



HAL
open science

Microcapteurs de particules à base de micropoutres pour le contrôle de la qualité de l'air dans un véhicule automobile

Simon Grall

► **To cite this version:**

Simon Grall. Microcapteurs de particules à base de micropoutres pour le contrôle de la qualité de l'air dans un véhicule automobile. Electronique. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0038 . tel-02163358

HAL Id: tel-02163358

<https://theses.hal.science/tel-02163358>

Submitted on 24 Jun 2019

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 : XXX

THÈSE

Présentée à

L'Université de Bordeaux

École doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

Par **Simon GRALL**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Électronique

Microcapteurs de particules à base de micropoutres pour le contrôle de la qualité de l'air dans un véhicule automobile

Soutenue le : 27 Mars 2019

Après avis de :

Mme. Gaëlle LISSORGUES	Professeur à L'ESIEE - Paris	Rapporteur
Mr. Jean-Paul VIRICELLE	Directeur de Recherches à l'ENSM - Saint-Étienne, SPIN	Rapporteur

Devant la commission d'examen composée de :

Mr. Skandar BASROUR	Professeur à l'Université Grenoble Alpes	Président du Jury
Mr. Mohamed SAADAOU	Chargé de Recherches à l'ENSM - Saint-Étienne, Gardannes	Examineur
Mr. Xavier HOCHART	Ingénieur de Recherches chez Temex Ceramics (Exxelia)	Examineur
Mr. Vincent AUBRY	Ingénieur de Recherches chez Groupe PSA	Invité
Mme. Hélène DEBÉDA	Maître de Conférences HDR à l'Université de Bordeaux	Directrice de Thèse
Mme. Isabelle DUFOUR	Professeur à l'Université de Bordeaux	Co-directrice de Thèse

Remerciements

*C*ES travaux n'auraient jamais vu le jour sans la volonté, la persévérance et les conseils prodigués par Hélène Debéda et Isabelle Dufour, co-directrices de cette thèse et que je remercie également pour leur soutien autant que pour leurs critiques, qui m'ont aidé à grandir professionnellement et humainement. I thank Onuma Santawitee, for her support in everyday life, and for all the fun occuring from Thai-French cultural misunderstandings. Je remercie également Isabel Rua, pour son frespagnol, sa bonne humeur et tous ces cafés avancés lors de durs après-midi passés à travailler à la cafétéria (...). Je remercie Serge Destor pour partager son temps entre dix projets et avoir tout de même accepté d'être embêté par mes idées folles (-ment pénibles à réaliser). Je serais toujours reconnaissant à Bernard Plano pour son aide, son enseignement et les galéjades racontées autour du MEB. J'ai également une dette qui sera difficile à rembourser envers Claude Lucat, pour les nombreux échanges que nous avons eu et pour m'avoir fait profiter de son expérience. Je remercie Marie-Pascale Stempin, Isabelle Favre et Jean-Yves Deletage pour leur patience et leur aide inestimable sur les parties expérimentales de ces travaux. Je tiens également à remercier Éric Nailloux, pour avoir apporté son savoir-faire de souffleur de verre et ses avis lors de la réalisation des bancs de tests. Je remercie enfin Pierre Coly, Luis Iglesias, Marco Perera, Bruno Flament, Frank Bokeloh, Yuanci Zhang, Romain Mathieu et tous les autres membres de l'IMS pour ces trois années passées au laboratoire, qui resteront mémorables grâce à vous.

Table des matières

Introduction générale	1
I État de l'art sur les capteurs gravimétriques de microparticules aéroportées	3
1.1 Motivations et contexte	4
1.1.1 Pollution liée aux microparticules	4
1.1.2 Nature des particules fines	8
1.1.3 Types de capteurs existants	8
1.2 Capteurs gravimétriques	13
1.2.1 Capteurs utilisant la propagation d'ondes acoustiques	13
1.2.2 Résonateurs MEMS	17
1.2.3 Tableau récapitulatif	21
1.3 Travaux précédents sur les résonateurs MEMS imprimés à l'IMS	22
1.3.1 Procédé de fabrication couches épaisses sérigraphiées multicouches	22
1.3.2 Capteurs de gaz résonants	22
1.4 Améliorations souhaitées pour la détection de particules	24
1.4.1 Dissociation et collection des particules	25
1.4.2 Réutilisation des capteurs	28
1.5 Conclusion : travaux proposés	30
II Fabrication de micropoutres résonantes en technologie hybride couches épaisses	31
2.1 Agencement des couches et géométrie	33
2.2 Technologie hybride couches épaisses	35
2.2.1 Sérigraphie	35
2.2.2 Traitements thermiques	42
2.3 Couche sacrificielle	43
2.3.1 Encre à base de carbonate de strontium (SrCO_3)	43
2.3.2 Encre à base de polyester (ESL244T)	44
2.3.3 Encre à base de maïs	44
2.4 Encre PZT	46
2.4.1 Composition	46
2.4.2 Optimisations	46

2.4.3	Impressions du plot et de la partie libérée	48
2.5	Électrodes	49
2.5.1	Encre à base d'or	49
2.5.2	Encre à base d'argent-palladium	49
2.6	Jonction plot-couche sacrificielle	51
2.6.1	Épaisseur plot/couche sacrificielle	51
2.6.2	Alignement plot/couche sacrificielle	51
2.6.3	Ordre et direction d'impression	51
2.7	Frittage et densification	52
2.7.1	Pression isostatique	52
2.7.2	Frittage	53
2.7.3	Densification	55
2.8	Interactions entre les couches	61
2.8.1	Compatibilité PZT-AgPd	61
2.8.2	PZT broyé : fissures dans l'électrode supérieure	63
2.8.3	Solvants et couche sacrificielle	65
2.9	Conclusion	68

III Méthodes d'acquisition et caractérisations électromécaniques 69

3.1	Piézoélectricité et résonance des micropoutres	70
3.1.1	Piézoélectricité et PZT	70
3.1.2	Polarisation	70
3.1.3	Mode de résonance	71
3.2	Méthode d'acquisition	73
3.2.1	Acquisition des données	73
3.2.2	Modèle électrique et traitement des données	74
3.3	Cellules d'acquisition	80
3.3.1	Contacts électriques	80
3.3.2	Cellules utilisées	82
3.3.3	Carte électronique	85
3.4	Problèmes rencontrés	90
3.4.1	Effet de dispersion des ondes acoustiques	90
3.4.2	Puissance d'actionnement et non-linéarité	90
3.5	Caractérisations électromécaniques	93
3.5.1	Fréquences de résonance	93
3.5.2	Fréquence de résonance théorique et module d'Young	95
3.5.3	Sensibilités théoriques	98
3.5.4	Sensibilité réelle	98
3.6	Conclusion	102

IV	Grandeurs d'influence et bancs de tests sous particules	103
4.1	Grandeurs d'influence	104
4.1.1	Tests en enceinte climatique	104
4.1.2	Humidité	105
4.1.3	Température	109
4.1.4	Débit	112
4.2	Bancs de tests	113
4.2.1	Description générale	113
4.2.2	Génération de particules par agitation	115
4.2.3	Expériences de détection des particules	117
4.2.4	Concentrations massiques	123
4.3	Conclusion	124
	Conclusion générale et perspectives	125
	Annexes	129
A	Annexes Chapitre II	131
B	Annexes Chapitre III	153
C	Annexes Chapitre IV	163

Introduction générale

La pollution de l'air est devenue un problème global et concerne directement la santé de près d'un individu sur deux dans le monde. Les particules fines sont probablement la partie la plus visible de cette pollution, avec les fameux brouillards de «smog» rapportés lors des pics de pollution dans les grandes agglomérations, notamment asiatiques. Parmi les zones spécifiquement exposées à la pollution aux particules fines, les alentours des grands axes routiers figurent en bonne position, ce qui fait des usagers de la route des individus particulièrement exposés. Dans ce contexte, le Groupe automobile PSA (regroupant les marques Peugeot, Citroën, DS, Vauxhall et Opel), qui finance ces travaux de thèse CIFRE, s'intéresse à la possibilité d'incorporer des capteurs de pollution dans leurs véhicules, ce qui permettrait de mieux gérer les flux d'air entre l'intérieur et l'extérieur de l'habitacle, et de limiter ainsi l'exposition des usagers aux polluants en cas de pic de pollution.

Les capteurs de gaz dédiés au contrôle de la qualité de l'air, mesurant des gaz plus ou moins toxiques tels que l'ozone, le dioxyde d'azote, les oxydes de soufre, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont commercialisés et sont principalement basés sur des mesures conductimétriques et électrochimiques. Les capteurs de particules fines sont à un stade de développement moindre et la détection se fait principalement avec des capteurs de particules optiques, se basant sur la diffraction de la lumière. Ces derniers sont performants mais restent relativement chers et encombrants, i.e. peu adaptés à une intégration en masse dans les véhicules.

Les transducteurs MEMS (MicroElectroMechanical Systems) sont largement étudiés pour des applications gravimétriques, pour la détection de gaz ou de particules. Ces détecteurs sont principalement basés sur des mesures relatives du décalage de la fréquence de résonance f_0 du capteur, en réponse notamment aux changements de la masse déposée sur celui-ci. Les mesures de gaz sont possibles et rendues sélectives le plus souvent à l'aide de couches sensibles qui permettent l'absorption spécifique du gaz ciblé. Les capteurs de particules gravimétriques, qui ne nécessitent quant à eux pas de couche sensible, sont de plus en plus étudiés et donnent des résultats prometteurs. Les transducteurs MEMS résonants ont donc le potentiel pour la fabrication d'une puce unique qui permettrait la mesure de tous les principaux polluants atmosphériques (gaz et particules).

Parmi ces transducteurs résonants, les micropoutres en silicium restent attractives, permettant des résonances avec des facteurs de qualité Q très élevés et des capteurs légers, laissant donc espérer des

sensibilités massiques relatives élevées. D'autre part, la fabrication additive d'impression par sérigraphie serait une alternative pour une production moins chère, plus rapide et à aussi grande échelle que ce que permettent les procédés de micro-usinage du silicium. Pour ces micropoutres, l'actionnement et la lecture de f_0 sont possibles par effet piézoélectrique. Si les matériaux piézoélectriques polymères et inorganiques sans plomb donnent des résultats en constante progression, les céramiques de titano-zirconate de plomb (PZT) possèdent encore les meilleures propriétés parmi les matériaux piézoélectriques.

L'équipe PRIMS (PRInted Microelectromechanical Systems) du Laboratoire IMS (Intégration du Matériau au Système) possède un savoir-faire sur les microcapteurs en couches épaisses sérigraphiées pour la détection de gaz. Menés au sein de l'Open Lab regroupant le Laboratoire IMS et le Groupe PSA, les travaux présentés ici proposent la fabrication de capteurs de particules fines de type micropoutres en PZT. Les micropoutres à base de PZT intégrant actionnement et lecture piézoélectrique sont réalisées par sérigraphie successive d'une couche sacrificielle puis des électrodes et de la couche active de PZT. Une co-cuisson permet ensuite de densifier la céramique de PZT, de libérer la micropoutre et de pouvoir l'utiliser comme capteur gravimétrique résonant.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres :

Le Chapitre I présente tout d'abord le contexte et les motivations pour le développement de tels capteurs, et incorpore un état de l'art sur les capteurs de particules fines. Les verrous technologiques pour cette nouvelle application de capteurs gravimétriques à base de micropoutres PZT sont présentés.

Le Chapitre II détaille la fabrication des capteurs à base de micropoutres en technologie hybride couches épaisses. La fabrication comprend le développement de plusieurs géométries, le test de différentes natures de couches sacrificielles et d'électrodes, ainsi que la caractérisation diélectrique et microstructurale des capteurs fabriqués.

Le Chapitre III développe les caractérisations électromécaniques avec la fabrication de cellules d'acquisition dédiées et la mise au point de méthodes de mesures plus performantes. Les bruits et les fréquences de résonance sont estimés et ces dernières comparées avec les prédictions d'un modèle analytique simple.

Le Chapitre IV est consacré à l'étude des grandeurs d'influence que sont l'humidité, la température et le débit. Des bancs de tests sont également développés pour prouver la faisabilité de la détection de particules fines à l'aide de micropoutres sérigraphiées.

Chapitre I

État de l'art sur les capteurs gravimétriques de microparticules aéroportées

1.1	Motivations et contexte	4
1.1.1	Pollution liée aux microparticules	4
1.1.2	Nature des particules fines	8
1.1.3	Types de capteurs existants	8
1.2	Capteurs gravimétriques	13
1.2.1	Capteurs utilisant la propagation d'ondes acoustiques	13
1.2.2	Résonateurs MEMS	17
1.2.3	Tableau récapitulatif	21
1.3	Travaux précédents sur les résonateurs MEMS imprimés à l'IMS	22
1.3.1	Procédé de fabrication couches épaisses sérigraphiées multicouches	22
1.3.2	Capteurs de gaz résonants	22
1.4	Améliorations souhaitées pour la détection de particules	24
1.4.1	Dissociation et collection des particules	25
1.4.2	Réutilisation des capteurs	28
1.5	Conclusion : travaux proposés	30

1.1 Motivations et contexte

L'augmentation de la pollution de l'air fait émerger la nécessité de mesurer un indice de qualité de l'air. Cet indice rassemblerait les données concernant les principaux gaz polluants (CO, CO₂, CH₄, Ozone, NO_x, SO_x) ainsi que celles concernant les particules fines (PM, de l'anglais «Particulate Matter») en suspension dans l'air, qui représentent les principaux risques pour la santé.

Il n'existe actuellement aucun outil de mesure embarqué permettant la mesure de toutes ces grandeurs en se basant sur une même technologie. Si le secteur automobile s'est déjà largement intéressé à la mesure des particules dans les gaz d'échappement [1–4], la mesure de la qualité de l'air dans l'habitacle devient également une préoccupation importante. Le Groupe PSA, qui a participé au financement de ces travaux, s'intéresse de près à la possibilité de développer un capteur combiné de gaz et de particules fines permettant la mesure d'un indice de la qualité de l'air pour l'habitacle.

La majeure partie des capteurs de particules fines embarqués se fait encore par diffractométrie laser, et la plupart des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques opèrent à des températures élevées et sont sensibles à plusieurs gaz en même temps, ce qui peut causer des problèmes de diaphonie («cross-talk») [5]. Il a été démontré que les micropoutres résonantes pouvaient être employées comme capteurs sélectifs d'aérosols organiques [6–9] et de gaz [9–14] grâce au dépôt d'une couche sensible à la cible du capteur. L'utilisation de réseaux de capteurs gravimétriques (Figure I.1) [6, 15–17] combinés avec des couches sensibles montre des résultats prometteurs pour la détection de multiples gaz. Si de nombreux travaux ont été faits sur la détection des particules fines à l'aide de capteurs gravimétriques, il n'existe pas à ce jour de capteur combiné permettant la mesure de différents gaz et de particules fines au sein d'un même composant.

1.1.1 Pollution liée aux microparticules

La pollution de l'air est un enjeu majeur depuis plusieurs années avec la prise de conscience de la dangerosité des rejets industriels, agricoles, liés au transports et à la production d'énergie. En témoignent les tendances d'émissions de particules fines en Europe (Figure I.2) et l'intensification des efforts de recherche des grandes puissances (Figure I.3), notamment la Chine et l'Inde, concernées au premier degré.

Il existe de multiples sources d'émissions de microparticules différentes, générant des particules de différentes natures qui ont des effets sur la santé humaine et sur le climat [18, 19]. La Figure I.4 indique la provenance des PM de diamètre inférieur à 10 µm (PM10) et 2,5 µm (PM2.5) par secteur en Europe. La Figure I.5 montre la répartition globale des PM2.5 mesurées par satellite. Les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [20] sont rappelées Tableau I.1. Les principaux endroits pollués de la planète se trouvent dans le centre et la moitié Nord de l'Afrique, dans les états du Golf Arabique, ainsi qu'en Chine et en Inde. Les observations en milieu désertique (Afrique du Nord, Golf

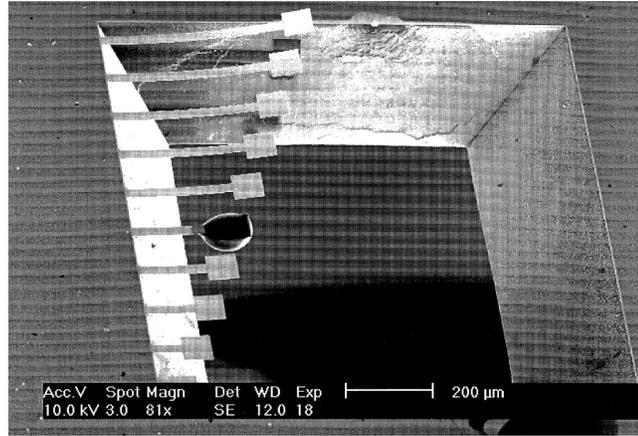


FIGURE I.1 – Réseau de micropoutres en silicium de différentes longueur. Une des micropoutres est recouverte de PDMS ($[\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n$) sur sa partie carrée. Issu de [6]

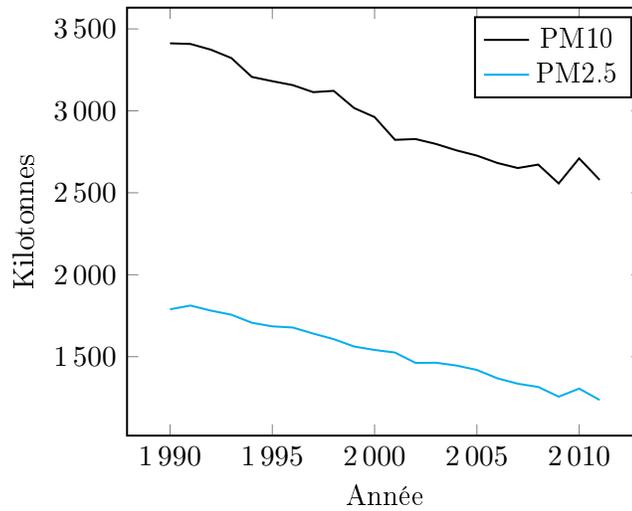


FIGURE I.2 – Évolution des émissions de PM en Europe depuis 1990. [24]

Arabique) sont à nuancer, leur origine étant fortement liée à la présence de déserts [21]. Actuellement, la technologie de détection de microparticules la plus performante est optique avec l'analyse diffractométrique. Elle nécessite cependant de coûteux et volumineux équipements [22,23].

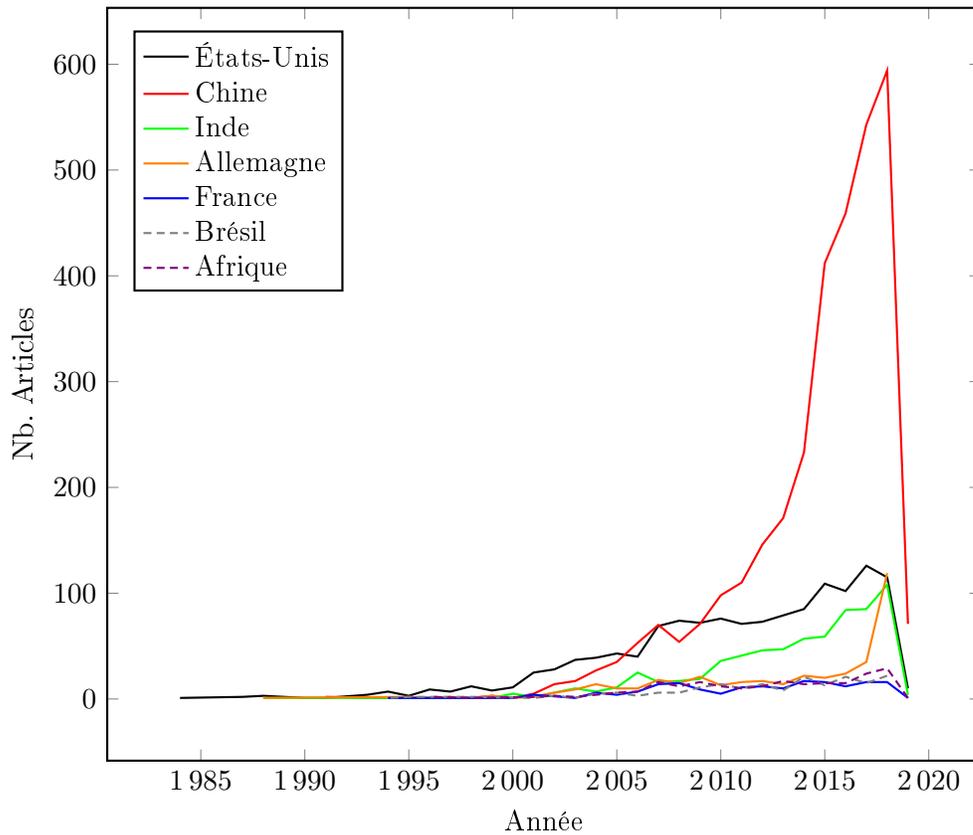


FIGURE I.3 – Résultats de recherche d’articles sur Scopus pour les mots clefs «PM+particulate+matter+[nom du pays/continent]».

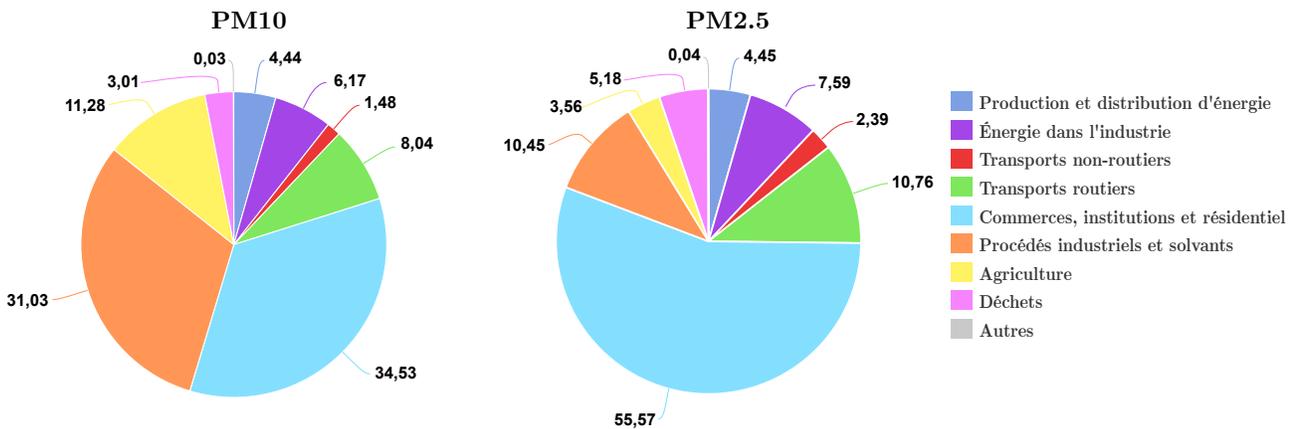


FIGURE I.4 – Origine des PM10 et PM2.5 en Europe par secteur en 2018. [25]

TABLE I.1 – Recommandations de l’OMS pour l’exposition aux particules fines (PM).

PM	Seuil d’exposition recommandé ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Moyenne sur 24h	Moyenne annuelle
PM 2.5	25	10
PM 10	50	20

Particulate matter forecasts - Sunday 27 Jan 2019, 00 UTC VT Sunday 27 Jan 2019, 03 UTC Step 3
© ECMWF 2019

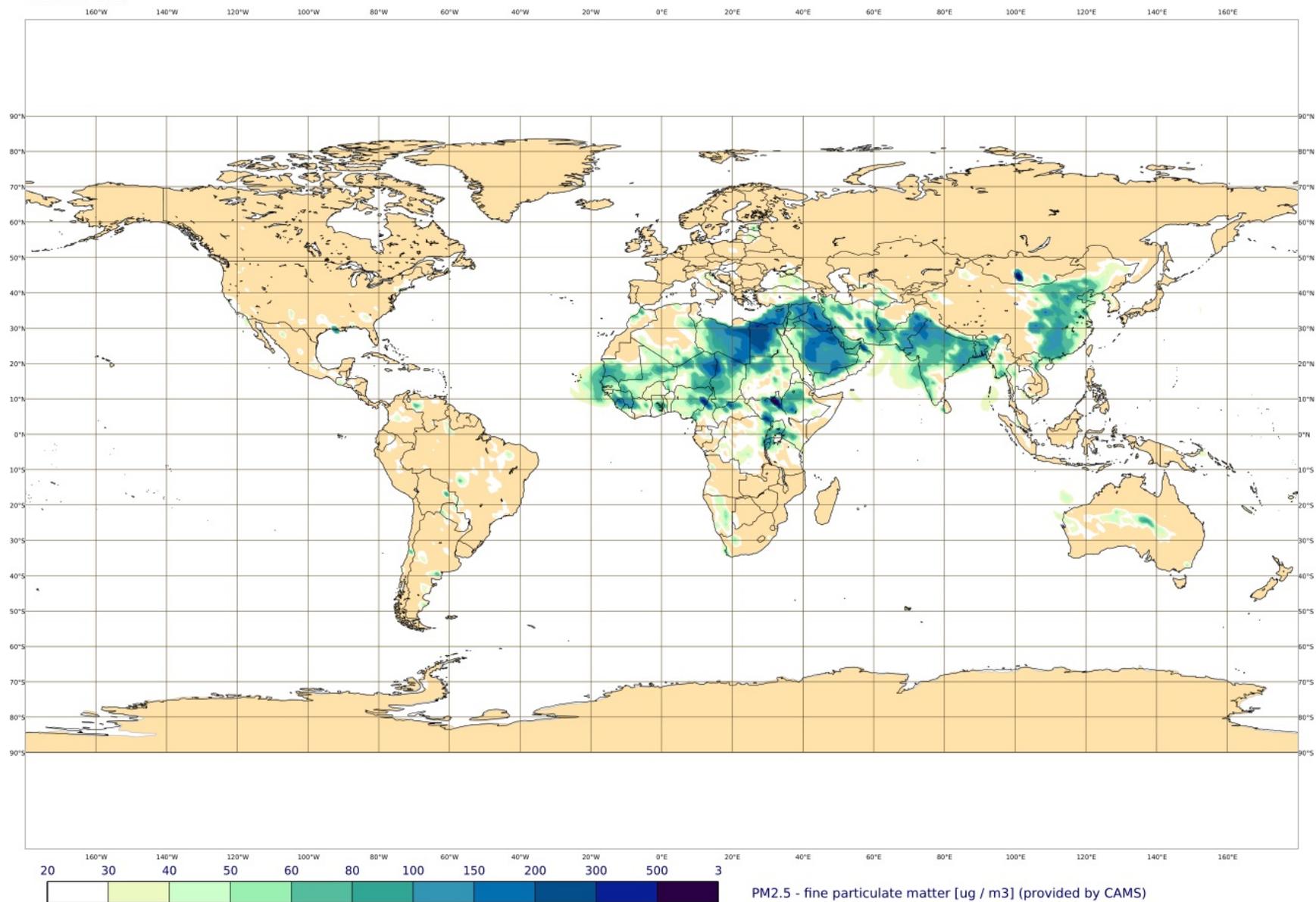


FIGURE I.5 – Concentration et répartition estimées par satellite des PM2.5 dans le monde, le 27/01/2019 [26].

1.1.2 Nature des particules fines

L'impact sur la santé humaine des particules fines est lié à leurs tailles et leurs natures. Les particules fines sont de natures très diverses (particules carbonées, métaux lourds, acides, allergènes,...) et leurs proportions respectives fonction du lieu considéré (axe routier, usine chimique, mine, habitation,...). La nature des particules peut représenter un danger intrinsèque pour la santé humaine de la même façon qu'un échantillon de plus grande taille le ferait. Un échantillon micrométrique et aéroporté peut cependant directement atteindre l'intérieur du corps humain via notamment le système respiratoire et provoquer des effets néfastes de par leur simple présence (obstruction des voies respiratoires) en plus des dangers liés à leur nature propre [27]. Ces différences de nature posent le problème de la détection de ces particules. Les détections s'appuyant sur les caractéristiques chimiques (oxydant, réducteur) ou physiques (conductivité, indice de réfraction de la lumière, masse volumique,...) des particules comportent donc des limites dans la variété des particules mesurables et/ou la précision de ces mesures.

1.1.3 Types de capteurs existants

Cette section décrit les principaux types de capteurs employés pour la détection de microparticules fines. Plusieurs moyens de détection sont consacrés presque exclusivement à la détection des particules émises par les moteurs de voiture (Conductimétriques, Capacitifs et Électrochimiques). Ils ne sont que très partiellement adaptables à d'autres contextes, en raison notamment des conditions de température ($> 300^{\circ}\text{C}$) et des gammes de concentration (quelques mg/m^3) mises en jeu. Les capteurs optiques sont fiables mais restent chers et encombrants. La mesure par satellite est devenu un outil efficace de prédiction et de mesure mais concerne les évolutions macroscopiques. Les capteurs gravimétriques nécessitent un étage de filtration/séparation des particules et sont encore en maturation, mais laissent envisager des mesures rapides, fiables et peu chères en comparaison des méthodes précédentes. Les MEMS («Micro-Electro Mechanical Systems») résonants, qui sont une catégorie de capteurs gravimétriques, représentent une alternative prometteuse. Cependant, il reste encore à trouver un détecteur sensible dans une large gamme de mesure, utilisable sur le long terme, avec un temps de mesure raisonnable et surtout un moyen fiable de discriminer les particules par la taille et de mesurer leur concentration.

1.1.3.a Conductimétriques

La détection de particules se fait par la mesure de l'augmentation de conductivité induite par le dépôt de particules entre électrodes interdigitées (Figure I.6 (a) et Figure I.7). Ceci implique que les particules en question soient conductrices et homogènes, pour qu'une correspondance changement de résistivité/changement de concentration de particules puisse être établie. Les capteurs utilisant la conductimétrie sont largement répandus dans l'industrie automobile, car ils permettent la détection de suie issue des gaz d'échappements [28–32].

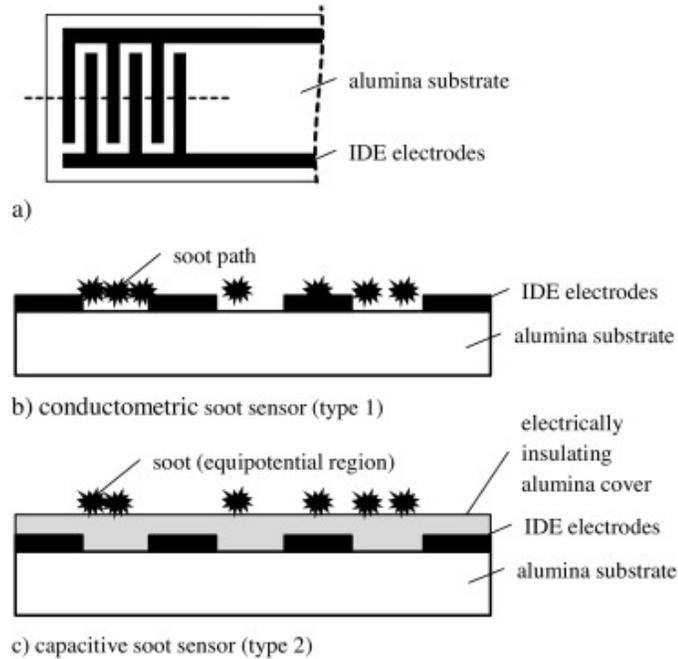


FIGURE I.6 – (a) Schéma d'un capteur avec électrodes interdigitées (vue de dessus), vues en coupe du principe de fonctionnement des capteurs (b) conductimétrique (le dépôt de suie diminue la résistance entre les électrodes) et (c) capacitif (le dépôt de suie sur la surface du capteur entraîne un changement de distribution du champ électrique et donc de la capacité). Issu de [33].

1.1.3.b Capacitifs

Une alternative à la mesure par conductimétrie est la mesure capacitive (Figure I.6 (b)). Ce type de mesure est là encore mis en place principalement dans le domaine automobile [28, 33, 34], même si d'autres applications sont également explorées pour étendre le type de particules détectées [35]. Il s'agit ici de mesurer les changements de capacité induits par le dépôt de particules sur un isolant recouvrant des électrodes inter-digitées. Le principe propose quelques avantages par rapport à la mesure par conductimétrie, puisqu'il est moins dépendant aux changements de température et permet la lecture d'un signal en l'absence de particules (à l'inverse de la conductimétrie, où un premier «pont» de particules entre électrodes est nécessaire pour observer un signal). Ces capteurs ne sont pas encore commercialisés en raison des défis technologiques restant relatifs à la lecture précise de faibles variations de capacités sur de grandes gammes.

1.1.3.c Électrochimiques

La détection de particules se fait ici par mesure de potentiel et oxydation de particules carbonées à relativement haute température ($\approx 300^\circ\text{C}$) [36, 37]. Cette technique est également largement utilisée dans le domaine automobile pour la détection de suie. La détection électrochimique permet en outre de déterminer dans une certaine mesure la nature des particules [38, 39]. Les limites de détection atteintes sont néanmoins relativement faibles, de l'ordre de quelques mg/m^3 . La spécificité de la détection peut

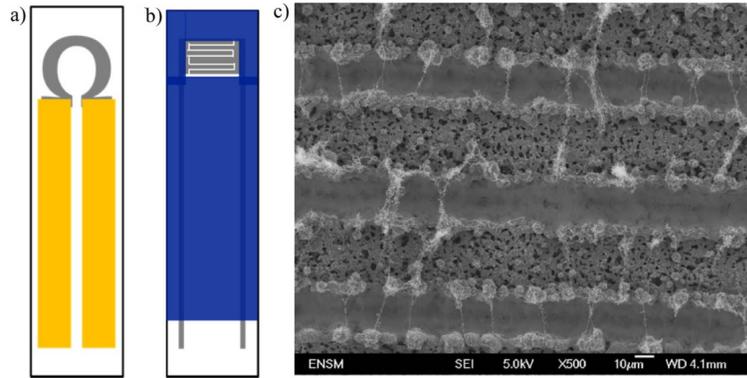


FIGURE I.7 – Schéma d'un capteur de suie par conductométrie avec (a) le côté résistance chauffante et (b) le côté capteur. (c) image MEB des électrodes interdigitées montrant des «ponts» de suie. Les zones jaune et bleu sont des couches isolantes utilisées respectivement pour éviter les courts-circuits et définir la zone de détection. Issu de [34].

également être un problème, ces capteurs nécessitant de connaître en partie la nature chimique des particules pour les détecter.

1.1.3.d Satellite

La mesure de particules fines par satellite utilise les données thermique et optique collectées depuis l'espace [40–42] pour visualiser les nuages de particules fines à grande échelle [43–46] ou même à l'échelle d'une ville [40, 47]. Si ce type de mesures permet de comprendre et visualiser (voir prédire) l'évolution spatiale et temporelle globale de la pollution aux particules fines, il n'est pas adapté à leur détection locale et ponctuelle. Cette méthode est également dépendante de la météo (la couverture nuageuse doit être faible) pour pouvoir effectuer ses mesures. Elle est aussi sensible aux poussières désertiques, ce qui peut fausser les mesures («faux-positifs» dans les déserts). La carte Figure I.5 reporte une mesure des particules fines faite par satellite.

1.1.3.e Optiques

Ce type de capteur est actuellement le plus largement répandu commercialement [48–52] et est basé sur la diffraction de la lumière. Les motifs de diffraction des particules sont exploités pour estimer leurs nombres et leur tailles. Plus la longueur d'onde utilisée pour la lumière de diffraction est basse, plus il sera possible de mesurer des particules de petite taille. Ces capteurs permettent de mesurer différentes tailles de microparticules simultanément, et même d'effectuer des hypothèses sur leur nature avec la mesure de leur indice de diffraction. Ce qui différencie la majeure partie des capteurs optiques actuels est la banque de données disponible pour faire des hypothèses sur la distribution de particules de natures différentes. Des études ont été menées pour combiner ces capteurs à des impacteurs virtuels [53] ou les rendre portables [54]. Bien que performants, ils restent relativement encombrants et chers.

Ces capteurs fournissent actuellement l'essentiel des données utilisées pour les mesures locales de pollution. La carte Figure I.8, obtenue avec des stations de mesures au sol, est à comparer avec la carte

obtenue par mesure satellite Figure I.5. Si cette dernière couvre toute la surface du globe, plusieurs différences de concentration sont nettement visibles, comme par exemple en Europe de l'Est.

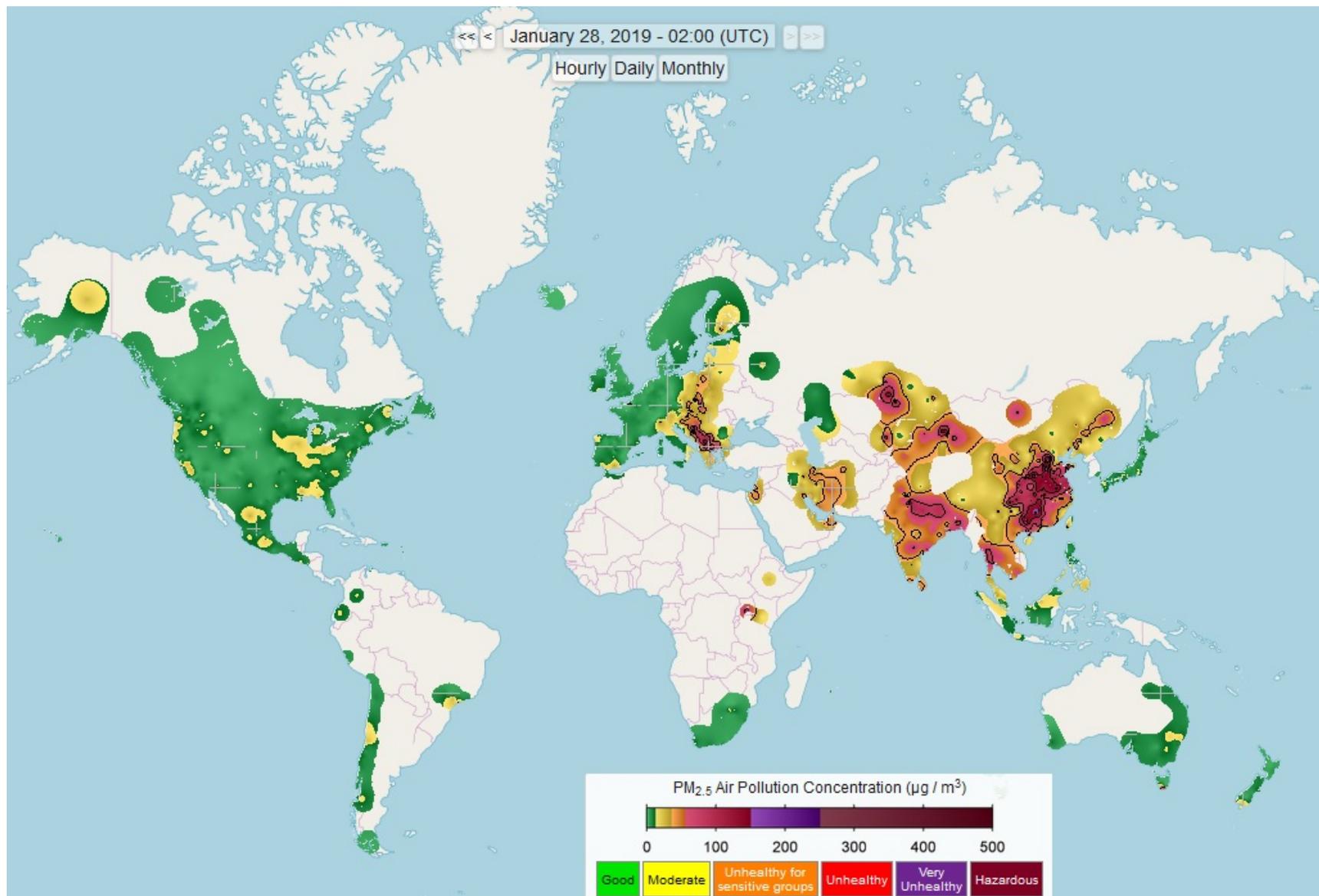


FIGURE I.8 – Concentration et répartition des PM_{2.5} mesurées par des stations au sol dans le monde, le 27/01/2019 [55].

1.1.3.f Gravimétries

Les capteurs gravimétriques reposent sur la modification des propriétés acoustiques d'un système lors du changement de masse de ce dernier. Le changement de masse est provoqué, dans le cas présent, par le dépôt de particules sur le capteur. Cette mesure nécessite donc que les particules soient filtrées auparavant pour connaître leurs tailles. Cela pose aussi les problématiques d'accumulation (et donc de durée de vie), de collection des particules et de nettoyage du capteur. Cette approche massique permet cependant une mesure des particules quelle que soit leur nature chimique et ne requiert pas de température plus élevée que la température ambiante.

Plusieurs types de capteurs sont à distinguer parmi les capteurs gravimétriques, qui regroupent les capteurs à ondes acoustiques ainsi que les résonateurs MEMS. Les procédés de fabrication mis en jeu, la taille des dispositifs et les sensibilités massiques déjà atteintes dans des domaines tels que la détection de gaz font des capteurs gravimétriques des candidats intéressants pour la détection de particules fines locale à faible coût.

1.2 Capteurs gravimétriques

Les résonateurs MEMS sont ici distingués des dispositifs exploitant la propagation des ondes acoustiques. Les résonateurs MEMS recouvrent toutes les structures ayant une partie en mouvement sans propagation d'onde mécanique telles que les micropoutres, avec les longueurs d'ondes utilisées coïncidant avec une des dimensions de la structure (ondes stationnaires et donc modes de résonance). Les capteurs à ondes acoustiques exploitent eux la propagation des ondes dans un milieu donné. Les sections suivantes décrivent les principales caractéristiques de ces deux types de structure et développent plusieurs exemples de la littérature concernant les applications en capteurs de particules. Que ce soit pour les résonateurs MEMS ou les capteurs à ondes acoustiques, plusieurs procédés de fabrication sont utilisés et peuvent être regroupés dans les catégories suivantes :

- micro-usinage de volume : méthode soustractive de microstructuration, dans le volume du substrat d'origine par gravure chimique, plasma ou laser.
- micro-usinage de surface : méthode additive de microstructuration à partir d'un substrat de base, en général en silicium ou en quartz.
- techniques d'impression : méthode additive également mais qui se distingue des procédés utilisés traditionnellement avec le silicium. Elle regroupe notamment le jet d'encre, la sérigraphie ou encore l'impression 3D et utilise des matériaux polymères, polymères composites, céramiques ou métalliques.

1.2.1 Capteurs utilisant la propagation d'ondes acoustiques

Les dispositifs présentés ci-après constituent une liste non-exhaustive de capteurs exploitant la propagation des ondes acoustiques. La Figure I.9 illustre les principaux types d'ondes acoustiques

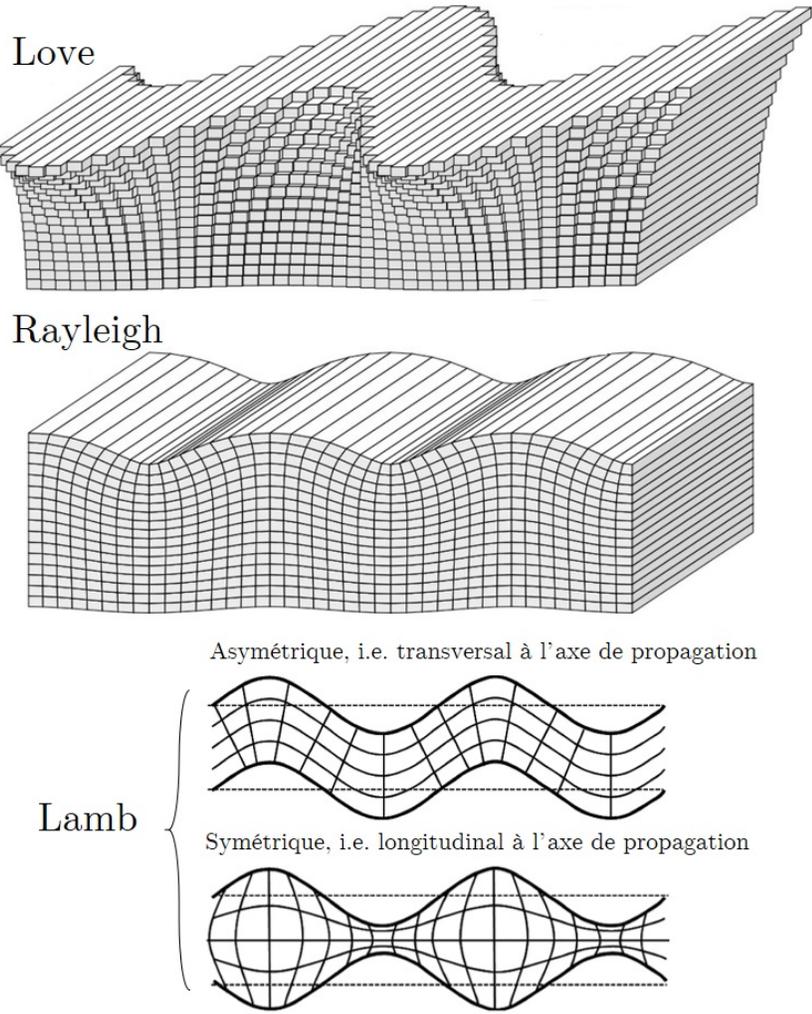


FIGURE I.9 – Principaux types d’ondes utilisés dans les capteurs acoustiques. Les ondes de Rayleigh sont des ondes de surface et celles de Love des ondes de surface guidées. Les ondes de Lamb sont des ondes de volume définies dans une plaque solide, se propageant dans la plaque et déplaçant les particules selon la normale de la plaque et une des direction du plan de la plaque. Repris de [56].

utilisées dans les capteurs gravimétriques. La majorité des capteurs à ondes acoustiques exploite les ondes de Rayleigh en raison de la facilité de fabrication des dispositifs. Les ondes de Love requièrent une couche guide à la surface du capteur pour confiner les ondes à la surface. Les dispositifs à ondes de Lamb sont encore peu exploités pour la mesure gravimétrique mais sont très présents dans la détection en milieu liquide et de défauts structuraux dans les solides.

Une des difficultés pour comparer les capteurs gravimétriques entre eux provient de la diversité des grandeurs mesurées pour caractériser les sensibilités obtenues. Pour la plupart, la mesure de la fréquence de résonance et de ses variations est utilisée pour mesurer les variations de masse en surface du capteur.

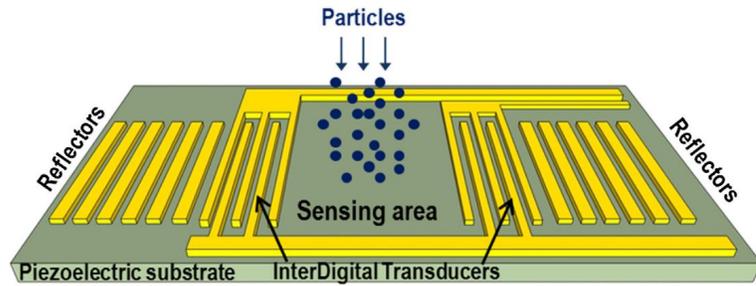


FIGURE I.10 – Schéma typique d'un capteur à ondes acoustiques SAW. Issu de [58].

1.2.1.a Capteurs «SAW»

Les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW, « Surface Acoustic Wave ») exploitent généralement des ondes de Rayleigh générées à partir d'une couche épaisse de matériau piézoélectrique, souvent du PZT (PbZrTiO_3) ou du quartz, activée par un système d'électrodes interdigitées, générant les ondes de surface (Figure I.10). Ces dispositifs sont alors sensibles à nombre d'interactions pouvant altérer les propriétés de la surface du capteur (contrainte, température, pression,...) et notamment la masse ajoutée [57]. Le fait que les ondes soient avant tout en surface rend ces dispositifs très sensibles vis-à-vis des gaz, surtout lorsqu'ils sont combinés avec des couches sensibles.

Thomas *et al.* [58] ont fabriqué des capteurs de microparticules SAW résonants à 276 MHz à partir de cristaux de quartz. Testés avec des particules de différentes natures et de tailles allant de 30 μm à moins de 1 μm (Figure I.11), une sensibilité d'environ 275 Hz/ng est obtenue. La Figure I.12 montre la réponse fréquentielle d'un capteur SAW dual après le dépôt de particules d'or.

Chiriaco *et al.* [59] parviennent à mesurer des particules submicrométriques avec un capteur SAW en mesurant les changements de phase du signal transmis avant et après dépôt des particules et obtiennent une sensibilité de $0,4^\circ/\text{ng}$, avec une limite de détection de 1,9 ng.

Liu *et al.* [60] intègrent un capteur SAW de particules dans un circuit microfluidique comportant un impacteur virtuel (section 1.4.1.b) et permettant d'exploiter la thermophorèse (section 1.4.1.d). Ils mesurent ainsi un dépôt de particules de polystyrène et estiment une limite de détection de 0,17 ng.

1.2.1.b Capteurs exploitant les ondes de Love

Les ondes de Love se distinguent des ondes de Rayleigh par le fait qu'elles ne possèdent pas de composante hors-plan (Figure I.9). Elles sont également appelées ondes de cisaillement en surface («SH-SAW», pour «SHear Surface Acoustic Wave»). Les dispositifs basés sur les ondes de Love nécessitent une discontinuité de la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans le substrat pour obtenir une couche acoustiquement isolable en surface, ce qui s'obtient en utilisant un matériau avec une faible vitesse acoustique [61,62]. Bien que principalement exploités en milieux liquides [62,63], certains capteurs SAW tirent partie des ondes de Love pour la détection d'aérosols. Djoumi *et al.* [64] intègrent un résonateur SAW à ondes de Love (quartz/silicium) dans un circuit microfluidique avec un impacteur

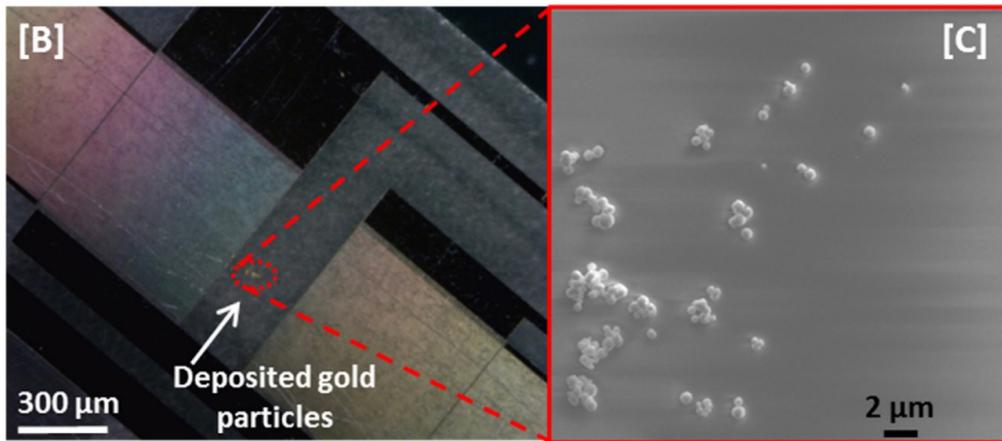


FIGURE I.11 – Particules d’or déposées sur un capteur SAW. Issu de [58].

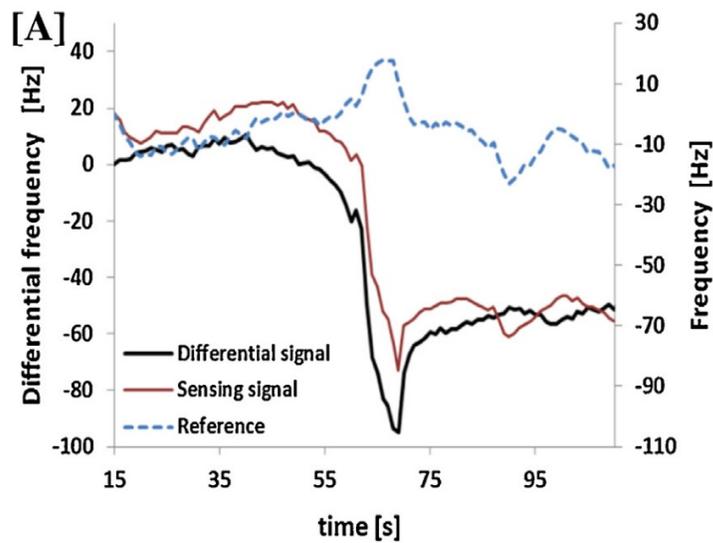


FIGURE I.12 – Réponse fréquentielle d’un capteur SAW (courbe rouge) à la suite d’un dépôt de particules d’or. Un SAW de référence (pointillés bleus) non-exposé aux particules est utilisé comme référence. Issu de [58].

virtuel et un capteur différentiel pour éviter les effets de la température sur leurs mesures. Ils mesurent le changement de phase pour détecter la variation de la fréquence de résonance et estiment une limite de détection de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.2.1.c Capteurs exploitant les ondes de Lamb

Les ondes de Lamb agissent sur toute l'épaisseur d'un matériau selon deux modes, le mode symétrique et le mode antisymétrique (Figure I.9). Les épaisseurs mises en jeu sont de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes voire plus petites [61, 65]. Les ondes de Lamb sont notamment utilisées pour le contrôle non destructif par ultrasons [66]. Ce type d'onde se retrouve dans les MEMS de type FBAR («Film Bulk Acoustic wave Resonator») et est exploité dans des capteurs de gaz [67], d'humidité [65] et de particules [68, 69].

1.2.2 Résonateurs MEMS

Il existe divers moyens d'actionnement pour générer une vibration dans une structure à sa fréquence de résonance. Les plus rencontrés sont l'actionnement piézoélectrique [68–71] et l'actionnement thermique [72–74], mais il existe aussi des actionnements électrostatiques [72, 75] ou électromagnétiques [72, 76]. La récupération du signal de vibration peut être faite par voie piézorésistive [70, 72–74], piézoélectrique [68, 72, 77], capacitive [72, 75] ou encore optique [71, 72, 76, 78].

Plusieurs équipes ont déjà travaillé sur l'application de MEMS résonants à la détection chimique et biologique [12, 17, 72, 79–83]. L'application à la détection et quantification des particules fines ne requiert en général pas de couche sensible à l'espèce à détecter, mais d'autres défis sont présents tels que la collection des particules ou leur dissociation du capteur. Sont présentés ci-après plusieurs travaux sur des MEMS résonants destinés à la détection de particules.

* Wasisto *et al.* [70] développent un dispositif portable de détection des particules fines. Avec une micropoutre résonante en silicium (Figure I.13) ils atteignent une sensibilité de $10 \text{ Hz}/\text{ng}$ et une résolution massique de 10 ng . La micropoutre est testée avec le dépôt de particules fines carbonées (Figure I.14). Elle est issue d'un procédé de micro-usinage de volume, est actionnée piézoélectriquement et la fréquence de résonance est mesurée grâce à une lecture piézorésistive. Le dispositif bénéficie d'une collection des nanoparticules améliorée par électrophorèse, mais ne parvient qu'à une efficacité de récupération des particules dans l'air de seulement $0,12 \%$.

* Hajjam *et al.* [73] présentent un résonateur plan (en forme de «H», Figure I.15) en silicium actionné thermiquement. Le mode d'actionnement dans le plan permet d'obtenir des facteurs de qualité Q importants ($Q > 7000$) du fait principalement des faibles pertes dans l'air en comparaison d'un mode hors-plan. La sensibilité atteinte est supérieure à $100 \text{ Hz}/\text{ng}$, mais le facteur de qualité diminue de façon continue avec l'exposition aux particules, ce qui pourrait se traduire par une faible durée de vie du capteur sous exposition aux particules. Des travaux comparables sont actuellement menés par Liu *et al.* [74], où ils parviennent à une limite de détection théorique de $3,38 \text{ fg}$.

