulés

Après avoir étudié les procédés de mise en forme des substrats, nous allons maintenant passer en revue les méthodes de métallisation. Dans cette section III, nous verrons les méthodes de métallisation « pleine plaque » en milieu liquide, c'est –à-dire sans les motifs des pistes métalliques. La question de la localisation des motifs sera abordée plus loin en section IV.

Les méthodes de métallisation peuvent être classées en deux grandes familles : les méthodes sous vide et les méthodes en milieu liquide.

III.1.1 Métallisation autocatalytique

Le procédé de métallisation electroless ou autocatalytique sera systématiquement utilisé dans ce travail car il est possible de la mettre en œuvre sur des substrats isolants. C'est la méthode de choix pour métalliser les DIMs. Nous nous contenterons d'une description succincte, un état de l'art plus détaillé étant prévu au Chapitre 3.

Contrairement à l'électrodéposition, cette méthode n'utilise pas de courant électrique. C'est la raison pour laquelle on l'appelle souvent aussi métallisation electroless (ELD en anglais pour Electroless Layer Deposition).

Le principe repose sur une réaction d'oxydo-réduction entre les ions du métal à déposer (généralement sous formes d'ions complexés) et un agent réducteur présents dans la solution. L'on fait en sorte qu'il s'agisse d'un équilibre métastable contrôlé : la réduction est possible mais ne se produit pas spontanément³, elle ne peut avoir lieu qu'en présence d'une surface catalytique à température donnée.

Dans ce contexte, la surface catalytique est une surface capable d'amorcer la réaction et de mener au premier dépôt métallique. En général, le premier dépôt arrête le procédé mais pour certains métaux, ce premier dépôt est lui-même catalytique et sert à nouveau de surface catalytique (d'où le nom de procédé auto-catalytique). Il est présent ainsi de faire croître une couche métallique. Les métaux qui peuvent être déposés sont les suivants : Cu, Ag, Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Co....

³ Les paramètres du bain de métallisation doivent être suivis : température, agitation, pH, concentration en espèces actives, concentration en oxygène dissous, etc. Lorsque l'on perd le contrôle de l'équilibre métastable, le bain « s'emballe », ce qui conduit à sa décomposition et à une métallisation sur les parois du réacteur ; il est alors inutilisable.

La nature du mécanisme de métallisation autocatalytique n'est pas complètement élucidé bien qu'il s'agisse d'un procédé établi avec une importance industrielle considérable (le premier bain moderne a été proposé par Brenner et Ridell dans les années 40 pour le dépôt de nickel [28]).

Les substrats de base étant des polymères, il est souvent nécessaire de les préparer avant métallisation pour ajuster leur rugosité et faciliter l'adhérence des couches métalliques, créer des fonctions chimiques favorisant les interactions à l'interface et enfin modifier leur tension de surface.

Dans cette thèse, seuls le nickel-phosphore et le cuivre ont été utilisés. Les détails de la métallisation seront apportés au Chapitre 4.

III.1.2 Métallisation par déplacement chimique

Un autre procédé de métallisation en voie liquide est la méthode dite du déplacement chimique.

On rappelle que les métaux nobles sont caractérisés par un potentiel standard d'oxydo-réduction supérieur à celui des métaux communs [29]. Ils sont peu ou pas attaqués par la corrosion (couple O_2/H_2O). Des exemples de métaux nobles sont l'or, l'argent, le palladium, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'osmium et l'iridium. On les qualifie souvent de métaux inaltérables en raison de leur résistance aux attaques chimiques⁴.

La métallisation par déplacement chimique est une réaction d'oxydo-réduction directe. A partir d'un substrat rendu conducteur à l'aide d'un premier métal (par exemple du cuivre ou du nickel), le principe consiste à immerger la pièce dans une solution contenant des ions métalliques d'un métal plus noble que le premier (par exemple des ions aurocyanure $[Au(CN)_2]$). Le premier métal fournit ainsi « spontanément » des électrons aux ions métalliques en solution, qui sont réduits et se déposent à la surface de la pièce. Il se forme ainsi une deuxième couche métallique au-dessus de la première. La réaction s'arrête dès que la pièce est entièrement recouverte.

Dans le cas de l'or, l'épaisseur peut atteindre une centaine de nanomètres. Récemment, pour réduire (drastiquement) les coûts et les problèmes de pollution, une méthode de déplacement chimique du cuivre avec de l'argent a été proposée pour les DIMs [30]. Elle permet d'atteindre une épaisseur d'environ $1\mu m$. On sait par ailleurs que le

⁴ L'aluminium et le titane ne sont pas des métaux nobles. Ils sont insensibles à la corrosion en raison d'un autre mécanisme (formation d'une couche d'oxyde compacte, adhérente et étanche)

déplacement du cuivre par l'étain est utilisé classiquement en électronique pour faciliter les soudures nécessaires au report de composants.

Cette méthode de métallisation est donc généralement utilisée pour les étapes de finalisation des circuits électroniques.

IV État de l'art sur l'élaboration des Dispositifs Interconnectés Moulés

Dans cette section, nous passerons en revue les différentes méthodes permettant de créer des pistes métalliques d'interconnexion avec une géométrie à trois dimensions sur des objets en polymère.

IV.1 Présentation des différentes technologies

IV.1.1 L'injection bi-matière

L'injection bi-matière ou two shot molding en anglais est un procédé de fabrication de DIMs où deux polymères sont injectés. Le premier polymère est utilisé dans le but de fabriquer la forme générale de la pièce tandis que le second polymère est utilisé dans le but de définir les pistes métalliques. En effet, seul le second est métallisable en utilisant la voie electroless [31]–[33]. Le principe est illustré sur la Figure 14.

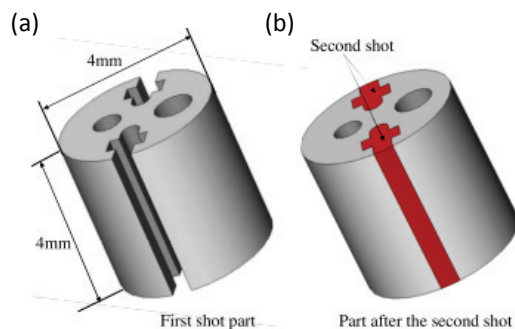


Figure 14 – Principe de l'injection bi-matière. Un premier polymère sert à fabriquer la forme générale de la pièce (a) tandis que le second permet de définir les zones métalliques (b) grâce à une métallisation electroless [32]

Ainsi, les deux points importants de cette méthode de fabrication de dispositifs plastroniques sont :

- L'association des deux polymères,
- La métallisation du polymère métallisable.

L'association des polymères est un point très important. Les matériaux doivent être injectables et compatible en terme d'adhérence l'un par rapport à l'autre. De plus, lors de leur utilisation, les dispositifs sont soumis à différentes contraintes comme des contraintes thermiques ou mécaniques. Les matériaux utilisés sont différents et n'ont donc pas les même propriétés physico-chimiques (module d'Young, coefficient de dilatation thermique,...). Lors des diverses sollicitations, les matériaux n'auront pas la même réponse. Il est donc impératif d'étudier les réponses du couple de matériaux en fonction des sollicitations (essai de traction par exemple).

IV.1.2 Ablation laser

L'ablation laser est une méthode de fabrication utilisée par différentes sociétés comme Radiall. Le principe est de déposer une couche métallique sur l'ensemble du substrat plastique, puis de graver à l'aide d'un laser les zones métalliques non désirées afin de ne laisser que le circuit électronique. Enfin, l'épaisseur des pistes métalliques est ajustée par métallisation electroless [33], [34].

Cette méthode restreint le choix des matériaux en tant que substrats, mais permet tout de même l'utilisation de céramiques comme l'alumine et des polymères comme le PMMA ou le PU.

L'avantage de cette méthode est d'utiliser des matériaux non chargés ce qui restreint son coût, mais également des céramiques qui peuvent être très intéressantes dans les applications des DIMs notamment dans les DELs.

La résolution de cette méthode dépend du laser et est aujourd'hui de l'ordre de 30µm pour la largeur des pistes.

IV.1.3 Structuration laser

La méthode de structuration laser ou Laser Direct Structuring (LDS) a été développée par la société LPKF (société qui fabrique des systèmes pour les PCBs et la microélectronique) [35]–[37]. Le principe est l'utilisation d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des particules d'un matériau catalyseur, permettant le déclenchement de la métallisation (Cu,

Pd,...). Un faisceau laser dessine le motif sur le substrat. Cette opération a pour but de révéler les particules dispersées dans la matrice par gravure de cette dernière, et également de réduire les particules. Une fois réduite, le substrat est plongé dans un bain de métallisation électroless afin de faire croître la couche métallique le long du motif. Les différentes étapes sont illustrées sur la Figure 15.

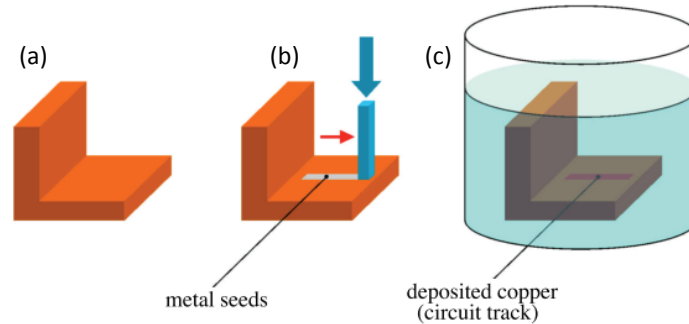


Figure 15 – Procédé de fabrication LDS. La première étape est la fabrication du substrat (a), un laser révèle et active le catalyseur (b) avant de procéder à la métallisation électroless (c) [37]

Cette méthode autorise de nombreux polymères en tant que substrat ainsi que des géométries complexes. La résolution du procédé est directement liée à la résolution du laser ainsi que du procédé électroless. Toutefois, le procédé de fabrication est long. De plus, le fait de graver la matrice polymère augmente sa rugosité.

Les différentes étapes de fabrication d'un dispositif plastronique réalisé par structuration laser sont les suivantes :

1. Injection de la pièce plastique en une matrice plastique dopée avec des particules d'un catalyseur de métallisation,
2. Définition du motif et réduction des particules grâce au passage du laser,
3. Métallisation par trempage du substrat dans des bains électroless. La première couche est une couche de cuivre (l'épaisseur dépend de l'application) électroless. Les couches suivantes sont des couches protectrices (or ou argent) permettant de limiter l'oxydation du cuivre et le report des composants (soudure),
4. L'étape de finalisation est le report des composants.

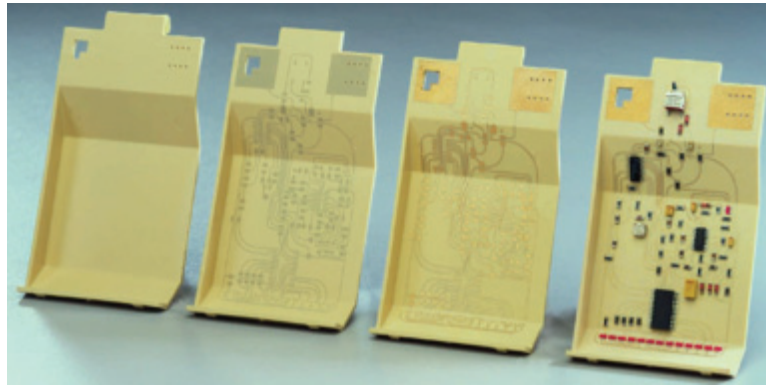


Figure 16 – Illustration des différentes étapes de réalisation d'un dispositif plastronique réalisé par structuration laser [37]

IV.1.4 Impression par jet d'encre

L'impression par jet d'encre, utilise la même technologie que l'imprimante jet d'encre domestique. Une (ou plusieurs) buse suit un parcours représentant le motif en pulvérisant une encre métallique. De nombreuses encres peuvent être utilisées.

Il est possible d'utiliser des encres à base de colloïdes d'argent dispersés dans un solvant (eau ou toluène par exemple) et sont déposées sur un substrat. Le solvant est ensuite évaporé afin de ne laisser que les particules d'argent. Les résultats montrent que la précision du procédé est médiocre car l'encre diffuse sur le substrat surtout si la résolution est petite (quelques dizaines de microns) [38].

D'autres méthodes de métallisation localisée par jet d'encre utilisent des encres composées d'un catalyseur électroless. La couche métallique est obtenue par métallisation électroless. Son épaisseur est donc déterminée par le protocole utilisé pour la croissance [39], [40].

L'impression jet d'encre est un procédé dont la résolution est bonne. La résolution moyenne est de quelques dizaines de microns, même si des études ont pu démontrer la possibilité de déposer des gouttes de quelques microns de diamètre.

Toutefois, un inconvénient majeur de cette technologie est la diffusion de l'encre sur le substrat et a fortiori quand la résolution des motifs est petite. De plus, des « gouttes satellites » correspondant à des éclaboussures introduisent des défauts lors du dépôt des gouttes [38]–[40].

IV.2 Comparaison des méthodes de fabrication

	Injection bi-matière	Ablation laser	Structuration laser	Impression jet d'encre
Résolution des motifs	=	-	+	+
Production de masse	+	=	+	=
Flexibilité du produit (substrat)	-	=	+	=
Flexibilité du produit (circuit électronique)	-	+	+	=
Efficacité du procédé de fabrication	+	-	-	
Impact environnemental	=	+	+	
Coûts fixes	-	=	=	

Tableau 1 – Comparaison de différentes méthodes de fabrication de DIMs selon différents critères. D'après [41]

V Report des composants

Nous venons d'aborder les différentes parties d'un DIM, à savoir, la mise en forme d'un substrat polymère et leur métallisation par la voie electroless, et la localisation des pistes.

Un DIM est finalisé lorsqu'il assure la fonction pour laquelle il a été conçu. Pour certaines applications, ces fonctions requièrent le report de composants. C'est pourquoi, lors de la conception d'un DIM, la problématique du report doit être prise en compte. Ainsi, un DIM doit comporter des faces planes ou très légèrement courbées pour permettre le report de composants. De plus très peu de machines sont disponibles sur le marché pour le report sur substrats 3D. Enfin, la méthode du report, soudure ou collage, peut influencer sur le choix du polymère utilisé pour le substrat.

VI Conclusion

L'électronique grand public a connu un essor considérable après la seconde guerre mondiale suite à l'invention du transistor, conjuguée au développement du circuit imprimé. Nous entamons une nouvelle ère avec l'émergence de la plastronique, rendant les plastiques « intelligents », permettant l'intégration de fonctions électroniques dans des pièces de plus en plus petites. Le développement des DIMs, circuits imprimés épousant la surface d'un substrat

polymère (surface 3D) est l'un des éléments de la plastronique aujourd'hui couramment présent dans nos téléphones portables ou encore nos véhicules.

La fabrication des DIMs nécessite la création des pistes conductrices à la surface de la pièce plastique, ainsi que le report de composants électroniques. Le circuit et la pièce plastique doivent être conçus de manière à ce qu'ils soient compatibles. Ainsi, de nouveaux outils de CAO, imbriquant le design de la pièce et le circuit électronique sont en développement de même que des machines de report de composants sur des surfaces courbes. Nous n'aborderons pas ces problématiques sachant que le point clef reste la fabrication des pistes conductrices.

Face à la demande croissante des DIMs de nombreuses méthodes de fabrication sont apparues. Quand bien même la structuration laser est aujourd'hui la technique la plus aboutie et la plus répandue, ses limitations ont conduit aux développements d'autres procédés comme l'injection bi-matière, le jet d'encre, ou encore l'ablation laser.

C'est dans ce contexte qu'une autre méthode a été développée au laboratoire : le microtamponnage adapté au DIMs. Il était avant tout nécessaire d'apporter une preuve de concept, démontrant la capacité de produire des DIMs avec ce procédé. Le chapitre suivant présente le microtamponnage, en ayant comme objectif la localisation des pistes conductrices tout d'abord sur des substrats polymère plans, puis sur des surfaces 3D.

Chapitre 2
Description du procédé de
microtamponnage

CHAPITRE 2 DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE MICROTAMPONNAGE	47
I INTRODUCTION	49
II PRINCIPE DU MICROTAMPONNAGE	49
III FABRICATION DU TAMPON	50
III.1 FABRICATION DU MOULE	51
III.2 MOULAGE DU TAMPON	51
IV ENCRAGE DU TAMPON	53
V CONTACT MÉCANIQUE	54
VI LES MACHINES DE MICROTAMPONNAGE EXISTANTES	56
VI.1 EXEMPLE D'APPROCHE « ROLL-TO-ROLL »	57
VI.2 EXEMPLES D'APPROCHE « SHEET-TO-SHEET »	57
VI.2.1 Déformation d'une membrane	57
VI.2.2 Tampon rigide	58
VII MACHINE DEUXIEME GENERATION DEVELOPPEE PAR L'INL	61
VII.1 PRESENTATION DU PORTE-TAMPON ET DU PORTE-SUBSTRAT	62
VII.1.1 Description du porte-tampon.....	62
VII.1.2 Description du porte-substrat.....	63
VII.2 PRESENTATION DU SOUS-SYSTEME PERMETTANT LE REGLAGE DU PARALLELISME ENTRE LE TAMPON ET LE SUBSTRAT	64
VII.3 PRESENTATION DU SOUS-SYSTEME ENCRAGE DU TAMPON	65
VII.4 PRESENTATION DES SOUS-SYSTEMES PERMETTANT LE CONTROLE DES PARAMETRES DE CHARGE ET DE TEMPS DE CONTACT	67
VII.4.1 Mesure du temps de contact.....	67
VII.4.2 Mesure de la charge.....	67
VIII CONCLUSION	68

I Introduction

Nous venons de voir différentes techniques permettant de localiser des pistes conductrices métalliques afin de fabriquer des DIMs :

- L'injection bi-matière,
- L'ablation laser,
- La structuration laser,
- L'impression par jet d'encre.

Dans ce chapitre, nous allons décrire le procédé que nous avons utilisé afin de proposer une méthode alternative de fabrication de DIMs : le microtamponnage ou μ TP. Nous allons commencer par présenter le principe du μ TP, tel qu'il a été introduit par Whiteside en 1993.

II Principe du microtamponnage

Le principe du μ TP est de déposer une substance que nous appellerons encre sur un support appelé substrat, par contact mécanique d'un tampon préalablement encré. Cette technique est similaire à celle utilisée dans les bureaux de poste afin de cacheter le courrier grâce à un tampon encreur.

D'un point de vue plus scientifique, Whitesides et Kumar ont développé le μ TP à partir de 1993 dans l'université d'Harvard, Massachusett [42]. Leur but était de démontrer qu'il était possible de l'utiliser pour déposer des espèces chimiques sur des substrats essentiellement en silicium ou en verre. Ce procédé a été appelé lithographie douce ou soft lithography. Elle repose donc sur trois étapes, illustrées sur la Figure 17 :

- La fabrication d'un tampon par moulage d'un élastomère dans un moule appelé maître modèle,
- L'encrage du tampon,
- La maîtrise du contact entre le tampon et le substrat.

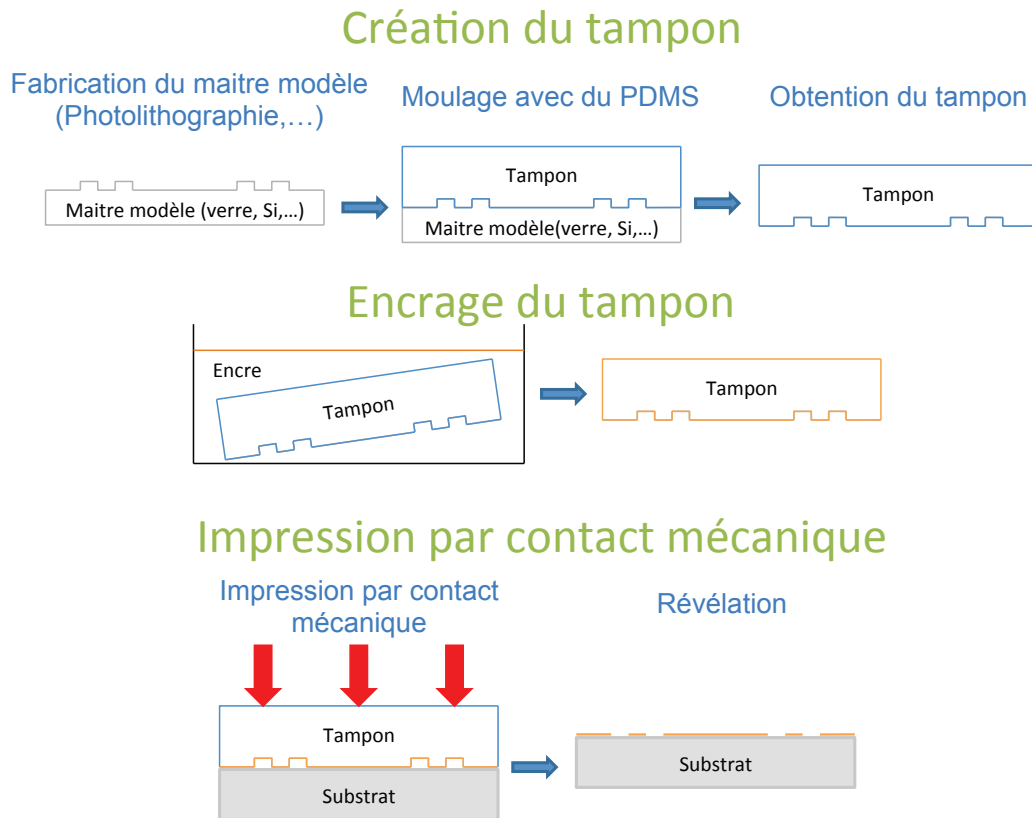


Figure 17 – Récapitulatif des étapes du procédé de μ TP

Nous allons dans la suite de ce manuscrit présenter en détail ces trois étapes.

Dans la suite du manuscrit, nous serons amenés à distinguer différentes parties du tampon : le support et le motif structuré, illustrés sur la Figure 18.

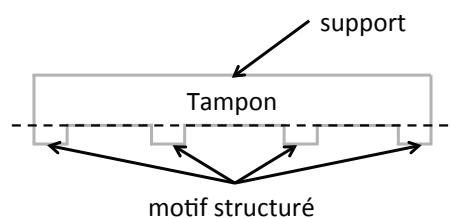


Figure 18 – Un tampon est composé de deux parties : le motif structuré, qui permet le transfert du motif et le support, sur lequel est accroché le motif structuré

III Fabrication du tampon

Un élément essentiel de la technique de μ TP est la fabrication du tampon. Différentes techniques peuvent être utilisées telles que la découpe laser, procédé utilisé pour la fabrication des tampons de bureau, l'injection [43] ou encore le moulage d'un polymère dans un moule

préalablement structuré (maître modèle). C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée.

III.1 Fabrication du moule

Dans la publication de Whitesides présentant le μ TP [42], le maître modèle est fabriqué par photolithographie [44]–[47], mais d'autres méthodes peuvent être utilisées comme la lithographie à faisceau d'électrons [48].

Brièvement, le principe de la photolithographie, est de transférer une image depuis un masque sur un substrat. Les différentes étapes, récapitulées sur la Figure 19, sont les suivantes :

Prenons le cas d'une résine dite négative. Si cette résine est exposée à un rayonnement UV, elle devient alors insoluble dans un bain de « révélation ». Une couche de résine photosensible est préalablement déposée sur le substrat (Figure 19-a). Un masque permettant de définir les zones exposées au rayonnement est alors posé sur la résine. Après insolation (Figure 19-b) les zones exposées seront révélées (Figure 19-c). La résine ainsi structurée sur le substrat va constituer notre maître modèle (Figure 19-d).

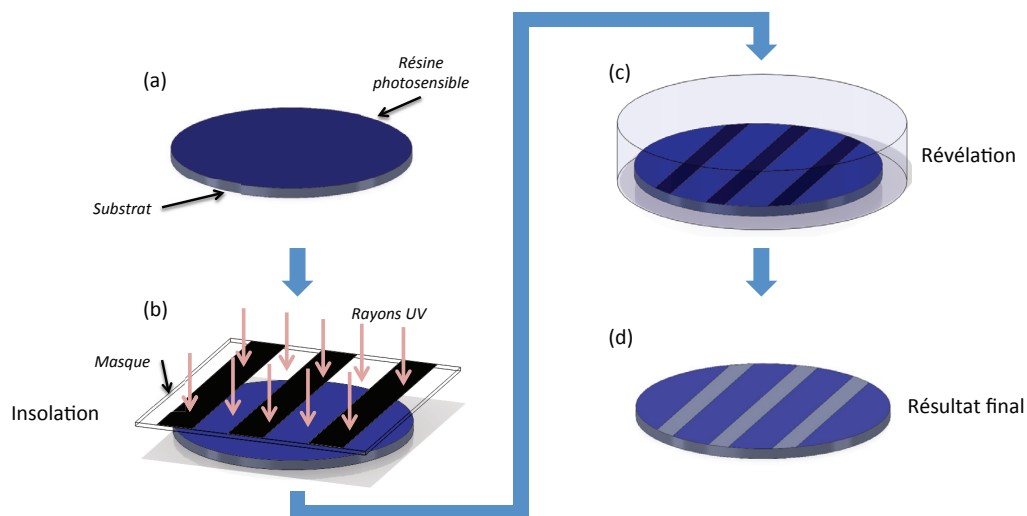


Figure 19 – Récapitulatif des étapes de photolithographie

Une description plus approfondie sera donnée dans le Chapitre 3.

III.2 Moulage du tampon

Le tampon est réalisé par coulée dans le maître modèle. Le matériau constitutif du tampon doit être liquide, et doit avoir la faculté de se solidifier dans le moule. Il doit être facilement démoulable, sans risque d'arracher les structures ou de dégrader le maître modèle.

D'autre part il doit pouvoir répliquer les motifs du moule avec la plus grande fidélité. De plus, il doit également être capable de d'adsorber l'encre afin de la déposer sur le substrat. Enfin, sa dernière prérogative est d'autoriser une légère déformation dans le but d'épouser la forme du substrat.

Afin de répondre à ces critères, Whitesides a proposé le PDMS. C'est un matériau appartenant à la famille des silicones dont la structure chimique est représentée sur la Figure 20.

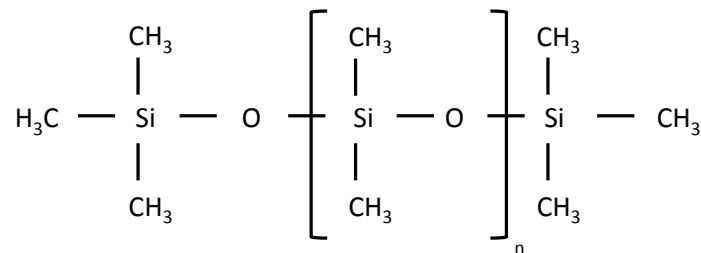


Figure 20 – Structure chimique du PDMS ou « n » est le nombre de répétitions de la structure avec $3 \leq n \leq$ plusieurs milliers d'unités

Il se présente sous forme liquide, l'ajout d'un agent réticulant permettant le durcissement du matériau en quelques heures.

Un agent démoulant peut être utilisé dans le maître modèle afin de limiter l'adhérence du PDMS dans le maître modèle.

D'autre part, Whitesides a également démontré que le PDMS pouvait répliquer des structures avec une excellente fidélité pouvant aller jusqu'à 10nm [49]. De nombreux travaux sur le μ TP portent sur l'impression de motifs nanométriques [49]–[55] ce qui prouve que le PDMS est reconnu pour ses facultés de réplification. La Figure 21 est un exemple de réplication d'un tampon en PDMS (Figure 21-b) à partir d'un maître modèle (Figure 21-a).

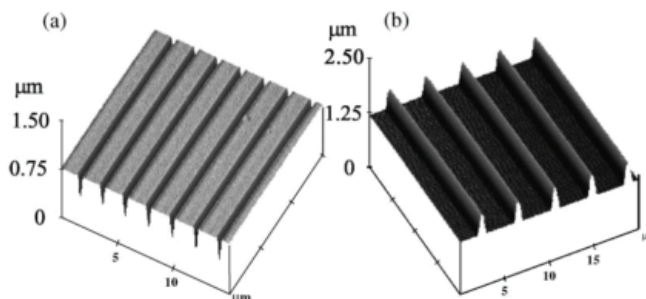


Figure 21 – Comparatif d'un maître modèle dont la forme est visualisée par un AFM (a), d'un tampon PDMS moulé par coulé (b) [56]

Enfin, les silicones ont la particularité de tolérer une grande amplitude de déformation.

Le PDMS a également pour propriété d'être transparent dans le visible. Or, le μ TP est, à l'origine, un procédé manuel. C'est-à-dire que le tampon est positionné sur le substrat à la main. La transparence du PDMS permet alors à l'utilisateur de visualiser le contact entre les structures du tampon et le substrat.

De plus le PDMS a des propriétés d'absorption⁵ et d'adsorption⁶, qui vont permettre de l'encre.

Toutes ses caractéristiques font du PDMS un bon candidat pour fabriquer le tampon. Il est cependant nécessaire d'avoir une encre adaptée au tampon et au substrat afin de pouvoir la transférer de l'un à l'autre. Nous allons donc présenter dans le paragraphe suivant l'encre communément utilisée.

IV Encrage du tampon

L'encre doit adhérer au tampon afin d'être transférée sur le substrat après contact.

En prenant pour exemple les premiers travaux de Whitesides, la molécule utilisée pour l'encre est un thiol dissous dans une solution alcoolique. Cette molécule est un composé organique comportant à l'une de ses extrémités un groupement S-H, suivie d'une chaîne carbonée, l'atome de soufre présentant une grande affinité avec l'or [57]–[60].

Cette encre en contact avec le tampon vient l'imprégner par absorption ou adsorption.

Après évaporation du solvant en surface, les molécules de thiol constituent une encre « sèche ». Ainsi lors de la mise en contact du tampon encré sur un substrat recouvert d'une couche d'or, les molécules de thiol se lient à cette dernière tout en se détachant du tampon. Le μ TP repose donc sur le choix d'un trio tampon-encre-substrat [61].

La Figure 22 illustre différents domaines d'applications du μ TP, de nombreuses encres différentes ayant été utilisées, telles que des catalyseurs pour la croissance de nanotubes de carbone [62], des molécules biologiques (ADN, anticorps...) [63], [64] ou encore des dendrimères dans une application haute résolution [55]. Chaque encre a nécessité de procéder à des traitements spécifiques du tampon et de la surface du substrat pour leur transfert.

⁵ Phénomène physicochimique dans lequel des corps (atomes, molécules,...) pénètrent au cœur d'un milieu (gazeux, liquide ou solide)

⁶ Phénomène physicochimique dans lequel les corps restent à la surface

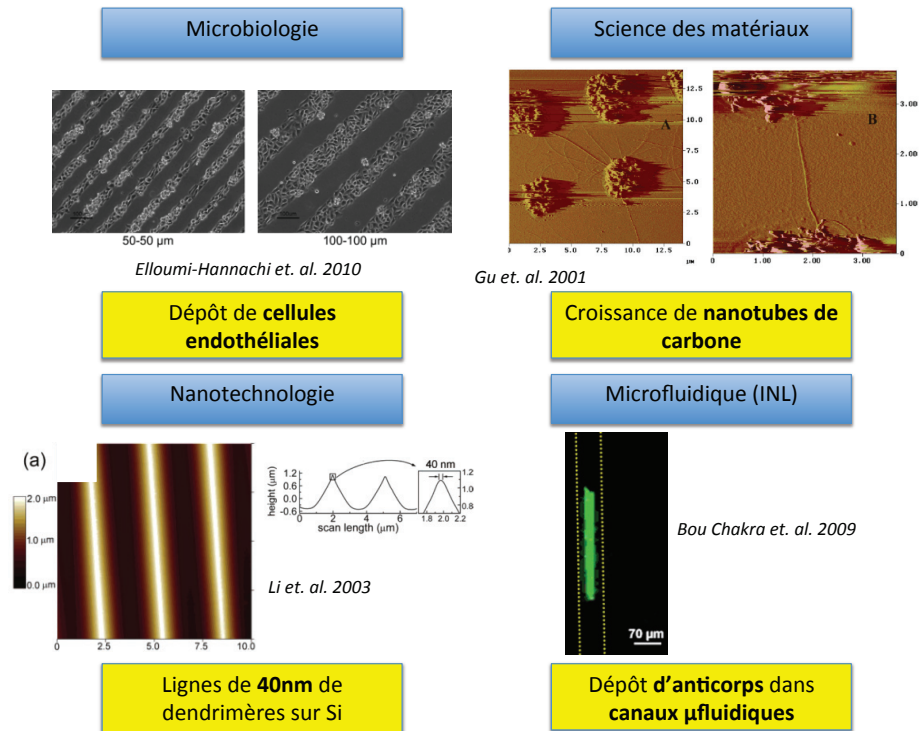


Figure 22 – Illustration de différents domaines dans lesquels le μ TP est utilisé

V Contact mécanique

Le contact du tampon sur le substrat doit être contrôlé sous peine de dégrader la qualité du dépôt de l'encre sur le substrat.

Lors du contact mécanique, nous retiendrons deux paramètres: le temps de contact et la pression de contact.

Le temps de contact entre le tampon et le substrat influe directement sur la qualité du dépôt tel que Whitesides a pu le démontrer lors du dépôt de thiols sur une couche métallique. Ceci s'explique par la diffusion des thiols sur la couche métallique [47], [60], [65], [66].

La Figure 23 donne un exemple de l'élargissement du motif tamponné en faisant varier le temps de contact, le thiol utilisé étant de l'HexaDécaneThiol (HDT).

On constate sur la Figure 23-a et la Figure 23-b que l'augmentation du temps de contact de 5s à 4min engendre l'augmentation de la largeur des lignes faisant passer l'interpiste de $2,5\mu\text{m}$ à 100nm . La diffusion des thiols a donc été de $2,4\mu\text{m}$ en 4min.

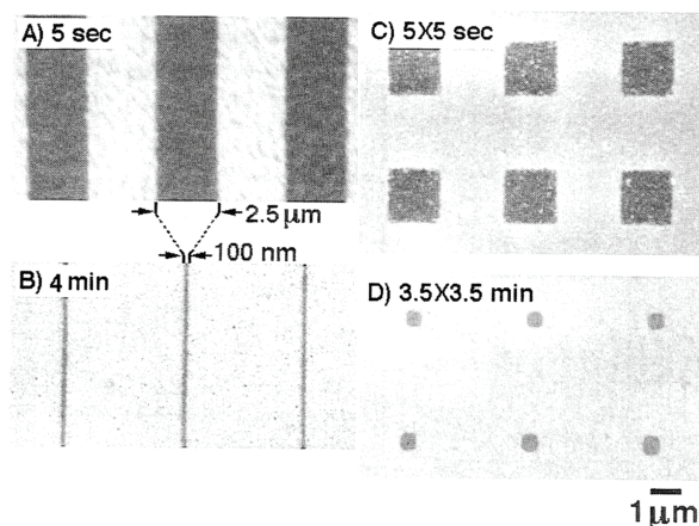


Figure 23 – Illustration de l'importance du temps de contact à cause de la diffusion. La figure montre la comparaison de l'évolution de la géométrie des motifs en fonction du temps de contact, avec l'utilisation d'un même tampon. Le thiol utilisé est de l'HDT sur une couche Au (zones blanches) [50]

Lors de la mise en contact du tampon sur le substrat, le temps de contact est donc un facteur à prendre en compte afin que le dépôt respecte les motifs du tampon. Un autre facteur est à prendre en compte : la pression de contact.

La déformation du PDMS permet certes d'épouser parfaitement un substrat 2D, mais a aussi des inconvénients. La Figure 24 illustre les différentes déformations standards de motifs structurés du tampon, que l'on trouve dans la littérature.

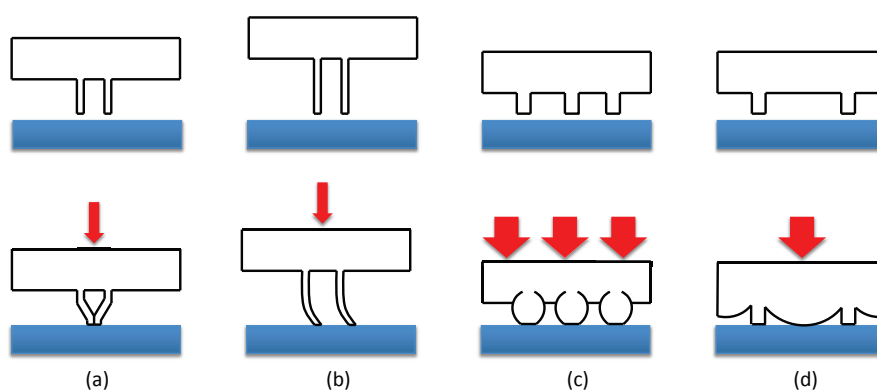


Figure 24 – Représentation des déformations courantes des tampons en PDMS pouvant dégrader la qualité du dépôt, adapté de [67]

Ces déformations induisent un dépôt non conforme au motif structuré du tampon. Si le rapport de forme (surface / hauteur) des motifs est trop important, d'une part des forces de capillarités peuvent entraîner un collage des structures ou « pairing » (Figure 24-a). D'autre part, un manque de rigidité des structures combiné à une pression trop importante sur le tampon engendre du flambage ou « buckling » (Figure 24-b). On peut également observer une

déformation en tonneau des structures en cas de trop forte pression conduisant à l'élargissement de la surface de contact (Figure 24-c). Enfin, une pression trop importante sur le tampon peut également provoquer un « effondrement » du support ou « roof collapse » (Figure 24-d) [67], [68].

Un exemple de « roof collapse » est donné sur la Figure 25-rouge. Le défaut signalé sur la Figure 25-bleu est certainement dû à de la poussière. Le dispositif utilisé est un circuit électronique sur lequel nous avons travaillé dans le cadre du projet FUI PLASTRONICS.

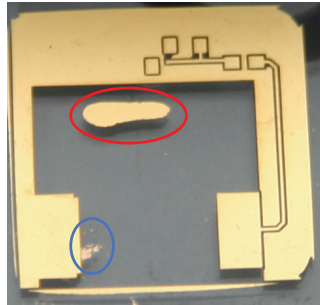


Figure 25 – Illustration du « roof collapse » avec un motif flip chip en or sur lame de verre

Toutefois, des simulations numériques portant sur les déformations du PDMS permettent d'appréhender la variation de géométrie du tampon en fonction de ses caractéristiques (surface, rapport de forme,...) et de la pression appliquée. Ainsi, le dimensionnement du tampon est optimisé dans le but de limiter les défauts d'impression [67], [69], [70].

VI Les machines de microtamponnage existantes

A notre connaissance, il existe deux approches de mise en contact du tampon et du substrat utilisés par les machines de μ TP :

- L'approche « roll-to-roll » qui utilise un tampon cylindrique mis en rotation sur le substrat pour transférer le motif,
- L'approche « sheet-to-sheet » qui utilise un tampon plan mis en contact avec le substrat par un effort normal à la surface de contact. On distingue deux sous-catégories. La première est l'utilisation d'une membrane PDMS structurée qui rentre en contact avec le substrat en étant déformée, souvent due à de l'air comprimé. La seconde est l'utilisation d'un tampon plus épais, et donc plus rigide. Une légère force normale à la surface de contact permet un meilleur contact des motifs structurés avec le substrat.

VI.1 Exemple d'approche « roll-to-roll »

Le département d'ingénierie mécanique du MIT a développé sa propre machine : μ FLEX. Cette machine dont le fonctionnement est illustré sur la Figure 26, utilise un tampon cylindrique et permet de transférer des motifs sur de grandes surfaces [71].

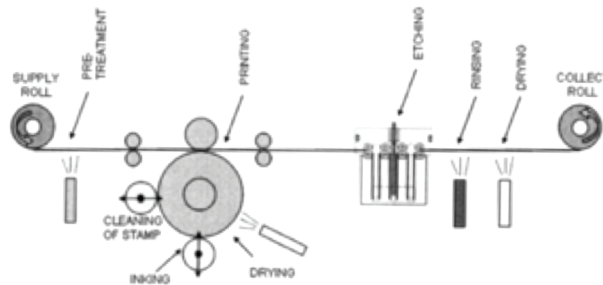


Figure 26 – Machine de μ TP développée par le département d'ingénierie mécanique du MIT

Cette machine regroupe toutes les fonctions nécessaires au μ TP. Un de ses points forts est que le tampon est perpétuellement en contact avec le substrat grâce à la rotation des rouleaux permettant le déroulement du substrat. Cette machine utilise un système original de tampon. En effet, dans la majorité des cas, les tampons sont plans et le contact avec le substrat se fait par un effort normal à la surface de contact. Dans ce type de machine, le tampon est cylindrique. Le tampon est constamment nettoyé, encre et séché afin de pouvoir imprimer en continu. Après avoir été mis en contact avec le tampon, le substrat est gravé puis rincé avant d'être à nouveau enroulé. On peut voir que cette machine peut uniquement utiliser des substrats souples. Elle n'est donc pas adaptée à la fabrication de DIMs.

Des machines reposant sur ce procédé ont été conçues dans différents laboratoires comme le laboratoire de recherche en science physique de Motorola dans l'Arizona ou encore, à l'université de Cornell dans l'Ithaca [72]–[74].

VI.2 Exemples d'approche « sheet-to-sheet »

VI.2.1 Déformation d'une membrane

GeSiM est une entreprise liée au « Rossendorf research center » [75]. GeSiM est spécialisée dans la fabrication de micromachines dans le domaine de la biologie et de la microfluidique. Elle a notamment développé une machine de μ TP qui utilise un tampon

constitué d'un film mince structuré. Le tampon entre en contact avec le substrat suite à sa déformation due à de l'air comprimé [76]. La Figure 27 illustre le procédé de déformation.

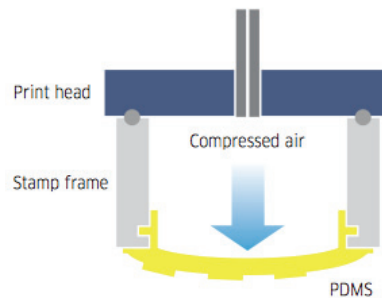


Figure 27 – Principe de déformation de la membrane PDMS pour assurer le contact entre le tampon et le substrat [76]

Ce système permet de transférer des motifs inférieurs à 100nm. Il permet de contrôler la charge du tampon sur le substrat (jusqu'à 10bars de pression), ainsi que le temps de contact.



Figure 28 – Machine de μ TP entièrement automatisée GeSiM

VI.2.2 Tampon rigide

La société EVG, société autrichienne spécialisée dans la fabrication d'outils dédiés à la micro, nanotechnologie propose un module de microcontact printing [77] intégré dans deux machines de lithographie nanoimprimée⁷ : « EVG®620 Automated μ -CP System » et « EVG®6200 ∞ Automated μ -CP System ». Elles permettent le réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat, et d'appliquer une force (de 0,5 à 40N) normale à la surface de contact sur le tampon lorsqu'il est en contact avec le substrat.

⁷ Un tampon rigide indente une résine photosensible déposée sur un substrat de manière à la structurer. Elle sera ensuite durcie par un flashage par une lampe UV.

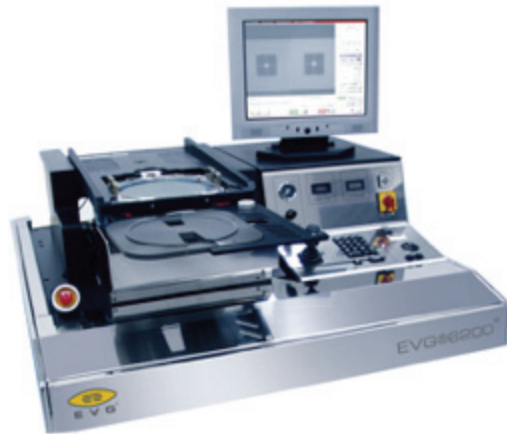


Figure 29 – Machine de μ TP EVG®6200∞ Automated μ -CP System [78]

L'INL a développé deux instruments permettant l'automatisation du procédé. Sur la première génération (1G) [79], illustrée sur la Figure 30.

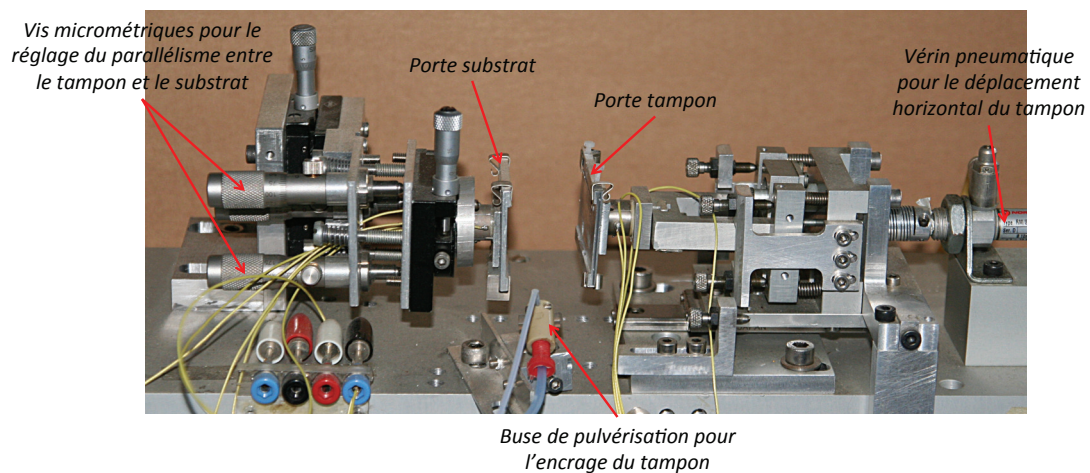


Figure 30 – Première version de l'instrument de μ TP conçu et fabriqué à l'INL [79]

Le tampon se déplace horizontalement grâce à un vérin pneumatique sur lequel est fixé la tête mobile avec le porte-tampon. La tête mobile sert au réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat. Il est effectué par quatre vis micrométriques en appui sur la tête et règle son orientation. Une caméra permettant le réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat est disposée derrière le substrat. Il est donc nécessaire d'utiliser des substrats transparents (verre, PC,...).