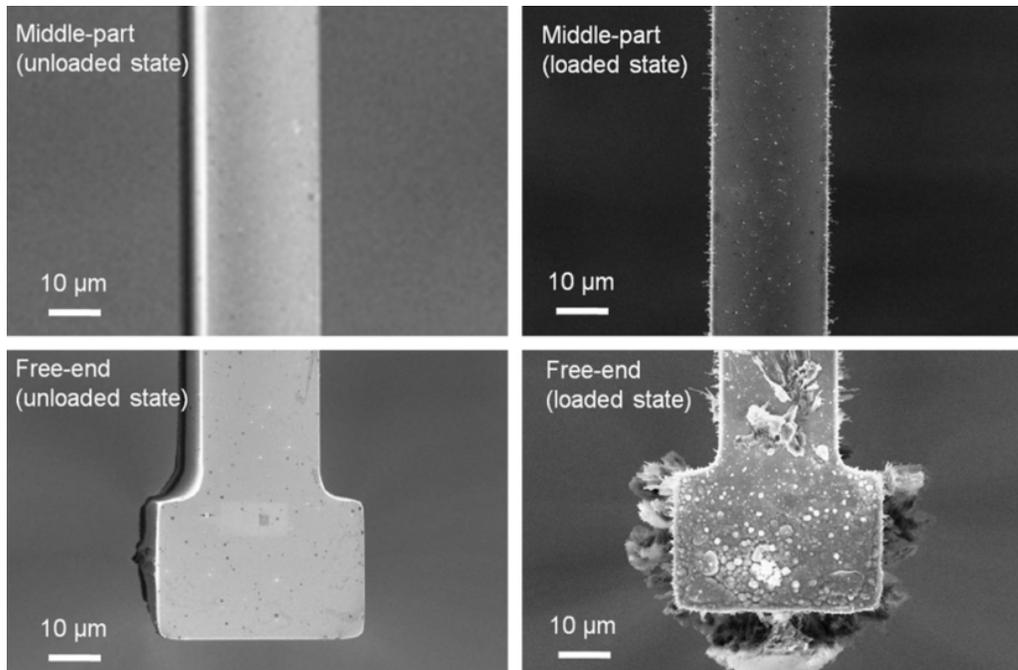


FIGURE I.13 – Micropoutre de silicium $1250 \times 30 \times 25 \mu\text{m}^3$ avant (à gauche) et après (à droite) un dépôt de particules carbonées. Les particules, dont le dépôt est amélioré par électrophorèse, s'accumulent sur les bords où le champ électrique se concentre (la micropoutre sert d'électrode pour appliquer le champ électrique). Issu de [70].

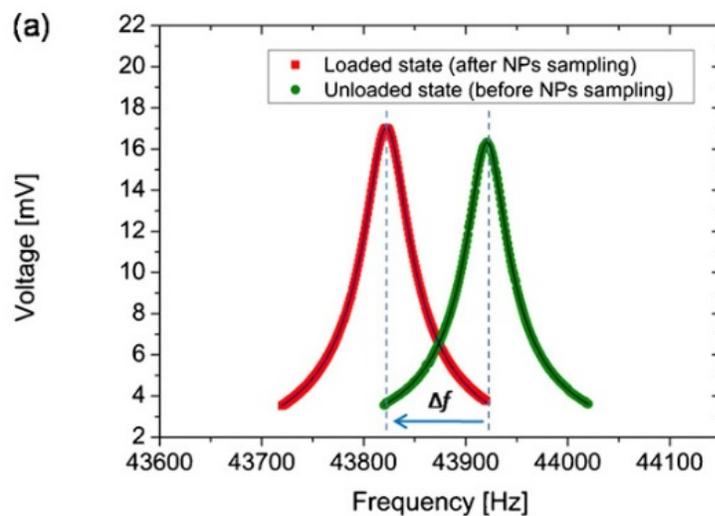


FIGURE I.14 – Décalage de la fréquence de résonance mesurée sur une micropoutre de silicium $1250 \times 30 \times 25 \mu\text{m}^3$ avant (courbe rouge) et après (courbe verte) le dépôt de particules carbonées. Issu de [70].

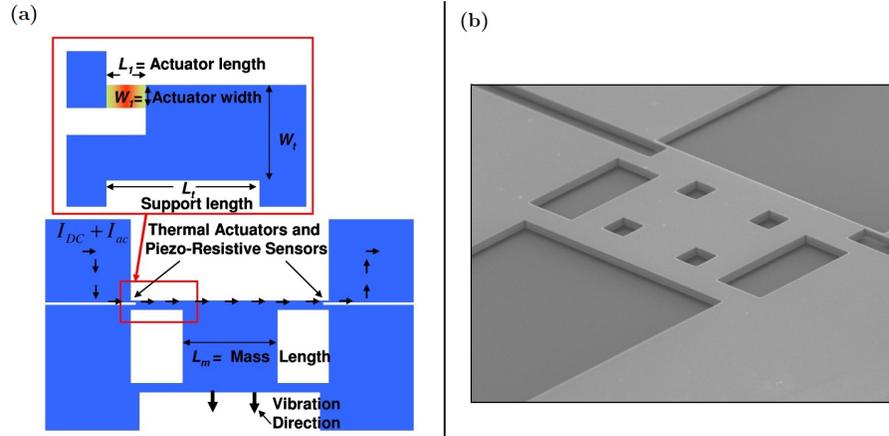


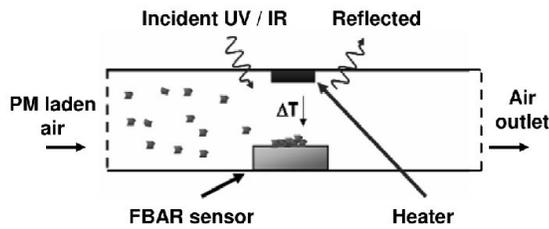
FIGURE I.15 – (a) Schéma de fonctionnement du capteur plan actionné thermiquement. (b) Image MEB du capteur [73].

* Park *et al.* [71] mesurent les changements de phase des oscillations d'un capteur de type micropoutre en silicium et atteignent une résolution massique de 0,1 pg, parvenant à mesurer en temps réel un dépôt de poussière de 1,2 pg. La micropoutre est fabriquée par micro-usinage de volume, actionnée piézoélectriquement par une couche de titano-zirconate de plomb (PZT) et la fréquence de résonance est lue par interférométrie optique via une fibre optique. Il est observé que le taux de collection des particules augmente avec le pourcentage d'humidité relative. L'application d'un champ électrique sur la micropoutre en forme de pagaie («paddle-type») permet la discrimination en taille des particules sub-micrométriques s'adsorbant sur la micropoutre, via l'équilibre entre force d'attraction électrostatique et force cinétique liée aux vibrations de la micropoutre. Cette technique assimilée à de l'électrophorèse (section 1.4.1.d) est la même que celle employée par l'équipe de Wasisto [70].

* Black *et al.* [68] développent un résonateur piézoélectrique FBAR exploitant le mode de résonance en épaisseur et fabriqué par micro-usinage de surface. Une limite de détection en concentration massique de 18 pg/m³ avec une résolution de 1 pg est atteinte lors de tests avec de la fumée de cigarette. Ces travaux font également état d'une tentative d'intégration dans un téléphone et de l'implémentation d'un système chauffant pour la thermophorèse.

Ils peuvent être rapprochés des travaux de Paprotny *et al.* [69] qui utilisent des FBAR fabriqués par Avago Technologies (Broadcom depuis 2016). Les FBAR sont intégrés dans un circuit microfluidique qui comporte également une résistance chauffante pour la thermophorèse ainsi qu'un impacteur virtuel permettant de filtrer les particules avant leur arrivée sur le capteur. Une limite de détection en concentration massique de 2 µg/m³ est atteinte. La Figure I.16 rassemble les schémas de fonctionnement de ces deux types de capteurs.

1



2

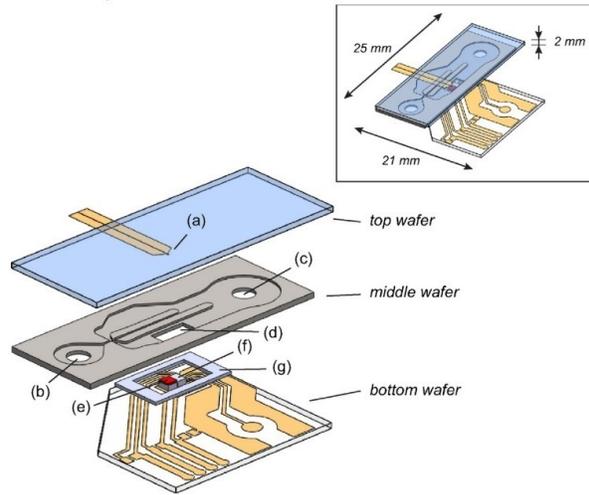


FIGURE I.16 – 1 Schéma de fonctionnement du capteur FBAR avec thermophorèse de Black *et al.* [68]. L'absorbance ultraviolet (UV) et/ou infrarouge (IR) est exploitée pour déterminer la nature des particules. 2 circuit microfluidique de Paprotny *et al.* [69] avec (a) le substrat en quartz supportant la résistance chauffante pour la thermophorèse, (b) l'entrée et (c) la sortie du gaz, (d) la chambre contenant le FBAR, (e) le FBAR, (f) une puce de contrôle et (g) le joint en polymère.

* Liu *et al.* [74] utilisent un résonateur en silicium en forme de papillon («butterfly-shaped») fabriqué par TSMC¹, actionné thermiquement et dont la résonance est lue par piézorésistivité. Le résonateur est testé avec de la fumée de cigarette et montre une sensibilité de 1,946 Hz/pg avec une résolution massique de 29,8 fg.

* Ferrari *et al.* [84] est une des toutes premières équipes à s'orienter vers la détection de masse au moyen de techniques MEMS couches épaisses imprimées. Ils développent un capteur de masse à base de PZT sérigraphié, actionné et lu piézoélectriquement dans le mode en épaisseur. Une sensibilité de 114 kHz/mg pour un film de 140 μm d'épaisseur est rapportée lors de tests de dépôt à la micropipette de graisse de silicone.

* Zhao *et al.* [85] présentent un capteur basé sur un résonateur à quartz QCM («Quartz Crystal Microbalance») et comportant un impacteur virtuel imprimé en 3D. Les résonateurs à quartz sont connus depuis très longtemps et exploités pour leur stabilité par l'industrie de l'horlogerie [86, 87] mais posent le problème de la sensibilité en comparaison des autres MEMS. Une sensibilité de 288 Hz/ μg est cependant obtenue lors de test avec des particules de dioxyde de silicium de diamètre inférieur à 2,5 μm .

Un tableau récapitulant les différents capteurs gravimétriques est donné paragraphe suivant.

1. Taiwan Semiconductor Manufacturing Company

1.2.3 Tableau récapitulatif

TABLE I.2 – Tableau de comparaison de différents capteurs gravimétriques.

Source	Type	Fabrication	Volume (μm^3)	Actionnement	Lecture	f_0	Q	S_m	Δ_m	LD $\mu\text{g}/\text{m}^3$	τ^*	S_n ($\text{xx}.\text{m}^3.\text{min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)
Hwang (2012) [78]	Pont (PZT)	MUS	$50 \times 250 \times 1$	Piézoélec.	Piézoélec.	400 kHz	400	2 Hz/pg	-	-	-	-
Schmid (2013) [76]	Nano-pont	MUS	$20 \times 0,25 \times 0,1$	Magnétique	Optique	~ 1 MHz	-	-	740 ag	-	1 s	-
Urbiztondo (2012) [9]	Micropoutre	MUV	$3000 \times 200 \times 20$	Magnétique	Piézorésist.	2,47	337	52 Hz/ μg	-	-	-	-
Park (2009) [71]	Micropoutre	MUV	$500 \times 1 \times 8,6$	Piézoélec.	Optique	2,615 kHz	5750	-	1,2 pg	-	< 1 s	-
Wasisto (2012) [70]	Micropoutre	MUV	$1250 \times 30 \times 25$	Piézoélec.	Piézorésist.	43,92 kHz	1206	10 Hz/ng	1 pg	-	24 h	-
Wasisto (2015) [88]	Micropoutre	MUV	$1000 \times 270 \times 13,5$	Thermique	Piézorésist.	202 kHz	4700	-	-	5	1 s	20 Hz
Lakmi (2014) [11]	Micropoutre	Sérigraphie	$8000 \times 2000 \times 100$	Piézoélec.	Piézoélec.	75 kHz	400	2,3 Hz/ μg	-	-	-	-
Black (2007) [68]	FBAR	MUS	$100 \times 100 \times ?$	Piézoélec.	Piézoélec.	1,6 GHz	2000	-	0,84 pg	18	< 1 s	2,5 Hz
Paprotny (2013) [69]	FBAR	MUS	$1000 \times 1000 \times ?$	Piézoélec.	Piézoélec.	-	-	-	-	2	10 min	5,76 Hz
Ferrari (1997) [84]	Film épais	Sérigraphie	$\pi 3000^2 \times 675$	Piézoélec.	Piézoélec.	2,7 MHz	200	114 Hz/ μg	1,2 pg	-	-	-
Ferrari (2000) [17]	Film épais	Sérigraphie	$\pi 3000^2 \times 100$	Piézoélec.	Piézoélec.	7 MHz	-	510 Hz/ μg	40 ng	-	24 h	-
Mehdizadeh (2013) [89]	Film fin	MUS	$200 \times 200 \times ?$	Piézoélec.	Piézoélec.	25,6 MHz	-	-	-	0,008	100 min	-
Liang (2012) [90]	QCM	-	-	Piézoélec.	Piézoélec.	11,98 MHz	-	-	830 ng	0,208	40 min	-
Morris (2014) [8]	QCM	-	-	Piézoélec.	Piézoélec.	5 MHz	-	-	-	5,2	30 min	-
Zhao (2016) [85]	QCM	-	-	Piézoélec.	Piézoélec.	4,95 MHz	-	288 Hz/ μg	-	2	10 min	-
Djoumi (2018) [64]	SAW (Love)	-	$500 \times ? \times ?$	Piézoélec.	Piézoélec.	125 MHz	-	-	-	1	1 min	1,8 °
Liu (2018) [60]	SAW	MUS	$50000 \times 15000 \times 3000$	Piézoélec.	Piézoélec.	311 MHz	4371	-	-	1	1 min	93,96 Hz
Maldonado-Garcia (2017) [91]	Plan	MUV	$50 \times 50 \times ?$	Thermique	Piézorésist.	5,26 MHz	-	42 Hz/pg	-	0,0294	-	2770 Hz
Hajjam (2009) [73]	Plan («H»)	MUV	$450 \times 420 \times 0,2$	Thermique	Piézorésist.	1,79 MHz	7000	-	-	-	-	-
Liu (2018) [74]	Plan («Papillon»)	MUV	$100 \times 100 \times ?$	Thermique	Piézorésist.	949 kHz	-	1,9 Hz/pg	29,8 fg	-	~ 1 s	-
Harrington (2010) [92]	TPoS*	MUS	$114,8 \times 76,5 \times 30$	Piézoélec.	Piézoélec.	53,99 MHz	19000	42 Hz/pg	-	-	-	-

f_0 = fréquence de résonance, Q = facteur de qualité, S_m = Sensibilité massique, Δ_m = Résolution massique, LD = Limite de détection en concentration massique de l'espèce ciblée, τ = temps d'acquisition, S_n = Sensibilité caractéristique (xx= Hz (fréquence de résonance) ou ° (décalage de phase)), MUV = Micro-Usinage de Volume, MUS = Micro-Usinage de Surface.

*TPoS : «Thin-film Piezoelectric-on-Silicon»

1.3 Travaux précédents sur les résonateurs MEMS imprimés à l'IMS

Cette section présente les travaux précédents réalisés au sein de l'équipe PRIMS (PRInted Microelectromechanical System) du laboratoire IMS (Intégration du Matériau au Système), centrés sur la fabrication de résonateurs MEMS imprimés. Les travaux utilisent en particulier la technologie couches épaisses sérigraphiées et la technique de la couche sacrificielle.

1.3.1 Procédé de fabrication couches épaisses sérigraphiées multicouches

Le procédé de fabrication par sérigraphie est une alternative de fabrication rapide et peu chère utilisée dans la fabrication de composants électroniques organiques [93–95], de circuits microfluidiques [96], de capteurs [17, 84, 97–100] et d'actionneurs [101]. Le procédé est majoritairement employé pour l'impression de matériaux organiques, mais peut également être utilisé pour l'impression de matériaux inorganiques tels que le titano-zirconate de plomb (PZT) [11, 17, 84, 100, 101]. Le PZT, une céramique à base de plomb, est encore largement utilisé du fait de ses excellentes propriétés piézoélectriques.

La technique de la couche sacrificielle est utilisée dans les microsystèmes pour libérer une/des couche(s) supérieure(s) déposée(s), en général pour favoriser leur vibration. Selon la nature de la couche sacrificielle, plusieurs techniques de couche sacrificielle sont utilisées, basées sur des techniques de gravure [72, 102], sur des retraits chimiques [103, 104], ou sur des décompositions thermiques [100, 105].

La co-cuisson de multicouches céramiques à basse température (LTCC, «Low Temperature Cofired Ceramic») apporte un gain de temps et une réduction des coûts non négligeables grâce notamment à la possibilité d'utiliser des métaux non-réfractaires (or, argent, cuivre) comme conducteurs. Cela réduit également le nombre d'étapes de fabrication, et consomme moins d'énergie en requérant de moins hautes températures que les procédés nécessitant des températures supérieures à 1000°C telle que la technologie HTCC («High Temperature Cofired Ceramic»). La technologie LTCC permet ainsi le développement de l'électronique haute fréquence grâce aux faibles fuites diélectriques des céramiques [106, 107]. L'utilisation de céramiques co-cuites est également appliquée à la fabrication des MEMS avec en particulier les procédés d'impression par sérigraphie et le «tape-casting» [108–112]. La co-cuisson nécessite de porter une attention particulière aux interactions entre les couches pendant la cuisson, problème largement contourné lorsqu'une cuisson est effectuée entre chaque étape.

Plusieurs travaux de l'équipe PRIMS portent sur la fabrication par sérigraphie de multicouches co-cuits [113–116], notamment des capteurs de gaz.

1.3.2 Capteurs de gaz résonants

Cette section rassemble les résultats des travaux précédents au sein de l'équipe PRIMS concernant la détection de gaz en utilisant des capteurs résonants.

1.3.2.a MEMS à base de micropoutres résonantes

Plusieurs capteurs de gaz fabriqués sont des MEMS résonants utilisés comme capteurs gravimétriques de gaz à l'aide de différentes couches sensibles [77, 115, 116]. Ces capteurs consistent en une

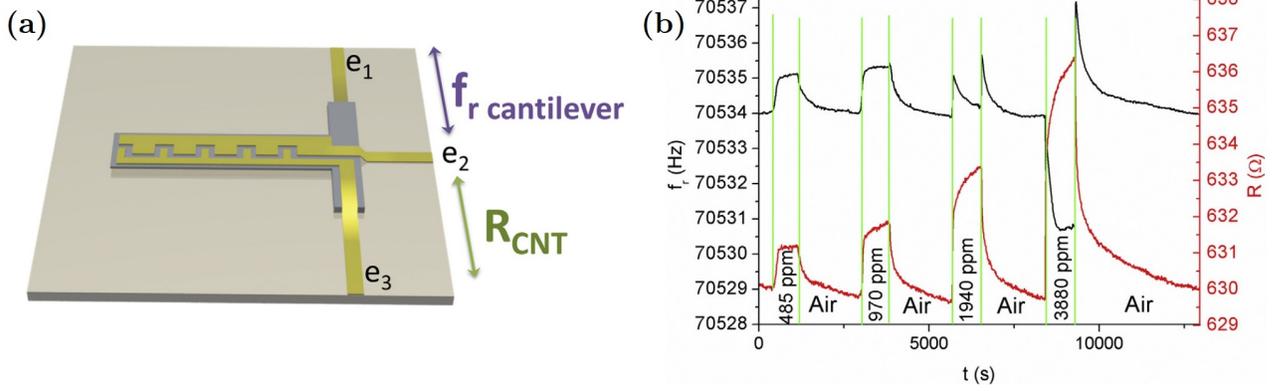


FIGURE I.17 – (a) Vue de dessus d’une micropoutre avec l’électrode supérieure interdigitée. Ces électrodes permettent une double transduction (résistance des nanotubes R_{CNT} et fréquence de résonance $f_r = f_0$) avec e_1 l’électrode inférieure, e_2 et e_3 l’électrode supérieure interdigitée. (b) Mesures de f_r et R_{CNT} lors d’une exposition au benzène. Issu de [13]

micropoutre résonante en PZT, libérée par une couche sacrificielle composite à base de $SrCO_3$ et actionnée dans son mode longitudinal axial. Différents gaz ont pu être détectés de façon spécifique, avec ou sans couche sensible, comme le toluène [115,117], le benzène [116], l’éthanol, la vapeur d’eau [118] et avec moins de spécificité l’hydrogène [117]. Un exemple de micropoutre à base de PZT développé au cours de la thèse de Pierrick Clément avec double transduction (résistive et fréquence de résonance) est donné Figure I.17. La couche sensible au gaz est une couche mince de nanotubes de carbone fonctionnalisés pour améliorer la sensibilité au benzène.

1.3.2.b Sensibilité massique obtenue : exemple de la détection de toluène

Des travaux de thèse précédents effectués par Riadh Lakhmi [117] ont notamment porté sur l’utilisation de micropoutres pour la détection de toluène gazeux. Pour une micropoutre PZT de $8 \times 2 \times 0.08$ mm³, une sensibilité de $S_{ppm} = 1,5 \times 10^{-2}$ Hz/ppm¹ a été obtenue avec :

$$S_{ppm} = \frac{\Delta f_0}{C_{ppm}} \quad (I.1)$$

avec Δf_0 le décalage de la fréquence de résonance et C_{ppm} la concentration de toluène en ppm. En utilisant $M_{toluene} = 92$ g/mol et $V_{mol} = 24$ L/mol le volume molaire d’un gaz parfait à 25°C, la concentration de toluène en ppm C_{ppm} est convertible en concentration massique C_m (g/L) :

$$C_m = \frac{M_{toluene}}{V_{mol}} C_{ppm} \quad (I.2)$$

1. ppm = partie par million

Pour ce capteur, une couche sensible de polyéther-uréthane (PEUT) est utilisée, de dimensions $8 \times 2 \times 0,025$ mm³. Son coefficient de partage avec l'air pour le toluène est $K = 1610$. K peut être défini par :

$$K = \frac{\Delta m}{\frac{V_{PEUT}}{C_m}} \quad (I.3)$$

avec Δm la masse de toluène dans la couche de PEUT et V_{PEUT} le volume de la couche de PEUT et C_m la concentration en toluène dans le gaz environnant. En utilisant les Équations I.2 et I.3, il est possible de montrer que 1 ppm de toluène équivaut à une variation de masse $\Delta m_{1 \text{ ppm}}$ dans la couche :

$$\Delta m_{1 \text{ ppm}} = \frac{KV_{PEUT}M_{toluene}}{V_{mol}} = 2,47 \text{ ng} \quad (I.4)$$

La sensibilité en ppm de $S_{ppm} = 1,5 \times 10^{-2}$ Hz/ppm correspond donc à une sensibilité massique $S_m = 1,5 \times 10^{-2}$ Hz/2,47ng = 6 Hz/μg. Le bruit en fréquence Δf_0 est estimé à 0,4 Hz dans les travaux, ce qui donne une limite de détection (LOD) de :

$$LOD = \frac{3 \times \Delta f_0}{S_m} \approx 0,2 \text{ μg} = 200 \text{ ng} \quad (I.5)$$

Avec un volume V autour du capteur de 1 L et un taux de collection des particules de 1%, la concentration minimale détectable dans ces conditions ($C_{m_{lim}}$) est :

$$C_{m_{lim}} = \frac{LOD}{V \times 1\%} = \frac{0,2 \text{ μg}}{1\text{L} \times 1\%} = 20 \text{ μg/L} = 20000 \text{ μg/m}^3 \quad (I.6)$$

Cette concentration est très élevée en regard des seuils d'expositions recommandés par l'OMS (Tableau I.1) et des concentrations atteintes dans les zones les plus polluées du monde ($\approx 900 \text{ μg/m}^3$). De plus, le taux de collection choisi reste optimiste : Wasisto *et al.* [88] parviennent à un taux de collection de 1,25 %, mais ceci en mettant en œuvre une technique d'amélioration de la collection des particules (section 1.4.1.d).

1.4 Améliorations souhaitées pour la détection de particules

Pour une mesure gravimétrique, la différence majeure entre un capteur de particules et un capteur de gaz concerne la collection de l'analyte. Pour la détection d'un gaz une couche sensible avec un coefficient de partage favorable permet un taux d'absorption important des molécules de gaz. Pour la détection de particules, les natures chimiques et les tailles diverses mises en jeu rendent ce problème autrement plus complexe à résoudre. Cela pose à la fois la question de la collection de particules sur le capteur mais aussi de leur dissociation, i.e. du nettoyage du capteur. Les techniques mises en places pour la dissociation des particules, plus ou moins performantes, peuvent avoir un impact sur la durée de vie du capteur. Les sections suivantes présentent les solutions possibles aux problèmes de collection et de dissociation des particules.

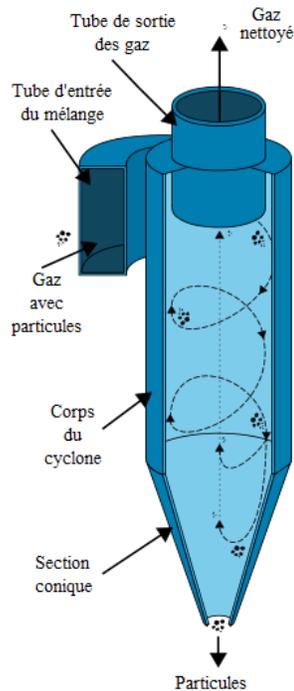


FIGURE I.18 – Principe de fonctionnement des séparateurs à cyclone. Issu de Wikimedia Commons

1.4.1 Dissociation et collection des particules

Les capteurs gravimétriques, mesurant par définition des masses, nécessitent un (ou plusieurs) étage de filtration des particules pour pouvoir discriminer les particules par leurs diamètres. En dehors de la gravité et des forces d'adhésion de Van der Waals, en compétition avec l'inertie des particules en mouvement dans l'air, aucune force ne pousse les particules à se déposer spécifiquement sur un capteur gravimétrique. Cela pose ainsi la question de l'adhésion et de la collection des particules sur le capteur.

1.4.1.a Cyclones

Le principe des séparateurs de poussières à cyclones consiste à utiliser un flux d'air tangentiel à un cône orienté vers le bas, ce qui induit un mouvement circulaire. Les particules sont entraînées sur les parois et finissent par se déposer au fond par frottement (Figure I.18) [119]. Les lois de la fluidique régissent les diamètres de coupure, qui dépendent entre autres de la géométrie du cône et de la vitesse du flux en entrée. En ce qui concerne les microparticules, les cyclones ne sont pas ou peu utilisés du fait de leur encombrement et de la vitesse d'entrée nécessaire à obtenir les diamètres de coupure voulus. Il existe cependant quelques dispositifs de tailles réduites, avec des diamètres de coupure adéquat de l'ordre de quelques microns qui émergent aujourd'hui [120, 121]. Les particules les plus fines ont dans tous les cas tendance à suivre le flux de gaz, ce qui fait des cyclones des dispositifs pour l'instant peu utilisés pour la filtration de particules en dessous du micron.

1.4.1.b Impacteurs virtuels

La limite entre comportement inertiel et diffusif des particules se situe aux alentours du micromètre de diamètre, ce qui permet de concevoir des impacteurs virtuels. Au lieu de rentrer en collision avec une paroi physique comme pour un impacteur classique, le flux de particules aéroportées rencontre un volume de gaz de faible vitesse. Ainsi les particules avec une grande inertie vont continuer dans ce volume de gaz, mais les particules plus petites vont être déviées dans des canaux latéraux. En jouant sur les géométries et vitesses des flux d'un impacteur, il est possible d'utiliser une expression astucieuse du nombre de Stokes en fonction des paramètres de l'impacteur et des particules et l'ajuster pour concevoir un impacteur au diamètre de coupure (d_X ¹) désiré [122]. L'Équation I.7 donne un exemple pour calculer d_{50} , diamètre de coupure pour lequel 50% des particules sont filtrées.

$$d_{50} = \frac{\eta L^2 P(Stk_{50})}{\rho_p Q C_c} \quad (\text{I.7})$$

avec η la viscosité dynamique de l'air, L la largeur et P la profondeur du jet, ρ_p la densité des particules, Q le flux volumique, C_c le facteur de Cunningham et Stk_{50} le nombre de Stokes, optimal à 0,59 pour un jet rectangulaire [69, 123–125].

L'utilisation d'impacteurs en cascade peut permettre un tri des particules à différents diamètres de coupure (Figure I.19). Un inconvénient des impacteurs virtuels provient du fait que globalement, leur utilisation diminue la proportion finale de particules recueillies en sortie par rapport au flux d'entrée. Cette méthode est cependant actuellement la plus répandue pour la filtration des particules [53, 60, 64, 69, 85, 126, 127].

1.4.1.c Force centrifuge

Comme pour les impacteurs virtuels, la séparation par force centrifuge exploite un effet d'inertie pour séparer les particules. Schaap *et al.* [129] mettent en place un astucieux circuit microfluidique exploitant la force centrifuge pour séparer les particules. Ils conçoivent un circuit comportant trois sorties à différents niveaux d'un canal micro-fluidique et parviennent à discriminer efficacement des particules de 0,2 μm , 1 μm et 1,9 μm (Figure I.20). En faisant passer les particules par des étages successifs, de la même manière que pour les impacteurs virtuels vus précédemment, il est possible d'élaborer une séparation plus fines des particules.

1.4.1.d Thermophorèse et électrophorèse

Thermophorèse La thermophorèse consiste à appliquer un gradient de température de telle sorte que la concentration en particules augmente aux alentours de la zone ciblée. Ainsi un gradient de température engendre un gradient de diffusion des particules de la zone chauffée vers la zone plus

1. « Cut-off diameter » d_X , diamètre à partir duquel X% des particules sont filtrées par l'impacteur, cette proportion augmentant avec les diamètres supérieurs.

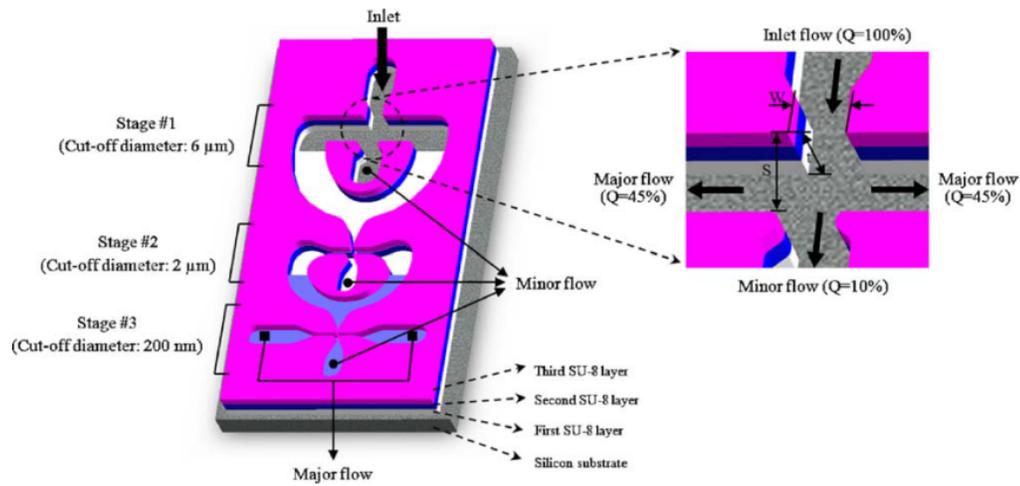


FIGURE I.19 – Schéma d’un impacteur virtuel à trois étages réalisé avec un empilement de couches SU-8 sur un substrat silicium, avec une vue rapprochée de la buse d’entrée : t , W , S , et Q sont respectivement l’épaisseur et la largeur de la buse, la distance jet-impacteur et la proportion du flux total d’entrée. Issu de Kim *et al.* [128]

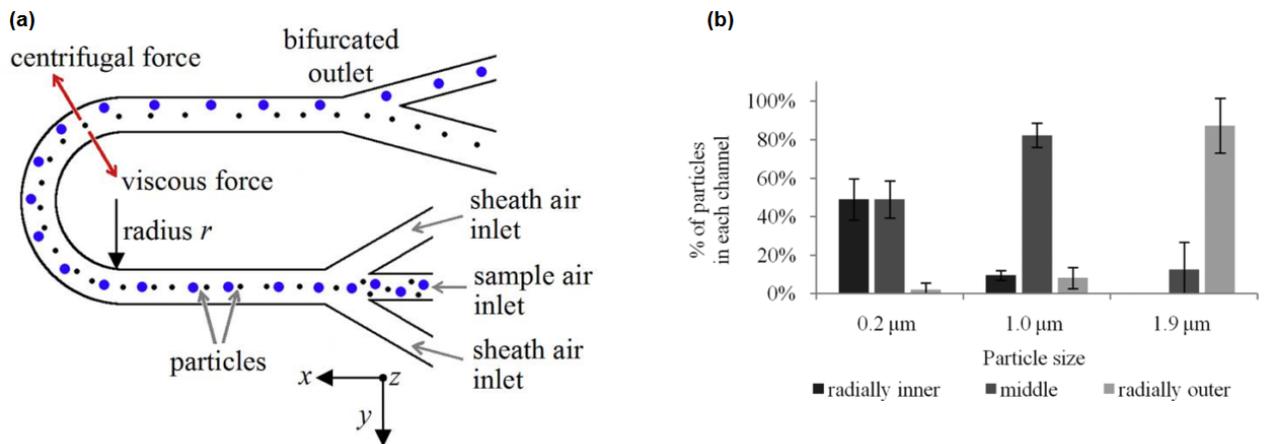


FIGURE I.20 – (a) Principe de la séparation par force centrifuge. (b) Résultat de la séparation dans un circuit à trois sorties. Issu de Shaap *et al.* [129]

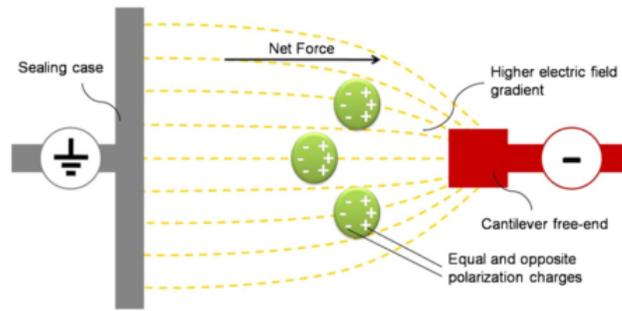


FIGURE I.21 – Principe de fonctionnement de l'électrophorèse telle qu'employée par Wasisto *et al.*. [70]

froide [130], augmentant le taux de collection des particules aéroportées. Plusieurs équipes ont utilisé avec succès la thermophorèse pour améliorer l'efficacité de leurs capteurs (Figure I.16) [68,69,74,127].

Électrophorèse Pour la collection de particules aérosol, sans une quelconque discrimination autre que la taille, les particules peuvent être supposées en moyenne neutres. De ce fait, si ces particules sont placées dans un champ électrique suffisamment important pour faire apparaître des charges partielles à leurs surfaces, il est possible de diriger ces particules vers une électrode chargée (Figure I.21) [70,71,88]. Historiquement, l'électrophorèse est une technique plutôt utilisée en biologie et en milieux liquides, alors appelée plus communément «précipitation électrostatique».

1.4.2 Réutilisation des capteurs

Le problème de la durée de vie, ou plutôt de la réutilisation des capteurs, n'est que peu abordé dans la littérature des capteurs gravimétriques de particules fines. La plupart des méthodes proposées pour enlever les particules du capteur ne sont réalisables qu'en laboratoire, ceci en raison des coûts ou de l'échelle du traitement.

1.4.2.a Échelle du laboratoire

- Wasisto *et al.* [131] utilisent une résine photosensible pouvant s'enlever facilement avec une simple exposition à la lumière (UV), potentiellement intégrable dans un dispositif portable. Mais que faire une fois que la résine photosensible a été retirée ? Les techniques de dépôt par voie liquide communément utilisées pour ce genre de dépôt ne sont pas transposables à une exploitation en dehors du laboratoire.
- Le nettoyage par ultrasons [102] exploite le phénomène de micro-cavitation pour enlever les micro et nano-particules déposées. Il est efficace, mais il implique de plonger le dispositif dans un bain à ultrasons ce qui n'est pas envisageable pour la plupart des applications embarquées. De plus, certains dispositifs MEMS résonants pourraient ne pas supporter les contraintes générées pendant le nettoyage, qui pourrait les détériorer.
- Une technique originale consiste à utiliser l'élément résonant (en l'occurrence, un réseau de colonnes de silicium) comme moule pour une couche de PDMS ($[\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n$). Le PDMS, en

épousant la forme du capteur emprisonne les particules et en retire la quasi-totalité après le retrait du moule de PDMS [132]. Cette technique est en revanche consommatrice de matériau et irréalisable en dehors du laboratoire.

- Le nettoyage de sonde AFM par «grattage» à l'aide de surfaces recouvertes de pics aux pointes extrêmement fines (~ 10 nm) pourrait en théorie être appliqué à d'autres MEMS résonants [133]. Cette technique semble néanmoins fastidieuse à mettre en place et ne pourrait être appliquée à un capteur embarqué.

1.4.2.b Possibilité industrielle

- Une technique utilisée pour nettoyer une surface largement utilisée en procédés MEMS est la technique UV-ozone. La surface du capteur est exposée à de l'ozone puis bombardée de rayons ultraviolets (UV), les réactions radicalaires en résultant permettant la dégradation de la majeure partie des particules déposées [134].
- L'utilisation d'un jet d'azote pour enlever les particules des capteurs MEMS résonant est relativement facile à mettre en place, mais se montre inefficace sur les particules de diamètre inférieur à $\sim 2,5$ μm [131].
- Des changements de modes de résonance ont déjà permis de déplacer et enlever des particules de la surface de capteurs [135]. L'idée est que, en changeant de mode de résonance, la position des nœuds et l'amplitude du déplacement changent et permettent de déplacer les particules et à terme les retirer du capteur.
- Une technique imaginée pour le nettoyage des panneaux solaires dans l'espace utilise des «rideaux électriques» («electric curtains»). Les particules de poussière sont supposées faiblement chargées par effet triboélectrique (collisions particules-particules ou particules-surface du dispositif en question). Un champ électrique est créé avec un réseau d'électrodes interdigitées recouvertes d'un diélectrique et entraîne l'ionisation du gaz entre les électrodes (i.e. décharge à barrière diélectrique, DBD). Ce sont alors les charges des ions gazeux et des électrons à la surface du diélectrique qui repoussent les poussières [136, 137]. Si cette technique peut ne requérir que peu d'ajouts de matériel pour son implémentation, elle reste très gourmande en énergie et ne s'adapte pas à toutes les structures.
- Park *et al.* [71] mentionnent l'observation d'une diminution du décalage en phase des oscillations de leur dispositif lorsqu'ils appliquent une tension opposée à celle utilisée pour leur électrophorèse servant à favoriser la capture des particules. Si ces observations semblent montrer que les particules attachées grâce à l'électrophorèse se détachent lorsqu'une tension inverse est appliquée, le manque de détails laisse penser qu'il s'agit d'un effet mineur et que l'hypothèse du détachement des particules reste encore à confirmer.

1.5 Conclusion : travaux proposés

L'objectif des travaux présentés dans la suite de cette thèse est le développement d'un capteur de microparticules à partir de MEMS résonants sérigraphiés, avec notamment l'amélioration de la sensibilité S_m en comparaison des estimations faites section 1.3.2.b. La majeure partie du procédé de fabrication est basée sur les travaux déjà réalisés au sein de l'équipe PRIMS du laboratoire IMS sur les micropoutres résonantes en couches épaisses sérigraphiées. L'intérêt de tels travaux réside dans la possibilité de réaliser un capteur avec les caractéristiques suivantes :

- faible coût (car technologie couches épaisses sérigraphiées).
- suffisamment sensible pour la détection de particules fines (Tableau I.3).
- possibilité d'être combiné avec des capteurs de gaz (réseau de micropoutres).

TABLE I.3 – Cahier des charges cible en terme de sensibilité et de résolution temporelle du capteur développé dans ces travaux.

PM	Gamme cible $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Seuil de santé standard $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 24-hr	Résolution $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Durée de la mesure
PM 2.5	$\sim 0-300$	35	1-5	1 min à 1-hr
PM 10	$\sim 0-500$	150	~ 10	1 min à 1-hr
PM 1	$\sim 0-100$	NA	0.5-5	1 min à 1-hr
PM 0.5	$\sim 0-50$	NA	0.1-5	1 min à 1-hr

Les travaux consistent au développement d'un capteur micropoutre sérigraphié à base de PZT et utilisant la technique de la couche sacrificielle pour libérer la microstructure. Plusieurs couches sacrificielles sont testées. Différentes géométries sont également fabriquées. Leurs pertinences sont évaluées du point de vue de la fabrication ainsi que du point de vue de leurs performances vis-à-vis de l'application ciblée. Les résonateurs obtenus sont également caractérisés électromécaniquement. Enfin, plusieurs bancs de tests sont montés pour évaluer la possibilité de mesurer les particules fines avec les résonateurs fabriqués. L'influence de la température et de l'humidité est également évaluée.

La suite de ce manuscrit est décomposée comme suit :

- Fabrication des micropoutres et caractérisation des matériaux,
- Moyens de mesures et caractérisations électromécaniques
- Impacts environnementaux et bancs de tests.

Chapitre II

Fabrication de micropoutres résonantes en technologie hybride couches épaisses

2.1	Agencement des couches et géométrie	33
2.2	Technologie hybride couches épaisses	35
2.2.1	Sérigraphie	35
2.2.2	Traitements thermiques	42
2.3	Couche sacrificielle	43
2.3.1	Encre à base de carbonate de strontium (SrCO_3)	43
2.3.2	Encre à base de polyester (ESL244T)	44
2.3.3	Encre à base de maïs	44
2.4	Encre PZT	46
2.4.1	Composition	46
2.4.2	Optimisations	46
2.4.3	Impressions du plot et de la partie libérée	48
2.5	Électrodes	49
2.5.1	Encre à base d'or	49
2.5.2	Encre à base d'argent-palladium	49
2.6	Jonction plot-couche sacrificielle	51
2.6.1	Épaisseur plot/couche sacrificielle	51
2.6.2	Alignement plot/couche sacrificielle	51
2.6.3	Ordre et direction d'impression	51
2.7	Frittage et densification	52
2.7.1	Pression isostatique	52
2.7.2	Frittage	53
2.7.3	Densification	55

2.8	Interactions entre les couches	61
2.8.1	Compatibilité PZT-AgPd	61
2.8.2	PZT broyé : fissures dans l'électrode supérieure	63
2.8.3	Solvants et couche sacrificielle	65
2.9	Conclusion	68

Introduction

Ce chapitre décrit la fabrication de micropoutres résonantes actionnées piézoélectriquement avec un procédé de dépôts successifs de couches épaisses par sérigraphie. Il s'agit d'un procédé de micro-usinage de surface avec une couche sacrificielle qui permet la libération de certaines parties de la micropoutre en fin de procédé. Le frittage des couches se fait en co-cuisson. Différentes géométries sont testées. La caractérisation microstructurale et diélectrique des résonateurs obtenus est également présentée.

2.1 Agencement des couches et géométrie

Les micropoutres résonantes sont fabriquées sur des substrats céramiques en alumine Al_2O_3 96% de 250 μm d'épaisseur. La partie libérée et le plot sont en titano-zirconate de plomb (PbZrTiO_3 , PZT). Les électrodes sont situées au dessus et en dessous de la partie libérée. Une couche sacrificielle soutient le multicouche électrode/PZT/électrode jusqu'à l'étape de frittage. Plusieurs couches sacrificielles et électrodes sont étudiées. Dans le procédé défini ici comme «standard», les électrodes sont à base d'or et la couche sacrificielle à base de polyester. L'empilement des couches est illustré Figure II.1. Des disques sont également fabriqués en moins grand nombre, avec un empilement identique mais sans plot, ce qui les libère donc totalement après frittage. Ils servent de premiers tests ou de références dans les évolutions du procédé.

Différentes géométries de micropoutres sont testées, en faisant varier la longueur de la partie libérée entre 8 mm et 1 mm et sa largeur entre 2 mm et 1 mm (Tableau II.1) pour une épaisseur d'environ 100 μm . Dans la suite des travaux, la géométrie 8 mm de long pour 1 mm de large est abandonnée, cassant trop souvent à la jonction plot-partie libérée, probablement à cause de la masse importante et du rapport longueur/largeur élevé la fragilisant. La largeur des électrodes fait 0,2 mm de moins que la partie libérée pour prévenir les courts-circuits (100 μm de chaque côté). Plus de détails sont donnés sur les dimensions Figure II.1 **3**. Le dessin des électrodes a également évolué pour s'adapter à l'ajout de modules de polarisation et d'acquisition utilisant des pointes de contact sur ressort. La Figure II.2 illustre cette évolution.

TABLE II.1 – Tableau résumant les longueurs (L) et largeurs (w) des différentes micropoutres imprimées. Les dimensions sont indiquées en millimètre.

L	8	8	4	4	2	2	1	1
w	2	1	2	1	2	1	2	1

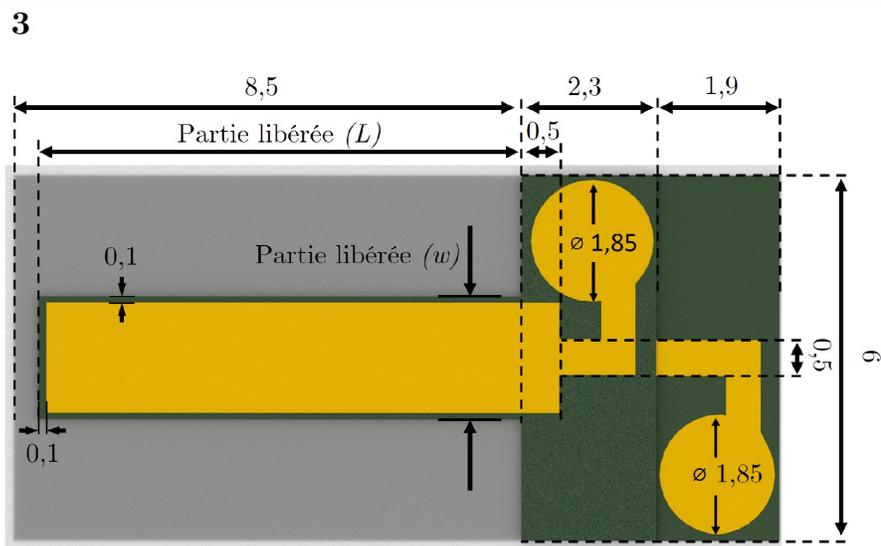
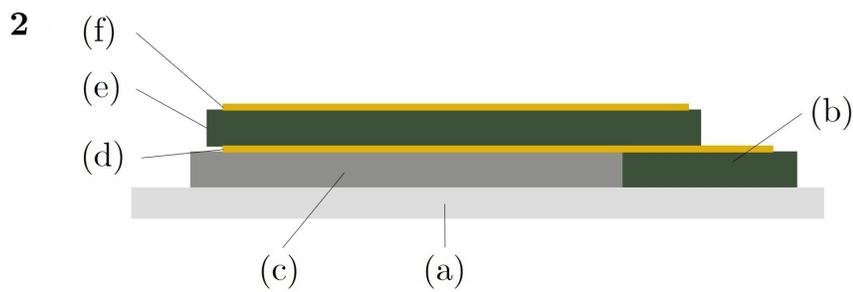
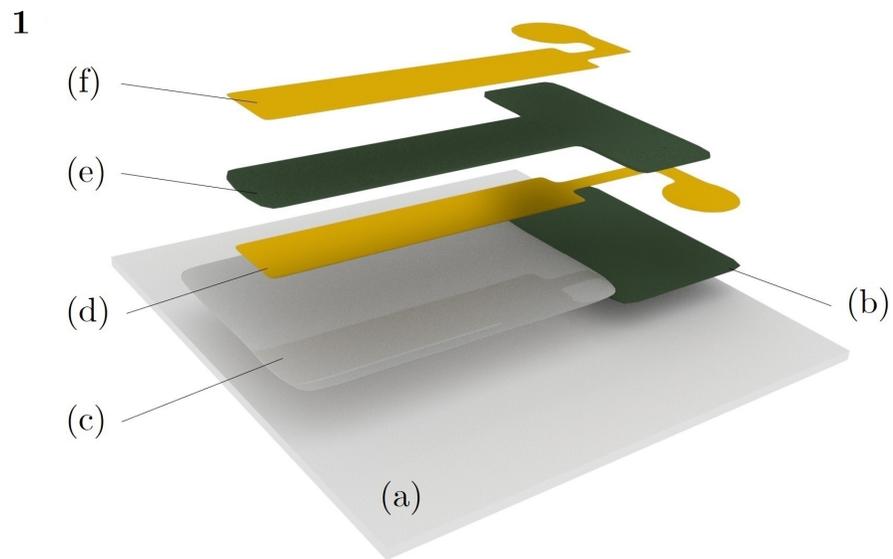


FIGURE II.1 – **1** Vue éclatée et **2** vue de profil de l'empilement des différentes couches sérigraphiées pour une micropoutre de $8 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}^3$, avec (a) le substrat d'alumine, (b) le plot, (c) la couche sacrificielle, (d) l'électrode inférieure, (e) la partie libérée et (f) l'électrode supérieure. **3** Vue de dessus avec les différentes dimensions en mm (L et w d'après le Tableau II.1).

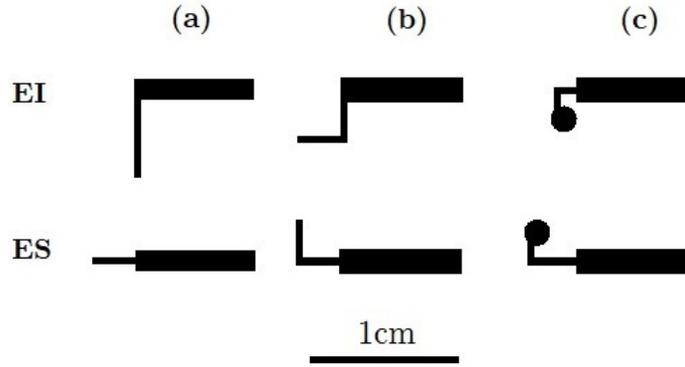


FIGURE II.2 – Dessins de la (a) première, (b) deuxième et (c) troisième génération d'électrodes utilisées. **EI** = électrode inférieure **ES** = électrode supérieure.

2.2 Technologie hybride couches épaisses

2.2.1 Sérigraphie

2.2.1.a Principe général

La sérigraphie consiste à faire passer, à l'aide d'une raclette, une pâte (ou encre) au comportement rhéologique adapté à travers un écran, ce dernier faisant office de pochoir pour le motif que l'on souhaite imprimer. L'empilement de différents motifs et de différentes couches permet la fabrication de dispositifs de nature et de tailles variées. Le principe d'impression par sérigraphie est illustré Figure II.3.

Pour la fabrication des micropoutres, l'impression des différentes couches se fait dans l'ordre indiqué Tableau II.2. Après chaque impression, les couches sont séchées à l'étuve à 120°C pendant une durée variant de 20 min à plus d'une heure selon la nature et l'épaisseur de la couche. Ce tableau indique la nature de la couche imprimée pour les différentes encres utilisées ainsi que l'épaisseur après étuvage. Les détails concernant l'impression de chaque couche et leurs traitements thermiques sont donnés dans les sections suivantes.

TABLE II.2 – Tableau résumant la sérigraphie des micropoutres avec N l'ordre d'impression. h est l'épaisseur des couches après étuvage.

N	Couche	Encre	h (μm)
1	Plot	PZT (IMS)	30-40
2	Couche sacrificielle (CS)	Polyester (ESL244T*)	30-40
3	Électrode inférieure (EI)	Conducteur Or (ESL8836*)	≈ 15
4	Partie libérée	PZT (IMS)	100-120
5	Électrode supérieure (ES)	Conducteur Or (ESL8836*)	≈ 8

*ESL=ESL ElectroScience, King of Prussia, États-Unis.

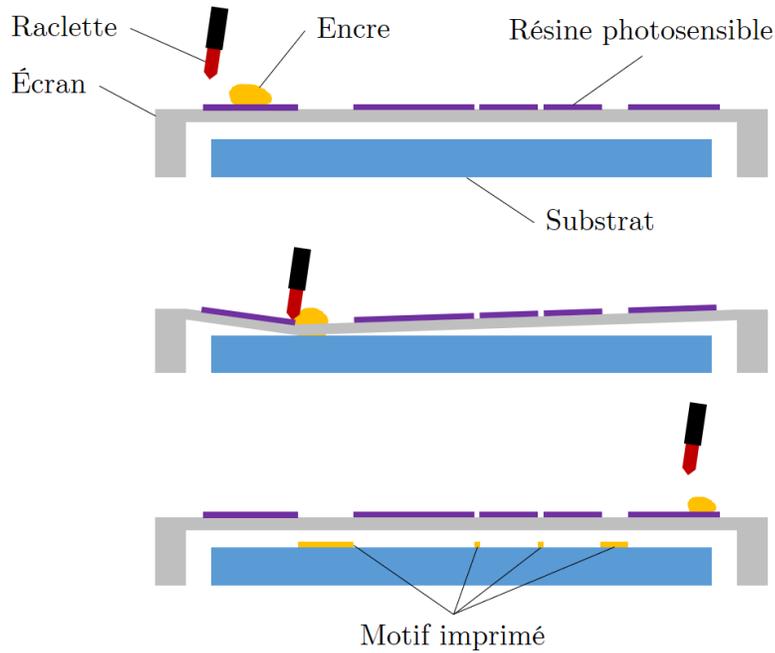


FIGURE II.3 – Principe de l'impression par sérigraphie.

2.2.1.b Encres de sérigraphie

Deux principaux types d'encres existent : les encres «haute température», qui nécessitent un traitement thermique à température élevée ($>600^{\circ}\text{C}$) et qui sont généralement à base d'oxydes et/ou métaux, et les encres «basse température», souvent à base de polymères, qui sont séchées/polymérisées en dessous de 200°C .

Les encres de sérigraphie doivent avoir un comportement rhéofluidifiant ou pseudo-plastique, dont la viscosité diminue quand le taux de cisaillement augmente [138]. Elles doivent également être thixotropiques, i.e. revenir rapidement à leur viscosité initiale après sollicitation. Cela permet la tenue des encres au repos dans les mailles des écrans mesh et après impression, mais aussi le passage de l'encre à travers les écrans lors du cisaillement imposé au passage de la raclette.

Les composants d'une encre de sérigraphie peuvent être séparés en 3 parties :

- La charge active, qui donne ses propriétés d'intérêt à la couche (diélectrique, conductivité, CTR (Coefficient en Température Résistif), flexibilité, piézoélectricité...). Elle peut être constituée d'un mélange de poudres minérales, et/ou de polymères et/ou d'un mélange de monomères. Dans le cas d'une encre minérale, cela inclut en général des verres qui facilitent le rapprochement des grains pendant l'étape de frittage.
- Le solvant, qui permet la mise en encre de la charge sous forme de pâte.
- Le liant organique, comme par exemple l'éthylcellulose, qui sert à maintenir la couche en forme après l'impression et l'évaporation du (ou des) solvant(s).