La pression du tampon sur le substrat est gérée par des butées réglables qui stoppent la course du tampon par contact avec le porte-tampon.

Le tampon est encré par pulvérisation à travers une buse projetant l'encre en faible quantité (10s de pulvérisation correspond à 100 μ L). Un avantage de l'encrage par pulvérisation est

que le tampon reste en position fixe sur son support durant toute la durée des manipulations, ce qui conserve le réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat.

La répétabilité de la machine a été mesurée en tamponnant successivement le même motif sur le même substrat sans modifier les réglages. Les résultats sont enregistrés à l'aide d'une caméra. La déviation mesurée est de l'ordre de quelques microns [79].

La précision a elle aussi été vérifiée. Cette machine a permis de transférer un fluorophore dans un canal de 70 μm de large avec un tampon ayant pour motif une ligne de 30 μm de large [79].

Certaines limites ont été notées au cours de l'utilisation de cette machine comme :

- L'utilisation de tampons de grandes dimensions (la surface maximale des tampons adaptables est de 5x2,5cm²),
- La caméra permettant de régler le parallélisme entre le tampon et le substrat est disposée derrière le substrat. Le réglage est donc possible uniquement pour des substrats transparents. La fabrication d'objets plastroniques requiert l'utilisation de différents polymères qui peuvent être opaques (LCP par exemple). Il est donc nécessaire de faire le réglage à travers le tampon. On retrouve ces mêmes problèmes sur les machines commerciales. De plus, afin de visualiser le contact sur des surfaces plus importantes, il est nécessaire de pouvoir éloigner la caméra du substrat,
- Le manque de contrôle de la pression de contact entre le tampon et le substrat,
- Manque de résolution des vis permettant le réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat,
- La pulvérisation de l'encre à l'air libre pouvant être dangereuse en fonction des produits chimiques utilisés.

Au vu des différentes limites de la machine 1G, la machine seconde génération (2G) a été développée.

VII Machine deuxième génération développée par l'INL

La deuxième machine a été conçue dans le but d'améliorer les capacités de la première. La Figure 31 représente cette nouvelle machine.

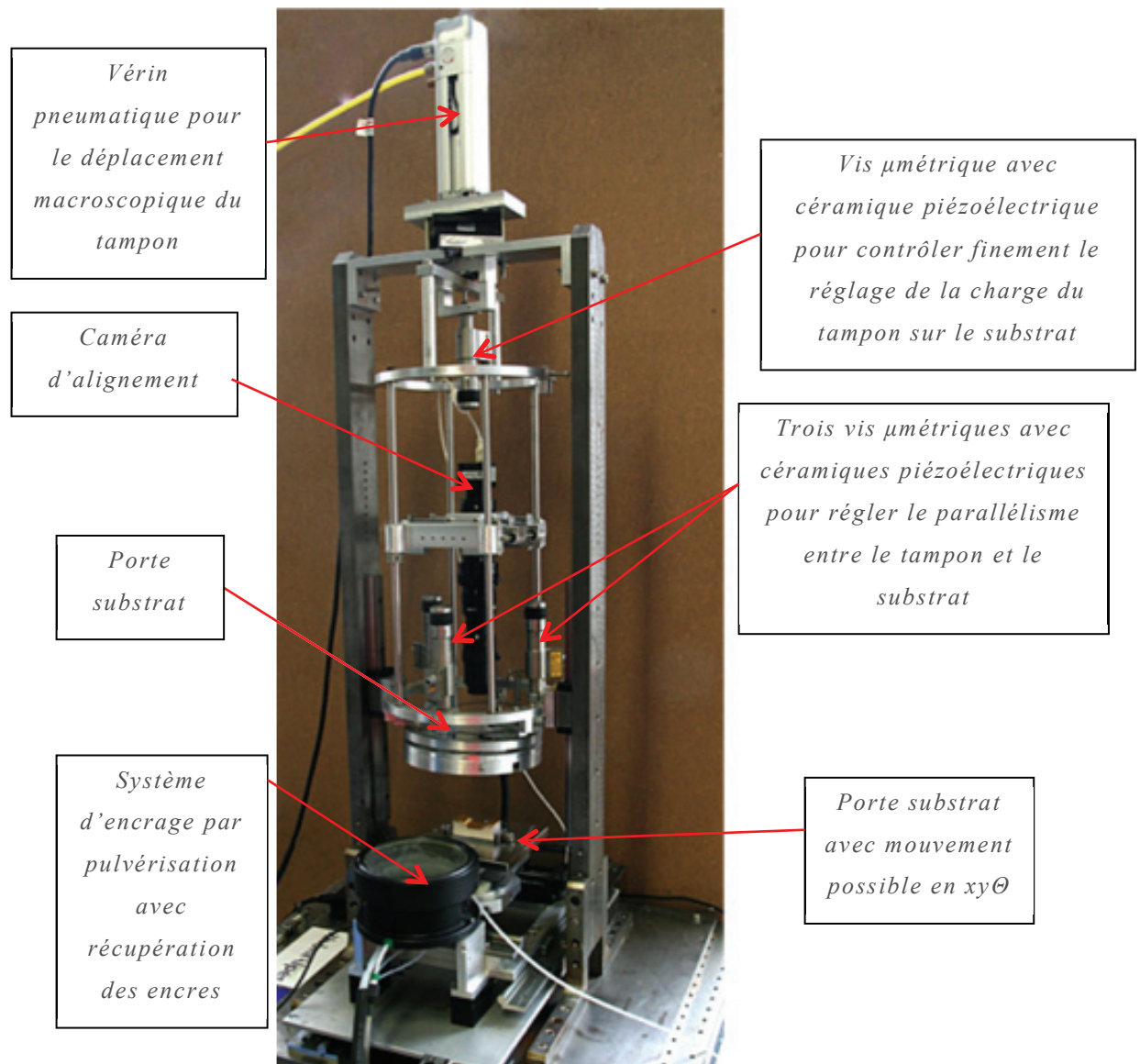


Figure 31 – Machine de μ TP version 2

Les solutions adoptées afin de corriger les limites 1G sont les suivantes :

- Un hublot servant de porte-tampon permet l'utilisation de tampon de dimension maximale de 100mm de diamètre,
- La caméra est disposée derrière le tampon autorisant ainsi l'utilisation de substrats opaques. Toutefois, le tampon doit rester transparent,
- Un capteur de force est installé sous le porte-substrat permettant l'acquisition de la force exercée du tampon sur le substrat,
- Des vis micrométriques intégrant une céramique piézoélectrique augmentent la précision du parallélisme entre le tampon et le substrat,
- La cuve étanche conserve les produits chimiques utilisés lors de la pulvérisation.

VII.1 Présentation du porte-tampon et du porte-substrat

VII.1.1 Description du porte-tampon

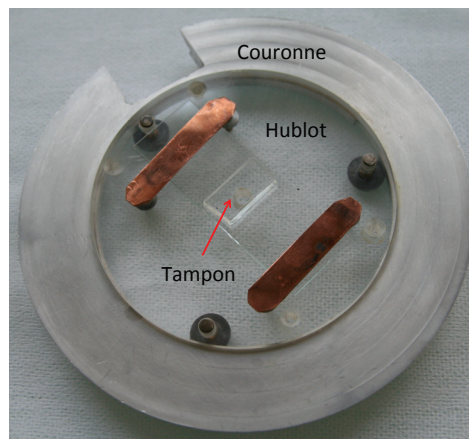


Figure 32 – Porte substrat avec tampon PDMS sur lame de verre

La solution est de coller le tampon sur une lame de microscope en verre qui est maintenue par les deux lames support, comme illustré sur la Figure 32.

Le porte-tampon permet de maintenir le tampon en position durant les étapes de μ TP (encrage, séchage, mise en contact).

Cette solution est viable uniquement si le tampon a une épaisseur (support + motif structuré) importante, au moins supérieure à l'épaisseur des lames support (600 μ m).

VII.1.2 Description du porte-substrat

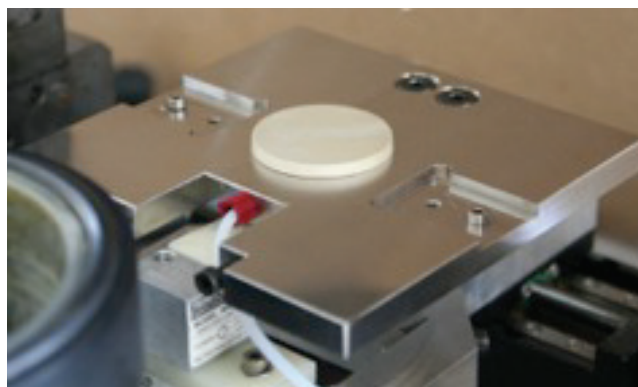


Figure 33 – Porte-substrat pouvant maintenir des substrats par aspiration

Le rôle du porte-substrat est de maintenir le substrat de façon à ce que sa position ne varie pas. Il doit également permettre de positionner les substrats de façon reproductible. Ainsi, lorsque le réglage est fait pour un substrat, il est possible de faire du μ TP en série avec une grande fidélité.

Si certaines applications exigent une grande précision (exemple : molécules biologiques dans des microcanaux), il est possible d'ajouter des cales de positionnement de manière à ce que les substrats soient toujours positionnés au même endroit les uns par rapport aux autres. L'ensemble du porte-substrat peut être repositionné grâce à un système à deux translations et une rotation.

De la même manière que pour le porte-tampon, si le substrat est maintenu par des lames support, il faut encore augmenter l'épaisseur du tampon. Afin de supprimer cette contrainte, nous avons choisi de maintenir le substrat par le vide.

VII.2 Présentation du sous-système permettant le réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat

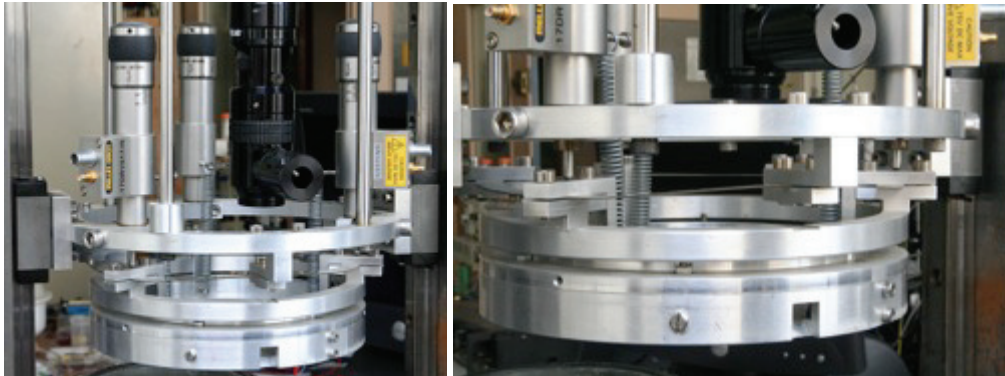


Figure 34 – Système de réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat. Le réglage est effectué par trois vis micrométriques en appuie sur la couronne du porte-tampon. Une rondelle joue le rôle de ressort plan afin de « charger » les vis micrométriques et d'assurer le contact entre vis et couronne.

Le réglage du parallélisme entre le tampon et le substrat est effectué par l'utilisateur. Trois vis micrométriques (Melles Griot 17DRV517/R) sont en contact avec le porte-tampon permettant un réglage fin de l'inclinaison du hublot et donc du tampon.

La tête de tamponnage intègre une rondelle plate jouant le rôle de ressort permettant aux vis micrométriques d'être en permanence « chargées » ou sous contraintes.

La vérification du parallélisme est réalisée à l'aide d'une caméra Navitar (coupleur 1-6010 relié à un éclairage coaxial 1-60123 sur laquelle est monté une caméra USB Edmund Optics EO-1312C) reliée à un écran. Le principe est de visualiser l'endroit où se fait le contact afin de déterminer l'inclinaison du tampon et de pouvoir le corriger si besoin à l'aide des vis. La Figure 35 donne une indication de ce que peut voir l'utilisateur sur l'écran. Dans ce cas, on peut voir que le parallélisme du tampon n'est pas correctement réglé car le côté droit est en contact avec le substrat, alors que le coin gauche ne l'est pas.



Figure 35 – Visualisation du contact par la caméra

VII.3 Présentation du sous-système encrage du tampon

L'encrage du tampon est un problème complexe à résoudre. Il est difficile d'intégrer des bains contenant l'encre dans la machine. Nous avons donc pensé à un encrage par pulvérisation de l'encre. La pulvérisation comporte plusieurs avantages comme :

- Une consommation plus faible d'encre. Certains produits peuvent être onéreux (palladium) ou dangereux (toxique, dangereux pour l'environnement,...). Dans un contexte industriel, il est préférable de limiter la consommation de produits chimiques,
- Une utilisation plus facile dans un procédé automatisé,
- Un maintien du tampon dans la machine permet de ne pas refaire le réglage du parallélisme.

Afin de ne pas projeter l'encre en dehors du tampon, une cuve de pulvérisation étanche, illustrée sur la Figure 36, a été développée.

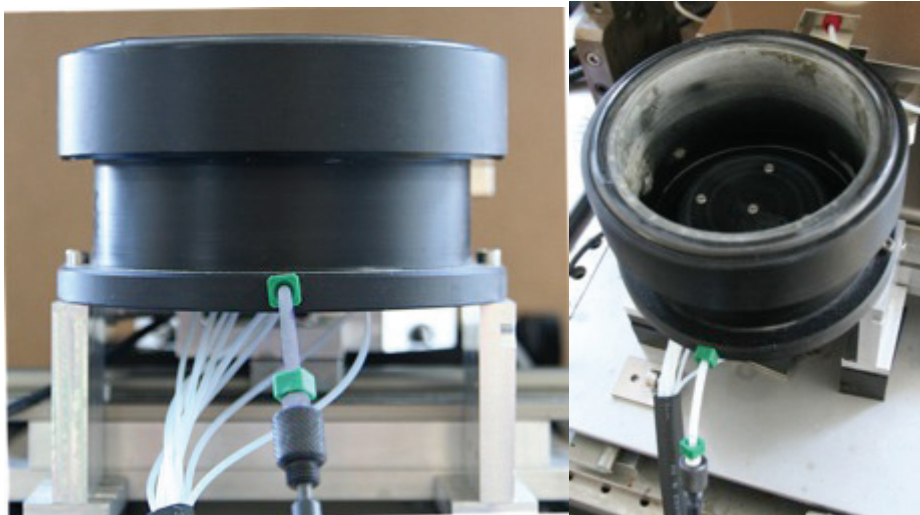


Figure 36 – Cuve de pulvérisation

Lors de la phase d'encrage, le porte-tampon descend jusqu'au contact avec la cuve. Un joint torique permet l'étanchéité de la cuve durant la pulvérisation. La cuve est en polypropylène car elle doit être inerte chimiquement. Un tuyau relié à une pompe permet l'évacuation des déchets chimiques. Cinq buses de pulvérisation sont installées et sont actionnées en fonction de la surface du tampon (cercle de 17cm^2 pour une buse et cercle de 78cm^2 pour cinq buses).



Figure 37 – Buses de pulvérisation Lee Company [80]

Les buses sont en acier inoxydable et permettent l'utilisation de produits chimiques. Elles sont composées de deux entrées et d'une sortie. L'entrée latérale est l'alimentation en liquide et l'entrée axiale est l'alimentation en air comprimé. L'air comprimé permet la vaporisation du liquide.

VII.4 Présentation des sous-systèmes permettant le contrôle des paramètres de charge et de temps de contact

Afin de maîtriser le processus, nous devons contrôler le temps de contact du tampon avec le substrat, ainsi que la force appliquée.

VII.4.1 Mesure du temps de contact

Un programme LabVIEW permet de piloter le vérin assurant le déplacement vertical du tampon. L'utilisateur entre le temps de contact en consigne et le logiciel gère la montée et la descente du vérin.

Le vérin est un vérin pneumatique double effet, avec une longueur de tige de 100mm, Norgren (PRA/282032/MIB/M2/100) équipé d'un distributeur 5/2 bistable. Un vérin double effet a une alimentation et une sortie permettant la sortie et la rentrée de la tige. Sa position est déterminée en fonction du différentiel de pression appliqué sur la tige, à l'intérieur du corps du vérin. C'est le distributeur qui, en changeant d'état, détermine la rentrée ou la sortie de la tige. Le distributeur peut être monostable ou bistable. Lorsqu'il est monostable, cela signifie que l'état change en présence d'un signal (électrique, pneumatique,...) et revient à sa position initiale en l'absence de signal (ressort). Tandis qu'un bistable attendra un second signal pour revenir à sa position initiale.

Le fait d'avoir un vérin double effet commandé par un distributeur bistable peut retarder le système. Il faut du temps au distributeur pour changer de position et pour pressuriser le corps du vérin. Il y a donc un léger décalage à prendre en compte dans le temps de contact réel entre le tampon et le substrat.

VII.4.2 Mesure de la charge

La charge du tampon sur le substrat est mesurée par un capteur de force Tedeá Huntleigh 1022. Sa charge maximale est de 3kg et son erreur avoisine les 0,05% [81].

Il est relié à un module National Instrument permettant l'acquisition numérique des mesures sur PC via LabVIEW.

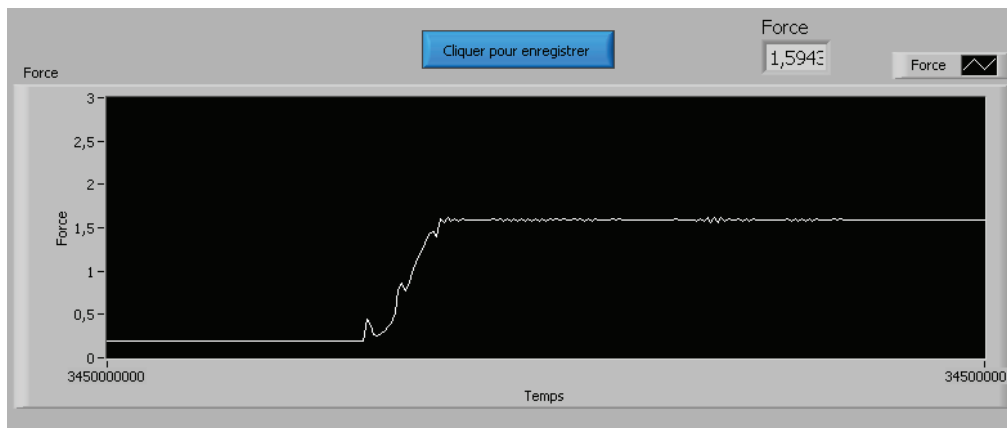


Figure 38 – Illustration de la charge appliquée lors d'un essai de tamponnage. Dans ce cas, la force appliquée sur le tampon est d'environ 1,6N

VIII Conclusion

Le μ TP a été à juste titre qualifié de « lithographie douce ». En effet la réplique de motifs de taille millimétrique à sub-micrométrique, est obtenue en contrôlant le trio tampon-encre-substrat, et le contact du tampon sur le substrat. L'utilisation d'une machine de μ TP permet la maîtrise du contact conduisant à des résultats reproductibles grâce au réglage fin du parallélisme entre le tampon et le substrat par l'intermédiaire de trois vis micrométriques et d'une caméra, du capteur de force et du contrôle du temps de contact. De plus, la machine permet également l'utilisation de tampon de grandes dimensions (80cm^2). Comparativement aux méthodes conventionnelles de lithographie, le μ TP ne nécessite pas d'équipements « lourds ».

La rapidité de prise en main du procédé, la fidélité de réplique des motifs, le transfert du motif en une unique étape sont autant d'atouts qui nous ont conduit à choisir ce procédé dans le but de localiser les pistes des DIMs.

Le chapitre suivant décrit les méthodes que nous avons utilisées pour fabriquer des circuits électroniques : le μ TP passif et le μ TP actif sur des surfaces planes.

Chapitre 3
Élaboration de dispositifs
sur substrats polymères
plans par
microtamponnage passif
et actif

CHAPITRE 3 ÉLABORATION DE DISPOSITIFS SUR SUBSTRATS POLYMÈRES PLANS PAR MICROTAMPONNAGE PASSIF ET ACTIF	69
I INTRODUCTION	72
II PRINCIPE DU MICROTAMPONNAGE PASSIF	72
II.1 ACTION DE L'ENCRE SUR LE TAMPON	73
II.2 FORMATION DE LA COUCHE MOLECULAIRE AUTO-ASSEMBLEE.....	75
II.3 DEFAUTS DE LA COUCHE MOLECULAIRE AUTO-ASSEMBLEE	77
III ÉTAPES DE FABRICATION DES CAPTEURS PAR MICROTAMPONNAGE	78
III.1 PREPARATION DES SUBSTRATS	79
III.2 FABRICATION DU TAMPON	79
III.2.1 Réalisation du maître modèle.....	79
III.2.2 Réalisation du tampon.....	82
III.3 FORMULATION DE L'ENCRE ET DES SOLUTIONS DE GRAVURE	83
III.3.1 Formulation de l'encre.....	83
III.3.2 Formulation des solutions de gravure.....	85
III.4 FABRICATION DES CAPTEURS PAR MICROTAMPONNAGE PASSIF	85
IV DISCUSSION SUR LES ÉTAPES DU PROCÉDÉ DE MICROTAMPONNAGE PASSIF	86
IV.1 DISCUSSION SUR L'APPARITION DE TROUS	86
IV.1.1 Défauts dus à la discontinuité de la couche moléculaire auto-assemblée causée par une absence de contact entre les thiols et l'or.....	87
IV.1.2 Défauts de forme du tampon ou du substrat.....	87
IV.1.2.1 Défauts dus à une contamination	87
IV.1.2.2 Lavage du substrat.....	88
A Étude de l'absorption des solvants dans le PDMS.....	88
B Étude de la désorption des solvants dans le PDMS et de son effet sur le lavage du tampon	90
IV.1.3 Défauts dus à une couche moléculaire auto-assemblée incomplète.....	91
IV.1.4 Défauts exacerbés à la gravure.....	92
IV.2 DISCUSSION SUR L'APPARITION DE ZONES INDESIRABLES	93
V CONCLUSION SUR LE MICROTAMPONNAGE PASSIF	96
VI INTRODUCTION AU MICROTAMPONNAGE ACTIF	96
VI.1 INTRODUCTION	96
VI.2 PRINCIPE DE LA METALLISATION ELECTROLESS OU AUTOCATALYTIQUE	97
VI.3 CAS DE LA METALLISATION ELECTROLESS DES POLYMERES	99
VI.3.1 Procédés de métallisation conventionnels étain-palladium.....	99

VI.3.2 Description du procédé sans étain pour la métallisation electroless du nickel-phosphore.....	100
VII RÉALISATION DE DISPOSITIFS 2D PAR MICROTAMPONNAGE ACTIF.....	101
VII.1 DESCRIPTION DU PROTOCOLE DE MICROTAMPONNAGE ACTIF	101
VII.1.1 Nettoyage du substrat.....	102
VII.1.2 Traitement de la surface du substrat par plasma.....	102
VII.1.3 Encrage du tampon	102
VII.1.4 Réduction du palladium par traitement plasma	103
VII.1.5 Métallisation du substrat.....	103
VII.2 VERIFICATION DES ETAPES DU PROCEDE	103
VII.3 RESULTATS	106
VIII CONCLUSION.....	108

I Introduction

Dans le cadre des projets FUI COMPROMIS et PLASTRONICS, nous avons eu l'opportunité de travailler avec des partenaires industriels comme ARaymond, CG.TEC Radiall, Valéo,... Le but était de réaliser des capteurs passifs sur polymères à intégrer dans des laboratoires sur puces ou Lab On a Chip (LOC) en COC dans le projet COMPROMIS et des circuits électroniques sur des substrats en polymère (LCP E820i) plans dans le projet PLASTRONICS.

Nous appelons capteur passif un capteur sans composant et qui n'a pas besoin d'apport d'énergie extérieure. Les capteurs intégrés dans le dispositif étaient un capteur de pH basé sur des électrodes sur lesquelles est déposé de l'oxyde d'iridium (IrO_x) et de l'argent ainsi qu'une thermorésistance pour mesurer la température d'un fluide à l'intérieur circuit microfluidique [82]. La réalisation de ces dispositifs en 2D a constitué une étape préliminaire indispensable à la fabrication de dispositifs 3D, problématique abordée dans le Chapitre 4.

Afin de mener à bien ces projets, nous avons proposé la technique du μ TP passif pour la fabrication des pistes conductrices nécessaires au fonctionnement des capteurs.

Une autre technique, le μ TP actif, a été développée afin de fabriquer des circuits électroniques sur polymère utilisant des techniques de métallisation déjà utilisées dans l'industrie : la métallisation electroless.

L'objectif de ce chapitre est de présenter dans un premier temps le μ TP passif. En prenant comme exemple la réalisation de pistes conductrices pour l'intégration de capteurs, les différentes étapes du procédé seront discutées. Dans un second temps, nous présenterons le μ TP actif, le protocole utilisé et les résultats obtenus.

II Principe du microtamponnage passif

Dans le Chapitre 2, nous avons présenté le principe du μ TP en insistant sur le trio tampon-encre-substrat. Dans le cadre du μ TP passif nous avons utilisé un tampon en PDMS, une encre à base de thiols, et un substrat polymère recouvert d'une couche d'or. Nous appelons μ TP passif le transfert d'une encre protectrice selon un motif, sur une couche métallique, et gravure des zones non protégées. L'encre protectrice est à base de thiols

dissous dans un solvant alcoolique. On rappelle que les thiols sont des composés organiques qui comportent un groupement S-H suivi d'une chaîne carbonée.

Cette technique a été utilisée dans les premiers travaux introduisant le μ TP par Whitesides [42], [58], [83], [84]. On l'appelle « passif » car les thiols passivent la couche métallique et servent de masque de protection lors de sa gravure chimique. Nous nous sommes donc intéressés à l'action de l'encre à base de thiols dans le procédé.

L'encre doit avoir une double compétence. La première étant de pouvoir encrer le tampon de façon à ce que ce dernier la dépose de manière localisée sur le substrat. La seconde est donc de pouvoir se « détacher » du tampon afin de venir « s'accrocher » sur le substrat.

II.1 Action de l'encre sur le tampon

Nous avons commencé par nous intéresser au mécanisme d'absorption de l'encre (composée de thiols et d'un solvant alcoolique) par le tampon.

Avant de déposer les thiols sur la couche métallique, il est nécessaire de les faire absorber dans le tampon. Les thiols sont dissous dans de l'isopropanol (typiquement à une concentration de l'ordre du mM [60]).

Il a été mis en évidence par Balmer, que l'encre diffuse au sein du PDMS, ce qui conduit à modifier la géométrie du tampon [65].

Lee et. al. ont travaillé sur l'affinité du PDMS avec différents solvants (gonflement, dissolution du PDMS dans le solvant, ...) [85]. Des mesures portant sur la variation de la longueur d'un échantillon de PDMS (l) par rapport à la longueur initiale (l_0) ont permis de déterminer un « taux de gonflement » $S = \frac{l}{l_0}$. Dans le cas où $S > 1$, la longueur des échantillons de PDMS a augmenté. D'après les valeurs de S , données dans le Tableau 2, on constate que le PDMS absorbe les solvants alcooliques. Des solvants non alcooliques sont présents dans le tableau dans le but de les comparer avec des solvants alcooliques. D'autres études portant sur le comportement du PDMS en présence de solvant, notamment par Mata et. al., seront décrites ultérieurement dans le chapitre.

Solvant	S (%)
Tert-butyl alcohol	1.21
1-propanol	1.09
Phénol	1.01
Éthanol	1.04
Méthanol	1.02
Diisopropylamine	2.13
Triéthylamine	1.58
Xylène	1.41
Toluène	1.31
DMSO	1
eau	1

Tableau 2 – Gonflement du PDMS en fonction de différents solvants. *S* représente l'évolution de la longueur d'un morceau de PDMS, plongé pendant 24h dans le solvant, par rapport à la longueur initiale ($S = \frac{l}{l_0}$). Réadapté de [85]

Ainsi, l'encrage du tampon est réalisé grâce à l'affinité du PDMS et de l'alcool. Les thiols dissous dans l'alcool sont absorbés avec ce dernier. Le tampon est ensuite séché à l'air sec. Ce séchage consiste à enlever l'excès de solvant à la surface du tampon, mais n'élimine certainement pas la totalité du solvant absorbé.

Le transfert des thiols du tampon au substrat est un phénomène complexe, qui va dépendre entre autre de la concentration en thiols de l'encre, du solvant absorbé dans le tampon, de la pression exercée sur le tampon, [86].

La mise en contact des molécules de thiols avec la couche d'or conduit à leur adsorption sur cette dernière. Ce processus encore mal connu est toujours en cours d'étude. Toutefois, nous pouvons remarquer que le transfert des thiols est extrêmement rapide, Helmut et al, ayant montré que pour des concentrations comprises entre 15 et 40mM, 1 à 10ms sont requises (les thiols utilisés dans cette étude dont des HDT) [66].

La Figure 39 représente différentes zones correspondant à des résultats du μ TP comme une couche protectrice incomplète ou encore un gonflement du tampon en fonction du temps de contact du tampon avec le substrat et de la concentration en thiols de l'encre.

L'auteur fait également figurer la zone correspondant à des conditions recommandées, en terme de temps de contact et de concentration, pour le μ TP (hachures vertes).

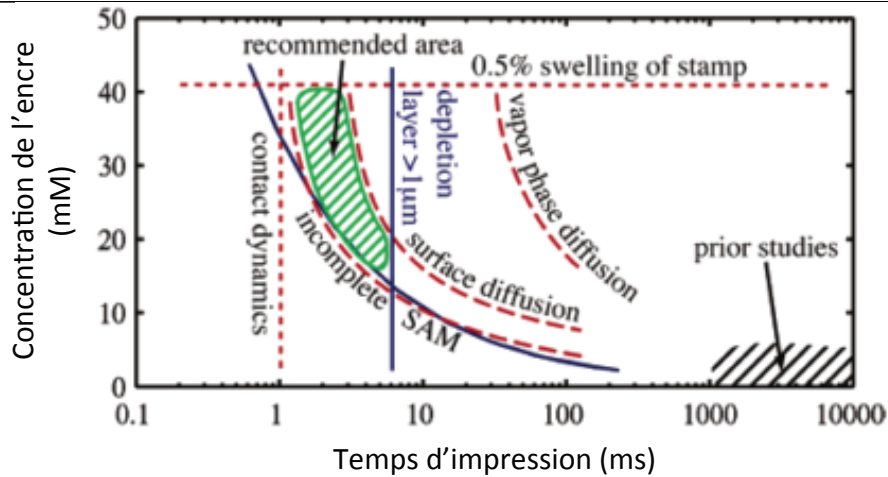


Figure 39 – Graphique de concentration de l'encre (pure HDT) en fonction du temps de contact du tampon sur la couche d'or sur lequel est représentée la zone des conditions idéales pour un bon transfert de l'encre. Adapté de [66]

II.2 Formation de la couche moléculaire auto-assemblée

Le dépôt de thiols sur une couche métallique joue le rôle de masque de gravure par formation d'une couche moléculaire auto-assemblée ou SAM (Self Assembled Monolayer).

Une SAM est une monocouche moléculaire, typiquement des thiols ou des silanes, qui s'auto-organise sur un substrat. Elle se compose de trois parties comme l'illustre la Figure 40 [87], [88]. Dans le cas d'une SAM de thiols, la tête est responsable de la chimisorption des molécules sur l'or par affinité de l'atome de soufre avec l'or [46]. L'auto-organisation de la SAM est due aux interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyles⁸ [89]. Enfin, la fonction de fin détermine les propriétés de surface de la SAM. Dans notre cas nous utiliserons les SAMs à base de thiols sur de l'or (chimisorption ou adsorption chimique) [59] [90]. L'association la plus utilisée dans le cas du μ TP passif est celle de l'alcanethiol sur l'or [42] [89] [58] [46].

⁸ Les alkyles sont des dérivés des alcanes ayant perdu un atome d'hydrogène et sont composés de carbone et d'hydrogène

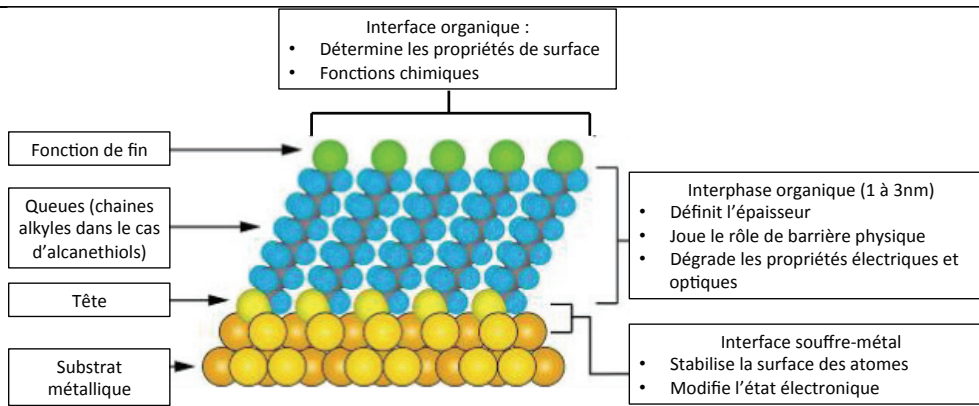


Figure 40 – *Illustration d'une SAM d'alkanethiols sur une couche d'or. Inspirée de [91]*

Les études de la formation de la SAM en phase vapeur sous ultra vide couplées à des techniques de caractérisation telle que la spectrométrie de masse ont permis d'identifier quatre étapes conduisant à l'organisation de la couche, comme le montre la Figure 41 [92].

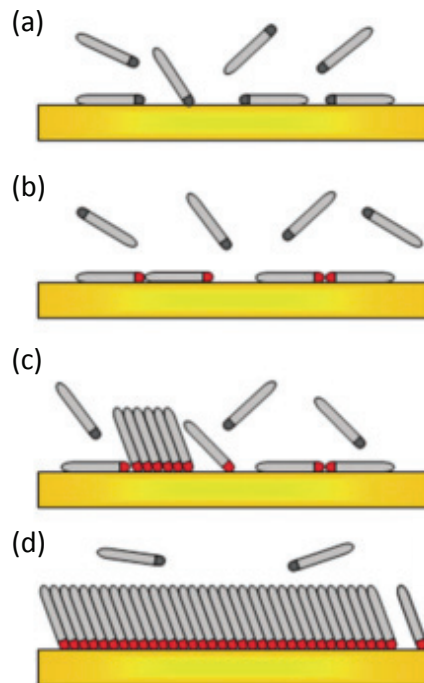


Figure 41 – *Représentation de la formation d'une SAM en quatre étapes : dépôt des molécules de thiols sur la couche d'or (a), liaison de l'atome de soufre sur l'or (b), redressement des thiols (c), complète organisation de la SAM (d). Adapté de [92]*

1. Les molécules de thiols se déposent sur la couche d'or et adhèrent par physisorption par interaction de Van der Waals,
2. L'interaction de la terminaison soufre de la molécule avec l'or conduit à la chimisorption du thiol formant une liaison covalente,
3. Les molécules se redressent à la surface. Ce phénomène est issu d'une compétition entre les interactions intermoléculaires de type Van der Waals, les interactions molécules substrat (physisorption) et l'interaction soufre or (chimisorption),
4. Enfin la couche ainsi formée s'organise, se complète par chimisorption de molécules de thiol supplémentaires pour former une SAM.

Tandis que les trois premières étapes durent tout au plus quelques minutes, l'organisation de la SAM peut prendre plusieurs heures pour les couches formées en phase vapeur.

Dans le cas du μ TP, les deux premières étapes sont extrêmement rapides (moins d'une seconde d'après [86]) tandis que le redressement des molécules nécessite quelques minutes. L'organisation complète de la SAM est beaucoup plus lente et prend, en général, plusieurs heures [93]. La vitesse de formation de la SAM, ainsi que le taux de recouvrement de l'or par la SAM sont directement liés à la concentration de l'encre en thiol [66], [86]. Il a été montré que pour des concentrations supérieures à 1mM, le temps de formation d'une SAM (pour les étapes 1 à 3) est de moins d'une seconde et assure une passivation de la couche d'or même si son organisation n'est pas achevée.

II.3 Défauts de la couche moléculaire auto-assemblée

Vericat et. al. ont montré qu'intrinsèquement la SAM présente systématiquement des défauts dont l'origine peut provenir des imperfections de la couche d'or, des molécules de thiol, ou de leur organisation sur le substrat [92], comme illustré Figure 42. Les trois images, obtenues en microscopie à effet tunnel ou STM (Scan Tunneling Microscope), présentent des exemples de défauts d'une SAM. Dans ce cas, la SAM est réalisée par dépôt d'alkanethiols sur une couche d'or. Ces défauts peuvent provenir de zones de la couche d'or sur lesquelles aucun thiol n'est adsorbé (Figure 42-a), de zones où la SAM est mal organisée probablement à cause de défauts de la couche d'or (Figure 42-b), et de défauts dans la SAM provenant des thiols (Figure 42-c).

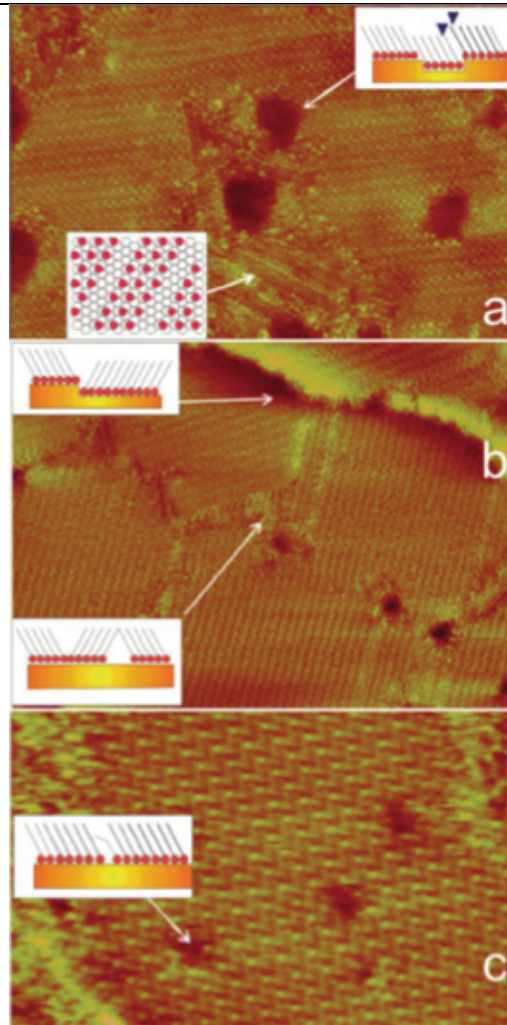


Figure 42 – Images STM de SAMs à base d’alkanethiols sur une couche d’or. On constate différents défauts comme des zones (lignes ou îlots) absentes de thiols (a – image de $48 \times 32 \text{ nm}^2$), des défauts dus à la jointure entre les zones et dus à des discontinuités de la couche d’or (b – image de $46 \times 33 \text{ nm}^2$) et des défauts dus aux molécules (c – image de $19 \times 12 \text{ nm}^2$) [92]

Il est cependant remarquable que malgré la présence de défauts, la SAM couche de quelques nm d’épaisseur joue le rôle de barrière physique, et protège l’or lors de la gravure humide.

III Étapes de fabrication des capteurs par microtamponnage

Comme nous avons pu l’évoquer dans le Chapitre 2, il est nécessaire de contrôler les points clefs du μ TP à savoir la fabrication du tampon, l’encrage, la préparation des substrats et la gestion du contact. Cette partie traite donc de la fabrication du tampon, de la formulation des encres et d’un comparatif entre le μ TP manuel et le μ TP à la machine.

Ces étapes ont été réalisées au sein de la plateforme NANOLYON.

III.1 Préparation des substrats

Les substrats sont nettoyés en frottant leurs surfaces avec un chiffon imbibé d’isopropanol, puis sont rincés avec de l’eau désionisée et sont séchés avec de l’air sec. Des couches métalliques (20nm Cr : couche d’accroche / 80nm Au) sont ensuite déposées par évaporation à faisceaux d’électrons (machine EVA 300 – Alliance Concept) avec les paramètres suivants:

- Tension appliquée aux bornes du filament : 7,4 kV
- Courant dans le filament : 46 mA → Vitesse du dépôt : 0,7 Å/sec

III.2 Fabrication du tampon

La fabrication du tampon nécessite des étapes préliminaires :

- Réalisation du maître modèle,
- Moulage du tampon,
- Nettoyage du tampon.

III.2.1 Réalisation du maître modèle

Comme nous l’avons évoqué dans le chapitre précédent, il existe différentes méthodes de fabrication du maître modèle. Toutefois, le laboratoire a une grande expérience dans la photolithographie. C’est donc cette dernière qui a été utilisée pour fabriquer les maîtres modèles. Le principe de la photolithographie est illustré sur la Figure 43.

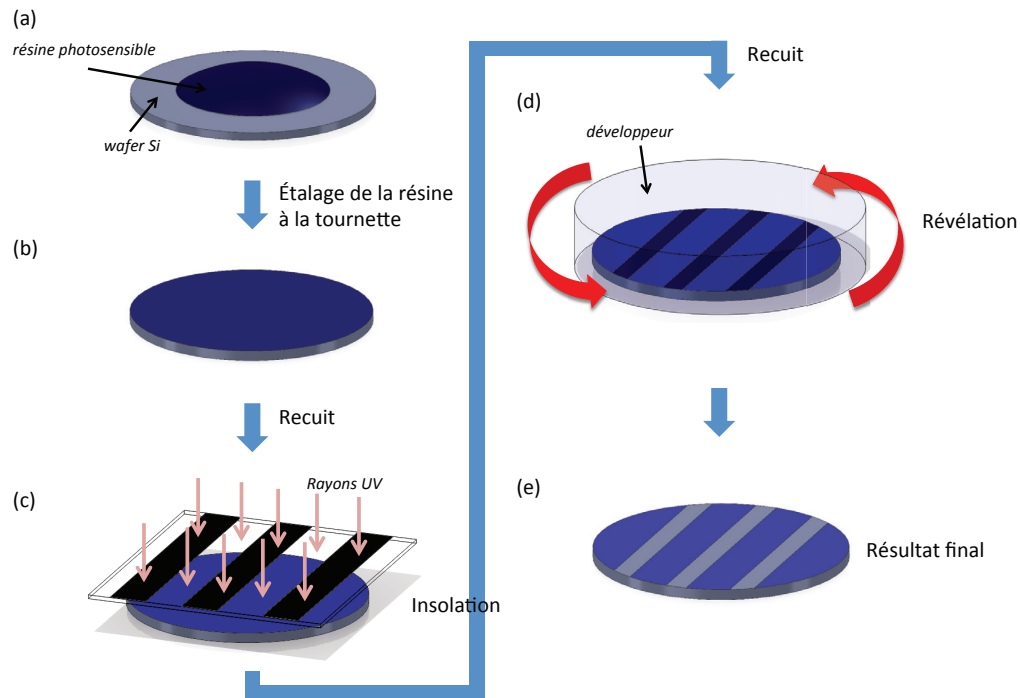


Figure 43 – *Récapitulatif des étapes du procédé de photolithographie*

Une résine photosensible est étalée à la tournette sur le substrat afin d’obtenir l’épaisseur désirée (Figure 43-a et Figure 43-b). Usuellement le substrat est en silicium. S’ensuit une première étape de recuit afin de durcir la résine. La résine est ensuite insolée par une lampe UV à travers un masque (Figure 43-c). Sur le masque figurent des motifs devant être transférés sur la résine. Ainsi, figurent des zones transparentes afin de laisser passer les rayons UV, et des zones opaques. Avant insolation, la résine est soluble dans un solvant spécifique. Après insolation, les propriétés physicochimiques de la résine évoluent et l’amènent soit à réticuler (cas des résines dites négatives), soit à être soluble dans le solvant appelé développeur (cas des résines dites positives). Une seconde étape de recuit permet à la résine de finir de réticuler et d’adhérer au substrat. Enfin, l’étape de révélation permet de révéler le motif en plongeant le substrat dans le développeur (Figure 43-d et Figure 43-e).

Les maîtres modèles sont fabriqués en utilisant de la résine SU-8 2100 [94]. Sa viscosité élevée (450 St [94]) permet de déposer des épaisseurs élevées (de 0,5 à 250 μ m). Dans notre cas, la largeur des motifs est $>100\mu$ m. Il est donc possible d’augmenter leur épaisseur tout en conservant leur rigidité afin de limiter « l’effondrement » du support et de ne pas avoir de problème de « flambage » ou de « collage », comme décrit dans le Chapitre 2. L’épaisseur de résine déposée est donc de 250 μ m. Deux étapes sont nécessaires durant l’étalement de la résine à la tournette. La première vise à la répartir sur l’ensemble du substrat tandis que la seconde permet de contrôler son épaisseur.

Les paramètres utilisés pour une tournette Süss Microtech Delta 10+ sont les suivants :

- Étape 1 : 500 tours/sec – 10s – 100 tours/sec²
- Étape 2 : 1000 tours/sec – 30s – 300 tours/sec²

Le premier recuit, nécessaire au durcissement de la résine, est le suivant :

- Pour une épaisseur de 250µm, 7min à 65°C puis 53min à 95°C

Le recuit à 65°C permet de dissiper les contraintes accumulées dans la résine suite à son étalement, tandis que le second recuit à 95°C sert directement au durcissement de la résine. L'appareil utilisé pour les recuits est une plaque chauffante Präzitherm PZ28-2. Afin d'améliorer l'adhérence de la couche de résine sur le substrat et de ne pas fragiliser la résine, il faut procéder à un refroidissement naturel du substrat jusqu'à température ambiante.

Après le recuit, le masque est posé sur la résine et est maintenu par une plaque en quartz, avant d'être insolé par un rayonnement UV. La puissance de la lampe est mesurée, au préalable, afin de déterminer le temps d'insolation⁹. L'aligneur utilisé au laboratoire permettant d'effectuer cette opération est un MG1400. Typiquement, pour une puissance de 9mW.cm⁻² et pour une épaisseur de résine de 250µm, le temps d'insolation est de 40s.

Le second recuit est le suivant :

- Pour une épaisseur de 250µm, 5min à 65°C puis 18min à 95°C

De la même manière que pour le précédent recuit, le substrat est laissé jusqu'à son retour à température ambiante.

Enfin, la révélation du motif est obtenue par dissolution de la résine non insolée en plongeant le substrat en silicium dans un cristalliseur contenant le révélateur. Dans le cas de la résine SU8-2100, le révélateur est du Propylène Glycol Monométhyl Éther Acétate ou PGMEA. Afin d'accélérer la dissolution, l'ensemble est agité mécaniquement (Heidolph

⁹ Un abaque est donné par le fournisseur de la résine. Il donne l'énergie nécessaire pour la réticulation de la résine en fonction de l'épaisseur et du type de substrat. Ainsi, il est possible de remonter au temps d'insolation en connaissant la puissance de la lampe.

Rotamax 120). Pour une épaisseur de $250\mu\text{m}$, il faut laisser le substrat dans le développeur durant une vingtaine de minutes. L'indicateur qui permet de vérifier si la totalité de la résine est dissoute est l'isopropanol. Si de l'isopropanol est pulvérisé sur le substrat et qu'il reste de la résine, des traces blanches apparaissent. Afin de vérifier la complète dissolution, le substrat est observé au microscope.

Un exemple de réalisation de maître modèle pour des capteurs pH et température est représenté sur la Figure 44.

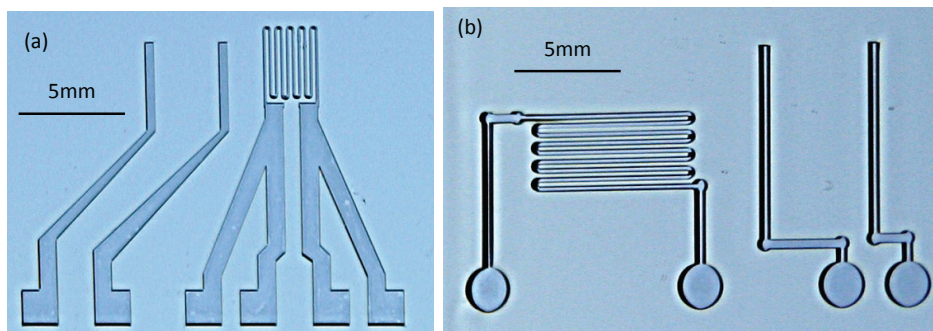


Figure 44 – Maître modèle motif ARaymond (a) et Cegetech (b) en résine SU8 (épaisseur $310\mu\text{m}$) sur substrat Si

III.2.2 Réalisation du tampon

La composition du tampon est une base (Sylgard 184 Base) et un agent réticulant (Sylgard 184 curing agent) dans un rapport de 10/1. Il faut ensuite bien mélanger l'ensemble de manière à ce que l'agent réticulant soit réparti de manière homogène dans la base. Le mélange introduit un grand nombre de bulles d'air, l'ensemble est donc placé dans un dessiccateur mis sous vide afin de dégazer le mélange.

Lorsqu'il n'y a plus de bulle, le PDMS, encore à l'état liquide, est versé sur le maître modèle.

Enfin, le maître modèle avec le PDMS sont placés dans une étuve à 75°C pendant 1h. Dans la majorité des cas, il est facile de démouler le PDMS sur un substrat Si. Toutefois, il peut arriver que le démoulage soit difficile (déchirement des structures en PDMS dû aux dimensions du motif, substrat autre que Si sur lequel le PDMS adhère en réticulant, etc...). Dans ce cas, on procède à la silanisation du maître modèle. Une couche fine d'OctadécylTrichloroSilane (OTS) est déposée en phase vapeur, dans un dessiccateur. Le silane joue le rôle d'anti-adhérent entre le PDMS et le maître modèle, facilitant le démoulage du tampon.

L'exemple du tampon obtenu par réplique du maître modèle illustré précédemment est représenté sur la Figure 45.

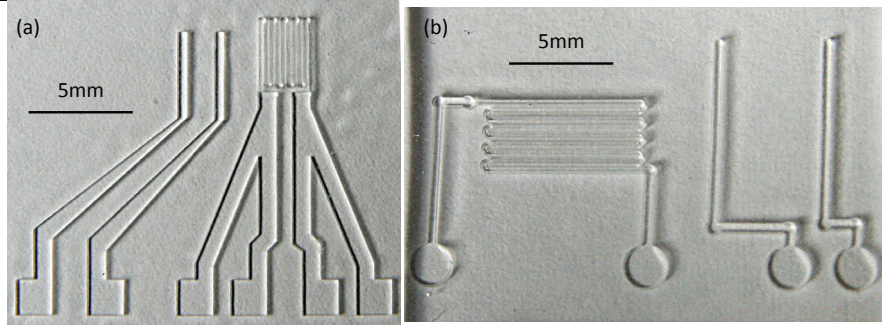


Figure 45 – Tampon ARaymond en PDMS dont la hauteur des structures est de $310\mu\text{m}$ (a). Tampon Cegetech dont la hauteur des structures est de $310\mu\text{m}$ (b)

III.3 Formulation de l'encre et des solutions de gravure

III.3.1 Formulation de l'encre

Notre encre est composée d'alcanethiols dissous dans de l'isopropanol. La protection de la SAM est fonction de la longueur de la molécule de thiol choisie. Nous avons donc utilisé un alcanethiol constitué d'une longue chaîne carbonée : l'OctaDécaneThiol ou ODT (Acros n-Octadecyl mercaptan, 96%) possède une chaîne avec dix-huit atomes de carbone et trente-huit d'hydrogène ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{S}$).

Afin de passiver la couche d'or, il a été nécessaire d'optimiser la concentration de l'encre. En effet, dans notre procédé expérimental, il s'écoule environ deux minutes entre le dépôt des thiols et la gravure de l'or. Les thiols sont adsorbés sur l'or mais la SAM peut ne pas être entièrement formée et comporter de nombreux défauts. Comme nous l'avons vu précédemment, la concentration des thiols dans l'encre joue un rôle primordial dans la vitesse de formation de la SAM [66], [95]. Une concentration supérieure à 1mM permet une couverture de l'or et la formation de la SAM en moins d'une seconde, durée bien inférieure au temps de contact du tampon avec le substrat qui est de quelques dizaines de secondes. Cependant la concentration des thiols dans l'encre influe directement sur leur diffusion. Comme illustré Figure 46, Delamarche et. al. ont montré qu'une faible concentration limite la diffusion mais augmente le temps nécessaire pour compléter la SAM et qu'inversement, une trop forte concentration diminue le temps pour avoir une SAM complète mais augmente la diffusion [60].

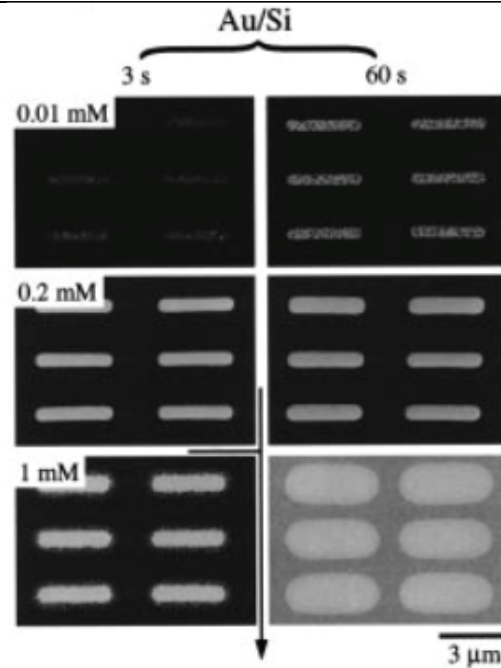


Figure 46 – Démonstration de la diffusion d'Eicosanethiol (ECT) sur une couche d'or en fonction de la concentration des thiols et du temps de contact [60]

Sur la Figure 46, on constate que dans le cas d'une concentration de 1mM, la diffusion latérale pour un contact de 60s n'excède pas 1 μ m. Sachant que les motifs tamponnés ont des dimensions de plusieurs centaines de microns et que le temps de contact n'excède pas 30s, même avec une concentration de 5mM, concentration que nous avons choisi dans notre protocole pour le μ TP passif, la diffusion n'affectera pas de manière significative la taille des motifs finaux.

Dans le cas de motifs basse résolution comme pour les capteurs passifs, la diffusion n'a qu'une faible influence car la variation de dimensions des motifs est négligeable. Les thiols sont dissous dans un bécher fermé d'isopropanol et l'ensemble est placé aux ultrasons durant trente minutes dans le but de dissoudre tous les thiols et d'homogénéiser leur répartition.

III.3.2 Formulation des solutions de gravure

Nous avons retenu une solution de gravure sans cyanure à base de thiourée [96] dont la composition est la suivante :

- 0,23g de thiourée (Roth Thiourea $\geq 99\%$, extra pure),
- 0,8g de nitrate de fer (Roth Iron(III) nitrate nonahydrate $\geq 96\%$, pure),
- 100mL d'eau désionisée,
- Quelques gouttes de HCl ajustent le pH à ≈ 2 .

La cinétique de gravure évolue avec l'ancienneté de la solution. Par exemple, pour une couche de 100nm, le temps de gravure est d'environ 10min lorsque la solution vient d'être préparée, alors qu'elle devient inactive au delà de 12h.

La gravure du chrome est réalisée en immergeant le substrat dans un bain d'HCl à 37%, à température ambiante et en utilisant une tige d'aluminium mise en contact avec la couche de chrome pour initialiser la gravure [97], [98].

III.4 Fabrication des capteurs par microtamponnage passif manuel

Le tampon est plongé dans l'encre durant 1 min, rincé avec de l'eau désionisée et séché avec de l'air comprimé. Il est ensuite mis en contact manuellement avec la couche d'or. Une légère pression sur le tampon permet d'assurer le contact sur l'ensemble du motif. Le temps de contact est environ de 30s afin de laisser la SAM s'organiser. Après chaque utilisation, le tampon est lavé grâce à une lingette imbibée d'isopropanol, rincé à l'eau désionisée et séché à l'air sec. Le substrat tamponné est alors gravé en deux étapes. On commence par graver la couche d'or non passivée. Le dispositif est ensuite rincé à l'eau désionisée, séché à l'air sec. On procède ensuite à la gravure de la couche de chrome mise à nu dans l'étape précédente.

IV Discussion sur les étapes du procédé de microtamponnage passif

Lors de la réalisation des pistes conductrices de nos dispositifs, nous avons été confrontés à plusieurs difficultés. Initialement les pistes présentaient de nombreux défauts tels que des trous ou encore des zones inhomogènes. D'autre part des zones ne faisant pas partie du motif étaient encore présentes après la phase de gravure. L'étude de chaque étape du procédé nous a permis d'apporter des solutions techniques dans le but de minimiser voir de supprimer l'ensemble des défauts. L'analyse des défauts et les solutions sont présentées dans la suite de ce chapitre.

IV.1 Discussion sur l'apparition de trous

Au cours des essais de fabrication des pistes conductrices, nous avons remarqué un défaut récurrent : l'apparition de trous au niveau des pistes métalliques (voir Figure 47). Ce défaut est dû à une mauvaise passivation de la couche d'or et donc une mauvaise protection de la SAM durant l'étape de gravure. Deux phénomènes peuvent expliquer la présence de ce type défaut : soit la SAM n'est pas complète ou continue ce qui se traduit par l'apparition de trous circulaires bien définis (voir Figure 47-rouge), soit elle est endommagée, voir détruite, ce qui lors des étapes de gravure conduit à l'apparition de larges zones détériorées au niveau des pistes (Figure 47-bleu).

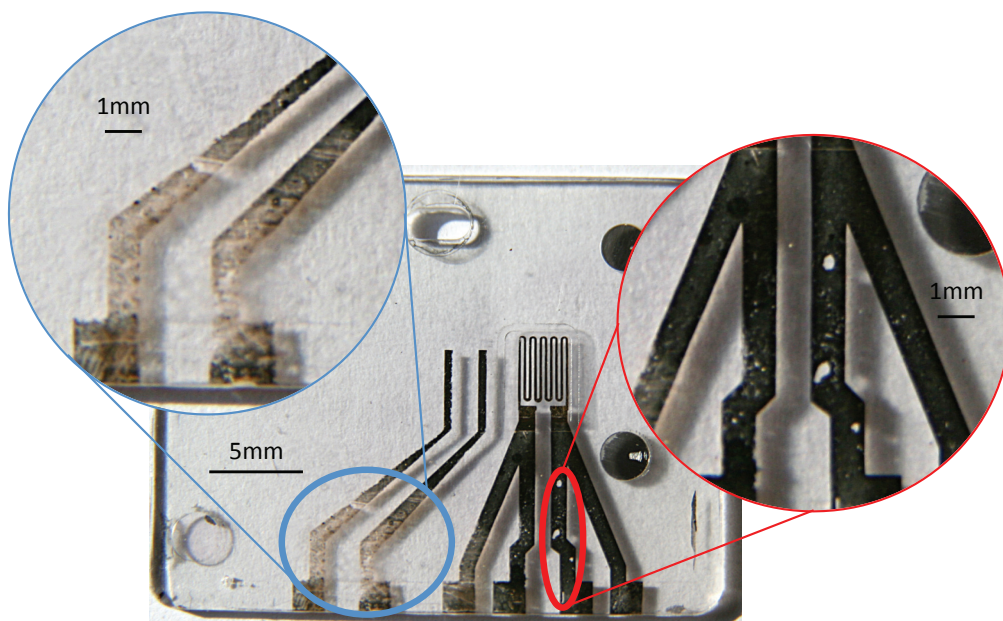


Figure 47 –Dispositif ARaymond sur lequel la zone en rouge illustre des défauts de discontinuité de la SAM dus à un « non-contact » du tampon sur le substrat et en bleu des défauts dus à une mauvaise protection de la SAM

IV.1.1 Défauts dus à la discontinuité de la couche moléculaire auto-assemblée causée par une absence de contact entre les thiols et l'or

La SAM se forme si les molécules de thiol sont en contact avec la couche d'or. Nous avons relevé trois causes principales empêchant le contact du tampon sur le substrat et donc le transfert des thiols sur l'or :

1. Des défauts de forme du tampon dus aux imperfections du maître modèle ou au moulage du PDMS, induisant un contact partiel du tampon sur le substrat,
2. De la même manière, des défauts de formes du substrat provoquant un contact partiel avec le tampon,
3. La présence de contaminant comme des poussières à la surface du substrat ou provenant du tampon bloquant localement la formation de la SAM.

IV.1.2 Défauts de forme du tampon ou du substrat

Lors de la réalisation des pistes conductrices pour les capteurs de pH et de température, les trous ne sont pas localisés au même endroit pour deux dispositifs réalisés consécutivement avec le même tampon. Il est donc possible d'évincer l'hypothèse d'un défaut dû à la géométrie du tampon.

Dans le cas d'un défaut du substrat empêchant le contact avec le tampon, la réalisation consécutive de plusieurs dispositifs fonctionnels nous conduit à considérer que les défauts dimensionnels des substrats sont négligeables. Les imperfections du moule d'injection conduisent à des défauts systématiques : les trous observés ne ressemblent pas à ceux observés sur la Figure 47-rouge (ne sont pas circulaires et bien définis) et apparaissent toujours à la même position au niveau des pistes métalliques.

Dans le cadre du projet FUI, les substrats polymère nous ont été transmis par les partenaires industriels. Nous avons pu remarquer un défaut récurrent sur un lot de substrats conduisant à une zone non métallisée sur les pistes après gravure. Après recherche, l'origine provenait d'une bavure sur la pièce polymère injectée. Après rectification des substrats par polissage, les pistes métalliques ne présentaient plus de défaut.

IV.1.2.1 Défauts dus à une contamination

La plupart des défauts observés proviennent donc de contaminants tels que des poussières ou des espèces chimiques venant bloquer le contact entre le tampon et le substrat.

IV.1.2.2 Lavage du substrat

Afin de minimiser ces défauts, les substrats sont systématiquement lavés à l'acétone, à l'isopropanol et à l'eau désionisée puis séchés à l'air sec avant de déposer les thiols. Le tampon est également lavé en le frottant avec une lingette imbibée d'acétone puis d'isopropanol avant d'être rincé à l'eau désionisée puis séché à l'air sec. On constate malgré ce nettoyage que des défauts persistent. Cela nous a conduit à penser qu'une contamination chimique en est l'origine.

Thibault et. al. ont montré que durant la réticulation du PDMS, il peut rester un faible pourcentage (1 à 5%) de base non réticulée au sein du tampon. Ces chaînes de PDMS non réticulées sont libres, et peuvent se retrouver à l'interface entre le tampon et le substrat. [44], [99].

Afin d'éliminer toute trace de PDMS non réticulé, le tampon est systématiquement lavé de manière « approfondie » avant la première utilisation. Il est trempé dans de l'isopropanol durant une heure aux ultrasons avant d'être rincé à l'eau désionisée et séché à l'air sec. Il est ensuite stocké sous vide durant une heure afin d'évacuer le solvant ainsi que les chaînes de PDMS non réticulées. Ce protocole de nettoyage est le fruit d'une étude que nous avons menée afin de déterminer le comportement du PDMS en présence de solvant.

A Étude de l'absorption des solvants dans le PDMS

Comme nous l'avons vu précédemment, Lee et. al. ont démontré que le PDMS avait un comportement propre à chaque solvant organique [85]. Nous avons souhaité reproduire l'expérience avec les solvants les plus utilisés au laboratoire (éthanol, isopropanol et acétone) et étudier leur absorption ainsi que leur désorption.

Des cubes de PDMS (Sylgard 184 dans un rapport 10/1) (environ 1cm³) ont été plongés dans différents béchers contenant les solvants durant plusieurs heures (jusqu'à 331h). Nous avons tout d'abord étudié l'absorption du solvant dans le PDMS en mesurant l'évolution de la masse des cubes au cours du temps. Avant chaque mesure, les cubes ont été rincés à l'eau désionisée et séchés à l'air sec pendant quelques secondes de manière à ce qu'aucune goutte d'eau ne perturbe la mesure.

Les mesures ont été réalisées avec trois cubes d'une masse initiale de l'ordre 400 à 500mg. Chaque point est donc la moyenne de trois mesures. La balance utilisée est une Ohaus Explorer Pro dont la résolution¹⁰ est 0,1mg avec une précision¹¹ de 0,1mg. Les mesures ont

¹⁰ La résolution est la variation de la plus petite valeur de la mesure

été réalisées avec une résolution de l'ordre du mg. Les résultats de cette étude sont présentés Figure 48.

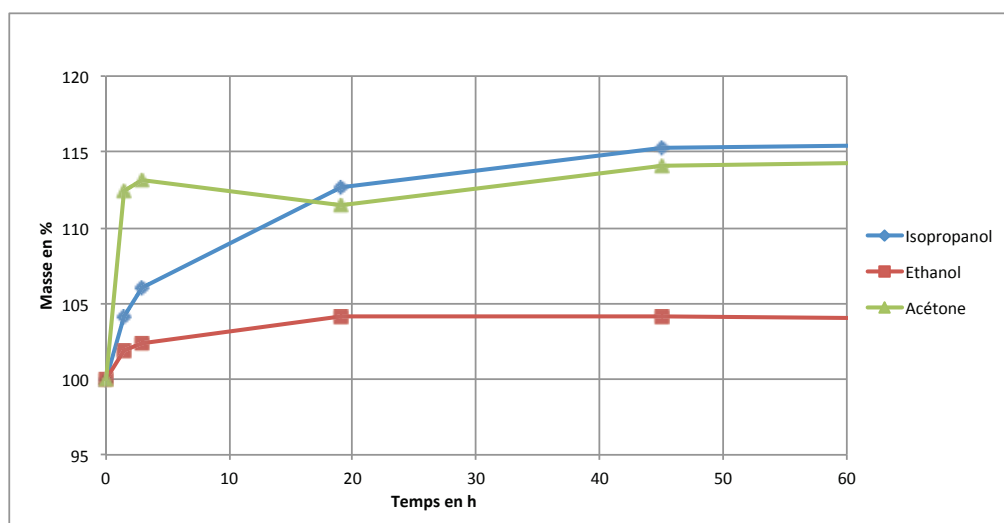


Figure 48 – Étude de l'évolution de la masse exprimée en % de cubes de PDMS (environ 1cm^3) plongés dans différents solvants

On constate que le PDMS absorbe chaque solvant différemment. Au bout de trente à quarante heures, la masse de chaque cube est constante, ce qui montre qu'il est saturé de solvant. On constate que le PDMS est particulièrement sensible à l'acétone car le PDMS est saturé au bout de 3h alors que la saturation intervient au bout de 20h environ pour l'éthanol et 45h environ pour l'isopropanol. On constate également un seuil de saturation différent en fonction du solvant (environ 15% pour l'acétone et l'isopropanol et 4% pour l'éthanol). L'absorption a été étudiée durant 311h afin d'atteindre un seuil de saturation et de vérifier s'il est stable ou s'il évolue (dégradation du PDMS par exemple).

Mata et. al. ont réalisé des travaux similaires. Un extrait de leurs résultats est repris dans le Tableau 3.

¹¹ La précision est l'erreur maximale des mesures par rapport aux valeurs réelles

Solvant	Concentration (% en masse)	Temps (min)	Variation de la masse (%)
Isopropanol	100	10	- 0.97
Méthanol	100	10	- 0.34
HCL	37.9	10	- 0.34
Piranha	3(H ₂ O ₂):1(H ₂ SO ₄)	10 , 30	0.64
Acétone	99.7	10 , 30	2.78
Toluène	99.9	10	45.51
H ₂ SO ₄	96	10	- 14
eau	100	10 , 30	- 0.33

Tableau 3 – Variation de la masse d'un morceau de PDMS, par rapport à sa masse initiale, plongé pendant 10 à 30min dans le solvant puis séché à l'air sec pendant 5min [100]

Contrairement à nos résultats expérimentaux, Mata et. al. constatent que la masse diminue lorsque le PDMS est plongé dans l'isopropanol tandis que nous voyons une prise de masse. Il faut donc vérifier les protocoles de mesures. Contrairement à notre protocole, celui de Mata consiste à utiliser des morceaux de PDMS d'une surface de 1cm² structurés avec des canaux de 11µm de hauteur, 45µm de largeur, espacés de 5µm. Ils sont plongés durant un temps variant de 10 à 30 minutes (voir tableau), puis rincés pendant 10min à l'eau désionisée et séchés à l'air sec pendant 5min. On peut imaginer que la légère perte de masse est due à l'évaporation du solvant suite au séchage à air sec.

D'après notre étude, afin de pénétrer au mieux au sein de la matrice PDMS, il est préférable d'utiliser de l'acétone ou de l'isopropanol pour le lavage.

B Étude de la désorption des solvants dans le PDMS et de son effet sur le lavage du tampon

Nous avons voulu vérifier s'il était ensuite possible d'extraire le solvant au sein des cubes de PDMS en les disposant dans un dessiccateur relié à une pompe à vide afin d'étudier la désorption des solvants. La Figure 49 présente l'évolution de la masse des cubes après la mise sous vide.

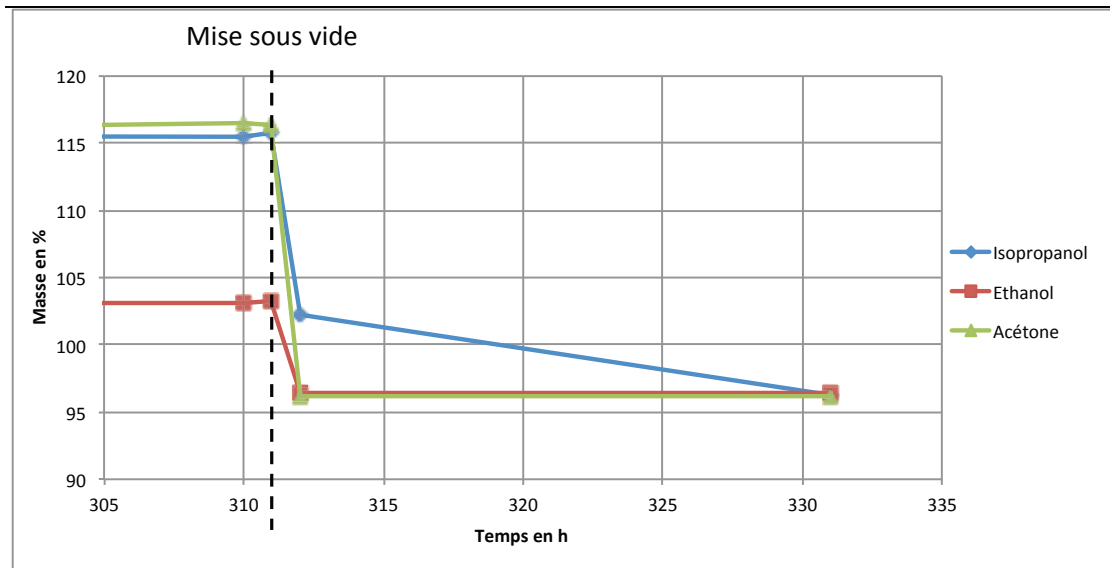


Figure 49 – Étude de l'évolution de la masse exprimée en % de cubes de PDMS (environ 1cm^3) placés dans un dessiccateur sous vide

On constate qu'au bout d'1h, les masses des cubes imprégnés d'acétone et d'éthanol sont stables. On peut donc penser que l'extraction des solvants est totale. On remarque que au bout de 20h, la courbe de masse des cubes ayant été imprégnés d'isopropanol rejoint les autres.

On peut remarquer que le PDMS retrouve une masse stable après pompage, inférieure d'environ 4% à la masse initiale (juste après moulage). Cette diminution de masse peut s'expliquer par l'évacuation de fragments de PDMS non réticulés lors de la phase de pompage, ce qui est conforme aux résultats de Thibault [85], [44], [99] qui a montré que 1 à 5% du PDMS était non réticulé dans la base.

Notre protocole de lavage du tampon consiste à le tremper dans l'isopropanol, puis mise sous vide durant un temps supérieur à une heure.

Après le lavage « approfondi » du tampon, nous avons pu obtenir des pistes sans défaut circulaire bien défini comme illustré sur la Figure 47-rouge.

IV.1.3 Défauts dus à une couche moléculaire auto-assemblée incomplète

Sur la Figure 47-bleu, on peut voir que la couche d'or n'a pas été totalement protégée. La SAM n'a pas joué son rôle, malgré l'utilisation d'une encre avec une concentration d'ODT dans de l'isopropanol à 5mM. Deux causes peuvent expliquer le manque de protection de la SAM :

1. L'encre malgré sa formulation n'assure pas la passivation de la couche.

Nous avons pu observer qu'une mauvaise dispersion des thiols dans l'isopropanol engendre un mauvais encrage du tampon. Après gravure, la couche d'or présente des « trous » comparables à ceux observés sur la Figure 47-bleu. Afin d'éliminer ce facteur, l'encre est dispersée aux ultrasons durant 30min avant chaque série d'expériences.

De même, nous avons remarqué un « vieillissement » de l'encre après dix à quinze jours entraînant également l'apparition de trous après gravure,

2. Un mauvais contact du tampon avec le substrat engendre un mauvais transfert des thiols sur la couche d'or.

Un contact non uniforme du tampon avec le substrat peut engendrer un gradient de concentration du thiol à la surface de l'or comme nous l'avons vu Figure 46. La SAM est incomplète sur certaines parties du motif et n'assure pas son rôle protecteur.

IV.1.4 Défauts exacerbés à la gravure

Comme nous avons pu le voir précédemment, la gravure de l'or non passivé est une étape longue (plusieurs minutes). Afin de diminuer le temps de gravure, nous avons fait varier les concentrations de la solution de gravure.

Nous avons pu remarquer, malgré les précautions dont nous avons pu parler précédemment, qu'en quadruplant la concentration « standard » de la solution de gravure, il apparaît de nombreux trous au niveau des pistes métalliques, comme illustré sur la Figure 50.

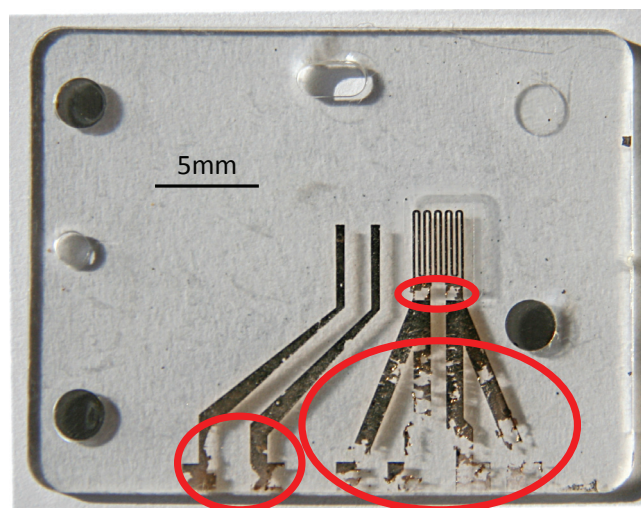


Figure 50 – *Dispositif ARaymond sur lequel les zones en rouge mettent en évidence de la une gravure trop importante du motif*

La formation d'une SAM parfaite est utopique. Il y a systématiquement des défauts dont l'origine a été présentée précédemment (couche d'or, molécules de thiol, poussières, contact du tampon sur le substrat ...). Nous pensons qu'une solution de gravure fortement concentrée révèle de manière exacerbée ces défauts, tandis qu'à faible concentration aucun défaut n'est visible.

En conclusion, il n'est pas possible d'augmenter la vitesse de gravure en utilisant une solution plus concentrée sans détériorer les zones passivées.

IV.2 Discussion sur l'apparition de zones indésirables

Afin de valider des différentes étapes du procédé de μ TP, les premiers dispositifs ont été fabriqués manuellement.

On constate qu'à la main, la gestion de la pression de contact est difficile et que certaines zones indésirables peuvent être passivées comme le montre la Figure 51.

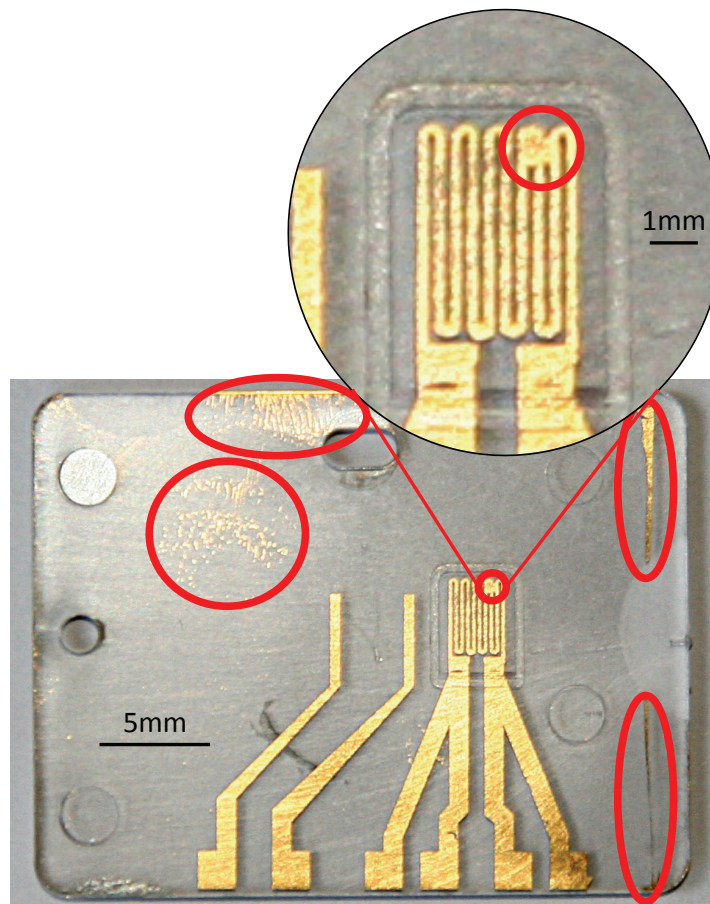


Figure 51 – Dispositif ARaymond réalisé manuellement. Les zones en rouge mettent en valeur des défauts dus au tamponnage manuel

La passivation de zones extérieures aux motifs n'est fondamentalement pas gênante tant qu'elle n'intervient pas au sein du motif. Dans le cas de circuits électroniques, il est nécessaire de ne pas endommager le motif au risque de détruire le capteur ou de modifier sa fonction. Dans cet exemple, on remarque une connexion non désirée au niveau du serpent. Ainsi, le capteur de température est toujours fonctionnel mais ses caractéristiques sont modifiées.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2 (Figure 51), il existe différentes explications quant à l'origine de ces défauts:

- Collage des structures du tampon,
- Flambage des structures du tampon,
- Élargissement de la surface de contact (effet tonneau),
- Effondrement du tampon,
- Diffusion des thiols.

Le collage et le flambage des structures du tampon ne sont guère possibles car leur faible rapport de forme les rend rigides. Elles ne peuvent donc pas se déformer au point d'introduire ce type de défaut. De plus, certaines zones passivées sont en dehors du motif, la déformation des structures ne peut en être la cause.

De la même manière, l'effet tonneau ne peut intervenir qu'au niveau des pistes métalliques, et aurait eu pour conséquence leur élargissement.

Enfin, la diffusion, limitée à quelques μm , ne permet pas d'expliquer ces défauts. De plus la diffusion viendrait passiver l'ensemble du serpent.

C'est pourquoi nous pensons que la cause de la passivation de zones indésirables est l'effondrement du tampon. En effet, les zones en dehors du motif correspondent au bord du tampon pouvant facilement être en contact avec la couche d'or. En ce qui concerne le serpent, l'ajustement du contact à la main peut conduire à une surpression locale et donc un effondrement local du tampon.

L'utilisation de la machine est donc justifiée afin de maîtriser le contact et donc d'obtenir des capteurs de qualité satisfaisante.

Dans le cadre du projet FUI, de nombreux capteurs ont du être fabriqués.

Nous devons positionner les pistes conductrices de manières précises et reproductibles sur le substrat tout en minimisant le taux de rebus. Nous avons donc réalisé nos capteurs à la

machine, ce qui de plus, permet de diminuer leur temps de fabrication. Une dizaine de capteurs fonctionnels ont ainsi été fabriqués.

Les Figure 52-(a) et Figure 52-(b) montrent les dispositifs finaux : des capteurs passifs en or intégrés dans des LOC en COC fermés.

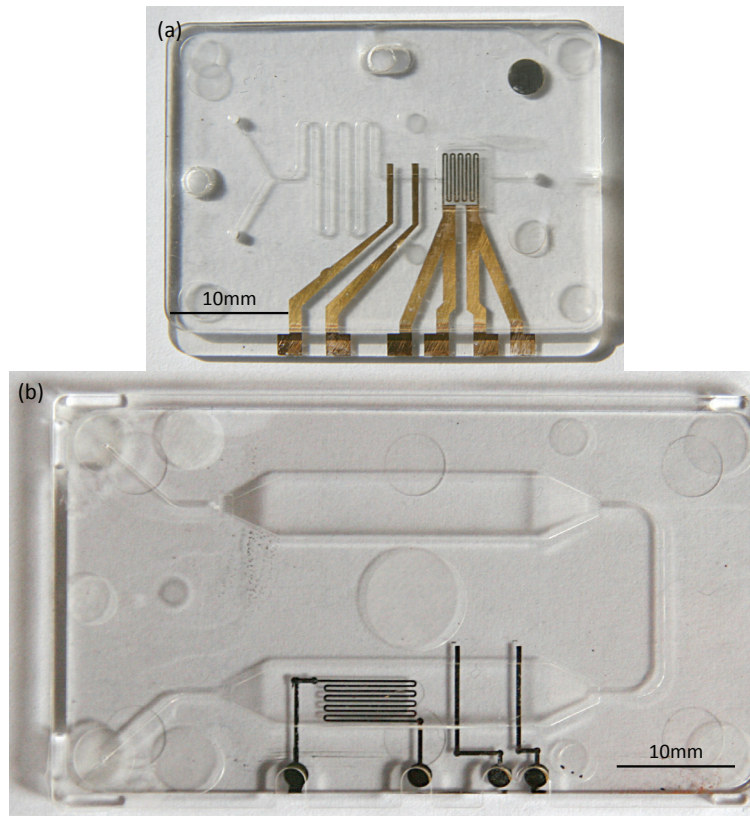


Figure 52 – *Résultat de l'intégration des capteurs dans les LOC fermés ARaymond (a) et Cegetech (b)*

Un banc de test, représenté sur la Figure 53, a été conçu permettant de faire circuler le fluide dans le canal tout en mesurant le pH et la température par le biais de la variation de résistance des pistes métalliques.

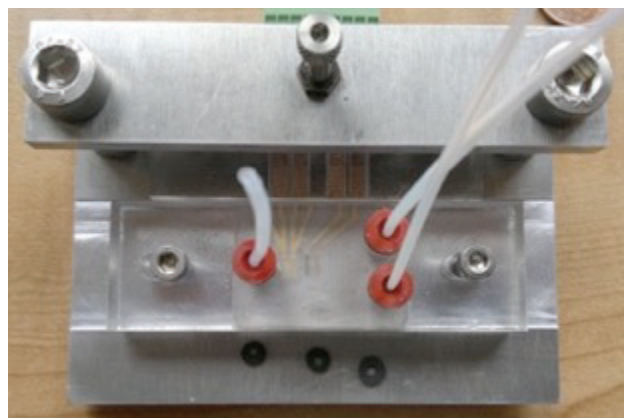


Figure 53 – *Intégration du LOC final ARaymond dans le banc de test*

V Conclusion sur le microtamponnage passif

Le μ TP passif nous a permis de réaliser des capteurs fonctionnels sur polymère. Toutefois, dans le cadre de la fabrication de DIMs, le μ TP passif ne peut être utilisé. En effet cette méthode est bien adaptée si l'épaisseur de la couche métallique ne dépasse pas quelques μm , car les thiols n'assurent pas la passivation de la couche pour des épaisseurs plus importantes. De plus les techniques de revêtement sous vide, ne permettent pas d'obtenir, en quelques minutes, des couches d'épaisseur supérieure à quelques μm . Le μ TP passif ne peut donc pas être utilisée pour produire des DIMs, l'épaisseur usuelle des pistes étant de l'ordre de la dizaine de μm .

Afin d'être compatible avec les DIMs, il était indispensable de reprendre le protocole utilisé pour leur fabrication et de coupler μ TP et métallisation autocatalytique.

VI Introduction au microtamponnage actif

VI.1 Introduction

Industriellement, la réalisation de DIMs fait appel au procédé de métallisation electroless pour la réalisation des pistes conductrices du circuit. Dans le cadre de la fabrication de DIMs par μ TP, nous avons voulu vérifier la possibilité d'utiliser cette méthode de métallisation tout en s'affranchissant d'étapes préliminaires de métallisation sous vide.

Nous avons travaillé en étroite collaboration avec l'Institut des Sciences Analytiques (ISA). Ainsi, nous nous sommes appuyés sur leurs travaux afin de proposer un protocole de fabrication de DIMs par croissance electroless de couches métalliques de nickel phosphore (NiP) suivies de cuivre (Cu) directement sur le substrat.

Le rôle du NiP est de servir de couche d'accroche permettant une croissance plus homogène de la couche de Cu. S'ensuit la métallisation electroless d'une couche de Cu dont le rôle est d'assurer la conductivité du circuit. Aujourd'hui, la majorité des DIMs sont fabriqués par la méthode LDS (méthode décrite dans le Chapitre 1). Ce procédé requiert des substrats polymère dans lesquels le catalyseur est directement inclus. Le procédé que nous avons utilisé s'inspire des travaux de M. Romand sur la fonctionnalisation de surfaces [101]–[103]. Ainsi, le catalyseur est déposé sur le substrat par μ TP et permet sa métallisation après immersion dans un bain de métallisation. La métallisation est due à une réaction d'oxydo-réduction entre les espèces présentes dans le bain, amorcée par le catalyseur.

Dans la suite de ce chapitre nous présenterons la métallisation electroless de NiP puis de Cu. Nous le terminerons par un ensemble de réalisations effectuées au sein du projet FUI PLASTRONICS.

Nous n'avons pas la prétention de faire ici une présentation complète du procédé de métallisation electroless, mais nous souhaitons apporter les notions nécessaires à sa compréhension.

VI.2 Principe de la métallisation electroless ou autocatalytique

La métallisation electroless est une métallisation en milieu humide. Elle repose sur une réaction d'oxydo-réduction entre des ions métalliques et un réducteur présents dans le bain. L'oxydation du réducteur va fournir les électrons aux ions métalliques, afin de les réduire, contrairement à la métallisation par voie électrolytique où les électrons sont fournis par un générateur de courant électrique.

Seule l'introduction d'un catalyseur doit permettre d'amorcer la réaction d'oxydo-réduction qui conduit à la première couche métallique. La réaction ne doit pas se produire naturellement, au risque de décomposer le bain. Ainsi, le substrat doit être catalyseur.

Un bain de métallisation electroless est systématiquement composé des éléments suivants :

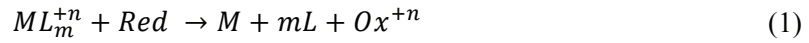
- Un sel métallique, source des ions métalliques nécessaires à la métallisation,
- Un agent réducteur dont le but est de fournir les électrons pour la réduction des ions métalliques,
- Un agent complexant de l'ion métallique qui a pour rôle de réduire la concentration en ions libres dans la solution afin de satisfaire les conditions de métastabilité mais aussi d'éviter la formation d'oxydes ou d'hydroxydes du métal en milieu basique (ce qui constitue une contamination du dépôt).

Des additifs peuvent être ajoutés dans le but de modifier les propriétés du bain, comme la vitesse du dépôt, sa stabilité, ajuster le pH,...

Certains métaux déposés comme Au, Cu, Ni, Ag,... et plus généralement ceux des groupes VIII B et IB sont catalyseurs de leur propre réduction electroless et permettent donc de perpétuer la métallisation, dans ce cas, on parle donc de métallisation autocatalytique [90].

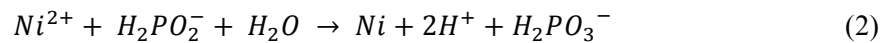
Ainsi, la croissance ne s'arrête que si toutes les espèces en présence dans la solution ont été consommées, ou si les paramètres du bain (température, pH,...) évoluent [104], [105].

La réaction globale d'oxydo-réduction générale aux dépôts electroless est donnée par [106] :



Avec M, le métal déposé ; L, le complexant ; m, le nombre de molécules du complexant ; ML_m^{+n} , l'ion du métal à déposer ; Red/ Ox^{+n} , le réducteur qui subit la réaction d'oxydo-réduction

Dans le cas d'une métallisation de NiP, l'ion de nickel (Ni^{2+}) est réduit par l'hypophosphite ($H_2PO_2^-$) dans une solution aqueuse. La réaction globale du dépôt est [107] :

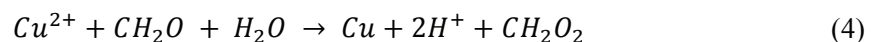


De nombreuses études sur les réactions de l'hypophosphite de sodium qui n'ont pas de lien direct avec la métallisation, appelées réactions parasites au dépôt electroless, ont montré entre autre que la décomposition de l'hypophosphite induit la présence de phosphore (P) [107] :



Le phosphore est piégé au sein de la couche métallique lors de sa croissance. C'est pourquoi on parle de nickel-phosphore.

Dans le cas d'une métallisation de Cu, l'ion de cuivre (Cu^{2+}) est réduit par le formaldéhyde (CH_2O) dans une solution aqueuse. La réaction globale du dépôt est donnée par [108] :



Durant la réaction conduisant à la croissance de Cu, on constate de nombreuses réactions parasites comme l'apparition d'hydrogène par exemple [109].

VI.3 Cas de la métallisation electroless des polymères

VI.3.1 Procédés de métallisation conventionnels étain-palladium

Les polymères ne sont pas catalyseurs de la métallisation electroless, ils ne permettent donc pas d'amorcer la réaction d'oxydo-réduction et la croissance métallique. C'est pourquoi, de nombreuses recherches portent sur l'adsorption d'un catalyseur sur leurs surfaces afin d'initialiser la métallisation.

Deux méthodes sont répandues dans l'industrie appelées « méthode deux étapes » et « méthode à une étape ». Les étapes des deux méthodes sont représentées sur la Figure 54.

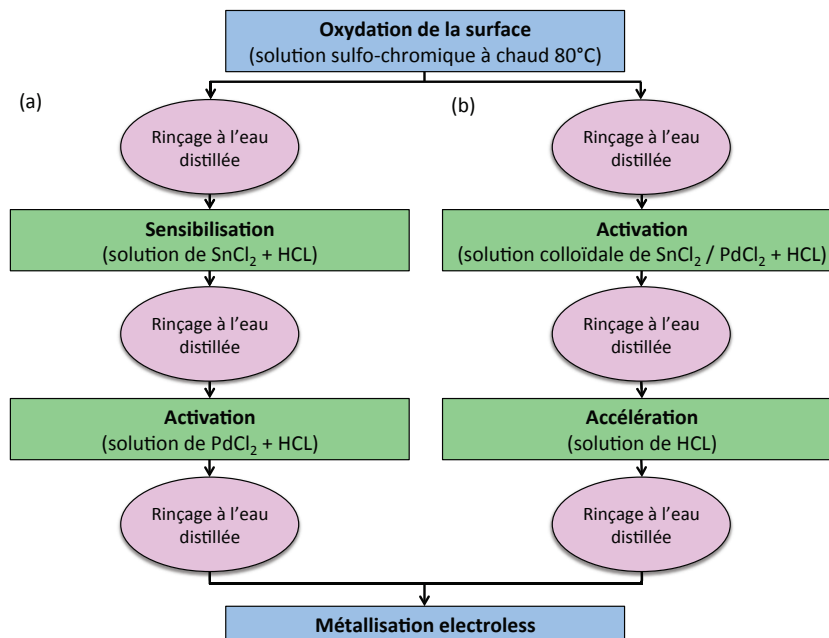


Figure 54 – Méthode conventionnelle de métallisation electroless utilisant des substrats polymères, « méthode à deux étapes » (a) et « méthode à une étape » (b). Adapté de [90]

La première étape, commune aux deux méthodes, est l'oxydation de la surface des substrats polymère par un mélange sulfo-chromique. Cette étape est nécessaire pour l'adsorption du catalyseur mais permet également d'améliorer l'adhérence de la couche métallique par la rugosité ainsi générée (voir Chapitre 5).