Dans le cadre de la formulation d'encres, le solvant et le liant sont parfois vendus ensemble mélangés sous le nom de «véhicule organique». C'est le cas dans ces travaux pour les encres fabriquées au sein

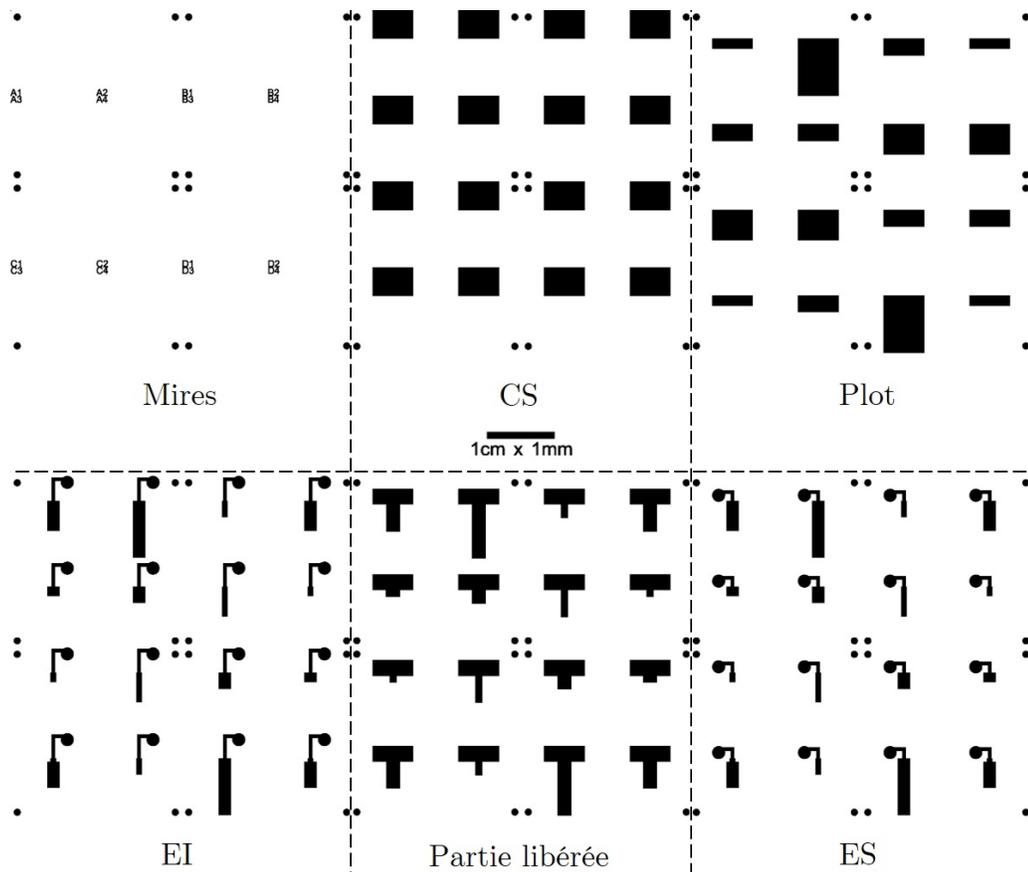


FIGURE II.4 – Typons 2"x2" pour l'impression de 16 micropoutres, utilisés pour la fabrication des écrans de sérigraphie, avec CS : couche sacrificielle, EI : électrode inférieure et ES : électrode supérieure.

du laboratoire. Les différents types d'encre utilisés sont décrits dans les sections suivantes.

2.2.1.c Écrans

Les motifs imprimés par les écrans sont dessinés par ordinateur et sont appelés typons (Figure II.4). Les écrans de sérigraphie utilisés ici sont de deux types (Figure II.5) :

- Écrans mesh, constitués d'un maillage en acier et d'une couche de résine photosensible négative,
- Écrans en acier appelés clinquants, dont le motif d'impression est découpé au laser.

Les écrans mesh sont utilisés pour toutes les couches imprimées exceptée la couche de PZT constituant la partie libérée du dispositif final. Les différents maillages utilisés sont listés dans le Tableau II.3.

Dans le reste de ces travaux, les écrans mesh sont désignés par leur nombre de fils par pouce : un écran «70 mesh» désigne par exemple l'écran décrit en première ligne du Tableau II.3. Les maillages utilisés vont du plus grossier (70 mesh) au plus fin (400 mesh). Un maillage fin offre une meilleure définition et une épaisseur plus fine, même si ces paramètres dépendent aussi de l'épaisseur de la résine utilisée. Une résine photosensible négative (MS Capillary Film - Murakami, Tokyo, Japon) est appliquée sur les écrans, son épaisseur est de 50 μm sur les écrans 70 et 200 mesh et de 15 μm sur les autres.

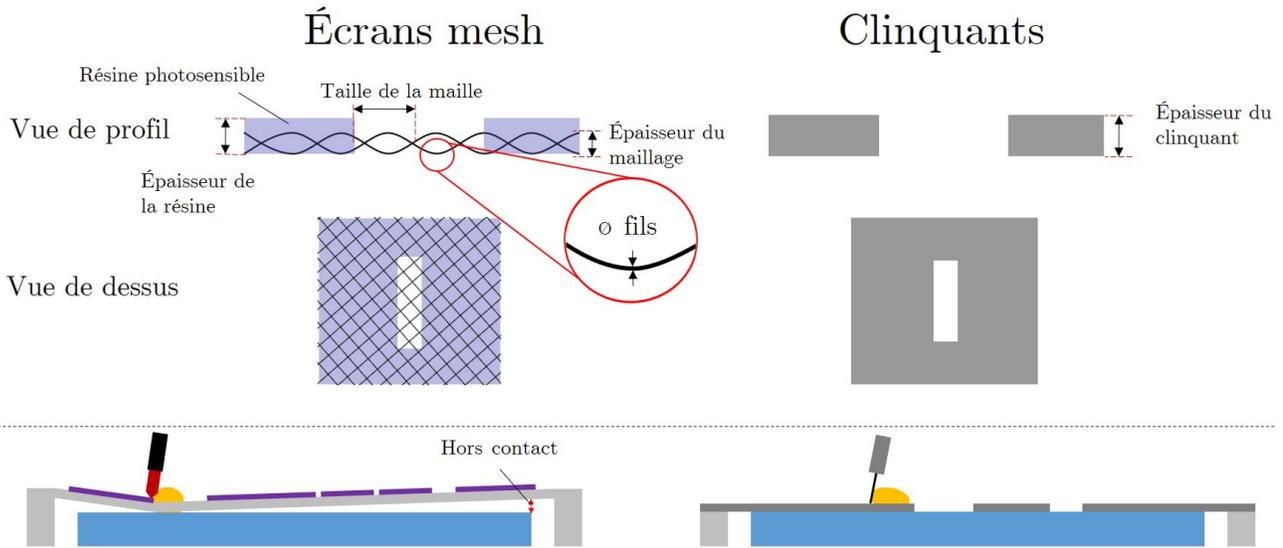


FIGURE II.5 – Schéma des écrans mesh et clinquants. Les écrans mesh sont constitués d'un maillage (généralement en acier) et d'une résine photosensible dans laquelle est défini le motif à imprimer par insolation. Le maillage «retient» l'encre et la laisse passer lors du cisaillement de la raclette. Les clinquants sont généralement faits d'une seule feuille d'acier dans laquelle le motif est découpé au laser. À la différence des écrans mesh, les clinquants ne nécessitent pas de hors contact pour l'impression.

Elle permet la définition des motifs à imprimer. Les détails concernant la fabrication des écrans sont donnés en Annexe A.

Les clinquants permettent le dépôt d'une couche épaisse ($>100 \mu\text{m}$) en une fois et ne nécessitent pas de maillage. Ils sont constitués, pour le procédé ici «standard», d'une feuille d'acier de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ils sont fournis par la société DB product. Le Tableau II.4 indique les écrans utilisés dans la fabrication des micropoutres étudiées.

Les écrans mesh permettent le dépôt de formes variées et de couches de différentes épaisseurs en fonction de la résine et du maillage utilisé. Plus le maillage est fin, plus le motif sera précis et la couche fine. Un espace entre le substrat et l'écran («hors contact») est nécessaire à l'impression, l'écran se déformant et n'étant en contact avec le substrat qu'au passage de la raclette (Figure II.5). L'impression avec des clinquants en acier se fait sans hors contact, l'épaisseur déposée étant ainsi celle de la feuille d'acier. Ils permettent une impression de motifs simples (rectangles, disques, ...) et plus épais ($>100 \mu\text{m}$). L'impression de couches fines est impossible en raison de la fragilité des feuilles d'acier qui en dessous de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur se déforment.

2.2.1.d Sérigraphieuse — paramètres critiques

La sérigraphieuse utilisée est une DEK Horizon N°03IX, comportant notamment un système de lecture de mires et d'alignement automatisé. Une photo de la DEK est visible Figure II.6. Des raclettes avec un angle d'attaque de 45° sont utilisées, en polyuréthane sur les écrans mesh et en acier pour les

TABLE II.3 – Différents écrans mesh utilisés.[†]

Nombre de fils/pouce	∅ fils (μm)	Taille de la maille (μm)	Épaisseur du maillage (μm)	Tension 0,5% [‡] (N/m)	Couche imprimée
70	65	300	140 ± 3	21-23	CS
200	36	90	80 ± 2	20-22	Plot
325	24	53	52 ± 1,5	13-15	EI et ES
400	18	45	40 ± 1	8-10	Mires

[†]Données de la société DEK. [‡]Pourcentage de déformation. CS = Couche Sacrificielle, EI = Électrode Inférieure, ES = Électrode Supérieure.

TABLE II.4 – Tableau résumant la fabrication des micropoutres par sérigraphie avec N = l'ordre d'impression. h est l'épaisseur des couches après étuvage. Pour les écrans, la notation «200 mesh (50)» indique par exemple l'utilisation d'un écran 200 mesh avec une résine photosensible de 50 μm d'épaisseur.

N	Couche	Encre	h (μm)	Écran
1	Plot	PZT	30-40	200 mesh (50)
2	CS	ESL244T (polyester)	30-40	70 mesh (50)
3	EI	ESL8836 (or)	≈ 15	325 mesh (15)
4	Partie libérée	PZT	100-120	Clinquant (150)
5	ES	ESL8836 (or)	≈ 8	325 mesh (15)

CS = Couche Sacrificielle, EI = Électrode Inférieure, ES = Électrode Supérieure.

clinquants.

Ci-après une liste non-exhaustive de paramètres parmi les plus critiques pour la sérigraphie.

«**Shims**» Les substrats sont maintenus sur une table de sérigraphie aspirante qui les empêchent de bouger. Les «shims» sont des feuilles d'acier trouées à la forme du substrat, d'épaisseurs calibrées et qui permettent l'ajustement de la hauteur de la table de sérigraphie au substrat et aux couches imprimées (Figure II.7). Le Tableau II.5 indique les shims utilisés. En dessous de 50 μm d'écart entre la hauteur nécessaire et le shim, il n'est pas indispensable de le changer.

La hauteur des shims a un impact important sur l'épaisseur des couches sérigraphiées. Un shim trop épais augmente l'épaisseur imprimée, un trop fin peut endommager les couches préalablement déposées et l'écran, qui est en contact avec une zone possiblement non plane autour de la zone à imprimer.

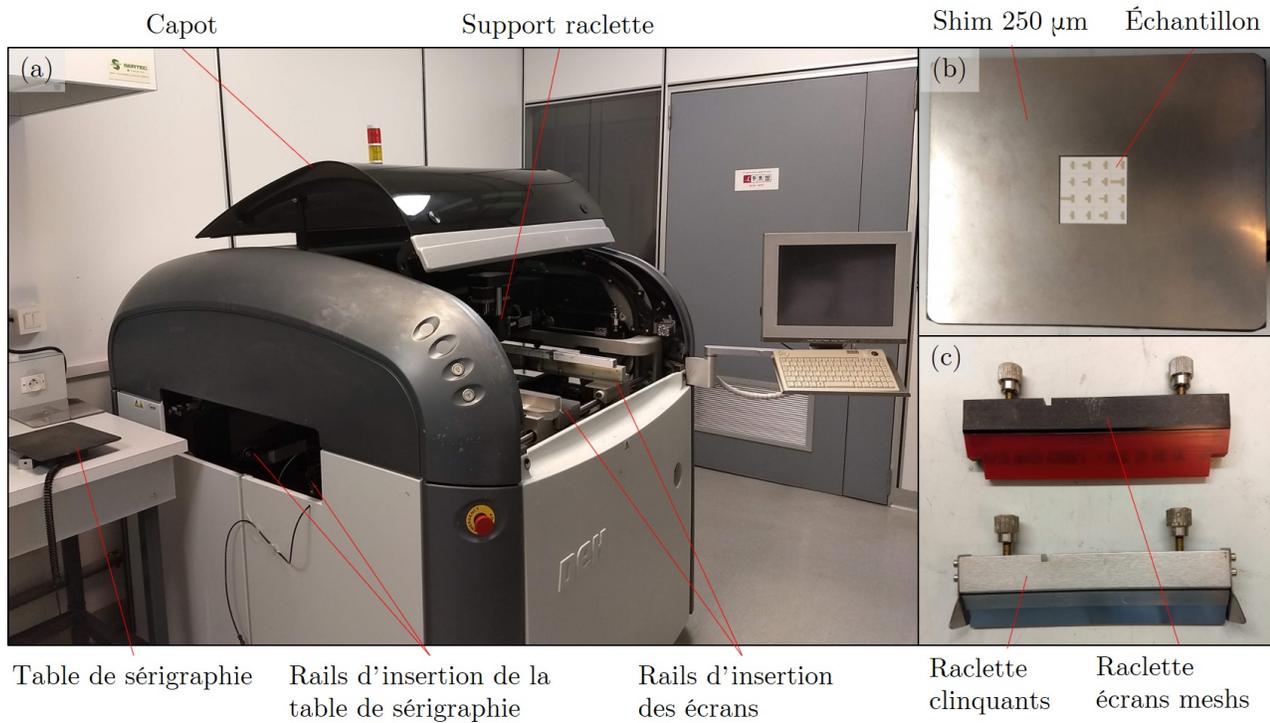


FIGURE II.6 – (a) Photos de la sérigraphieuse DEK utilisée pour la sérigraphie des micropoutres, (b) d'un shim sur table de sérigraphie et (c) des deux types de raclettes utilisées.

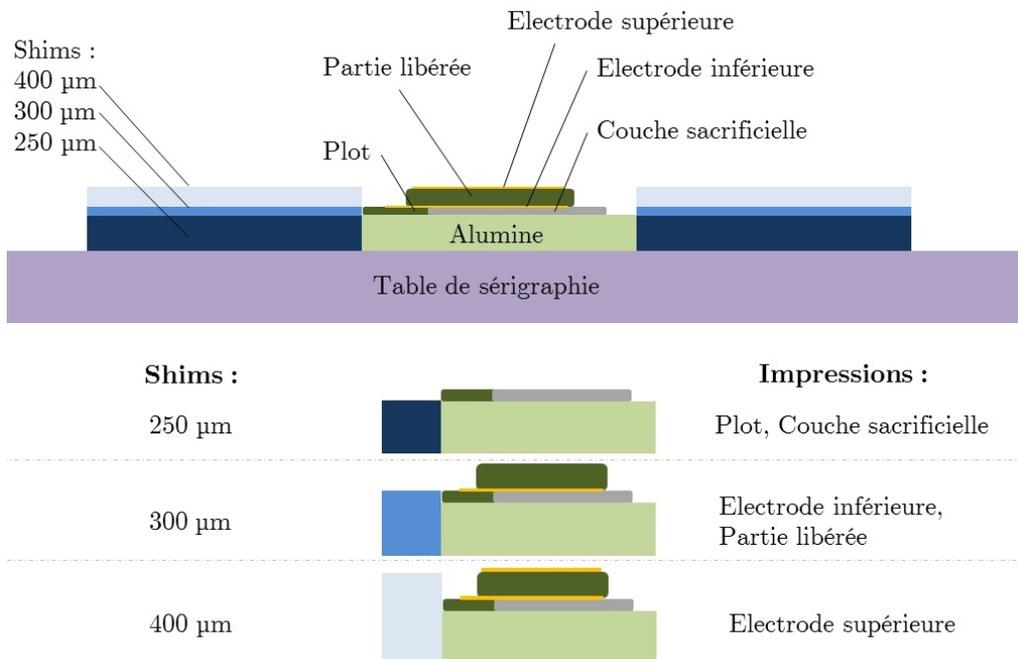


FIGURE II.7 – Illustration de l'utilisation de shims pour l'impression de chaque couche. La hauteur des shims est ajustée à la hauteur du niveau de l'empilement global, substrat et couches préalablement imprimées comprises.

TABLE II.5 – Shims utilisés. N est l'ordre d'impression. h est l'épaisseur après étuvage de la couche à imprimer. $h_{tot.}$ est l'épaisseur totale du substrat (250 μm d'épaisseur) et des couches imprimées auparavant.

N	Couche	h (μm)	$h_{tot.}$ (μm)	Shim (μm)
1	Plot	30-40	250	250
2	CS	30-40	250	250
3	EI	≈ 15	280-290	300
4	Partie libérée	100-120	295-305	300
5	ES	≈ 8	395-425	400

CS = Couche Sacrificielle, EI = Électrode Inférieure, ES = Électrode Supérieure.

Alignement et mires L'alignement des motifs ($\pm 20 \mu\text{m}$) est automatisé sur la sérigraphieuse utilisée via la reconnaissance vidéo de mires circulaires de 1 mm de diamètre. Ces mires sont incorporées aux motifs des écrans et bouchées avec de la résine époxy à l'argent (ESL1901) pour faciliter leur reconnaissance. Les mires sont également imprimées sur des substrats vierges avec un écran 400 mesh et une émulsion de 15 μm d'épaisseur avant le début de la fabrication des micropoutres. Une encre diélectrique bleue (ESL4924) frittée à 850°C est utilisée. Le choix de la couleur est important, le contraste avec le substrat doit être suffisant. Cependant, il a été remarqué à plusieurs reprises de légères imprécisions dans l'alignement automatique qui nécessitent de vérifier manuellement l'alignement sous peine de voir un décalage apparaître entre les couches imprimées successivement.

Pression de la raclette sur les écrans Pour les raclettes en polyuréthane (avec un angle de 60°), l'usure est plus rapide que pour les raclettes en acier (usure non observée sur la durée de ces travaux), d'autant plus avec un mauvais paramétrage de l'impression, comme par exemple une pression de la raclette sur les écrans trop importante. Cela a pour effet d'user prématurément les écrans mesh et surtout de changer l'angle d'attaque de la raclette, ce qui peut empêcher le passage de l'encre à travers l'écran. La pression généralement utilisée est de 2 kg¹.

Vitesse de séparation Il s'agit de la vitesse à laquelle le substrat est éloigné de l'écran après impression. Ceci est plutôt une conséquence de la distance de hors contact pour les écrans mesh, mais peut poser problème dans le cas des clinquants où une vitesse trop faible pourra laisser des bavures sur les contours des motifs. La vitesse utilisée généralement est de 1 mm/s.

Ordre et direction de l'impression L'impression des motifs doit autant que possible se faire dans le sens de la plus grande longueur des motifs. Si deux couches sont imprimées l'une à côté de l'autre, l'ordre d'impression reste à prendre en compte : cela impacte la forme de la jonction, comme par exemple

1. «Pression» indiquée par le logiciel de la sérigraphieuse : force $F = mg$ appliquée sur la raclette.

quelle couche recouvrira partiellement l'autre à cet endroit. Imprimer d'une couche haute vers une couche basse a tendance à créer des espaces («gap») à la jonction. À l'inverse des recouvrements plus ou moins importants se font lors de l'impression d'une couche basse vers une couche haute. Une impression latérale peut permettre une jonction parfaitement ajustée évitant les deux défauts, mais nécessite une plus grande précision si l'on veut assurer un gap ou un recouvrement systématique. En général l'un ou l'autre des défauts est plus critique. Un faible recouvrement de deux couches vouées à être recouvertes par une troisième couche est préférable plutôt qu'un gap compromettant potentiellement l'intégrité de cette dernière. À l'inverse un gap plus grand que prévu entre deux couches conductrices est préférable si elles ne doivent pas être connectées. Les paramètres d'impression de chaque couche sont fournis en Annexe A.

2.2.2 Traitements thermiques

Les couches sérigraphiées subissent deux traitements thermiques distincts :

- Le séchage (ou étuvage), qui peut également être une polymérisation pour les encres polymères
- Le frittage (pour les encres minérales)

L'étuvage a pour fonction d'évaporer les solvants de l'encre et permettre ainsi sa tenue, le temps d'éventuelles impressions ultérieures, jusqu'au frittage. Les températures restent basses, en dessous de 150°C pour assurer l'évaporation des solvants sans endommager le liant organique. Cette étape donne lieu à un premier retrait en épaisseur par rapport à la dimension imprimée d'environ 25% dont l'importance dépend cependant de la concentration volumique de solvant employée dans l'encre. Pour le séchage de couches particulièrement épaisses, au delà de 100 μm d'épaisseur, un étuvage progressif (1°C/min) peut être utilisé pour éviter l'apparition de fissures ou de bulles dues au départ trop rapide du solvant dans la couche.

Le frittage est un traitement à haute température pour les encres minérales à la fin duquel une céramique est obtenue. Les liants organiques se décomposent pendant la montée en température ($\approx 400^\circ\text{C}$ - 500°C). Au delà de 600°C, les verres présents dans l'encre minérale se ramollissent. Cela permet un rapprochement des grains et facilite le frittage. Le frittage commence à partir de la température à laquelle les premiers composants minéraux du mélange commencent à fondre. À la fin du frittage, une interface entre verre et grains est créée assurant la cohésion (et généralement les propriétés attendues) de la céramique ainsi obtenue. Un retrait est également observé qui dépend cette fois de la qualité de la densification. La densification peut être améliorée en augmentant les températures de frittage ou encore par l'utilisation d'aides au frittage, qui incorporées à l'encre d'origine peuvent former des solutions solides et des eutectiques aidant à diminuer la température de frittage. La Figure II.8 résume les étapes de traitement thermique.

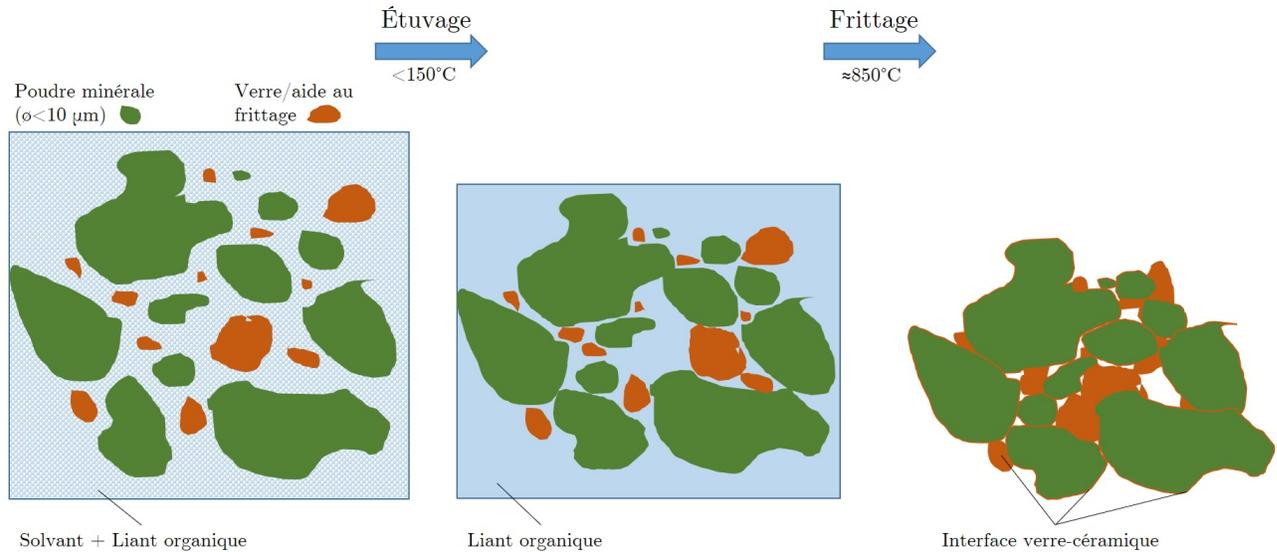


FIGURE II.8 – Résumé des étapes de traitement thermique. L'étuvage permet l'évaporation des solvants. Les liants organiques sont décomposés durant le frittage, à la fin duquel une interface verre-céramique assure la cohésion de l'ensemble.

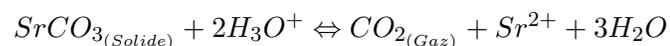
2.3 Couche sacrificielle

La technique de la couche sacrificielle permet, dans un empilement de couches, de libérer partiellement ou totalement les couches supérieures en supprimant la couche sacrificielle prévue à cet effet. Le mécanisme de libération peut être de nature chimique (par dissolution spécifique de la couche sacrificielle par exemple) ou physique (décomposition thermique) [102–104, 139].

Au cours de ces travaux, plusieurs encres de sérigraphie sont testées comme couche sacrificielle et sont décrites dans les sous-parties suivantes. Lors de la fabrication, les couches sont toutes séchées à l'étuve à 120°C pendant 20 minutes après avoir été sérigraphiées (sauf mention contraire explicite), permettant l'évaporation des solvants (et la polymérisation, le cas échéant).

2.3.1 Encre à base de carbonate de strontium (SrCO_3)

La couche sacrificielle à base de carbonate de strontium (SrCO_3) et de résine époxy a été développée au cours de travaux précédents au Laboratoire IMS [11, 104]. La composition est donnée Tableau II.6. L'intérêt est que si la décomposition se déroule à environ 275°C pour la résine époxy, la partie minérale reste stable jusqu'à environ 1100°C. Elle peut donc servir de support mécanique pendant le frittage des autres couches qui a lieu à 900°C. La partie minérale restante est ensuite retirée par voie humide, via la réaction suivante :



Concrètement, cette dernière opération se fait dans une solution à 0,5 mol.⁻¹ d'acide phosphorique. Cette étape prend néanmoins du temps et est une source possible de dégradation des systèmes libérés

TABLE II.6 – Composition de l'encre SrCO_3 (d'après [140])

Partie minérale	Véhicule organique (ESLCV59)
SrCO_3	Acétate de Butyl Diglycol +
	Éther de bisphénol A diglycidyle +
	Anhydride d'acide (non-spécifié)

de part les manipulations requises.

Au cours du procédé, la couche est sérigraphiée en une fois pour une épaisseur sèche entre 30 μm et 40 μm .

2.3.2 Encre à base de polyester (ESL244T)

Il s'agit de l'encre majoritairement utilisée dans ces travaux. L'encre commerciale ESL244T (par la suite abrégée en « 244T ») est une encre commercialisée par ESL ElectroScience comme couche de protection contre l'humidité. Les informations du fabricant (Annexe A) indiquent un mélange de polymère de type polyester avec un solvant organique (acétate de butyle diglycol). Une encre sans composant minéral permet de s'abstenir de l'étape de retrait par attaque chimique : la 244T se décompose intégralement entre 250°C et 450°C. L'absence de couche sous jacente pour «retenir» les couches supportées par la couche sacrificielle peut aussi permettre une meilleure densification lors du frittage.

La 244T présente un retrait après étuvage important et est sérigraphiée en deux fois pour atteindre une épaisseur équivalente à celle du plot PZT (section 2.4.3.a), pour une épaisseur sèche d'environ 30 μm à 40 μm en fonction des lots. Un premier séchage à 120°C pendant 20 minutes a lieu entre les deux dépôts suivi d'un second à la même température pendant 30 minutes.

Le solvant volatil de la 244T entraîne un certain vieillissement en pot. Ceci a tendance à augmenter la viscosité au cours du temps et permet alors une impression d'épaisseur suffisante en une fois. Cet aspect étant difficile à contrôler, il reste préférable d'utiliser une encre neuve et d'effectuer l'impression en deux fois.

2.3.3 Encre à base de maïs

Cette section rassemble les résultats obtenus lors d'études de faisabilité faites avec une couche sacrificielle à base de farine de maïs, en parallèle de la fabrication de micropoutres sur 244T, «standard» dans le reste de ces travaux.

L'encre est composée du même véhicule organique que pour l'encre à base de SrCO_3 à base de résine époxy (ESLCV59) et de farine de maïs industrielle. Un mélange dans les proportions 30 % m véhicule/70 % m poudre est d'abord réalisé au pilon et au mortier, avant une homogénéisation dans un mélangeur tri-cylindre. Ce mélange est successivement dilué avec le véhicule ESLCV59. Chaque composition est ensuite testée sur la sérigraphieuse, jusqu'au succès du dépôt (Tableau II.7).

TABLE II.7 – Résumé des résultats des dilutions lors de l’élaboration de l’encre à base de farine de maïs. Le véhicule utilisé est l’ESLCV59.

% m de véhicule	Sérigraphiable
30	Non
32	Non
34	Non
36	Oui

La composition 36% m véhicule/64% m poudre se montre sérigraphiable, avec une épaisseur après séchage d’environ 100 μm . Des profils permettant de comparer les hauteurs imprimées et les rugosités entre couches sacrificielles à base de maïs et polyester 244T sont disponibles Annexe A. Une seule série de micropoutres et deux disques de PZT (Figure II.9) ont été fabriqués avec cette couche sacrificielle. La totalité des micropoutres est libérée lors du frittage, mais la plupart présente des défauts les rendant non-exploitable :

- fissures à l’encastrement
- électrode coupée/sous-imprimée

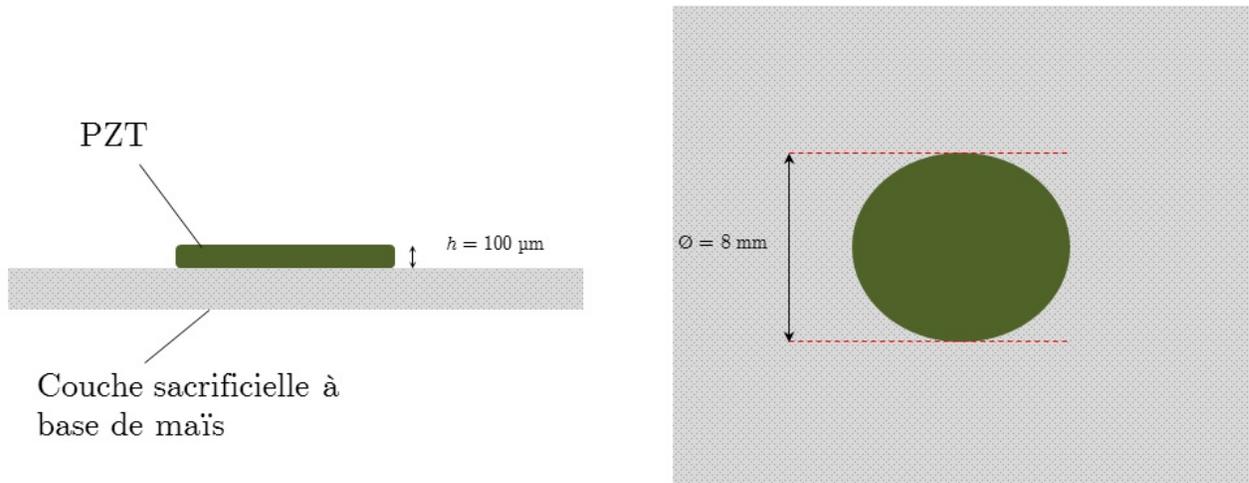


FIGURE II.9 – Schéma et dimensions des disques imprimés pour le test de la couche sacrificielle à base de farine de maïs, imprimée au préalable sur substrat d’alumine (96 %).

Ces défauts sont très probablement dus à l’écart entre le niveau du plot ($\approx 35 \mu\text{m}$) et la couche sacrificielle ($\approx 100 \mu\text{m}$). Ce problème, également rencontré avec la 244T, est plus amplement traité dans la section 2.6. Une micropoutre fabriquée avec une couche sacrificielle à base de maïs est cependant caractérisée électromécaniquement. Les disques sont également libérés et la couche de PZT présente une densité sensiblement plus élevée que pour les micropoutres (voir section 2.7.3 pour les caractérisations physiques).

Une encre à base de farine de maïs présenterait les avantages du coût et de l'origine végétale par rapport à la 244T en terme de formulation. Si cette dernière reste à optimiser, ces résultats démontrent la faisabilité de l'utilisation de cette encre comme couche sacrificielle.

2.4 Encre PZT

2.4.1 Composition

L'encre PZT qui constitue le plot et la partie libérée des micropoutres est fabriquée au sein du laboratoire IMS. Elle est composée d'un véhicule organique (ESLV400) et d'une partie minérale. Le véhicule organique (solvant de type alcool-ester + liant éthylcellulose) permet la mise en encre et la tenue après séchage jusqu'au frittage. La partie minérale est un mélange de poudres de titanozirconate de plomb $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (Pz26 Ferroperm, Annexe A) et de LBCu (Li_2CO_3 , Bi_2O_3 , CuO Sigma Aldrich). Le LBCu est un additif d'aide au frittage utilisé pour abaisser la température de frittage du PZT [117, 141]. La composition utilisée dans ces travaux est résumée dans le Tableau II.8. Les poudres composantes du LBCu sont broyées dans un broyeur planétaire avec de l'éthanol et des billes de zircone pendant 12 heures. Ce broyage réduit la taille des grains (Annexe A Figure A.5), ce qui permet une meilleure dispersion et un meilleur frittage par la suite. Après séchage, les poudres de PZT, Li_2CO_3 , Bi_2O_3 et CuO sont pesées puis mélangées au turbula dans un flacon contenant 8 billes en agate et 40 ml d'éthanol pendant 12 heures. Après séchage, le véhicule et la poudre sont mélangés au mortier puis dans un mélangeur tri-cylindre pendant 20 minutes ce qui permet de cisailer l'encre, cassant les agglomérats et homogénéisant le mélange.

2.4.2 Optimisations

2.4.2.a Encres mesh et clinquant

Deux proportions différentes de véhicule organique ESLV400 sont utilisées pour les écrans mesh et les clinquants. Il est avantageux d'avoir une encre assez fluide pour un écran mesh, car il est préférable que l'encre «lisse» après impression pour atténuer la marque laissée par les mailles. Une encre plus visqueuse permet en revanche une meilleure tenue du motif avec un clinquant, car dans ce cas l'encre n'est pas soutenue par un maillage et le dépôt est plus épais. Une plus faible proportion de véhicule est également souhaitable pour le séchage de couches épaisses afin d'éviter les fissures et les bulles

TABLE II.8 – Composition de la partie minérale de l'encre PZT.

Poudre	% m
$\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	97,00
Li_2CO_3	0,80
Bi_2O_3	1,20
CuO	1,00

TABLE II.9 – Proportions poudre/véhicule organique de l’encre PZT. Une encre est élaborée pour les impressions faites avec un écran mesh et une autre pour les impressions avec les clinquants.

Type d'écran	PZT+LBCu (% m)	ESL V400 (% m)
Clinquant	85,7±0,2	14,3±0,2
Mesh	84,1±0,3	15,9±0,3

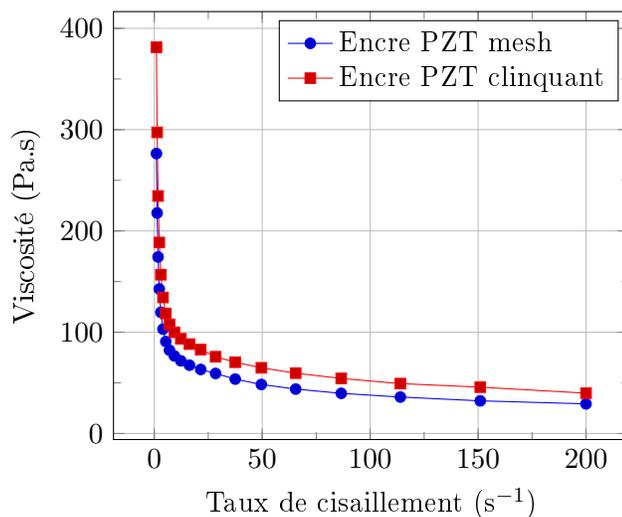


FIGURE II.10 – Viscosités des encres PZT (non-broyé) pour les écrans mesh et clinquant. Mesure effectuée à 25°C avec un rhéomètre plan-plan.

dues à une évaporation trop rapide du solvant. De plus aucun lissage post-impression n'est nécessaire avec les clinquants. Les proportions optimales sont obtenues par essais successifs à la sérigraphieuse jusqu'à l'obtention de l'aspect et de la définition en largeur désirés. Les compositions finales utilisées sont indiquées dans le Tableau II.9. Les écarts indiqués correspondent aux écarts aux valeurs cibles obtenus lors des pesées.

La viscosité des encres a été mesurée à 25°C à l'aide d'un rhéomètre plan-plan. La Figure II.10 montre que les encres ont un comportement rhéofluidifiant, comme attendu pour des encres de sérigraphie. À noter également la viscosité plus importante de l'encre destinée aux clinquants.

2.4.2.b Encre PZT broyé

Dans les compositions précédentes, seules les poudres LBCu sont broyées. La poudre PZT est à son tour broyée selon le même procédé. Ceci devrait permettre d'améliorer les propriétés mécaniques en favorisant un meilleur frittage et une plus faible porosité avec la diminution de la taille des grains (Annexe A, Figure A.4). La diminution de la taille des grains a pour conséquence d'augmenter la surface spécifique de la poudre, rendant nécessaire l'adaptation des proportions poudre/véhicule. Si l'encre est d'abord développée pour les clinquants, la composition utilisée s'est révélée également bonne pour les écrans mesh. Un ratio 14,9±0,1% m de véhicule pour 85,1±0,1% m de poudres PZT+LBCu permet

une sérigraphie satisfaisante sur écrans mesh et clinquants. Aucune différence notable d'épaisseur n'est observée après étuvage entre les encres PZT broyé et non-broyé.

2.4.2.c Améliorations ultérieures possibles

Les encres PZT élaborées sont réalisées empiriquement par essais successifs à la sérigraphieuse pour chaque proportion poudre/véhicule. De plus, les compositions massiques sont retenues pour la reproductibilité des encres, alors que le paramètre clef pour la sérigraphie est la viscosité [138, 142], qui peut dépendre de la température de formulation. Comme pour un procédé industriel, il serait préférable de préparer les encres en vérifiant également la viscosité et la température durant la mise en encre (avec le véhicule organique) et l'impression, avec par exemple un viscosimètre portable.

2.4.3 Impressions du plot et de la partie libérée

2.4.3.a Procédé classique

Pour ce procédé classique, le choix des écrans conditionnant les épaisseurs humides déposées est indiqué Tableau II.4. Pour le plot, une couche est imprimée puis séchée 20 minutes à l'étuve, pour une épaisseur d'environ 30-40 μm . Pour la partie libérée, une seule couche est imprimée avec un clinquant de 150 μm d'épaisseur. Du fait de son épaisseur, et pour éviter les fissures, la couche est séchée dans une étuve programmable avec un gradient de 1°C/min jusqu'à 120°C, puis maintenue à cette température pendant une heure. Les échantillons sont laissés à refroidir à température ambiante dans l'étuve après extinction de cette dernière.

2.4.3.b Variation d'épaisseur de la partie libérée

En utilisant un clinquant de 150 μm , il est possible d'imprimer des couches plus épaisses de plus de 150 μm d'épaisseur après étuvage en changeant le shim utilisé (plus de détails sur les shims section 2.2.1.d). Un lot est imprimé ainsi. De meilleures propriétés mécaniques et des résonances de meilleure qualité sont généralement obtenues. Mais ces améliorations apparentes se font au prix d'une augmentation non négligeable de la masse. Or la sensibilité massique d'un résonateur utilisé comme capteur gravimétrique est définie de la façon suivante :

$$S = \frac{-f_0}{2m} \quad (\text{II.1})$$

avec S la sensibilité massique théorique, f_0 la fréquence de résonance et m la masse du capteur. Il apparaît alors de façon évidente qu'une augmentation de la masse entraîne une diminution de la sensibilité.

Un clinquant de 100 μm d'épaisseur a été utilisé pour la fabrication de parties libérées plus fines, entre 70 μm et 90 μm d'épaisseur après étuvage. Une partie libérée plus fine entraîne de façon assez évidente l'augmentation de la fragilité de la micropoutre. Deux lots de 16 micropoutres chacun ont été

cependant imprimés et frittés avec succès avec l'encre de PZT broyé.

2.5 Électrodes

2.5.1 Encre à base d'or

Une encre à base d'or et de terpinéol (ESL8836) est utilisée pour les électrodes. Une fritte de verre est présente dans la composition et permet la bonne adhésion entre or et PZT après le frittage. Les électrodes sont imprimées avec un écran 325 mesh et une résine photosensible de 15 μm d'épaisseur. L'électrode inférieure est imprimée en deux fois pour une épaisseur sèche d'environ 15 μm , et l'électrode supérieure est imprimée en une fois, pour une épaisseur sèche d'environ 8 μm . Cette dissymétrie qui n'est pas souhaitée pour le résonateur a pour origine une interaction entre solvants discutée section 2.8.3.

2.5.2 Encre à base d'argent-palladium

Une encre conductrice à base d'argent-palladium (AgPd) fournie par l'entreprise Exxelia est testée comme alternative à l'encre en or. Cette encre présentant une faible proportion de Pd présente l'intérêt d'être moins chère et compatible avec des alliages de brasures beaucoup moins coûteux que pour l'or. La composition est donnée Tableau II.10. L'ajout minéral est composé d'oxydes à faible permittivité, utilisés dans la fabrication de condensateurs par l'entreprise Exxelia. L'encre est imprimée avec le même écran que pour l'or (325 mesh + 15 μm de résine). Dans un premier temps, une seule couche est sérigraphiée pour les électrodes inférieure et supérieure. Les couches sont plus fines que celles imprimées avec l'or dans les mêmes conditions en raison de la plus grande proportion de solvant. Des discontinuités de l'électrode sont observées au microscope électronique à balayage (Figure II.11). Une double impression des deux électrodes résout le problème, pour une épaisseur après étuvage d'environ 10 μm chacune (Figure II.12).

TABLE II.10 – Composition de l'encre AgPd. La dernière ligne indique le pourcentage massique dans le mélange final. Le détail de la composition n'est pas disponible pour des raisons de confidentialité (Exxelia).

Partie métallique	Véhicule	Partie minérale
Ag(90% m)/Pd(10% m)	Solvant aliphatique + liant cellulosique	Diélectrique à faible permittivité
54% m	44% m	2% m

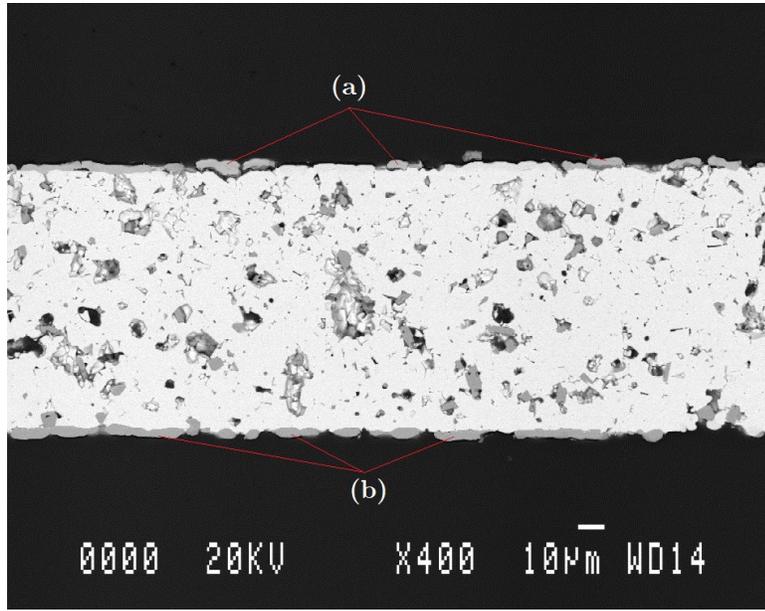


FIGURE II.11 – Image MEB d’une microsection de micropoutre avec des électrodes à simple couche AgPd. Les électrodes (a) supérieure et (b) inférieure sont très fines et totalement discontinues. Les électrodes sont foncées artificiellement pour plus de lisibilité.

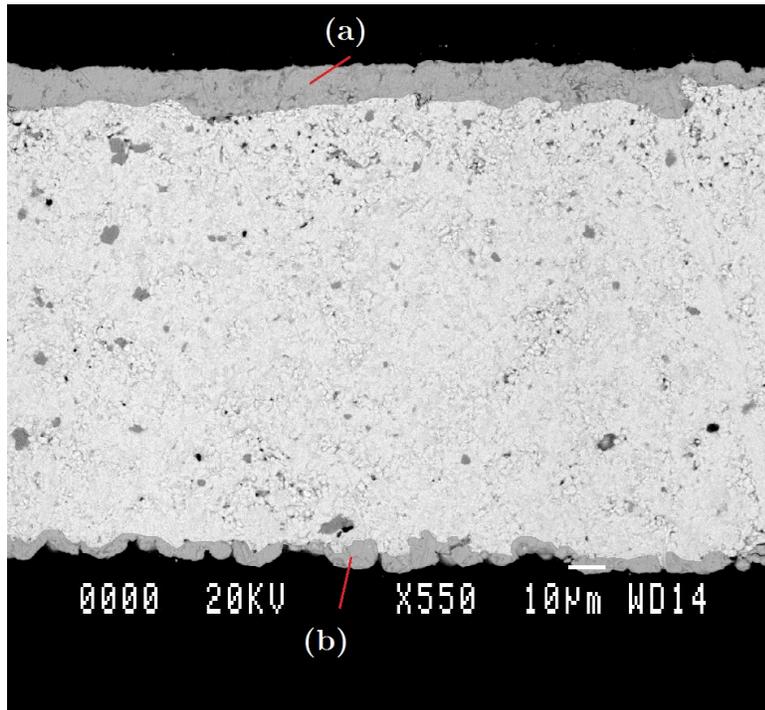


FIGURE II.12 – Image MEB d’une microsection de micropoutre avec des électrodes à double couche d’argent AgPd. Les électrodes (a) supérieure et (b) inférieure sont continues. Les électrodes sont foncées artificiellement pour plus de lisibilité.

2.6 Jonction plot-couche sacrificielle

2.6.1 Épaisseur plot/couche sacrificielle

La jonction entre le plot et la couche sacrificielle est critique à plusieurs titres. La jonction de la couche sacrificielle avec le plot impose que les couches aient la même hauteur pour que les couches ultérieures s'impriment correctement et pour qu'elles ne présentent pas de faiblesse structurelle trop importante. Une couche trop fine (Figure II.13.i) ou trop épaisse (Figure II.13.ii) peut engendrer une cassure de la partie libérée ou une discontinuité de l'électrode inférieure.

2.6.2 Alignement plot/couche sacrificielle

L'alignement entre le plot et la couche sacrificielle est également critique. Un espace («gap») (Figure II.13.iii) ou un trop grand recouvrement entre le plot et la couche sacrificielle peut engendrer une discontinuité de l'électrode inférieure et également mener à la rupture de la partie libérée. Or, en raison des effets de bords des encres de sérigraphie, i.e. la tendance pour les motifs imprimés à s'arrondir aux angles, un dépôt à la limite du plot n'est dans les faits pas possible. La couche sacrificielle s'arrête soit juste avant le plot, l'arrondi en épaisseur créant *de facto* un gap, soit en contact avec le plot, le recouvrant alors légèrement. Ce dernier cas s'avère le moins dommageable expérimentalement, ne donnant pas lieu à des défaillances majeures.

2.6.3 Ordre et direction d'impression

Pour l'obtention d'un léger recouvrement plot/couche sacrificielle, l'ordre d'impression définit quelle couche recouvre l'autre. Si la couche sacrificielle est imprimée en premier, le plot est imprimé de façon à légèrement recouvrir la couche sacrificielle. Si cela ne change pas les étapes ultérieures d'impression, la partie libérée se révèle fragilisée et casse lors de la libération durant le frittage. La couche sacrificielle

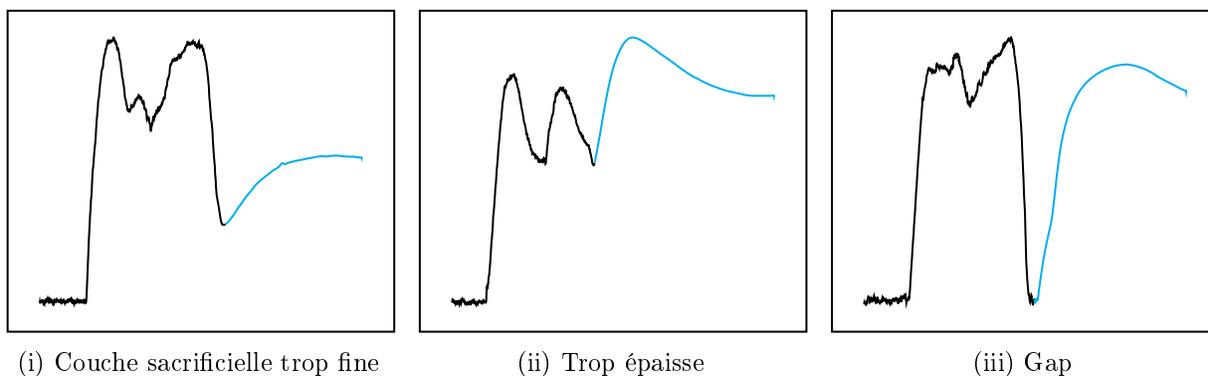


FIGURE II.13 – Profils de différents défauts d'impression de la couche sacrificielle (après dépôt du plot et de la couche sacrificielle uniquement) (— plot, — couche sacrificielle.)

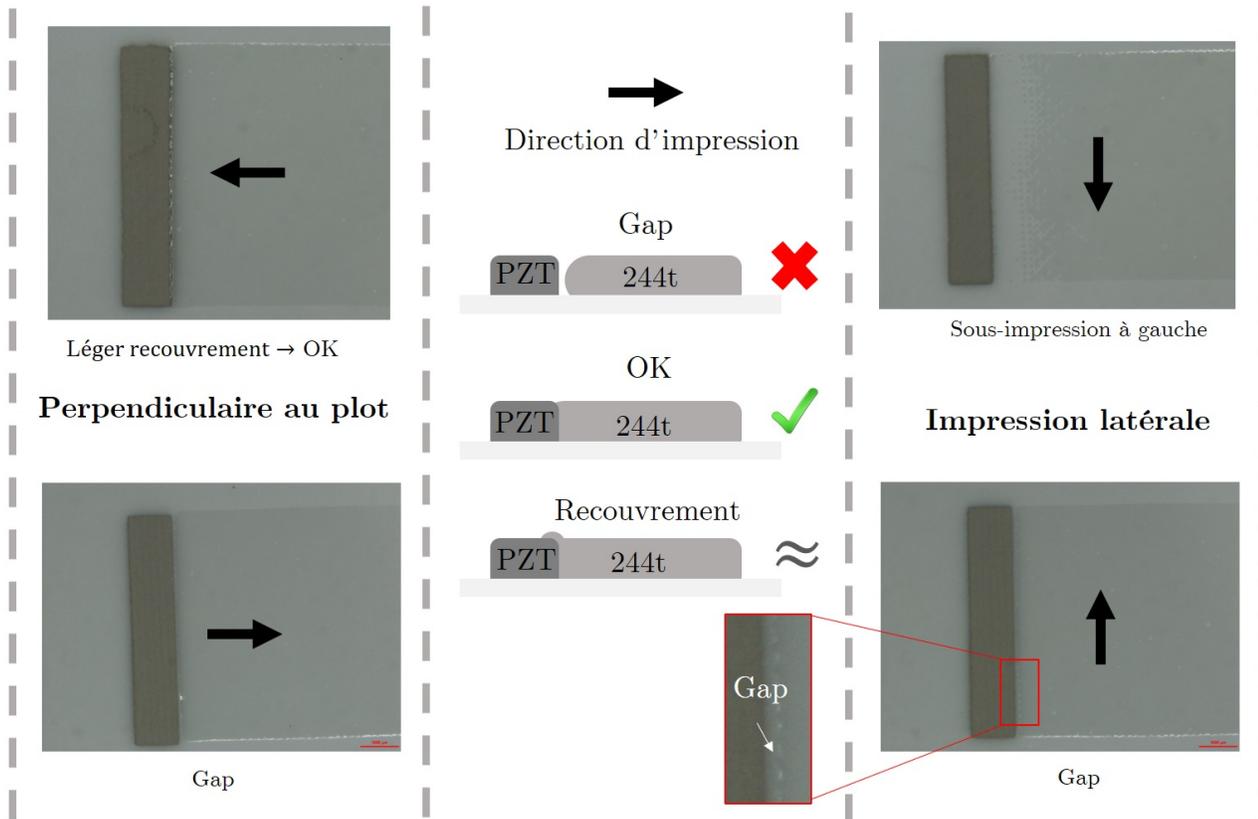


FIGURE II.14 – Illustration des différents défauts rencontrés à la jonction en fonction de la direction d'impression. Dans cet exemple, la couche sacrificielle est imprimée après le plot. Un recouvrement partiel est tolérable (« \approx ») dans ce cas précis car bien plus facile à réaliser et sans grandes conséquences pour le reste du procédé, ce qui pourrait ne pas être le cas dans un autre procédé.

est donc imprimée après le plot de façon à légèrement la recouvrir, ce qui permet la libération des micropoutres sans fracture. La Figure II.14 illustre également le problème de la direction d'impression.

2.7 Frittage et densification

2.7.1 Pression isostatique

Cette étape est effectuée à la fin de la sérigraphie de toutes les couches et permet d'aider à la densification des couches en appliquant une pression isostatique sur l'empilement [143]. L'opération est réalisée au sein de la société Exxelia. Les échantillons sont mis en sachets sous vide au préalable, puis une pression de 40 MPa est appliquée à 65°C pendant 4 minutes. La Figure II.15 montre le profil 3D d'une série de micropoutres après l'étape de pression isostatique et avant le frittage. Les épaisseurs sont homogènes sur l'ensemble des micropoutres d'un même lot.

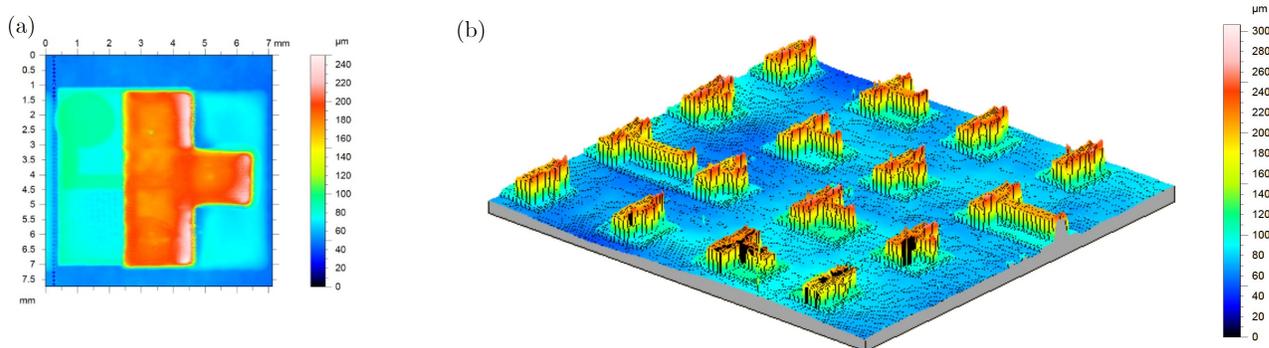


FIGURE II.15 – (a) Profil 2D (Profilomètre optique, Bruker) d’une micropoutre avant frittage. (b) Profil 3D d’un lot de 16 micropoutres avant frittage. Les tâches noires correspondent à des points non-mesurables par le profilomètre. La surface a été aplanie par traitement logiciel.

TABLE II.11 – Tableau des épaisseurs des différentes couches après étuvage (h) et après frittage ($h_{fritt.}$).

Couche	Encre	$h_{etu.}$ (μm)	$h_{fritt.}$ (μm)
Plot	PZT	30-40	25-30
Couche sacrificielle	ESL244T (polyester)	30-40	-
Électrode inférieure	ESL8836 (or)	≈ 15	≈ 12
Partie libérée	PZT	100-120	80-100
Électrode supérieure	ESL8836 (or)	≈ 8	≈ 6

2.7.2 Frittage

Les profils de température de frittage sont effectués dans un four vertical à gradient (Figure II.16). Le four est constitué d’un tube de quartz gainé de céramique de 16 cm de diamètre intérieur positionné verticalement en haut duquel se situe une résistance haute température chauffant à 1100°C . Ce système crée un gradient de température dans le tube. Une canne et un support en quartz permettent de déplacer les échantillons dans le tube. Un moteur adjoint à la base de la canne en quartz permet de contrôler par ordinateur la position et la vitesse de déplacement des échantillons. Un thermocouple de type K permet de connaître la température des échantillons. Les variations de vitesse et de position des échantillons dans le tube correspondent alors respectivement à des variations de gradients de température et de valeurs de températures. Ce système permet d’obtenir des rampes de températures très élevées en chauffage ainsi qu’en refroidissement (maximum $\pm 40^\circ\text{C}/\text{min}$) tout en conservant la possibilité de longues expositions à une température fixée. Le four permet également d’effectuer des frittages sous flux d’air ou d’azote. La Figure II.17 montre une micropoutre $2 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ avant et après frittage.

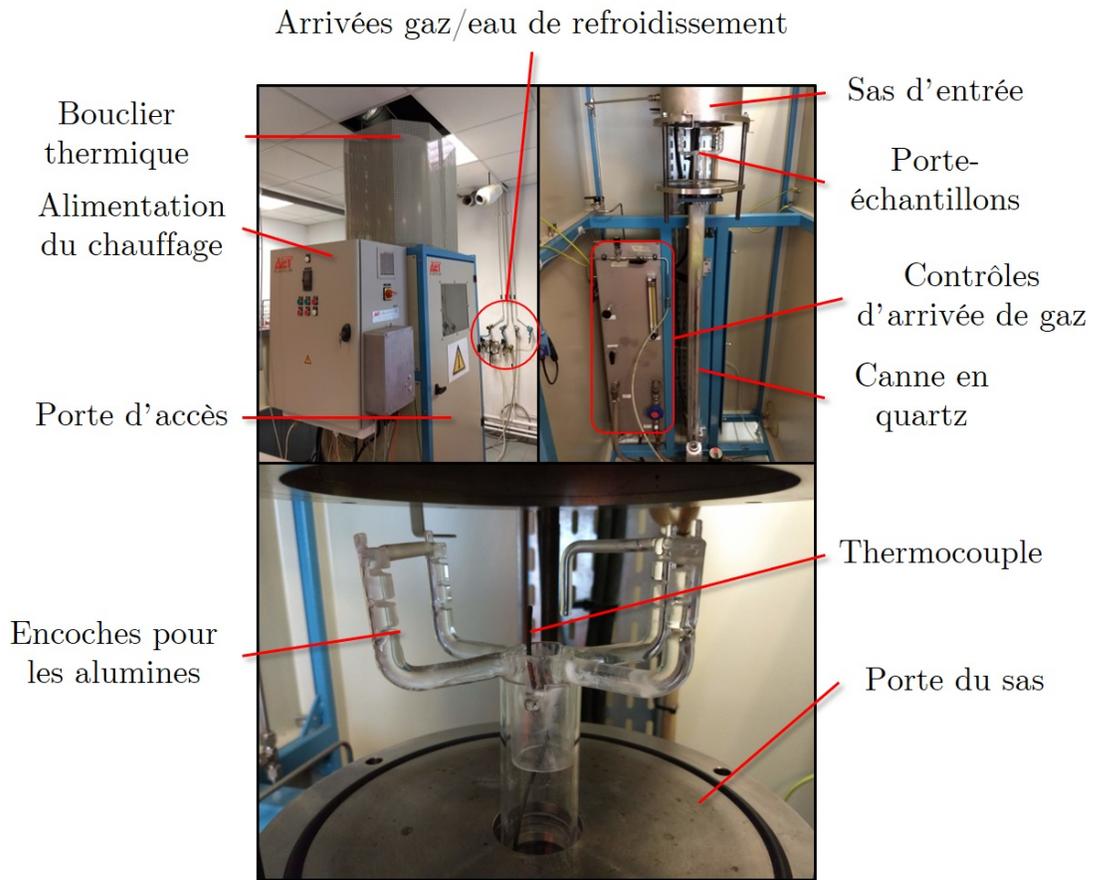


FIGURE II.16 – Photos du four vertical utilisé pour le frittage.

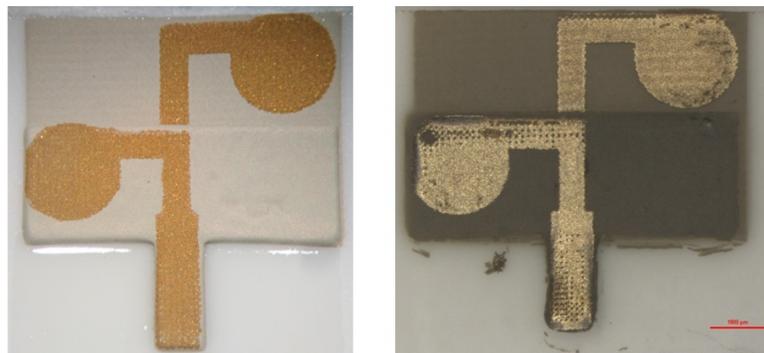


FIGURE II.17 – Photo d'une micropoutre $2 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ avant (à gauche) et après frittage (à droite).

2.7.2.a Profil de température utilisé

L'ensemble des couches est fritté à 900°C sous air pendant 2 heures dans le four vertical à gradient selon le profil de température indiqué Figure II.18 et ci-dessous :

- Montée rapide : 40°C/min jusqu'à 250°C
- Montée lente : 1°C/min entre 250°C et 450°C, permet la décomposition progressive des liants organiques des encres minérales et de la couche sacrificielle
- Montée rapide : 40°C/min jusqu'à 900°C
- Plateau : 2 heures à 900°C
- Descente rapide : -40°C/min jusqu'à environ 150°C

Les échantillons sont ensuite refroidis par l'environnement à température ambiante. L'utilisation de l'aide au frittage LBCu permet une amélioration du frittage du PZT à 900°C [141]. Le Tableau II.11 donne les épaisseurs des couches après frittage, estimées grâce aux images MEB.

2.7.2.b Évaporation de PbO

Le monoxyde de plomb PbO, composé dont la température d'évaporation est proche de 900°C, a tendance à être volatile durant le frittage du PZT. Afin d'éviter de trop grandes pertes en plomb dans la composition du PZT durant le frittage, les échantillons sont confinés dans une nacelle d'alumine fermée à l'aide d'un couvercle. Il est également possible d'ajouter des composés du plomb en sus des échantillons pour saturer davantage l'atmosphère en PbO et ainsi limiter son évaporation depuis le PZT comme réalisé par Safar *et al.* [144]. Un des symptômes d'une évaporation importante de PbO depuis le PZT est l'apparition de domaines d'oxyde de zirconium ZrO₂. Des travaux de Kingon *et al.* et Garg *et al* rapportent une diminution de la densité et des propriétés électromécaniques par rapport à un PZT équilibré ou même en excès de PbO [145,146]. Si peu ou pas de domaines sont observés sur des échantillons frittés à 900°C, plusieurs frittages effectués à 930°C mettent en évidence l'importance du phénomène d'évaporation du PbO à partir du PZT. Sur la Figure II.19 apparaissent clairement des domaines plus sombres dans le PZT fritté à 930°C, absents de celui fritté à 900°C. Une analyse aux rayons X a confirmé qu'il s'agissait bien du composé ZrO₂.

2.7.3 Densification

2.7.3.a Porosité et masse volumique

La porosité des échantillons est estimée de 2 façons :

- par analyse numérique de microsections observées au microscope électronique (MEB),
- par pycnométrie gazeuse¹.

1. Effectuée à MTEC, Bangkok, Thaïlande.

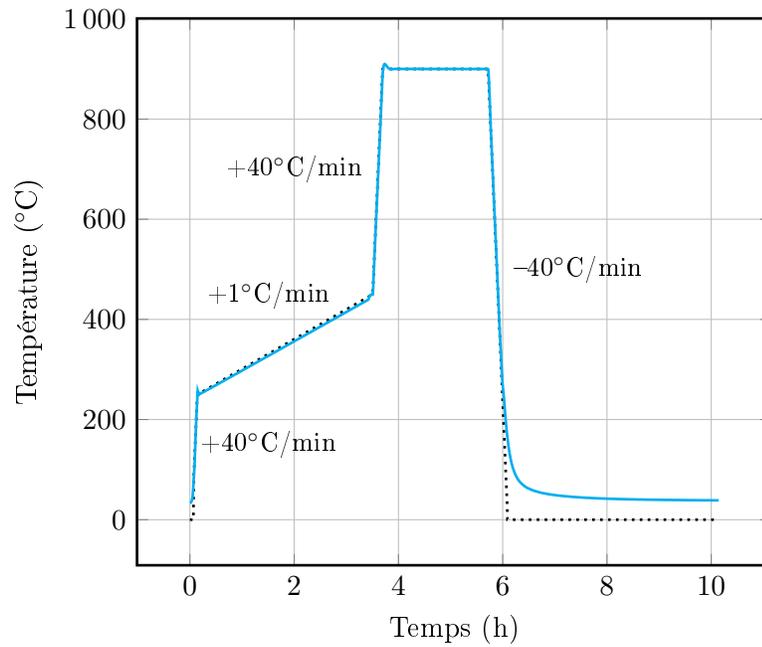


FIGURE II.18 – Profil de température de frittage utilisé avec les encres PZT non broyé.
 (..... Consigne, — Température de l'échantillon)

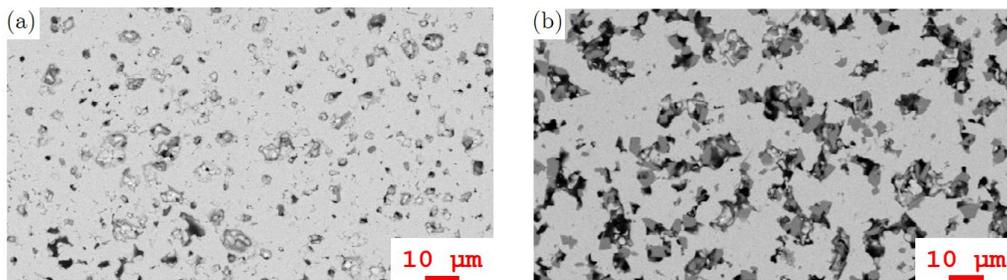


FIGURE II.19 – Image MEB (rétrodiffusion d'électrons) (a) du PZT d'un échantillon fritté à 900°C et (b) d'un autre échantillon fritté à 930°C. Les tâches sombres sur l'image (b) sont des domaines de dioxyde de zirconium.

L'analyse numérique d'images MEB consiste à compter les trous observables sur une microsection plane et calculer leur surface cumulée. Le procédé peut être fait à l'aide d'ImageJ. Le ratio de la surface de trous sur la surface totale observée permet une estimation du pourcentage de porosité dans le solide. Cette méthode est approximative pour deux raisons : l'interprétation de ce qu'est un trou est trompeuse et seule la surface d'une microsection est analysée. La valeur de $\rho_{ref.} = 7700 \text{ kg/m}^3$ est choisie comme valeur de référence pour la masse volumique du PZT (non poreux). Une estimation de la densité du PZT des micropoutres observées est faite à partir de l'expression suivante :

$$\rho = (1 - \text{porosité}) * \rho_{ref.} \quad (\text{II.2})$$

La pycnométrie permet de connaître le volume d'un solide poreux avec une grande précision (à condition que la porosité soit ouverte) en utilisant d'une part le volume occupé par un gaz (de l'hélium en général) dans une chambre de référence à une pression donnée et d'autre part le volume et la pression de ce même gaz dans une chambre contenant l'échantillon. La masse de l'échantillon est également pesée, permettant l'estimation de la masse volumique.

Le Tableau II.12 montre les résultats des estimations de la masse volumique de la partie libérée et de disques de PZT. Une nette augmentation de la masse volumique du PZT est observée pour les couches imprimées sur 244T et sur l'encre à base de maïs en comparaison à la couche SrCO_3 . Ceci peut s'expliquer par la présence de poudre minérale SrCO_3 jusqu'à la fin du frittage, pouvant freiner la densification du PZT en «retenant» la partie libérée. Une densification comparable est observée entre les micropoutres fabriquées sur 244T et sur couche sacrificielle de maïs, cette dernière permettant même une meilleure densification pour les disques. Enfin, le PZT broyé permet, comme attendu, d'augmenter la masse volumique et ce quelles que soient les conditions de fabrication. Le Tableau II.13 compare les résultats obtenus avec la littérature et montre l'intérêt de la nouvelle couche sacrificielle pour la densification, le frittage sur substrat réduisant fortement le retrait.

L'intérêt d'avoir une meilleure densification est multiple :

- meilleure tenue mécanique
- meilleures propriétés électromécaniques, du fait du moins grand nombre de cavités assimilables à des défauts

TABLE II.12 – Estimations de la masse volumique ρ du PZT de la partie libérée des micropoutres et de disques. La porosité est estimée uniquement via analyse d’image MEB.

Type d’échantillon	PZT	Couche sacrificielle	Porosité (%)	ρ (kg/m ³)	
				Analyse MEB	Pycnométrie
Micropoutres	Non broyé	SrCO ₃	31,2±3,4	5300±260	-
		244T	12,7±1,5	6720±120	6790
	Broyé	244T	6,2±1,7	7200±130	-
		Maïs	6,7±1,5	7180±120	-
Disques	Non broyé	244T ¹	-	-	-
	Broyé	244T ¹	6,7±1,5	7180±120	-
		Maïs	2,2±0,4	7530±30	-

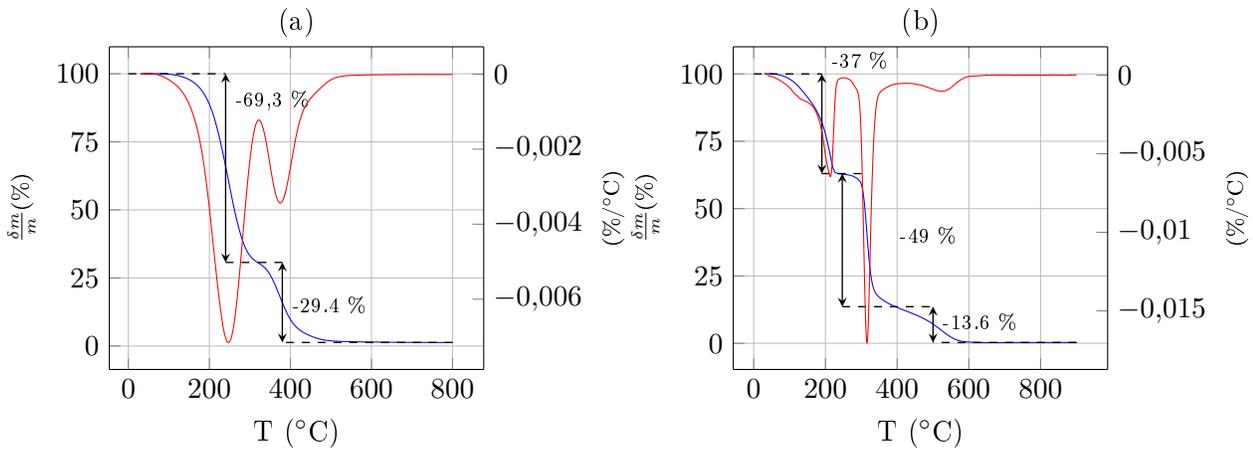


FIGURE II.20 – Analyse thermogravimétrique de (a) l’encre ESL244T et (b) de l’encre à base de farine de maïs.

$$(\text{— } \delta m/m, \text{ — } \frac{\delta m/m}{\delta T})$$

Les dépôts sur 244T montrent une amélioration (diminution) de la porosité et de la masse volumique (augmentation) en comparaison des dépôts sur couche à base de SrCO₃ pour le PZT non-broyé. Le broyage du PZT améliore également la densification de manière significative, passant d’environ 13% à 7% de porosité sur 244T. Le dépôt sur maïs permet une densification comparable à ce qui est obtenu avec la 244T (voir légèrement meilleure) et permet même une meilleure densification pour des disques. Ceci peut être dû à l’épaisseur plus importante de la couche de maïs, réduisant les interactions avec le substrat. Les données ATG (Figure II.20) révèlent de plus une décomposition plus tardive pour l’encre à base de farine de maïs que pour l’encre 244T. La montée en température étant plus lente durant la décomposition de l’encre à base de farine de maïs, cela pourrait également expliquer la meilleure densification observée pour les disques. Davantage de tests seraient cependant requis pour mieux comprendre les mécanismes ayant permis cette meilleure densification.

1. Disques fabriqués par Onuma Santawitee (liens Article/Thèse à venir)

TABLE II.13 – Comparaison des valeurs de porosité et de la masse volumique ρ du PZT obtenues dans la littérature.

Source	Agencement	Forme	T° Frittage (°C)	Libéré	Origine PZT	Ajouts (% m)	Procédé	Porosité (%)	ρ (kg/m ³)
Ces travaux	Au/PZT/Au	Micropoutre (PZT broyé)	900	Oui (244T)	Pz26	LBCu 3%	Sérigraphie	6,2	7200
Ces travaux	PZT	Disque (PZT broyé)	900	Oui (Mais)	Pz26	LBCu 3%	Sérigraphie	2,2	7530
Lakhmi et al [11] (2014)	Au/PZT/Au	Micropoutre	950	Oui (SrCO ₃)	Pz26	LBCu 3%	Sérigraphie	25	6430
Zhu et al [147] (2011)	Au/PZT/Au	Bimorphe sur acier	850	Non	PZT-5H	-	Sérigraphie	-	5440
Xu et al [148] (2012)	Pt/PZT/Pt/PZT/Au	Micropoutre sur Si wafer	850*	Oui (Gravure)	Pz26	Cu ₂ O/PbO 3%*	Sérigraphie	20	-
Ferroperm [149,150] (2003)	PZT	Disque	1200*	Oui	Pz26	-	Standard (pellet)	-	7700
Chinen et al [151] (2011)	PZT	Disques	1000	Oui	GCFerr (PbZr _{0.53} Ti _{0.47} O ₃)	Nb 1%	SPS (poudre)	-	7950
Kuscer et al [152] (2012)	Pt/PZT	Film	900	Non	Interne (PbZr _{0.53} Ti _{0.47} O ₃)	PbO 2%	Électrophorèse	18	
Dabrowski et al. [153] (2016)	PZT*	Film	1050	Non	Pz26	-	LTCC	2,5	7100

* Non-explicite.

TABLE II.14 – Tableau des retraits longitudinaux moyens observés en fonction du type d’encre PZT et des dimensions des micropoutres. Toutes les micropoutres sont imprimées et libérées avec la couche sacrificielle 244T. Un minimum de 4 micropoutres est imprimé pour chaque valeur moyenne indiquée.

L (mm)	w (mm)	Retrait longitudinal (%)	
		PZT broyé	PZT non broyé
8	2	$15,7 \pm 1,5$	$12,9 \pm 1,4$
8	1	-	-
4	2	$16,6 \pm 2,1$	$13,6 \pm 1,9$
4	1	$18,1 \pm 2,8$	$12,7 \pm 1,9$
2	2	$25,7 \pm 7,9$	$17,9 \pm 3,1$
2	1	$20,3 \pm 2,0$	$17,5 \pm 2,4$
1	2	$28,9 \pm 9,5$	$26,2 \pm 2,8$
1	1	$25,9 \pm 4,0$	$24,1 \pm 3,3$

2.7.3.b Retrait longitudinal

Le retrait longitudinal est un moyen de quantifier la densification en mesurant la longueur des micropoutres avant et après frittage. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.14 et la Figure II.21. Le retrait relatif a tendance à augmenter quand la longueur diminue. L’incertitude augmente également lorsque la longueur diminue, ceci principalement en raison de l’augmentation de l’importance de l’erreur de mesure relative avec la diminution de la longueur. Mais même en prenant en compte cette incertitude, la tendance est nette que ce soit sur des micropoutres imprimées avec un PZT broyé ou non. Ceci peut être dû à la plus faible surface à libérer qui a dès lors plus de liberté pour se densifier.

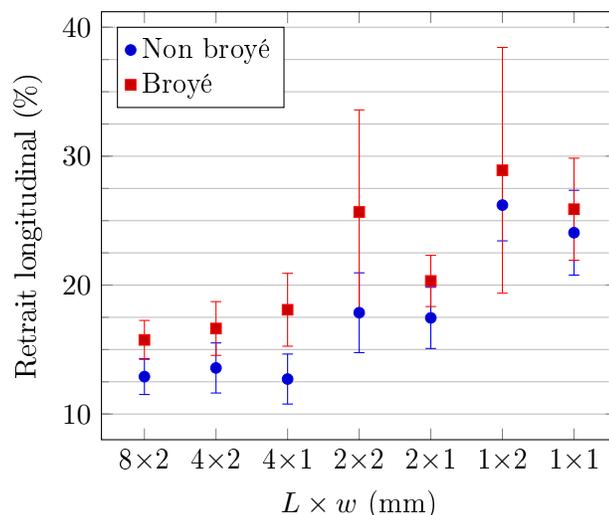


FIGURE II.21 – Valeurs moyennes et écarts-types des retraits longitudinaux observés pour différentes géométries.

2.8 Interactions entre les couches

2.8.1 Compatibilité PZT-AgPd

2.8.1.a Délamination

Les essais de polarisations et de caractérisations ultérieures sur des micropoutres à électrodes AgPd montrent qu'une majorité ($\approx 3/5^{\text{ème}}$) de ces micropoutres «claquent» électriquement à très faible tension, empêchant leur polarisation et les rendant donc inutilisables. Des observations au MEB montrent que les micropoutres non polarisables ont leurs électrodes partiellement délaminées (Figure II.24). Ceci peut également être lié à l'ajout de verres d'oxydes et/ou à leurs proportions dans l'encre, ce problème n'apparaissant pas avec l'encre d'or. La partie minérale de l'encre AgPd diffère de celle présente dans l'encre d'or qui a été déterminée dans une étude précédente à la microsonde Castaing [117]. Le Tableau II.15 recense les composés présents dans les deux encres métalliques. La nature de l'oxyde présent dans l'encre AgPd n'est pas donnée pour des raisons de confidentialité. Même sans avoir le détail de la composition, il est clair que la proportion d'ajout est beaucoup plus importante dans l'encre d'or (15% mol) que dans l'encre AgPd (<7% mol).

TABLE II.15 – Composition minérale des encres.

% molaire	Oxydes*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Bi ₂ O ₃	CdO	PbO	Au	Ag	Pd
Au ESL8836	0	4,6	1,7	0,9	1,2	2,7	4,8	84	0	0
AgPd Exxelia	6,4	0	0	0	0	0	0	0	84,9	8,7

* Inconnu, pour raisons de confidentialité.

2.8.1.b Permittivité

La permittivité est déterminée sur les micropoutres fabriquées à 1 kHz à partir de la capacité du diélectrique C_d mesurée à l'aide d'un analyseur de réseau. Les calculs sont faits en utilisant la formule de capacité d'un condensateur plan, l'épaisseur étant évaluée au MEB. Les surfaces d'électrodes en vis-à-vis sont constituées de deux portions : une portion fixe quelque soit la longueur de la micropoutre, au niveau du plot, et une autre portion qui dépend de la longueur de la micropoutre, au niveau de la partie libérée. Pour estimer sa surface, le retrait moyen est appliqué uniquement à la partie libérée, en rouge sur la Figure II.22. Les résultats sont indiqués Tableau II.16. Lors des mesures, deux tendances très nettes s'établissent pour les micropoutres avec des électrodes AgPd. Certaines présentent une permittivité comparable (et même supérieure) à celle obtenue avec les électrodes d'or et qui est cohérente avec les données du fabricant de poudre PZT, mais d'autres présentent une permittivité très faible. Ces dernières sont également celles qui ne sont pas polarisables, donnant lieu à des instabilités et/ou claquages durant la polarisation. Ces mesures sont cohérentes avec les résultats des analyses au microscope électronique effectuées section précédente où l'on observe un espace en certains endroits entre le PZT et les électrodes AgPd. Les permittivités obtenues sont supérieures aux valeurs obtenues pour des films épais de PZT sérigraphiés sur alumines ou films LTCC (électrodes Au et Ag) [154] et comparables aux valeurs obtenues pour des films fins de PZT obtenus par dépôt sol-gel (électrodes Pt) [155]. Les valeurs restent inférieures à celles de céramiques massives frittées à plus haute température et utilisant la même poudre PZT de départ PZ26. Celle-ci est en effet plus dense et n'utilise pas d'ajout.

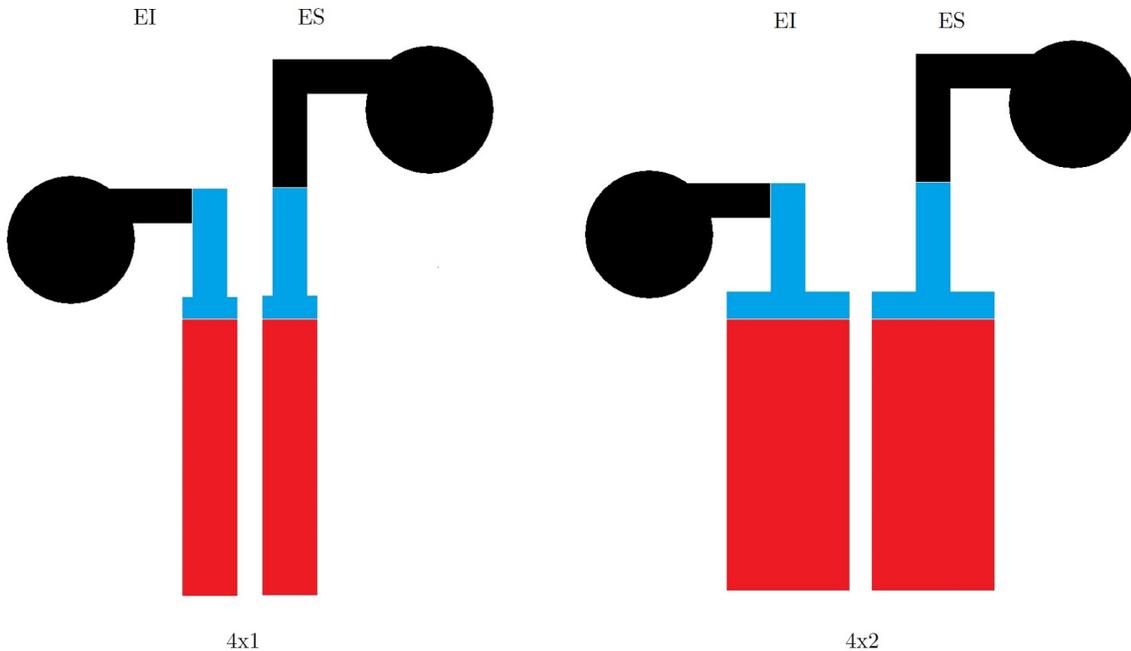


FIGURE II.22 – Typons servant à la fabrication des écrans des électrodes inférieure (EI) et supérieure (ES) de micropoutres 4×2 et 4×1 mm². En couleurs sont indiquées les parties en vis-à-vis des électrodes qui sont identiques (en bleu) et variables (en rouge) d'une géométrie à l'autre.

TABLE II.16 – Permittivités relatives (partie réelle) mesurées à 1 kHz avec C_d *surf.* la capacité surfacique du diélectrique et comparaison avec la littérature.

Source	Fabrication/T° de frittage (°C)	Électrodes	C_d <i>surf.</i> ($\mu\text{F}/\text{m}^2$)	Permittivité relative
Ces travaux	Sérigraphie (PZT broyé)/900	Au	75±15	820±200
		AgPd (pol.)	95±15	1060±170
		AgPd (non-pol.)	4±4	11±6
Belavič <i>et al.</i> [154]	Sérigraphie (sur LTCC)/850	Au	-	490
		Ag	-	515
	Sérigraphie (sur Al ₂ O ₃)/850	Au	-	200
		Ag	-	410
Baborowski <i>et al.</i> [155]	Film fin (sol-gel)	Pt	-	1100
Ferroperm [149, 150]	Standard (massive)/1200~1300	-	-	1300

pol. et non-pol. : échantillons polarisables et non-polarisables, respectivement.

2.8.2 PZT broyé : fissures dans l'électrode supérieure

L'utilisation de PZT broyé entraîne une augmentation du retrait du fait de la meilleur densification rendue possible par les tailles de grains réduites. Les différences de retrait longitudinal entre les couches entraînent des contraintes qui peuvent être responsables de l'apparition de fissures [156, 157]. Les différences de coefficients de dilatation des matériaux des couches peuvent également être une source de contraintes. Le PZT pur a un coefficient de dilatation à température ambiante d'environ 2,2 ppm/°C [158], contre 14,3 ppm/°C pour l'or pur [159]. Ces contraintes sont très probablement à l'origine de l'apparition après frittage de fissures sur l'électrode supérieure qui coupent l'électrode en deux entre la zone active et la zone de contact (Figure II.23). Deux stratégies sont utilisées pour tenter de résoudre le problème en jouant sur la composition de l'électrode supérieure et le profil de température de frittage.

2.8.2.a Adaptation des compositions d'encres

L'encre AgPd décrite précédemment sections 2.5.2 et 2.8.1 ne présente pas de fissures lorsqu'elle est utilisée avec le PZT broyé, et ce quel que soit le frittage utilisé (Figure II.23 (c)). Compte tenu des problèmes rencontrés avec l'encre AgPd par ailleurs, une solution serait de trouver le bon ajout pour adapter le coefficient de dilatation de l'or au PZT.

2.8.2.b Adaptation du profil de température de frittage au PZT broyé

L'utilisation de PZT broyé entraîne l'augmentation de la densification et donc du retrait après le frittage. Cela entraîne un problème de compatibilité de retrait thermique et l'apparition de fissures dans les électrodes. Une solution (partielle) est d'adapter le profil de température pour essayer de rendre moins brutal le retrait du PZT vis-à-vis des autres couches. Le profil est donc modifié avec une montée lente à 1°C/min entre 250°C et 900°C (Figure II.25). La Figure II.23 illustre les différences entre les micropoutres fabriquées avec une encre PZT non broyé (a), avec une encre PZT broyé (b) et avec une encre PZT broyé et fritté avec le profil lent utilisé pour essayer de limiter les contraintes.

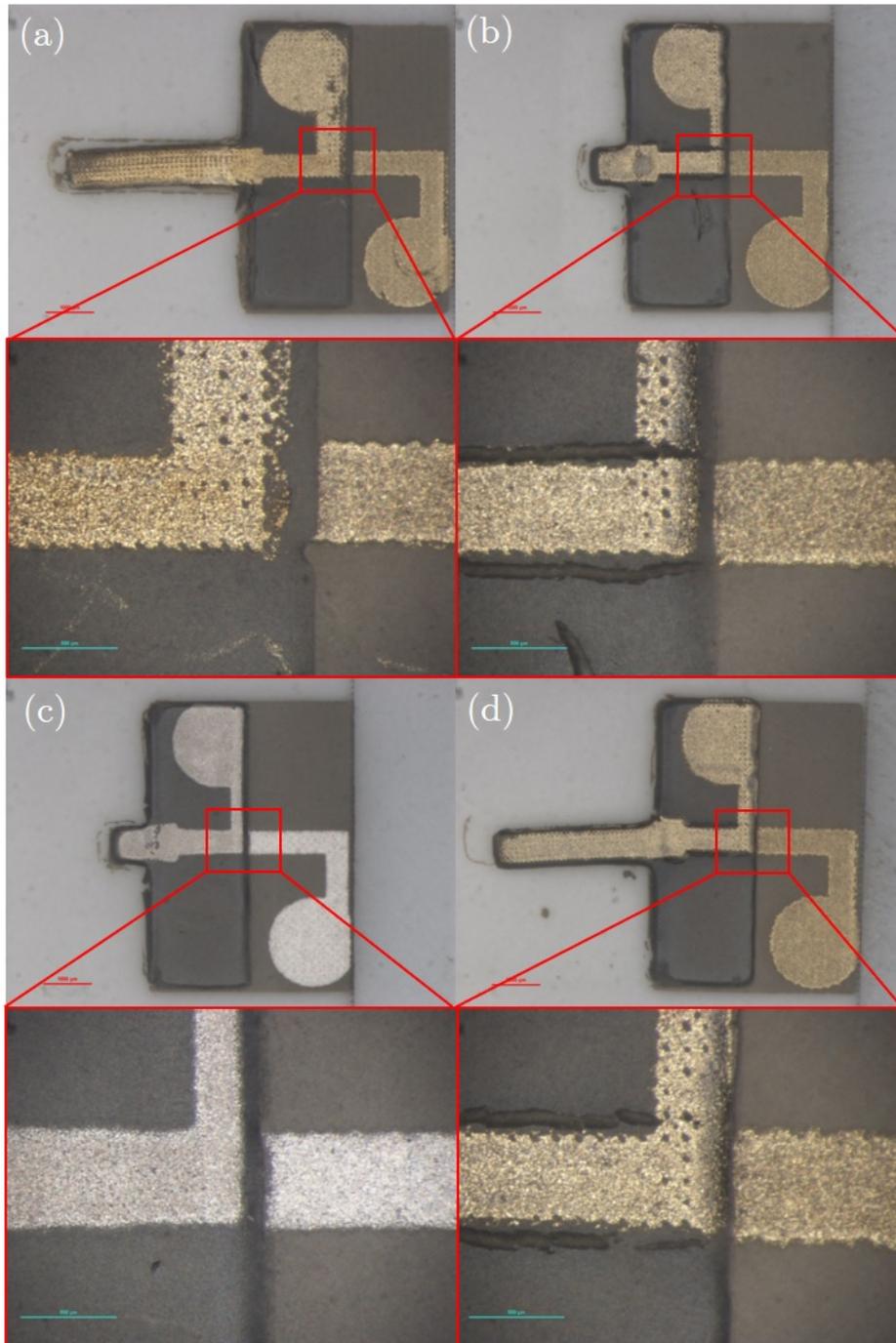


FIGURE II.23 – (a) Image optique d’une micropoutre avec électrode Au et encre PZT non broyé. Aucune fissure n’est visible sur la partie zoomée. (b) Micropoutre avec électrode Au et encre PZT broyé. Des fissures sont visibles sur la partie zoomée et coupent l’électrode supérieure. (c) Micropoutre avec électrode AgPd et encre PZT broyé. Aucune fissure n’est visible sur la partie zoomée. (d) Micropoutre avec électrode Au et encre PZT broyé frittée avec le profil lent (Figure II.25). Des fissures sont visibles sur la partie zoomée mais ne coupent pas l’électrode supérieure.

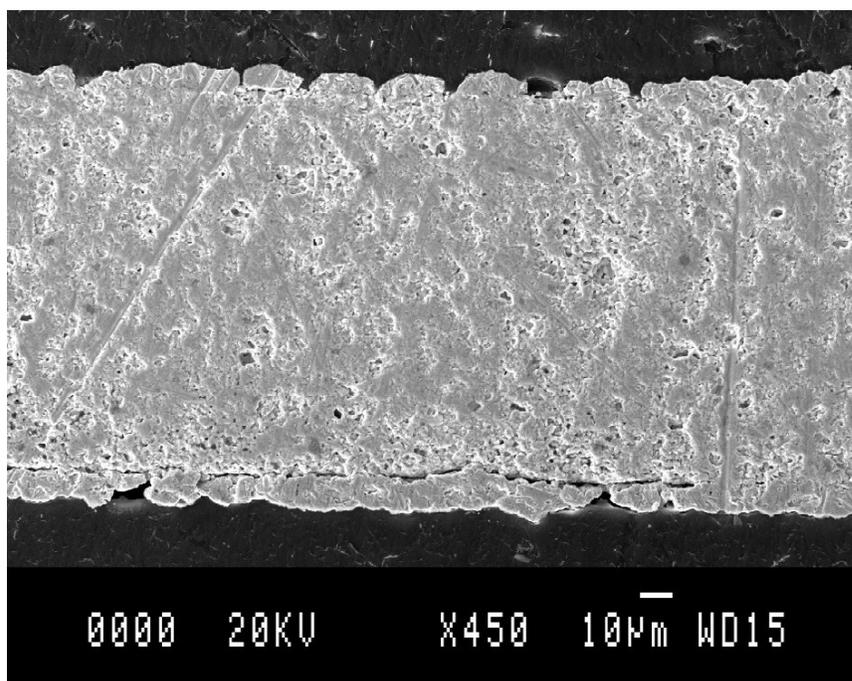


FIGURE II.24 – Image MEB d’une micropoutre à électrodes AgPd qui délamine.

TABLE II.17 – Solvants présents dans les encres

Encre	Solvant	Type
Or (ESL8836)	Terpinéol	Polaire
AgPd	Kérosène	Aliphatique
PZT (ESLV400)	Texanol	Polaire
SrCO ₃ (ESLCV59)	Acétate de	Polaire
Maïs (ESLCV59)	butyle	
Polyester (ESL244T)	diglycol	

Si dans le cas d’un frittage classique avec l’encre PZT broyé les fissures rendent la quasi-totalité des micropoutres inutilisables, le frittage au profil lent limite l’étendue des fissures qui ne coupent donc plus l’électrode supérieure (Figure II.23 (d)).

2.8.3 Solvants et couche sacrificielle

Pour les électrodes d’or (ESL8836), une dégradation notable de l’électrode inférieure par rapport à l’électrode supérieure est observée lorsqu’une seule couche est sérigraphiée, comme montré sur l’image MEB Figure II.27. C’est cette irrégularité de l’électrode inférieure conduisant à des problèmes de reproductibilité électrique qui justifie la sérigraphie d’une électrode inférieure plus épaisse (deux couches au lieu d’une).

Cette interaction est probablement liée aux solvants polaires en présence (Tableau II.17 et Figure II.26)

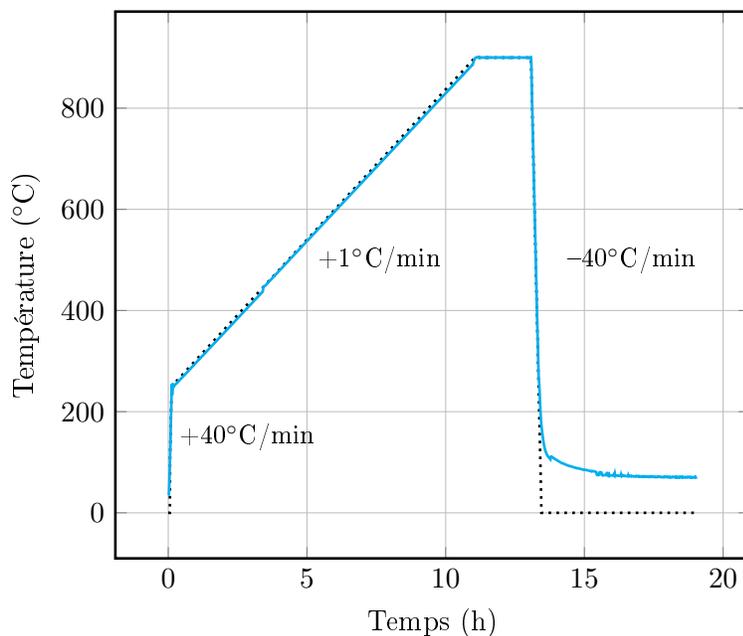


FIGURE II.25 – Profil de température de frittage modifié, utilisé avec les encres PZT broyé.
 (..... Consigne, — Température de l'échantillon)

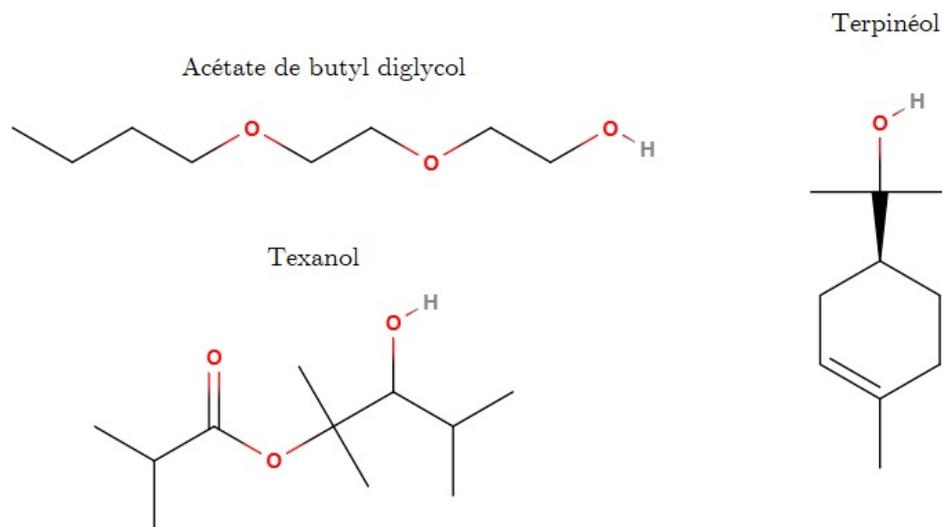


FIGURE II.26 – Formules chimiques du Terpinéol, solvant des encres d'or ESL8836, du Texanol, solvant inclus dans le véhicule ESLV400 des encres PZT, et de l'acétate de butyl diglycol, inclus dans le véhicule ESLCV59 des encres SrCO_3 et farine de maïs ainsi que dans l'encre polyester ESL 244T.

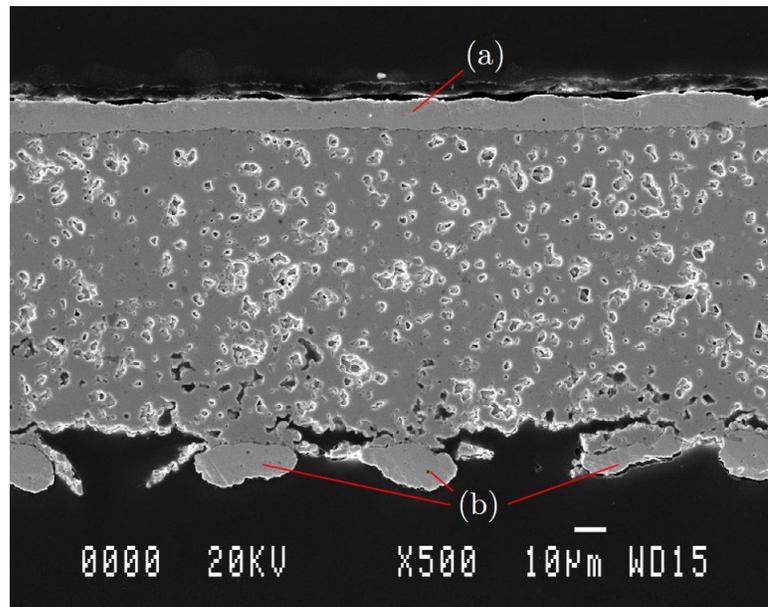


FIGURE II.27 – Microsection d'une micropoutre avec des électrodes d'or simples vue au MEB. (a) L'électrode supérieure et (b) inférieure apparaissent plus claires de part et d'autre de la partie poreuse centrale en PZT. On observe clairement une dégradation de l'électrode inférieure par rapport à la supérieure.

que sont le terpinéol pour la couche d'or et l'acétate de butyle diglycol pour la couche sacrificielle 244T. En effet, la dégradation n'est pas observée avec l'encre AgPd dont le solvant, le kérosène, est aliphatique, i.e. non polaire et donc non miscible avec le solvant de la 244T.

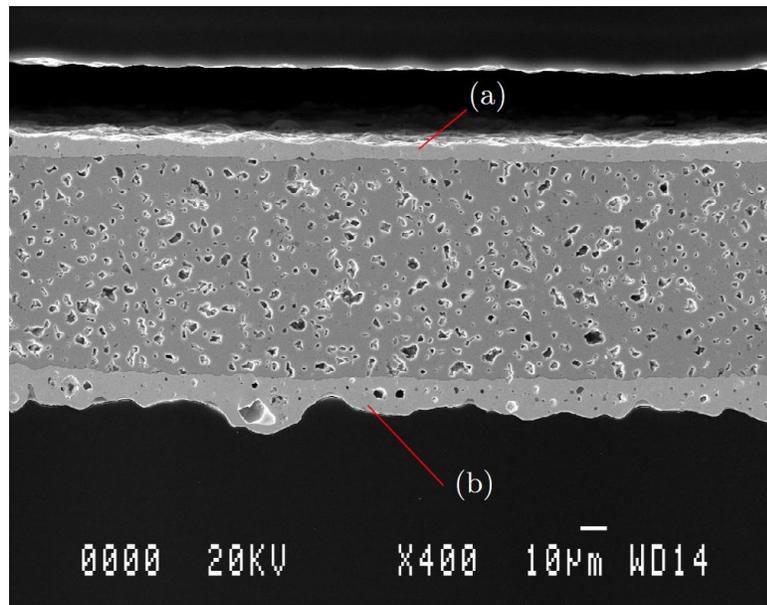


FIGURE II.28 – Microsection d’une micropoutre avec des électrodes d’or vue au MEB. (a) L’électrode supérieure est imprimée en une fois alors que (b) l’électrode inférieure l’est en deux fois et est donc plus épaisse. Si l’électrode inférieure semble dégradée elle n’en reste pas moins continue.

2.9 Conclusion

Huit géométries différentes de micropoutre en PZT ont été fabriquées en utilisant un procédé multicouche de sérigraphie et avec l’utilisation de différentes couches sacrificielles dont une innovante à base de farine de maïs. Deux types d’électrodes ont été utilisés, l’une à base d’AgPd et l’autre à base d’Au. Le procédé défini comme «standard» utilise des électrodes en or sur une couche sacrificielle à base polyester. Il permet une bonne densification après frittage avec seulement 6,2% de porosité dans la partie libérée et une masse volumique atteignant 7200 kg/m^3 . Les problèmes de fissures apparaissant au frittage ont été étudiés et partiellement résolus.

Le chapitre suivant traitera de la caractérisation électromécanique des micropoutres et des méthodes et moyens de mesures mis en œuvre.

Chapitre III

Méthodes d'acquisition et caractérisations électromécaniques

3.1	Piézoélectricité et résonance des micropoutres	70
3.1.1	Piézoélectricité et PZT	70
3.1.2	Polarisation	70
3.1.3	Mode de résonance	71
3.2	Méthode d'acquisition	73
3.2.1	Acquisition des données	73
3.2.2	Modèle électrique et traitement des données	74
3.3	Cellules d'acquisition	80
3.3.1	Contacts électriques	80
3.3.2	Cellules utilisées	82
3.3.3	Carte électronique	85
3.4	Problèmes rencontrés	90
3.4.1	Effet de dispersion des ondes acoustiques	90
3.4.2	Puissance d'actionnement et non-linéarité	90
3.5	Caractérisations électromécaniques	93
3.5.1	Fréquences de résonance	93
3.5.2	Fréquence de résonance théorique et module d'Young	95
3.5.3	Sensibilités théoriques	98
3.5.4	Sensibilité réelle	98
3.6	Conclusion	102

Introduction

Ce chapitre présente les moyens de mesure développés pour la caractérisation électromécanique des micropoutres piézoélectriques, dont la fabrication est décrite au chapitre précédent. Des cellules d'acquisition sont fabriquées pour connecter électriquement les micropoutres résonantes et pouvoir par la suite les intégrer dans des bancs de test. Plusieurs limites liées aux moyens de mesures employés sont abordées. Différentes méthodes de détermination et d'acquisition de la fréquence de résonance sont explorées. La sensibilité massique des micropoutres est évaluée par calcul et expérimentalement, et montre une amélioration réelle par rapport aux travaux précédents.

3.1 Piézoélectricité et résonance des micropoutres

3.1.1 Piézoélectricité et PZT

La piézoélectricité directe est la propriété d'un matériau à générer un champ électrique lorsqu'il est soumis à une déformation, et la piézoélectricité inverse est sa propriété à se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Le titano-zirconate de plomb (PZT) utilisé dans ces travaux comme principal constituant des micropoutres est de la famille des pérovskites. Les pérovskites sont des matériaux ayant pour formule générale ABO_3 , avec A un cation A^{2+} , B un cation B^{4+} et O l'anion de l'oxygène O^{2-} . La composition utilisée ici est $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, avec Zr^{4+} et Ti^{4+} distribués sur les sites B.

La température de Curie (T_C) est la température au delà de laquelle un matériau ferroélectrique devient paraélectrique. Pour le PZT ici utilisé, cela correspond au passage (à température ambiante) d'une maille monoclinique ferroélectrique à (au voisinage de T_C) une maille cubique paraélectrique [160]. La Figure III.1 montre la maille du PZT pérovskite. La structure de la maille, dans laquelle les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus, explique la présence d'une polarisation rémanente pour une température inférieure à T_C .

La piézoélectricité du PZT est exploitée pour actionner les micropoutres avec l'effet inverse et mesurer la fréquence de résonance grâce aux variations de tensions générées (effet direct).

3.1.2 Polarisation

3.1.2.a Principe

La polarisation du PZT consiste à aligner les domaines ferroélectriques à l'aide d'un champ électrique. Une élévation de température y est en général associée, l'agitation thermique facilitant l'alignement des domaines. Les micropoutres de PZT sont polarisées dans un four de polarisation (Figure III.2) en atmosphère inerte à 280°C (inférieure à T_C , estimée voisine de 330°C [150, 161]) sous un champ électrique de 3 kV/mm pendant 5 min. Le champ est maintenu pendant tout le refroidissement jusqu'à la température ambiante. Le four est constitué d'une chambre tubulaire horizontale et les échantillons sont insérés par le côté sur un rail. Le four est dans un premier temps mis sous vide puis sous azote, pour évacuer l'humidité. Les connexions électriques traversent la porte du four, à partir de laquelle

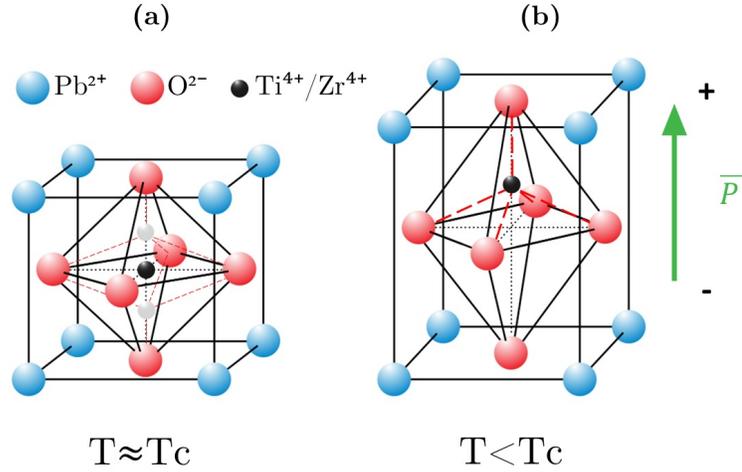


FIGURE III.1 – Images de la maille pérovskite du PZT. (a) Maille cubique, température au voisinage de la température de Curie (T_C). (b) Maille monoclinique, température en dessous de T_C . Les barycentres des charges positives et négatives n'étant pas confondus, on observe une polarisation \vec{P} .

l'électricité est conduite par des fils de platine gainés de céramique jusqu'à un jeu de dominos en céramiques.

3.1.2.b Connectiques des micropoutres pour la polarisation

Une cellule de polarisation a été développée au cours de la thèse pour faciliter la connexion entre les dominos et les micropoutres (Figure III.3). Les micropoutres peuvent également être connectées aux dominos par des fils d'argent collés sur les électrodes avec une pâte argent-époxy (ESL1901), méthode qui a été utilisée dans de précédents travaux [117]. La cellule de polarisation permet de s'affranchir de l'étape de collage des fils et ne souffre pas de vieillissement thermique contrairement à la pâte argent-époxy.

3.1.3 Mode de résonance

Les micropoutres sont actionnées dans le mode axial longitudinal en utilisant l'effet piézoélectrique inverse par l'application d'une tension alternative entre les électrodes supérieure et inférieure. Les principaux modes de résonance pour une micropoutre simplement encastree sont décrits dans le Tableau III.1. L'exposant « i » indique l'harmonique, la fréquence de résonance fondamentale est obtenue pour $i=1$. En l'absence d'exposant, f_0 fera référence à la fréquence de résonance axiale longitudinale fondamentale.

La structure symétrique des couches de la partie libérée des micropoutres entraîne l'absence d'effet bilame, ce qui ne favorise donc pas une vibration en flexion hors-plan ni dans le plan. Les modes en épaisseur sont les seuls réellement actionnés en plus du mode axial longitudinal, mais la différence d'ordres de grandeurs des fréquences de résonance rencontrées (100 kHz à 700 kHz pour le mode axial longitudinal contre plusieurs mégahertz en épaisseur) permet une discrimination facile entre les modes.

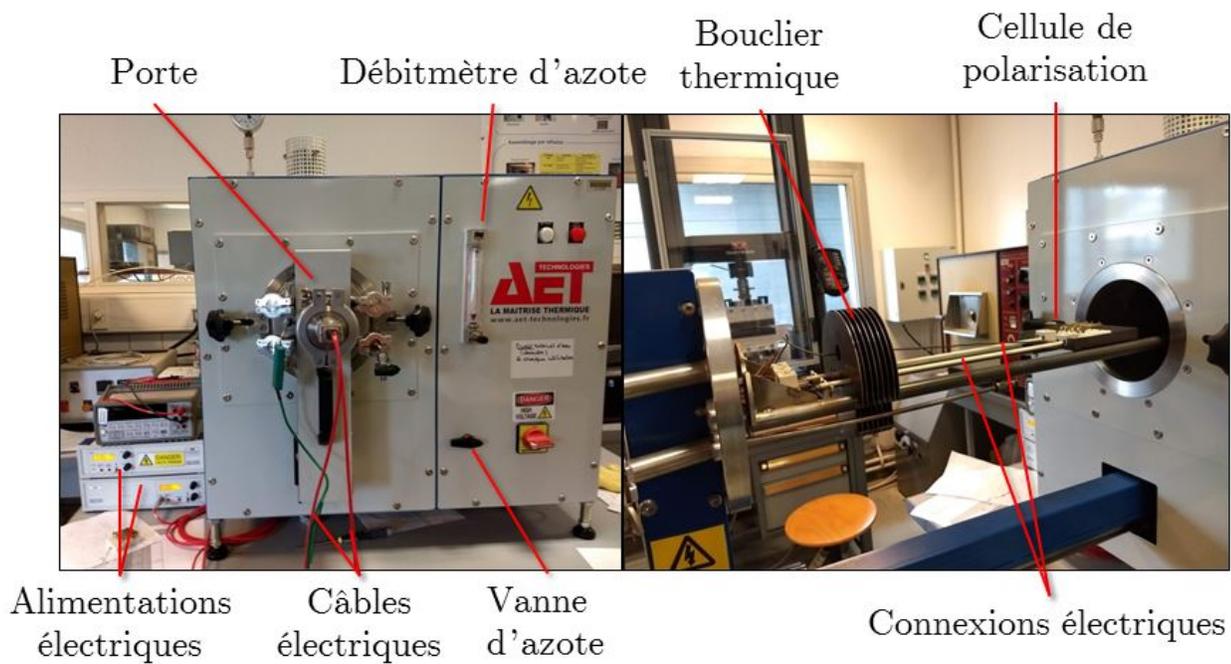


FIGURE III.2 – Photo du four de polarisation utilisé pour la polarisation des micropoutres.

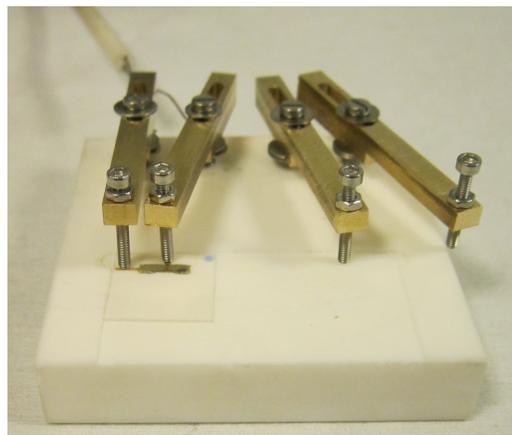


FIGURE III.3 – Photo de la cellule de polarisation. Les contacts sont en acier et les bras mobiles en laiton. Le socle est réalisé en céramique usinable au sein du laboratoire (Macor®, Final Advanced Ceramics). En arrière plan, une gaine en céramique et deux fils de platine coincés sous les bras par des rondelles connectent la cellule aux alimentations électriques.

TABLE III.1 – Équations et fréquences de résonance pour différents modes de résonance. Les valeurs données pour f_0^1 sont indicatives et calculées avec les paramètres suivants : $L=1$ mm, $w=1$ mm, $h=100$ μm , $\rho=7200$ kg/m³, $E=34$ GPa et $G=13$ GPa, respectivement longueur, largeur et épaisseur d’une micropoutre, masse volumique, module d’Young et module de cisaillement du matériau la composant. Équations issues de [162].