Dans le procédé à deux étapes (Figure 54-a), le substrat est d'abord plongé dans une solution à base de chlorure d'étain (SnCl₂) afin d'adsorber des ions Sn²⁺ sur la surface (sensibilisation). Le substrat est ensuite plongé dans une solution à base de chlorure de palladium (PdCl₂). Le PdCl₂ permet d'apporter les ions Pd²⁺, réduit en Pd⁰ (catalyseurs de la réaction d'oxydo-réduction nécessaire pour amorcer la métallisation) par le Sn²⁺ par une réaction d'oxydo-réduction (activation). Ainsi, la surface du substrat polymère est catalyseur

et peut donc être métallisée. Le Pd est répandu dans les protocoles de métallisation electroless car il est considéré comme un catalyseur universel [101], [102].

Le procédé à une étape (Figure 54-b) est le plus utilisé industriellement car les étapes de sensibilisation et d'activation sont en simultanée, il est donc plus rapide. L'immersion du substrat oxydé dans une solution à base de colloïdes Sn/Pd permet au catalyseur de s'adsorber directement sur la surface. L'étape d'accélération consiste à activer les colloïdes adsorbés par immersion dans une solution, acide ou basique, et donc d'amorcer la métallisation.

Cette méthode présente de nombreux inconvénients comme la stabilité des espèces dans le temps ou encore l'utilisation industrielle de traitements ayant des répercussions sur l'environnement comme le sulfo-chromique ou l'étain. Les chercheurs ont été amenés à travailler sur d'autres méthodes d'adsorption du catalyseur sur les substrats polymères.

VI.3.2 Description du procédé sans étain pour la métallisation electroless du nickel-phosphore

Ce procédé de métallisation electroless a été développé par M. Romand au sein de l'équipe SIMS de l'ISA. L'objectif de ce procédé est d'adsorber le catalyseur sous forme de colloïdes à base de Pd, sur la surface du substrat polymère, préalablement fonctionnalisée par traitement plasma puis traitements chimiques en s'affranchissant du traitement sulfo-chromique et de l'utilisation d'étain. M. Romand a démontré que le greffage par plasma de fonctions azotées sur la surface du substrat lui permet d'adsorber le Pd. Enfin, le Pd adsorbé sur le substrat est sous la forme Pd^{2+} . Or, la réaction d'oxydo-réduction pour la métallisation electroless requiert du Pd^0 [101]–[103], [110]. L'ion Pd^{2+} doit donc être réduit pour procéder à la métallisation.

En résumé, les différentes étapes du principe sont les suivantes :

1. Greffage de fonctions azotées sur la surface du polymère. Dans son protocole Romand greffe les fonctions azotées par traitement plasma N_2 ou NH_3 ,
2. Adsorption du Pd sur le substrat,
3. Réduction du Pd^{2+} en Pd^0 ,
4. Métallisation electroless du substrat par immersion dans le bain.

VII Réalisation de dispositifs 2D par microtamponnage actif

VII.1 Description du protocole de microtamponnage actif

Le dépôt localisé du catalyseur sur la surface du substrat est effectué par μ TP. Une encre brevetée contenant le Pd sous forme d'ions Pd^{2+} est utilisée : brevet WO2014128186A1 « Procédé de transfert localisé, sur un substrat, d'une espèce palladiée par tamponnage ». Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas donner plus de détails sur la formulation de l'encre.

Techniquement, les étapes du μ TP actif, récapitulées sur la Figure 55, sont les suivantes :

1. Fonctionnalisation de la surface par un traitement plasma NH_3 ,
2. Formulation des encres et encrage du tampon,
3. Dépôt localisé du catalyseur par contact du tampon sur le substrat,
4. Réduction du Pd^{2+} en Pd^0 par un traitement plasma H_2 ,
5. Croissance electroless du NiP,
6. Croissance electroless du Cu.

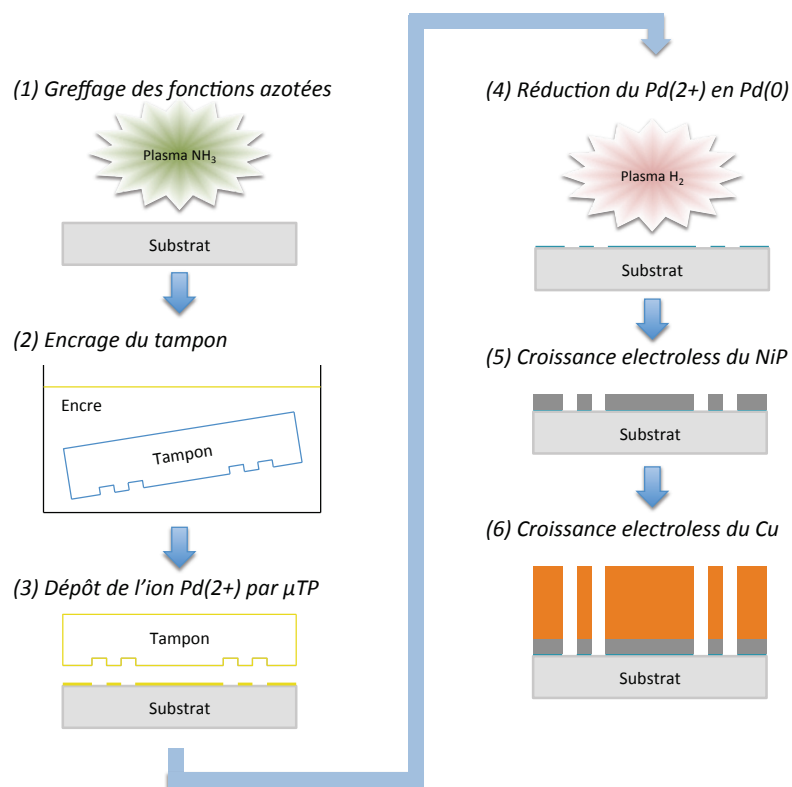


Figure 55 – Récapitulatif des étapes de métallisation localisée par μ TP actif

Après avoir déposé la couche de NiP d'épaisseur inférieure à 1 μ m, s'ensuit le dépôt de la couche de Cu par métallisation électroless. Nous avons au préalable déposé une fine couche de Pd⁰ par déplacement chimique en immergeant le substrat dans une solution plus faiblement concentrée en Pd que la solution initialement utilisée, dans le but d'amorcer la métallisation. Une couche de cuivre d'épaisseur de l'ordre de 1 μ m est alors déposée. Les étapes de l'ensemble du procédé de μ TP actif sont détaillées dans les paragraphes suivants.

VII.1.1 Nettoyage du substrat

Le substrat est tout d'abord nettoyé en le plongeant dans une solution (Enthone – ENPLATE LDS CLEANER 300) spécialement conçue pour nettoyer les substrats polymères injectés car ils peuvent être contaminés par des produits facilitant le démoulage. Le substrat est plongé dans la solution de nettoyage diluée dans de l'eau à 3% en volume à 70°C pendant 5min avec agitation magnétique. Il est ensuite rincé à l'eau désionisée puis nettoyé dans de l'isopropanol aux ultrasons pendant 15min avant d'être rincé à l'eau désionisée et séché à l'air sec afin d'enlever toute trace du CLEANER 300.

VII.1.2 Traitement de la surface du substrat par plasma

La seconde phase consiste à greffer des fonctions azotées à la surface du substrat polymère par un traitement plasma NH₃ (plasma RIE : Oxford – PlasmaPro NGP 80) dont les paramètres sont les suivants :

- 71sccm / 100mTorr / 120W / 1min

VII.1.3 Encrage du tampon

L'étape suivante concerne l'encrage du tampon. La formulation de l'encre développée à l'ISA est présentée en *Annexe A*.

Techniquement le tampon est encré de la manière suivante :

1. Immersion du tampon pendant 2min dans la solution de thiols dissous dans de l'isopropanol ce qui facilite l'encrage du tampon,
2. Séchage à l'air sec,
3. Immersion du tampon pendant 30s dans l'encre,
4. Rinçage à l'eau désionisée,
5. Séchage à l'air sec.

Le contact du tampon avec le substrat est d'environ 30s.

VII.1.4 Réduction du palladium par traitement plasma

La réduction du Pd²⁺ en Pd⁰ est réalisée par un traitement plasma H₂ dont les paramètres sont les suivants :

- 70sccm / 200mTorr / 75W / 1min

VII.1.5 Métallisation du substrat

Le palladium réduit, le substrat est directement plongé dans le bain de métallisation NiP dont la composition est donnée dans l'*Annexe A*. Une couche d'épaisseur inférieure au μm croit sur la surface après un temps d'immersion dans le bain de quelques minutes (une couche de 1 μm d'épaisseur croit au bout de 10min environ d'immersion dans le bain).

S'ensuit alors le dépôt d'une couche épaisse de Cu. Cette couche épaisse est obtenue par un dépôt successif de fines couches de Cu (d'épaisseur environ 1 μm) et de recuits. Ces différentes étapes sont discutées dans le Chapitre 5.

Il peut être nécessaire de déposer une fine couche d'or pour la finition des circuits afin de les protéger de l'oxydation et d'assurer de meilleurs contacts électriques. Pour cela une fine couche de NiP est préalablement déposée sur le cuivre (de même que pour le protocole de croissance du Cu sur le NiP, du Pd est adsorbé sur le Cu afin d'amorcer la métallisation). L'or peut alors être déposé par déplacement (cette étape est réalisée au PEP avec un bain de métallisation industriel). Contrairement à la métallisation NiP ou Cu qui est une réaction d'oxydoréduction autocatalytique, le déplacement d'or est une réaction d'oxydoréduction simple. Lorsque tout le catalyseur est « consommé », la réaction s'arrête. C'est pourquoi les épaisseurs d'or sont faibles, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

VII.2 Vérification des étapes du procédé

Comme nous avons pu le voir, le μTP actif est composé de nombreuses étapes (activation de surfaces par plasma, encreage du tampon par une combinaison de deux espèces,

dépôt du catalyseur, réduction du Pd, métallisation), il est donc nécessaire de mettre en place des phases de tests au cours du procédé. Ces phases visent à tester :

- Le bain de métallisation,
- Les encres,
- Les étapes d'activation et de réduction par plasma.

La première étape consiste à tester le bain de métallisation. Par la même occasion, le test permet également de valider le plasma NH_3 ainsi que l'encre à base de palladium.

Le principe est de métalliser pleine plaque¹² un substrat polymère (du LCP dans notre cas). Il est tout d'abord nettoyé avec de l'isopropanol et un chiffon, rincé à l'eau désionisée et enfin séché sec. La surface est ensuite fonctionnalisée avec un plasma NH_3 . La surface étant activée, le palladium peut s'y adsorber grâce à l'affinité du Pd et des fonctions azotées, présentes sur la surface du substrat. Ce dernier est plongé dans la solution de Pd durant trente secondes avant d'être rincé à l'eau désionisée et séché à l'air comprimé.

La dernière étape consiste à immerger le substrat dans le bain de métallisation et observer si la réaction se déclenche. Le logigramme de la Figure 56 illustre les tâches à effectuer en fonction des résultats des différents tests.

¹² On appelle métallisation pleine plaque le fait de métalliser toute la surface du substrat. Il n'y a donc pas d'utilisation de tampon afin de localiser le dépôt.

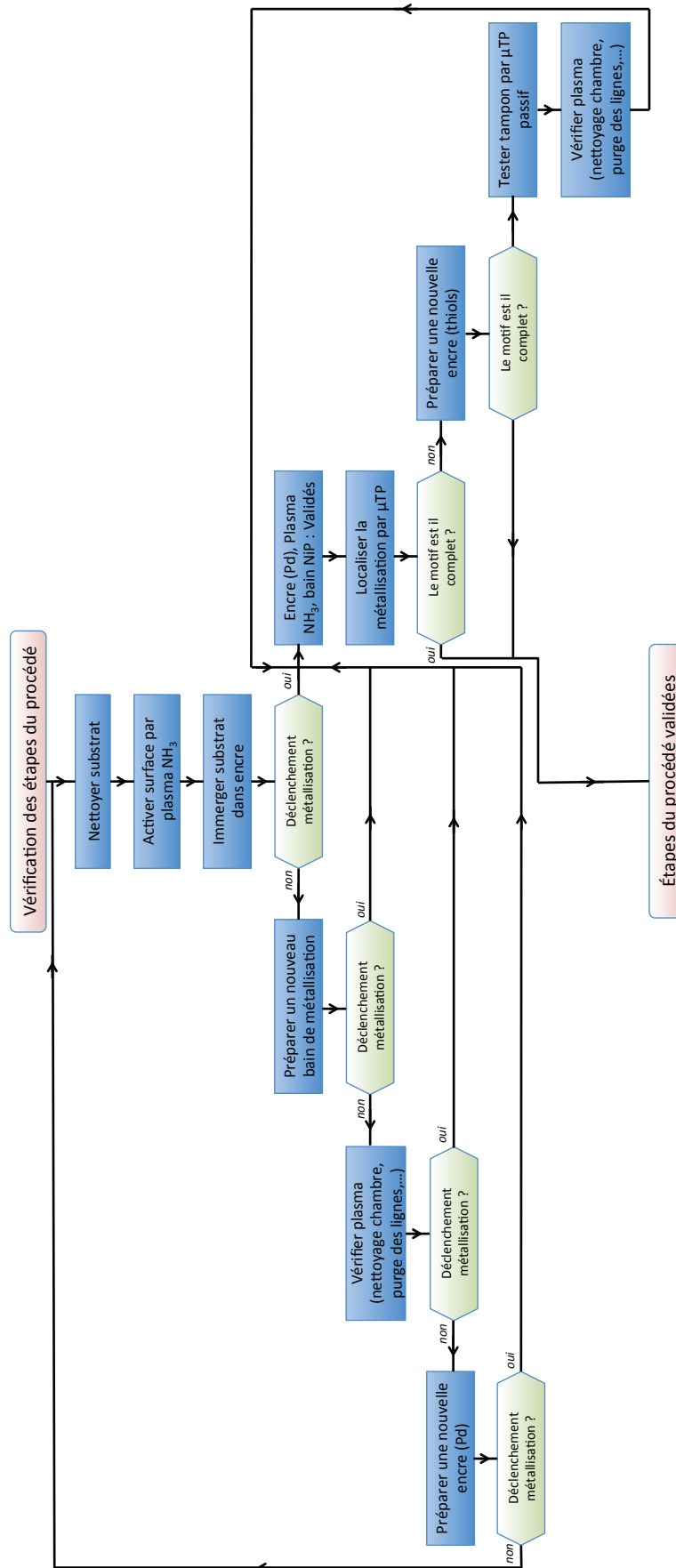


Figure 56 – Logigramme des phases de tests du procédé de μTP actif

VII.3 Résultats

De nombreux design ont été proposés dans le cadre du projet FUI afin de comparer différentes méthodes innovantes de fabrication de DIMs (μ TP, jet d'encre, structuration laser) Les circuits ont été pensés afin de tester leur faisabilité, les limites technologiques de chaque méthode et leurs performances

Le motif Radiall est un motif sur une grande surface (plusieurs cm^2) ce qui est une première contrainte pour le μ TP. La seconde est que le circuit est un circuit double face ayant un design recto et un design verso. La troisième est la réalisation d'un plan de masse nécessitant une surface sans défaut. Enfin la dernière est une parfaite superposition des motifs rectos et versos.

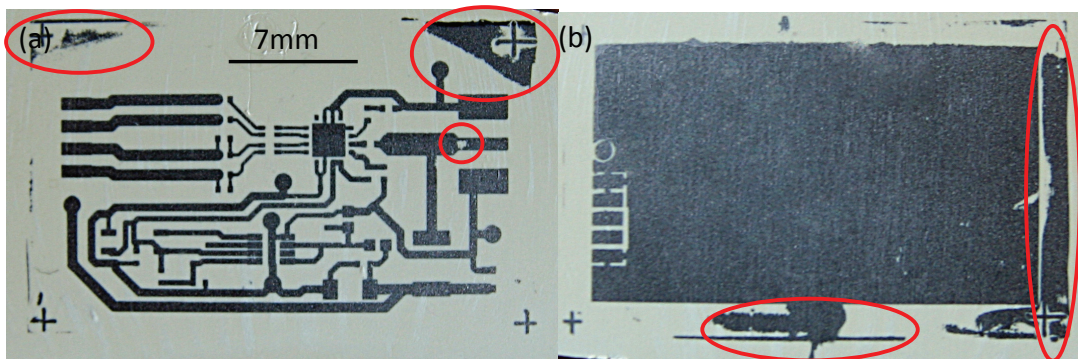


Figure 57 – Démonstrateur Radiall en NiP (11min de métallisation dans le bain). Partie recto (a) et verso (b) sur LCP. Circuit réalisé manuellement

Les zones en rouge sont des zones de défauts induites par une mise en contact manuelle. Ces résultats démontrent qu'un meilleur contrôle du contact du tampon est nécessaire afin de diminuer le nombre de défauts.

Ainsi, en utilisant la machine, nous avons pu réaliser avec succès ces démonstrateurs avec une finition en or comme illustré sur la Figure 58.

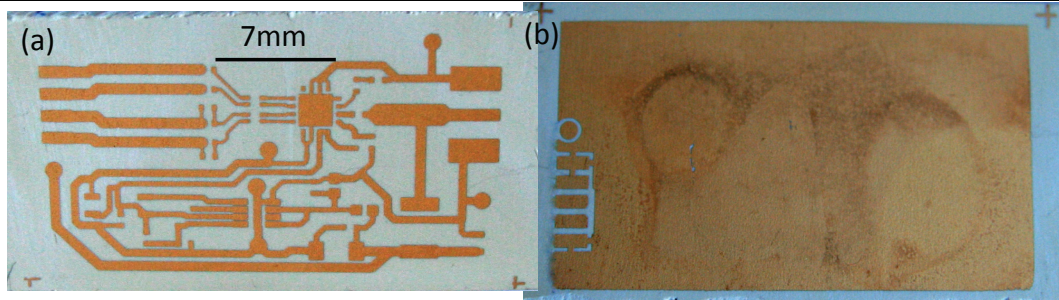


Figure 58 – *Démonstrateur Radial multicouches NiP-Cu-NiP-Au. Partie recto (a) et verso (b) sur LCP. Circuit réalisé à l'aide de la machine*

De même que pour le μ TP passif la machine est apparue comme indispensable à la réalisation de circuits sans défaut de manière reproductible, et surtout avec une contrainte de superposition de motifs sur les deux faces du substrat. Comme le montre la Figure 59, d'autres démonstrateurs ont également pu être fabriqués par μ TP actif avec une finition en or.

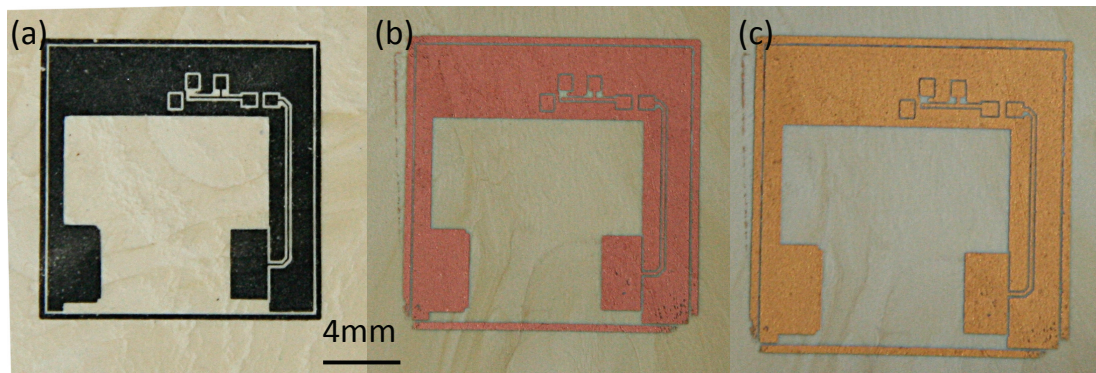


Figure 59 – *Fabrication d'un démonstrateur flip chip par μ TP actif et métallisation multicouches NiP (a), Cu (b) et Au (c)*

Toutefois, nous pouvons remarquer que l'épaissement en une seule étape de ma couche de Cu n'a pas permis la réalisation de pistes épaisses adhérentes sur substrat LCP, comme le montre la Figure 60.

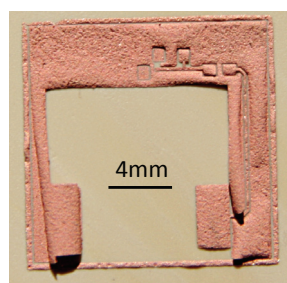


Figure 60 – *Épaissement de la couche de Cu en une seule étape*

VIII Conclusion

La problématique de ce chapitre était de présenter les différentes méthodes que nous avons utilisées, permettant la réalisation de pistes métalliques par μ TP.

Dans ce contexte, nous avons tout d'abord présenté le μ TP passif qui consiste à déposer une couche protectrice sur une couche d'or et de révéler le motif suite à la gravure de l'or.

Après avoir abordé la formation de la SAM (couche protectrice moléculaire), les différentes étapes de fabrication des capteurs passifs ont été décrites, si le principe du μ TP paraît simple. En pratique, il est plus difficile à mettre en œuvre. Ainsi, nous avons discuté des défauts présents sur les pistes conductrices et des solutions techniques apportées pour les éliminer.

- Défauts dus à la présence de contaminants (poussière, PDMS non réticulé). Ils peuvent être supprimés en appliquant des procédures de nettoyage du tampon et des substrats,
- Défauts dus à une dégradation de l'encre. Il est nécessaire de dissoudre les molécules de thiol et de casser les agglomérats de thiols par ultrasons avant chaque utilisation. Il est également important de renouveler l'encre régulièrement,
- Défauts dus à une mauvaise gestion du contact. Elle requiert l'utilisation d'une machine afin de contrôler le temps et la pression de contact ainsi que le parallélisme entre le tampon et le substrat.

Nous avons pu fabriquer une série de capteurs passifs sur polymères et les intégrer dans des LOC fermés. L'utilisation de la machine s'est avérée indispensable permettant par la reproductibilité du procédé de remplir les objectifs en fournissant une dizaine de dispositifs fonctionnels.

Cependant, dans le cadre de la fabrication de DIMs, le μ TP passif ne peut être utilisé car les épaisseurs des pistes conductrices étaient insuffisantes.

Cela nous a conduit à opter pour une stratégie différente, consistant à la croissance de pistes métalliques localisées en utilisant la méthode de métallisation autocatalytique : le μ TP actif.

Ainsi après la fonctionnalisation de la surface par plasma, nous avons pu déposer par μ TP le catalyseur. Nous avons pu faire croître des couches de faibles épaisseurs, inférieurs à $1\mu\text{m}$, de NiP et de Cu par métallisation électroless avec pour objectif, leur épaissement en utilisant le même procédé. L'épaissement en une étape des couches jusqu'à $10\mu\text{m}$ ne permet pas d'obtenir des pistes adhérentes.

Toute cette étude nous a permis de valider les différentes étapes permettant de localiser des pistes sur un substrat polymère plan. La réalisation de DIMs nécessite de franchir deux étapes supplémentaires : le μ TP sur des surfaces 3D, et l'épaissement de pistes adhérentes. Cela constitue les sujets des Chapitre 4 et Chapitre 5.

Chapitre 4
Élaboration de dispositifs
sur substrats polymères
3D par microtamponnage
passif et actif

CHAPITRE 4 ÉLABORATION DE DISPOSITIFS SUR SUBSTRATS POLYMÈRES 3D PAR MICROTAMPONNAGE PASSIF ET ACTIF	111
I INTRODUCTION	113
II GÉNÉRALITÉS SUR LE MICROTAMPONNAGE 3D.....	113
II.1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE MICROTAMPONNAGE 3D	113
II.2 PRINCIPE DU MICROTAMPONNAGE 3D DEVELOPPE AU LABORATOIRE	115
II.3 PRESENTATION DU DEMONSTRATEUR	116
II.3.1 Présentation générale du substrat.....	116
II.3.2 Présentation du motif.....	116
III ESSAIS PRÉLIMINAIRES DE MICROTAMPONNAGE 3D.....	117
III.1 FABRICATION DES SUBSTRATS	117
III.2 FABRICATION DU TAMPON	119
III.3 RESULTATS.....	120
III.4 DISCUSSION.....	121
IV REALISATION DE DISPOSITIFS INTERCONNECTES MOULES PAR MICROTAMPONNAGE SUR DES SUBSTRATS INJECTES	125
IV.1 FABRICATION DES SUBSTRATS.....	125
IV.2 METHODE N°1 : FABRICATION D'UN TAMPON AVEC UN NOYAU EN PDMS	126
IV.2.1 Résultats.....	129
IV.2.2 Interprétation	130
A Simulations sur un problème 2D	130
B Résultats des simulations 2D	133
C Simulations sur un problème 3D	135
D Résultats des simulations 3D.....	136
IV.2.3 Étude de l'influence de la force appliquée sur le tampon.....	138
A Simulation de l'influence de la force appliquée sur le tampon	139
B Interprétation de l'absence de contact dans le congé inférieur gauche.....	140
IV.2.4 Conclusion	141
IV.3 METHODE N°2 : FABRICATION D'UN TAMPON AVEC UN NOYAU DUR.....	142
IV.3.1 Fabrication du noyau.....	142
IV.3.1.1 Fabrication par moulage	142
IV.3.1.2 Fabrication par impression 3D.....	144
IV.3.2 Résultat du microtamponnage 3D passif.....	145
IV.3.3 Conclusion	147
V CONCLUSION	148

I Introduction

Nous avons pu voir dans les chapitres précédents que le μ TP passif et actif sont des méthodes permettant la localisation de pistes métalliques afin de créer des capteurs ou des circuits électroniques. Pour le moment, seuls des circuits sur des substrats plans ont été réalisés. Nous allons dans ce chapitre aborder la problématique du μ TP 3D.

Nous commencerons par présenter le démonstrateur utilisé pour le μ TP 3D, et le design du substrat. Nous exposerons ensuite différentes approches suivies. Enfin nous analyserons les difficultés rencontrées et présenterons les solutions adoptées.

Nous avons déjà démontré les capacités du μ TP passif et actif. Ainsi, nous ne traiterons pas des problèmes physicochimiques liés à la création des pistes conductrices mais uniquement de la problématique de la gestion du contact entre le tampon et un substrat 3D en utilisant le μ TP passif.

II Généralités sur le microtamponnage 3D

II.1 Étude bibliographique sur le microtamponnage 3D

D'après nos recherches sur l'état de l'art du μ TP 3D, les premiers travaux publiés démontrent la possibilité de transférer des motifs sur un cylindre en verre. Comme illustré sur la Figure 61, le principe est d'utiliser un substrat cylindrique et de le faire rouler sur un tampon plan. Ce protocole utilise le μ TP passif [111].

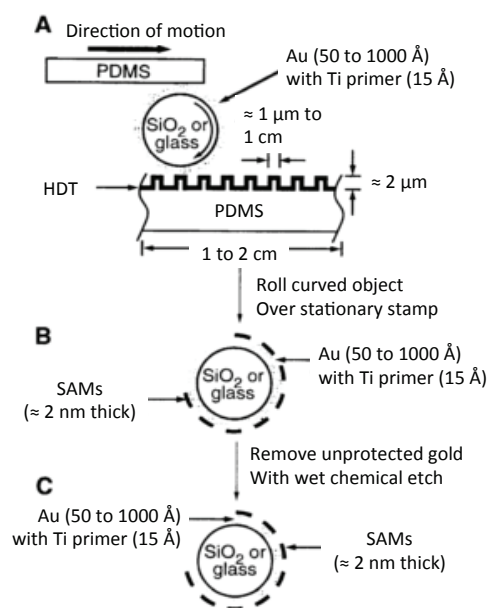


Figure 61 – Protocole de μ TP passif sur un substrat en verre cylindrique [111]

Cette méthode a notamment été utile lors de la fabrication de structure 3D par déformation des motifs cylindriques, comme le montre la Figure 62 [112], [113].

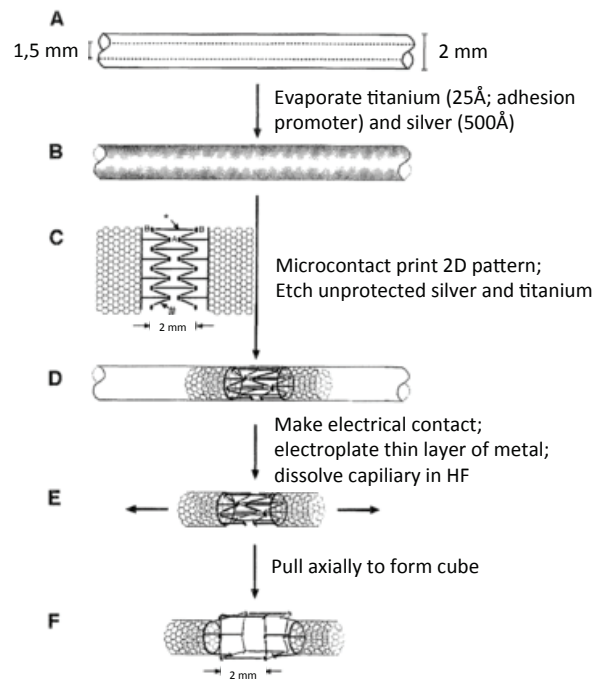


Figure 62 – Démonstration de la fabrication d'une structure 3D par déformation d'un cylindrique sur lequel des motifs ont été transférés par μ TP [113]

Plus récemment, comme le montre la Figure 63, des études ont montré qu'il était possible de fabriquer des tampons cylindriques [114].

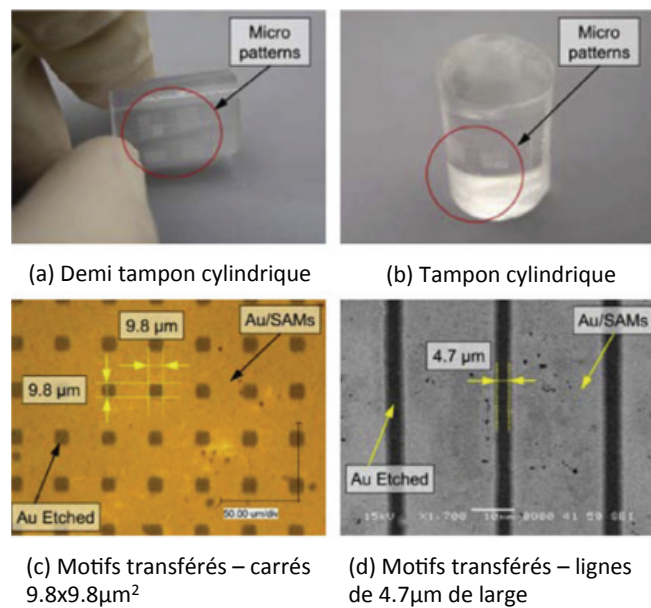


Figure 63 – Exemples de fabrication de tampons cylindriques (a) et (b) et exemples de résultats (c) et (d). Adapté de [114]

En utilisant le tampon cylindrique Figure 63-b, Park et. al. ont pu transférer les motifs illustrés sur les Figure 63-c et Figure 63-d par μ TP passif. Le tampon est mis en contact avec le substrat et roule sur la surface de ce dernier.

Avec cette méthode, il est possible d'utiliser des substrats non planaires car le tampon pourrait rouler sur l'ensemble de la surface du substrat.

Cependant, il semble difficile d'assurer le contact du tampon cylindrique si le motif doit être reporté dans des cavités de faibles dimensions ou encore sur une surface sphérique par exemple. Nous n'avons pas trouvé d'article proposant d'utiliser un tampon venant épouser la forme du substrat.

II.2 Principe du microtamponnage 3D développé au laboratoire

Comme nous venons de le voir, il n'existe pas de technique permettant de reporter des motifs sur une surface courbe par μ TP. Les pistes conductrices des DIMs sont présentes à la surface de pièces injectées, surfaces localement planes ou présentant un faible rayon de courbure pour permettre le report des composants, mais parfois fortement incurvées pour suivre la surface du substrat. L'utilisation d'un tampon cylindrique semble donc exclue.

Nous avons donc choisi une stratégie différente : la fabrication d'un tampon venant épouser la surface du substrat afin de reporter par contact l'ensemble du motif.

Nous pouvons remarquer que les DIMs sont réalisés sur des pièces injectées. La forme de la pièce réalisée est conditionnée par la nécessité de la démonter lors de l'injection. Ceci présente un avantage pour le μ TP, le tampon pouvant ainsi accéder aux différentes surfaces sur lesquelles les pistes seront créés.

Avant d'utiliser des substrats à surfaces complexes, nous avons décidé, dans le but d'établir une preuve de concept, d'utiliser un substrat « simple » comparable au démonstrateur réalisé par structuration laser, présenté lors de la conférence « 3D MID » illustré sur la Figure 64.



Figure 64 – Démonstrateur réalisé par structuration laser, fourni lors de la conférence 3D MID

II.3 Présentation du démonstrateur

II.3.1 Présentation générale du substrat

Si l'on veut pouvoir proposer une méthode originale de fabrication de DIMs et concurrencer les méthodes existantes telles que la structuration laser ou l'injection bi-matière, il est primordial de démontrer que le μ TP permet la localisation de dépôts métalliques sur des substrats ayant des formes plus complexes.

Nous avons développé un substrat se rapprochant de ceux utilisés pour les DIMs. Il présente différentes surfaces planes pour le report des composants et des changements de pentes reliés par des congés. Nous avons pu étudier différentes variations de géométries de substrats qui seront exposées au long du manuscrit. La Figure 65 présente la géométrie 3D de notre substrat réalisée à l'aide du logiciel de CAO SolidWorks.

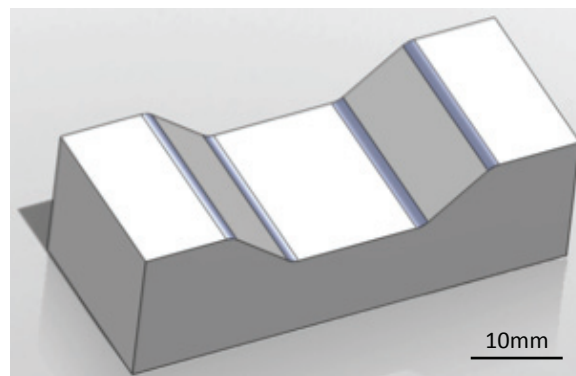


Figure 65 – Illustration du substrat proposé sur lequel apparaissent trois plans parallèles raccordés entre eux par des plans inclinés

II.3.2 Présentation du motif

Le dispositif que nous souhaitons réaliser est un circuit électronique permettant l'intégration d'un capteur de température CMS dont le schéma de principe est donné sur Figure 66.

Typical Applications

Figure 15. Basic Temperature Sensor

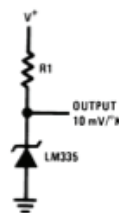


Figure 66 – Schéma électronique du capteur de température [115]

Le montage est composé de :

- Un circuit capteur de température CMS (boitier SOIC) : LM335 Texas Instrument,
- Une résistance CMS : $1k\Omega$.

Le résultat final attendu est donc le suivant :

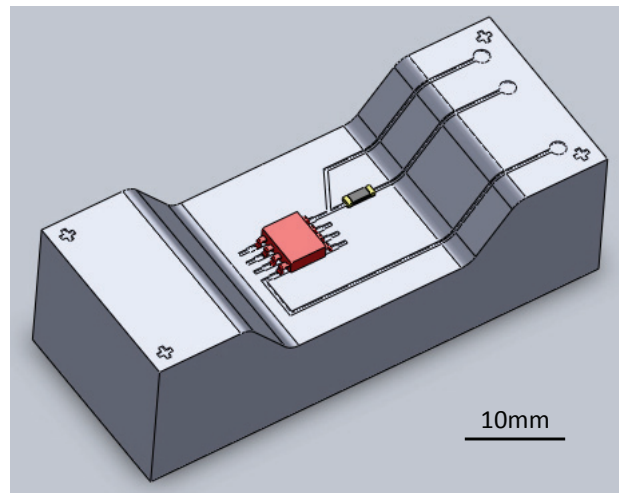


Figure 67 – Circuit capteur de température sur substrat polymère 3D avec report de composants CMS

Les composants seront disposés sur la face « inférieure » tandis que les points de mesures seront positionnés sur la partie « supérieure » afin de vérifier la continuité des pistes conductrices malgré les changements de pentes.

III Essais préliminaires de microtamponnage 3D

III.1 Fabrication des substrats

La géométrie du substrat est présentée sur la Figure 68.

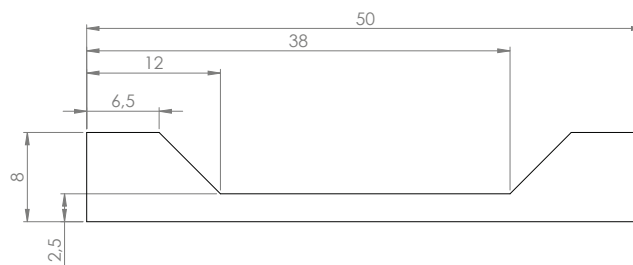


Figure 68 – Mise en plan du substrat 3D V0 – vue de face

Les substrats 3D version zéro (V0) ont été fabriqués par hot embossing. Ce procédé, récapitulé Figure 13, consiste à porter un polymère au-delà de sa température de transition vitreuse, ce qui le ramolli, par l'intermédiaire d'une presse chauffante. Une forte pression est ensuite appliquée sur une empreinte qui permet la mise en forme du polymère. Après le refroidissement du polymère, la pièce peut être démoulée [27].

La laboratoire ayant une grande expérience dans le hot embossing de COC, c'est ce dernier qui a été utilisé pour fabriquer les substrats (Figure 69).

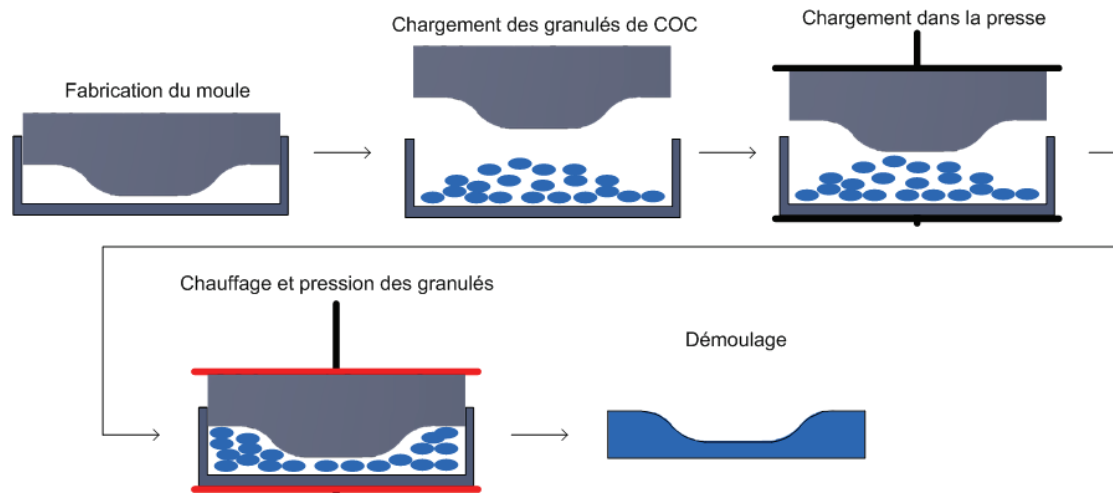


Figure 13 – Schéma récapitulatif des étapes de moulage de pièces polymère par hot embossing

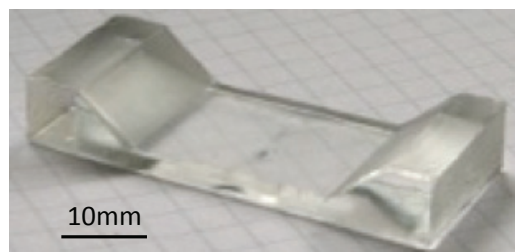


Figure 69 – Substrat 3D V0 en COC obtenu par hot embossing

Une fine couche d'or (80nm) a été déposée sur une fine couche de chrome (20nm). Un exemple de substrat ainsi métallisé est représenté sur la Figure 70.

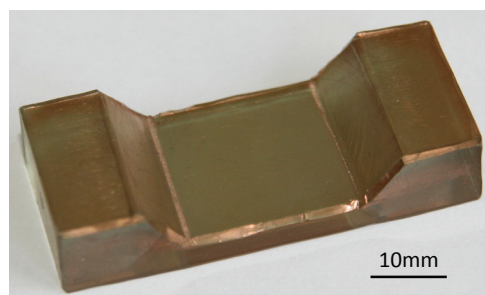


Figure 70 – Substrat 3D V0 métallisé chrome (20nm) / or (80nm)

Il est maintenant nécessaire de trouver une méthode de fabrication du tampon afin de procéder au μ TP passif et de vérifier la possibilité d'utiliser le μ TP sur des substrats non planaires.

III.2 Fabrication du tampon

Afin de créer les pistes conductrices sur la surface de notre substrat, la méthode la plus simple nous a semblé être l'utilisation d'un tampon entièrement constitué de PDMS. Le tampon 3D est donc fabriqué en suivant le même protocole que les tampons plans, c'est à dire par moulage d'un maître modèle avec du PDMS. Toutefois, il est impossible d'utiliser les mêmes techniques de fabrication du maître modèle. En effet, notre protocole de photolithographie est impossible à appliquer sur des substrats 3D notamment à cause de l'étalement de la résine liquide sur le substrat en utilisant une tournette.

Nous avons donc dû chercher d'autres méthodes de fabrication du maître modèle.

Une première méthode testée, est la découpe d'un film mince d'épaisseur contrôlée à l'aide d'une imprimante de découpe (Graphtec – Craft robo pro) dont le principe est le déplacement d'une tête munie d'un couteau afin de découper le film. La découpe est réalisée selon un motif préalablement dessiné sur ordinateur. La Figure 71 représente le motif décrit précédemment sur un film de PI de $125\mu\text{m}$ d'épaisseur (Adicaz – Kapton AHT0016). Le constructeur de l'imprimante indique que la résolution est de $5\mu\text{m}$. Elle est donc adaptée au motif désiré car les plus petites dimensions sont les largeurs des pistes ($600\mu\text{m}$).

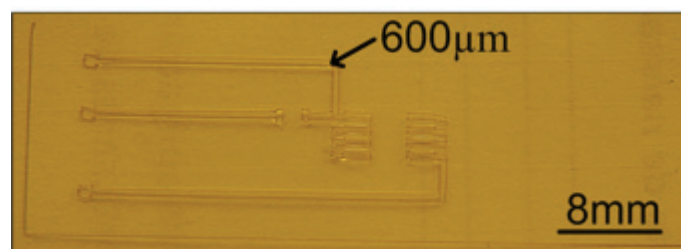


Figure 71 – Motif capteur de température prédécoupé sur un film de PI d'épaisseur $125\mu\text{m}$

Le film est ensuite collé sur le substrat. Le résultat de la fabrication du maître modèle 3D par collage d'un film mince prédécoupé sur un substrat 3D est présenté sur la Figure 72.

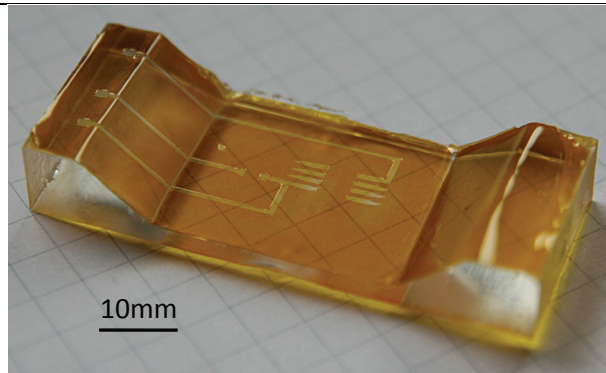


Figure 72 – Maître modèle 3D fabriquer par collage d'une feuille de Kapton, dont le motif a été obtenu par découpe grâce à une imprimante, sur un substrat en COC

Le tampon est obtenu par mélange dans un rapport 10/1 de la base et de l'agent réticulant, puis coulé sur le maître modèle avant de réticuler durant 1h dans une étuve à 70°C. Ainsi le tampon obtenu est représenté sur la Figure 73.

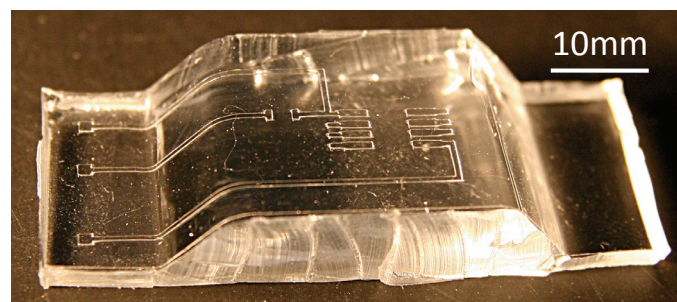


Figure 73 – Tampon 3D fabriqué à partir d'un substrat V0 et d'un film PI découpé par une imprimante de découpe

III.3 Résultats

Lors des essais préliminaires, nous voulions simplement voir si la création de pistes conductrices sur des substrats 3D est possible par μ TP passif. Ainsi, après avoir fabriqué le tampon, nous l'avons appliqué sur le substrat manuellement. Nous présentons ici les résultats propres au μ TP 3D. Toutes les précautions ont été prises pour éviter les défauts évoqués dans le chapitre précédent.