Mode	Équation	f_0^1 (kHz)
Axial longitudinal	$f_0^i = \frac{(2i-1)}{4L} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$	540
Flexion hors-plan	$f_0^i = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2i-1}{2L}\right)^2 \sqrt{\frac{Eh^2}{12\rho}}$	25
Flexion dans le plan	$f_0^i = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2i-1}{2L}\right)^2 \sqrt{\frac{Ew^2}{12\rho}}$	250
Épaisseur	$f_0^i = \frac{(2i-1)}{4h} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$	5400
Torsion	$f_0^i = \frac{(2i-1)}{4L} \sqrt{\frac{4Gh^2}{\rho w^2}}$	70

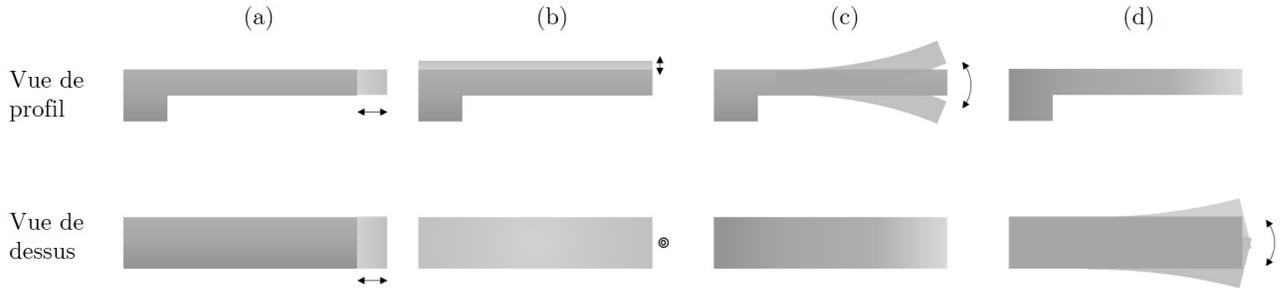


FIGURE III.4 – Schéma des modes de vibration (a) axial en élancement, (b) axial en épaisseur, (c) en flexion hors-plan et (d) en flexion dans le plan d’une micropoutre.

La Figure III.4 illustre les différents modes de résonance. Le mode de résonance axial longitudinal est choisi pour ses fréquences de résonance élevées et la facilité de sa mise en œuvre.

3.2 Méthode d’acquisition

3.2.1 Acquisition des données

Les micropoutres sont actionnées et leurs fréquences de résonance mesurées à l’aide d’un analyseur de réseau Agilent E5061B en mode «gain-phase serie-through» (Annexe B). La connexion entre l’analyseur de réseaux et les micropoutres est traitée dans la section 3.3.1. Le maximum de la conductance G des micropoutres, image de la résonance mécanique, donne la fréquence de résonance f_0 . La susceptance B est également mesurée. La mesure de la fréquence de résonance se fait sur une fenêtre fréquentielle centrée sur le pic de résonance de largeur comprise entre 1 kHz et 10 kHz en fonction de la largeur du pic. Un tracé comporte 1601 points de données et un balayage complet prend environ 16

secondes. Les micropoutres sont actionnées avec une puissance de -45 dBm¹.

Un programme permettant l'automatisation des acquisitions a été créé avec le logiciel Labview, qui permet de contrôler l'analyseur de réseau par ordinateur (Annexe B). Le programme permet également de suivre le débit, la température et le taux d'humidité relatif (HR %) d'un gaz auquel peut être exposée la micropoutre placée dans une cellule d'acquisition (section 3.3.1).

3.2.2 Modèle électrique et traitement des données

3.2.2.a Modèle électrique

Les micropoutres sont des résonateurs piézoélectriques qui peuvent être modélisées au voisinage de la fréquence de résonance par un circuit RLC (branche « motionnelle ») en parallèle avec une résistance R_d et un condensateur C_d qui représentent respectivement les pertes et la capacité du diélectrique que constitue le matériau piézoélectrique. Le circuit est représenté Figure III.5 et a pour admittance Y (avec $2\pi f = \omega$) :

$$Y = \frac{1}{R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega}} + \frac{1}{R_d} + jC_d\omega \quad (\text{III.1})$$

La conductance G , partie réelle de Y , est alors :

$$G = \frac{R}{R^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2} + \frac{1}{R_d} = \frac{R\omega^2}{(R^2 - \frac{L}{C})\omega^2 + L^2\omega^4 + \frac{1}{C^2}} + \frac{1}{R_d} = \frac{\frac{C\omega^2}{Q\omega_0}}{(\frac{1}{Q^2} - 2)\frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \frac{\omega^4}{\omega_0^4} + 1} + \frac{1}{R_d} \quad (\text{III.2})$$

avec $Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$ le facteur de qualité et $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ la pulsation propre.

Et la susceptance B , partie imaginaire de Y , est alors :

$$B = \frac{C\omega \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2\omega_0^2}} + C_d\omega \quad (\text{III.3})$$

Les expressions de G et B pour la branche motionnelle RLC du circuit forment un cercle passant par l'origine dans le plan d'admittance complexe (G, B) . Si le circuit électrique complet est considéré, la position du cercle est décalée en fonction des valeurs de R_d et C_d comme indiqué Figure III.6.

3.2.2.b Facteur de qualité et bruit de mesure

Le facteur de qualité Q représente les pertes mécaniques intrinsèques (encastrement, thermoélastiques) et celles liées à l'environnement [163,164]. Il est ici défini comme étant le rapport de la fréquence de résonance sur la bande passante à -3 dB. Comme indiqué Figure III.6, $|Y|_{-3dB} \approx |Y|_{max}/\sqrt{2}$, correspond à la moitié du maximum de la conductance G : $G_{max}/2$. Soient f_1 et f_2 les fréquences pour

1. -45 dBm = -45 dB relativement à 1 mW, i.e. une puissance d'environ 32 nW.

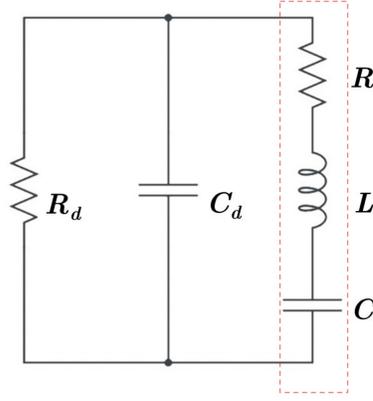


FIGURE III.5 – Schéma électrique équivalent d'une micropoutre au voisinage de la résonance. La partie entourée en pointillés rouges est appelée «branche motiionnelle».

lesquelles $G = G_{max}/2$, Q est alors défini par :

$$Q = \frac{f_0}{|f_1 - f_2|} \quad (\text{III.4})$$

Le bruit de mesure sur la fréquence de résonance noté σ est défini comme étant l'écart type de la fréquence de résonance au cours du temps, en excluant les variations de fréquence dues aux dérives à «long terme». Ces dernières sont compensées par une moyenne mobile¹ qui supprime ces variations lentes mais conserve les sauts de fréquence aux échelles de temps plus courts.

3.2.2.c Approximation polynomiale de G et détermination de f_0 et de Q

Un développement limité du deuxième ordre sur l'équation de la conductance de G (III.2) en $\frac{\omega}{\omega_0}$ et avec $2\pi f = \omega$ donne :

$$G \approx 2\pi C Q f_0 \left(1 - 4Q^2 + 8Q^2 \frac{f}{f_0} - 4Q^2 \frac{f^2}{f_0^2} \right) + \dots \quad (\text{III.5})$$

soit

$$G \approx a_G + b_G f + c_G f^2 + \dots \quad (\text{III.6})$$

avec

$$a_G = 2\pi C Q f_0 (1 - 4Q^2) \quad b_G = 16\pi C Q^3 \quad c_G = -\frac{8\pi C Q^3}{f_0}$$

1. Fenêtre de la moyenne mobile sur 20 acquisitions, soit 320 secondes.

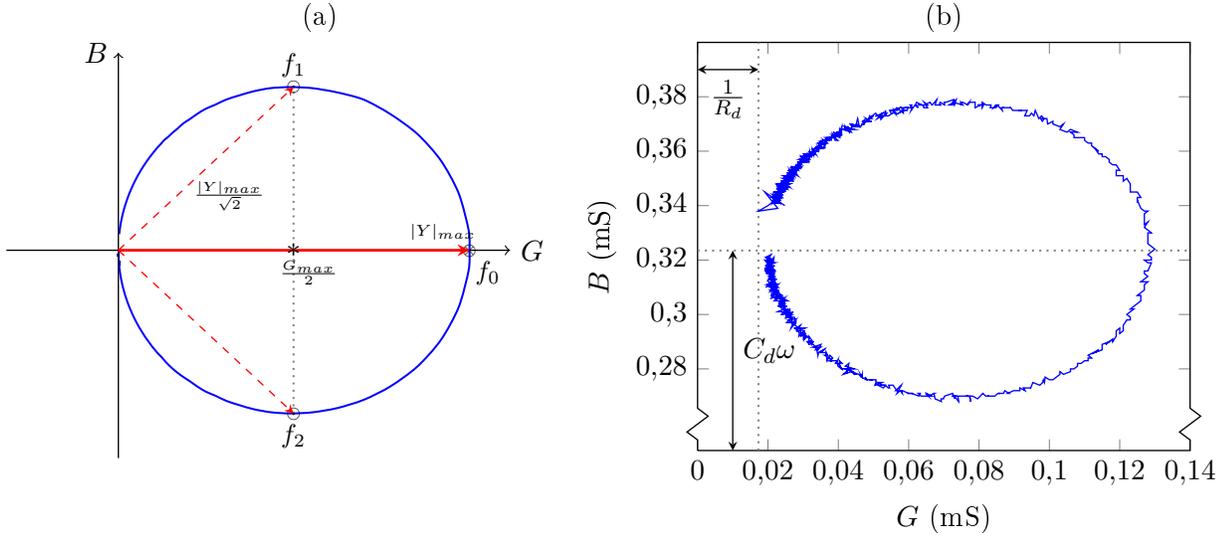


FIGURE III.6 – (a) Représentation du cercle d’admittance $B = f(G)$. f_1 et f_2 marquent les fréquences pour lesquelles $G = G_{max}/2$ et correspondent à la bande passante à -3dB où $|Y| = |Y|_{max}/\sqrt{2}$. (b) Exemple de cercle d’admittance mesurée sur une micropoutre. Les écarts par rapport à la représentation schématique sont dus à la résistance R_d et à la capacité C_d du diélectrique formé par le PZT, négligés dans la partie (a).

et donc

$$f_0 = \frac{-b_G}{2c_G} \quad (III.7)$$

$$Q = \frac{1}{2\sqrt{\frac{-4c_G a_G}{b_G^2} + 1}} \quad (III.8)$$

Cette approximation polynomiale est utilisée pour déterminer de façon plus précise le maximum de G sur des données acquises (Figure III.8) et permet de réduire considérablement le bruit de mesure sur f_0 (Figure III.7). Pour le signal brut, la fréquence à laquelle G est maximum dépend du bruit sur le signal de mesure et du nombre de points de mesures (nombre de fréquences balayées) pour chaque spectre. Pour une fenêtre fréquentielle de 5 kHz, la limite de 1601 points de l’analyseur correspond à un pas de 3 Hz entre deux points. En prenant f_0_{fit} la fréquence du maximum de l’approximation polynomiale sur G , définie par l’Équation III.7, il est possible de s’affranchir du pas et donc de réduire l’effet du bruit sur la détermination du maximum. L’Équation III.8 ne permet en revanche pas d’obtenir une amélioration au niveau du bruit de mesure pour la mesure de Q , comme illustré Figure III.9.

3.2.2.d Autres méthodes de détermination de f_0

D’autres moyens de mesure des variations de la fréquence de résonance ont également été testés :

- la mesure de l’amplitude de G et de B à fréquence fixe,

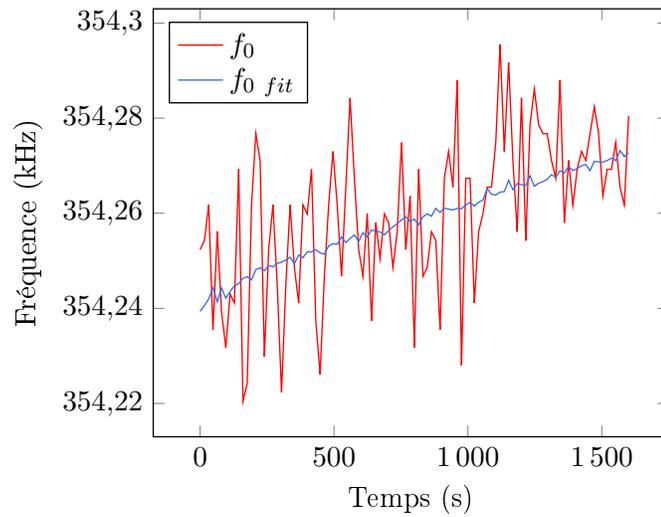


FIGURE III.7 – Comparaison de l'évolution de f_0 au cours du temps obtenu via la lecture de la fréquence au maximum de G sur signal brut (f_0) et en utilisant l'Équation III.7 (f_0_{fit}).

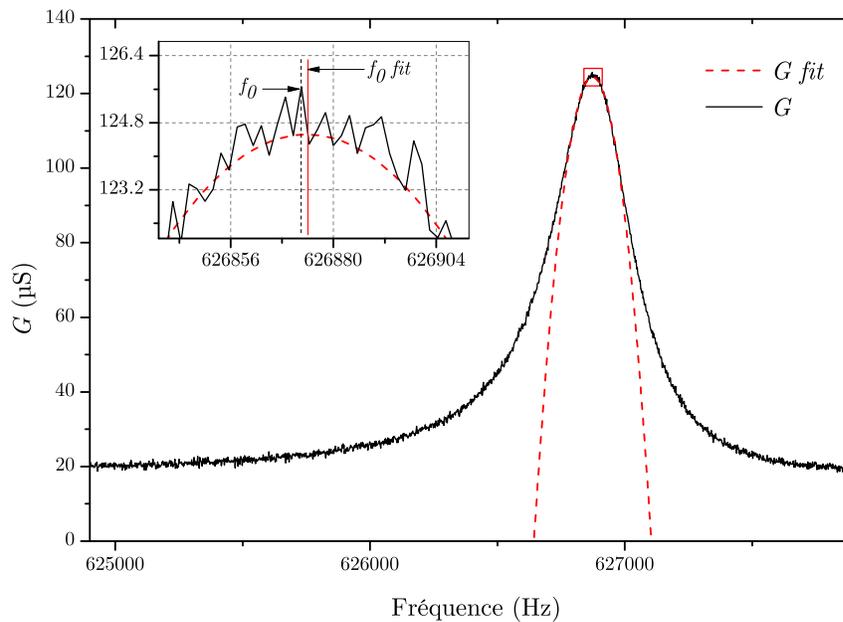


FIGURE III.8 – G correspond au signal brut et G_{fit} à l'approximation polynomiale sur G utilisant l'expression de l'Équation III.5 au voisinage de la résonance d'une micropoutre. Le maximum trouvé sur le signal brut indique une fréquence de résonance f_0 légèrement différente de f_0_{fit} trouvée grâce à l'approximation polynomiale.

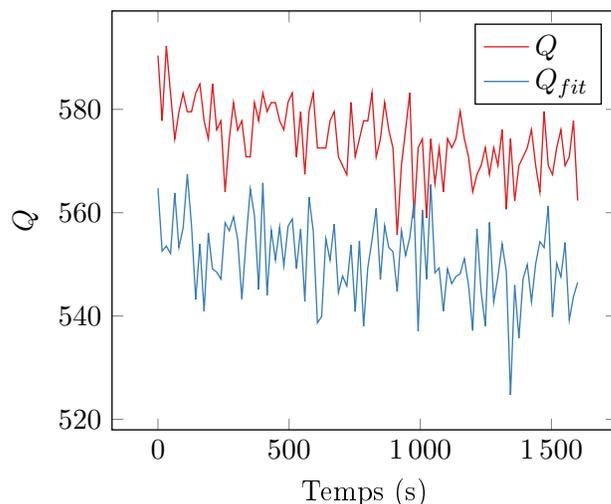


FIGURE III.9 – Comparaison de l'évolution de Q au cours du temps obtenu via l'Équation III.4 (Q) et via l'Équation III.8 (Q_{fit}).

- le passage par zéro de la partie motionnelle (RLC) de la susceptance B .

Ces méthodes sont illustrées avec la détermination du maximum de G Figure III.10 et les résultats de toutes les méthodes sont rassemblés Figure III.11.

Mesure de l'amplitude à fréquence fixe Cette technique n'est possible que pour la mesure de faibles variations de fréquence de résonance. Pour de faibles variations, le pic de résonance sur G se décale légèrement et conserve la même forme. En se plaçant à une fréquence f_1 G pour laquelle la pente de G en fonction de la fréquence est importante et où G a une amplitude A_G , un décalage du pic de résonance entraîne une forte différence d'amplitude à cette même fréquence. Un étalonnage préalable permet d'établir la correspondance $\Delta A_G / \Delta f_0$ et donc de remonter à la variation de fréquence de résonance. Cette technique peut également être appliquée sur B au lieu de G . Elle est néanmoins, sur G comme sur B , très vulnérable aux changements de formes du pic et donc aux variations du facteur de qualité Q . Par exemple, une diminution de Q se traduirait par un élargissement du pic, ce qui fausserait la mesure faite à fréquence fixe puisque cet élargissement pourrait être interprété comme une variation de la fréquence de résonance.

Mesure de la fréquence à $B_{motionnelle}=0$ D'après l'Équation III.3 l'expression de la susceptance de la partie motionnelle de la susceptance, $B_{motionnelle}$ est :

$$B_{motionnelle} = \frac{C\omega \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2\omega_0^2}} \quad (\text{III.9})$$

Pour $\omega=\omega_0$, $B_{motionnelle} = 0$ d'où :

$$B = C_d\omega \quad (\text{III.10})$$

En effectuant une régression linéaire de part et d'autre de la résonance, la composante linéaire $C_d\omega$ peut être retirée. La fréquence à $B_{motionnelle}=0$, $f_{B=0}$, est alors égale à f_0 , et donc $\Delta f_0 = \Delta f_{B=0}$.

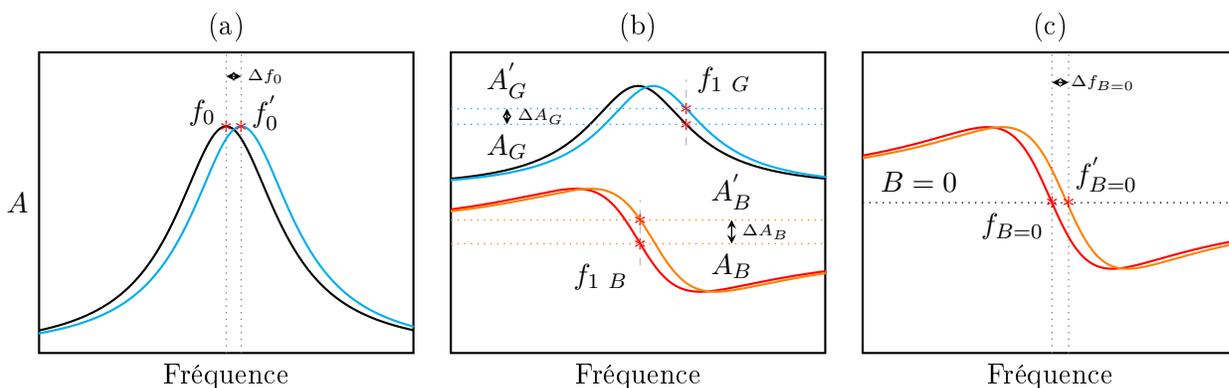


FIGURE III.10 – Illustration des différentes méthodes de mesure de la variation de fréquence de résonance. (a) Mesure du maximum de G . (b) Mesure de l'amplitude A de G et B à fréquence fixe. (c) Mesure de la fréquence pour $B_{motionnelle}=0$.

Parmi ces différentes techniques, les mesures d'amplitudes à fréquences fixes sur G et B présentent le moins de bruit avec la mesure utilisant l'approximation polynomiale sur G (voir σ sur la Figure III.11). Cependant, les mesures d'amplitudes à fréquences fixes sont sensibles aux changements de forme du pic de résonance, à la dérive au cours du temps et aux larges variations de f_0 (si la fréquence choisie finit par ne plus être dans la partie linéaire de G ou B , exemple Annexe B Figure B.1).

Pour ces raisons, la méthode de mesure utilisant l'approximation polynomiale sur G est choisie pour la détermination de la fréquence de résonance dans la suite du manuscrit.

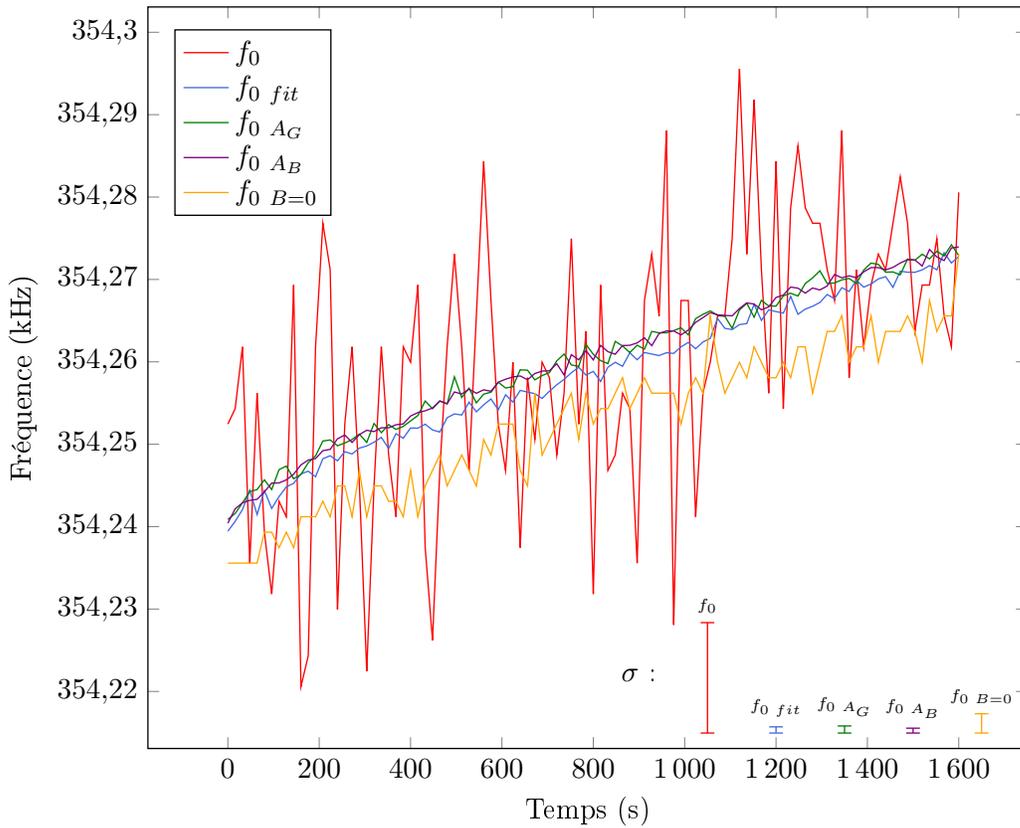


FIGURE III.11 – Comparaison de l'évolution de la fréquence de résonance au cours du temps obtenue grâce à différentes méthodes, avec f_0 la fréquence de résonance obtenue avec la mesure du maximum de G sur le signal brut, $f_{0\ fit}$ grâce à l'approximation polynomiale du deuxième ordre de l'Équation III.7, $f_{0\ AG}$ et $f_{0\ AB}$ grâce aux mesures d'amplitudes à fréquences fixes sur G et B et $f_{0\ B=0}$ grâce à la mesure de la fréquence pour $B_{motionnelle} = 0$. Les bruits σ sont calculés sur les signaux mis à plat et représentés à l'échelle.

3.3 Cellules d'acquisition

3.3.1 Contacts électriques

Pour l'actionnement et la mesure de la fréquence de résonance, les micropoutres doivent être connectées électriquement. S'il est possible d'utiliser des fils d'argent (Ag 99% 100 μm) collés avec une pâte argent-époxy (voir travaux précédents [117] et section 3.1.2), l'utilisation de pointes de contact sur ressorts¹ est préférée car elle permet de connecter rapidement les micropoutres. Les pointes de contact assurent une mise en place rapide et reproductible d'une micropoutre à l'autre, ce qui n'est pas le cas avec les fils d'argent collés avec la pâte argent-époxy. Plusieurs expériences montrent que la façon dont les fils reliant l'échantillon à l'analyseur sont tordus peut drastiquement changer le signal obtenu. Les têtes des pointes sont concaves et posées directement sur les plots de contact des électrodes.

1. « Concave 2-part spring probe », Code commande 261-5121, RS.

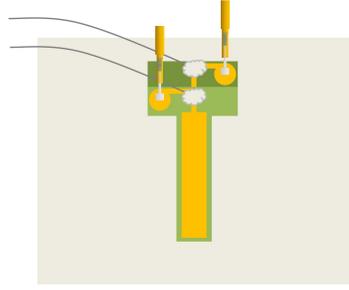


FIGURE III.12 – Schéma de connexion à une micropoutre avec des fils d'argent collés à la pâte argent-époxy d'une part, et d'autre part via les pointes de contact.

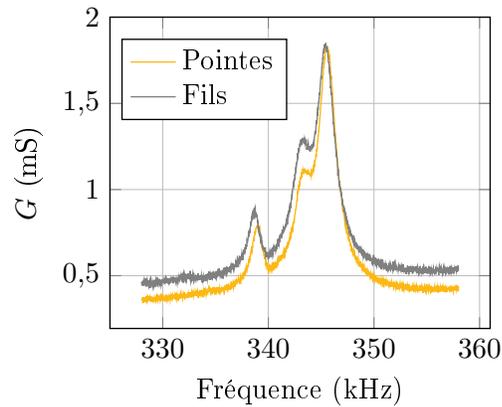


FIGURE III.13 – Spectres de conductance G mesurés sur une même micropoutre, d'une part avec des fils d'argent collés à la pâte d'argent-époxy et d'autre part via les pointes de contact.

Des tests ont été effectués pour vérifier que le signal transmis par les fils d'argent est équivalent à celui obtenu avec les pointes de contact. Une micropoutre est connectée avec à la fois les fils d'argent et avec les pointes de contact en même temps comme illustré Figure III.12. Le signal électrique est mesuré séparément avec les fils d'argent puis avec les pointes de contact. La Figure III.13 montre un spectre de conductance entre 328 kHz et 358 kHz. La micropoutre testée présente un signal de résonance atypique mais néanmoins très similaire entre fils et pointes. Les légères différences peuvent être dues aux différences de connectique entre fils et pointes, ces dernières présentant l'avantage d'être connectées avec des câbles blindés. Ceci valide donc l'utilisation des pointes pour faire les mesures électriques.

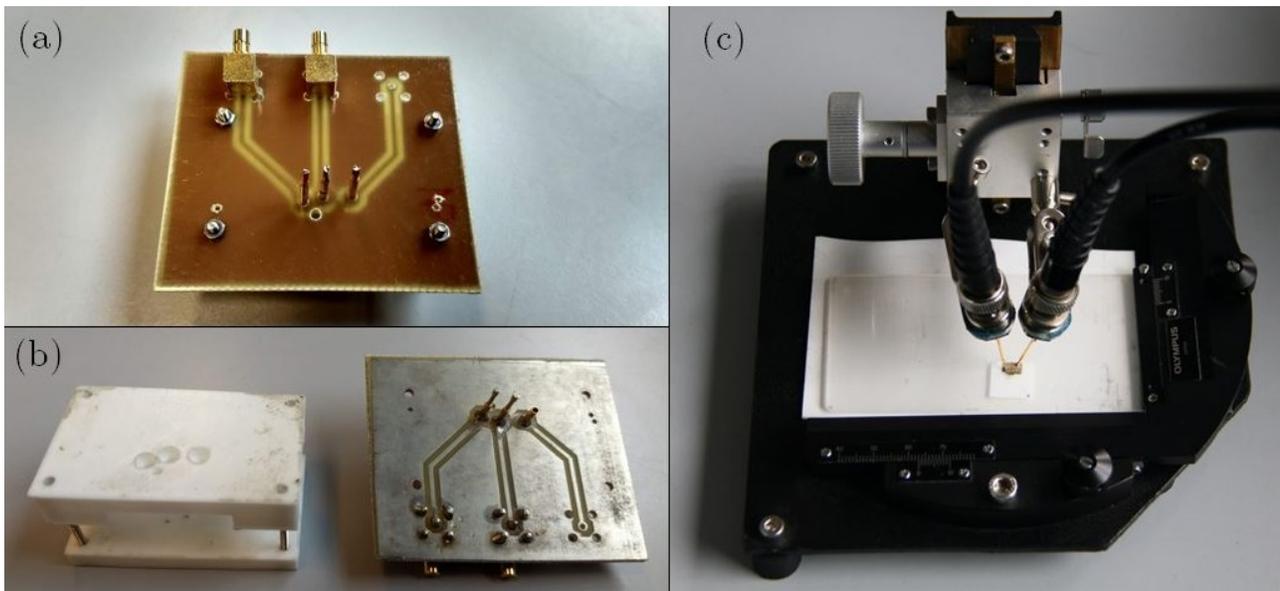


FIGURE III.14 – Images des deux cellules ouvertes fabriquées. (a) Cellule ouverte avec corps fabriqué en imprimante 3D en vue assemblée et (b) désassemblée. La troisième piste sur le PCB avec le support de pointe vide et sans connecteur SMB n'est pas utilisée. (c) Cellule ouverte à plateforme et pointes montées sur rotules, avec une micropoutre $1 \times 2 \text{ mm}^2$ testée.

3.3.2 Cellules utilisées

Plusieurs cellules d'acquisition ont été fabriquées et sont regroupées en deux catégories : les cellules ouvertes et fermées. Toutes les cellules utilisent des pointes de contact électrique connectées à des câbles coaxiaux SMB et/ou BNC¹.

3.3.2.a Cellules ouvertes

Ce premier type de cellule permet de faire une acquisition de données rapide de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Le type de cellule ouverte met donc en contact direct les micropoutres avec l'environnement, ce qui peut être un inconvénient lors de la caractérisation du bruit. Les photos Figure III.14 montrent les deux cellules fabriquées durant la thèse. La première, en PLA², est imprimée en 3D et utilise un circuit imprimé pour faire la connexion pointes/câbles coaxiaux avec des adaptateurs SMB.

L'autre cellule est montée à partir d'une plateforme permettant de déplacer les pointes par rapport à l'échantillon testé dans toutes les directions, avec une connexion par brasage des pointes directement sur des adaptateurs BNC. Les pointes sont montées sur des rotules, l'ensemble donnant alors une grande liberté pour la connexion électrique de divers échantillons.

1. SMB : «SubMiniature version B», BNC : «Bayonet Neill-Concelman connector».

2. PLA : Acide polylactique

3.3.2.b Cellules fermées

Deux cellules fermées sont fabriquées¹ et permettent de confiner les micropoutres dans un petit espace séparé de l'environnement extérieur. Des ouvertures sont faites pour permettre le passage d'un gaz. Ces cellules peuvent s'insérer dans un banc de test permettant de contrôler l'humidité, la température et le gaz passant par la cellule d'acquisition. Leur mise en place est plus fastidieuse, elles sont donc plutôt destinées à des mesures longues comme par exemple des mesures de bruit dans le temps. La première cellule (Figures III.15 et III.16) est usinée dans un bloc de téflon percé sur les côtés pour permettre le passage d'un gaz, et au fond pour le passage d'une vis qui permet de régler la hauteur du porte-échantillon dans la cellule. Cette dernière est fermée par le haut avec un circuit imprimé sur lequel sont brasées les pointes de contact positionnées en face des électrodes de la micropoutre. Un dessin technique est disponible Annexe B, Figure B.5.

La seconde cellule (Figures III.17 et III.18) a une structure similaire à la première. Elle est aussi usinée dans un bloc de téflon mais est ajustée pour que les pointes de contact touchent juste les électrodes, avec le moins de pression possible. Un micro-four constitué d'une piste de platine sérigraphiée pouvant chauffer jusqu'à 100 °C est également intégré dans le circuit imprimé juste au dessus de la partie libérée de la micropoutre. Des ouvertures sont présentes sur les côtés de la cellule et permettent le passage éventuel d'un gaz. Un dessin technique est disponible Annexe B, Figure B.6.

1. Réalisées par Serges Destor, Laboratoire IMS.

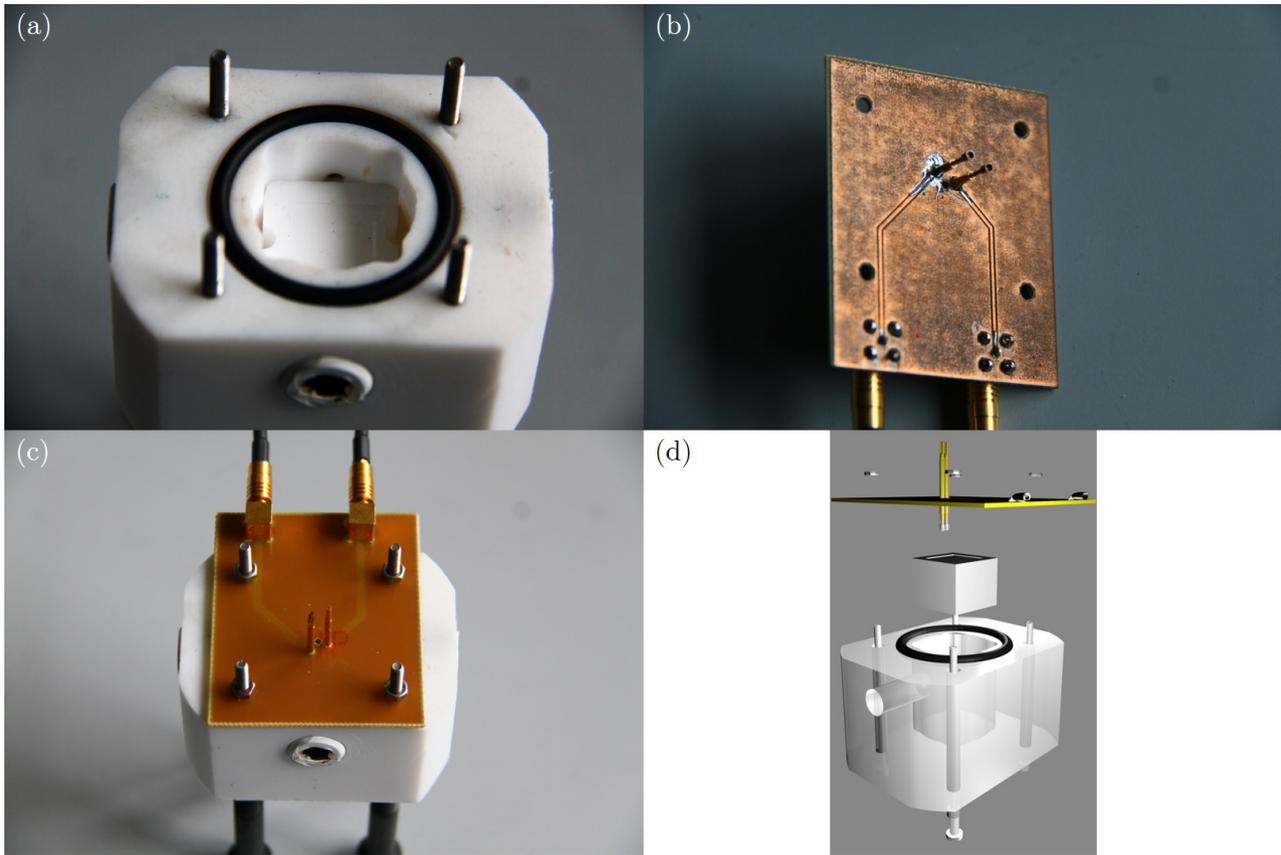


FIGURE III.15 – Cellule d’acquisition fermée à hauteur de support réglable. (a) Vue ouverte avec l’emplacement pour micropoutre au centre sur le support à hauteur réglable. (b) Circuit imprimé connectant pointes de contact et connecteurs SMB. (c) Vue fermée par le circuit imprimé. (d) Schéma de la structure interne de l’assemblage.

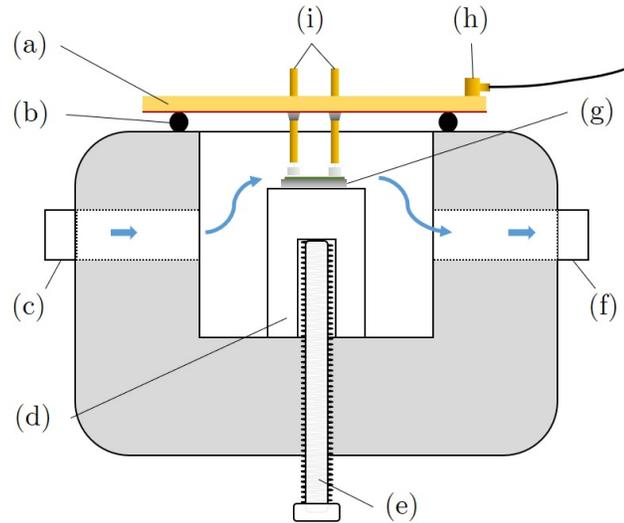


FIGURE III.16 – Schéma de la cellule d'acquisition fermée à hauteur de support réglable avec : (a) support PCB, (b) joint en caoutchouc, (c) entrée de gaz, (d) support d'échantillon, (e) vis de réglage de hauteur du support, (f) sortie de gaz, (g) échantillon testé, (h) connecteurs électriques SMB et (i) pointes de contact.

3.3.3 Carte électronique

Une carte électronique (Figure III.19) incorporant un circuit amplificateur en boucle fermée alimenté par une tension de 3 V (Annexe B) a été fabriquée au sein de l'entreprise Groupe PSA. Le principe général du montage est celui des oscillateurs à boucle de réaction positive : il est donc constitué d'un amplificateur et d'un filtre résonant dans la chaîne de retour. Dans le cadre de ces travaux, l'amplificateur correspond à la partie amplification d'un comparateur CMOS et le filtre résonant est la micropoutre. De façon schématique le principe peut être décrit de la façon suivante :

1. Au départ, le bruit à l'entrée de l'amplificateur est amplifié et le signal de sortie de l'amplificateur envoyé à l'entrée du filtre résonant.
2. En sortie du filtre, il ne reste donc qu'un signal à la fréquence de résonance du filtre.
3. Ce signal est envoyé à l'entrée de l'amplificateur, ré-amplifié, puis envoyé à l'entrée du filtre, etc.

En régime permanent, le signal de sortie de l'amplificateur est un signal carré à la fréquence de résonance. Le signal diverge et est donc en saturation à la fréquence de résonance du filtre. À noter que pour que le montage fonctionne correctement il faut que le signal de sortie du filtre soit en phase avec le signal d'entrée de l'amplificateur. À la résonance, dans le cas présent le filtre résonant ne présente pas de déphasage entre l'entrée et la sortie, il faut donc que la partie amplificateur ne présente pas de déphasage entre l'entrée et la sortie.

Ce montage oscillateur est intégré à un PCB, compatible avec la cellule d'acquisition Figure III.17. Ainsi il permet, connecté à un oscilloscope, de lire directement la fréquence de résonance de la micropoutre. La micropoutre et la carte sont reliées par les même pointes de contact que celles utilisées

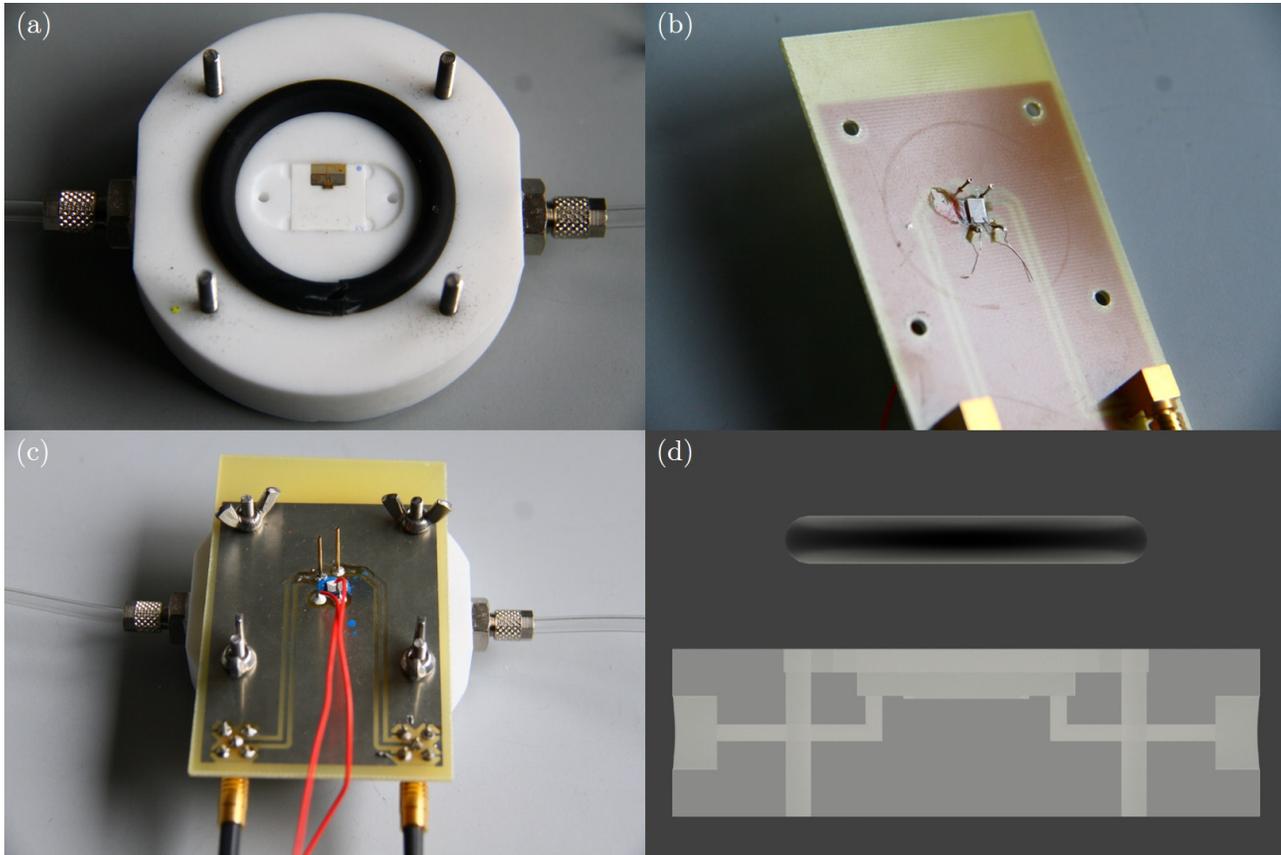


FIGURE III.17 – Cellule fermée avec micro-four. (a) Vue ouverte avec une micropoutre au centre. (b) Circuit imprimé connectant pointes de contacts et connecteurs SMB et servant de support au micro-four. (c) Vue fermée par le circuit imprimé, avec les fils de connexion du micro-four (rouge). (d) Schéma de la structure interne de la partie en téflon (également visible Figure III.18).

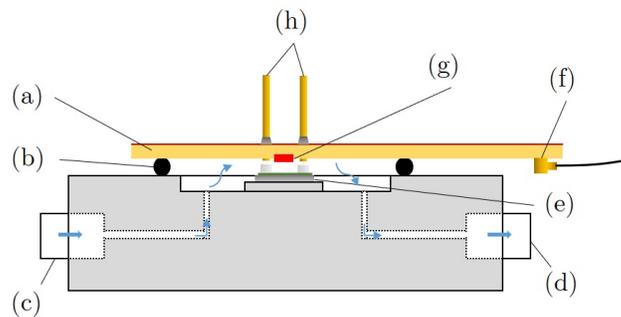


FIGURE III.18 – Schéma de la cellule d’acquisition fermée avec micro-four : (a) support PCB, (b) joint en caoutchouc, (c) entrée de gaz, (d) sortie de gaz, (e) échantillon testé, (f) connecteurs électriques SMB, (g) micro-four et (h) pointes de contact électrique.

TABLE III.2 – Comparaison des méthodes d’acquisition avec analyseur de réseau et oscilloscope, avec τ le temps requis pour obtenir une mesure de f_0 .

Équipement	Coût estimé (€)	Intégration	Données disponibles	τ
Analyseur de réseau	≈ 30000	Aucune	f_0^*, Q	16 s
Oscilloscope	≈ 3000	Partielle	f_0	$\approx 10 \mu\text{s}^{**}$

* f_0 et toutes les variantes de mesures développées sections 3.2.2.c et 3.2.2.d.

** Dépend de la période d’oscillation de la micropoutre, i.e $\tau \propto \frac{1}{f_0}$.

précédemment. Cette méthode comporte de nombreux avantages par rapport à l’acquisition avec l’analyseur de réseau, résumés Tableau III.2. D’une manière générale, la mesure à l’oscilloscope permet une mesure plus directe et requiert moins de traitements de données pour pouvoir lire f_0 .

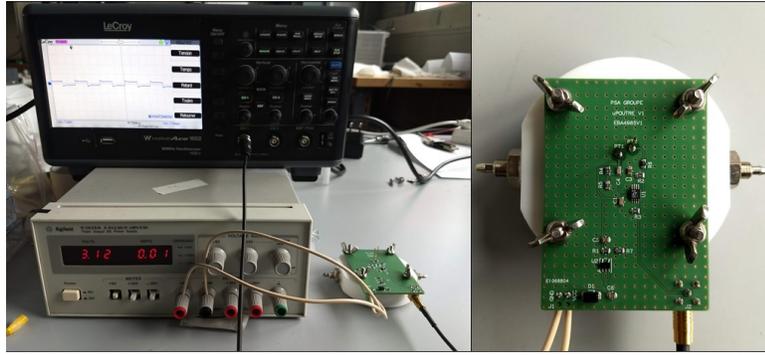


FIGURE III.19 – Carte électronique testée avec un oscilloscope et un générateur électrique alimentant le circuit amplificateur.

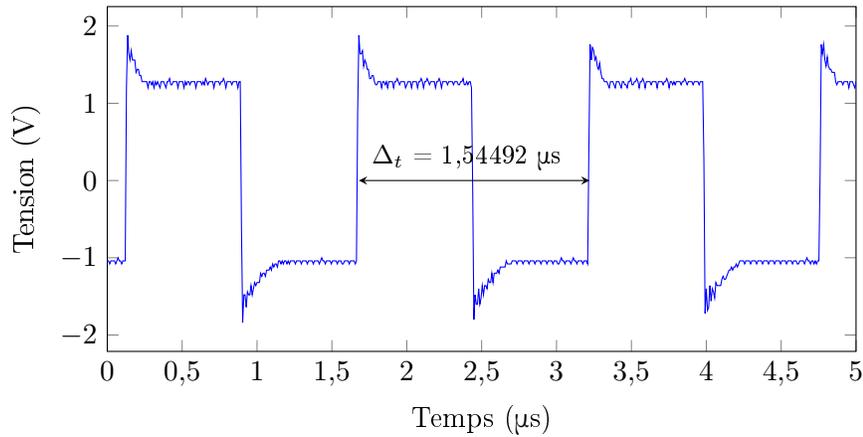


FIGURE III.20 – Tensions de sortie de la carte électronique lue avec un oscilloscope pour une micropoutre $1 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}^3$. La période $\Delta_t = 1,54492 \text{ } \mu\text{s}$ correspond à $f_0 = \frac{1}{\Delta_t} = 647283 \text{ Hz}$.

Les Figures III.20 et III.21 permettent de comparer les fréquences de résonance obtenues avec les deux méthodes. Un léger décalage est observé entre la valeur obtenue avec l'oscilloscope et la carte électronique ($f_0 = 647283 \text{ Hz}$) et celle obtenue avec l'analyseur de réseau ($f_0 = 646006 \text{ Hz}$). Il peut être expliqué par la différence de contact et de pression sur l'échantillon entre les deux dispositifs, et par le fait que l'oscillateur, à cause du déphasage possible dans la chaîne d'action, ne se cale pas obligatoirement exactement sur la phase de 0° de l'impédance de la micropoutre. La Figure III.22 compare les mesures de f_0 acquises avec l'analyseur de réseau et avec la carte électronique associée à l'oscilloscope. Les bruits relevés sont respectivement de $2,3 \text{ Hz}$ et $3,9 \text{ Hz}$. Le bruit élevé sur l'oscilloscope est en partie dû au traitement numérique fait sur la tension de sortie de l'oscilloscope pour déterminer f_0 . En effet, celui-ci n'a pas été optimisé, avec une détermination par une fonction native de Labview.

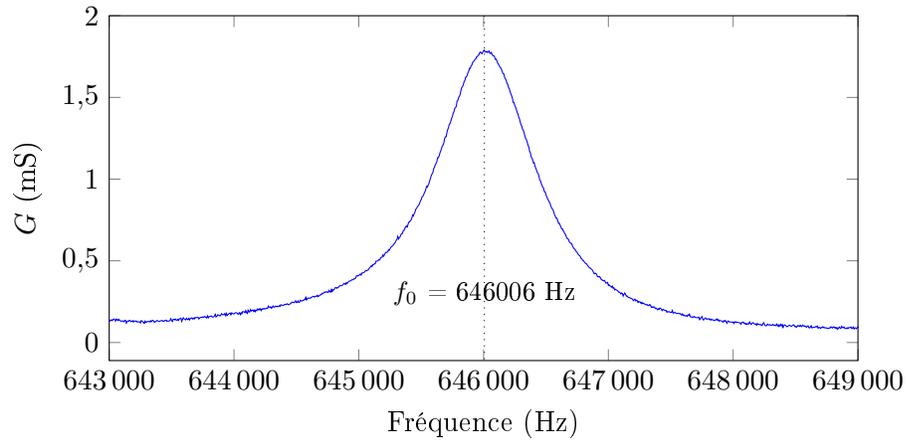


FIGURE III.21 – Conductance G de la même micropoutre que celle utilisée pour la mesure Figure III.20.

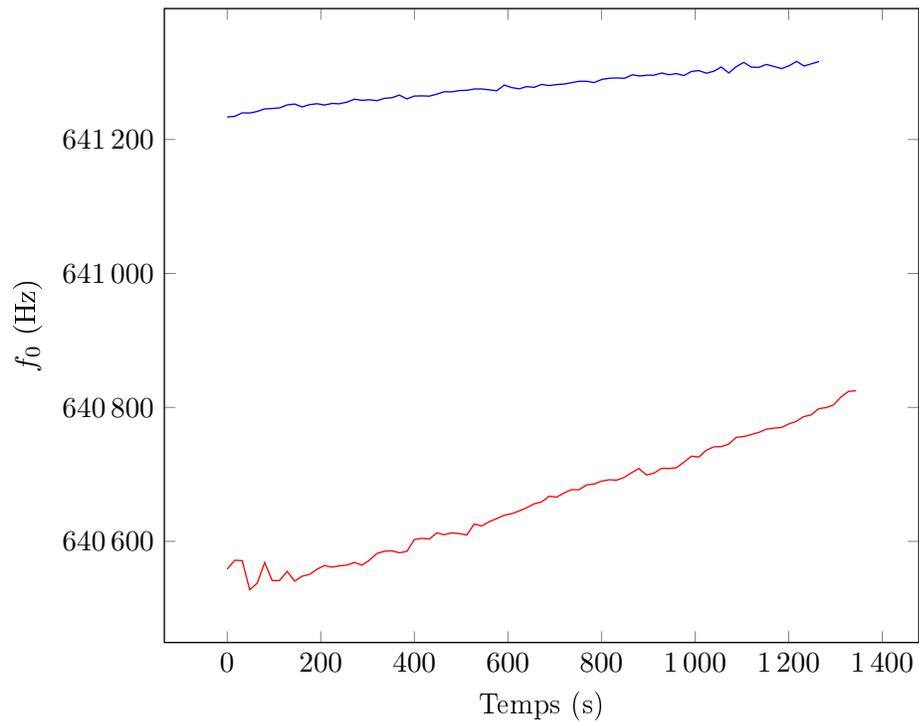


FIGURE III.22 – Fréquence de résonance d'une micropoutre $1 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}^3$ mesurée par l'analyseur de réseau (bleu) et par l'oscilloscope associé à la carte électronique (en rouge).

3.4 Problèmes rencontrés

3.4.1 Effet de dispersion des ondes acoustiques

De nombreuses acquisitions effectuées durant ces travaux présentent un pic de résonance sur G qui s'atténue en fonction de la pression exercée par les pointes de contact sur les micropoutres. Cette atténuation peut être d'origine :

- électrique, provenant d'un mauvais contact au niveau des électrodes ou de la dégradation de la couche d'or les composant,
- mécanique, avec alors une propagation et une atténuation des ondes acoustiques de la résonance dans les pointes de contact.

Pour essayer de connaître l'origine de cette atténuation, l'expérience suivante est réalisée.

Une des cellules d'acquisition fermée permet de régler la pression des pointes de contact sur les micropoutres en faisant varier la hauteur du support d'échantillon par rapport aux micropoutres (Figure III.16). Une micropoutre est connectée simultanément à des fils d'argent et aux pointes de contact de la cellule d'acquisition comme effectué dans la section 3.3.1. Les connexions à la micropoutre ne sont pas touchées entre les acquisitions. La pression est augmentée par étape en faisant monter le support d'échantillon de 1 demi-tour de vis soit $350\ \mu\text{m}$ à chaque fois. Une mesure de conductance est faite à chaque fois avec les fils d'argent et avec les pointes de contact. Les résultats sont montrés Figure III.23.

La ligne de base est décalée sur toutes les acquisitions entre les mesures faites avec les pointes et celles faites avec les fils. Cette différence est probablement due à la différence de blindage entre les deux systèmes de mesure (les fils d'argent n'étant pas blindés). L'amplitude diminue et le pic se décale vers les hautes fréquences. La forme et l'intensité du pic de résonance évoluent de manière très similaire entre les mesures faites avec les pointes et celles faites avec les fils pour chaque acquisition. Ceci indique une cause commune pour ces variations malgré des connexions électriques prises de deux manières différentes. Cela indique donc une origine mécanique de ces variations, probablement une « fuite » des ondes acoustiques dans les pointes de contact et les fils.

Cette expérience souligne l'importance de la réduction des fuites des ondes acoustiques pour un résonateur, y compris via les connecteurs électriques. D'autres travaux montrent l'importance de minimiser les chemins de fuites des ondes acoustiques pour optimiser la qualité de la résonance [165].