La Figure 74 illustre différents résultats de μ TP 3D manuel.

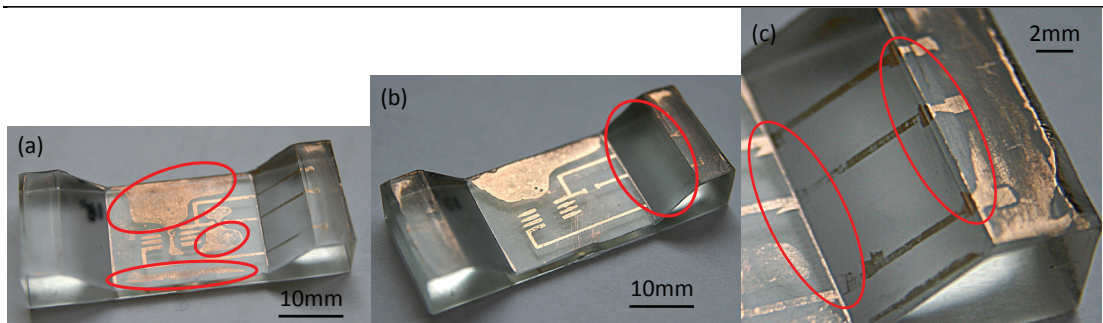


Figure 74 – Exemple de résultats de μ TP 3D passif manuel sur un substrat V0. On remarque différents défauts comme des zones du substrat où la métallisation n'est pas désirée (a), des pistes manquantes (b), ou des discontinuités dans les pistes (c)

Le transfert des parties de motif sur les différentes faces du substrat présente trois types de défaut :

- Certaines zones du substrat sont métallisées en dehors du motif (Figure 74-a),
- Les pistes métalliques ne sont pas toutes présentes, certaines sont incomplètes (Figure 74-b),
- Si on observe le motif localement au niveau des changement de pente on constate que les pistes conductrices sont coupées (Figure 74-c).

Ces défauts résultent de l'absence ou d'une mauvaise passivation de la couche d'or, provenant d'un mauvais contact ou de défauts au niveau du tampon.

Nous allons dans le paragraphe suivant discuter de ces différents problèmes.

III.4 Discussion

Certaines zones du substrat sont métallisées en dehors du motif. Tout comme dans le cadre du μ TP 2D, ce type de défaut peut être attribué à une pression trop importante sur le tampon entraînant un « effondrement » du tampon et la passivation de zones indésirables. La mise en contact étant réalisé manuellement, il est impossible de contrôler la compression du tampon.

De même, l'absence de certaines pistes métalliques démontre que le tampon n'était pas en contact avec le substrat. Sachant que ces pistes sont parfois présentes, il ne peut s'agir d'un défaut du tampon. Nous pouvons attribuer ce type de défaut à un mauvais alignement du tampon par rapport au substrat.

Ces deux types de défaut, inhérents au μ TP manuel, doivent pouvoir être évités en utilisant la machine de μ TP.

Afin d'expliquer l'absence systématique de motif au niveau des changements de pentes, qui ne peut a priori pas être uniquement expliqué par une mauvaise gestion du contact, nous avons inspecté le tampon.

Nous avons remarqué que le tampon présente des structures endommagées, comme illustré sur la Figure 75, notamment au niveau des changements de pentes.

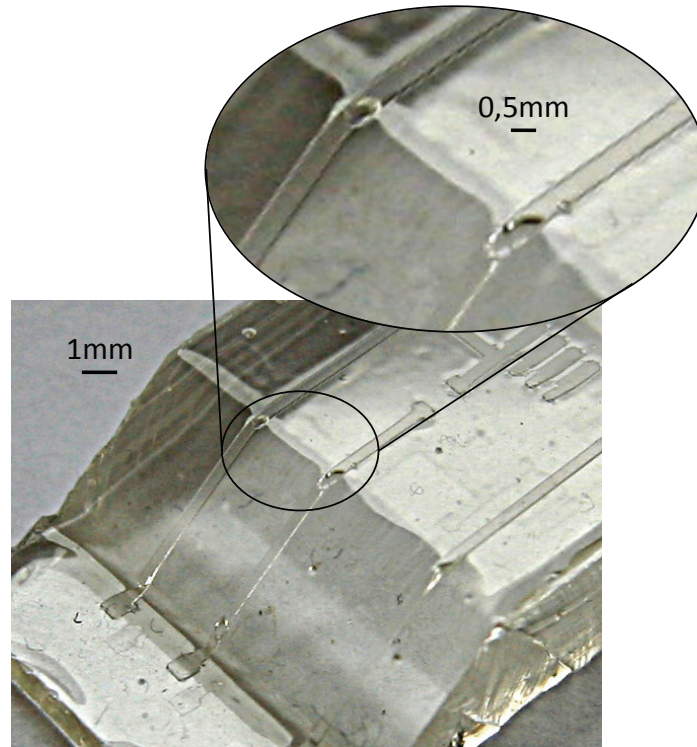


Figure 75 – *Mise en valeur de ruptures de structures d'un tampon 3D fabriqué à partir d'un substrat V0 et d'un film PI découpé par une imprimante de découpe*

Malgré de nombreux essais reprenant chaque étape de fabrication du tampon selon le protocole présenté précédemment, tous les tampons obtenus présentaient ce type d'imperfection. L'inspection du maître modèle nous a permis de constater que le film n'épouse pas parfaitement le substrat en particulier au niveau des changements de pentes (voir Figure 76). Ce phénomène a deux répercussions sur le tampon :

- La première est le changement de géométrie du tampon. Il n'est plus le complémentaire exact du substrat et engendre des défauts lors du transfert du motif,
- Le second problème se produit lors de la coulée du PDMS. Il comble les moindres espaces, et passe sous le film. Ainsi, lors du démoulage, le PDMS présent entre le film et le substrat provoque la rupture des structures du tampon.

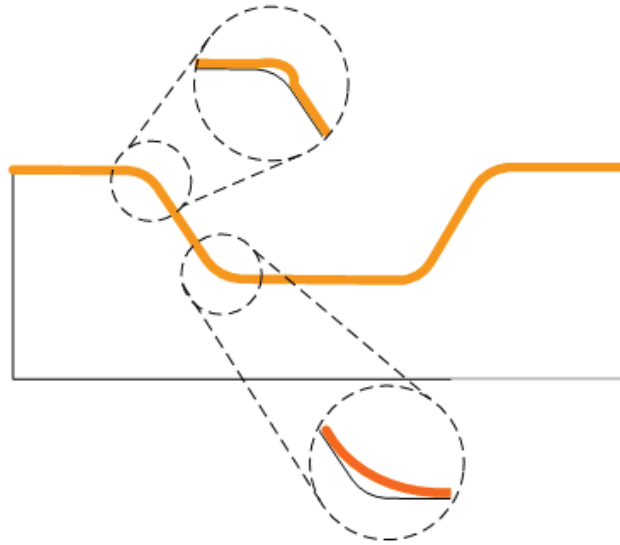


Figure 76 – Zoom sur le comportement du film mince au niveau des changements de pentes du substrat

Afin d'assurer un meilleur contact du film sur substrat, nous avons ajouté des congés au niveau des changements de pentes. La Figure 77 représente le substrat 3D V1.

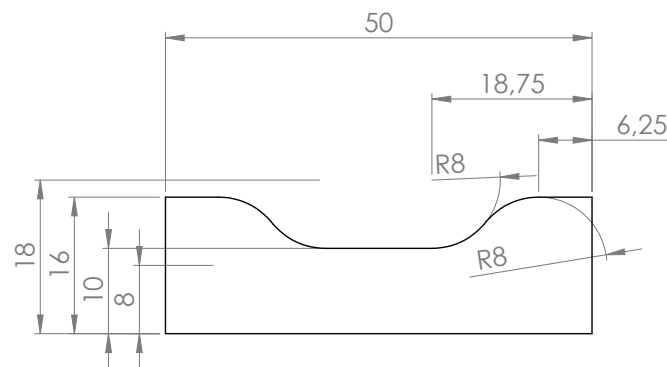


Figure 77 – Mise en plan du substrat 3D V1 – vue de face

De nouveaux substrats ont été fabriqués par hot embossing. La géométrie choisie (3D V1), est présentée Figure 78.



Figure 78 – Substrat 3D V1 en COC obtenu par hot embossing

Des maîtres modèles ont également été fabriqués (Figure 79-a). Les résultats sont très largement améliorés, comme le montre la Figure 79-b, avec la fabrication de circuits électroniques fonctionnels.

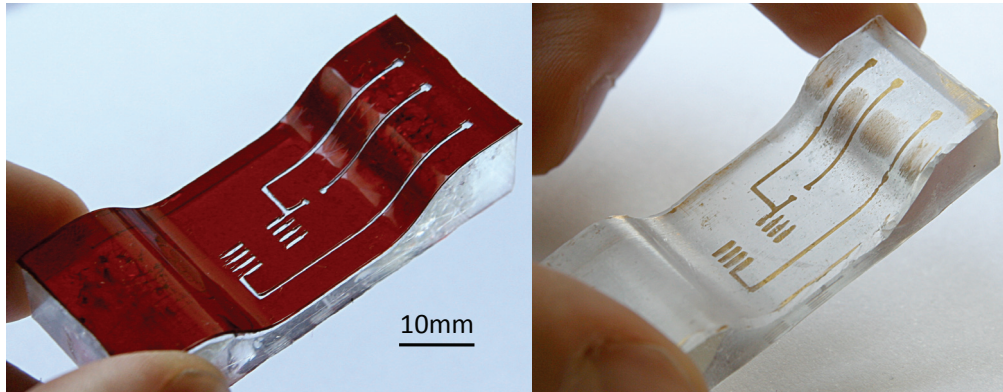


Figure 79 – Maître modèle 3D V1 (a) et résultat de μ TP 3D passif sur un substrat COC V1 (b)

La méthode de fabrication de maîtres modèles par découpage et collage d'un film mince autocollant est une méthode peu onéreuse, rapide et permet de changer facilement le design du tampon. Toutefois, elle présente plusieurs inconvénients. Elle n'est pas applicable :

- Pour des surfaces présentant de faibles rayons de courbure,
- Pour des surfaces courbes, telles que des sphères,
- Pour un tampon dont le motif structuré d'une hauteur supérieur à $250\mu\text{m}$.

Enfin il semble difficile de pouvoir réaliser des DIMs avec des pistes de $\leq 500\mu\text{m}$ de largeur, compatible avec les composants CMS.

Toutes ces raisons nous ont conduit à trouver une autre méthode de fabrication du maître modèle.

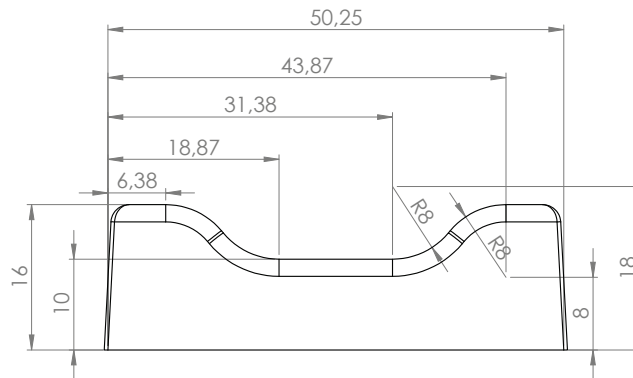
De plus, au fur et à mesure de la fabrication des substrats par hot embossing, nous nous sommes aperçus qu'ils n'étaient pas identiques. Ceci est dû à la déformation du moule à cause de la chaleur et de la pression appliquée sur les granulés de COC quand bien même le moule est en acier. Afin d'assurer la fidélité de la forme des substrats, nous avons décidé de les faire fabriquer par injection.

IV Réalisation de Dispositifs Interconnectés Moulés par microtamponnage sur des substrats injectés

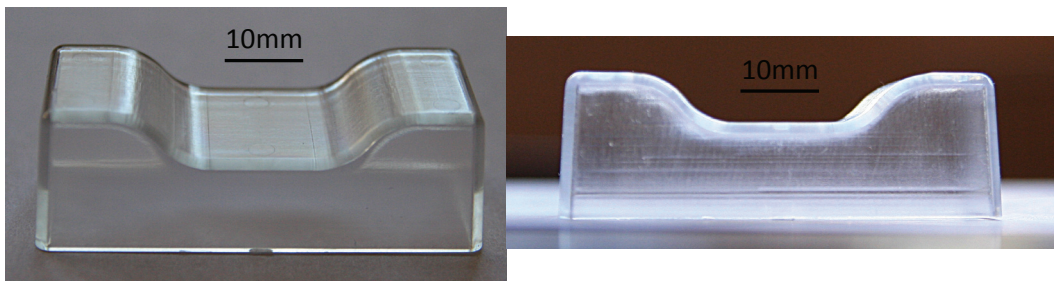
IV.1 Fabrication des substrats

Les substrats ont été fabriqués par injection (société Protomold). La Figure 80 montre le design des pièces finales.

Un seul moule a été créé pour l'injection des substrats PC et LCP. N'ayant pas le même retrait, les pièces n'auront pas strictement les mêmes cotes. Le moule a été conçu de telle manière que ce soient les substrats PC qui respectent le plan (Figure 80).



Les pièces sont injectées et doivent donc présenter un certain angle de dépouille afin de pouvoir être démoulées (3° dans notre cas). Des congés ou chanfreins ont été ajoutés sur le pourtour du substrat afin de faciliter le démoulage. Les Figure 81 et Figure 82 montrent les pièces injectées, respectivement en PC et en LCP.



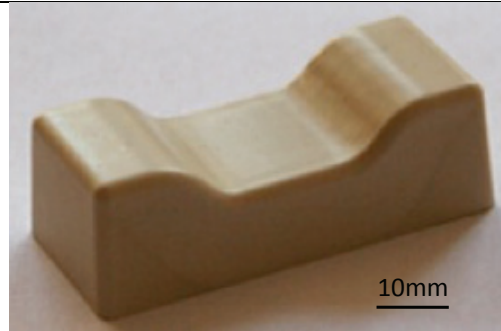


Figure 82 – Substrat 3D V2 en LCP obtenu par injection (Protomold)

Les substrats ont alors été métallisés par évaporation. La Figure 83 est un exemple de substrat 3D V2 PC métallisé.

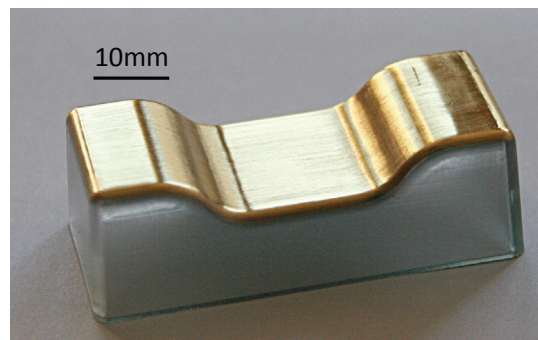


Figure 83 – Substrat 3D V2 métallisé chrome (20nm) / or (80nm)

Nous avons montré lors des études préliminaires, que le μ TP sur des surfaces 3D est possible. Toutefois, la fabrication du maître modèle est complexe. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les méthodes testées pour la fabrication du maître modèle. Elles seront ensuite discutées.

IV.2 Méthode n°1 : Fabrication d'un tampon avec un noyau en PDMS

La première méthode à laquelle nous avons pensé, est l'utilisation des techniques d'usinage traditionnel pour réaliser une pièce de la même forme que le substrat, intégrant des rainures fraisées correspondantes au motif.

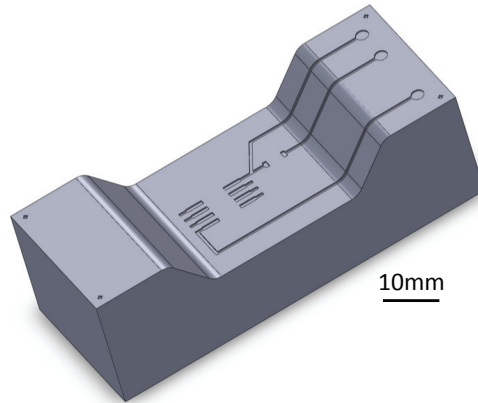


Figure 84 – Réalisation d'un moule acier avec rainures fraisées

La société que nous avons contactée pour la sous-traitance de la pièce nous a proposé de réaliser les rainures par électroérosion afin de respecter les dimensions du plan. Un maître modèle, comme illustré sur la Figure 84, en acier 316L, réalisé par électroérosion, coûte environ 10k€. Le prix nous semble trop élevé pour rendre notre technique de fabrication de DIMs compétitive. Cela démontre toute la complexité de réalisation d'un maître modèle qui paraît « simple ». Cette solution n'a donc pas été retenue.

Notre expérience dans la réalisation de maître modèle 2D nous a conduit à imaginer la méthode de fabrication suivante :

- Fabrication d'un noyau 3D,
- Fabrication d'une couche mince de PDMS structurée (comportant le motif) 2D,
- Fabrication du tampon par assemblage de la fine couche structurée et du noyau.

Ainsi, la partie du tampon comportant le motif est fabriquée en 2D. Elle est ensuite appliquée sur un noyau 3D. Cette méthode semble difficilement applicable dans le cas de DIMs de formes plus complexes que celle de notre démonstrateur.

Afin de valider cette méthode de fabrication, nous avons choisi de créer le noyau en PDMS, par moulage du substrat.

Il paraît évident que l'ajout de la couche mince structurée sur le noyau, ne permet plus au tampon d'être le complémentaire du substrat. Cependant nous avons compté sur la déformation du PDMS afin que le tampon épouse la forme du substrat sans nuire à la qualité du motif transféré sur le substrat. Dans le but de minimiser cette déformation, la couche structurée doit être aussi fine que possible tout en restant manipulable. La fabrication de la couche mince structurée reprend la méthode de fabrication des tampons 2D. Ainsi, elle est

également composée du support et du motif structuré (voir Figure 18-Chapitre 2). La couche est fabriquée de la manière suivante :

Le PDMS à l'état liquide est coulé sur un maître modèle réalisé par photolithographie sur un wafer Si avec une épaisseur de résine d'environ 250µm. Le PDMS est ensuite raclé à l'aide d'un applicateur de film (Elcometer 3570) grâce auquel il est possible de régler l'épaisseur du film PDMS. L'épaisseur du film doit être de l'ordre de 450µm (250µm pour le motif structuré et 200µm pour le support) afin de pouvoir le manipuler correctement.

L'assemblage de la couche mince structurée et du noyau 3D est réalisé par collage plasma [116]–[118]. Le principe est d'oxyder les surfaces à coller grâce à un plasma oxygène et ainsi greffer des fonctions solanols (SiOH) sur les surfaces.

Une fois les surfaces en contact, les liaisons SiOH forment une liaison covalente de type Si-O-Si ce qui rend le collage irréversible.

Le plasma utilisé est un plasma Cleaner Harrick PDC-002. L'enceinte est à une pression de 800mTorr composée uniquement d'oxygène. Les deux surfaces sont ensuite exposées au plasma durant 40s.

Cette méthode est également possible dans le cas d'un collage PDMS / verre.

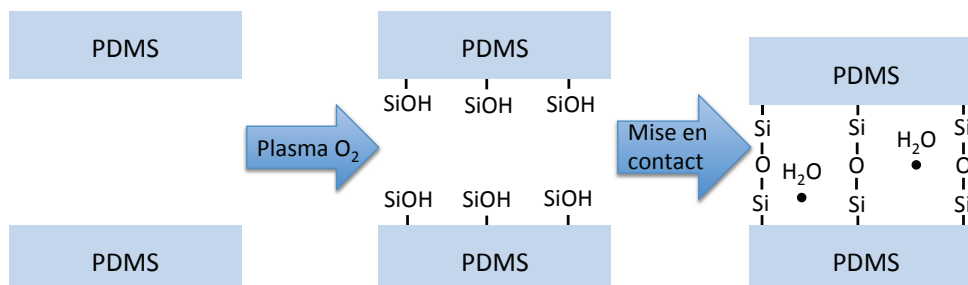


Figure 85 – Récapitulatif des étapes de traitement de surfaces par plasma oxygène lors d'un collage par oxydation

Un exemple de tampon composé d'une couche mince structurée en PDMS et d'un noyau 3D en PDMS est donné sur la Figure 86.

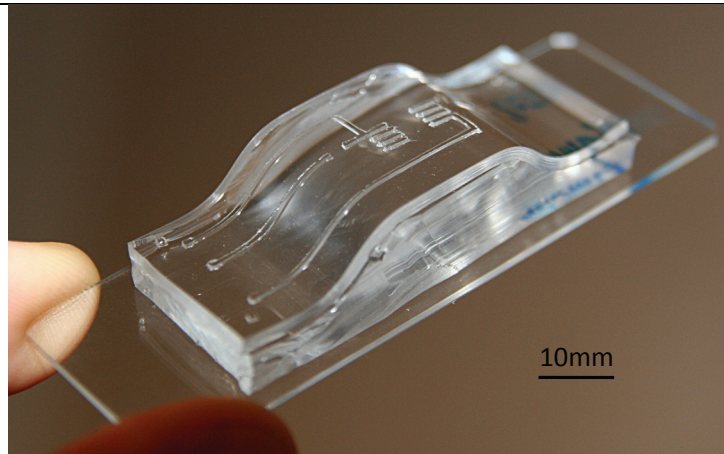


Figure 86 – Tampon 3D composé d'une couche mince PDMS et d'un noyau PDMS. Les deux parties sont collées par plasma

IV.2.1 Résultats

Nous avons déjà fabriqué des circuits électroniques fonctionnels sur substrats 3D par μ TP 3D. Jusqu'à présent la mise en contact du tampon avec le substrat était manuelle. Afin d'optimiser le procédé et d'augmenter le taux de réussite du μ TP 3D, nous avons utilisé la machine pour la mise en contact. La machine permet le réglage de l'alignement et du parallélisme du tampon par rapport au substrat, le repositionnement du substrat, le contrôle de la force appliquée sur le tampon et du temps de contact. De plus, la machine autorise plusieurs mises en contact successives du tampon avec le même substrat. Ainsi nous avons pu obtenir des résultats typiques de la Figure 87.

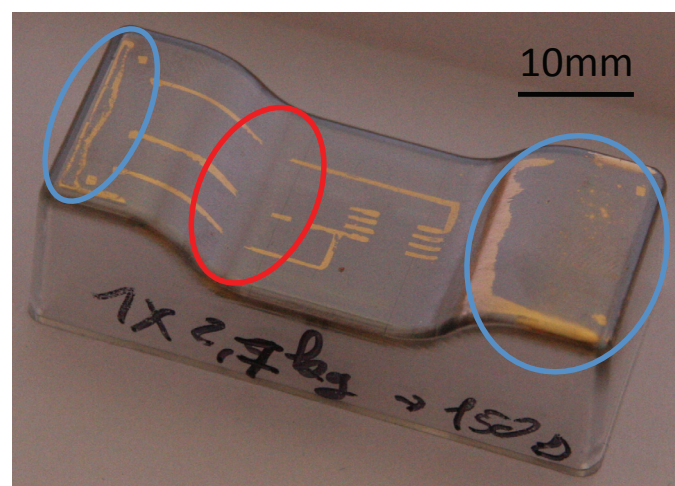


Figure 87 – Résultat d'un μ TP 3D passif sur PC à la machine. La force appliquée sur le tampon correspond à une masse de 2,7kg et le temps de contact est de 150s

On remarque que le motif n'est pas complet notamment au niveau du congé inférieur (Figure 87-rouge) et que certaines zones sur la partie supérieure du substrat ont été passivées en dehors du motif (Figure 87-bleue).

IV.2.2 *Interprétation*

Afin d'interpréter ces résultats, nous avons simulé numériquement par éléments finis, le comportement du tampon lors du contact avec le substrat, et soumis à une force entraînant un effort en compression. Le logiciel utilisé pour la simulation est COMSOL Multiphysics. Il ne s'agissait pas d'obtenir, dans un premier temps, des résultats numériques quantitatifs, mais de pouvoir interpréter phénoménologiquement nos résultats expérimentaux. C'est dans cet état d'esprit que nous confronterons nos résultats expérimentaux aux simulations. Avant de simuler la déformation du tampon en 3D nous avons commencé par développer un modèle 2D.

A Simulations sur un problème 2D

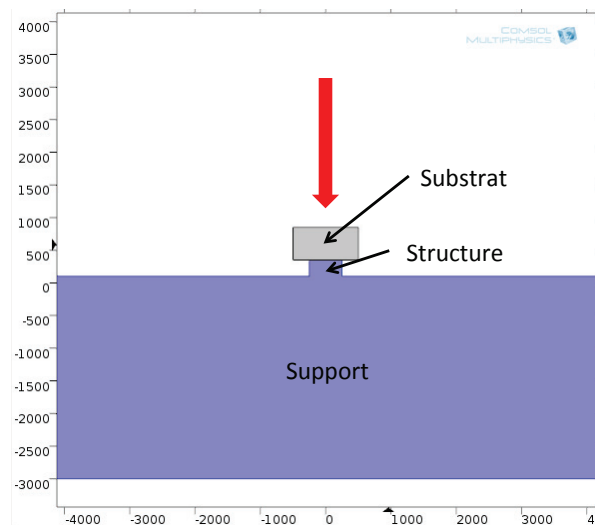


Figure 88 – Représentation de la simulation du comportement du tampon PDMS en contact avec un substrat lors d'un problème plan. Dans cette simulation, le substrat est mis en contact sur la structure du tampon par un déplacement imposé représenté par la flèche rouge

Deux solides sont créés :

- Le substrat est en acier dans le modèle afin de négliger les faibles déformations possibles dues à la pression du tampon,
- Le tampon est en PDMS. La hauteur de la structure est de 250µm et sa largeur de 500µm. L'épaisseur du support est de 3,1mm.

Les conditions aux limites du modèle sont les suivantes :

- Au niveau du tampon, seule une condition de non déplacement est définie sur la face inférieure,
- Le contact entre le substrat et le tampon prend en compte le frottement statique entre les deux surfaces.

La condition initiale du modèle est la suivante :

- Un déplacement imposé du substrat au niveau de sa surface supérieure, comme l'indique la flèche rouge.

Le type de maillage est le suivant :

- Le maillage est quadrangulaire et est effectué automatiquement par le logiciel.

Le comportement du tampon est étudié lors d'une compression quasistatique : Initialement, le tampon est en contact avec le substrat sans force appliquée. Le substrat est ensuite déplacé d'une distance correspondant à environ un cinquantième de la hauteur de la structure pour comprimer le tampon. La déformation du tampon est alors simulée. Le calcul est alors itératif : il utilise les résultats de l'état précédent pour déterminer la déformation du tampon après chaque déplacement élémentaire. La simulation s'arrête lorsque le tampon a effectué la totalité du déplacement imposé. Afin de tenir compte de la nature hyperélastique du PDMS plusieurs modèles peuvent être utilisés. Nous avons utilisé le modèle de Odgen [119], [120]. Rappelons en quelques mots le comportement de ces matériaux parmi lesquels on trouve le caoutchouc. Un matériau hyperélastique devient d'autant plus raide qu'il est contraint. Pour de faibles déformations, le comportement du matériau est élastique. C'est-à-dire que la contrainte appliquée est proportionnelle à la déformation, et suit la loi de Hooke :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

Avec σ la contrainte en MPa, E le module d'Young du matériau en MPa, ε la déformation

Lors de contraintes plus importantes, la déformation augmente moins rapidement que la contrainte, comme l'illustre la Figure 89.

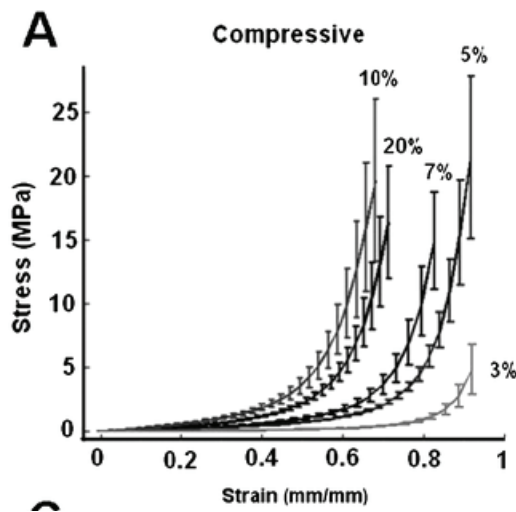


Figure 89 – Courbes d'essais de compression d'une éprouvette PDMS. Différents rapports base / agent réticulent ont été testés. Nous rappelons que le taux d'agent réticulent utilisé dans cette thèse est de 10% [121]

La Figure 89 illustre le comportement non linéaire d'un matériau hyperélastique comme le PDMS. Il est différent de celui d'un matériau plus rigide (métaux, céramiques,...) qui a une zone de déformation élastique proportionnelle à la contrainte lors de faibles déformations, et une zone de déformation plastique pour laquelle la contrainte diminue avec l'augmentation de la déformation. Les matériaux hyperélastiques ont une légère zone de déformation élastique pour de petites déformations, jusqu'à 40% de déformation dans le cas du Sylgard 184 avec 10% d'agent réticulant. Pour des déformations plus importantes, la contrainte croît plus rapidement que la déformation.

Nous avons également pris en compte la friction entre le tampon et le substrat en prenant un coefficient de frottement $\mu=0.7$, coefficient mesuré dans le cas du PDMS sur le silicium ou l'acier [122]. Les détails du modèle développé sont présentés en *Annexe B*.

B Résultats des simulations 2D

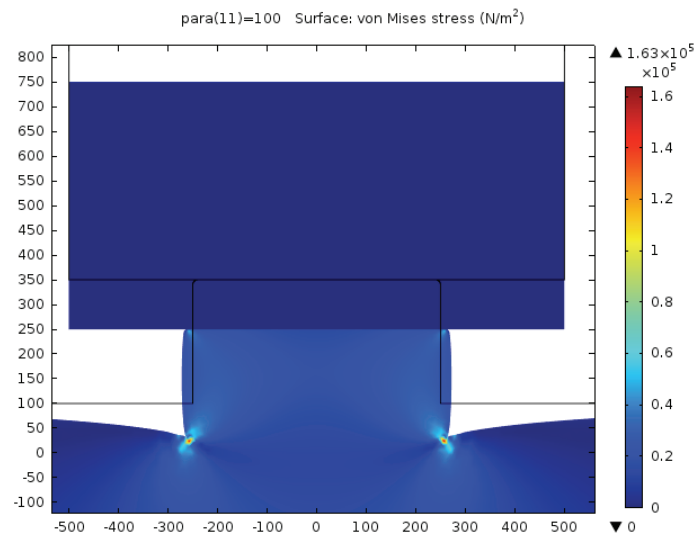


Figure 90 – Simulation des contraintes engendrées lors de la déformation du tampon pour un déplacement du substrat de 100 μ m

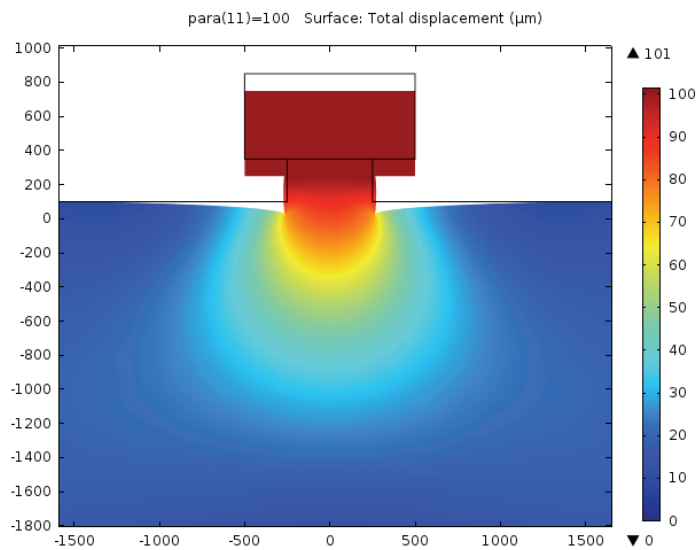


Figure 91 – Simulation du déplacement de matière lors de la déformation du tampon pour un déplacement du substrat de 100 μ m

La Figure 90 représente les contraintes de Von Mises présentes dans le tampon durant sa déformation pour une compression correspondant à un déplacement du substrat de 100 μ m ainsi que les contraintes engendrées. La Figure 91 représente le déplacement de matière engendré par la compression. On constate que :

- Le tampon est déformé en « tonneau »,
- La structure s'enfonce dans le support en le déformant. Le PDMS est quasi incompressible, la diminution locale de la hauteur de la structure engendre donc sa déformation,
- La surface de contact entre le tampon et le substrat est légèrement augmentée.

La Figure 92 présente l'évolution de la taille de la zone en contact en fonction de la compression du tampon.

La mesure de l'évolution de la zone de contact montre une augmentation de l'ordre de 4% pour une compression équivalente au quart de la hauteur du motif.

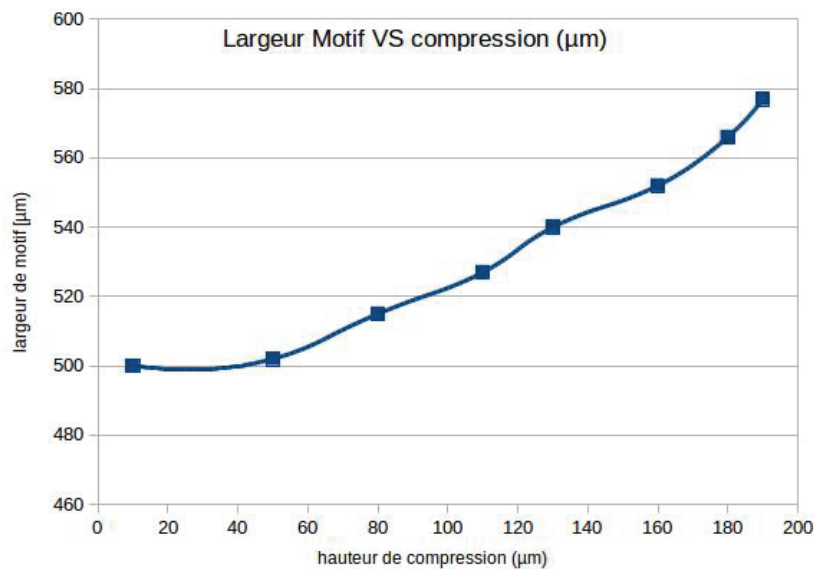


Figure 92 – Courbe de l'élargissement de la structure en fonction de la compression du tampon déterminée par le déplacement du substrat

Le comportement hyperélastique explique la faible déformation du motif structuré même si la force appliquée sur le tampon dépasse la valeur permettant le transfert du motif. Cette grande tolérance à la compression permet de comprendre pourquoi des motifs en haute résolution habituellement réalisés par μ TP, dont les dimensions sont de quelques centaines de nm, peuvent être tamponnés manuellement.

Il est ainsi possible, dans la plupart des cas, de transférer en 2D le motif sans utiliser de machine. L'utilisation d'une machine de μ TP est cependant nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles et positionner le tampon par rapport au substrat avec précision.

C Simulations sur un problème 3D

Le modèle tridimensionnel est l'extension du modèle précédent. Les conditions aux limites, les matériaux, ou encore le comportement hyperélastique du PDMS (Odgen) sont similaires.

La Figure 93 présente ce modèle 3D. Nous avons choisi pour plus de clarté, de reprendre les conditions réelles : le tampon sur son support entre en contact avec le substrat figé. La Figure 93 représente une vue globale de l'ensemble tampon (en bleu), substrat (en gris), le support n'apparaissant pas sur cette figure par soucis de clarté. Le tampon comprend comme en 2D une base et un seul motif permettant de tamponner une piste unique sur la surface du substrat. Ce motif est initialement parfaitement en contact avec le substrat.

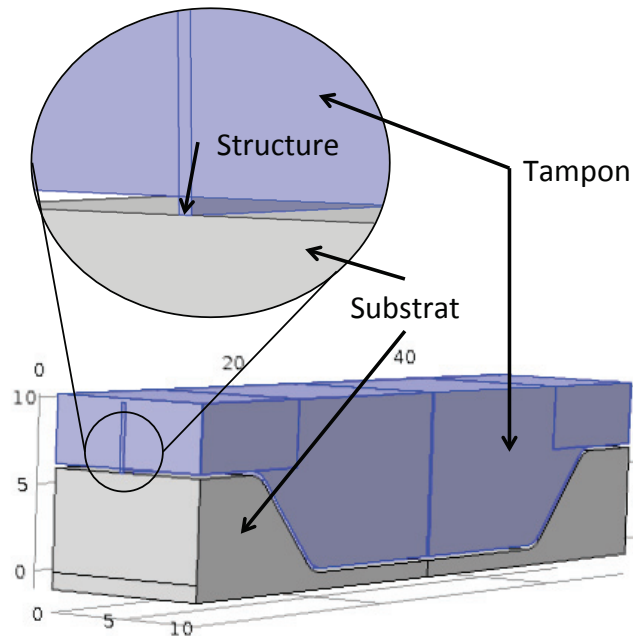


Figure 93 – Représentation de la simulation du comportement d'un tampon en contact avec un substrat dans un problème 3D. Ici, c'est le substrat qui est figé et le tampon est contrôlé en déplacement. Le porte-tampon n'est pas représenté dans un souci de clarté

Afin de limiter le temps de calcul, le calcul n'a été effectué que sur le quart de ce modèle en utilisant les symétries existantes. Le modèle complet utilisé est représenté ci-dessous Figure 94 :

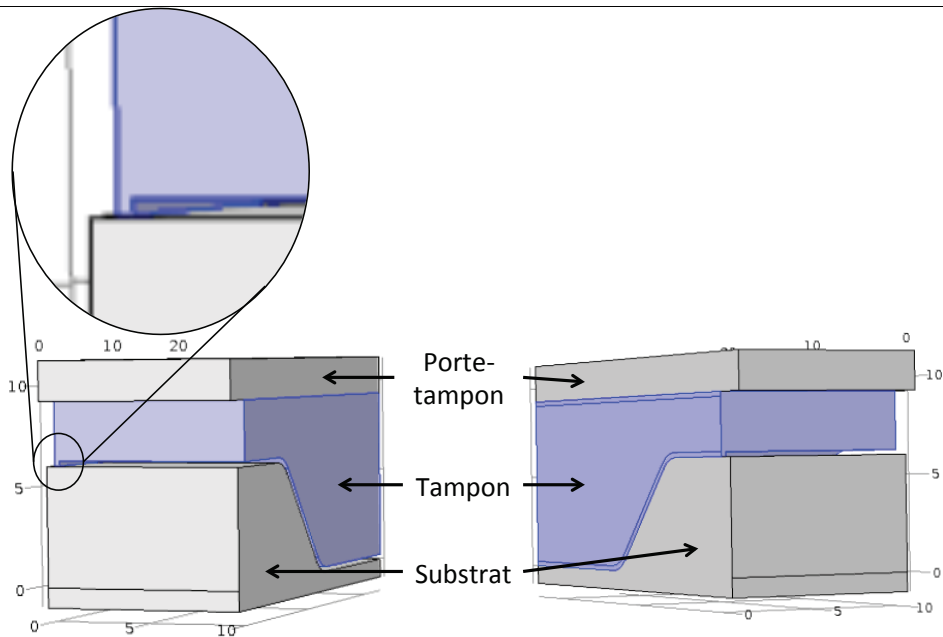


Figure 94 – Représentations du modèle simulé (Vue coté extérieur à gauche, coté intérieur à droite)

Nous avons choisi de placer un porte-tampon afin d'imposer une liaison rigide du tampon sur un bloc quasi indéformable dans le but d'empêcher la déformation de la partie supérieure du tampon lors de son déplacement. Dans le modèle, le matériau choisi pour le porte-tampon et le substrat est de l'acier, le tampon est en PDMS.

D Résultats des simulations 3D

Reprenons la Figure 87 présentant un résultat typique de μ TP sur notre substrat 3D. On constate que pour les parties supérieures du substrat (Figure 87-bleu) le tampon est entré en contact avec la surface du substrat. Voyons si la simulation nous permet de mieux comprendre la raison de ce contact.

Au cours de la compression du tampon, le motif s'indente dans le support PDMS. Cette indentation provoque la déformation du support qui entre en contact avec le substrat. La Figure 95 montre la déformation du tampon, avant contact du support avec le substrat (Figure 95-a) et après contact (Figure 95-b).

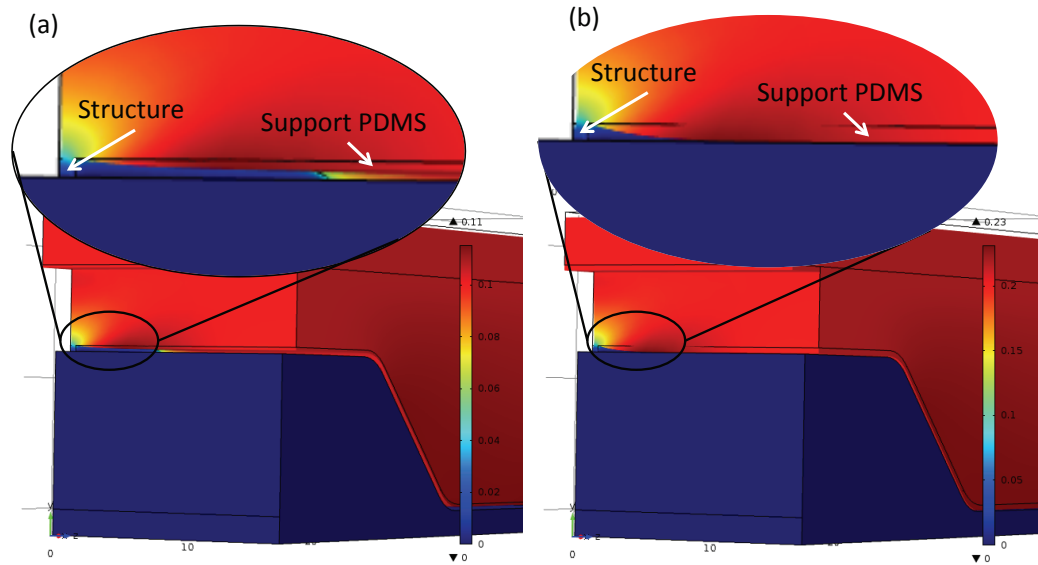


Figure 95 – Simulation de la déformation du tampon due à l'indentation des structures dans le support. Pour une faible compression du tampon, la déformation du support n'est pas suffisante pour entrer en contact avec le substrat (a). Si la compression augmente, on constate un contact entre le support PDMS et le substrat (b)

La Figure 96 visualise les zones du support PDMS en contact avec le substrat, et non pas le contact de la structure avec le substrat. Le support commence par entrer en contact avec la partie supérieure du substrat.

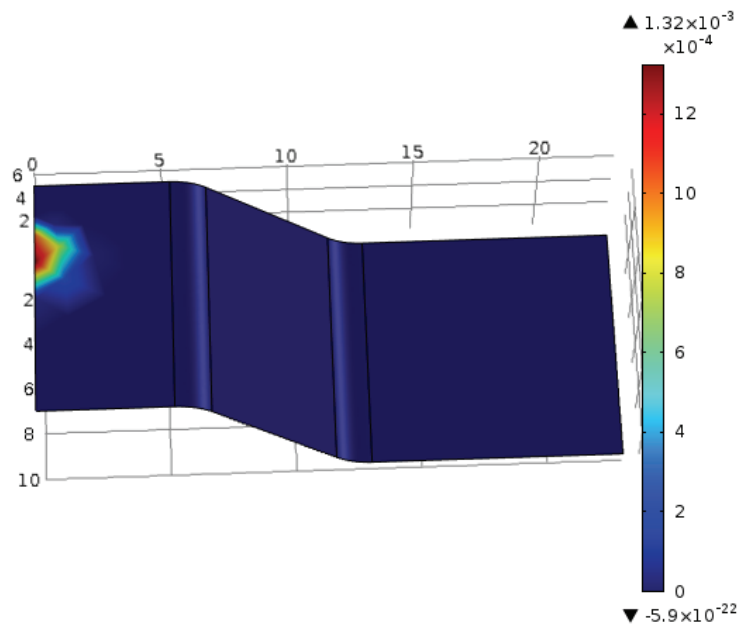


Figure 96 – Visualisation de la zone de contact entre le support PDMS et le substrat

Comment interpréter ce résultat ? Dans le cas de notre tampon, nous pouvons distinguer deux types de zones, comme illustré sur la Figure 97.

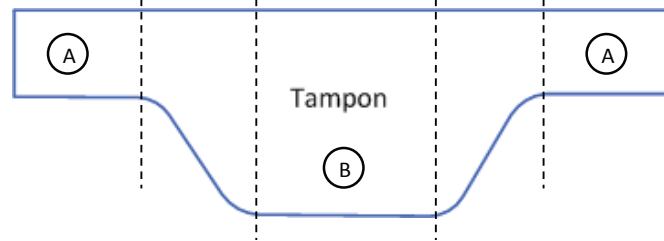


Figure 97 – Découpage du tampon 3D en différentes zones fonction de l'épaisseur. Les zones A correspondent aux parties les plus minces du tampon. La partie B correspond à la partie la plus épaisse

L'épaisseur du tampon au niveau des zones A est très nettement inférieure à l'épaisseur du tampon au niveau de la zone B. Lors de la compression du tampon, le comportement hyperélastique du tampon entraîne l'indentation progressive des structures dans le support PDMS. L'incompressibilité du PDMS va entraîner une déformation du support d'autant plus importante que ce dernier est mince : les zones extérieures (Figure 97-A) rentrent en contact bien avant la zone centrale (Figure 97-B).