3.4.2 Puissance d'actionnement et non-linéarité

Une puissance d'actionnement plus élevée que $-45\ \text{dBm}$ entraîne sur un grand nombre d'échantillon l'apparition d'une réponse non-linéaire qui déforme le pic de résonance vers les basses fréquences. Cet effet appelé «soft-spring effect» a son pendant vers les hautes fréquences («hard-spring effect») [166]. L'Équation III.11 rend compte du comportement d'un oscillateur harmonique assimilable à

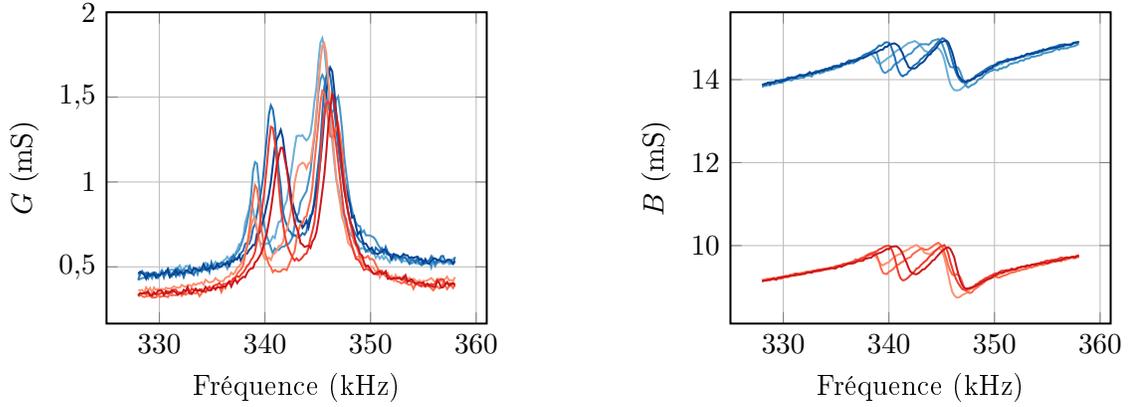


FIGURE III.23 – Comparaison des signaux de G et B mesurés à l’aide de fils (en bleu) ou de pointes de contact (en rouge) durant une augmentation progressive de la pression sur une micropoutre. La pression augmente dans le sens des couleurs claires (faible pression) vers les foncées (forte pression).

une micropoutre avec une pulsation de résonance $2\pi f_0 = \omega_0$ en vibration forcée à la pulsation ω et d’amplitude de déplacement $\frac{\gamma}{\omega_0^2}$. Les pertes peuvent être prises en compte en utilisant l’Équation III.12 avec $\frac{1}{Q\omega_0}$ qui correspond au terme d’amortissement. La prise en compte des non-linéarités peut se faire en utilisant l’équation de Duffing (Équation III.13) [166–168] où α est le facteur de non-linéarité.

$$\frac{1}{\omega_0^2}\ddot{x} + x = \frac{\gamma}{\omega_0^2}\cos(\omega t) \quad (\text{III.11})$$

$$\frac{1}{\omega_0^2}\ddot{x} + \frac{1}{Q\omega_0}\dot{x} + x = \frac{\gamma}{\omega_0^2}\cos(\omega t) \quad (\text{III.12})$$

$$\frac{1}{\omega_0^2}\ddot{x} + \frac{1}{Q\omega_0}\dot{x} + x + \frac{\alpha}{\omega_0^2}x^3 = \frac{\gamma}{\omega_0^2}\cos(\omega t) \quad (\text{III.13})$$

avec $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$, \ddot{x} et \dot{x} les dérivées secondes et première de x par rapport au temps et x le déplacement du point en bout de micropoutre. Des phénomènes de «hard-spring» et de «soft-spring» sont observés respectivement pour $\alpha > 0$ et pour $\alpha < 0$. La Figure III.24 illustre l’effet de soft-spring et explique le « saut » observé expérimentalement, la Figure III.25 montre l’effet de soft-spring observé sur une micropoutre à différentes puissances d’actionnement. La Figure III.24 est tracée à partir des résultats de [169] avec $\alpha = -0,003$, $\frac{\omega_0}{Q} = 0,1$, $\omega_0^2 = 1$ et pour des amplitudes d’actionnement γ croissantes. Si la hauteur du pic de résonance théorique augmente, la non-linéarité s’accroît également avec l’augmentation de γ .

Les non-linéarités peuvent fausser les estimations de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Néanmoins, dans l’optique d’une application capteur, la mesure des variations du pic de résonance sur G n’est pas affectée si toutes les mesures sont faites à une même puissance d’actionnement. Une puissance plus élevée peut même éventuellement être un avantage car cela réduit le bruit du signal brut, même si avec la technique de régression polynomiale utilisée (voir section 3.2.2.a) les effets du bruit sur le signal brut sont largement atténués. Sauf indication contraire, toutes les acquisitions sont effectuées à -45 dBm dans un souci de comparabilité des résultats, aucune mesure n’ayant fait apparaître de pics

déformés à cette puissance.

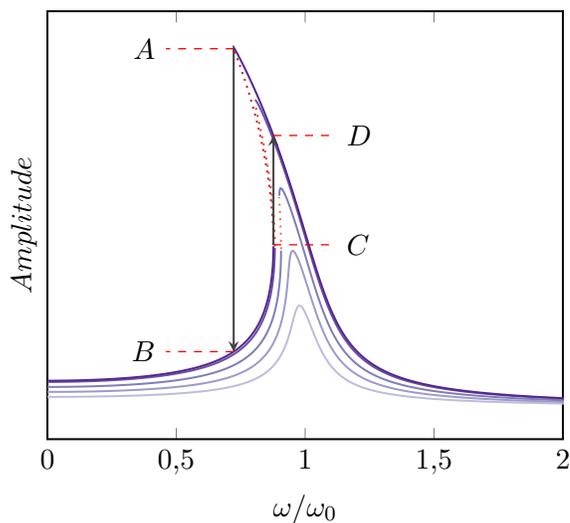


FIGURE III.24 – Réponses fréquentielles non-linéaires théoriques de type «soft-spring» avec $\omega/\omega_0 =$ pulsation normalisée. Il existe une hystérésis en fonction du sens dans lequel le balayage fréquentiel est fait : le « saut » $A-B$ s'obtient en allant des hautes fréquences vers les basses fréquences, le saut $C-D$ en allant des basses fréquences vers les hautes. Les parties de courbes en pointillés indiquent les parties qui ne sont jamais atteintes expérimentalement.

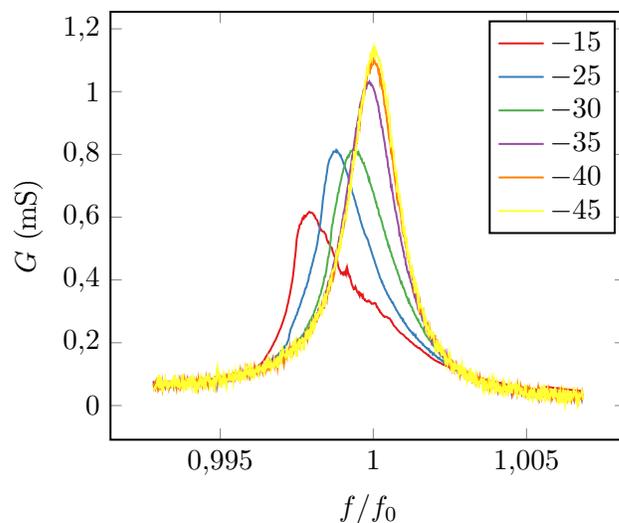


FIGURE III.25 – Réponses fréquentielles non-linéaires expérimentales de type «soft-spring». Les puissances imposées sont indiquées en dBm.

3.5 Caractérisations électromécaniques

3.5.1 Fréquences de résonance

3.5.1.a Micropoutres «standard»

Cette section donne les principales caractéristiques de résonance des micropoutres fabriquées. Les micropoutres sont désignées par « $L \times w$ » pour une micropoutre de longueur L mm et de largeur w mm à l'impression, les dimensions finales étant légèrement inférieures à cause du retrait. Le Tableau III.3 rassemble les caractéristiques obtenues pour des micropoutres avec électrodes d'or, imprimées sur couche sacrificielle 244T avec des encres PZT broyé et non broyé. Le bruit est mesuré sur un minimum de 20 minutes dans une cellule d'acquisition. Des mesures sans interruption sur six jours ne montrent pas d'augmentation significative du bruit par rapport aux valeurs calculées sur les 20 premières minutes (Annexe B Figure B.1). Mis à part les ajustements nécessaires à l'impression des encres PZT broyé et non broyé, le procédé de fabrication est le même pour toutes les micropoutres.

Pour les micropoutres à PZT broyé, toutes les géométries de micropoutres sont fabriquées mais seules celles de longueurs réduites sont polarisées et caractérisées, étant celles susceptibles de présenter les meilleures sensibilités. Cette dernière dépend en effet de la taille et de la masse des micropoutres. Cette estimation de la sensibilité n'est valable que pour des dépôts uniformes sur l'ensemble de la micropoutre et de masses négligeables par rapport à la partie libérée de celle-ci. La formule de la sensibilité massique théorique est rappelée ci-après :

$$S_{th.} = \frac{-f_0}{2m} \quad (\text{III.14})$$

avec $S_{th.}$ la sensibilité massique théorique, f_0 la fréquence de résonance et m la masse de la partie libérée de la micropoutre. $S_{th.}$ est en théorie égale à la sensibilité massique réelle S_m définie ci-après :

$$S_m = \frac{\Delta f_0}{\Delta m} \quad (\text{III.15})$$

avec Δm la masse uniformément déposée sur le capteur et Δf_0 le décalage de la fréquence de résonance correspondant.

Le bruit σ_{moy} reste stable autour de 1 Hz à 2 Hz quelles que soient les géométries et le type de PZT utilisé, ce qui pousse à privilégier les micropoutres courtes qui, du fait de leurs fréquences de résonance élevées, ont un bruit relatif plus faible. De plus, pour les micropoutres les plus courtes, la sensibilité est meilleure car f_0 est plus élevée et la masse de la structure plus faible. Si les fréquences de résonance sont similaires entre micropoutres avec PZT non broyé et broyé, ces dernières présentent d'une manière générale de meilleurs facteurs de qualité Q à géométries égales.

TABLE III.3 – Tableau de caractérisation de micropoutres avec électrodes d’or, imprimées sur couche sacrificielle 244T et ayant une épaisseur de partie libérée d’environ 100 μm . $N_{f_0/Q}$ et N_σ correspondent respectivement aux nombres de micropoutres sur lesquels f_0/Q et σ sont mesurés.

PZT	Géométrie	$f_0 \text{ moy}$ (kHz)	$f_0 \text{ max}$ (kHz)	$f_0 \text{ min}$ (kHz)	Q_{moy}	Q_{max}	Q_{min}	$N_{f_0/Q}$	σ_{moy} (Hz)	σ_{max} (Hz)	σ_{min} (Hz)	N_σ
Non broyé	1×1	680	750	630	770	1270	100	7	1,1	2,1	0,5	3
	1×2	600	670	550	710	980	480	3	0,6	-	-	1
	2×1	340	350	290	490	685	200	5	0,5	0,7	0,2	2
	2×2	360	400	340	220	350	40	5	2,2	3,4	1,1	2
	4×1	200	240	160	270	235	83	4	2,7	-	-	1
	4×2	180	200	150	290	245	140	7	0,9	-	-	1
	8×1	100	110	100	120	135	100	2	-	-	-	0
	8×2	100	110	90	100	180	40	3	1,5	-	-	1
Broyé	1×1	640	710	600	1300	3640	620	8	0,7	1,1	0,3	6
	1×2	630	720	570	1120	2100	400	4	1,9	2,2	1,6	3
	2×1	410	430	380	1720	2150	1350	3	1,5	2	1	3
	2×2	330	410	216	460	778	170	3	0,5	0,7	0,2	2
	4×1	200	200	200	780	780	780	1	2,3	3,2	1,4	2

3.5.1.b Micropoutres «atypiques»

Cette section regroupe les résultats obtenus sur les micropoutres fabriquées en un nombre très réduit d’exemplaires et comportant des originalités dans leurs procédés de fabrication. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.4. À noter qu’il n’est pas ici question de reproductibilité étant donné le peu d’exemplaires produits, mais plutôt de preuve de faisabilité.

Un nombre important de micropoutres avec électrodes AgPd n’ont pas été polarisées en raison du problème de délamination traité dans le Chapitre II, section 2.8.1. Les micropoutres avec électrodes AgPd polarisées avec succès présentent des caractéristiques semblables aux micropoutres avec électrodes d’or. Des micropoutres fines (70 μm) et épaisses (200 μm) sont fabriquées et caractérisées avec succès et présentent également des caractéristiques comparables avec les micropoutres «standard». Les micropoutres épaisses se révèlent cependant décevantes : étant plus épaisses que les micropoutres standard, une amélioration des propriétés mécaniques au niveau de l’encastrement (et donc de Q) était espérée, ce qui aurait pu compenser la perte de sensibilité due à la masse plus importante de ces micropoutres. La micropoutre fabriquée sur farine de maïs présente un facteur de qualité faible, un bruit élevé et une fréquence de résonance très en dessous de la fréquence théorique attendue pour cette géométrie. Cela peut s’expliquer par les défauts à l’encastrement, qui sont attendus étant donné les conditions de fabrication non optimisées (Chapitre II, section 2.3.3). Si cela reste bien en dessous des valeurs du procédé «standard», les possibilités d’optimisation du procédé de fabrication sur couche sacrificielle de

mais n'ayant pas été explorées, des améliorations notables sont raisonnablement envisageables.

TABLE III.4 – Tableau de caractérisation de micropoutres à la géométrie et/ou au procédé de fabrication «atypique».

PZT	CS	Électrodes	Épaisseur (μm)	Géométrie	f_0 (kHz)	Q	σ (Hz)
	244T	AgPd	100	1×1	600	1270	
	244T	Au	200	1×1	650	580	6
Broyé	244T	Au	200	2×2	360	620	1,6
	244T	Au	70	1×2	570	560	2.5
	Maïs	Au	100	2×2	240	230	8

3.5.2 Fréquence de résonance théorique et module d'Young

Le module d'Young est déterminé indirectement par la mesure des fréquences de résonance des micropoutres. L'Équation III.16 est adaptée de l'équation de la résonance du mode axial longitudinal du Tableau III.1. Elle relie le module d'Young E_X , la masse volumique ρ_X , la longueur des micropoutres L , l'épaisseur des couches frittées h_X et la fréquence de résonance f_0^i . « X » désigne la couche concernée, « PZT » pour la partie libérée et « Au » pour les électrodes en or.

$$f_0^i = \frac{(2i-1)}{4L} \sqrt{\frac{E_{PZT}h_{PZT} + E_{Au}h_{Au}}{\rho_{PZT}h_{PZT} + \rho_{Au}h_{Au}}} \quad (\text{III.16})$$

D'après l'Équation III.16, f_0 varie linéairement en fonction de $1/L$ avec comme coefficient directeur a :

$$a = \frac{(2i-1)}{4} \sqrt{\frac{E_{PZT}h_{PZT} + E_{Au}h_{Au}}{\rho_{PZT}h_{PZT} + \rho_{Au}h_{Au}}} \quad (\text{III.17})$$

En exprimant E_{PZT} en fonction de a et des autres paramètres, il est possible d'extraire une valeur du module d'Young à partir des fréquences de résonance fondamentales (i.e. pour $i=1$) :

$$E_{PZT} = [16a^2(\rho_{PZT}h_{PZT} + \rho_{Au}h_{Au}) - E_{Au}h_{Au}] \frac{1}{h_{PZT}} \quad (\text{III.18})$$

À partir de cette équation et des fréquences de résonance mesurées sur plusieurs micropoutres de différentes longueurs, représentées Figure III.26, un module d'Young d'environ 34 GPa est trouvé, que ce soit pour les micropoutres sérigraphiées avec un PZT broyé ou non. Plusieurs approximations sont faites dans les valeurs utilisées :

- L = longueur des micropoutres. Les longueurs *ne sont pas mesurées* mais *estimées* avec la longueur à l'impression à laquelle est appliqué le retrait moyen observé pour la géométrie correspondante (section 2.7.3). À noter que plus une micropoutre est petite, plus l'imprécision relative sur la longueur augmente.

- $E_{Au} = 55 \text{ GPa}$ [117],
- $h_{Au} = 23 \text{ }\mu\text{m}$, somme des épaisseurs des deux électrodes d'or (section 2.5),
- $h_{PZT} = 100 \text{ }\mu\text{m}$ (Chapitre II - Encres PZT),
- $\rho_{Au} = 18500 \text{ kg/m}^3$ [117],
- $\rho_{PZT} = 6720 \text{ kg/m}^3$ (PZT non broyé), $\rho_{PZT} = 7200 \text{ kg/m}^3$ (PZT broyé) (section 2.7.3).

Cette estimation est à prendre avec précaution étant donné les approximations faites. Elle reste néanmoins cohérente avec la valeur fournie par le fabricant de la poudre PZT utilisée, qui donne un module d'Young de 90 GPa pour une céramique parfaitement densifiée [150]. Malgré les pentes qui diffèrent, la valeur similaire de E_{PZT} obtenue pour les micropoutres au PZT broyé et non broyé est cohérente en raison de la plus grande masse volumique du PZT broyé.

Le Tableau III.5 et la Figure III.27 permettent de comparer les fréquences de résonance attendues, obtenues grâce à l'Équation III.16, aux résultats expérimentaux. Un léger décalage est observé entre les données réelles et les valeurs attendues. Cela peut s'expliquer par la valeur unique de module d'Young utilisée pour les calculs et par les approximations et erreurs qui ont pu être commises lors de la mesure des retraits utilisés pour déduire la longueur des micropoutres. Les valeurs de $f_{0 \text{ th.}}$ différentes obtenues pour une même longueur imprimée s'expliquent par les différences de retraits (section 2.7.3), et donc de longueur réelle.

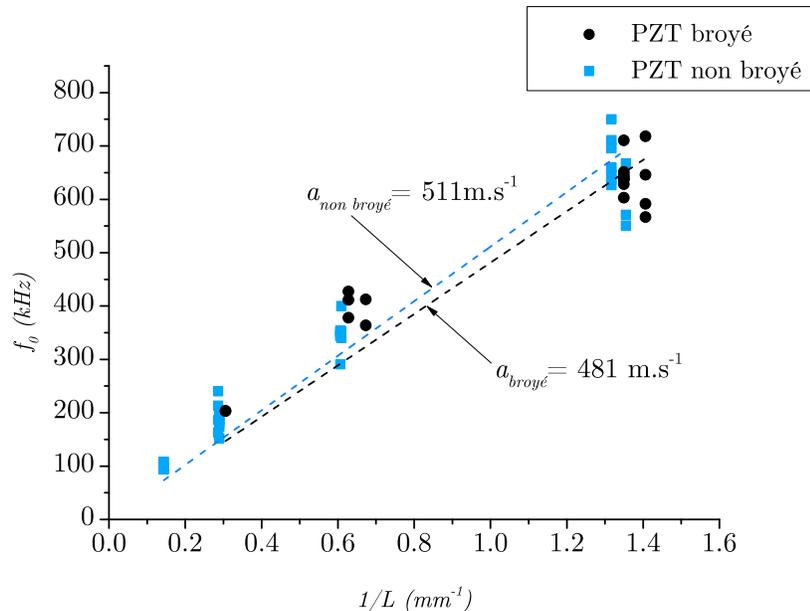


FIGURE III.26 – Fréquence de résonance f_0 en fonction de $1/L$ avec en pointillé les régressions linéaires (passant par 0) et a la valeur de leurs pentes.

TABLE III.5 – Tableau des fréquences de résonance théoriques et expérimentales. Les calculs sont faits à partir des données de retrait pour chaque géométrie. N'ayant pas de données pour les géométries 8×1 , un retrait identique à la géométrie 8×2 est utilisé. N_{f_0} est le nombre de micropoutres sur lequel f_0 est mesurée.

PZT	Géométrie	$f_0 th.$ (kHz)	$f_0 moy$ (kHz)	$f_0 max$ (kHz)	$f_0 min$ (kHz)	N_{f_0}
Non broyé	1×1	680	680	750	630	7
	1×2	700	600	670	550	3
	2×1	310	340	350	290	5
	2×2	310	360	400	340	5
	4×1	150	200	240	160	4
	4×2	150	180	200	150	7
	8×1	70	100	110	100	2
	8×2	70	100	110	90	3
Broyé	1×1	680	640	710	600	8
	1×2	710	630	720	570	4
	2×1	320	410	430	380	3
	2×2	340	330	410	216	3
	4×1	150	200	200	200	1
	4×2	150	-	-	-	0
	8×1	70	-	-	-	0
	8×2	70	-	-	-	0

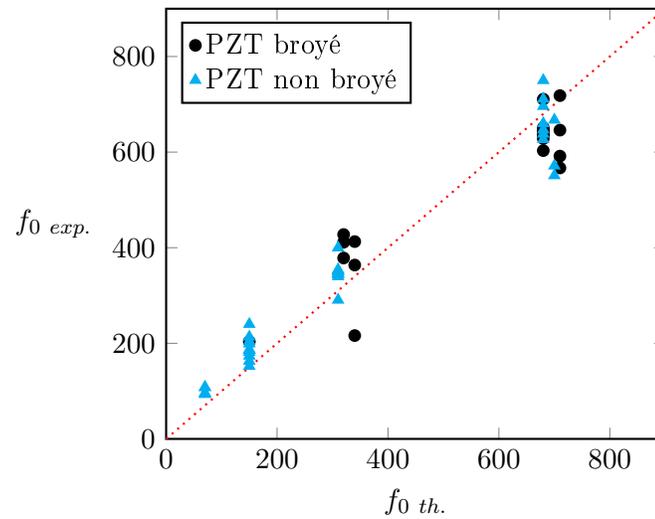


FIGURE III.27 – Fréquences expérimentales mesurées ($f_0 exp$) en fonction des fréquences théoriques calculées ($f_0 th$). La courbe en pointillés rouges a une pente de 1.

3.5.3 Sensibilités théoriques

La sensibilité massique théorique $S_{th.}$ est calculée à partir de l'Équation III.14 rappelée ci-dessous (Équation III.19) et de données expérimentales sur les fréquences de résonance, les retraits pour chaque géométries et les masses volumiques des PZT broyé et non broyé.

Les hypothèses de validité faites pour ce calcul sont :

- dépôt de masse homogène sur la partie libérée de la micropoutre,
- masse déposée négligeable devant la masse de la partie libérée de la micropoutre,
- le dépôt ne modifie pas les propriétés mécaniques globales (notamment le module d'Young E) de la micropoutre.

Les résultats sont rassemblés Tableau III.6. Les masses de PZT et d'or sont calculées à partir des retraits longitudinaux moyens de chaque géométrie (section 2.7.3) appliqués aux longueurs et largeurs à l'impression. En raison de leur difficulté d'estimation, les retraits en largeurs sont considérés équivalents (en relatif) aux retraits longitudinaux. Pour les électrodes, le retrait correspondant est appliqué sur chaque géométrie avec des longueur et largeur diminuées de respectivement 0,1 mm et 0,2 mm avant retrait pour correspondre aux marges prises sur les motifs à l'impression. La sensibilité massique surfacique S_{Σ} pondère la sensibilité $S_{th.}$ avec la surface des micropoutres, une micropoutre plus grande étant susceptible de collecter plus de masse sur sa surface. En configuration de détection de particules dans l'air environnant la micropoutre, la masse déposée par unité de surface est en théorie proportionnelle à la concentration de particules dans l'air ambiant.

$$S_{th.} = -\frac{f_0}{2m} \quad (\text{III.19})$$

$$S_{\Sigma} = (L \times w)S_{th.} \quad (\text{III.20})$$

Comme observé Tableau III.6, la masse de l'or apparaît très importante, ce qui donne un argument en faveur de l'utilisation des électrodes AgPd, *a priori* moins denses¹. Les micropoutres étroites sont de ce fait avantagées car elles sont proportionnellement recouvertes de moins d'or, en raison des marges de sécurité prises aux bords pour éviter les faux contacts. Pour les micropoutres à base de PZT broyé, la plus grande proportion de véhicule dans leur encre PZT (Chapitre II, section 2.4.2.b) explique les masses légèrement plus faibles pour m_{PZT} . Les sensibilités théoriques sont très similaires entre micropoutres avec PZT non broyé et broyé, avec une légère supériorité pour ces dernières pour les géométries autres que 1×1. La supériorité des petites géométries demeure sur S_{Σ} même si l'écart est considérablement resserré par rapport à $S_{th.}$: le rapport entre les géométries 1 × 1 et 8 × 2 passe de 200 avec $S_{th.}$ à environ 9 avec S_{Σ} .

3.5.4 Sensibilité réelle

La sensibilité massique réelle S_m correspond à la sensibilité mesurée à partir d'un décalage de la fréquence de résonance sous l'effet du dépôt d'une masse connue (Équation III.15). La technique de

1. $\rho_{Ag} = 10,5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Pd} = 12 \text{ g/cm}^3$ contre $\rho_{Au} = 19,3 \text{ g/cm}^3$ pour les métaux purs. [170]

TABLE III.6 – Tableau de sensibilité théorique des résonateurs micropoutre avec m_{PZT} et m_{Au} respectivement les masses du PZT et des électrodes d’or de la partie libérée des micropoutres. f_0 moy correspond aux fréquences expérimentales du Tableau III.5, et S_Σ à la sensibilité massique surfacique (calculée en tenant compte des retraits).

PZT	Géométrie	f_0 moy (kHz)	m_{PZT} (mg)	m_{Au} (mg)	$S_{th.}$ (Hz/ μ g)	S_Σ (Hz. $\text{mm}^2.\mu\text{g}^{-1}$)
Non broyé	1x1	680	0,4	0,2	600	350
	1x2	600	0,4	0,4	200	210
	2x1	340	0,8	0,8	130	170
	2x2	360	1,8	2,0	50	130
	4x1	200	2,0	0,9	30	100
	4x2	180	4,0	4,3	10	70
	8x1	100	4,0	1,6	10	50
	8x2	100	8,2	7,5	3	40
Broyé	1x1	640	0,4	0,2	740	410
	1x2	630	0,7	0,7	330	330
	2x1	410	0,9	0,4	200	260
	2x2	330	1,5	1,6	90	200
	4x1	200	1,8	0,8	50	130
	4x2	-	-	-	-	-
	8x1	-	-	-	-	-
	8x2	-	-	-	-	-

dépôt par jet d’encre offre la possibilité de déposer de très faibles masses de façon contrôlée, et a déjà été utilisée dans d’autres travaux pour l’estimation de la sensibilité massique de capteurs [74].

Un dépôt est réalisé avec une imprimante Ceradrop X-series (Figure III.28) dans les locaux de la plateforme technologique Canoe - ChemInnov. Un colorant aqueux rouge est utilisé pour le dépôt. Un étalonnage préalable permet de déterminer la masse d’une goutte de dépôt (17,4 ng, masse non-séchée), l’imprimante fournissant le nombre total de gouttes déposées à chaque impression. Une micropoutre en PZT broyé de $1 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}^3$ est montée sur la plateforme d’impression et connectée avec des fils d’argent (pour des raisons d’accessibilité) à l’analyseur de réseau.

Un dépôt de 3 couches sur une surface de $0,25 \times 1,3 \times \text{mm}^2$ est effectué, pour une masse totale d’environ 1,88 μg (Figure III.29 (a)). Un décalage de la fréquence de résonance d’environ 160 Hz est observé, ce qui correspond à une sensibilité massique réelle de $S_m \approx 85 \text{ Hz}/\mu\text{g}$. La sensibilité est en dessous de la sensibilité estimée dans la section précédente à 330 Hz/ μg . Cela peut être dû aux défauts à l’encastrement, à la localisation du dépôt, qui ne recouvre pas entièrement la partie libérée de la micropoutre.

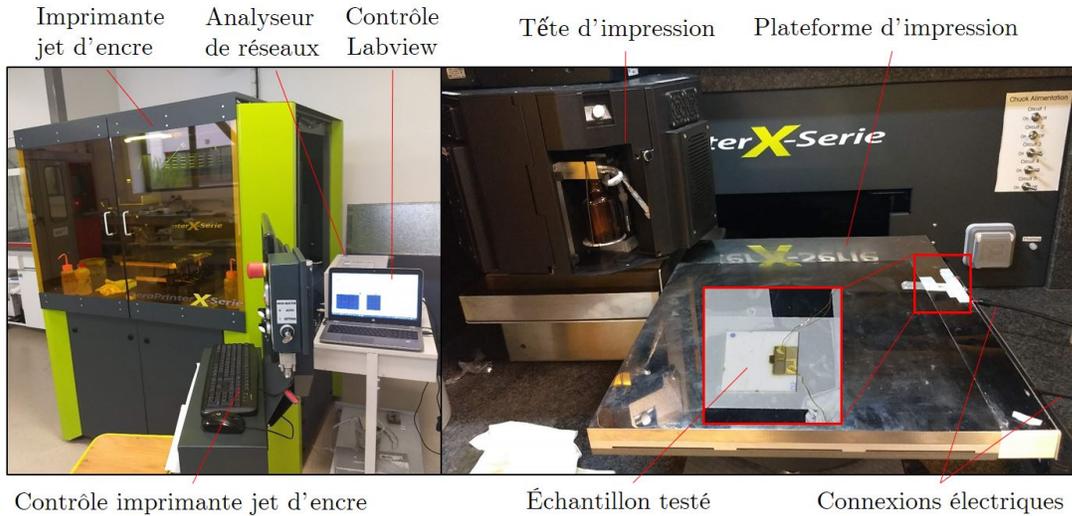


FIGURE III.28 – Photos de l'installation pour les tests d'impression jet d'encre.

D'autres dépôts sont faits sur le premier dépôt, de respectivement 9 couches (Figure III.29 (b)) puis 24 couches (Figure III.29 (c)). Les dérives macroscopiques de f_0 lors des mesures sont attribuées aux variations d'humidité et de température. Sur le dernier dépôt, le facteur de qualité Q diminue nettement, ce qui peut signifier que les propriétés mécaniques de la micropoutres commencent à être affectées. La Figure III.30 montre la variation de fréquence Δf_0 en fonction de la masse déposée Δm . Si la modification de f_0 était considérée linéaire avec la masse déposée sur l'étendue explorée, la sensibilité moyenne serait alors de $S_m \text{ lin.} \approx 58 \text{ Hz}/\mu\text{g}$. Étant donné que les dépôts sont cumulés, cette estimation suppose que les hypothèses énoncées section 3.5.3 restent valides. Cependant, compte tenu du fait que, du point de vue de l'application à la détection de particules, les masses mesurées seront très probablement plus proches de celle obtenue pour un dépôt de 3 couches, la sensibilité $S_m = 85 \text{ Hz}/\mu\text{g}$ est retenue. En prenant en compte le bruit moyen ($\sigma_{\text{moy}} = 1,9 \text{ Hz}$) obtenu pour cette géométrie, la limite de détection (LOD) est estimée à environ :

$$LOD = \frac{3 \times \sigma_{\text{moy}}}{S_m} = \frac{3 \times 1,9}{85} \approx 0,07 \mu\text{g} = 70 \text{ ng} \quad (\text{III.21})$$

Cette LOD est légèrement inférieure à celle estimée pour les travaux précédents (Chapitre I, section 1.3.2.b), mais cela ne prend pas en compte les limites sur l'estimation de S_m par impression jet d'encre.

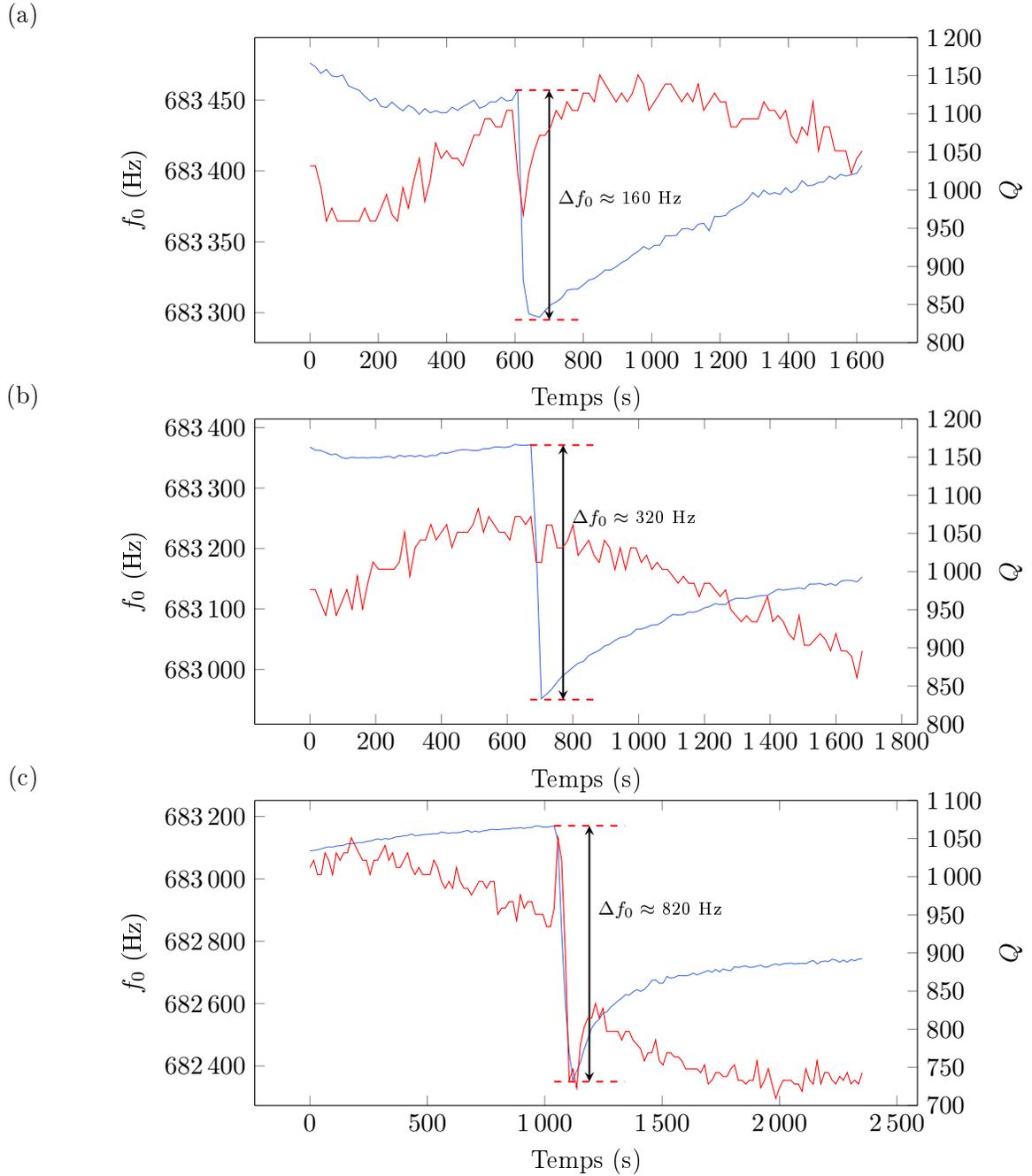


FIGURE III.29 – Évolution de la fréquence de résonance f_0 et de Q lors de dépôts par jet d'encre successifs. (a) Dépôt de 3 couches ($\Delta m_3 \approx 1,88 \mu\text{g}$), (b) dépôt de 9 couches ($\Delta m_9 \approx 5,64 \mu\text{g}$), (c) dépôt de 24 couches ($\Delta m_{24} \approx 15,03 \mu\text{g}$).

(— f_0 fit, — Q)

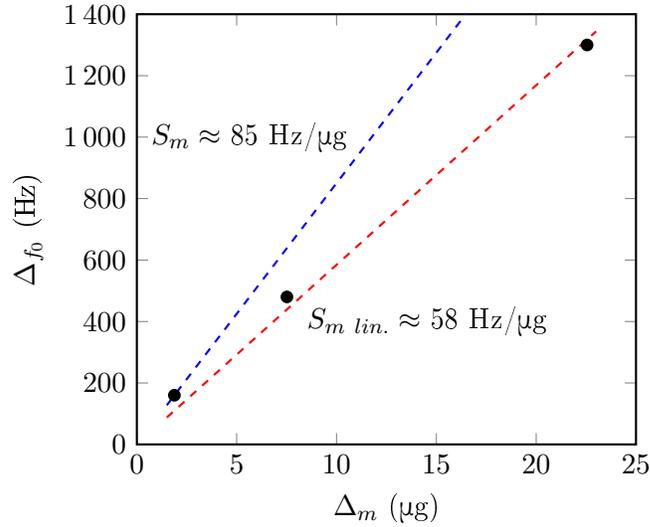


FIGURE III.30 – Variation de fréquence Δf_0 en fonction de la masse déposée Δm (valeurs cumulées). S_m la sensibilité massique obtenue après régression linéaire sur les 3 dépôts et S_m la sensibilité obtenue lors du premier dépôt.

3.6 Conclusion

Plusieurs cellules d’acquisition ont été développées et permettent la mesure des propriétés électromécaniques des micropoutres fabriquées. Les limites de ces moyens d’acquisition, liées notamment à la dispersion des ondes acoustiques, ont également été prises en compte.

Une méthode d’acquisition des données utilisant un analyseur de réseau est également développée. Cette dernière, combinée aux cellules d’acquisition, permet la mesure des facteurs de qualité Q et fréquences de résonance f_0 , ainsi que du bruit sur la fréquence de résonance (de l’ordre de 1 Hz). Une méthode alternative utilisant un oscilloscope et une carte électronique permettant des mesures de f_0 en temps réel a également été présentée.

Les sensibilités massiques théoriques et réelles ont été estimées respectivement à l’aide d’un modèle mécanique analytique et d’une expérience d’impression par jet d’encre. La sensibilité réelle mesurée d’une des géométries les plus prometteuses atteint $S_m = 85 \text{ Hz}/\mu\text{g}$, ce qui représente une nette amélioration de la technique en comparaison des travaux précédents ($S_m = 6 \text{ Hz}/\mu\text{g}$, Chapitre I, section 1.3.2.b). La limite de détection est également améliorée, estimée ici à 70 ng, contre 200 ng dans les travaux précédents.

Les méthodes d’acquisition développées sont exploitées dans le chapitre suivant pour l’évaluation des impacts environnementaux et l’élaboration de bancs de tests pour la détection de particules fines.

Chapitre IV

Grandeurs d'influence et bancs de tests sous particules

4.1	Grandeurs d'influence	104
4.1.1	Tests en enceinte climatique	104
4.1.2	Humidité	105
4.1.3	Température	109
4.1.4	Débit	112
4.2	Bancs de tests	113
4.2.1	Description générale	113
4.2.2	Génération de particules par agitation	115
4.2.3	Expériences de détection des particules	117
4.2.4	Concentrations massiques	123
4.3	Conclusion	124

Introduction

Avant les tests de détection de particules fines sur des bancs de tests expérimentaux, ou en conditions réelles, il est nécessaire de connaître la réponse des capteurs à des grandeurs d'influence telles que la température, l'humidité ou le débit, grandeurs aisément contrôlables et mesurables en laboratoire. Ces tests préalables, proposés dans ce chapitre avant les tests de faisabilité sous particules, peuvent de plus permettre de mieux appréhender le futur comportement des micropoutres en conditions réelles.

4.1 Grandeurs d'influence

L'humidité et la température peuvent avoir un impact sur la réponse des capteurs à base de micropoutres. Une étude de l'impact de l'humidité et de la température sur les micropoutres est effectuée en chambre climatique. L'influence du débit sur la réponse des capteurs, grandeur pouvant varier grandement d'une expérience à une autre, est également étudiée.

4.1.1 Tests en enceinte climatique

Une enceinte climatique (Figure IV.1) consiste en une étuve fermée et comportant un réservoir d'eau thermostaté pour contrôler le taux d'humidité. Une ventilation y est associée pour homogénéiser l'ensemble. Bien que l'enceinte climatique intègre ses propres instruments de mesures, un thermomètre/hygromètre (précis à $\pm 0,3^\circ\text{C}$ / $\pm 1,8\%$ HR)¹ est placé au plus près (≈ 2 cm) de la micropoutre. La micropoutre est connectée à l'analyseur de réseau, en utilisant la cellule d'acquisition ouverte imprimée en 3D (décrite Chapitre III, section 3.3.2.a, Figure III.14 (a) et (b)), à travers un sas de la chambre climatique.

1. Sensirion, SHT75

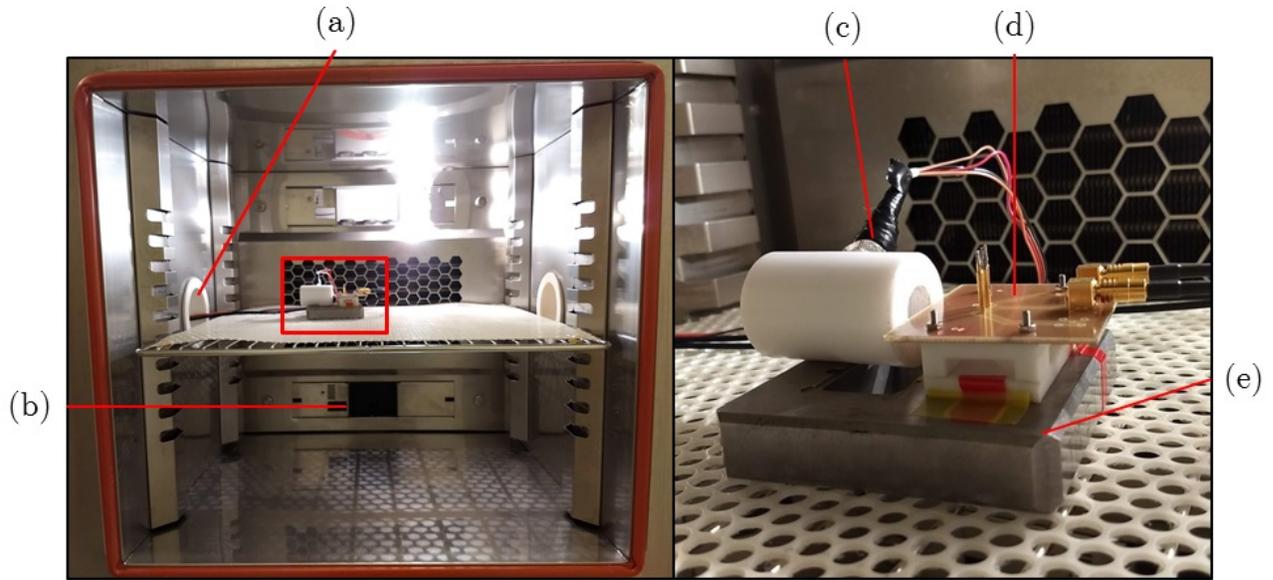


FIGURE IV.1 – Photos de l'intérieur de l'enceinte climatique (à gauche) et du dispositif de mesure (à droite), avec (a) Sas de passage des fils électriques, (b) Ouverture sur le réservoir d'eau, (c) Thermomètre/hygromètre, (d) Cellule d'acquisition ouverte et (e) Socle de maintien de la cellule d'acquisition.

4.1.2 Humidité

Des paliers de 10% d'humidité relative (HR) d'une durée de 20 minutes sont effectués à température constante de 25°C entre 40% HR et 90% HR. La Figure IV.2 montre les paliers effectués et la réponse fréquentielle d'une micropoutre de dimensions $1 \times 1 \times 0,100 \text{ mm}^3$. La réponse fréquentielle est négative, et est très certainement due à un effet de masse, l'eau s'absorbant progressivement dans la micropoutre à mesure que l'humidité augmente. En effet, la porosité des micropoutres (Chapitre II, section 2.7.3) augmente la surface disponible pour l'absorption de l'eau et permet d'expliquer en partie la grande sensibilité à l'humidité. Des effets similaires sur un capteur à base de dioxyde de silicium poreux sont rapportés par Tang *et al.* [57]. Bien que l'enceinte climatique ait du mal à effectuer le profil correctement au delà de 70% HR, la réponse fréquentielle suit de très près l'évolution de l'humidité mesurée par l'hygromètre. La Figure IV.3 montre la corrélation entre l'humidité relative et le décalage de la fréquence de résonance f_0 . Une relation linéaire est établie avec comme équation :

$$f_0 \text{ (Hz)} = -40 \times \text{HR (\%)} + 662513 \quad (\text{IV.1})$$

Le Tableau IV.1 rassemble les résultats obtenus sur deux micropoutres de différentes géométries. À noter qu'un seul régime linéaire apparaît sur les gammes d'humidité testées (40% HR à $\approx 85\%$ HR) pour ces deux géométries. Des travaux précédents sur le même type de micropoutre [117] font mention de l'observation de deux régimes linéaires (Tableau IV.2). D'autres travaux [70, 171] font référence à l'effet de la tension superficielle de l'eau : le passage d'îlots à des films aqueux (Figure IV.4) entraîne le changement des contraintes en surface de la micropoutre, et donc de l'évolution de la fréquence de résonance.

TABLE IV.1 – Impact de l’humidité sur deux micropoutres de différentes géométries.

Géométrie	Hz/% HR	$f_0(kHz)$
1×1	-40	660
2×1	-10	354

TABLE IV.2 – Comparaison de la sensibilité relative (S_{ppm}) pour l’humidité relative de plusieurs capteurs.

Source	Type	f_0	Réf. T (°C)	S_{ppm} (ppm/% HR)	Gamme testée (HR%)
Ces travaux	Micropoutre PZT	660 kHz	25	61	40–85
Lakhmi <i>et al.</i> [117]	Micropoutre PZT	72,9 kHz	25	25	30-80
Lakhmi <i>et al.</i> [117]	Micropoutre PZT	72,9 kHz	25	6	10-20
Wasisto <i>et al.</i> [70]	Micropoutre silicium	43,8 kHz	23	1,41	10–50
Wasisto <i>et al.</i> [70]	Micropoutre silicium	43,8 kHz	23	2,26	50–90
Xuan <i>et al.</i> [172]	SAW	225 MHz	25	265	0,5–85
Tang <i>et al.</i> [57]	SAW	200 MHz	25	2	30–90

Le Tableau IV.2 compare l’influence de l’humidité sur différents résonateurs de la littérature. L’importante différence de sensibilité entre Tang *et al.* et Xuan *et al.* est due à l’utilisation d’une couche sensible par ces derniers. La grande sensibilité à l’humidité relative rapportées pour les micropoutres sériographiées implique qu’une grande stabilité de ce paramètre est nécessaire lors de mesures sur d’autres cibles.

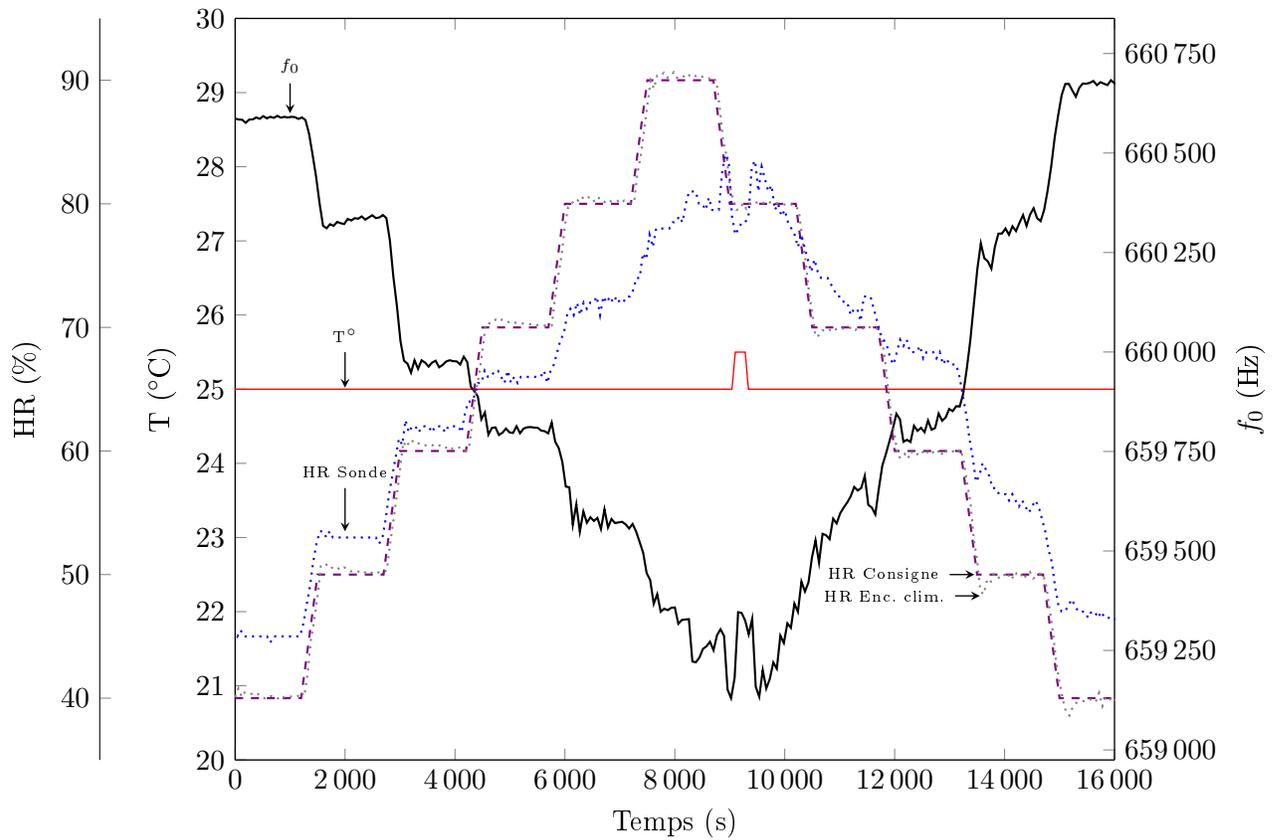


FIGURE IV.2 – Échelons en humidité relative (% HR) entre 40% HR et 90% HR. À noter les sauts d’humidité aux changements de paliers, liés au fonctionnement de l’enceinte climatique. (--- HR Consigne, HR Enceinte climatique, HR Sonde, — T° Sonde, — f_0)

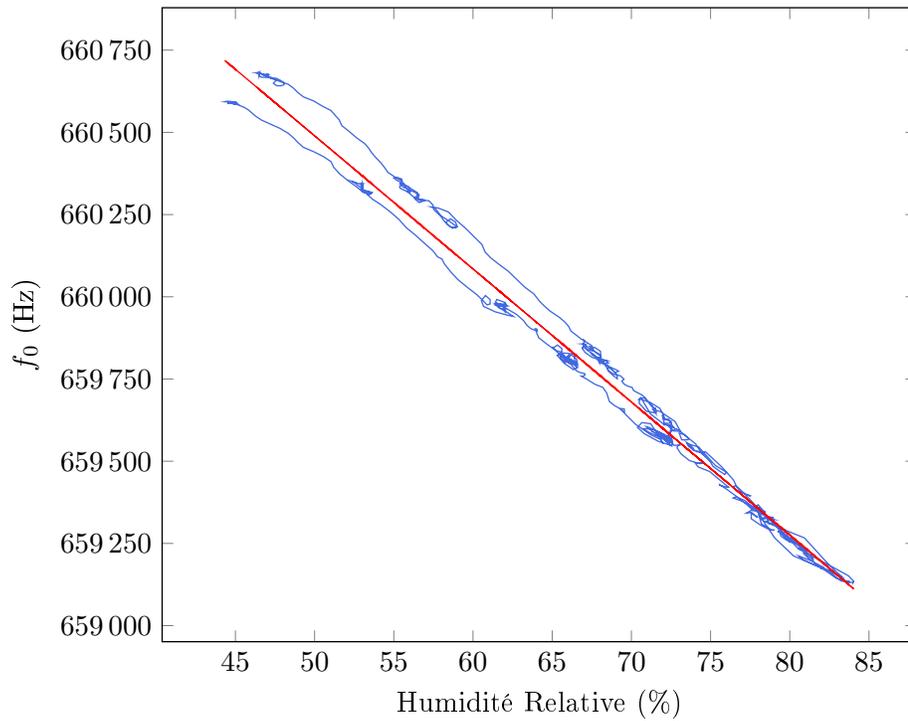


FIGURE IV.3 – Impact de l’humidité relative HR sur la fréquence de résonance f_0 avec en rouge la régression linéaire. L’humidité est mesurée par l’hygromètre positionné près de la micropoutre.

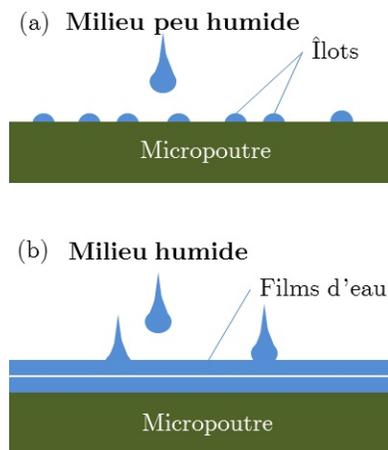


FIGURE IV.4 – Illustration des deux régimes de dépendance à l’humidité relative, à taux d’humidité faible (a) et à taux d’humidité élevé (b). Inspiré de [70].

4.1.3 Température

Des paliers de 5°C d'une durée de 20 minutes sont effectués à un taux d'humidité fixé à 40% HR. La Figure IV.5 montre les paliers effectués et la réponse fréquentielle de la même micropoutre que celle utilisée précédemment. Les différences d'estimation de l'humidité relative entre les mesures de l'enceinte climatique et celle de la sonde positionnée près de la micropoutre se révèlent cette fois-ci problématiques. En effet, des pics d'humidité sont observés aux changements de paliers de température. L'impact de l'humidité ayant été établi précédemment, l'Équation IV.1 est utilisée pour compenser au mieux les effets des pics d'humidité relative.

Une montée de température entraîne ici une diminution de la fréquence de résonance. Outre la modification des propriétés des gaz avec la température, cette relation peut avoir pour origine :

- La dilatation thermique des différentes couches de la micropoutre, qui entraînerait une augmentation de la longueur L et une diminution de la masse volumique ρ , compte tenu de la conservation de la masse. Or ρ évolue au cube des dimensions de la micropoutre, et comme $f_0 \propto \frac{1}{L\sqrt{\rho}}$, la dilatation thermique aurait ici pour effet d'augmenter la fréquence de résonance.
- La diminution du module d'Young E , la baisse de rigidité entraînant une diminution de fréquence de résonance.

$$\frac{\delta f_0}{f_0} = \frac{\alpha + \alpha_E}{2} \delta T \quad (\text{IV.2})$$

Le Tableau IV.3 rassemble les résultats obtenus sur deux micropoutres de différentes géométries. L'Équation IV.2 donne la variation relative de la fréquence de résonance en fonction de la température T , du coefficient de dilatation thermique α et du coefficient de variation du module d'Young avec la température α_E [173]. Les valeurs estimées pour α et α_E pour le PZT dans la littérature sont respectivement de $\alpha \approx 6$ ppm/°C et $\alpha_E = -200$ ppm.K⁻¹ [158, 161, 174]. Étant donné la variation négative de f_0 et les valeurs estimées pour α et α_E , il apparaît évident que c'est la diminution de la rigidité qui domine. Des travaux précédents sur des micropoutres similaires [117] indiquent également que la quasi-totalité du décalage observé est due à une diminution du module d'Young ; comme observé par ailleurs dans la littérature pour d'autres matériaux [171, 175, 176].

La Figure IV.6 montre la corrélation entre la température et le décalage de la fréquence de résonance f_0 compensée (en bleu) et non-compensée (en pointillés). Une relation linéaire est établie avec comme équation :

$$f_0 \text{ (Hz)} = -47 \times T \text{ (°C)} + 663724 \quad (\text{IV.3})$$

Le Tableau IV.4 compare l'influence de la température sur différents résonateurs de la littérature. La grande sensibilité à la température rapportée pour les micropoutres sérigraphiées implique qu'une grande stabilité de ce paramètre est nécessaire lors de mesures sur d'autres cibles. Une alternative peut être l'emploi de montages différentiels à deux micropoutres pour compenser l'effet de la température et aussi celui de l'humidité.

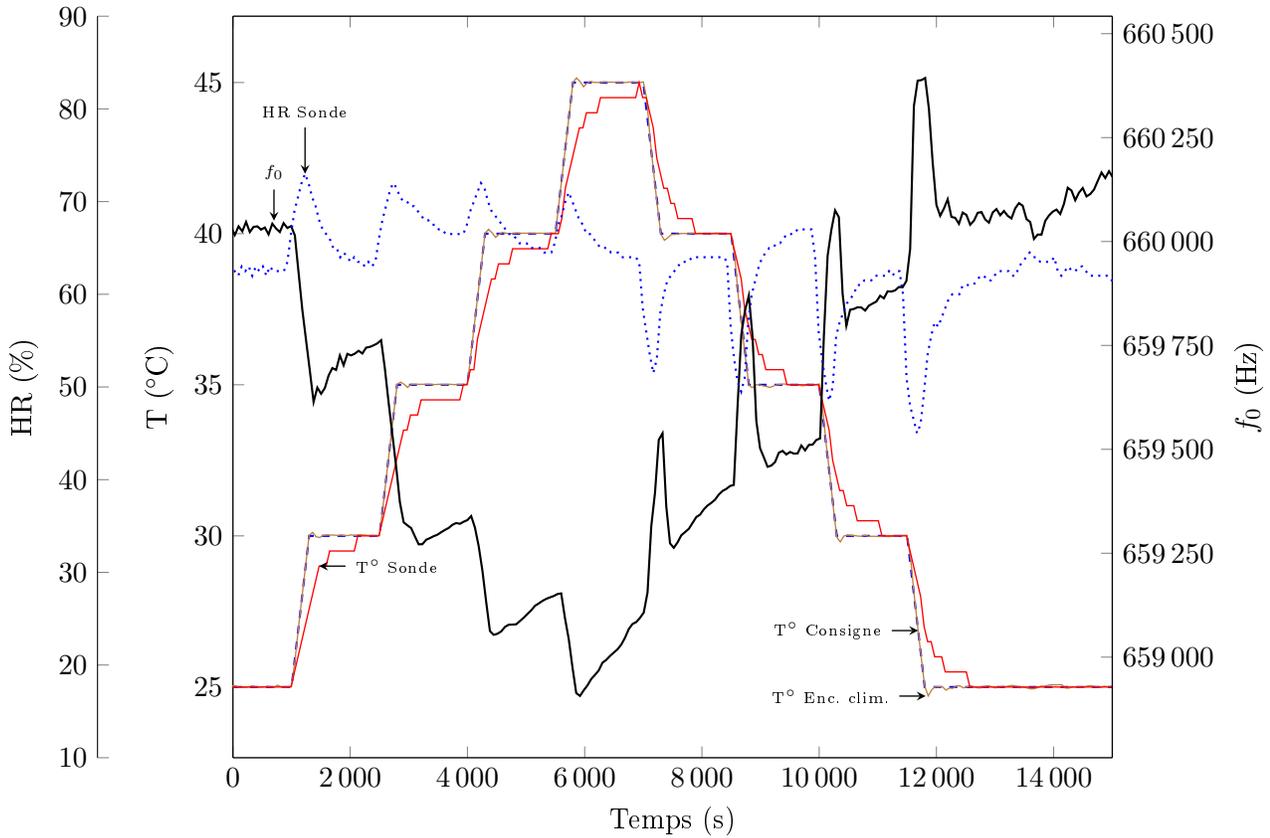


FIGURE IV.5 – Échelons en température (T°) de 25°C à 45°C . À noter les sauts d’humidité aux changements de paliers. (--- T° Consigne, — T° Enceinte climatique, — T° Sonde, HR Sonde, — f_0)

Pour conserver un niveau de bruit de 1 Hz, les variations de températures et d’humidité doivent rester inférieures à $0,02^\circ\text{C}$ et $0,025\%$ HR respectivement (données pour la micropoutre $1\times 1\times 0,1\text{ mm}^3$ testée). Étant donné l’importance de l’influence de l’humidité et de la température sur f_0 , il apparaît probable que le bruit mesuré précédemment (Chapitre III, section 3.5.1.a) soit affecté par les variations de ces deux grandeurs d’influence. La température et l’humidité étant des paramètres variant relativement lentement dans les conditions d’expérimentation ici utilisées, seules les variations macroscopiques de f_0 sont supposées d’origine environnementale.

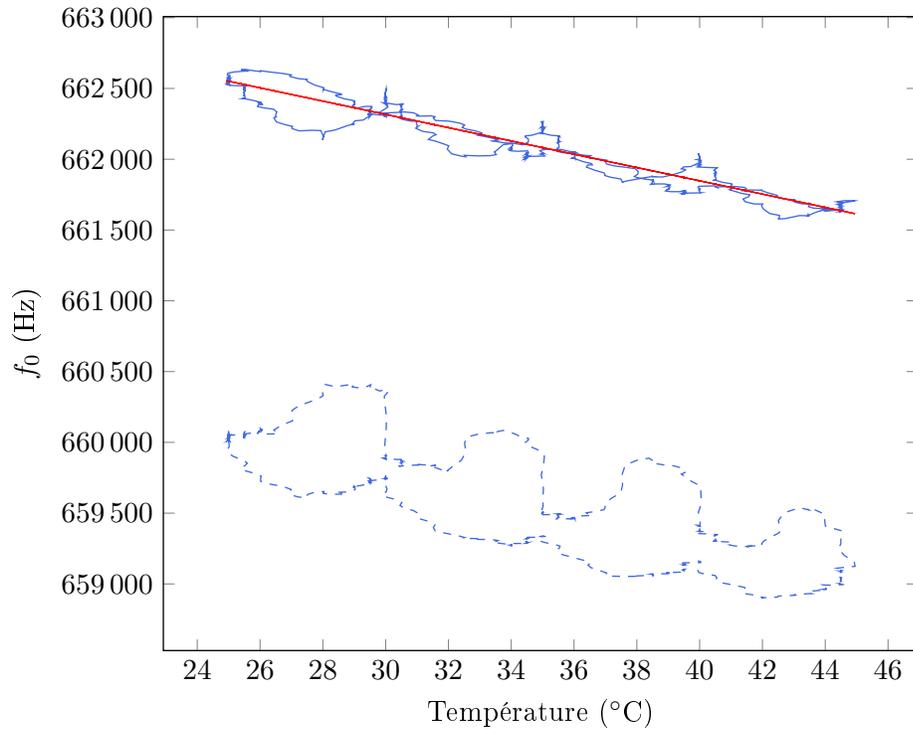


FIGURE IV.6 – Impact de la température sur la fréquence de résonance f_0 avec en rouge la régression linéaire et en pointillés le décalage non-compensé de la fréquence de résonance f_0 .

TABLE IV.3 – Impact de la température sur deux micropoutres de différentes géométries.

Géométrie	Hz/°C	f_0 (kHz)
1×1	-47	660
2×1	-18	354

TABLE IV.4 – Comparaison de la sensibilité relative (S_{ppm}) en température de plusieurs résonateurs.

Source	Type	f_0	Réf. HR (% HR)	S_{ppm} (ppm/°C)	Gamme testée (°C)
Ces travaux	Micropoutre PZT	660 kHz	60	71	25–45
Lakhmi <i>et al.</i> [117]	Micropoutre PZT	70,89 kHz	A*	130	19–25
Wasisto <i>et al.</i> [70]	Micropoutre silicium	43,8 kHz	A	29	25-100
Cagliani <i>et al.</i> [171]	LBAR**	49,13 MHz	0 (vide)	25	26-30
Cagliani <i>et al.</i> [171]	LBAR	49,13 MHz	50	14	26-30
Herter <i>et al.</i> [177]		10,5			

*A : % HR non-spécifiée, expériences réalisées à humidité relative ambiante.

**LBAR : «Longitudinal mechanical Bulk Acoustic Resonator».

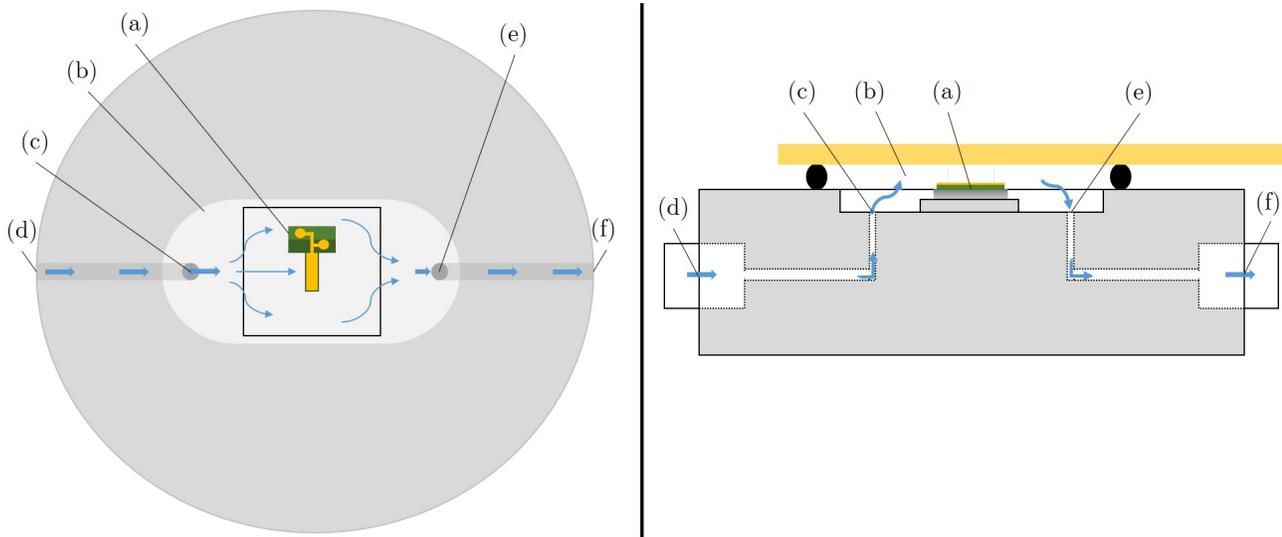


FIGURE IV.7 – Vue de dessus (à gauche) et de côté (à droite) du circuit de gaz dans la cellule d’acquisition lors des tests de débits. (a) Échantillon testé, (b) Volume considéré, (c) Entrée de gaz chambre, (d) Entrée du gaz dans la cellule, (e) Sortie du gaz de la chambre, (f) Sortie du gaz de la cellule.

4.1.4 Débit

L’impact du débit est étudié dans un circuit sous azote avec un débitmètre massique Bronkhorst MV301. Une micropoutre $1 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}^3$ est testée dans la cellule d’acquisition fermée décrite au chapitre précédent, Figure III.17. Son volume est estimé à 2 cm^3 , et le flux arrive latéralement à la partie libérée de la micropoutre (Figure IV.7). Les tests sont effectués sous faible débit, de façon à mesurer l’impact d’une instabilité du débit.

Un flux d’azote de 100 ml/min est injecté, avec un échelon à 50 ml/min puis un autre à 200 ml/min . Les résultats sont montrés Figure IV.8. Les variations macroscopiques sont attribuées aux variations de température. En effet, les variations de f_0 d’environ 20 Hz observées durant la totalité de l’expérience correspondent, en prenant une sensibilité à la température de $71 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, à une variation de $0,4^\circ\text{C}$ durant l’expérience, ce qui est plausible en l’absence de dispositif de contrôle de la température. Aucun impact significatif sur f_0 n’est mesuré pour une diminution du débit de 100 ml/min à 50 ml/min . Une légère augmentation de f_0 est observée pour une augmentation de 100 ml/min à 200 ml/min . Cette augmentation est probablement due à la diminution de pression au voisinage de la micropoutre sous l’effet de l’accélération du gaz environnant. Une diminution de la pression environnante entraîne une diminution des pertes visqueuses dans l’azote, et donc une légère augmentation de f_0 . Ces résultats montrent qu’à ces débits, l’impact sur f_0 peut être considéré comme négligeable devant le bruit de mesure et les influences de la température et de l’humidité.

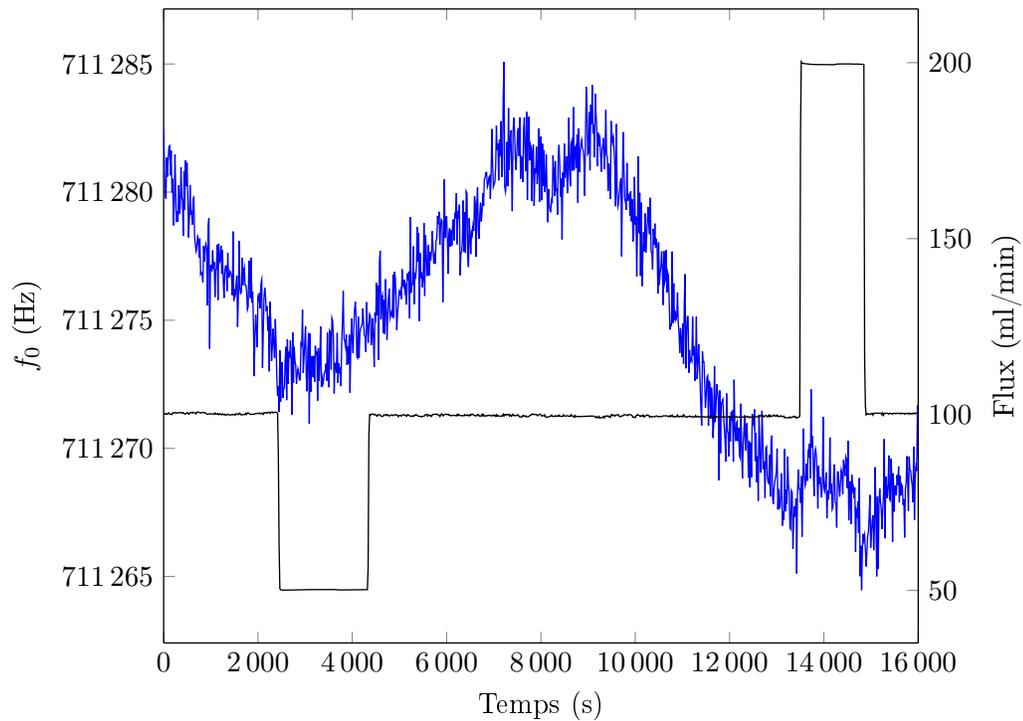


FIGURE IV.8 – Impact du débit sur la fréquence de résonance f_0 .

4.2 Bancs de tests

4.2.1 Description générale

Le banc de test mis au point a pour but de montrer l'influence des particules fines sur la fréquence de résonance f_0 de la micropoutre testée. Le banc de test comprend plusieurs parties modulables :

- Cellule d'acquisition
- Capteur humidité/température
- Analyseur de réseau
- Ordinateur
- Débitmètre
- Analyseur optique de particules
- Réservoir de particules

Plusieurs modèles de réservoirs de particules en verre¹ sont décrits dans la section suivante, où plusieurs moyens de mise en mouvement des particules sont expérimentés. Des cristaux de silice sont ajoutés dans les réservoirs pour limiter l'humidité. La Figure IV.9 montre un schéma général du banc de test. Les particules utilisées pour les tests sont des particules dioxyde de silicium d'un diamètre médian égal à $1,28 \mu\text{m}$ (Palas Monodust 1500).

1. Fabriqués par Éric Naillou, souffleur de verre à l'Université de Bordeaux.

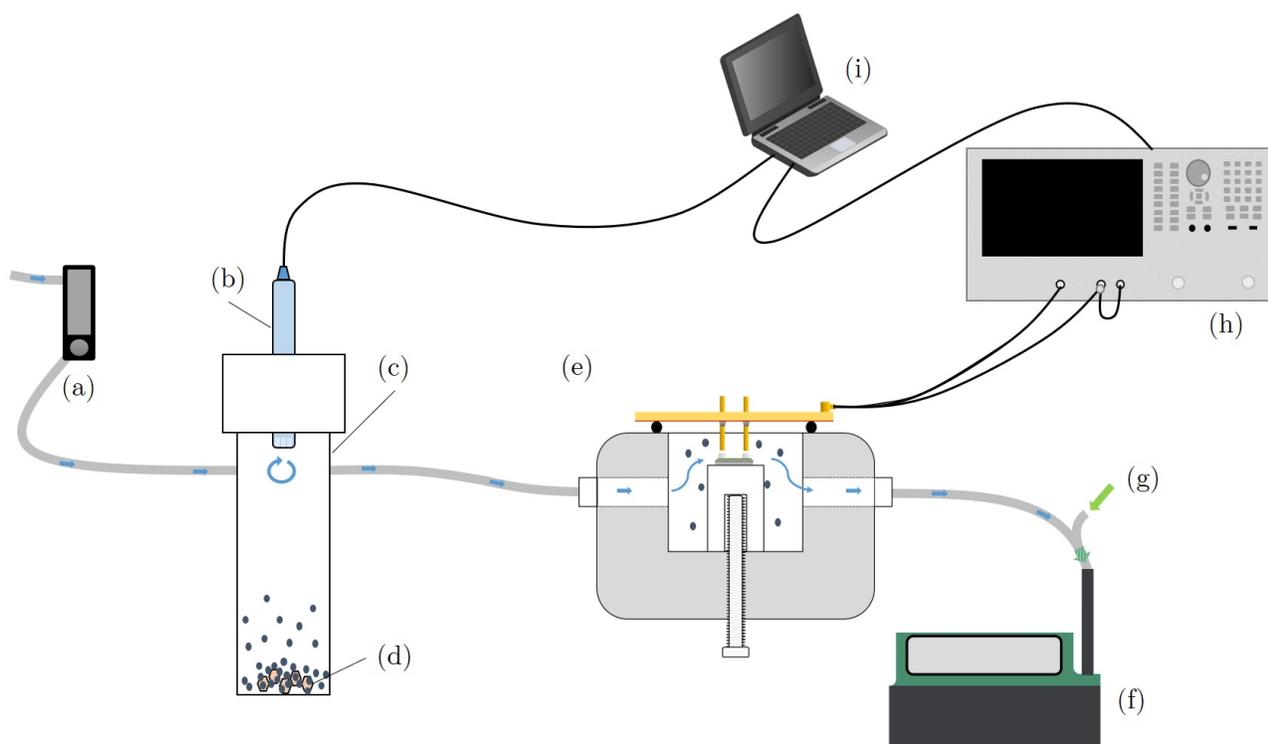


FIGURE IV.9 – Schéma général d'un banc de test. (a) Débitmètre/arrivée d'azote, (b) Capteur humidité/température, (c) Réservoir de particules, (d) Cristaux de silice, (e) Cellule d'acquisition, (f) Analyseur optique de particules, (g) Surplus pompe (entrée d'air), (h) Analyseur de réseau, (i) Ordinateur.

L'analyseur optique de particules (Palas Fidas Frog) mesure des particules en se basant sur le principe de la diffraction de la lumière. Les particules passent devant un laser dans une cellule de mesure de volume connu et à une vitesse connue. L'analyse des motifs de diffraction permet de remonter au nombre et à la taille des particules passant dans la cellule de mesure. Ceci requiert de travailler à un débit connu. Une pompe intégrée à l'analyseur fixe le débit d'aspiration à 1,6 L/min. Ce débit étant très élevé, une dérivation est pratiquée juste avant l'entrée de l'analyseur optique. Le débit dans le circuit est fixé en amont par un débitmètre massique (Bronkhorst MV301), et le surplus pompé dans l'environnement juste avant l'entrée de l'analyseur de particules. Cette configuration entraîne une dilution des concentrations de particules lues. Les concentrations de particules générées étant très largement supérieures à celles mesurées dans l'environnement où est pompé le surplus, cela n'entraîne pas de contamination significative des mesures de concentrations de particules dans le banc de test. Un thermomètre/hygromètre¹ est placé entre le réservoir de particules et la cellule d'acquisition.

1. Sensirion, SHT75

4.2.2 Génération de particules par agitation

En l'absence de générateur de particules commercial au Laboratoire IMS, plusieurs techniques sont testées pour mettre en suspension les particules dans le réservoir. Les générateurs commerciaux utilisent trois principaux moyens pour la génération de particules fines :

- L'atomisation d'une solution chargée en particules (en général, une dispersion de billes de polystyrène), d'huile ou de solution saline, génère des particules liquides (huile), des cristaux (sels) ou des particules solides (dispersions) de faible diamètre ($< 1 \mu\text{m}$).
- Les tables tournantes/tapis, utilisés pour prélever les particules (poudres) de façon continue. Les particules sont ensuite mises en mouvement par un flux de gaz ou un «balais». Les particules ainsi générées sont fonction de la poudre utilisée dans le réservoir, mais leurs diamètres sont en général compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$.
- L'électro-spray permet la génération de très fines particules en chargeant une solution au bout d'un capillaire. Les particules ainsi générées sont très fines ($< 100 \text{ nm}$).

La principale difficulté dans la génération de particules est l'aspect continu et reproductible des concentrations générées. Ci-après sont présentées les différentes méthodes testées dans le cadre des travaux de cette thèse pour la génération de particules. Toutes ces configurations sont réalisées dans une pièce climatisée, pour limiter les variations de température.

4.2.2.a Jet d'azote

Cette configuration utilise un bref jet d'azote pour mettre les particules en suspension dans le réservoir (Figure IV.10), qui consiste ici en un tube en verre de 2 cm de diamètre pour 5 cm de hauteur. Le banc est mis sous azote jusqu'à atteindre un taux d'humidité stable proche de zéro. Une poire est connectée au bas du réservoir et permet l'agitation des particules lorsqu'un jet d'azote est généré par pression de la poire. En l'absence d'agitation, aucune particule n'est détectée par l'analyseur optique. Une pression de la poire génère un nuage de particules dans le réservoir, entraîné par le flux passant dans la partie supérieure du réservoir.

4.2.2.b Frottement

Cette configuration du banc de test utilise un pinceau chargé de particules que l'on «frotte» pour les mettre en mouvement (Figure IV.11). Le pinceau est placé dans un réservoir de particules et «brossé» dans une chambre d'environ 10 litres connectée au reste du circuit à la place du réservoir de particules. Le broyage est manuel et implique donc d'ouvrir puis fermer la chambre rapidement. Cela permet d'éviter les problèmes de surpression lors de l'agitation engendrés avec l'utilisation d'une poire. Le circuit fonctionne sous air ambiant à un débit de 400 ml/min : la chambre de «brossage» du pinceau devant être ouverte, cela permet de mettre l'ensemble du circuit à une humidité relative homogène.

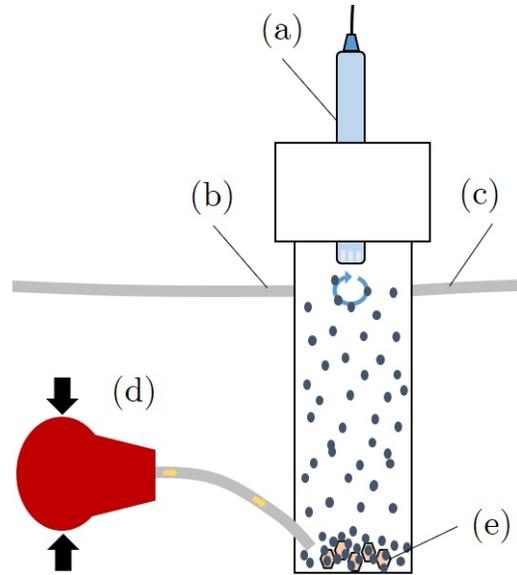


FIGURE IV.10 – Schéma du réservoir à agitation par jet d'azote. (a) Capteur humidité/température, (b) Arrivée d'air, (c) Sortie d'air, (d) Poire pour la génération du jet d'azote, (e) Particules et cristaux de silice.

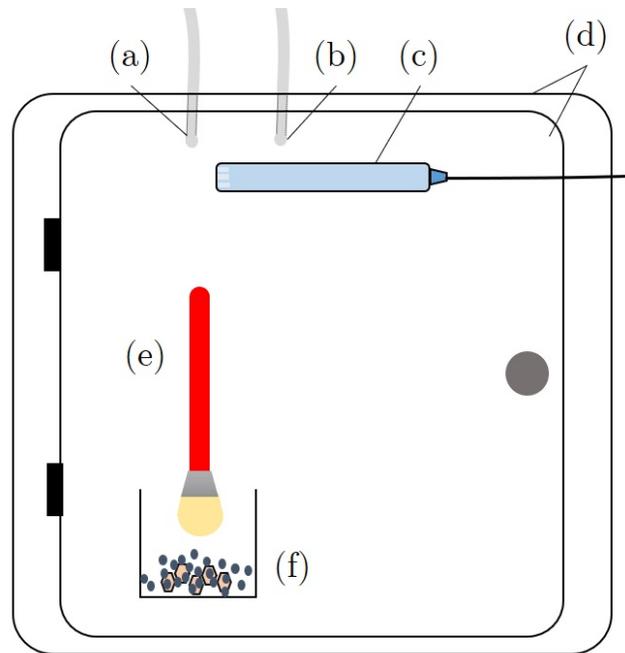


FIGURE IV.11 – Schéma de la chambre dans laquelle est «brossé» un pinceau chargé en particules. (a) Arrivée d'azote, (b) Sortie d'azote, (c) Capteur humidité/température, (d) Chambre de test, (e) Pinceau chargé en particules, (f) Particules et cristaux de silice.

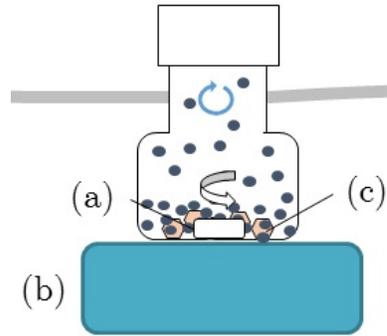


FIGURE IV.12 – Schéma du réservoir avec agitation des particules à l'aide d'un agitateur magnétique. (a) Barreau magnétique, (b) Agitateur magnétique, (c) Cristaux de silice.

4.2.2.c Mélangeur magnétique

Cette configuration utilise un agitateur magnétique pour la mise en suspension des particules contenues dans le réservoir. La hauteur et la forme du réservoir sont modifiées. En raison de l'agitation plus faible des particules avec cette méthode et du débit réduit, un réservoir trop haut ne permet pas d'entraîner les particules mises en mouvement. Le schéma Figure IV.12 représente le réservoir avec agitation magnétique. Le flux est passé d'un flux d'air à un flux azote et le débit diminué par rapport aux configurations précédentes, passant de 400 ml/min à 100 ml/min. Un second capteur d'humidité/température est placé entre le réservoir et la chambre d'acquisition. Contrôlé avec une carte Arduino, il est installé pour obtenir une mesure dans le circuit, et non dans le réservoir où, avec un réservoir plus petit, le capteur pourrait être perturbé par les particules. Les Figures IV.13 et IV.14 montrent des photographies du banc de test dans cette configuration.

4.2.2.d Avantages et inconvénients des différentes configurations

Un des défauts anticipé commun à toutes ces configurations est la reproductibilité des concentrations de particules générées. La mise sous azote des bancs de tests permet de stabiliser l'humidité. La première configuration utilisant un jet d'azote est susceptible de générer des pics de pressions au moment de l'agitation des particules, ce qui peut perturber le résonateur à base de micropoutre testé. L'agitation par frottement est susceptible de générer des perturbations de l'humidité relative dans le banc de test au moment du «brossage» du pinceau chargé en particules, du fait qu'elle nécessite un accès par l'utilisateur et donc une ouverture du circuit d'air circulant dans le banc de test. Le Tableau IV.5 résume les principales caractéristiques des différentes configurations du banc de test.

4.2.3 Expériences de détection des particules

Jet d'azote Avant de débiter les expériences, le banc est mis sous azote avec un débit de 400 ml/min pendant environ une journée, jusqu'à atteindre un taux d'humidité stable proche de zéro. Les Figures IV.15 et IV.16 montrent respectivement les résultats obtenus lors d'un test avec et sans particules dans le réservoir, pour une micropoutre $1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$. L'absence de variation de la température et de

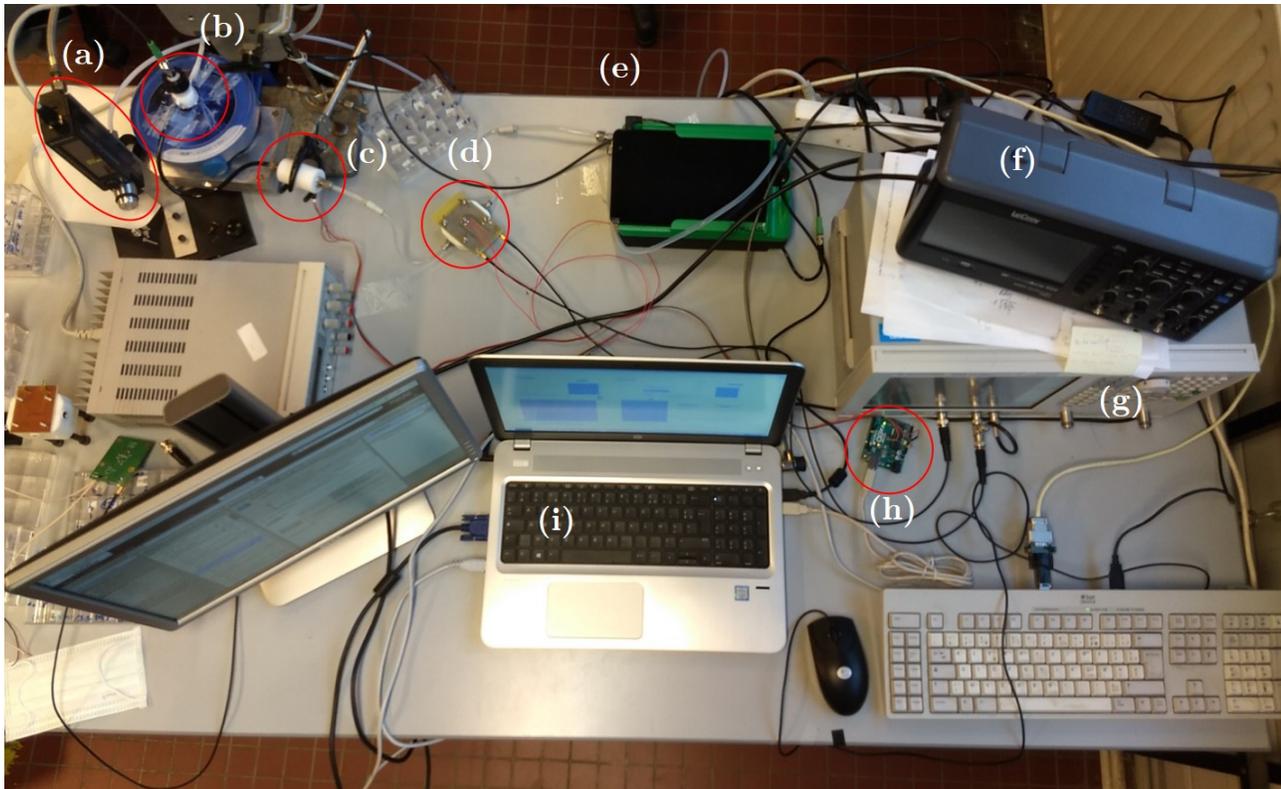


FIGURE IV.13 – Photo du banc de test avec agitation magnétique et acquisition avec un analyseur de réseau. (a) Débitmètre, (b) Agitateur magnétique, (c) Thermomètre/hygromètre, (e) Analyseur optique de particules, (f) Oscilloscope (ici non-utilisé), (g) Analyseur de réseau, (h) Contrôleur Arduino du thermomètre/hygromètre, (i) Ordinateur.

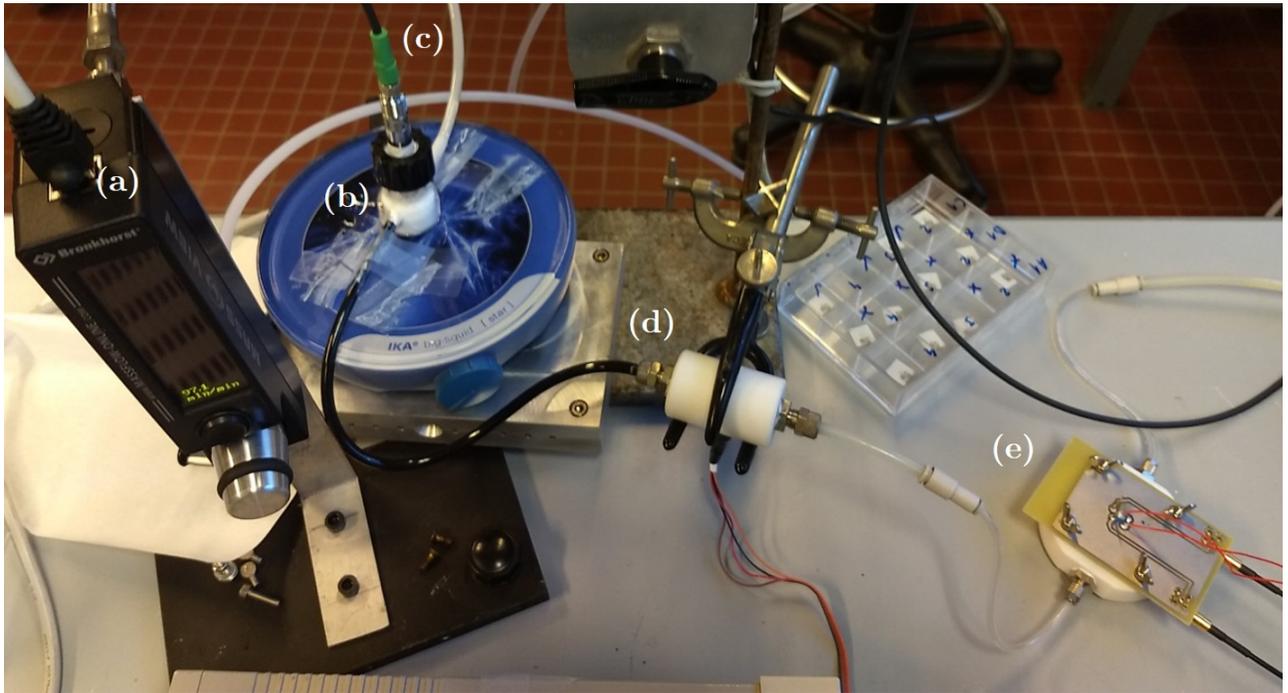


FIGURE IV.14 – Zoom sur la partie réservoir de particules du banc de test avec agitation magnétique et acquisition avec un analyseur de réseau. (a) Débitmètre, (b) Réservoir de particules et agitateur magnétique, (c) Second thermomètre/hygromètre (arduino), (d) Thermomètre/hygromètre, (e) Cellule d'acquisition.

TABLE IV.5 – Tableau récapitulatif des configurations utilisées pour la mise en suspension des particules.

Agitation	Azote	Débit (ml/min)	Agitation continue	Inconvénients anticipés
Jet d'azote	Oui	400	Non	Pic de pression, Reproductibilité
Frottement	Non	400	Non	Circuit ouvert, Reproductibilité
Agitateur magnétique	Oui	100	Oui	Reproductibilité

l'humidité lors de la pression de la poire exclut une variation de f_0 liée à ces paramètres. Les sauts de fréquences de résonance et les pics de concentrations en particules fines coïncident avec la pression de la poire. L'amplitude des sauts de fréquences n'est pas proportionnelle à la concentration de particules, que ce soit entre les deux sollicitations Figure IV.15 ou avec la sollicitation de la Figure IV.16. À noter également la non-reproductibilité des concentrations de particules générées.

L'observation d'un décalage de f_0 en la quasi-absence de particules fines (Figure IV.16) confirme que les décalages en fréquence sont très probablement dus à la surpression engendrée lors de l'utilisation de la poire.

Frottement Les résultats d'un test sur une micropoutre de $1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ utilisant l'agitation par frottement sont montrés Figure IV.17. La température reste relativement stable, mais l'humidité augmente au moment du broyage. Les concentrations en particules sont très élevées, mais une fois encore

le décalage de f_0 ne semble pas leur être proportionnel. Un léger retard est observé entre l'instant du brossage et l'arrivée des particules, probablement du fait de la chambre de brossage utilisée, bien plus volumineuse que le réservoir utilisé précédemment. Le décalage fréquentiel attribuable à l'humidité est, d'après les résultats obtenus section 4.1.2, d'environ $0,3\% \text{ HR} \times 40 \text{ Hz}/\% \text{ HR} \approx 10 \text{ Hz}$, ce qui est de l'ordre de grandeur du décalage fréquentiel observé.

La très grande concentration de particules mesurée par l'analyseur optique de particules ne s'est traduit que par un très faible décalage en fréquence de résonance. Une légère augmentation de l'humidité relative est observée et semble responsable de ce léger décalage. Ces résultats ont motivé l'abaissement du débit de 400 ml/min à 100 ml/min pour la configuration avec agitateur magnétique, celui-ci étant possiblement trop important pour que les particules puissent se déposer sur la micropoutre testée.

Agitateur magnétique La Figure IV.18 montre les résultats obtenus pour une activation du mélangeur magnétique durant 2 minutes dans le réservoir de particules avec une micropoutre de $2 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$. La température et l'humidité relative restent stables tout le long de l'expérience. Un pic de particules est constaté peu après la mise en marche du mélangeur magnétique. Un décalage de la fréquence est observé juste après le début de l'agitation des particules et celle-ci reste stable après l'arrêt de l'agitation.

En l'absence d'autres paramètres environnementaux connus susceptibles de modifier la fréquence de résonance, le décalage de la fréquence de résonance $\Delta f_0 \approx 100 \text{ Hz}$ est attribué au dépôt de particules sur la micropoutre. Aucune observation visuelle au microscope ne révèle cependant la présence de particules sur la micropoutre après l'expérience. Ceci est à relativiser étant donné la forte probabilité de décoller les particules de la micropoutre lors des manipulations d'extraction de la cellule d'acquisition et d'observation au microscope. Les particules étant des particules de dioxyde de silicium (blanches) d'un diamètre de $1,28 \text{ }\mu\text{m}$, cela les rend difficiles d'observation sur une surface telle que l'électrode supérieure réfléchissante des micropoutres.

Une autre expérience est réalisée avec la même configuration sur une micropoutre $1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ avec un temps d'agitation plus long (4 min, Annexe C.1). Une diminution de f_0 est observée durant la durée de l'expérience et s'arrête une fois que la concentration en particules diminue. Le décalage fréquentiel est très faible ($\Delta f_0 \approx 25 \text{ Hz}$), indiquant un très faible taux de collection des particules sur la micropoutre.

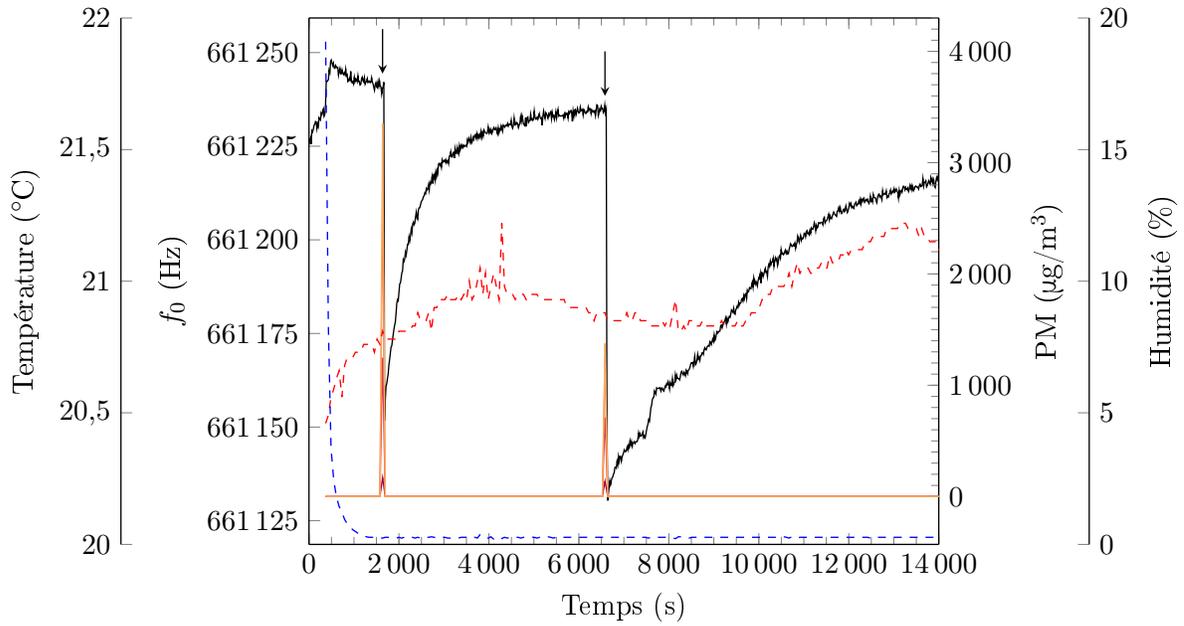


FIGURE IV.15 – Test avec le banc de test à agitation à jet d’azote. Les particules sont mises en mouvement à l’aide d’une poire connectée au réservoir de particules. Les flèches indiquent les moments de pression sur la poire. Les concentrations en PM sont à multiplier par $\frac{1,6}{0,4} = 4$ en raison de la dilution avant l’entrée dans l’analyseur de particules..

(— f_0 , — PM1, - - PM2.5, — PM4, — PM10, - - T°, - - HR.)

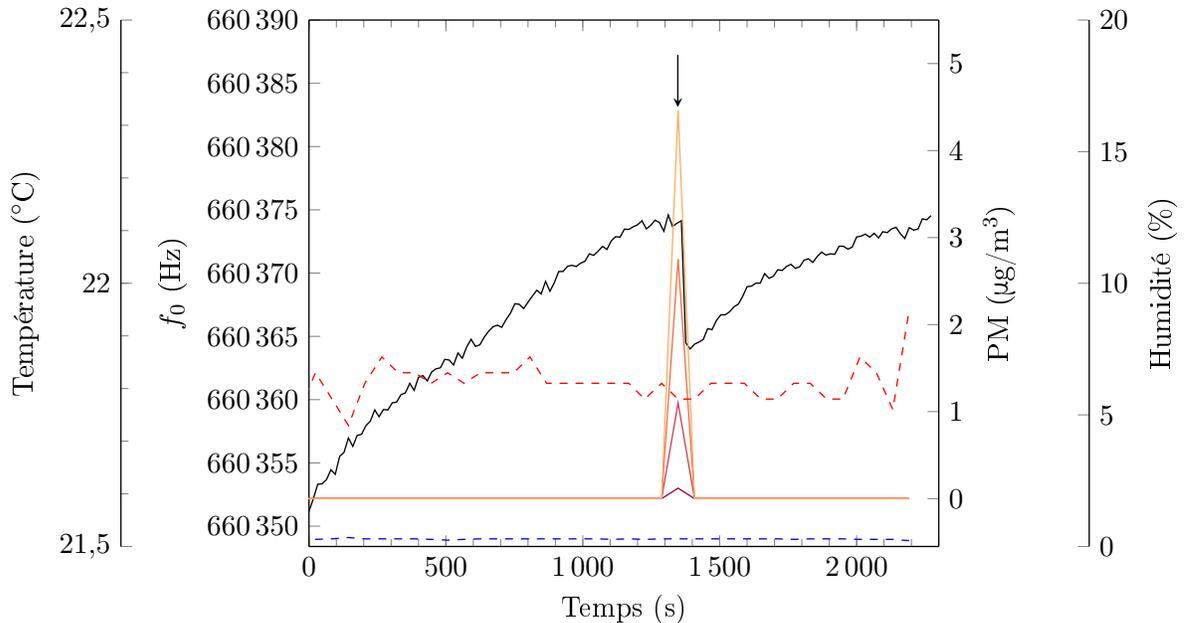


FIGURE IV.16 – Test avec le banc de test à agitation à jet d’azote. Aucune particule n’est mise dans le réservoir. La flèche indique le moment de pression sur la poire. Les concentrations en PM sont à multiplier par $\frac{1,6}{0,4} = 4$ en raison de la dilution avant l’entrée dans l’analyseur de particules. À noter la très basse échelle des concentrations en PM par rapport à la Figure IV.15.

(— f_0 , — PM1, - - PM2.5, — PM4, — PM10, - - T°, - - HR.)

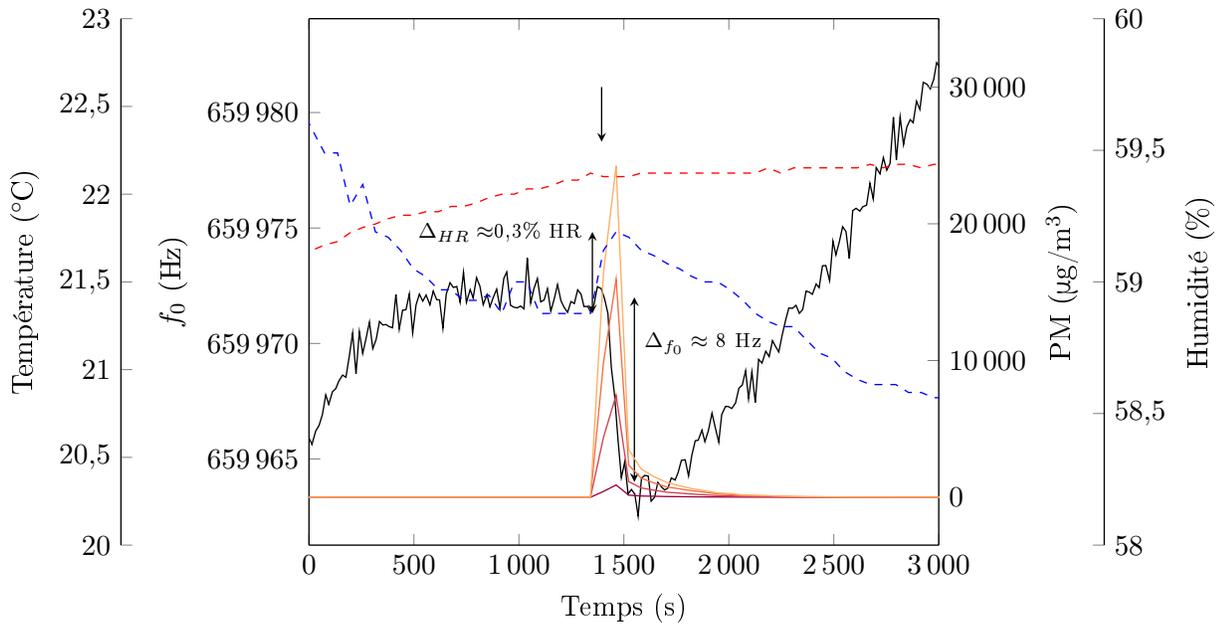


FIGURE IV.17 – Test avec le banc de test à agitation par frottement. Les particules sont mises en mouvement à l'aide d'un pinceau «brossé» dans une chambre placée à la place du réservoir de particules. La flèche indique le brossage du pinceau. Les concentrations en PM sont à multiplier par $\frac{1,6}{0,4} = 4$ en raison de la dilution avant l'entrée dans l'analyseur de particules..

(— f_0 , — PM1, — PM2.5, — PM4, — PM10, - - - T°, - - - HR.)

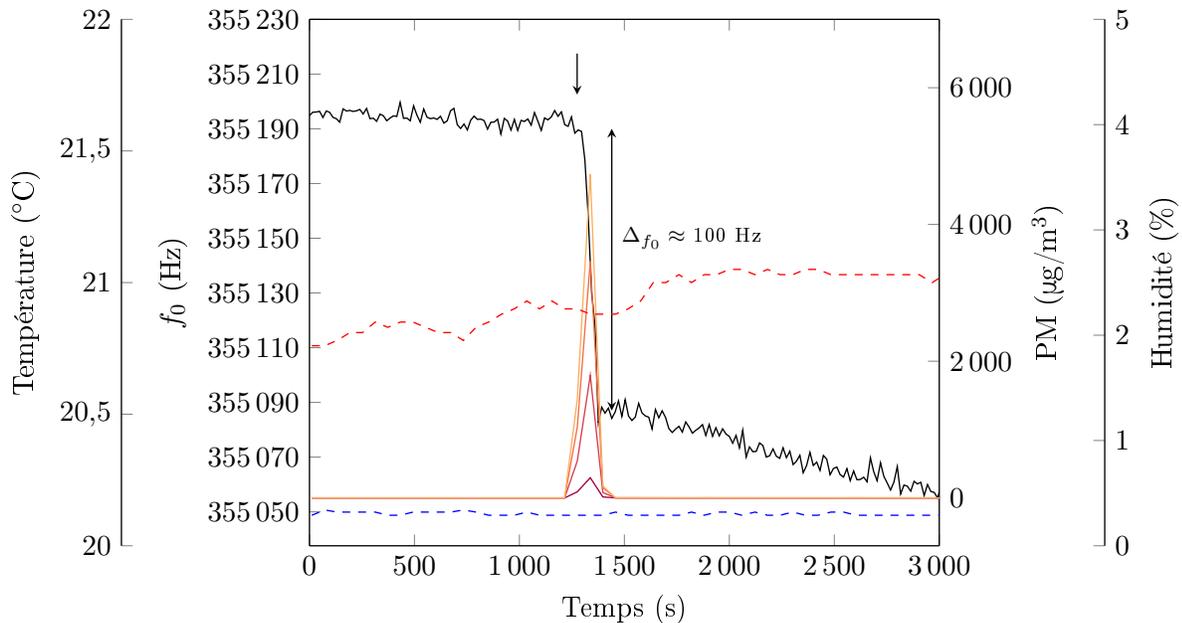


FIGURE IV.18 – Test avec le banc de test à agitation magnétique. Les particules sont mises en mouvement à l'aide d'un mélangeur magnétique mis en marche pendant 2 minutes. La flèche indique le déclenchement de l'agitation. Les concentrations en PM sont à multiplier par $\frac{1,6}{0,1} = 16$ en raison de la dilution des débits.

(— f_0 , — PM1, — PM2.5, — PM4, — PM10, - - - T°, - - - HR.)

4.2.4 Concentrations massiques

En considérant les décalages de fréquence de résonance obtenus avec la configuration à agitation magnétique, il est possible d'estimer les masses déposées sur les micropoutres testées. Le Tableau IV.6 rassemble les résultats obtenus. Les sensibilités massiques théoriques (Chapitre III, section 3.5.3) sont ici utilisées, la sensibilité massique réelle n'ayant pas été déterminée pour ces géométries de micropoutres. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution pour plusieurs raisons :

- Les sensibilités massiques théoriques sont utilisées et surestiment probablement les sensibilités réelles,
- Les concentrations de particules sont considérées constantes pendant la durée de fonctionnement de l'agitation magnétique, ce qui n'est pas le cas en réalité,
- Aucune optimisation d'un point de vue microfluidique n'a été faite pour la fabrication des cellules d'acquisition, ce qui peut affecter la reproductibilité et les comportements du flux en fonction de la géométrie de la micropoutre,
- Les concentrations de particules ne sont pas reproductibles et diffèrent entre les deux expériences.

Les taux de collection de particules τ sont très différents entre les deux expériences, ce qui peut en partie s'expliquer par la surface moindre offerte par la plus petite géométrie, par les différences de concentrations entre les deux expériences, mais aussi par le fait qu'aucune étude sur la microfluidique n'a été faite pour la fabrication des cellules d'acquisition.

Une masse de 500 ng de particules est estimée et un taux de collection des particules $\tau = 3\%$ est calculé pour la géométrie 2×1 , utilisée pour l'expérience dont les résultats sont représentés Figure IV.18. Cela indique donc que, en considérant des particules fines de dioxyde de silicium de $1,28 \mu\text{m}$ de diamètre et d'une masse volumique d'environ $2,2 \text{ kg/m}^3$, environ 200 000 particules de $1 \mu\text{m}$ de diamètre se sont déposées sur la micropoutre, soit une monocouche de particules d'environ $0,33 \text{ mm}^2$. Une photo prise au microscope optique (Annexe C, Figure C.2) permet d'observer de petits agglomérats blancs sur la micropoutre. Le fait que ce soit des agglomérats et les possibles décollements de particules lors du transport entre le banc de test et le microscope optique peuvent expliquer la quantité moindre de particules observée.

Une masse de 34 ng de particules est estimée et un taux de collection des particules $\tau = 0,3\%$ est calculé pour la géométrie 1×1 , utilisée pour l'expérience dont les résultats sont représentés en Annexe C, Figure C.1. Un calcul similaire à celui effectué au paragraphe précédent donne une monocouche de particules d'environ $0,023 \text{ mm}^2$, ce qui explique qu'aucune particule n'ait été observée au microscope optique.

TABLE IV.6 – Sensibilité aux concentrations de particules au cours du temps (S_n) et taux de collection des particules (τ) d’après les expériences avec agitation magnétique, avec C_{PM10} la concentration massique en PM10 (en prenant en compte la dilution liée au débit), S_{th} la sensibilité massique théorique pour la géométrie associée, $m_{PM \mu poutre}$ la masse de PM déposée sur la micropoutre, $m_{PM cell}$ la masse de PM passée par la cellule d’acquisition durant l’expérience, t la durée de l’expérience. Le débit est de 100 ml/min, et les deux micropoutres sont issues d’un même lot en PZT broyé.

Géométrie testée	Δf_0 (Hz)	f_0 (kHz)	C_{PM10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S_{th} (Hz/ μg)	S_n (Hz. m^3 .min $^{-1}$.mg $^{-1}$)	$m_{PM \mu poutre}$ (μg)	$m_{PM cell}$ (μg)	τ (%)	t (min)
2 \times 1	100	355	80000	200	0,625	0,500	16	3	2
1 \times 1	25	710	24000	740	0,260	0,034	9,6	0,3	4

4.3 Conclusion

L’influence de l’humidité et de la température a été mesurée et se révèle non-négligeable vis-à-vis de la mesure de particules fines. Les sensibilités très élevées pourraient même suggérer des applications des capteurs micropoutres comme capteurs d’humidité ou de température. Plusieurs configurations de banc de test pour la détection de particules ont été conçues et utilisées et partagent des limites communes :

- Absence de générateur commercial de particules : manque de contrôle sur les concentrations et sur la reproductibilité des concentrations en particules générées.
- Pompe de l’analyseur optique de particules : impose un débit élevé et l’utilisation d’une dérivation (Figure IV.9 (g)) qui est une source potentielle de contamination et engendre une dilution de la concentration de particules lue.
- Débit élevé : le dépôt des particules sur la micropoutre peut se révéler difficile et non reproductible.
- Cellule d’acquisition fermée : rend difficile l’observation visuelle pour confirmer un dépôt de particules, les manipulations pour retirer l’échantillon de la cellule d’acquisition étant susceptibles d’enlever les particules déposées.
- Les inconnues sur le taux de collection des particules, la reproductibilité de ce taux et la reproductibilité des concentrations générées rendent impossibles toutes mesures de concentration massique en Hz. m^3 . μg^{-1} qui établirait une corrélation entre décalage de la fréquence de résonance et concentration des particules environnantes.

Les taux de collection de particules estimés se révèlent très élevés (jusqu’à 3%) en l’absence de technique de collection des particules, mais non reproductibles. Les différentes configurations de banc de test, si elles requièrent encore des améliorations notamment en ce qui concerne la reproductibilité, ont permis de montrer la faisabilité de la détection de particules fines avec des micropoutres sérigraphiées.

Conclusion générale et perspectives

Résumé des principaux résultats

Le problème mondial qu'est devenu la pollution de l'air nécessite des moyens de mesures adaptés. Les automobilistes constituent une part de la population particulièrement exposée à la pollution. La mise au point d'un capteur unique permettant de mesurer les différents gaz polluants ainsi que les particules fines permettrait une réduction drastique des coûts de fabrication, tout particulièrement dans l'optique d'une intégration à grande échelle dans les véhicules automobiles. Basés sur une technologie déjà éprouvée pour la détection de gaz, ces travaux ont démontré la faisabilité d'une détection des particules fines à l'aide de capteurs de type micropoutres à base de PZT (titano-zirconate de plomb) sérigraphiés.

Ces capteurs micropoutres ont été fabriqués avec un procédé couches épaisses et avec une co-cuisson de toutes les couches. Différentes natures de couches sacrificielles et d'électrodes ont été explorées. Plusieurs géométries ont par ailleurs été testées, allant de $1 \times 1 \times 0,08 \text{ mm}^3$ à $8 \times 2 \times 0,20 \text{ mm}^3$. Les géométries les plus fines (épaisseur $< 80 \text{ }\mu\text{m}$) et les plus longues (longueur $> 4 \text{ mm}$) se sont révélées les plus fragiles, mais ont néanmoins été fabriquées avec succès.

Une couche sacrificielle à base de polyester a été utilisée pour la majeure partie des travaux et a permis la libération des micropoutres. Une couche sacrificielle expérimentale à base de farine de maïs a permis la fabrication d'une micropoutre résonante et reste prometteuse sous réserve de l'optimisation du procédé de dépôt de cette couche. Ces couches sacrificielles ont donné lieu à une bonne densification des micropoutres en PZT, avec une porosité estimée à environ 7% pour les micropoutres imprimées sur les couches sacrificielles à base de polyester et de maïs. La meilleure densification a été mesurée sur des disques de test entièrement libérés après cuisson et imprimés sur la couche sacrificielle à base de farine de maïs, avec une porosité de 2%. Ce résultat valide la potentialité de cette couche non synthétique.

La permittivité relative du PZT sérigraphié, évaluée entre $\epsilon \approx 800$ avec des électrodes d'or et $\epsilon \approx 1000$ avec des électrodes AgPd, confirme la bonne qualité de la densification et la reproductibilité du procédé.

Des électrodes en or ont été utilisées avec succès pour la majeure partie de ces travaux, mais ont donné lieu à un problème de compatibilité des coefficients de retrait thermique au frittage avec le procédé utilisant une poudre PZT broyé. Une alternative a été explorée utilisant des électrodes en argent-palladium (AgPd). Cependant, avec ces électrodes au coefficient d'expansion thermique plus adapté à

celui du PZT, des délaminations ont été observées sur certains échantillons les rendant inutilisables.