Ce premier résultat encourageant nous a conduit à mener une étude sur l'influence de la force de compression appliquée sur le tampon.

IV.2.3 Étude de l'influence de la force appliquée sur le tampon

Le capteur de force se comporte comme une balance : il ne nous donne pas directement la force appliquée en N mais une masse en kg. La Figure 98 montre les résultats de cette expérience.

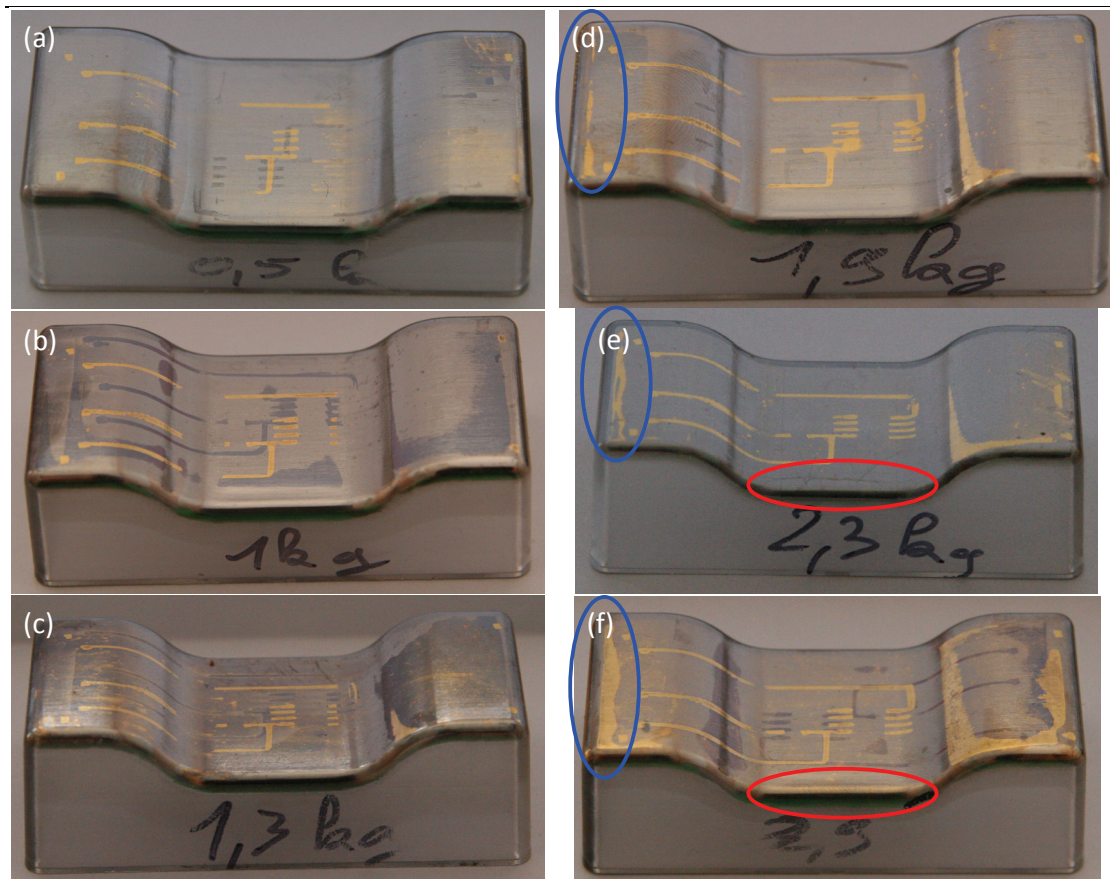


Figure 98 – Résultats du μ TP 3D en faisant varier la force appliquée sur le tampon. Ici, la force est exprimée en kg, et varie de 0,5kg (a) jusqu'à 3kg (f) avec un pas de 0,5kg

Sur la Figure 98, on peut voir que la zone passivée sur la partie supérieure du substrat (Figure 98-bleu) apparaît pour une masse mesurée de 1,9kg. La zone inférieure commence à être passivée à 2.5 kg (Figure 98-rouge).

A Simulation de l'influence de la force appliquée sur le tampon

La Figure 99 présente les zones du support du tampon entrant en contact avec le substrat lors de l'augmentation de la compression. On retrouve le contact sur la zone supérieur du substrat suivi du contact avec la zone inférieure.

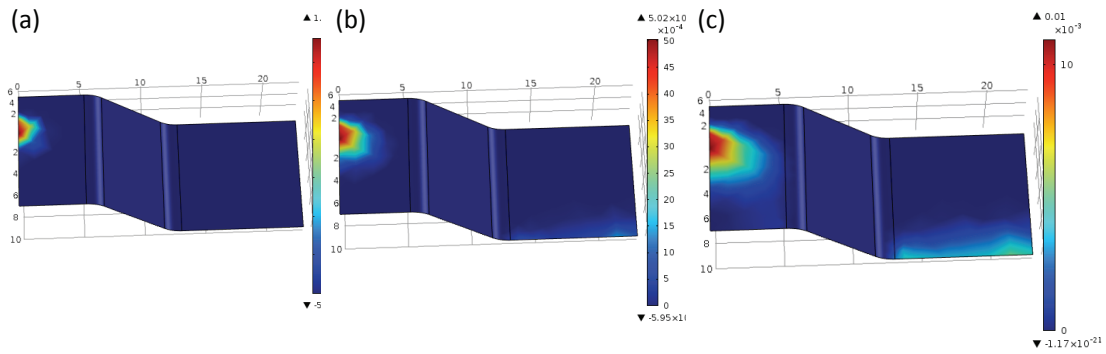


Figure 99 – Évolution du contact du support PDMS sur le substrat durant l'augmentation de la force appliquée sur le tampon

Cette simulation permet d'expliquer la présence de zones indésirables passivées mais ne répond pas à l'absence de motif au niveau des congés.

B Interprétation de l'absence de contact dans le congé inférieur gauche

Sur les Figure 98-d, Figure 98-e, et Figure 98-f on peut voir que le tampon est entré en contact avec le substrat au niveau du congé supérieur droit sur la photo (congé opposé au motif).

Nous avons pensé que ce contact indésirable est dû à un mauvais alignement du tampon par rapport au substrat. Nous avons donc simulé cette situation en décalant le tampon latéralement.

Nous avons constaté que le tampon n'entre pas en contact avec le substrat au niveau du congé inférieur gauche si le décalage du tampon est supérieur au tiers de la hauteur de la structure, ce qui explique la passivation de la partie supérieure du substrat.

Cela nous permet de voir qu'un défaut d'alignement de l'ordre de $80\mu\text{m}$ suffit à empêcher le contact entre la structure du tampon et le substrat au niveau du congé.

Ainsi un alignement non optimal combiné à une compression excessive, expliquent les défauts observés.

Ce constat nous a conduit à optimiser le réglage de l'alignement du tampon avec le substrat permettant d'obtenir l'intégralité des pistes sur le substrat. Le résultat obtenu est illustré sur la Figure 100.

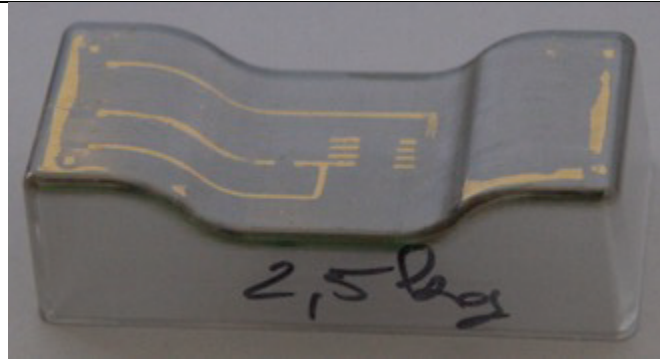


Figure 100 – Exemple de réalisation pour une force appliquée sur le tampon correspondant à 2,5kg et un meilleur réglage de l’alignement du tampon par rapport au substrat

On constate dans ce cas que l’alignement du tampon par rapport au substrat est convenable, mais que la force appliquée sur le tampon, a engendré la passivation de la partie supérieure, ce qui n’est pas fonctionnellement problématique.

IV.2.4 Conclusion

Le μ TP 3D nécessite, avec un tampon entièrement en PDMS, une parfaite maîtrise de la pression de contact et un positionnement avec une précision inférieure à $80\mu\text{m}$ du substrat par rapport au tampon.

En 2D, la pression de contact n’est pas un paramètre essentiel, contrairement au problème tridimensionnel où elle doit être parfaitement contrôlée à la fois pour assurer le contact de l’ensemble du motif du tampon, sans pour autant passer de zones indésirables.

Le facteur qui détermine cette différence de comportement est essentiellement l’épaisseur du support PDMS qui est constante en 2D et variable en 3D. Afin de le démontrer nous avons travaillé sur la réalisation d’un noyau dur surmonté d’une couche mince de PDMS comprenant le support et les motifs. Ainsi le tampon a la même épaisseur sur l’ensemble de sa surface.

Dans le but de fabriquer ce noyau, la création d’un moule en partant du substrat paraît être une solution car le moule reproduit exactement la forme du substrat et permet un grand choix de matériaux pour le noyau.

IV.3 Méthode n°2 : Fabrication d'un tampon avec un noyau dur

IV.3.1 Fabrication du noyau

IV.3.1.1 Fabrication par moulage

Comme pour la fabrication d'un noyau en PDMS, nous avons essayé de fabriquer un noyau rigide par moulage d'un substrat. Le matériau choisi pour la fabrication du noyau est le PolyUréthane (PU) (Axson Technologies - F1). Après remplissage du moule, le PU réticule jusqu'à durcissement et démoulage de la pièce. Il est donc un matériau facilement utilisable pour mouler des pièces. Par contre, contrairement au PDMS, le PU est un matériau opaque. Il nous servira donc à valider le procédé de μ TP 3D mais devra être remplacé par un matériau rigide, transparent par la suite.

Contrairement au PDMS, le moulage de matériaux rigides, comme le PU, directement sur un substrat polymère n'est pas possible car en polymérisant, le PU adhère au substrat et devient indémoulable. Nous avons fabriqué la même forme qu'un substrat avec un élastomère par contre moulage. Les étapes de fabrication d'un noyau rigide, illustrées sur la Figure 101, sont les suivantes :

1. Réalisation du moule en PDMS :
 - Moulage d'un substrat 3D avec du PDMS,
 - Fabrication d'un noyau en PDMS,
 - Traitement de surface permettant le moulage du PDMS avec du PDMS,
 - Moulage du noyau PDMS avec du PDMS,
 - Après démoulage, on obtient la forme d'un substrat en PDMS,
2. Réalisation du Noyau PU :
 - Moulage du noyau avec du PU,
 - Démoulage et obtention du noyau en PU.

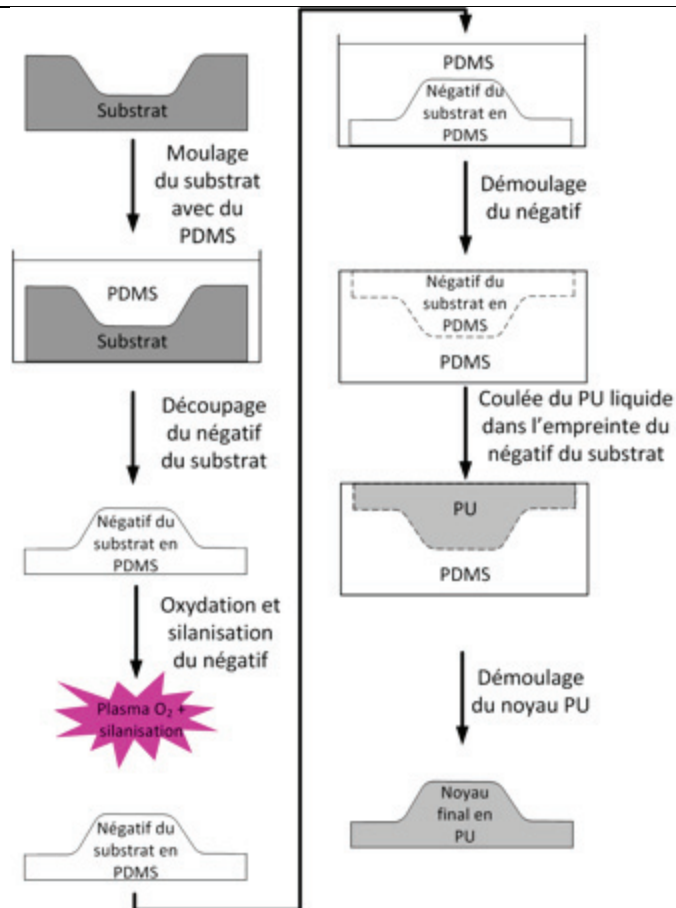


Figure 101 – Récapitulatif des étapes de moulage d'un noyau en PU à partir d'un substrat 3D

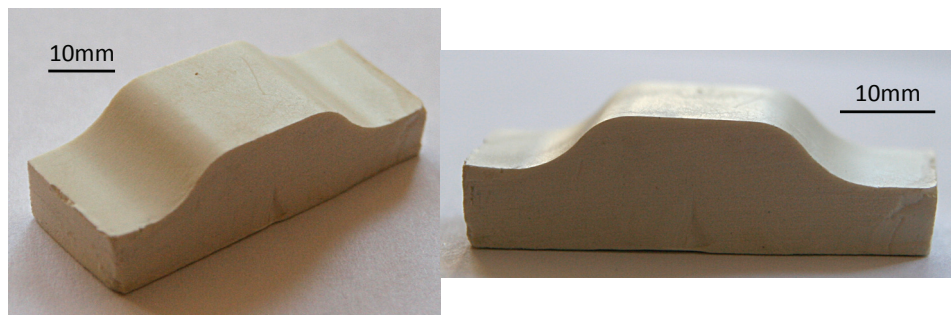


Figure 102 – Noyau dur PU réalisé d'après les étapes de la Figure 101

L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite aucun équipement particulier mise à part les matériaux pour le moulage. De plus, de nombreux matériaux peuvent être utilisés pour le noyau.

Toutefois, le procédé étant manuel et comportant de nombreuses étapes, il est facile de faire des erreurs et d'intégrer des défauts comme des bulles d'air, de mauvaises découpes des pièces ou des dégradations des pièces lors des étapes de démoulage. L'utilisation de ce tampon ne nous a pas permis d'obtenir des résultats probants. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à une seconde méthode de fabrication du noyau.

IV.3.1.2 *Fabrication par impression 3D*

Une solution relativement simple de fabrication du noyau dur est l'utilisation d'une imprimante 3D. Le problème de l'impression 3D est le choix des polymères. Nous n'avons pas à disposition de polymère transparent. Avec le logiciel SolidWorks, il est aisé de générer le complémentaire d'une pièce et de l'exporter dans un format lisible par une imprimante 3D. Nous avons donc pu imprimer un noyau en un polymère composé d'acrylique avec l'imprimante « Object 30 pro » de Stratasys.

Finalement, le tampon est obtenu par collage de la couche mince structurée sur un noyau dur réalisé par imprimante 3D. De même que pour le collage PDMS / PDMS, le collage de la couche mince sur le noyau est réalisé par plasma O₂. Toutefois, le collage est impossible si un des deux objets à coller est en polymère. Nous avons donc élaborer un protocole de collage utilisant de l'APTES ((3-AminoPropyl)TriEthoxySilane) inspiré de [123], [124]. Ce protocole a été mis au point en utilisant du COC mais il est utilisable sur différents polymères comme le PC ou encore de l'acrylique. Les différentes étapes du collage sont les suivantes :

1. Lavage du substrat (immersion dans isopropanol et ultrasons, rinçage eau désionisée et séchage à air sec),
2. Fonctionnalisation de la surface du substrat par un traitement plasma O₂ durant 1min,
3. Dépôt d'APTES sur la surface oxydée,
4. Évaporation de l'APTES (l'évaporation peut être accélérée en plaçant le substrat sur une plaque chauffante),
5. Fonctionnalisation des surfaces du substrat et du tampon par un traitement plasma O₂ durant 1min,
6. Mise en contact du substrat et du tampon,
7. Recuit de quelques minutes permettant d'améliorer le collage.

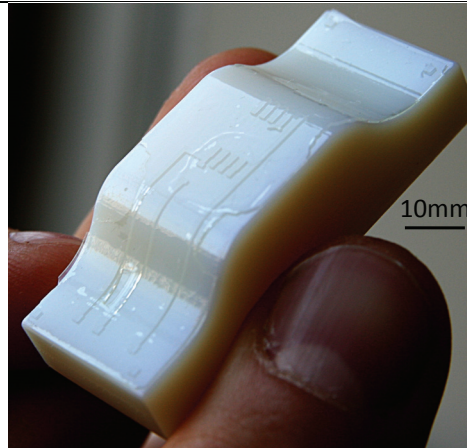


Figure 103 – Couche mince structurée en PDMS d'épaisseur 200 μm collée sur un noyau acrylique réalisée par imprimante 3D. Le protocole de collage utilise de l'APTES et un traitement plasma O_2

Le tampon présenté sur la Figure 103, réalisé avec plus de rigueur, a été utilisé afin d'évaluer le comportement d'un tampon dont le support PDMS, d'épaisseur constante, est collé sur un noyau rigide.

IV.3.2 Résultat du microtamponnage 3D passif

La Figure 104 présente un exemple de réalisation. On constate qu'il n'apparaît pas de zone passivée sur les parties supérieures du substrat.

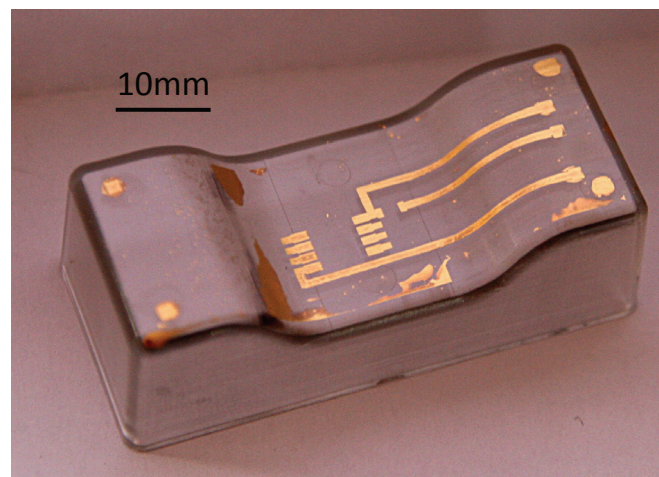


Figure 104 – Motif capteur de température chrome (20nm) / or (80nm) sur PC

Afin de comprendre l'origine de ce résultat, nous avons à nouveau simulé les déformations du tampon par éléments finis. La géométrie choisie comprend un noyau dur 3D. Sur ce noyau nous avons ajouté une couche mince en PDMS d'épaisseur de support de 250 μm et de motif de 250 μm . Cette géométrie est représentée sur la Figure 105, et un résultat caractéristique de ces simulations est présenté Figure 106.

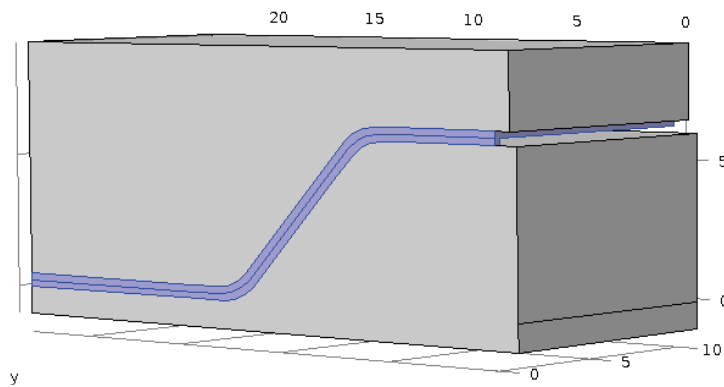


Figure 105 – Représentation du modèle simulé dans le cas d'un noyau dur

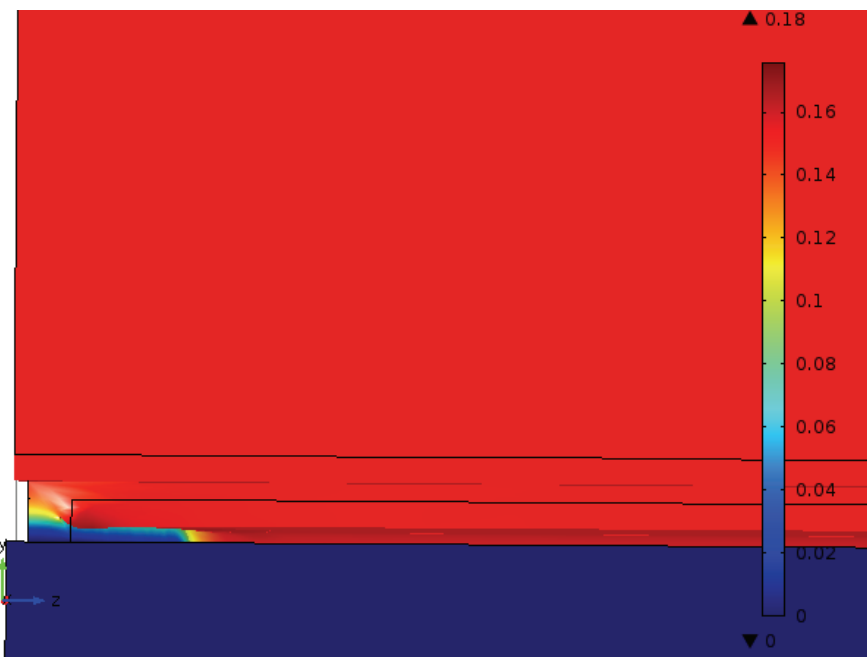


Figure 106 – Résultat de la déformation du tampon pour une compression correspondant à un déplacement hauteur $150\mu\text{m}$ (nous visualisons ici le déplacement des constituants du modèle de 0 à $170\mu\text{m}$)

Les simulations démontrent clairement que l'utilisation d'un noyau dur, la structure s'indente dans le support sans déformation conduisant à la passivation du substrat sur des zones non désirées.

Cependant les résultats de μTP 3D ne sont pas encore parfaits. Cela résulte des difficultés rencontrées pour réaliser un noyau dur et rapporter le tampon sur ce dernier. Tout défaut de conception se traduit immédiatement sur les résultats de μTP . De plus le noyau étant opaque l'alignement du tampon dans la machine a été plus difficile à régler.

IV.3.3 Conclusion

Quand bien même les modèles utilisés dans nos simulations ne reproduisent pas fidèlement le motif utilisé expérimentalement, les résultats obtenus nous ont permis d'appréhender la déformation du tampon par une approche phénoménologique lors de sa compression. Il est apparu avec un tampon entièrement en PDMS que :

1. La force appliquée sur le tampon doit être parfaitement maîtrisée,
2. L'alignement du tampon doit atteindre une précision inférieure à la centaine de μm pour des structures du tampon d'épaisseur égale à $250\mu\text{m}$,
3. Le comportement mécanique du tampon dépend de l'épaisseur du support, le contact du motif structuré étant non uniforme sur le substrat

Ce dernier point nous a conduit à proposer la fabrication d'un noyau dur 3D supportant une couche mince structurée dont le support a une épaisseur constante.

Nous avons pu montrer que dans ce cas, tout comme en 2D, le μTP est moins dépendant de la force appliquée sur le tampon. Cependant les difficultés de réalisation d'un tel tampon, les problèmes d'alignement dû à un noyau opaque, sont autant d'obstacles à franchir pour systématiser cette approche.

Néanmoins, nous avons pu apporter une preuve de concept montrant qu'il était possible de réaliser un DIMs comparable au démonstrateur 3D MID par μTP (Figure 107).

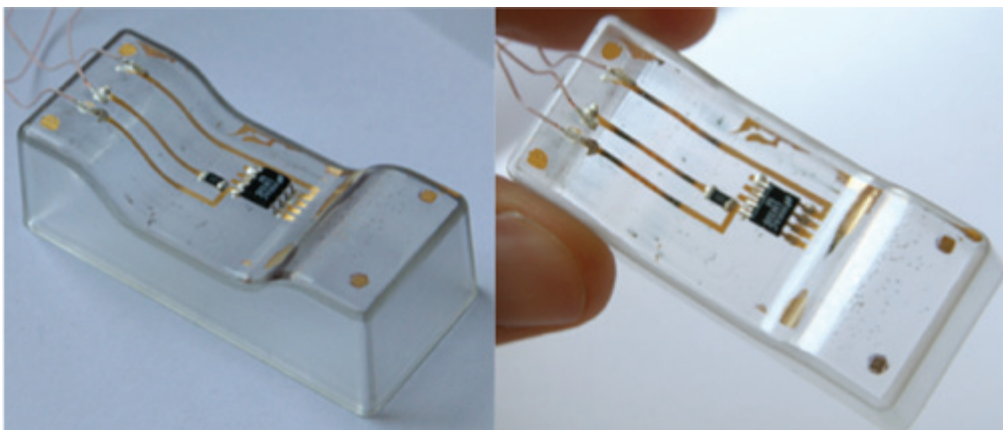


Figure 107 – PCB capteur de température en or (80nm) sur substrat 3D PC avec report de composants par collage à colle à base d'argent

V Conclusion

L'étude du μ TP 3D nous rapproche de l'objectif principal qui est de fabriquer des DIMs par μ TP.

En effet, nous avons commencé par voir deux méthodes de dépôts métalliques localisés par μ TP sur substrats polymères. Ces méthodes ont permis de fabriquer des circuits électroniques fonctionnels. Toutefois, tous ces circuits ont été fabriqués sur des substrats plans.

Les DIMs étant, la plupart du temps, fabriqués sur des substrats avec des formes complexes, nous nous sommes intéressés à la fabrication de circuits sur substrats 3D par μ TP.

La première étape a été le design du substrat. Inspiré du démonstrateur fourni lors de la conférence 3D MID, le design a évolué afin de s'affranchir de difficultés de mise en contact, notamment en ajoutant des congés, et de proposer rapidement un démonstrateur valide servant de preuve de concept.

Nous avons ensuite mis en avant la difficulté de fabriquer un maître modèle à moindre coût. La méthode de collage d'un film mince prédécoupé sur un substrat n'a pas été retenue car il est très difficile de mouler un tampon sans le dégrader. Nous avons également rejeté la fabrication d'un maître modèle par usinage traditionnel à cause de son coût élevé.

La proposition de décomposer le tampon en deux parties (noyau et motif structuré) est satisfaisante au vu des résultats obtenus.

Les différents essais de fabrication ont permis de mettre en évidence l'importance du positionnement du tampon par rapport au substrat. Un décalage, ne serait-ce que très faible, de l'ordre de $h/3$ où h correspond à la hauteur du motif, est suffisant pour empêcher localement le contact du tapon avec le substrat.

Nous avons également pu vérifier l'importance du matériau choisi pour le noyau. La nature hyperélastique du PDMS induit un comportement inhomogène au sein du noyau et rend difficile la gestion du contact. C'est pourquoi un matériau plus rigide est préconisé.

Au niveau des perspectives, il serait intéressant de trouver un matériau rigide, compatible avec un protocole de collage avec le PDMS et transparent afin de pouvoir l'utiliser plus aisément avec la machine. Seule la machine permet d'ajuster le positionnement du tampon par rapport au substrat et donc d'améliorer la qualité des DIMs fabriqués par μ TP (motif complet, pas de zone indésirable métallisée).

Chapitre 5
Étude de la croissance et
de l'adhérence de couches
métalliques épaisses sur
substrats polymères

CHAPITRE 5 ÉTUDE DE LA CROISSANCE ET DE L'ADHÉRENCE DE COUCHES MÉTALLIQUES ÉPAISSES SUR SUBSTRATS POLYMÈRES.....	149
I INTRODUCTION.....	151
II ADHERENCE DE COUCHES MINCES SUR SUBSTRATS POLYMERES	151
III PARAMETRE DE RUGOSITE.....	154
III.1 DEFINITION.....	154
III.2 METHODE DE MESURE DE LA RUGOSITE.....	156
IV EFFET DE LA RUGOSITE SUR L'ANCRAGE MECANIQUE	158
IV.1 DEGRADATION DE L'ETAT DE SURFACE.....	158
IV.1.1 Proposition d'un protocole de dégradation de l'état de surface des substrats polymères.....	158
IV.1.2 Résultats de l'adhérence de couches métalliques sur substrats plus rugueux.....	160
IV.2 AMELIORATION DE L'ETAT DE SURFACE.....	162
IV.2.1 Proposition d'un protocole d'amélioration de l'état de surface des substrats polymères.....	162
IV.2.2 Résultats d'adhérence de couches métalliques sur substrats polis	163
IV.3 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DE L'ANCRAGE MECANIQUE SUR L'ADHERENCE DE COUCHE METALLIQUES SUR POLYMERES	165
V ADHERENCE DES COUCHES DE CUIVRE EPAISSES SUR LCP	166
V.1 ORIGINES DES CONTRAINTES.....	167
V.2 METHODE D'ATTENUATION DES CONTRAINTES.....	170
V.2.1 Traitement de la couche de NiP à 200°C.....	170
V.2.2 Traitement de la couche de cuivre à 100°C.....	171
V.3 PROTOCOLE D'ÉPAISSISSEMENT DE LA COUCHE DE CUIVRE.....	171
VI CONCLUSION.....	173

I Introduction

Nous avons pu démontrer qu'il est possible de fabriquer des circuits électroniques sur des substrats LCP ayant des formes 2D et 3D. Toutefois, la couche métallique est jusqu'alors une fine couche de NiP d'environ 1µm. Nous avons pu voir en introduction de cette thèse que les couches conductrices usuelles dans la fabrication des DIMs sont en Cu avec des épaisseurs autour des 10µm. L'épaississement des pistes en une seule étape n'a pas été concluant.

L'adhérence lors de l'épaississement de la couche doit donc être étudiée afin de réaliser des DIMs, ce qui fait l'objet de ce chapitre.

Dans un premier temps, sera étudiée la question de l'adhérence des couches sur substrats polymères et enfin nous donnerons un protocole de dépôt de couches métalliques épaisses adhérentes.

II Adhérence de couches minces sur substrats polymères

On parle d'adhésion lorsqu'il est question des conditions physico-chimiques qui permettent à deux éléments de rester en contact. L'adhérence représente la force ou énergie nécessaire à "décoller" deux objets en contact.

Lorsque les couches métalliques et le substrat se séparent, on parle de rupture. Il existe deux types de ruptures : les ruptures adhésives et les ruptures cohésives. Les ruptures adhésives correspondent à des ruptures à l'interface de la couche et du substrat. Les ruptures cohésives correspondent à une rupture au sein d'un des corps.

La publication de référence sur l'adhésion est celle de McBain et Hopkins [125], dans laquelle une étude quantitative et qualitative est menée dans le but de déterminer les phénomènes en jeu dans l'adhérence. Il apparaît que la nature de l'adhérence d'une couche mince sur un substrat provient d'une part des liaisons physico-chimiques et d'autre part de l'ancrage mécanique [125] [126] [127].

On distingue deux types de liaisons physico-chimiques : les liaisons inter-atomiques (métalliques, covalentes, ioniques) et les liaisons inter-moléculaires ou de Van der Waals (hydrogènes, Debye, Keesom, London) dont les caractéristiques sont répertoriées sur le Tableau 4.

Type de liaison	Description	Énergie (kJ.mol ⁻¹)
Inter-atomiques	Métallique Liaison entre les atomes dans un matériau métallique par mise en commun des électrons libres	110 à 350
	Covalente Mise en commun de deux électrons par deux atomes afin de créer un doublet liant	200 à 800
	Ionique Échange d'électrons entre deux atomes ayant une grande différence d'électronégativité permettant de créer un anion (chargé positivement) et un cation (chargé négativement). La liaison résulte de l'attraction entre l'anion et le cation	355 à 1050
Inter-moléculaires	Hydrogène Liaison entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif	10 à 40
	Debye Liaison entre un dipôle permanent et un dipôle induit	≈ 2
	Keesom Liaison entre deux dipôles permanents	4 à 21
	London Liaison entre deux dipôles induits	4 à 42

Tableau 4 – Tableau récapitulatif des liaisons physico-chimiques avec leurs descriptions et leurs énergies d'après un cours de Maëleonn Aufray [128]

Les liaisons inter-atomiques sont des liaisons d'ordre chimique, c'est à dire qu'elles font directement intervenir la structure des éléments et notamment les électrons.

Les liaisons inter-moléculaires sont des liaisons d'ordre physique car elles font intervenir des forces d'interactions entre des dipôles. Ces dipôles peuvent être permanents (dissymétrie entre les charges positives et négatives au sein d'une molécule : les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus) ou induits (la dissymétrie, temporaire, entre les charges est due à l'application d'un champ électrique).

L'énergie caractérise l'intensité de la « force de cohésion » des liaisons. Plus la liaison est forte, plus la quantité d'énergie à apporter pour rompre la liaison doit être élevée. Ainsi, on remarque que les liaisons chimiques sont plus fortes que les liaisons physiques.

La théorie de l'ancrage mécanique repose sur l'adhésion de la couche par « obstacle » mécanique. L'ancrage mécanique entre la couche et le substrat peut être comparé à un assemblage en queue d'aronde (Figure 108) : la couche pénètre dans les aspérités du substrat formant des points d'ancrages, ce qui améliore l'adhésion [127].

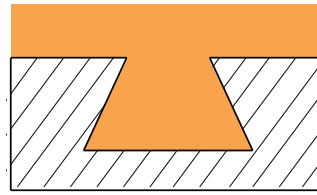


Figure 108 – Représentation de l'ancrage mécanique par une liaison en queue d'aronde entre la couche métallique et le substrat

L'ancrage mécanique est alors directement lié à l'état de surface du substrat (présence de défauts, notamment des rayures, des trous, ...) lui-même étant quantifié par la rugosité. Cette notion, définie dans la section III, est un paramètre essentiel.

Nous avons donc décidé de mener l'étude de l'adhérence des couches métalliques dépendant de la rugosité des substrats polymères. Ce choix est renforcé car le laboratoire n'est pas équipé d'outils de caractérisations de liaisons physico-chimiques entre les solides. Nous n'avons pas la prétention d'étudier l'ensemble de la problématique de l'adhésion, il s'agit d'une étude partielle permettant de comprendre les phénomènes liés à l'adhésion et donc de proposer un protocole permettant d'obtenir de couches métalliques épaisses adhérentes sur polymères.

Afin d'obtenir des couches métalliques adhérentes déposées sur un substrat polymère, un test répandu dans l'industrie électronique a été utilisé : le « scotch tape test » ou scotch test. Ce test est défini par la norme ISO2409. Le principe est d'inciser une couche préalablement déposée sur toute la surface du substrat, en respectant un quadrillage. Puis, un ruban adhésif (3M 2525) est appliqué sur l'ensemble de la couche. Enfin, le ruban adhésif est arraché manuellement. Le nombre de carrés de la couche arrachés donne une indication sur l'adhésion.

Nous avons utilisé ce test d'adhérence car il est très répandu dans l'industrie, rapide à mettre en place, permet d'avoir une estimation de l'adhérence et ne nécessite aucun matériel spécifique mis à part le ruban adhésif.

Dans notre cas, le scotch test est appliqué sur des motifs correspondant à un circuit électronique et non pas sur un dépôt pleine plaque, l'analyse de l'adhérence est donc différente : nous considérons que le résultat au test est binaire. Dans le cas de circuits électroniques, il n'est pas acceptable d'avoir des pistes arrachées, ainsi l'adhérence est considérée comme bonne uniquement si l'intégralité des pistes est présente sur le substrat après le test.

D'après le protocole de métallisation décrit dans le Chapitre 3, nous avons déposé une fine couche NiP ainsi qu'une couche d'environ $1\mu\text{m}$ de Cu selon le motif « flip chip ». Afin de vérifier l'adhérence des couches métalliques, nous avons utilisé le scotch test. On constate, à nouveau, sur la Figure 109 que l'adhérence n'est pas suffisante.

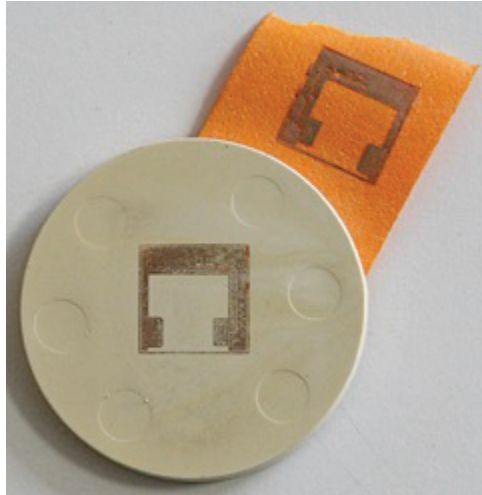


Figure 109 – Vérification de l'adhérence au scotch test, d'une couche Cu ($1\mu\text{m}$) sur NiP sur un substrat LCP brut

Afin d'améliorer l'adhérence, nous avons modifié la rugosité de la surface surface des substrats polymère en favorisant l'ancrage mécanique.

III Paramètre de rugosité

III.1 Définition

La rugosité est l'étude des défauts micrométriques surfaciques d'une pièce. Ces défauts sont des irrégularités par rapport à la surface parfaite théorique. La distance entre deux pics d'irrégularités doit être inférieure à $500\mu\text{m}$, sinon on parle d'ondulations, comme illustré sur la Figure 110 [129], [130].

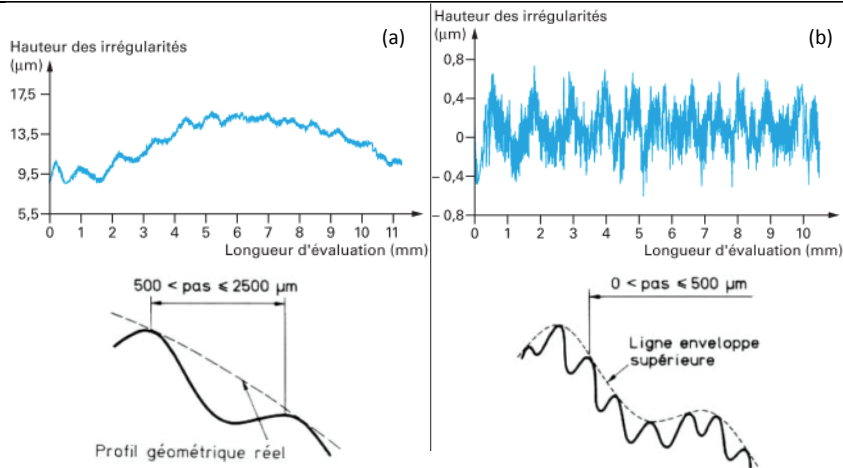


Figure 110 – illustration sur le profil de la surface d'une pièce entre l'ondulation (a) et la rugosité (b). Adapté de [129] et [130]

Ces défauts apparaissent lors de la mise en forme de la pièce (traces d'outils lors de pièces usinées, défauts du moule lors de l'injection des pièces,...).

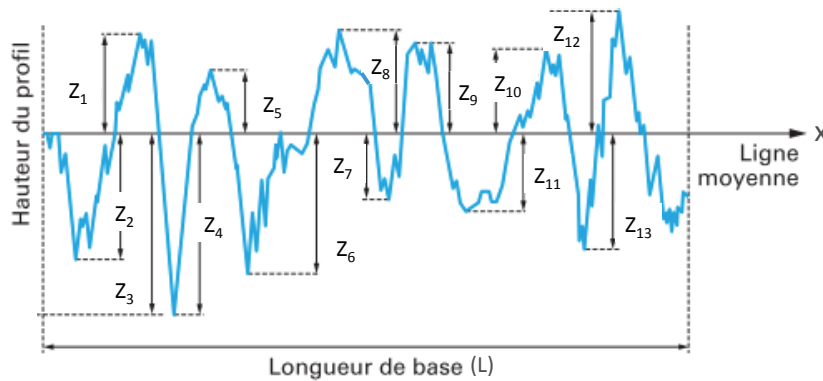


Figure 111 – Profil de rugosité d'une pièce. Adapté de [130]

La Figure 111 représente un profil de rugosité d'une pièce. La longueur de base (L) correspond à la longueur de la mesure, les hauteurs Z_i sont données par rapport à la ligne moyenne théorique parfaite.

Il existe différentes définitions de la rugosité comme par exemple, R_p ($= Z_{12}$) et R_v ($= Z_3$) correspondant respectivement à la plus haute saillie et à la profondeur maximale des creux sur une longueur déterminée par rapport à la surface parfaite théorique. Toutefois, le paramètre que nous utiliserons pour caractériser les surfaces est la rugosité arithmétique, R_a , exprimé en μm ou en nm , correspondant à l'amplitude moyenne du profil et qui est définie par [130], [131] :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z_i(x)| dx$$

Le choix du R_a comme paramètre de rugosité est motivé par le fait qu'il donne une indication sur l'état de surface moyen contrairement à R_p et R_v qui s'intéressent à des saillies ou creux particuliers.

III.2 Méthode de mesure de la rugosité

Les mesures de rugosité, R_a , sont réalisées par profilomètre mécanique (Veeco - Dektak 150) à l'aide d'une pointe hémisphérique dont le rayon est environ de $12,5\mu\text{m}$ (Figure 112). La pointe est mise en contact avec l'échantillon à mesurée. Elle se déplace ensuite horizontalement le long d'un axe sur une distance donnée afin de déterminer un profil représentant l'état de surface ou rugosité de l'échantillon. Le profil est déterminé par le déplacement vertical de la pointe. La longueur des profils est de $500\mu\text{m}$ afin de déterminer s'il s'agit d'ondulations ou de rugosité et le temps de la mesure est de 60s afin que la pointe ait le temps de relever le profil sans être perturbée par sa vitesse de déplacement. Afin de déterminer une rugosité moyenne de l'ensemble du substrat, trois profils sont mesurés dans trois zones différentes de l'échantillon. Les profils représentés dans le manuscrit sont ceux dont le R_a est proche du R_a moyen calculé. Le R_a indiqué est le R_a moyen calculé.

Il faut néanmoins rester critique sur la valeur donnée par le profilomètre. En effet, comme le représente la Figure 112, la limite de la mesure de rugosité par profilomètre mécanique dépend de la dimension de la pointe. Si le rayon de l'extrémité de la pointe est supérieur aux défauts présents à la surface de l'échantillon, ils ne peuvent pas être pris en compte. Cela est particulièrement vrai pour les cavités.

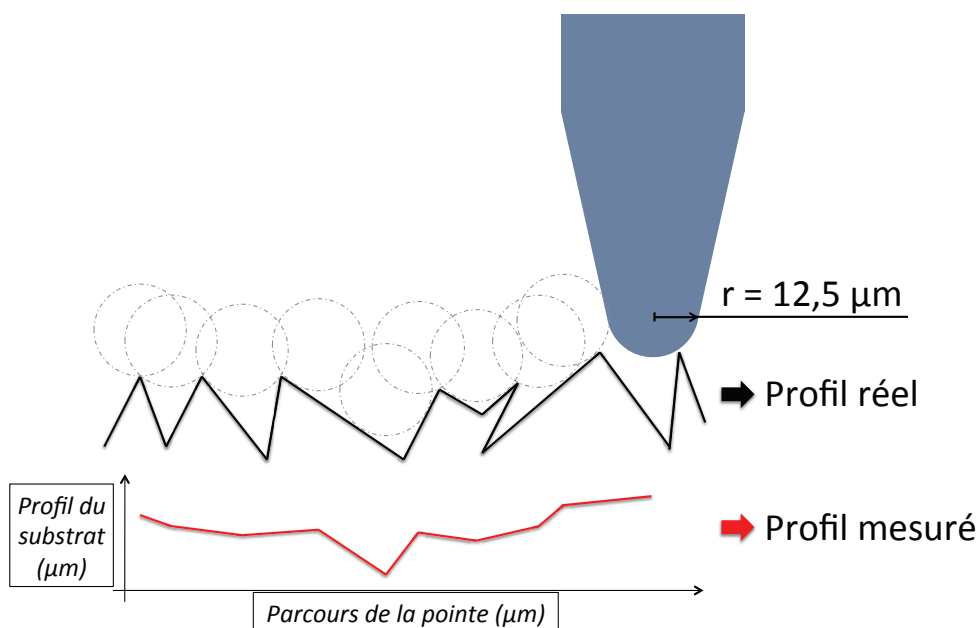


Figure 112 – Représentation de la mesure de rugosité avec un profilomètre mécanique

On constate sur la Figure 112 que le rayon de la bille ne permet pas de descendre dans tous les creux. Un profil est tout de même relevé mais ne représente pas le profil réel. Ainsi, les rugosités données par le profilomètre sont inférieures aux rugosités réelles.

Les substrats LCP ont été fabriqués par le Laboratoire de Matériaux et Structures de l'ECAM dans une presse à injecter ARBURG AllRounder 270S (350-30) – 35 tonnes avec une vis de 18mm pour une température maximale de 350°C et sont représentés sur la Figure 113. Ils ont été caractérisés par profilométrie mécanique dont le résultat est donné Figure 114. Ainsi, on remarque que la rugosité des substrats bruts est de : $R_a = 366\text{nm}$.

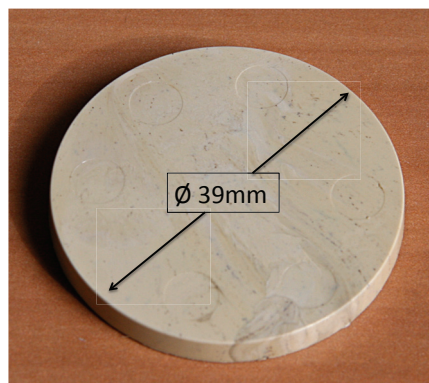


Figure 113 – Disque LCP vectra E820i avec charges minérales fabriqué par injection

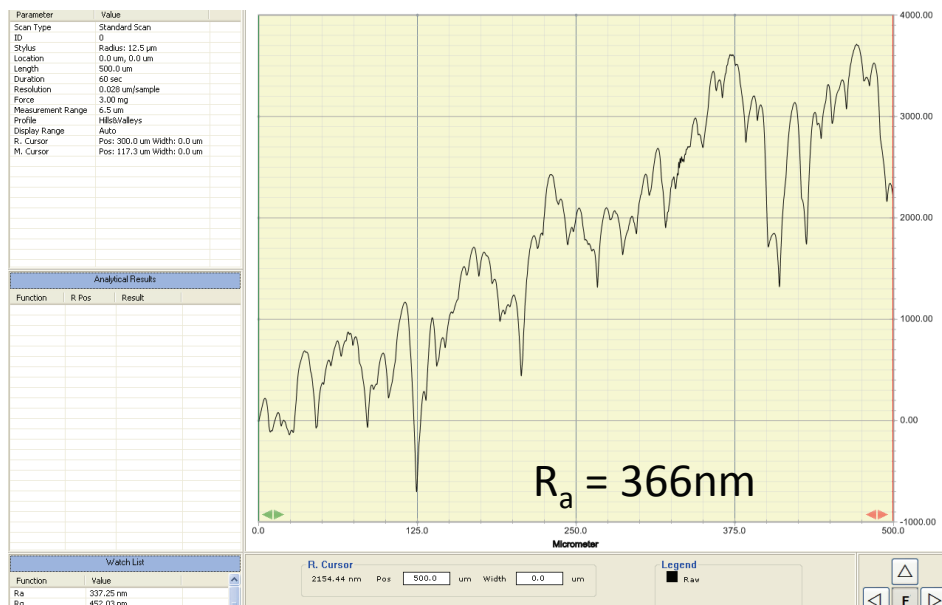


Figure 114 – Mesure de rugosité par profilomètre mécanique d'un substrat brut. L'axe des abscisses représente la distance parcourue par la pointe (en μm) et les axes des ordonnées représentent la typologie de la surface par l'intermédiaire du déplacement de la pointe en z (en nm)

IV Effet de la rugosité sur l'ancrage mécanique

Afin de vérifier le lien existant entre adhérence des couches métalliques et ancrage mécanique, nous avons mené en parallèle deux études. Nous avons épaissi des couches métalliques sur des substrats bruts d'une part, et d'autre part, sur des substrats traités de façon à modifier la rugosité afin de comparer leur adhérence. Ces études portent sur des couches ayant une épaisseur de l'ordre du μm .

IV.1 Dégradation de l'état de surface

IV.1.1 Proposition d'un protocole de dégradation de l'état de surface des substrats polymères

Afin de dégrader l'état de surface et donc d'augmenter la rugosité des substrats, deux options étaient à notre disposition : une méthode de dégradation mécanique par microbillage ou sablage et une méthode de dégradation chimique. Le microbillage est une technique de traitement de surface par projection de microbilles (acier ou verre) qui est usuellement utilisée afin de décaper les pièces (vernis, corrosion,...). Le sablage repose sur le même principe mais avec la projection de poudre [132], [133]. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de contrôler la rugosité du substrat en faisant varier les matériaux utilisés, la taille des billes ou particules ou encore le temps de traitement.

Durant l'étape de sablage ou microbillage, les billes ou particules peuvent s'indenter dans le substrat et modifier sa surface, ce qui peut perturber le dépôt de l'encre et la croissance métallique. C'est pourquoi nous avons opté pour une dégradation chimique de l'état de surface.

Dans le cas du PI, la modification de la surfaces du substrat, afin de procéder à la croissance électroless de couches métalliques, est réalisé avec un pré-traitement chimique à base d'hydroxyde de potassium ou KOH [90] [134]. Ce traitement a pour fonction de changer les propriétés physico-chimiques de surfaces comme par exemple le greffage de fonctions polaires [134]–[136] et a, de plus, comme l'illustre la Figure 115, un effet sur la rugosité du PI [135], [136].

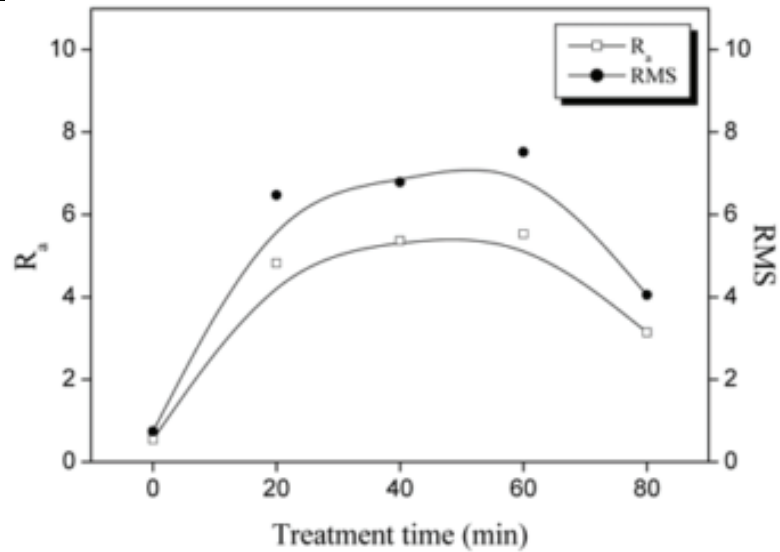


Figure 115 – Variation de rugosité (R_a et RMS en nm) d'un substrat PI par un traitement chimique KOH 1,8M en fonction du temps de traitement [136]

Umehara et. al., ont repris également utilisé le traitement chimique à base de KOH pour dégrader la surface de substrats LCP. L'expérience consiste à faire varier la concentration et la température de la solution ainsi que le temps d'immersion des substrats et de vérifier leurs états de surface grâce à des caractérisations au MEB. Les résultats sont représentés sur la Figure 116 [137].

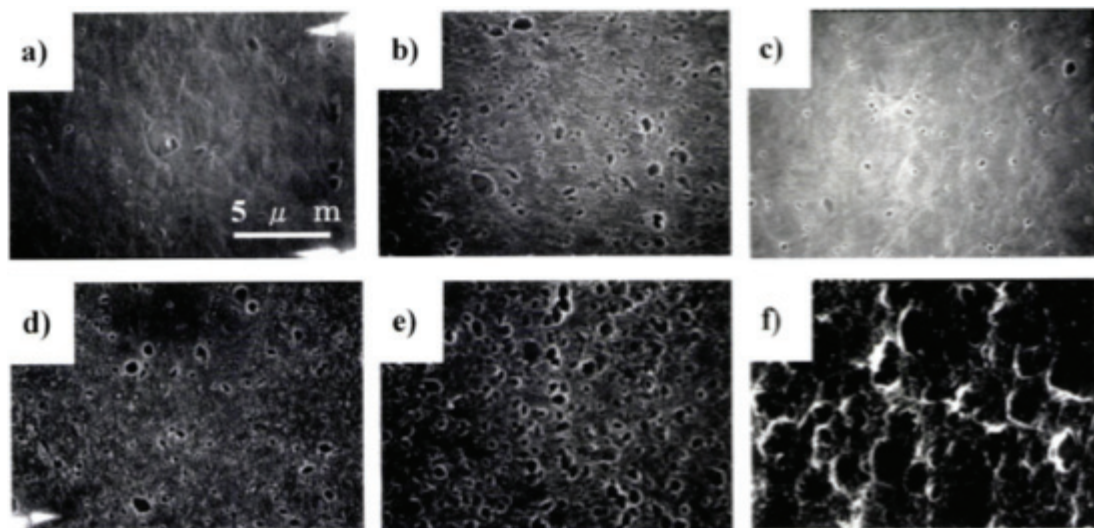


Figure 116 – Illustrations MEB d'un substrat LCP après traitement KOH sous différentes conditions : (a) 1M / 70°C / 30min – (b) 1M / 70°C / 180min – (c) 5M / 30°C / 180min – (d) 5M / 70°C / 180min – (e) 10M / 30°C / 180min – (f) 10M / 70°C / 180min [137]

On remarque que le traitement chimique fait apparaître de nombreux trous à la surface du substrat. Le nombre de trous entre la Figure 116-a et la Figure 116-b indique que le temps d'immersion influe sur la dégradation du substrat. On remarque également que la

température du bain de KOH à une importance dans la dégradation du substrat grâce à l'augmentation du nombre de trous entre la Figure 116-c et la Figure 116-d. Enfin, la différence du nombre de trous ainsi que de leurs diamètres entre la Figure 116-d et la Figure 116-f.

Afin de d'augmenter la rugosité de nos substrats LCP, nous avons voulu appliquer le même protocole. Nous avons travaillé avec des concentrations à 10M et une température de 60°C afin de noter une réelle variation de rugosité avant et après traitement chimique. Toutefois, un traitement de 180min est trop long dans un contexte industriel. C'est pourquoi nous avons diminué le temps d'immersion du substrat à 20min. Le protocole de traitement de surface par KOH (Sigma Aldrich) est le suivant :

1. Immersion dans une solution de CLEANER 300 diluée dans de l'eau (5% en volume) pendant 10mn à 70°C avec agitation magnétique (nettoyage des traces d'agent démoulant),
2. Rinçage abondant à l'eau désionisée,
3. Préparation de la solution de KOH 10M (56,1g de KOH sous forme de granulés à dissoudre dans 100mL d'eau désionisée),
4. Immersion dans la solution de KOH 10M pendant 20min à 60°C,
5. Rinçage abondant à l'eau désionisée.

IV.1.2 Résultats de l'adhérence de couches métalliques d'environ un micromètre sur substrats plus rugueux

Nous avons utilisé le protocole ci-dessus sur des substrats LCP bruts. Comme illustré sur la Figure 117, des mesures rugosité avant et après traitement sont effectuées. On constate un réel effet du traitement chimique car le R_a moyen passe de 366 à 639nm.

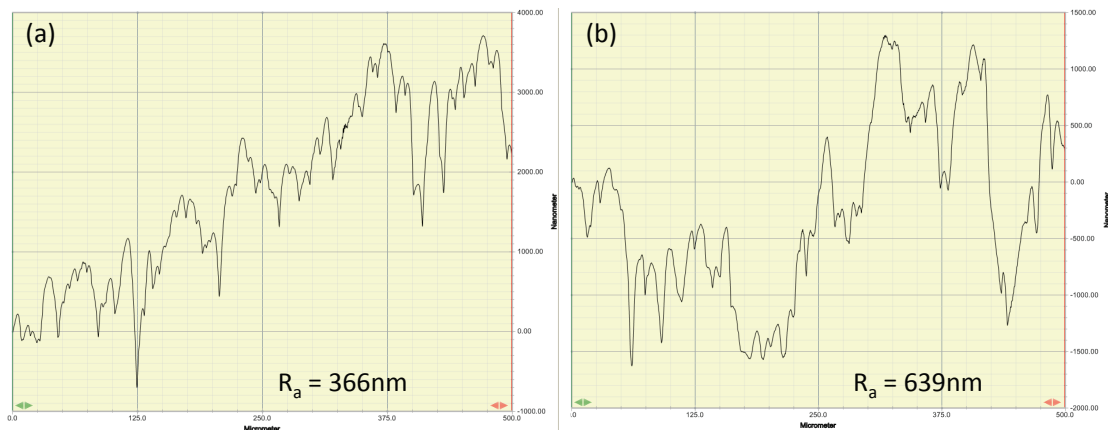


Figure 117 – Comparatif de rugosité entre un substrat LCP brut (a) et un substrat traité chimiquement avec du KOH 10M pendant 20min à 60°C (b)

Le substrat a été observé au MEB avant (Figure 118-a) et après (Figure 118-b) traitement chimique. Au préalable, une fine couche d'or (35nm) a été déposée par pulvérisation sous vide.

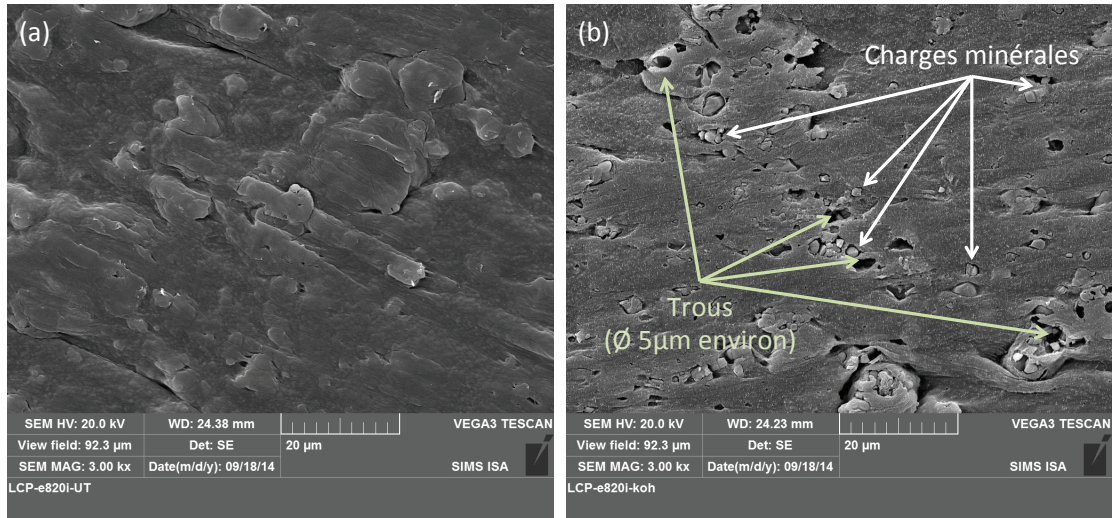


Figure 118 – Images prises au MEB de la surface d'un substrat LCP brut (a) et traité au KOH durant 10min à 60°C (b)

Le LCP utilisé au laboratoire est un LCP vectra E820i (Ticona) chargé avec des charges minérales. Les images MEB permettent de voir que le traitement KOH détériore la surface du substrat. Tout comme Umehara, on constate que le traitement chimique grave la surface du polymère mettant à nu les charges minérales de notre LCP et créé des trous, en augmentant la rugosité. Ainsi, la variation du temps d'immersion dans la bain influe sur la quantité et le diamètre des trous mais permet tout de même de dégrader la surface du substrat.

En réutilisant les protocoles de dépôt NiP + Cu décrits dans le Chapitre 3, nous avons qualifié l'adhérence des couches sur des substrats dont la rugosité a été dégradée chimiquement. Le traitement chimique des substrats a permis une meilleure adhérence des couches. Néanmoins, afin de vérifier l'importance de l'ancrage mécanique, la même expérience a été réalisée avec des substrats dont la rugosité a été améliorée par polissage.

IV.2 Amélioration de l'état de surface

IV.2.1 Proposition d'un protocole d'amélioration de l'état de surface des substrats polymères

L'objectif du polissage est de diminuer la rugosité d'une surface ou de supprimer les défauts présents sur une pièce (microfissures, inclusions,...). Différentes méthodes de polissage des polymères sont possibles comme le polissage chimique ou mécanique.

Le laboratoire dispose d'une machine de polissage mécanique (ESCIL ESC 300 GTL). Le principe du polissage mécanique est de diminuer de la rugosité ou la suppression des défauts surfaciques d'une pièce par enlèvement de matière grâce à un matériau abrasif [138]. Typiquement, le matériau abrasif est un disque en papier avec des grains abrasifs (silex, carbure de Si, diamant,...) installé sur un plateau rotatif, la pièce à polir étant en contact sur le disque. Pour une finition poli miroir ($R_a < 0,2\mu\text{m}$), il est nécessaire d'utiliser successivement différents disques en commençant par les plus abrasifs afin de supprimer les défauts profonds, et de continuer avec des disques de moins en moins abrasifs afin d'homogénéiser les saillies et les creux à la surface.

Les avantages de ce procédé sont : la possibilité d'obtenir différentes rugosités (jusqu'à un état poli miroir), le faible coût (disques peu onéreux).

Les inconvénients sont l'écrouissage du matériau, l'obligation d'utiliser du lubrifiant, et des risques de dégradations mécaniques de la pièce à polir en cas de dysfonctionnement de la polisseuse comme des rayures importantes.

Dans le cadre du polissage de polymères, il existe un inconvénient supplémentaire. Le polissage par enlèvement de matière génère des poussières pouvant s'indenter à la surface du polymère et perturber le dépôt de l'encre et la croissance métallique.

Ce dernier inconvénient, combiné au temps passé pour l'optimisation d'un protocole de polissage mécanique de polymères nous a amené à choisir un autre type de modification de l'état de surface : le surfaçage par « hot embossing ». Le polymère est chauffé à une température légèrement inférieure de sa température de fusion et est pressé contre un matériau ayant un bon état de surface (typiquement du verre ou Si). Le protocole mis au point, pour du LCP Vectra E820i Ticona, au laboratoire est le suivant :

- Le substrat est chauffé (durant 5 à 10min) à une température légèrement inférieure à sa température de fusion dans une presse chauffante hydraulique manuelle (Specac), 250°C dans notre cas,

- Une lame de verre nettoyée (acétone, isopropanol, eau désionisée) est placée sur le substrat avec une légère pression (1 bar) appliquée sur la lame de verre durant 1min,
- Afin d'affiner la rugosité du substrat, la pression est rehaussée (3 bars) durant quelques secondes (30s),
- Enfin, la pression est maintenue durant le refroidissement du substrat, une fois que le substrat est à température ambiante, il est démoulé.

Nous avons pu mesurer la rugosité des substrats avant et après surfacage, elle diminue d'un $R_a \approx 360\text{nm}$ (Figure 119-a) à un $R_a \approx 110\text{nm}$ (Figure 119-b).

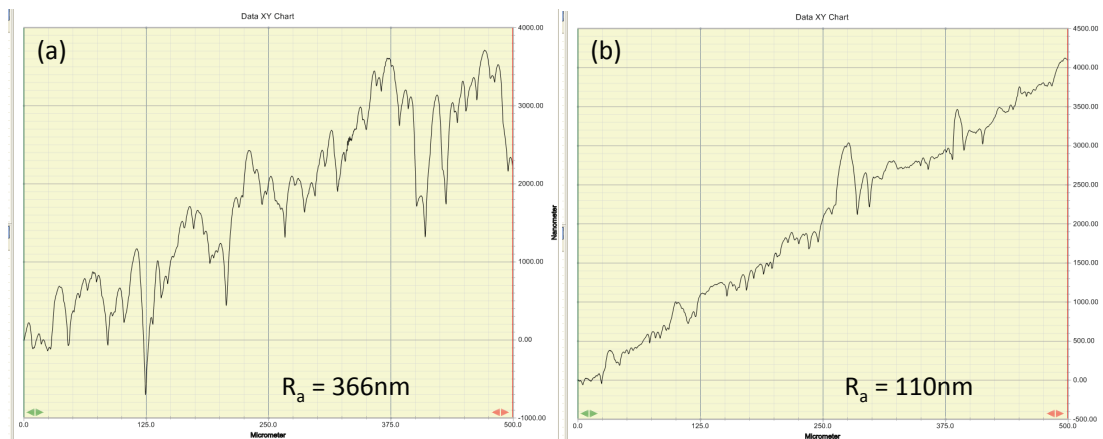


Figure 119 – Mesure de rugosité par profilomètre mécanique. La figure (a) illustre la typologie de la surface du substrat avant polissage tandis que (b) représente la typologie d'un substrat poli par hot embossing contre une lame de verre

Le protocole a été vérifié mais n'est pas optimisé. Il serait intéressant de vérifier si les paramètres de temps, pression et température influent sur la rugosité finale. Il serait également intéressant de vérifier la compatibilité d'autres matériaux pour le moule servant à affiner la rugosité comme le Si.

IV.2.2 Résultats d'adhérence de couches métalliques d'environ un micromètre sur substrats polis

Nous avons tout d'abord métallisé les substrats polis sans traitement KOH. La Figure 120 présente les résultats de métallisation sur un substrat brut et un substrat poli.

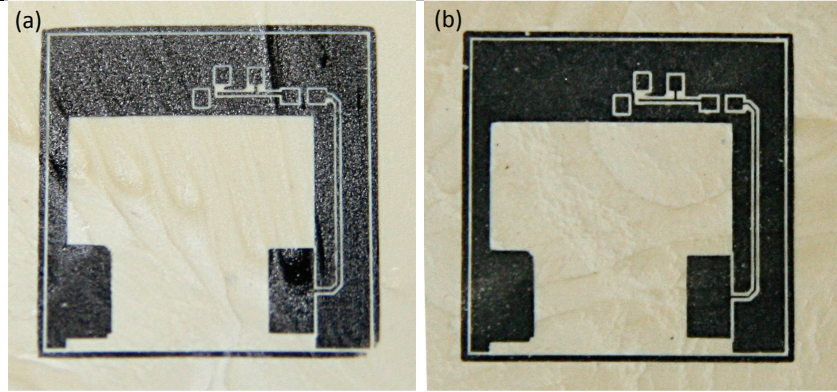


Figure 120 – Exemple de μ TP actif avec fine couche NiP ($< 1\mu\text{m}$) sur un substrat brut (a) et un substrat poli (b)

Les couches métalliques déposées sur substrats polis présentant un faible R_a ne satisfont pas le scotch test. Le protocole de dégradation de l'état de surface par un traitement KOH est appliqué sur les substrats polis. La Figure 121 représente un relevé de la rugosité au profilomètre mécanique pour un substrat poli et un substrat poli avec un traitement KOH.

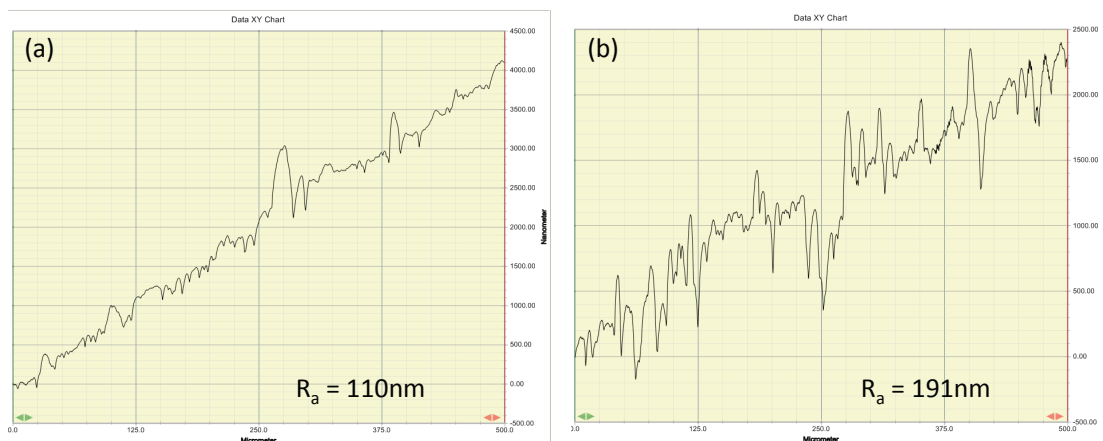


Figure 121 – Comparatif de rugosités entre un substrat LCP poli par hot embossing contre une lame de verre dont la rugosité avant traitement KOH est d'environ 110nm (a) et d'environ 190nm après traitement KOH 10M pendant 20min à 60°C (b)

Après traitement KOH, on constate que la rugosité a été très légèrement dégradée passant de $R_a \approx 110\text{nm}$ à $R_a \approx 190\text{nm}$. Afin de comparer les résultats entre un substrat brut traité KOH et un substrat poli traité KOH, nous avons réutilisé le même protocole de dépôt et en particulier le même temps de métallisation dans le bain Cu. Le résultat est illustré sur la Figure 122.

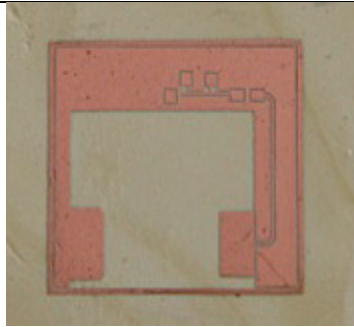


Figure 122 – Illustration d'un motif flip chip Cu sur un substrat LCP poli

Les essais au scotch test révèlent que la couche métallique est adhérente sur des substrats polis et traités au KOH.

IV.3 Discussion sur l'influence de l'ancrage mécanique sur l'adhérence de couche métalliques sur polymères

Le Tableau 5 récapitule les essais d'adhérence de couches métalliques sur substrats LCP avec différents états de surface (bruts, avec et sans traitement chimique au KOH ainsi que polis, avec et sans traitement chimique au KOH).

	Pas de traitement chimique	Traitement chimique
Substrat brut	Ra 360nm : ✗	Ra 639nm : ✓
Substrat poli	Ra 110nm : ✗	Ra 190nm : ✓

Tableau 5 – Tableau récapitulatif des différentes expériences relatives à l'adhérence de couches métalliques Cu sur substrats polymères

Cette étude nous montre que l'adhérence est bonne pour des substrats ayant subi un traitement chimique KOH, qu'ils soient bruts ou polis.

Comme nous l'avons définie au début du chapitre, l'adhérence peut être liée d'une part à l'ancrage mécanique, et d'autre part aux liaisons physico-chimiques qui se forment entre la surface du substrat et la couche métallique.

Du point de vue de l'ancrage mécanique, il semble a priori peu probable que la rugosité après traitement KOH soit seule responsable de la bonne adhérence de la couche. En effet, on constate que l'adhérence est bonne sur un substrat poli traité KOH avec un Ra \approx 190nm tandis qu'elle est mauvaise sur un substrat brut avec un Ra \approx 360nm.

Les trous observés après le traitement chimique peuvent jouer le rôle de points d'ancrage et contribuer à l'adhérence de la couche sur le substrat (liaison queue d'aronde).

Cependant, le profilomètre mécanique équipé d'une pointe de 12,5 μm de diamètre, ne permet pas de prendre en compte ces trous dont le diamètre est d'environ 5 μm dans la mesure du Ra. De plus, le Ra est un critère caractérisant la rugosité moyenne de l'ensemble de la surface du substrat. La valeur du Ra mesurée avec notre profilomètre est donc certainement minimisée.

En ce qui concerne les liaisons physico-chimiques, nous n'écartons pas le lien entre une possible modification physico-chimique de la surface du substrat LCP et l'adhérence de la couche métallique sur ce dernier. En effet, nous avons pu voir que, dans le cas du PI, le traitement KOH peut influencer sur l'adhérence des couches métalliques notamment par le greffage de fonctions polaires à la surface du substrat.

Toutefois, nous n'avons pu avoir les moyens matériels de vérifier si le traitement KOH modifie les liaisons physico-chimiques de la surface du LCP et ainsi d'influencer sur l'adhérence des couches métalliques.

De plus, à notre connaissance, il n'existe pas de travaux dans la littérature qui traitent de la modification des liaisons physico-chimiques de surfaces du LCP par traitement KOH.

V Adhérence des couches de cuivre supérieures à un micromètre d'épaisseur sur LCP

La réalisation de motifs avec une épaisseur de 1 μm de Cu adhérent est un premier pas vers la fabrication de DIMs dont l'épaisseur de Cu doit être aux alentours de 15 μm afin de se situer dans la gamme usuelle des DIMs. Afin d'obtenir des épaisseurs de couches plus importantes, nous avons testé différents temps de métallisation dans le bain Cu. Les résultats sont représentés sur la Figure 123.

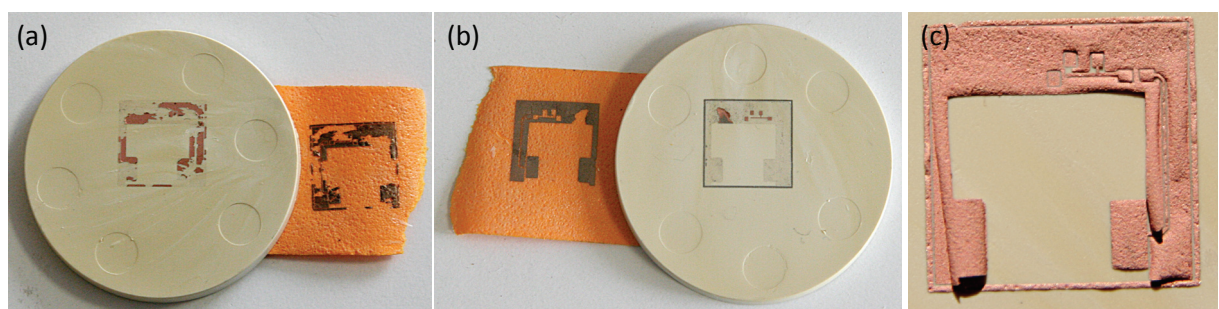


Figure 123 – Résultats de tests d'adhérences réalisés au scotch test sur des substrats LCP traités chimiquement au KOH 10M pendant 20min à 60°C selon différents temps de métallisation : 30min (a) ; 60min (b) ; 120min (c)

On constate que pour une épaisseur d'environ 1 μm , soit 15min de métallisation, l'adhérence est validée. Ne sachant pas si la cinétique de dépôt est linéaire, pour des épaisseurs supérieures à 1 μm , nous parlerons de temps de métallisation. Ainsi, pour 30 et

60min de métallisation, respectivement 80% et 95,5% du motif sont arrachés au scotch test, correspondant à des ruptures cohésives. Pour 120min de métallisation, le scotch test n'est pas nécessaire car on constate une rupture adhésive de la couche.

Une étude bibliographique, nous a permis de voir qu'au cours de la croissance d'une couche métallique, des contraintes naissent au sein de la couche et peuvent perturber l'adhérence [139]–[142]. Il serait donc intéressant de définir la notion de contraintes, de comprendre comment elles sont générées et de voir comment elles peuvent perturber l'adhérence de la couche, afin de proposer un protocole de dépôt de couches épaisses de cuivre visant à les minimiser.

V.1 Origines des contraintes

Lors de la métallisation d'un substrat en utilisant aussi bien les procédés électroless ou électrolytiques, des contraintes sont présentes dans la couche déposée se transmettant dans le substrat via l'interface substrat/couche métallique. Dans le cas d'un substrat métallique ces contraintes sont telles qu'elles peuvent engendrer des fissures dans le substrat et l'endommager de façon importante.

Les contraintes vont également agir directement sur la couche déposée pouvant engendrer, lors de leur relaxation après être entré dans la zone de déformation plastique, des fissures entraînant son morcellement, ou encore son décollement. Nous allons donc, dans le paragraphe suivant, décrire la nature des contraintes généralement observées dans les couches minces. Nous pourrions alors discuter de l'action des étapes de recuit qui conduisent comme nous le verrons à relaxer les contraintes, conduisant à l'obtention de couches métalliques épaisses de plusieurs μm sur des substrats polymère.

La nature des contraintes présentes dans les couches minces obtenues par métallisation électroless ou électrolytique peut être classifiée en trois catégories :

- Les contraintes intrinsèques dues aux défauts internes de la couche comme :
 - Le réseau cristallin,
 - Les grains de la couche (lacunes, grains de joint, dislocations),
 - L'organisation des grains.

Ce type de contraintes est grandement dépendant des conditions thermodynamiques et physico-chimique du dépôt, comme le pH ou la

température du bain de métallisation, qui vont affecter la taille et la répartition des grains, ainsi que leur cristallinité [139], [141]–[143]. A titre d'exemple, ce type de contraintes peut atteindre, dans le cas d'une couche de Cu de 12µm d'épaisseur environ, déposé par métallisation électroless sur ABS¹³, des valeurs de l'ordre de 0,2GPa, la limite entraînant la déformation plastique du cuivre massif étant de 0,22 à 0,33GPa [142],

- Les contraintes thermomécaniques dues à la différence de dilatation thermique entre la couche métallique et le substrat. Elles seront d'autant plus importantes que la croissance de la couche aura lieu à une température élevée par rapport à la température d'utilisation du dispositif. Hanabusa et al ont mesuré des valeurs de contraintes, pour des couches de Cu d'épaisseurs allant jusqu'à 3µm déposée sur un substrat SiO₂, de l'ordre de 0,2 à 0,3GPa [144].

Dans notre cas, la croissance autocatalytique de couches métalliques a lieu dans un bain à une température de 85°C pour le NiP et 65°C pour le Cu. Le substrat utilisé est du LCP Vectra E820i dont le coefficient de dilatation thermique est $\alpha_{sub}=57.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. En comparaison, le coefficient de dilatation thermique du cuivre est $\alpha_{Cu}=16,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Le coefficient de dilatation thermique est défini par l'expression [145] :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T}$$

Avec α le coefficient de dilatation

La relation permettant de déterminer en première approximation la valeur de la contrainte sur une couche due aux différences de dilations thermiques est donnée par [146] :

$$\sigma_{film} = \frac{E_{film}}{1 - \nu_{film}} (\alpha_{film} - \alpha_{sub})(T_d - T)$$

Avec σ_{film} : la contrainte accumulée dans la couche métallique, E_{film} : le module d'Young de la couche métallique, ν_{film} : le coefficient de poisson de la couche métallique, α_{film} et α_{sub} les coefficient de dilation du film et du substrat, T_d : la température du bain de métallisation, T : la température ambiante

¹³ Acrylonitrile Butadiène Styène

L'hypothèse de cette relation est : un film d'épaisseur homogène, composé d'un seul matériau.

En rappelant que le module d'Young du cuivre est $E_{\text{film}} = 124\text{GPa}$ et le coefficient de poisson $\nu_{\text{film}} = 0,33$, les contraintes estimées dans la couche de cuivre sont :

$$\sigma_{\text{film}} = \frac{124 \cdot 10^3}{1 - 0,33} (16,6 \cdot 10^{-6} - 57 \cdot 10^{-6})(338,15 - 293,15)$$

$$\sigma_{\text{film}} \sim 336\text{MPa}$$

On peut remarquer que, malgré une approche très simplificatrice, ce résultat est comparable aux résultats de mesures,

- Les contraintes dues au piégeage de gaz dans la couche lors de sa croissance, en particulier les réactions chimiques propres aux procédés électroless et électrolytique provoquent un dégagement d'hydrogène. Ce gaz est piégé dans la couche ainsi formée.

La présence d'hydrogène dans la couche couplée à la variation de température entre l'étape de croissance et la température d'utilisation du dispositif génèrent des contraintes conduisant à la dégradation de la couche déposée jusqu'à son décollement [147]–[149]. Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer ce phénomène tels que, par exemple, la création de bulles d'hydrogène dans la couche mince. La pression de ces bulles piégées dans la couche de Cu est estimée à 700atm (70MPa) par inclusions d'hydrogène [150]. Cela engendre de fortes contraintes provoquant la déformation plastique de la couche ainsi que la formation de dislocations [147], [151].

Ainsi l'ensemble de ces contraintes peut entraîner la déformation élastique de la couche métallique, voire sa déformation plastique ayant pour conséquence une diminution de son adhésion pouvant conduire à son craquèlement, ou encore à son décollement partiel ou global.

V.2 Méthode d'atténuation des contraintes

La croissance de couches adhérentes d'épaisseurs de l'ordre de 10µm sur les DIMs, nécessite de relaxer ces contraintes non seulement pour l'adhérence de la couche sur le substrat, mais également pour assurer le report des composants sur le circuit électronique en les soudant.

En effet il a été observé des décollements localisés des couches de cuivre lors de la soudure des composants sous l'action des contraintes thermiques affectant la couche conductrice [109].

D'autre part la métallisation d'une couche d'épaisseur de 10µm en une seule étape ne permet pas d'obtenir des pistes adhérentes.

Rappelons le protocole de dépôt que nous avons utilisé pour réaliser les pistes des DIMs. Après avoir déposé notre catalyseur par contact du tampon avec le substrat, nous avons fait croître une première couche de NiP dont l'épaisseur est de quelques centaines de nm. Elle sert de couche d'accroche aux couches de Cu qui sont ensuite déposées.

Un recuit de deux heures sous vide primaire (10^{-1} Torr) à 200°C est ensuite effectué.

Les étapes suivantes consistent à déposer des couches de Cu par métallisation électroless d'épaisseurs de l'ordre de 1µm en effectuant entre chaque dépôt un recuit sous vide à 100°C durant une heure. Ce protocole permet de réaliser des pistes adhérentes.

Les différents traitements thermiques ont pour but d'uniformiser et de relaxer les contraintes existantes afin d'améliorer l'adhérence des pistes.

V.2.1 Traitement de la couche de NiP à 200°C

La couche de NiP a crû directement sur le polymère. L'analyse des contraintes intrinsèques dans la couche NiP révèle une forte dépendance avec le pH du bain de métallisation qui affecte la taille des grains et le taux de phosphore [109], [152]. Pour un pH compris entre 5 et 6, les couches déposées contiennent 7 % de phosphore. Song et. al. ont montré que les contraintes sont minimales pour une couche de NiP contenant 7 % de phosphore [153]. De plus, à cette concentration, la couche est amorphe, avec des inclusions de nanocristaux de Ni [153]–[155]. Lors de recuits à des températures inférieures à 240°C, la cristallinité de la couche n'est pas modifiée. La diffusion des défauts, la croissance des grains, la réorganisation du phosphore dans la couche métallique semblent se produire pour des températures comprises entre 150 et 250°C à un pourcentage de phosphore de 8,7%, tandis que la réorganisation cristalline de la couche en Ni et Ni₃P ne se produit que pour des températures supérieures à 400°C [153], [154].

Ainsi un recuit du NiP à 200°C aura tendance à diminuer la présence de défauts, à favoriser la croissance de nanocristaux de Ni sans modifier drastiquement les contraintes intrinsèques présentes à température ambiante. De plus, ce recuit permettra de libérer la quasi-totalité de l'hydrogène piégé dans la couche de NiP fragilisant la couche [156]. Il en résulte une meilleure adhérence du NiP.

V.2.2 Traitement de la couche de cuivre à 100°C

Un traitement sous vide à 100°C n'affecte pas directement la cristallinité du dépôt, la croissance des grains ayant généralement été observé pour des températures supérieures à 200°C. Cependant il faut rester prudent. Il a, en effet, été mis en évidence un phénomène d'« auto-recuit » ou « self annealing » à température ambiante pour les couches déposées par métallisation électrolytique conduisant à la modification de la cristallinité de la couche à température ambiante [157]. Cette réorganisation est accélérée par le recuit de l'échantillon. Il est cependant utile de remarquer qu'une recristallisation de la couche va la densifier et conduire à une augmentation des contraintes et non à une diminution. Le recuit à 100°C va néanmoins permettre d'évacuer l'hydrogène piégé dans la couche de Cu, ce qui contribue à diminuer les contraintes et améliorer l'adhérence.

Dans cette discussion, nous n'avons pas abordé les effets de l'hydrogène sur le polymère ni même l'effet du recuit sur les liaisons physico-chimiques à l'interface substrat polymère/couche métallique ce qui potentiellement doit contribuer à modifier l'adhérence de la couche. Ces phénomènes complexes sont peu abordés dans la littérature et sont encore en cours d'étude.

Cependant nous pouvons conclure que les recuits successifs vont indéniablement contribuer à « dégazer » les couches déposées, libérant l'hydrogène qui les contraint, conduisant à prévenir leur dégradation et ainsi à améliorer leur adhérence.

V.3 Protocole d'Épaississement de la couche de cuivre

Afin d'atteindre des épaisseurs usuelles pour les DIMs à savoir 15µm, nous nous sommes servis des expériences passées et des points traités précédemment dans ce chapitre (traitement de surface, limitation et atténuation des contraintes) afin de proposer le protocole suivant :

1. Traitement KOH 10M 20min à 60°C,
2. Dépôt de la couche NiP,
3. Recuit sous vide 2h 200°C,
4. Dépôt d'une couche Cu (environ 1µm),
5. Recuit sous vide 1h 100°C,
6. Répétition des étapes 4 et 5 jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée.

En suivant ce protocole, nous avons pu atteindre une épaisseur d'environ 16µm de Cu, ce qui correspond aux épaisseurs usuelles des DIMs.

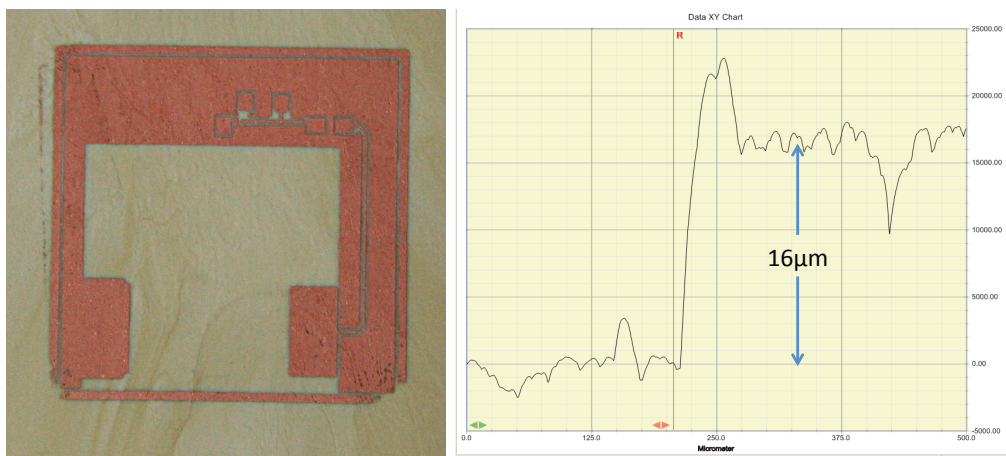


Figure 124 – Motif flip chip sur LCP non poli, traité chimique au KOH 10M durant 20min à 60°C, dont l'épaisseur de la couche métallique est d'environ 16µm

Enfin, nous avons pu faire croître des couches épaisses Cu (6,5µm) adhérentes sur substrats polis. Le résultat est illustré sur la Figure 125. Une mesure d'épaisseur est également effectuée au profilomètre mécanique.

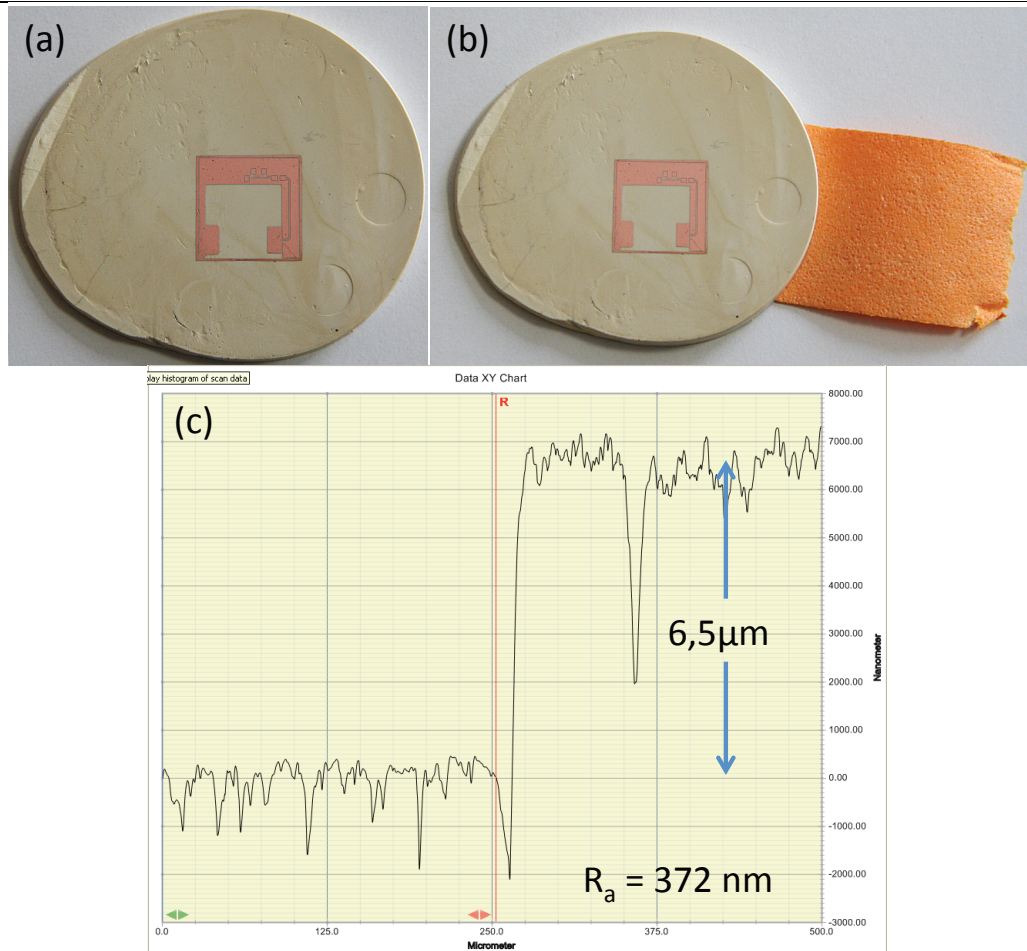


Figure 125 – Résultat d'un test d'adhérence au scotch test d'un motif NiP + six couches de 15 min de métallisation Cu sur un substrat poli traité au KOH (a). Un test d'adhérence au scotch test est effectué sur la couche, on constate que 0% du motif est arraché (b). (c) représente la mesure d'épaisseur par profilomètre mécanique de la couche métallique

L'épaisseur de la couche métallique dans le cas d'un substrat préalablement poli est de 6,5 μm. Cette donnée n'est pas une limite technique, nous n'avons pas eu le temps de poursuivre l'épaississement de la couche afin de comparer l'adhérence entre des substrats polis et non polis pour des épaisseurs de 16 μm.

VI Conclusion

La problématique de ce chapitre était de trouver un protocole permettant la croissance de couches métalliques épaisses, adhérentes sur substrats polymère.

Il est généralement rapporté dans la littérature que l'adhérence d'une couche métallique sur substrat polymère est essentiellement liée à la rugosité de ce dernier. Nous avons donc effectué une première étude sur l'influence de la rugosité de la surface du substrat sur l'adhérence de la couche. Nous avons pu constater, dans notre cas, que la rugosité

globale de la surface n'est pas déterminante. En effet, nous avons pu déposer des couches de NiP et de NiP recouverte d'une couche de Cu adhérentes sur des substrats LCP polis. Toutefois, nous avons remarqué qu'un traitement chimique préalable du substrat à base de KOH est indispensable. Ce traitement permet de détériorer localement la surface du substrat en laissant apparaître des trous. Nous supposons que ces trous de faibles diamètres favorisent l'ancrage de la couche et donc son adhérence. Nous estimons que la mesure de la rugosité au profilomètre, de part de sa résolution, ne tient pas compte de la présence de ces trous.

La seconde étude a porté sur l'épaississement de la couche métallique. Nous nous sommes aperçus que la croissance d'une couche épaisse de plusieurs μm est impossible en une seule étape. En effet, la couche est soumise à de fortes contraintes durant sa croissance. Ces contraintes proviennent de défauts structurels lors du dépôt, de la différence de dilatation thermique entre la couche et le substrat, et également d'hydrogène piégé au sein de la couche lors de la croissance.

Afin de limiter ces contraintes, nous avons déposé plusieurs couches de l'ordre de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur en effectuant un recuit thermique entre chaque dépôt. Le rôle des recuits est de relaxer les contraintes accumulées dans la couche essentiellement en dégazant l'hydrogène piégé.

Nous avons donc pu proposer un protocole d'épaississement des couches métalliques sur substrats polymère plans en utilisant la métallisation electroless qui permet d'obtenir des pistes conductrices adhérentes dont les épaisseurs sont compatibles avec les DIMs.

Conclusion et perspectives générales

L'objectif général de cette thèse était de valider le microtamponnage comme méthode de fabrication de DIMs sur substrats polymère 3D, avec des épaisseurs de couches métalliques compatibles avec les DIMs, soit une dizaine de μm .

Notre étude a permis de valider cet objectif : un démonstrateur a été fabriqué en localisant les pistes par μTP sur un substrat polymère 3D. De plus, nous avons montré qu'il est possible d'épaissir les pistes tout en conservant leur adhérence sur le substrat dans le but de réaliser des DIMs.

Notre approche a été effectuée en trois temps.

Le μTP passif et actif sur des substrats 2D nous ont permis de prendre en main le procédé.

De plus, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de pistes métalliques adhérentes sur polymère, dont l'épaisseur est compatibles avec les épaisseurs usuelles des pistes conductrices des DIMs : $10\mu\text{m}$.

Un protocole d'épaississement progressif de la couche, combiné avec des étapes de recuits dans le but d'atténuer les contraintes, a été mis au point.

Cet apprentissage nous a ensuite permis d'appréhender les questions du μTP 3D en nous inspirant de notre expérience en 2D. Ainsi, des motifs sur des substrats polymères, non nécessairement cylindriques, problématique originale non abordée dans la littérature, ont pu être réalisés.

Afin de mettre en évidence les éléments clefs du procédé, nous avons confronté nos résultats expérimentaux avec une simulation par éléments finis de la déformation du tampon en contact avec le substrat. Nous avons donc pu déterminer les paramètres clefs du μTP 3D : L'alignement du tampon par rapport au substrat, la gestion du contact et la fabrication du tampon.

Par rapport à l'alignement, nous avons mis en évidence qu'un décalage supérieur à $80\mu\text{m}$ dans le cas d'un tampon composé d'une seule piste, par rapport au substrat, ne permet pas de réaliser un circuit fonctionnel. Cette valeur approchée, vu les différences entre le modèle utilisé dans les simulations et le démonstrateur à réaliser, indique que l'alignement du tampon, conjugué à la maîtrise de la force appliquée sur le tampon, impose d'utiliser une machine dédiée au μTP . Il n'apparaît pas possible en augmentant la force appliquée sur le tampon, de reporter la totalité du motif, sans passer des zones non désirées.

Au niveau de la gestion du contact, nos expériences relatives au μ TP 2D viennent corroborer les résultats publiés : le processus est en général peu affecté par la force appliquée sur le tampon. Ainsi, la mise en contact manuelle du tampon sur le substrat est en général possible et permet de transférer le motif sur le substrat.

Ceci est complètement différent dans le cas du μ TP 3D avec un tampon entièrement en PDMS. En effet, ses déformations dues à la force appliquée lorsqu'il est en contact avec le substrat engendrent la passivation de zones non désirées. Cela nous a conduit à modifier le tampon.

Enfin, les résultats obtenus en 2D, où le tampon a une épaisseur globalement constante, nous ont conduit à modifier notre tampon 3D. Nous avons entrepris de réaliser un tampon mince en 2D reporté sur un noyau rigide 3D épousant la forme du substrat. Du fait de sa faible épaisseur uniforme, ses déformations n'engendrent pas la passivation du substrat dans des zones non désirées. Ainsi la force appliquée sur le tampon n'est plus un facteur aussi déterminant. Cela nous a permis de réaliser notre démonstrateur en éliminant les zones passivées observées avec un tampon entièrement en PDMS.

Si notre méthode de fabrication du tampon est adaptée à des substrats 3D simples dont la surface développée est plane, elle semble inapplicable pour des surfaces plus complexes telles que des surfaces hémisphériques. Cela nécessitera de mettre au point une nouvelle approche pour la réalisation du tampon passant par la réalisation d'un moule structuré. L'utilisation d'élastomères plus rigide que le PDMS permettra de limiter ses déformations et de s'affranchir du report d'une couche mince structurée sur un noyau dur. Ceci nécessite de développer un protocole, et des moyens d'alignement du tampon par rapport au substrat, conduisant à la réalisation d'une machine de μ TP spécifique au DIMs.

Cela est d'autant plus justifié dans le cas de substrats ayant une géométrie complexe. Les pistes conductrices ne pouvant être créées en un unique coup de tampon, la machine doit pouvoir positionner et aligner précisément le tampon et le substrat afin de permettre l'utilisation de plusieurs tampons.

Il serait intéressant de vérifier si notre protocole de fabrication de pistes conductrices épaisses et adhérentes, permet d'utiliser d'autres substrats polymères communément utilisés dans l'industrie comme par exemple le PC, le PVC ou encore le PET. Quand bien même le protocole d'épaississement a permis d'obtenir des couches adhérentes, la durée du procédé reste incompatible avec une production industrielle.

L'utilisation du μ TP pour la fabrication de DIMs va bien au-delà de la réalisation de simples circuits électroniques. Ses capacités de localisation moléculaire et le transfert de motifs de quelques centaines de nanomètres, permettent d'envisager l'intégration de capteurs,

ou encore de dispositifs électroniques organiques créés directement sur le polymère. L'obtention de circuits multicouches est du domaine du possible. Ces thématiques, qui restent à étudier, ouvrent la perspective de création de nouveaux produits, les « DIMs intelligents ».

Bibliographie

- [1] W. Rankl and W. Effing, "3.6.3 Chip-on-flex modules," in *Smart Cart Handbook*, 2010, pp. 54–57.
- [2] M. Botte and G. Grymonprez, "Circuits imprimés de souples - Conception," *Tech. l'Ingénieur*, 1995.
- [3] L. M. Ni, Y. Liu, Y. C. Lau, and A. P. Patil, "LANDMARC: Indoor Location Sensing Using Active RFID," *Wirel. Networks*, vol. 10, no. 6, pp. 701–710, Nov. 2004.
- [4] A. Juels, "RFID Security and Privacy : A Research Survey," *J. Sel. Areas Commun.*, vol. 24, no. 2, pp. 381–394, 2006.
- [5] C. Tetelin, "Systèmes et techniques RFID," *Tech. l'Ingénieur*, 2010.
- [6] Sky RFID, "RFID Item Tag RFID Label Tag." [Online]. Available: http://skyrfid.com/RFID_Item_Tag.php.
- [7] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muires, M. a. Haase, D. E. Vogel, and S. D. Theiss, "Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4413–4422, Nov. 2004.
- [8] E. Menard, M. a Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, and J. a Rogers, "Micro- and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic systems.," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1117–60, Apr. 2007.
- [9] I. Cheng and S. Wagner, "Chapter1 - Overview of Flexible Electronics Technology," in *Flexible Electronics: Materials and Applications*, vol. 11, W. S. Wong and A. Salleo, Eds. Boston, MA: Springer US, 2009, pp. 1–20.
- [10] A. Benor, B. Gburek, V. Wagner, and D. Knipp, "Organic transistors realized by an environmental friendly microcontact printing approach," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 5, pp. 831–835, May 2010.
- [11] S. P. Lacour, J. Jones, and S. Wagner, "Stretchable Interconnects for Elastic Electronic Surfaces," *Proc. IEEE*, vol. 93, no. 8, pp. 1459–1467, Aug. 2005.
- [12] T. Sekitani and T. Someya, "Stretchable, large-area organic electronics.," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. 2228–46, May 2010.

- [13] J. a Rogers, T. Someya, and Y. Huang, "Materials and mechanics for stretchable electronics.," *Science (80-.)*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–7, Mar. 2010.
- [14] J. T. Muth, D. M. Vogt, R. L. Truby, Y. Mengüç, D. B. Kolesky, R. J. Wood, and J. a Lewis, "Embedded 3D Printing of Strain Sensors within Highly Stretchable Elastomers.," *Adv. Mater.*, pp. 1–6, Jun. 2014.
- [15] F. Schuessler, K. Feldmann, and T. Bigl, "Selection and qualification of polymers for rigid and flexible interconnect applications," *Emerald*, vol. 33, no. 2, pp. 36–42, 2007.
- [16] J. Franke, *Three-Dimensional Molded Interconnected Devices (3D-MID) Materials, Manufacturing, Assembly, and Applications for injection Molded Circuit Carriers*. 2014.
- [17] F. Parisot, "Connaissez vous la plastronique ?," *Usine nouvelle*. .
- [18] M. Giersbeck, "Potentiel of Plastics Technology for Innovative Mechatronic Products," in *Proceedings of the 11th International Congress Molded Interconnect Devices*, 2014.
- [19] A. Friedrich and B. Geck, "3D-MID Antenna Design for Automotive Applications," in *3D-MID Antenna Design for Automotive Applications*.
- [20] Q. H. Dao, A. Friedrich, and B. Geck, "Characterization of electromagnetic properties of MID Materials for high frequency applications up to 67 GHz," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1038, pp. 63–68, 2014.
- [21] J. Franke, "MID Technology and Mechatronic Integration Potential," in *Three-Dimensional Molded Interconnected Devices (3D-MID) Materials, Manufacturing, Assembly, and Applications for injection Molded Circuit Carriers*, 2014.
- [22] "THERMOPLASTIQUE." [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/thermoplastique>.
- [23] SOLVAY-AdvancedPolymers, "Propriétés types des polymères." .
- [24] *LCP Vectra datasheet*. .
- [25] A.-F. Gourges-Lorenzon and J.-M. Haudin, *Matériaux pour l'ingénieur*. 2010.
- [26] M. Chatain and A. Dobraczynski, "Injection des thermoplastiques : les moules," *Tech. l'Ingénieur*, 1995.
- [27] M. Heckeke, W. Bacher, and K. D. Müller, "Hot embossing - The molding technique for plastic microstructures," *Microsyst. Technol.*, vol. 4, pp. 122–124, 1998.

- [28] B. A. Brenner and G. E. Riddell, "Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 37, pp. 31–34, 1946.
- [29] L. Chalumeau, "Dépôt électrolytique de l'or et de l'argent," *Tech. l'Ingénieur*, 2010.
- [30] R. Stuhler, "GETTING AWAY FROM GOLD - Immersion Silver on MID," in *Proceedings of the 11th International Congress Molded Interconnect Devices*, 2014.
- [31] A. Islam and H. N. Hansen, "Micro-MID Manufacturing By Two-Shot injection Moulding," *OnBoard Technol.*, 2008.
- [32] A. Islam, H. N. Hansen, P. T. Tang, M. B. Jørgensen, and S. F. Ørts, "Two component injection molding for MID fabrication."
- [33] J. Franke, "Structuring and Metallization," in *Three-Dimensional Molded Interconnected Devices (3D-MID) Materials, Manufacturing, Assembly, and Applications for injection Molded Circuit Carriers*, 2014.
- [34] M.-C. Chou, T.-H. Kao, M.-C. Huang, W.-H. Zhang, W.-Y. Li, and T.-H. Lai, "Novel Laser Induced Metallization for Three Dimensional Molded Interconnected Device Applications by Spray Method," in *Proceedings of the 11th International Congress Molded Interconnect Devices*, 2014.
- [35] L. D. Laude, "Method for metallizing surfaces by means of metal powders," 1995.
- [36] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Laser activation and metallisation of insulators," *Quantum Electron.*, vol. 27, no. 12, pp. 1104–1110, 1997.
- [37] M. Hüske, J. Kickelhain, J. Müller, and G. Eßer, "Laser Supported Activation and Additive Metallization of Thermoplastics for 3D-MIDs," 2001.
- [38] H.-H. Lee, K.-S. Chou, and K.-C. Huang, "Inkjet printing of nanosized silver colloids.," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2436–41, Oct. 2005.
- [39] T.-F. Guo, S.-C. Chang, S. Pyo, and Y. Yang, "Vertically Integrated Electronic Circuits via a Combination of Self-Assembled Polyelectrolytes, Ink-Jet Printing, and Electroless Metal Plating Process," *Langmuir*, vol. 18, pp. 8142–8147, 2002.
- [40] K. Cheng, M.-H. Yang, W. W. W. Chiu, C.-Y. Huang, J. Chang, T.-F. Ying, and Y. Yang, "Ink-Jet Printing, Self-Assembled Polyelectrolytes, and Electroless Plating: Low Cost Fabrication of Circuits on a Flexible Substrate at Room Temperature," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 26, no. 4, pp. 247–264, Feb. 2005.

- [41] A. Islam, H. N. Hansen, P. T. Tang, and J. Sun, "Process chains for the manufacturing of molded interconnect devices," *J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 42, pp. 831–841, 2009.
- [42] A. Kumar and G. M. Whitesides, "Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 14, p. 2002, 1993.
- [43] A. Chandekar, M. Alabran, S. K. Sengupta, J. S. Lee, J. L. Mead, C. M. F. Barry, J. E. Whitten, S. Somu, and A. a. Busnaina, "Fabrication of stamps for microcontact printing by injection molding," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 1, pp. 187–194, Jan. 2008.
- [44] C. Thibault, C. Séverac, A.-F. Mingotaud, C. Vieu, and M. Mauzac, "Poly(dimethylsiloxane) contamination in microcontact printing and its influence on patterning oligonucleotides.," *Langmuir*, vol. 23, no. 21, pp. 10706–14, Oct. 2007.
- [45] K. Chauhan, "Design and Prototype of an Automated System for Commercially Viable Production Using Micro Contact Printing," 2007.
- [46] S. Alom Ruiz and C. S. Chen, "Microcontact printing: A tool to pattern," *Soft Matter*, vol. 3, no. 2, p. 168, 2007.
- [47] A. Perl, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, "Microcontact Printing: Limitations and Achievements," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 22, pp. 2257–2268, Jun. 2009.
- [48] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Nanoimprint lithography," vol. 14, no. June, pp. 4129–4133, 1996.
- [49] B. D. Gates and G. M. Whitesides, "Replication of vertical features smaller than 2 nm by soft lithography.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 49, pp. 14986–7, Dec. 2003.
- [50] M. Whitesides, "Extending Microcontact Printing as a Microlithographic Technique," *Langmuir*, vol. 13, pp. 2059–2067, 1997.
- [51] B. Michel, a. Bernard, a. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, and H. Wolf, "Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, no. 5, pp. 697–719, 2001.
- [52] A. Carvalho, M. Geissler, H. Schmid, B. Michel, and E. Delamarche, "Self-Assembled Monolayers of Eicosanethiol on Palladium and Their Use in Microcontact Printing," *Langmuir*, no. 27, pp. 2406–2412, 2002.

- [53] G. Csucs, T. Ku, K. Feldman, F. Robin, N. D. Spencer, and C.-Zu, "Microcontact Printing of Macromolecules with Submicrometer Resolution by Means of Polyolefin Stamps," *Langmuir*, no. 11, pp. 6104–6109, 2003.
- [54] M. Geissler, H. Wolf, R. Stutz, E. Delamarche, U.-W. Grummt, B. Michel, and A. Bietsch, "Fabrication of Metal Nanowires Using Microcontact Printing," *Langmuir*, vol. 19, no. 15, pp. 6301–6311, Jul. 2003.
- [55] H. Li, B. V. O. Muir, G. Fichet, and W. T. S. Huck, "Nanocontact Printing: A Route to Sub-50-nm-Scale Chemical and Biological Patterning," *Langmuir*, vol. 19, no. 14, pp. 1963–1965, 2003.
- [56] R. Hull, T. Chraska, Y. Liu, and D. Longo, "Microcontact printing: new mastering and transfer techniques for high throughput, resolution and depth of focus," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 19, no. 1–2, pp. 383–392, Jan. 2002.
- [57] S. D. Evans and A. Ulman, "Surface potential studies of alkyl-thiol monolayers adsorbed on gold," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 170, no. 5–6, pp. 462–466, Jul. 1990.
- [58] H. A. Biebuyck and G. M. Whitesides, "Autophobic Pinning of Drops of Alkanethiols on Gold1," *Langmuir*, vol. 02138, no. 14, pp. 4581–4587, 1994.
- [59] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers," *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 1533–1554, Jan. 1996.
- [60] E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N. B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, and H. Biebuyck, "Transport Mechanisms of Alkanethiols during Microcontact Printing on Gold," *J. Phys. Chem. A*, vol. 5647, no. 98, pp. 3324–3334, 1998.
- [61] T. Kaufmann and B. J. Ravoo, "Stamps, inks and substrates: polymers in microcontact printing," *Polym. Chem.*, vol. 1, pp. 371–387, 2010.
- [62] B. G. Gu, G. Philipp, X. Wu, M. Burghard, A. M. Bittner, and S. Roth, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Microcontact-Printed Catalyst Patterns on Thin Si₃N₄ Membranes **," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 295–298, 2001.
- [63] E. Bou Chakra, B. Hannes, J. Vieillard, C. D. Mansfield, R. Mazurczyk, A. Bouchard, J. Potempa, S. Krawczyk, and M. Cabrera, "Grafting of antibodies inside integrated microfluidic-microoptic devices by means of automated microcontact printing," *Sens. Actuators. B. Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 278–286, Jun. 2009.

- [64] I. Elloumi-Hannachi, M. Maeda, M. Yamato, and T. Okano, "Portable microcontact printing device for cell culture.," *Biomaterials*, vol. 31, no. 34, pp. 8974–9, Dec. 2010.
- [65] T. E. Balmer, H. Schmid, R. Stutz, E. Delamarche, B. Michel, N. D. Spencer, and H. Wolf, "Diffusion of alkanethiols in PDMS and its implications on microcontact printing (muCP).," *Langmuir*, vol. 21, no. 2, pp. 622–32, Jan. 2005.
- [66] J. a Helmuth, H. Schmid, R. Stutz, A. Stemmer, and H. Wolf, "High-speed microcontact printing.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 29, pp. 9296–7, Jul. 2006.
- [67] J. E. Petzelka and D. E. Hardt, "Static load-displacement behavior of PDMS microfeatures for soft lithography," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 7, Jul. 2012.
- [68] A. P. Quist, E. Pavlovic, and S. Oscarsson, "Recent advances in microcontact printing.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 381, no. 3, pp. 591–600, Feb. 2005.
- [69] C. Y. Hui, a. Jagota, Y. Y. Lin, and E. J. Kramer, "Constraints on Microcontact Printing Imposed by Stamp Deformation," *Langmuir*, vol. 18, no. 4, pp. 1394–1407, Feb. 2002.
- [70] K. G. Sharp, G. S. Blackman, N. J. Glassmaker, A. Jagota, and C.-Y. Hui, "Effect of stamp deformation on the quality of microcontact printing: theory and experiment.," *Langmuir*, vol. 20, no. 15, pp. 6430–8, Jul. 2004.
- [71] A. Stagnaro, "Design and Development of a Roll-to-Roll Machine for Continuous High-Speed Microcontact Printing," MIT, 2008.
- [72] T. Burgin, V.-E. Choong, and G. Maracas, "Large Area Submicrometer Contact Printing Using a Contact Aligner," *Langmuir*, vol. 16, no. 12, pp. 5371–5375, Jun. 2000.
- [73] M. S. and R. D. M.M.J. Decré, R. Schneider¹, D. Burdinski, J. Schellekens, "Wave Printing (I) : Towards Large-Area, Multilayer Microcontact Printing.," *Mater. Res. Soc.*, vol. 2, pp. 5–7, 2004.
- [74] C. D. James, R. Davis, M. Meyer, a Turner, S. Turner, G. Withers, L. Kam, G. Banker, H. Craighead, M. Isaacson, J. Turner, and W. Shain, "Aligned microcontact printing of micrometer-scale poly-L-lysine structures for controlled growth of cultured neurons on planar microelectrode arrays.," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 47, no. 1, pp. 17–21, Jan. 2000.
- [75] GeSiM, "GeSiM description." .
- [76] GeSiM, "GeSiM microcontact printer." [Online]. Available: http://www.gesim.de/upload/PDFs/GESIM_uContactPrinter.pdf.

- [77] EVG, "EVG6200 description." .
- [78] EVG, "EVG@6200[∞] Infinity Semi-automated Bond Alignment System." .
- [79] E. Bou Chakra, B. Hannes, G. Dilosquer, C. D. Mansfield, and M. Cabrera, "A new instrument for automated microcontact printing with stamp load adjustment.," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 6, p. 064102, Jun. 2008.
- [80] "Description buse Lee Company." .
- [81] Vishay Group, "Load sensor technical sheet," 2011. [Online]. Available: <http://www.farnell.com/datasheets/1430771.pdf>.
- [82] I. AIT-ALI, "Développement et intégration de microcapteurs de pH et de température dans des dispositifs microfluidiques polymères," 2014.
- [83] X. Yo and M. Mrksi, "Microcontact Printing of Alkanethiols on Copper and Its Application in Microfabrication," *Langmuir*, pp. 601–603, 1996.
- [84] Y. Xia, N. Venkateswaran, D. Qin, J. Tien, and G. M. Whitesides, "Use of Electroless Silver as the Substrate in Microcontact Printing of Alkanethiols and Its Application in Microfabrication," *Langmuir*, vol. 6, pp. 363–371, 1998.
- [85] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices.," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–54, Dec. 2003.
- [86] N. B. Larsen, H. Biebuyck, E. Delamarche, and B. Michel, "Order in Microcontact Printed Self-Assembled Monolayers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, pp. 3017–3026, 1997.
- [87] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, "Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 13, pp. 4481–4483, 1983.
- [88] D. Prashar, "Self Assembled Monolayers -A Review," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 258–265, 2012.
- [89] Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft Lithography," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, no. 5, pp. 550–575, Mar. 1998.
- [90] S. Gout, "Localisation des dépôts métalliques electroless argent sur polyimide par micro-tamponnage," 2009.

- [91] J. C. Love, L. a Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology.*, vol. 105, no. 4. 2005, pp. 1103–69.
- [92] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, “Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 1805–34, May 2010.
- [93] C. D. Bain, E. B. Troughtoyt, Y. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, “Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 1, pp. 321–335, 1989.
- [94] a Del Campo and C. Greiner, “SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, no. 6, pp. R81–R95, Jun. 2007.
- [95] L. a Adamczyk and M. R. Anderson, “Impedance differences found with n-alkanethiol monolayers prepared by contact printing and solution adsorption.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, pp. 761–765, Aug. 2009.
- [96] T. Groenewald, “THE DISSOLUTION OF GOLD IN ACIDIC SOLUTIONS OF THIOUREA,” *Hydrometallurgy*, vol. 1, pp. 277–290, 1976.
- [97] C.-Y. Wei, “Masking with etch-resistant material, depositing metal electropositive with respect to chromium,” 1980.
- [98] B. Hannes, J. Vieillard, E. Bou Chakra, R. Mazurczyk, C. D. Mansfield, J. Potempa, S. Krawczyk, and M. Cabrera, “The etching of glass patterned by microcontact printing with application to microfluidics and electrophoresis,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 129, no. 1, pp. 255–262, Jan. 2008.
- [99] T. Christophe and C. Vieu, “Impression de Biomolécules par Lithographie douce , applications pour les Biopuces , de l ’ échelle Micrométrique à Nanométrique,” 2007.
- [100] A. Mata, A. J. Fleischman, and S. Roy, “Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems.,” *Biomed. Microdevices*, vol. 7, no. 4, pp. 281–93, Dec. 2005.
- [101] M. Charbonnier, M. Alami, M. Romand, L. De Sciences, and U. C. Bernard, “Plasma Treatment Process for Palladium Chemisorption onto Polymers before Electroless Deposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 2, pp. 472–480, 1996.

- [102] M. Alami, M. Charbonnier, and M. Romand, "Interest of NH₃ and N₂ plasmas for polymer surface treatment before 'electroless' metallization," *Plasmas Polym.*, vol. 1, no. 2, pp. 113–126, Jun. 1996.
- [103] M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Léonard, F. Bessueille, and M. Bouadi, "Palladium (+2) reduction: A key step for the electroless Ni metallization of insulating substrates by a tin-free process," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1623–1633, Dec. 2006.
- [104] B. D. Barker, "Electroless deposition of metals," *Surf. Technol.*, vol. 12, pp. 77–88, 1981.
- [105] G. O. Mallory and J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Orlando, FL: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- [106] S. E. Benalia, "Métallisation electroless des polymères par le cuivre : Application de plasma froid dans le pretraitement des surfaces," 2006.
- [107] K. H. Krishnan, S. John, K. N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, and P. M. Kavimani, "An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions — A Review Article," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37A, pp. 1917–1926, 2006.
- [108] G. O. Mallory and J. B. Hajdu, "Chapter 12 Fundamental Aspects of Electroless Copper Plating," in *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*, 1990, pp. 289–329.
- [109] M. Schlesinger and M. Paunovic, "Chap 17 - Electroless Deposition of Copper," in *Modern Electroplating*, 2011.
- [110] M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Léonard, and M. Bouadi, "Copper metallization of polymers by a palladium-free electroless process," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5478–5486, May 2006.
- [111] G. M. W. Rebecca J. Jackman, Jales L. Wilbur, "Fabrication of Submicrometer Features on Curbed Substrates by Microcontact Printing." pp. 664–666, 1995.
- [112] R. J. Jackman, S. T. Brittain, and G. M. Whitesides, "Fabrication of Three-Dimensional Microstructures by Electrochemically Welding Structures Formed by Microcontact Printing on Planar and Curved Substrates," *J. Micro*, vol. 7, no. 2, pp. 261–266, 1998.
- [113] G. M. W. Rebecca J. Jackman, Scott T. Brittain, Allan Adams, Mara G. Prentiss, "Design and Fabrication of Topologically Complex, Three-Dimensional Microstructures." pp. 2089–2091, 1998.

- [114] J. Park and B. Kim, "3D micro patterning on a concave substrate for creating the replica of a cylindrical PDMS stamp," *Microelectron. Eng.*, vol. 98, pp. 540–543, Oct. 2012.
- [115] T. Instrument, "Precision temperature sensors." .
- [116] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. Schueller, and G. M. Whitesides, "Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane).," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 23, pp. 4974–84, Dec. 1998.
- [117] G. M. W. David C Duffy, Oliver J A Schueller, Scott T Brittain, "Rapid prototyping of microfluidic switches in poly(dimethyl siloxane) and their actuation by electro-osmotic flow," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 9, pp. 211–217, 1999.
- [118] M. a Eddings, M. a Johnson, and B. K. Gale, "Determining the optimal PDMS–PDMS bonding technique for microfluidic devices," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 18, no. 6, p. 067001, Jun. 2008.
- [119] A. Ali, M. Hosseini, and B. B. Sahari, "A Review of Constitutive Models for Rubber-Like Materials," *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 3, pp. 232–239, 2010.
- [120] T. K. Kim, J. K. Kim, and O. C. Jeong, "Measurement of nonlinear mechanical properties of PDMS elastomer," *Microelectron. Eng.*, no. 8, pp. 1982–1985, Aug. 2011.
- [121] F. Gaudière, I. Masson, S. Morin-Grognet, O. Thoumire, J.-P. Vannier, H. Atmani, G. Ladam, and B. Labat, "Mechano-chemical control of cell behaviour by elastomer templates coated with biomimetic Layer-by-Layer nanofilms," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 8327–8337, 2012.
- [122] I. Penskiy, a P. Gerratt, and S. Bergbreiter, "Friction, adhesion and wear properties of PDMS films on silicon sidewalls," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, Oct. 2011.
- [123] M.-E. Vlachopoulou, a Tserepi, P. Pavli, P. Argitis, M. Sanopoulou, and K. Misiakos, "A low temperature surface modification assisted method for bonding plastic substrates," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 1, p. 015007, Jan. 2009.
- [124] V. Sunkara, D.-K. Park, H. Hwang, R. Chantiwas, S. a Soper, and Y.-K. Cho, "Simple room temperature bonding of thermoplastics and poly(dimethylsiloxane).," *Lab Chip*, vol. 11, no. 5, pp. 962–5, Mar. 2011.
- [125] J. W. McBain and D. G. Hopkins, "On Adhesives and Adhesive action," *J. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 2, pp. 188–204, 1925.

- [126] S. Dalbin and N. Pommier, "Métallisation des plastiques - Préparation par voie chimique," *Tech. l'Ingénieur*, no. 0, 2009.
- [127] I. Guesmi, "Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur," 2012.
- [128] Maëlénn Aufrey, "Fascicule : Adhésion et Adhérence des Matériaux," 2009.
- [129] J. Boulanger, "Tolérances et écarts dimensionnels, géométriques et d'états de surface," *Tech. l'Ingénieur*, no. 0, 1991.
- [130] B. Raphet, "États de surface - Caractérisation," *Tech. l'Ingénieur*, 2008.
- [131] G. Béranger and H. Mazille, "Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés," *Tech. l'Ingénieur*, no. 0, 2005.
- [132] M. Wéry, "Décapage mécanique des surfaces métalliques," *Tech. l'Ingénieur*, 2002.
- [133] G. Béranger and H. Mazille, "Revêtements et traitements de surface . Approche technologique," *Tech. l'Ingénieur*, 2005.
- [134] S. Gout, J. Coulm, D. Léonard, and F. Bessueille, "Applied Surface Science Silver localization on polyimide using microcontact printing and electroless metallization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 716–723, 2014.
- [135] X. D. Huang, S. M. Bhangale, P. M. Moran, N. L. Yakovlev, and J. Pan, "Surface modification studies of Kapton \square HN polyimide films," *Polym. Int.*, vol. 52, no. 7, pp. 1064–1069, Jul. 2003.
- [136] S. Park, E. Lee, and S. Kwon, "Influence of Surface Treatment of Polyimide Film on Adhesion Enhancement between Polyimide and Metal Films," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 188–192, 2007.
- [137] K. UMEHARA, K. SHINBO, T. SAITO, S. ARIIZUMI, K. KOBAYAKAWA, and Y. SATO, "Electroless Copper Plating on Liquid Polymer Films," *Japan Inst. Electron. Packag.*, vol. 7, no. 4, pp. 328–332, 2004.
- [138] R. Tournier, "Polissage mécanique," *Tech. l'Ingénieur*, no. 0, 1982.
- [139] Z. Chen, X. Xu, C. C. Wong, and S. Mhaisalkar, "Effect of plating parameters on the intrinsic stress in electroless nickel plating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 170–176, Apr. 2003.

- [140] S. Bamberg, L. K. Perry, B. Muir, A. Abuzir, F. Brünig, and R. Brünig, "The effect of nickel on the strain evolution in chemical copper films," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 6935–6941, Sep. 2012.
- [141] R. Brünig, B. Muir, E. McCalla, É. Lempereur, F. Brünig, and J. Etzkorn, "Strain in electroless copper films monitored by X-ray diffraction during and after deposition and its dependence on bath chemistry," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 13, pp. 4377–4383, Apr. 2011.
- [142] R. Brünig, A. Sibley, T. Sharma, D. A. Brown, T. Demay, F. Brünig, and T. Bernhard, "Stress of electroless copper deposits on insulating and metal substrates," *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 136–142, 2014.
- [143] S. Bamberg, L. K. Perry, B. Muir, A. Abuzir, F. Brünig, and R. Brünig, "The effect of nickel on the strain evolution in chemical copper films," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 23, pp. 6935–6941, Sep. 2012.
- [144] T. Hanabusa, K. Kusaka, and O. Sakata, "Residual stress and thermal stress observation in thin copper films," *Thin Solid Films*, vol. 459, pp. 245–248, Jul. 2004.
- [145] P. Krawczak, "Essais mécaniques des plastiques - Essais rhéologiques et thermiques," *Tech. l'Ingénieur*, 2000.
- [146] P. Delobelle, "Sur la détermination des propriétés mécaniques des matériaux pour les applications MEMS et MOEMS."
- [147] P. Bastien and P. Azou, "Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension," in *Proceedings of the First World Metallurgical Congress*, 1952.
- [148] S. Nakahara and Y. Okinaka, "Microstructure and Ductility of Electroless Copper Deposits," *Acta Metall.*, vol. 31, no. 5, pp. 713–724, 1983.
- [149] D. Nguyen, A. W. Thompson, and I. M. Bernstein, "Microstructural Effects on Hydrogen Embrittlement in a High Purity 7075 Aluminum Alloy," *Acta Metall.*, vol. 35, no. 10, pp. 2417–2425, Oct. 1987.
- [150] J. E. Graebner and Y. Okinaka, "Molecular Hydrogen in Electroless Copper Deposits," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 36, 1986.
- [151] Y. Okinaka and S. Nakahara, "Hydrogen Embrittlement of Electroless Copper Deposits," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 4, pp. 475–478, 1976.

- [152] Y. Jeon and K. Paik, "Stresses in Electroless Ni-P Films for Electronic Packaging Applications," *IEEE Trans. components Packag. Technol.*, vol. 25, no. 1, pp. 169–173, 2002.
- [153] J. Y. Song and J. Yu, "Residual stress measurements in electroless plated Ni-P films," *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1–2, pp. 167–172, Aug. 2002.
- [154] H. Kreye, D. Isheim, R. Kirchheim, and F. Mu, "NANOCRYSTALLINE Ni \pm 3.6 at.% P AND ITS TRANSFORMATION SEQUENCE STUDIED BY ATOM- PROBE FIELD-ION MICROSCOPY," *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 933–941, 2000.
- [155] Y. Zhang, K. Sun, and Y. Wu, "Structure and Properties of Electroless Ni Deposits," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 342–346, 1996.
- [156] I. Apachitei and J. Duszczyk, "Hydrogen evolution, incorporation and removal in electroless nickel composite coatings on aluminium," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, pp. 837–843, 1999.
- [157] J. J. Kim, C. H. Lee, and S. H. Cha, "Self-annealing effect of electrolessly deposited copper thin films based on Co(II)-ethylenediamine as a reducing agent," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 22, no. 1, 2004.
- [158] J. Franke, "Materials for 3D-MID," in *Three-Dimensional Molded Interconnected Devices (3D-MID) Materials, Manufacturing, Assembly, and Applications for injection Molded Circuit Carriers*, 2014.

Annexe A

L'encre utilisée pour passiver une couche métallique dans le protocole de μ TP passif est composée de :

1. Pour une concentration de 5mM, disperser 143mg d'ODT (Acros n-Octadecyl mercaptan, 96%) dans 100mL d'isopropanol,
2. Disperser l'ODT durant 30min aux ultrasons.

La solution de gravure d'or est composée de :

1. 0,23g de thiourée (Thiourea $\geq 99\%$, extra pure),
2. 0,8g de nitrate de fer (Roth Iron(III) nitrate nonahydrate $\geq 96\%$, pure),
3. 100mL d'eau désionisée,
4. Ajuster le pH de la solution à 2 en ajoutant quelques gouttes d'HCL.

L'encre n°1 dans le protocole de μ TP actif est composée de :

1. Pour une solution de 1mM, disperser 18 μ L d'Octanethiol (Sigma Aldrich C8) dans 100mL d'isopropanol,
2. Disperser le C8 durant 30min aux ultrasons.

L'encre n°2, à base de palladium, dans le protocole de μ TP actif est brevetée sous le numéro : WO2014128186A1.

La formulation pour 1L de bain de métallisation electroless de NiP est la suivante :

1. 36g de nickel hexahydrate,
2. 10g d'hypophosphite de sodium,
3. 29mL d'acide lactique,
4. 1L d'eau désionisée,
5. Ajuster le pH à 5 en ajustant des pastilles de soude.

La formulation du bain de métallisation electroless de Cu n'est pas connue car c'est un bain commercial (Dow Chemical) : Circuposit 4500

Annexe B

Les simulations de la déformation du tampon sous contraintes ont été effectuées à l'aide du logiciel COMSOL module « structural mechanics » avec un modèle quasi-statique. Un modèle 2D présentant une géométrie typique des simulations effectuées, est présenté Figure 126.

Le modèle est composé d'un tampon (PDMS), présentant un motif de 250 μm de hauteur par 500 μm de largeur, surmonté par le substrat rigide (de l'acier dans les simulations). Afin de minimiser le temps de calcul, le modèle a été simplifié de part ses symétries. Ainsi, seule la partie droite du modèle est conservée.

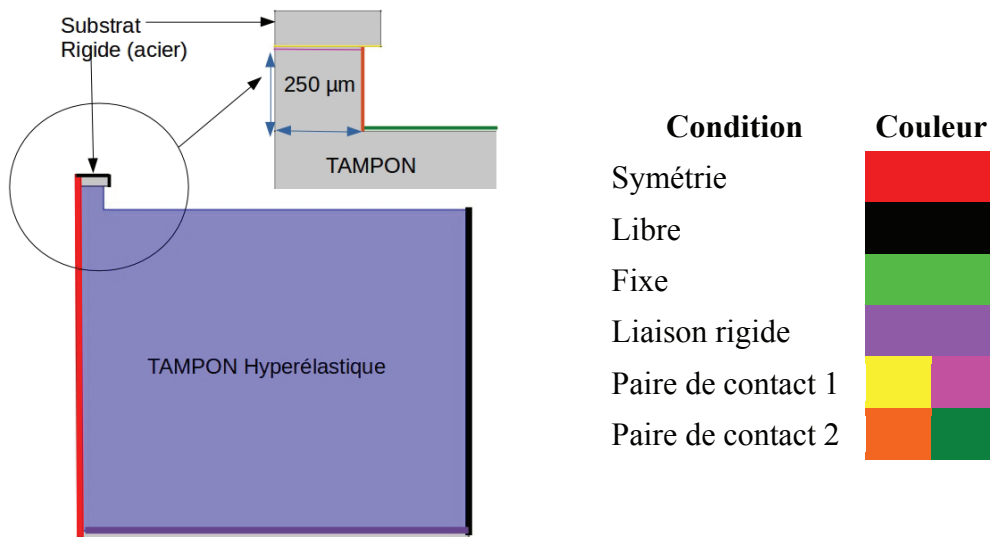


Figure 126 – Modèle 2D et conditions aux limites

Les conditions aux limites choisies sont présentées Figure 126. En particulier, deux zones de contact (paire de contact 1 et 2) ont été définies. En première approximation, pour le contact tampon-substrat (paire de contact 1), le coefficient de friction statique $\mu_{\text{stat}} = 0,5$ du PDMS sur du silicium a été utilisé [1].

Pour les parties du motif, entrant en contact avec la base du tampon (paire de contact 2), le coefficient de friction statique PDMS-PDMS $\mu = 1.2$ a été choisi.

Le PDMS est considéré comme un matériau hyperélastique. Les modèles de Mooney Rivlin ou d'Odgen ont été employés pour calculer sa déformation. Ces modèles semblent plus pertinents qu'un modèle Néo-Hookéan dans le cas de larges déformations [2]. Les paramètres Mooney Rivlin et Odgen utilisés correspondant à un mélange base-durcisseur de 10/1 sont présentés Figure 127 [2].

Material model	Material constants ^a	PDMS-AB (base polymer: curing agent)		
		5:1	10:1	15:1
Neo-Hookean	C_{10} (MPa)	0.208978	0.0705019	0.0929535
Mooney-Rivlin	C_{10} (MPa)	0	0.0308307	0.0013643
	C_{01} (MPa)	0.1342	0	0.0878638
	C_{11} (MPa)	0.0889167	0.0269727	0.0109259
Ogden	μ_1 (MPa)	0.0003428	63.4885	0.244339
	μ_2 (MPa)	0.131615	0.041103	0.0146323
	α_1	7.7991	6.371e-10	1.01795
	α_2	3.6718	3.81166	3.74094
	Bulk modulus (MPa)	1214.84	962	739

Figure 127 – Paramètres Neo-Hookean, Mooney-Rivlin et Ogden pour le PDMS Sylgard 184

Le maillage choisi est triangulaire (extremely fine option).

Le calcul est itératif. Il est réalisé en comprimant progressivement le tampon, le substrat étant déplacé de haut en bas. Après un pas de compression, la déformation du tampon est calculée et sert de condition initiale pour l'étape de calcul suivante. Le substrat est à nouveau déplacé pour obtenir à nouveau sa déformation. Ainsi, la déformation du tampon est simulée. (Modèle Quasi-statique). Un exemple de résultat de simulation est présenté Figure 128.

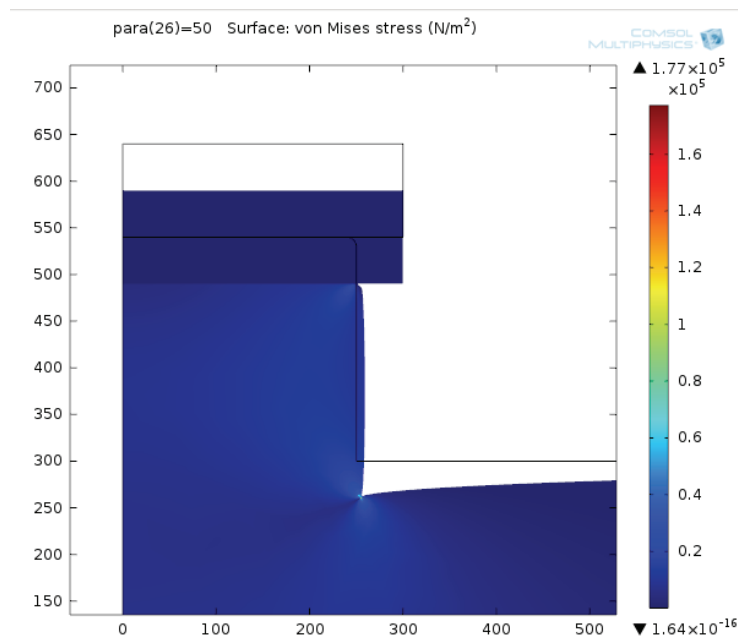


Figure 128 – Exemple de la simulation de la déformation du motif avec un déplacement du substrat de $50\mu\text{m}$

[1] I Penskiy, A P Gerratt and S Bergbreiter Friction, adhesion and wear properties of PDMS films on silicon sidewalls • *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Volume 21, number 10, 2011

[2] Kim, Tae Kyung, Jeong Koo Kim, and Ok Chan Jeong. "Measurement of nonlinear mechanical properties of PDMS elastomer." *Microelectronic Engineering* 88.8 (2011): 1982-1985.

Résumé

L'enjeu de ce travail est la réalisation de circuits électroniques sur des pièces polymères injectées à forme 3D, appelées MIDs, par microtamponnage (μ TP). Le μ TP, est une technique de localisation de substances (chimiques ou biologiques) par contact mécanique d'un tampon structuré sur un substrat.

Il permet de localiser les pistes conductrices des MIDs en utilisant deux protocoles : le μ TP passif et le μ TP actif. La première méthode consiste à déposer de manière localisée un thiol par μ TP sur la surface de la pièce préalablement métallisée. Le thiol permet de protéger les pistes métalliques qui doivent être conservées après gravure humide. Dans la seconde, un catalyseur (du palladium) est déposé par μ TP, suivi de la métallisation électroless des pistes.

La problématique du μ TP 3D a été étudiée à l'aide d'un tampon épousant la forme de la pièce. Nos résultats expérimentaux couplés à des simulations par éléments finis de la déformation du tampon lors de sa compression au moment du contact avec la pièce, nous ont permis de déterminer les paramètres clefs du procédé : l'alignement du tampon par rapport à la pièce, la gestion du contact et la fabrication du tampon.

Il a été mis en évidence que la tolérance de l'alignement est de l'ordre de $100\mu\text{m}$ pour des motifs structurés de $250\mu\text{m}$ de hauteur. Un tampon composé d'un support rigide surmonté d'une couche mince structurée permet de limiter ses déformations lors de sa compression.

Les enseignements tirés nous ont permis de réaliser nos premiers circuits par μ TP à l'aide d'une machine originale développée au laboratoire. La problématique de l'épaississement des couches de cuivre adhérentes sur des pièces en LCP est également abordée, un protocole d'épaississement ayant été validé.

Abstract

The main challenge of this work was the production of electronic circuits on injected 3D-shaped polymer components, called MIDs, by microcontact printing (μ CP). μ CP is a substance (chemical or biological) localisation technique through mechanical contact between a patterned stamp and a substrate.

It enables the MIDs' conductor tracks to be located using two techniques: passive μ CP and active μ CP. The first method involves locally depositing a thiol by μ CP on the substrate's surface, which has previously been coated with a thin metallic film. The thiol protects the metallic tracks, which must be preserved after wet chemical etching. Regarding the second method, a catalyst (palladium) is deposited by μ CP, followed by the electroless metallisation of the tracks.

The 3D μ CP issue was studied using a stamp, which matched the shape of the substrate. Our experimental results combined with finite element simulations of stamp deformation during compression and whilst in contact with the substrate, revealed the key parameters of the process: stamp/substrate alignment, contact control and stamp manufacturing.

We found that the alignment tolerance was around $100\mu\text{m}$ for a $250\mu\text{m}$ thickness structured design. A stamp with a rigid support covered in a structured thin film minimises deformation during compression.

Thanks to the lessons learned, we carried out our first circuits using μ CP with a new machine, which was developed in the laboratory. We also addressed the problem of thickening adhesive copper layers on LCP components, as a thickening procedure had already been validated.