La caractérisation électromécanique des micropoutres a été effectuée avec la fabrication de plusieurs cellules d'acquisition et l'exploration de différentes méthodes pour déterminer la fréquence de résonance f_0 . Les sensibilités massiques théoriques ont été calculées à partir d'un modèle analytique simple. Les bruits de mesures sur f_0 sont compris entre 1 Hz et 3 Hz, et, pour une micropoutre $1 \times 2 \times 0,10 \text{ mm}^3$, une sensibilité massique expérimentale de 85 Hz/ μg a été obtenue lors de tests de dépôt par jet d'encre, ce qui correspond à une limite de détection d'environ 70 ng.

Finalement, l'influence de l'humidité et de la température a été évaluée avec des sensibilités respectives allant jusqu'à -40 Hz/% HR et -47 Hz/ $^\circ\text{C}$. Pour finir, un banc de test a été monté pour l'application visée et a permis d'établir la faisabilité de la mesure de particules fines avec des capteurs à base de micropoutres sérigraphiées.

Perspectives

De nombreux aspects de ces travaux sont perfectibles du point de vue de la fabrication des micropoutres. Les principales voies d'amélioration proposées sont discutées ci-après :

- **Encres PZT industrielles** : La formulation et la fabrication des encres de sérigraphie représente un savoir-faire à part entière, et il est certain que la reproductibilité du procédé de fabrication employé dans ces travaux serait grandement améliorée si des encres commerciales PZT étaient utilisées plutôt que celles fabriquées au sein du Laboratoire IMS.
- **Piézocéramiques sans plomb** : Des efforts sont faits depuis plus de dix ans pour améliorer les performances des céramiques piézoélectriques sans plomb [178–180]. Il serait intéressant d'explorer les possibilités de sérigraphie de matériaux tels que le niobate de potassium-sodium (KNN) ou encore le titanate de bismuth-sodium (BNT) et leurs dérivés aux propriétés piézoélectriques maintenant proches de celles du PZT pour une application de capteurs.
- **Matériaux des électrodes** : L'utilisation d'une encre AgPd, moins chère que l'or, formulée pour être compatible avec l'encre PZT permettrait d'obtenir une encre moins chère, qui possède une bonne adhérence et compatible thermiquement avec le PZT.
- **Couche sacrificielle à base de farine de maïs** : Cette couche sacrificielle a montré des résultats prometteurs qui mériteraient une optimisation pour établir la viabilité de son utilisation dans un cadre de recherche (voire industriel). Cette encre aurait l'avantage, quelles que soient ses performances réelles d'un point de vue procédé de fabrication, d'être peu chère et à base de matériaux non-plastiques.
- **Profils de frittage** : En fonction des matériaux retenus pour le procédé, une étude approfondie du profil de frittage optimal permettrait d'optimiser les temps de cuisson et de réduire les problèmes d'interaction entre les couches.

Au delà du procédé de fabrication, des améliorations du banc de test permettraient d'établir de façon beaucoup plus précise les performances des capteurs pour la détection de particules fines. L'utilisation d'un générateur de particules commercial permettrait des mesures répétables et à des concentrations contrôlées. La mise en place d'impacteurs virtuels pour la séparation des diamètres de particules et de techniques de récupération des particules sont également à tester. Des expériences préliminaires pour l'implémentation de la thermophorèse dans une cellule d'acquisition ont été faites mais les premiers résultats ne permettent pas d'établir l'impact de la thermophorèse sur le taux de collection des particules fines. Enfin, la conception d'un dispositif d'acquisition permettant la mesure simultanée de deux micropoutres permettrait, après étalonnage, d'effectuer des mesures différentielles et ainsi de compenser les perturbations de la fréquence de résonance ne provenant pas de la déposition de particules.

Si des améliorations restent à apporter, ces travaux constituent néanmoins un premier pas vers la fabrication de capteurs de particules fines à base de micropoutres résonantes sérigraphiées. À terme, ces capteurs ont le potentiel pour permettre l'intégration sur une structure unique d'un détecteur de polluants pouvant mesurer différents gaz ainsi que les particules fines.

Annexes

Annexe A

Annexes Chapitre II

Fabrication des écrans mesh

Les écrans mesh sont fabriqués à partir d'un maillage («mesh») ici en acier et d'une résine photosensible négative conditionnée sur film plastique (MS Capillary Film - Murakami, Tokyo, Japan). Cette résine est soluble dans l'eau avant insolation. La fixation sur les écrans se fait en exploitant cette propriété. Les écrans sont mouillés de façon superficielle à l'aide d'un spray et la résine appliquée juste après à l'aide d'une raclette. Ils sont ensuite séchés 1 h à 60°C. Le film plastique est alors retiré avant l'insolation aux UV avec le motif désiré.

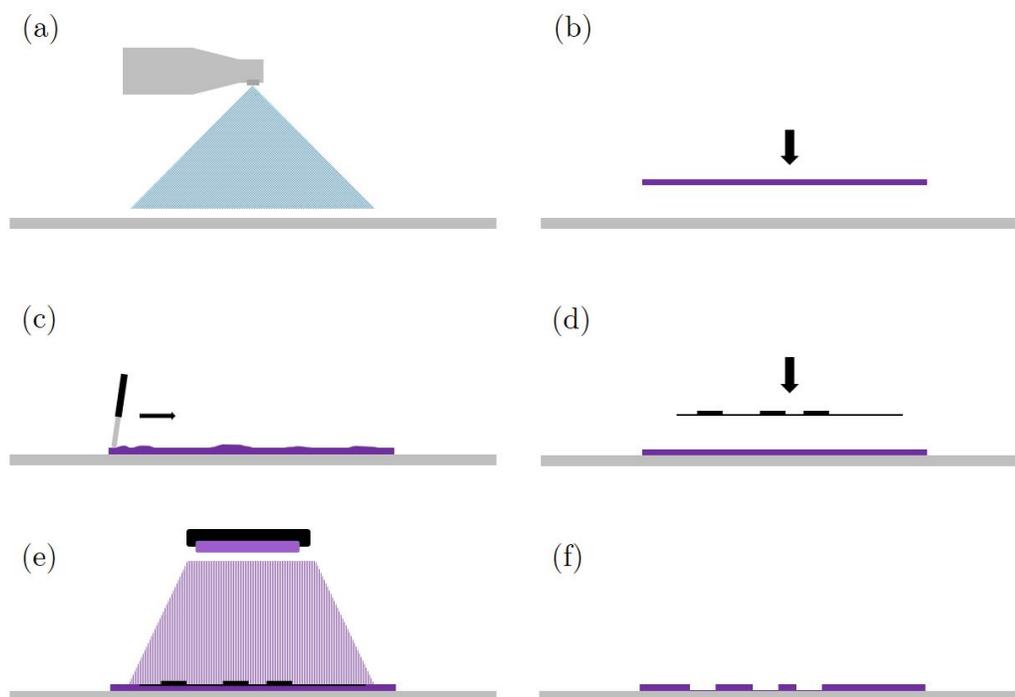


FIGURE A.1 – Procédé de fabrication des écrans mesh. (a) L'écran mesh vierge est humidifié avec un spray à eau. (b) et (c) Application de la résine photosensible avec une raclette. (d) et (e) Insolation aux UV du motif voulu. (f) Écran mesh avec motif à imprimer révélé dans la résine.

Paramètres de la sérigraphieuse DEK utilisés

Couche	Vitesse d'impression (mm/s)	Hors-contact (mm)	Vitesse de séparation (mm/s)	Pression raclette (kg)	Shim (μm)	Écran (μm)*
Plot	20	3	1	2	250	200 mesh (50)
CS 244T	20	3	1	2	250	200 mesh (50)
CS SrCO ₃	20	3	1	2	250	70 mesh (50)
CS Maïs	60	3	1	2	250	200 mesh (50)
EI	20	3	1	2	300	325 mesh (15)
Partie libérée	60	4	20	3	300	Clinquant (150)
Partie libérée épaisse	60	4	20	3	400	Clinquant (150)
Partie libérée fine	60	4	20	3	300	Clinquant (100)
ES	20	3	1	2	400	325 mesh (15)
Mires	20	3	1	2	250	400 mesh (15)

*Pour les écrans, la valeur entre parenthèses correspond soit à l'épaisseur de résine photosensible pour les écrans mesh, soit à l'épaisseur du clinquant utilisé.

Profils en épaisseur et rugosité

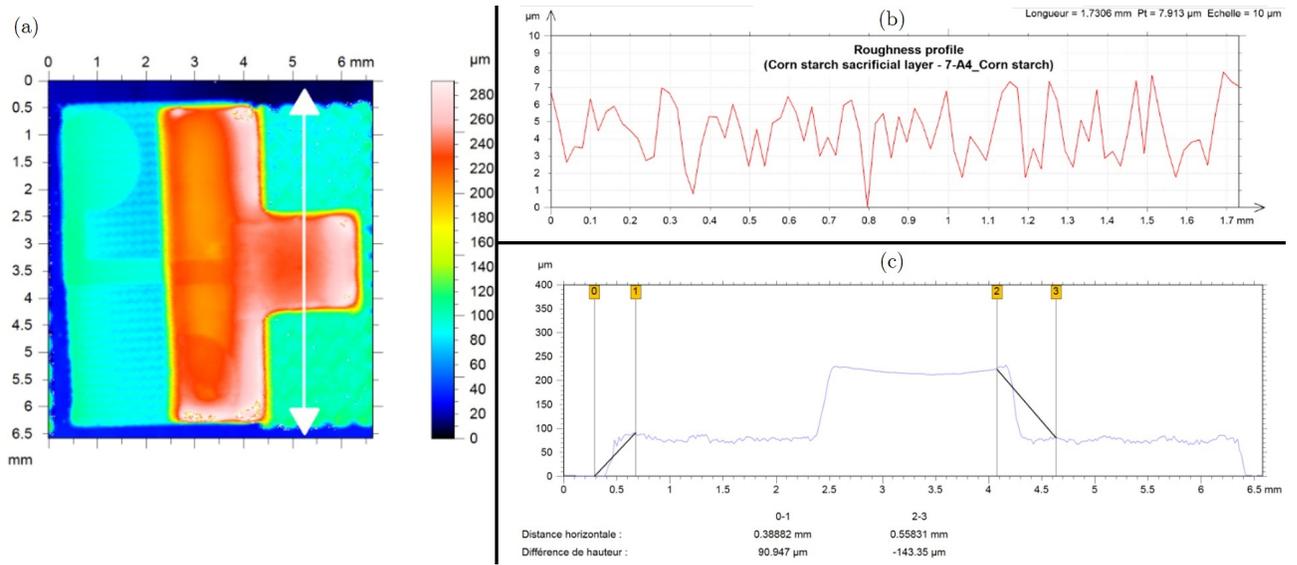


FIGURE A.2 – (a) Profil 2D d'une micropoutre avant frittage imprimée sur couche sacrificielle à base de maïs. (b) Profil de rugosité de la couche sacrificielle de maïs. (c) Profil 1D d'une micropoutre imprimée sur couche sacrificielle à base de maïs avec $h_{maïs} = 90 \mu\text{m}$ et $h_{PZT} = 140 \mu\text{m}$.

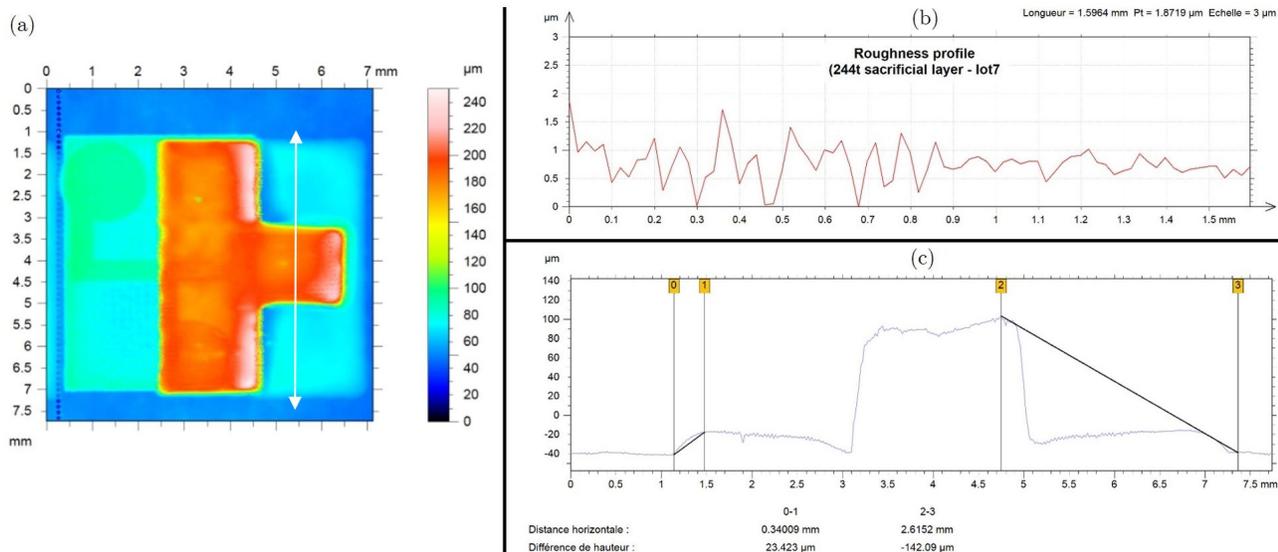


FIGURE A.3 – (a) Profil 2D d’une micropoutre avant frittage imprimée sur couche sacrificielle polyester 244T. (b) Profil de rugosité de la couche sacrificielle polyester 244T. (c) Profil 1D d’une micropoutre imprimée sur couche sacrificielle polyester 244T avec $h_{244T} = 25 \mu\text{m}$ et $h_{PZT} = 120 \mu\text{m}$.

Granulométrie des poudres PZT (PZ26) et oxydes utilisés dans le LBCu

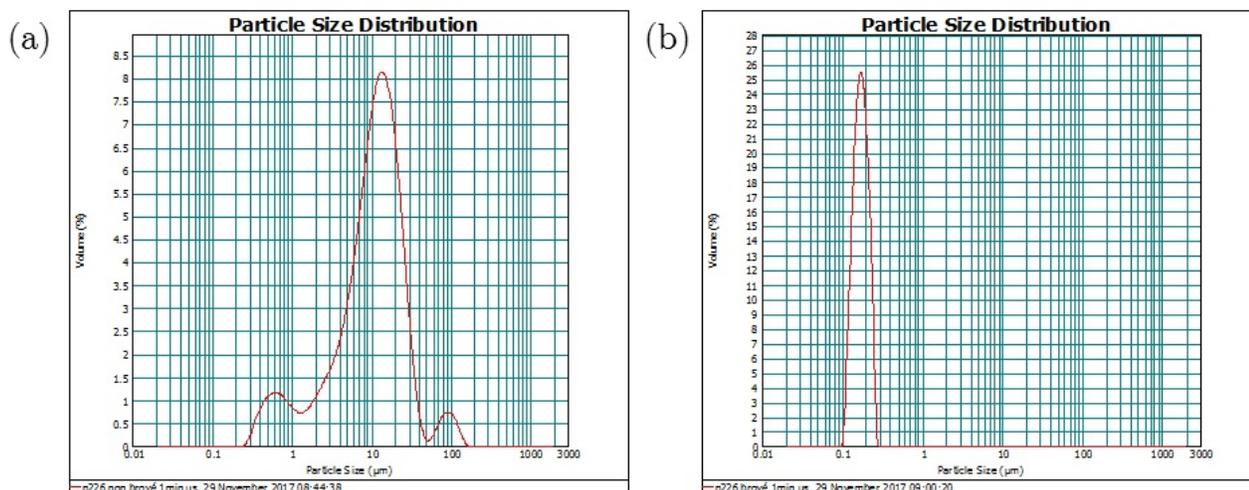


FIGURE A.4 – Granulométrie de poudres de PZT (a) non broyé et (b) broyé. Les échantillons ont été passés aux ultrasons pendant 1 min avant la mesure.

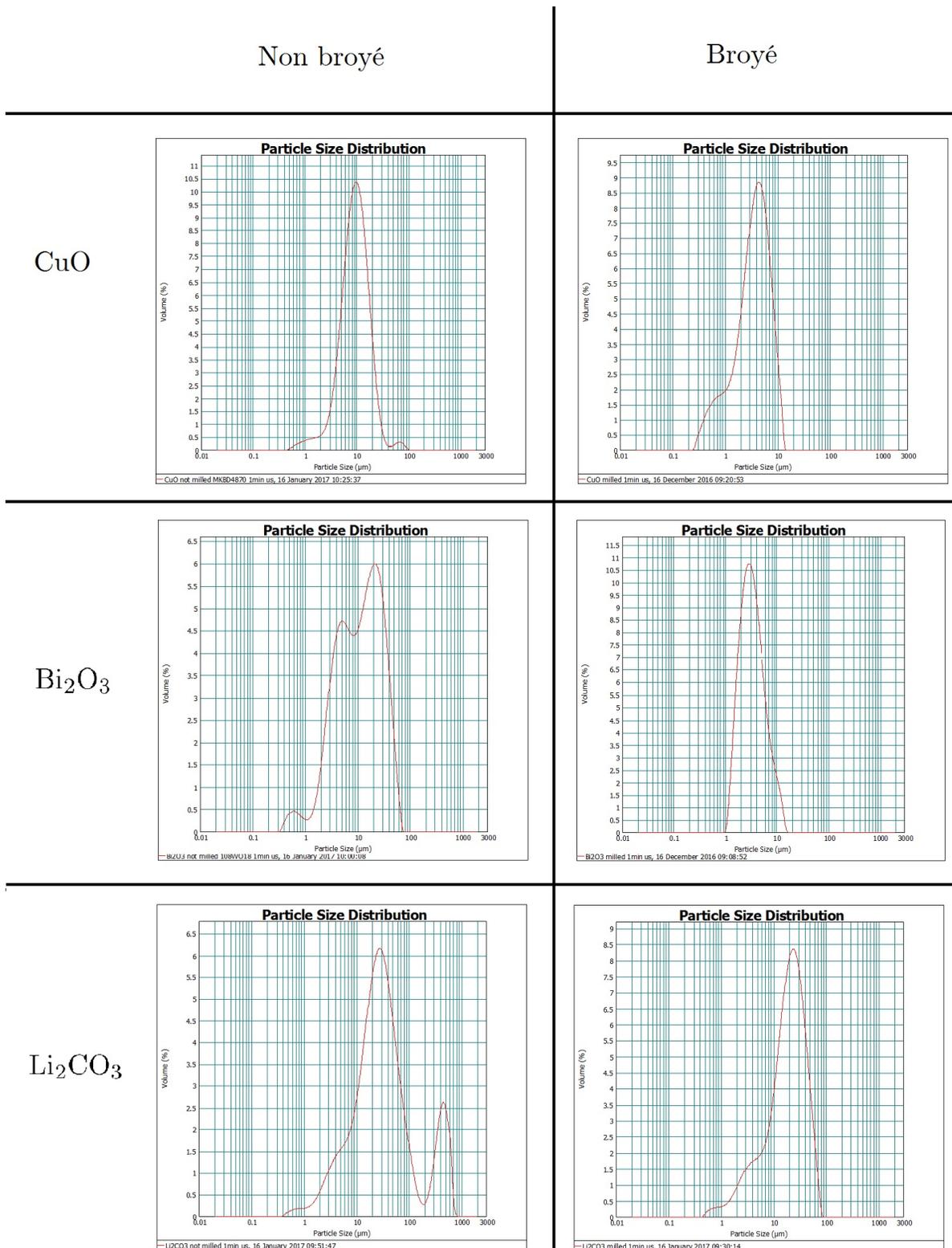


FIGURE A.5 – Granulométrie de poudres de (a) Li_2CO_3 non broyé et (b) broyé, (c) CuO non broyé et (d) broyé, (e) Bi_2O_3 non broyé et (f) broyé. Les échantillons ont tous été passés aux ultrasons pendant 1 min avant la mesure.

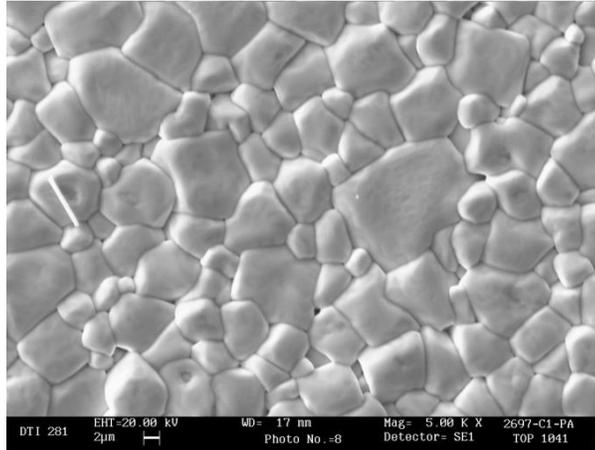
Datasheets et fiches de sécurité des encres de sérigraphie

À défaut de datasheet pour l'encre CV59, la fiche de sécurité est jointe.



Ferroperm™ Piezoelectric

Pz26 (Navy I) Hard relaxor type PZT



Microstructure of Pz26 (Navy I) at a magnification of 5000 times

A hard PZT with low ageing rates and low loss

Pz26 is an all-round hard PZT material with good coupling factors, high Curie temperature, high mechanical quality factor, low dielectric loss and very good stability over time. Pz26 can be used as a direct replacement for all other Navy I materials. Benefits include strongly improved ageing rates, and extremely stable performance from orders ranging over several years.

Repeatable performance

The main focus through our entire production process is to provide materials and components with the highest possible reproducibility of properties and parameters and to obtain the lowest aging rates in the industry.

Our materials have a variation of $\pm 5\%$ for all parameters. This reduces the requirements for impedance matching, frequency tuning and dimensioning of the housing meaning fewer rejects and lower costs.

Customised solutions

We have more than 60 years of experience in the production of advanced piezoelectric ceramics. Our team has extensive expertise in customising designs to match the customer's needs.

Please contact us to discuss your requirements in further detail.

Key benefits

- Lowest batch to batch variation in the industry
- Stable material with consistent performance
- Customised or standard designs

Key features

- High Curie temperature
- Low dielectric loss
- Good stability over time

Applications

- High-power underwater transducers
- Medical therapeutic transducers
- Dental cleaners
- Hydrophones
- Level sensors

Contact

Meggitt A/S

Porthusvej 4, DK-3490
 Kvistgaard
 Denmark
 Tel: +45 49 12 71 00
 e-mail: pz@ferroperm.net
 www.meggittferroperm.com

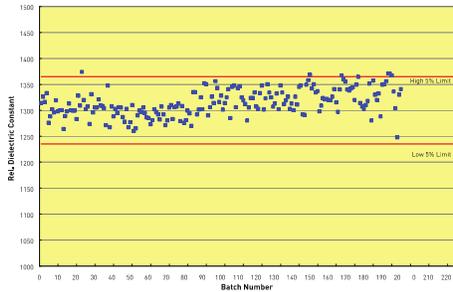


Ferroperm™ Piezoelectric Pz26 (Navy I) Hard relaxor type PZT

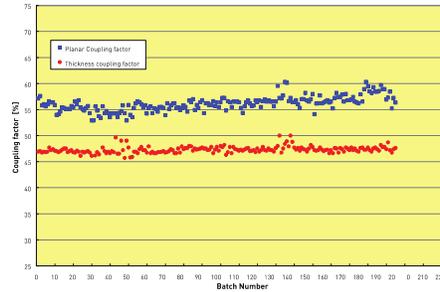
Material properties

Electrical	Symbol	Pz26
Relative dielectric permittivity at 1 kHz	K_{33}^T	1300
Dielectric dissipation factor at 1 kHz	$\tan \delta$	3×10^{-3}
Curie temperature	$T_C >$	330 °C
Recommended working range	$<$	230 °C
Electromechanical		
Coupling factors	k_p	0.57
	k_t	0.47
Piezoelectric charge coefficient	d_{33}	290 pC/N
Mechanical		
Mechanical Quality Factor	$Q_{m,t}^E$	>1000
Density	ρ	7.70 g/cm ³

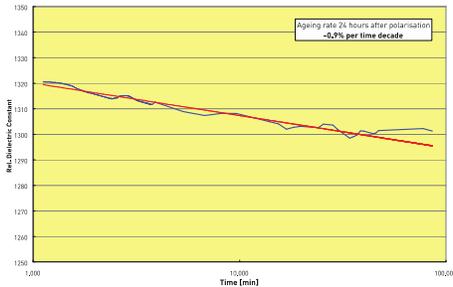
Note: Due to continuous process improvement, specifications are subject to change without notice. Please be aware that extreme dimensions and geometries can lead to exaggeration in tolerances in all materials.



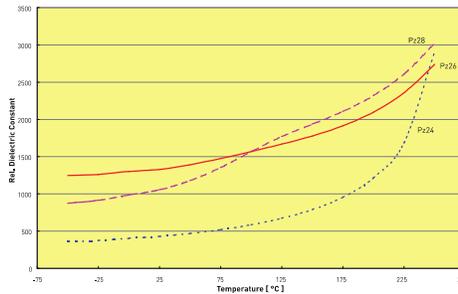
Free dielectric constant of Pz26 standard discs produced for approval of every new batch. Each point represents a new batch of 20 – 150 kg. The illustrated time-period is from 1996 to Nov 2001. Extremely small variations over time is observed, and excellent stability can therefore be obtained.



Piezoelectric coupling constants for Pz26 standard discs produced for approval of every new batch. Each point represents a new batch of 20 – 150 kg. The illustrated time-period is from 1996 to Nov 2001. Extremely small variations over time is observed, and excellent stability can therefore be obtained.



Ageing characteristics for the free dielectric constant of Pz26. After an initial burn-in period of 24 hours after poling, the ageing is less than 1% per time decade; Significantly lower than any other comparable material.



Temperature dependence of the free dielectric constant of Pz26 in comparison with other hard PZT materials from Ferroperm.



Electro-Science Laboratories, Inc.

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A
610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

CERMET GOLD CONDUCTOR

8836
8836-A

ESL 8836 and 8836-A mixed bonded thick film gold pastes are specially designed for thin printing. They produce a very smooth, dense film of 6 to 9 micrometers fired thickness. ESL 8836 is particularly well suited for automatic thermosonic wirebonding. While they have a wide firing range, a peak firing temperature of 850°C gives the best properties.

ESL 8836-A is an alloyed version of 8836. Its properties are similar to 8836, but it is designed for ultrasonic wire bonding using 25 micrometers diameter aluminum wire.

PASTE DATA

RHEOLOGY:	Thixotropic, screen printable paste
VISCOSITY: (Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C±0.5°C)	250±25 Pa·s
BONDING MECHANISM:	Mixed
SHELF LIFE: (25°C)	6 months

PROCESSING

SCREEN MESH/EMULSION:	325/25 µm
LEVELING TIME: (25°C)	5-10 minutes
DRYING AT 125°C:	10-15 minutes
FIRING TEMPERATURE RANGE:	850°C-930°C
OPTIMUM:	850°C
TIME AT PEAK:	10-12 minutes
RATE OF ASCENT/DESCENT:	60°C-100°C/minute
SUBSTRATE OF CALIBRATION:	96% alumina
THINNER:	ESL 413

8836/A 9711-E

ESL Affiliates

Japan: ESL-Nippon Company, Ltd. • Sukegawa Bldg. • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270
NipponSales@ESLNippon.com

China: Shanghai Agmet Electro-Science Laboratory Ltd. • Second Floor Bldg. 12A1 • #223 North Fe Te Road • Waigaoqiao Free Trade Zone • Shanghai, China
Tel: (011-86)-21-5866-0497 • Fax: (011-86)-21-5866-0497 • ShanghaiSales@ShanghaiESL.com

Europe: Agmet, Ltd. • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-987-3139 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

TYPICAL PROPERTIES

FIRED THICKNESS:		6-9 μm
RESISTIVITY:	8836	$\leq 6 \text{ m}\Omega/\text{square}$
	8836-A	$\leq 10 \text{ m}\Omega/\text{square}$
PRINTING RESOLUTION: (Line/Space)		125 μm x 125 μm
APPROXIMATE COVERAGE:		80-85 cm^2/gram
ADHESION: (90° pull, 2.0 mm x 2.0 mm pads, 80 Au/20 Sn solder)		
	Initial pull strength:	30-40 N
	Aged 48 hours at 150°C:	$\geq 20 \text{ N}$
THERMOSONIC WIRE BONDING: (125°C bonding temperature)		
	(25 μm Au)	8836 6-9 grams
		8836-A 5-8 grams
	(50 μm Au)	8836 20-26 grams
		8836-A 19-25 grams
ULTRASONIC AI WIRE BOND: (25 μm , 1% Si, Al wire)		
	Initial pull strength:	8836 7-9 grams
		8836-A 6-10 grams
	Aged 48 hours at 150°C:	8836 4-7 grams
		8836-A 5-6 grams
	Aged 200 hours at 150°C:	8836 3-4 grams
CONTACT RESISTANCE: (Change in contact resistance of Al bonds, 1000 hours at 150°C)		
	8836-A	Insignificant
EUTECTIC DIE BONDING:		Excellent
COMPATIBILITY:	ESL 3900, 3980, R-300-A and D-R-300-B	
	ESL 4905-C, 4905-CH, 4911	

8836/A 9711-E

CAUTION: Proper industrial safety precautions should be exercised in using these products. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged contact with skin or inhalation of any vapors emitted during use or heating of these compositions. The use of safety eye goggles, gloves or hand protection creams is recommended. Wash hands or skin thoroughly with soap and water after using these products. Do not eat or smoke in areas where these materials are used. Refer to appropriate MSDS sheet.

DISCLAIMER: The product information and recommendations contained herein are based on data obtained by tests we believe to be accurate, but the accuracy and completeness thereof is not guaranteed. No warranty is expressed or implied regarding the accuracy of these data, the results obtained from the use hereof, or that any such use will not infringe any patent. Electro-Science assumes no liability for any injury, loss, or damage, direct or consequential arising out of its use by others. This information is furnished upon the condition that the person receiving it shall make their own tests to determine the suitability thereof for their particular use, before using it. User



ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625, U.S.A

T: 610-272-8000
F: 610-272-6759

www.electroscience.com

POLYMER SILVER CONDUCTOR

1901-S

RoHS Compliant*

Polymer Silver For Low Temperature Substrates

ESL 1901-S is a silver-filled, flexible resin material designed for use as a conductor on low-temperature substrates. This silver conductor may be used in the manufacture of four and five wire analogue resistive touch panels, for printed antennas in RFID applications and as conductors in flexible solar cells. After screen-printing and curing the silver film remains reasonably flexible and the resistance of the conductor remains constant over time. This versatile polymer has also been successfully used on other substrates such as cloth.

PASTE DATA

Rheology:	Thixotropic, screen-printable paste
Viscosity: (Brookfield RVT, 1 rpm, No. 6 spindle, 25.5 ± 0.5 °C)	170 ± 10 Pa.s
Shelf Life (at 5 - 25 °C):	6 months

PROCESSING

Screen Mesh, Emulsion:	200 or 325 S/S, 25 µm
Curing Schedule:	125°C / 10 min
Substrate for Calibration:	PVC plastic card
Thinner:	ESL 659

ESL Europe 1901-S 0706-F

ESL Affiliates

ESL Europe (Agmet Ltd) • 8 Commercial Road • Reading • Berkshire • England • RG2 0QZ • Tel: +44 (0) 118 918 2400 • Fax: +44 (0) 118 986 7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

ESL Nippon • Sukegawa Bldg. • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: +81-3-3864-8521 • Fax: +81-3-3864-9270 • Sales@ESL-Nippon.co.jp

ESL China • Room #1707, Tower A, City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 • Tel: +86-21-6237-0336 and 0337 • Fax: +86-21-6237-0338
ESLChina@eslshanghai.net

See Caution and Disclaimer on other side.

TYPICAL PROPERTIES

Cured Thickness: (measured on a 100 mm x 0.25 mm conductor track)	25 - 35 μm
Approximate Coverage:	100 cm^2/g
Resistivity: (measured on a 100 mm x 0.25 mm conductor track)	< 20 $\text{m}\Omega/\square$
Printing Resolution: (line/space)	0.25 mm / 0.25 mm

ESL Europe 1901-S 0706-F

*None of the six substances referred to in the RoHS Directive (2002/95/EC) are used in the formulation of this product.

CAUTION: Proper industrial safety precautions should be exercised in using these products. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged contact with skin or inhalation of any vapours emitted during use or heating of these compositions. The use of safety eye goggles, gloves or hand protection creams is recommended. Wash hands or skin thoroughly with soap and water after using these products. Do not eat or smoke in areas where these materials are used. Refer to appropriate MSDS sheet.

DISCLAIMER: The product information and recommendations contained herein are based on data obtained by tests we believe to be accurate, but the accuracy and completeness thereof is not guaranteed. No warranty is expressed or implied regarding the accuracy of these data, the results obtained from the use hereof, or that any such use will not infringe any patent. ElectroScience assumes no liability for any injury, loss, or damage, direct or consequential, arising out of its use by others. This information is furnished upon the condition that the person receiving it shall make his own tests to determine the suitability thereof for his particular use, before using it. User assumes all risk and liability whatsoever in connection with his intended use. ElectroScience's only obligation shall be to replace such quantity of the product proved defective.



ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625, U.S.A

T: 610-272-8000
F: 610-272-6759

www.electroscience.com

VEHICLE

400

RoHS Compliant*

ESL 400 Vehicle is used as an additive to ESL pastes in order to reduce viscosity without losing paste performance.

PRODUCT DATA

Rheology:

Syrup-like consistency

Appearance:

Viscous liquid

PROCESSING

Addition to paste:

stirred in as required to lower viscosity

(usually up to 2% is used, however more may be used if the final product suits the application)

ESL Europe 400 Vehicle 1211-A

ESL Affiliates

ESL Europe (Agmet Ltd) 8 Commercial Road, Reading, Berkshire, RG2 0QZ, England • Tel: +44 (0) 118 918 2400 • Fax: +44 (0) 118 986 7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

ESL Nippon No.2 Ueno Building 712 (Expert Office Shin Yokohama) 3-7-18 Shin Yokohama, Kouhoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, 222-0033 Japan
Tel: +81-3-3864-8521 • Fax: +81-3-3864-9270 • Sales@ESL-Nippon.co.jp

ESL China Room #2712, Far East International Plaza, No.317 Xianxia Road, Changning District, Shanghai, China 200051
Tel: +86-21-6237-0336 • Fax: +86-21-6237-0338 • ESLChina@eslshanghai.net

ESL Taiwan 14F, No. 168, Tun Hwa N. Road, Sungsan District, Taipei, Taiwan • Tel: +886-975-553-612 • dshih@esl-taipei.com

ESL in Korea AMT, #109-405, 85(4/2), Bakdal 2-Dong, Manan-Ku, Anyang-Si, KyunggiDo, South Korea • Tel: +82-31-466-0651 • Fax: +82-31-466-0658 • yumikim@esl-amt.co.kr

See Caution and Disclaimer on next page.



ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625, U.S.A

T: 610-272-8000
F: 610-272-6759

www.electroscience.com

PROTECTIVE POLYMER COATING

244-T

RoHS Compliant*

ESL 244-T is a screen-printable resin coating. This coating may be used to protect silver polymer on glass substrates.

PASTE DATA

Rheology:	Thixotropic, screen-printable paste
Viscosity: (Brookfield RVT, 10 rpm No. 7 spindle, 25.5 ± 0.5 °C)	100 ± 20 Pa.s
Shelf Life (20 - 25 °C):	6 months

PROCESSING

Screen Mesh, Emulsion:	200 S/S, 38 µm
Curing Schedules:	125°C / 5 - 15 min
Substrate for Calibration:	Glass
Thinner:	ESL 110

ESL Europe 244-T 0705-A

ESL Affiliates

ESL Europe (Agmet Ltd) • 8 Commercial Road • Reading • Berkshire • England • RG2 0QZ • Tel: +44 (0) 118 918 2400 • Fax: +44 (0) 118 986 7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

ESL Nippon • Sukegawa Bldg. • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: +81-3-3864-8521 • Fax: +81-3-3864-9270 • Sales@ESL-Nippon.co.jp

ESL China • Room #1707, Tower A, City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 • Tel: +86-21-6237-0336 and 0337 • Fax: +86-21-6237-0338
ESLChina@eslshanghai.net

See Caution and Disclaimer on other side.

TYPICAL PROPERTIES

Cured Thickness: (1 layer measured on glass)	10 - 15 μm
Approximate Coverage:	120 cm^2 / g

ESL Europe 244-T 0705-A

*None of the six substances referred to in the RoHS Directive (2002/95/EC) are used in the formulation of this product.

CAUTION: Proper industrial safety precautions should be exercised in using these products. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged contact with skin or inhalation of any vapours emitted during use or heating of these compositions. The use of safety eye goggles, gloves or hand protection creams is recommended. Wash hands or skin thoroughly with soap and water after using these products. Do not eat or smoke in areas where these materials are used. Refer to appropriate MSDS sheet.

DISCLAIMER: The product information and recommendations contained herein are based on data obtained by tests we believe to be accurate, but the accuracy and completeness thereof is not guaranteed. No warranty is expressed or implied regarding the accuracy of these data, the results obtained from the use hereof, or that any such use will not infringe any patent. ElectroScience assumes no liability for any injury, loss, or damage, direct or consequential, arising out of its use by others. This information is furnished upon the condition that the person receiving it shall make his own tests to determine the suitability thereof for his particular use, before using it. User assumes all risk and liability whatsoever in connection with his intended use. ElectroScience's only obligation shall be to replace such quantity of the product proved defective.



ESL EUROPE
8 COMMERCIAL ROAD,
READING, ENGLAND RG2 0QZ
T: +44 (0) 118 9182400
F: +44 (0) 118 9867331
sales@esleurope.co.uk
www.electroscience.com



FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ N° 375

RÈGLEMENT: CE No. 1907/2006, Article 31
RÉVISION: 2
DATE DE REDACTION: 01.06.2015
DATE D'IMPRESSION: 02.03.2018

SECTION 1: IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/DU MÉLANGE ET DE LA SOCIÉTÉ/L'ENTREPRISE

1.1 Identificateurs de produit

Liant CV59

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Solvant

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

ESL Europe (Agmet Ltd)
8 Commercial Road
Reading
Berkshire
RG2 0QZ
Royaume-Uni.

Adresse e-mail: sds@esleurope.co.uk

1.4 Numéro d'appel d'urgence

UK: 0118 918 2400
International: +44 118 918 2400

Lundi - vendredi
8h00 à 16h30 (heure anglaise)
Langue anglaise

SECTION 2: IDENTIFICATION DES DANGERS

2.1 Classification de la substance ou du mélange

Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008

Cette substance n'est pas classée comme dangereuse selon la législation de l'Union européenne.

2.2 Contenance d'étiquette

Etiquetage en accord avec la réglementation (CE) No 1272/2008

N'est pas une substance dangereuse selon le SGH.

2.3 Autres dangers

L'évaporation des solvants durant les étapes de sérigraphie et de séchage

SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

Nature chimique: Résine époxy dispersée dans un solvant organique

3.1 Substance

Sans objet

3.2 Mélange

Réglementation (CE) No 1272/2008

CAS	NOM CHIMIQUE	%	CLASSIFICATION
N/D	Résine époxy	15 - 40	N/D
124-17-4	Acétate de Butyle diglycol	60 - 85	N/D

SECTION 4: PREMIERS SECOURS

4.1 Description des premiers secours

INHALATION	Déplacer la personne à l'air frais.
INGESTION	Rincer abondamment la bouche avec de l'eau. Solliciter des soins médicaux.
CONTACT AVEC LA PEAU	Laver les régions affectées avec de l'eau. Retirer les vêtements et chaussures contaminés.
CONTACT AVEC LES YEUX	Laver les régions affectées avec de l'eau. Oter les lentilles de contact. Solliciter des soins médicaux.

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

INHALATION	Irritation des voies respiratoires.
INGESTION	Problèmes gastriques tels que vomissements, diarrhées ou douleurs abdominales.
CONTACT AVEC LA PEAU	Irritation de la peau.
CONTACT AVEC LES YEUX	Irritation des yeux.

4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

Aucun

SECTION 5: MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

5.1 Moyens d'extinction

Dioxyde de carbone (CO₂), mousse, poudre sèche.

5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

Aucun

5.3 Conseils aux pompiers

Aucun

SECTION 6: MESURES À PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence

S'équiper de gants et vêtements de protection. Eviter de respirer les vapeurs. .

6.2 Précautions pour la protection de l'environnement

Eviter la pénétration dans les égouts et les eaux potables.

6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

Nettoyer dès que possible tout épandage, en le récoltant au moyen d'un produit absorbant. Eliminer le produit conformément aux réglementations locales. Utiliser des conteneurs de rejet adéquats.

6.4 Référence à d'autres sections

Section 13 - Considérations relatives à l'élimination

SECTION 7: MANIPULATION ET STOCKAGE

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Utiliser dans un environnement bien ventilé et éviter de respirer les vapeurs. S'équiper de vêtements de protection et de gants en caoutchouc et éviter tout contact avec la peau ou les yeux. Conserver à l'abri de toute source de chaleur. Ne pas manger, boire, fumer ou se maquiller durant l'utilisation de ce produit. Se laver les mains après utilisation. Les vêtements de travail doivent être lavés et rangés séparément des vêtements personnels. Ne pas respirer les vapeurs lors du séchage / cuisson.

7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités

Conserver dans un récipient hermétiquement fermé. Garder au sec. Entreposer à la température ambiante

7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)

Uniquement pour celle détaillée Section 1.2

SECTION 8: CONTRÔLES DE L'EXPOSITION/PROTECTION INDIVIDUELLE

8.1 Paramètres de contrôle

Aucun

8.2 Contrôles de l'exposition

A manipuler conformément aux normes d'hygiène industrielle et aux consignes de sécurité. Le produit ne doit être utilisé que dans des endroits bien ventilés avec aspiration vers l'extérieur. Toujours se laver les mains soigneusement après utilisation.

Protection des yeux et du visage:

Lunettes anti-éclaboussures ou des lunettes de sécurité conformes EN 166

Protection de la peau:

Porter des gants de protection pour éviter tout contact de la peau.

Protection du corps :

Se vêtir de vêtements de travail afin d'éviter toute souillure des effets personnels. Ces vêtements de travail doivent être lavés et rangés séparément des vêtements personnels.

Protection respiratoire:

En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.

SECTION 9: PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

a) Aspect	Uniforme, pâte visqueuse
b) Odeur	Très douce
c) Seuil olfactif	donnée non disponible
d) pH	donnée non disponible
e) Point de fusion/point de congélation	donnée non disponible
f) Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	246 °C (du solvant pur contenu dans la pâte.)
g) Point d'éclair	115 °C - (Cleveland en vase ouvert - du solvant pur contenu dans la pâte)
h) Taux d'évaporation donnée non disponible	donnée non disponible

i) Inflammabilité (solide, gaz)	donnée non disponible
j) Limites supérieure/inférieure d'inflammabilité ou d'explosivité	donnée non disponible
k) Pression de vapeur	donnée non disponible
l) Densité de vapeur	donnée non disponible
m) Densité relative	donnée non disponible
n) Hydrosolubilité	donnée non disponible
o) Coefficient de partage: n-octanol/eau	donnée non disponible
p) Température d'autoinflammabilité	donnée non disponible
q) Température de décomposition	donnée non disponible
r) Viscosité	donnée non disponible
s) Propriétés explosives	donnée non disponible
t) Propriétés comburantes	donnée non disponible

9.2 Autres informations concernant la sécurité

Aucun

SECTION 10: STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

10.1 Réactivité

Présente peu ou pas de réactivité avec les acides, bases ou agents oxydants.

10.2 Stabilité chimique

Stable dans les conditions de stockage recommandées.

10.3 Possibilité de réactions dangereuses

Donnée non disponible

10.4 Conditions à éviter

Donnée non disponible

10.5 Matières incompatibles

Donnée non disponible

10.6 Produits de décomposition dangereux

Donnée non disponible

SECTION 11: INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

11.1 Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité spécifique pour certains organes cibles:

exposition unique	donnée non disponible
exposition répétée	donnée non disponible

Danger par aspiration

donnée non disponible

SECTION 12: INFORMATIONS ÉCOLOGIQUES**12.1 Toxicité**

Donnée non disponible

12.2 Persistance et dégradabilité

Donnée non disponible

12.3 Potentiel de bioaccumulation

Donnée non disponible

12.4 Mobilité dans le sol

Donnée non disponible

12.5 Résultats des évaluations PBT et VPVB

Donnée non disponible

12.6 Autres effets néfastes

Donnée non disponible

SECTION 13: CONSIDÉRATIONS RELATIVES À L'ÉLIMINATION**13.1 Méthodes de traitement des déchets**

Produit / Emballages

Éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux. Détruire conformément aux règlements de sécurité locaux/nationaux en vigueur. Ce produit chimique peut être brûlé dans un incinérateur chimique équipé d'un système de postcombustion et d'épuration. Éliminer les emballages en tant que produit non utilisé.

SECTION 14: INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT**14.1 Numéro ONU**

ADR/RID, IMDG & IATA: Classé non dangereux au sens des réglementations de transport.

14.2 Nom d'expédition des Nations unies

ADR/RID: Marchandise non dangereuse

IMDG: Marchandise non dangereuse

IATA: Marchandise non dangereuse

14.3 Classe(s) de danger pour le transport

ADR/RID, IMDG & IATA: Classé non dangereux au sens des réglementations de transport.

14.4 Groupe d'emballage

ADR/RID, IMDG & IATA: Classé non dangereux au sens des réglementations de transport maritime et aérien.

14.5 Dangers pour l'environnement

ADR/RID: non

IMDG Marine polluant: non

IATA: non

14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur

Donnée non disponible

SECTION 15: INFORMATIONS RÉGLEMENTAIRES

Cette fiche de données de sécurité est conforme aux exigences du Règlement (CE) n ° 1907/2006.

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

Donnée non disponible

15.2 Évaluation de la sécurité chimique

Donnée non disponible

SECTION 16: AUTRES INFORMATIONS

Formation

Les utilisateurs doivent être formés à la manipulation du produit et de tous les produits ou équipements associés.

Information supplémentaire

La fiche technique de ce produit est disponible.

Les informations présentes dans ce document sont extraites des ouvrages REACH et de l'expérience acquise par ESL Europe sur le produit.

Annexe B

Annexes Chapitre III

Acquisition longue durée

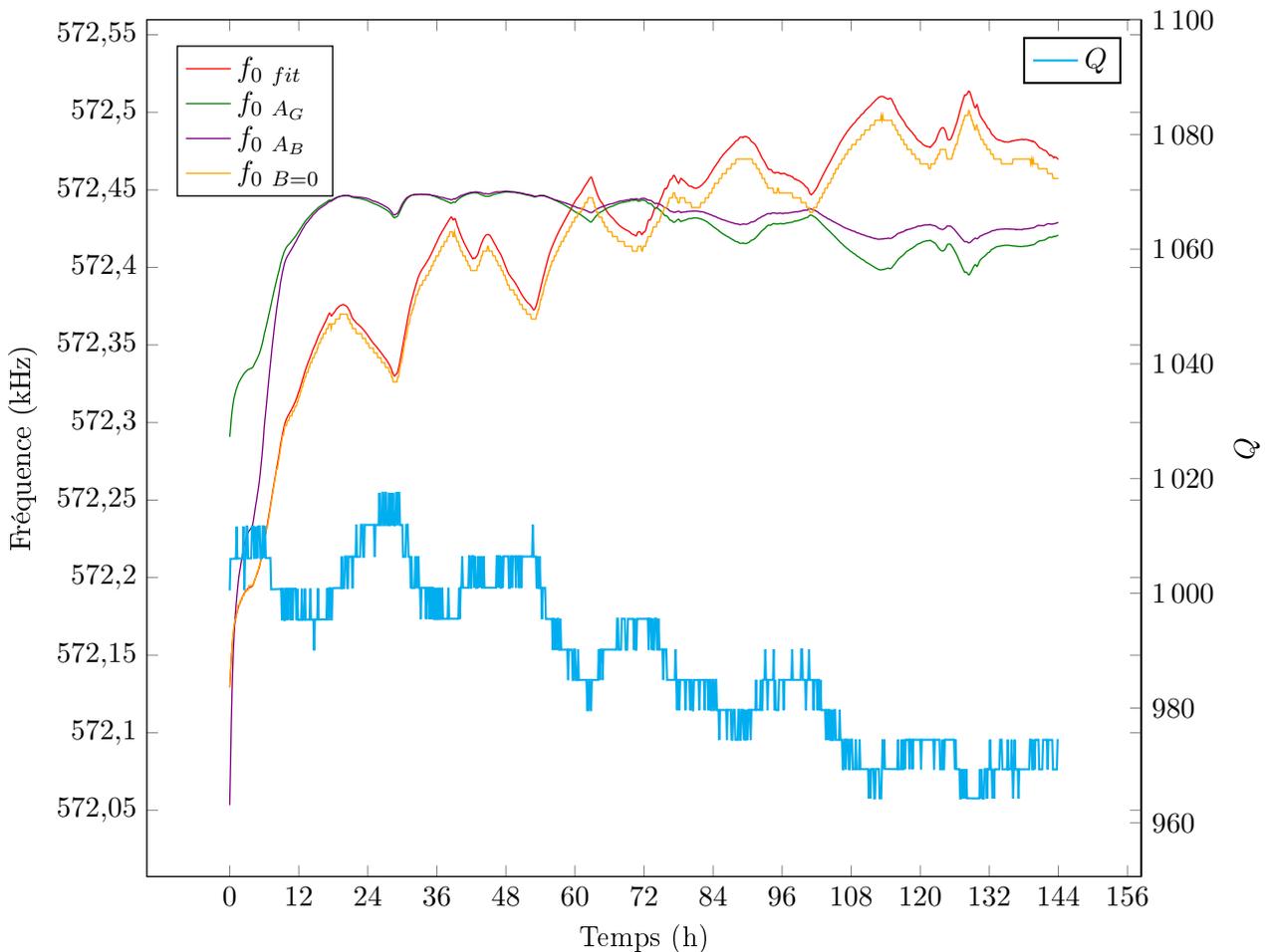


FIGURE B.1 – Évolution de la fréquence de résonance f_0 et du facteur de qualité Q au cours du temps. La fréquence de résonance présente une dérive, importante au début puis relativement stabilisée à partir de 12 heures. Les cycles jour/nuits sont également visibles, probablement à travers les variations de températures induites. Il est clair que f_0_{AG} et f_0_{AB} mesurent une fréquence qui diffère de celle trouvée avec f_0_{fit} et $f_0_{B=0}$, ceci probablement à cause de l'importante dérive initiale, Q ne variant que peu. Le bruit sur f_0_{fit} sur l'ensemble de la durée est de 2,8 Hz.

Analyseur de réseau en mode «gain-phase serie-through»

L'analyseur de réseau Agilent E5061B est utilisé en mode «gain-phase serie-through» car il permet la mesure d'impédance élevées et couvre toute la gamme de fréquence étudiée [181] (de 5 Hz à 30 MHz). La Figure B.2 illustre de fonctionnement de ce mode. Les broches **R** et **LF out** sont connectées, la mesure est effectuée entre les broches **T** et **R**.

Le Tableau B.1 liste les principaux paramètres de mesure utilisés pour les mesures effectuées dans ces travaux. Les noms de colonnes correspondent aux noms utilisés dans l'analyseur. «Averaging» correspond au nombre de balayages sur lequel est effectué la moyenne du signal, «Smooth» à une moyenne mobile sur X% de la fenêtre de fréquence, «Sweeping time» au temps pris pour un balayage de la plage de fréquence, et «Power» à la puissance en dBm injectée au niveau de **R**. La plage de fréquence change pour chaque dispositif, mais correspond, pour les mesures sur G et B à une fenêtre de 3 kHz à 10 kHz centrée sur la fréquence de résonance.

TABLE B.1 – Paramètres utilisés dans l'analyseur Agilent É5061B pour la mesure de différents paramètres.

Measure	Averaging	Data points	Smooth	Sweeping time (s)	Power (dBm)
G (T/R)	OFF	1601	OFF	16	-45
B (T/R)	OFF	1601	OFF	16	-45
C_p	16	1601	5%	16	-30



T R LF out

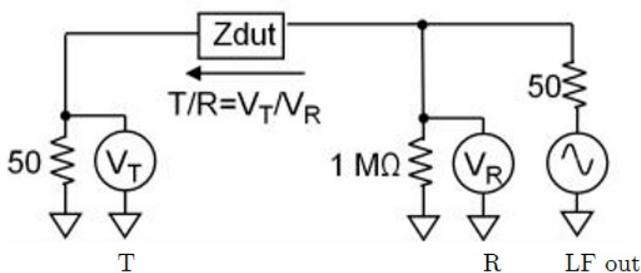


FIGURE B.2 – analyseur de réseau Agilent E5061B utilisé en mode «gain-phase serie-through».

Interfaces Labview

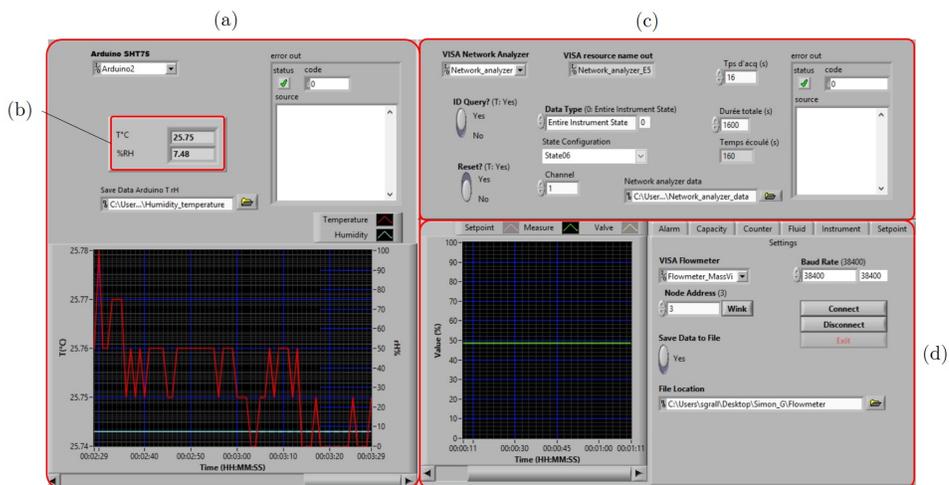


FIGURE B.3 – Interface Labview développé pour la mesure continue de f_0 avec un analyseur de réseau. (a) Bloc température/humidité, (b) Indicateur température/humidité, (c) Bloc Paramétrage de l’analyseur de réseau, (d) Bloc contrôle du débitmètre.

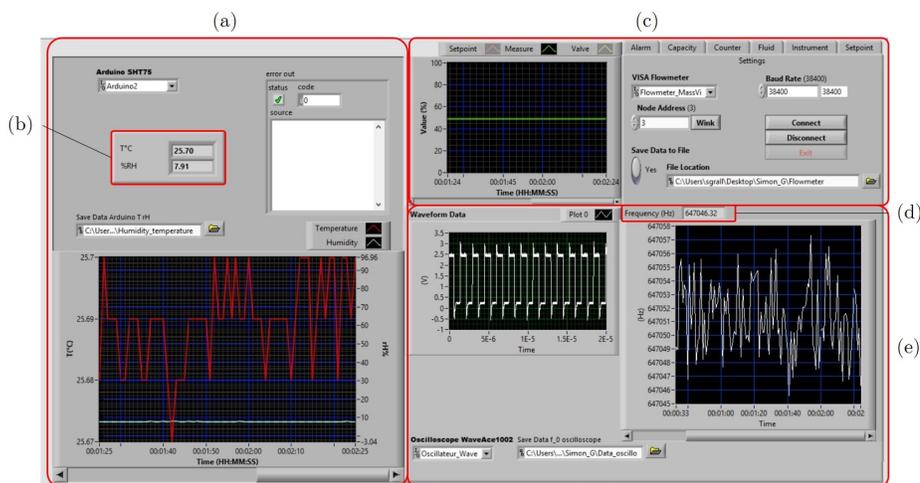


FIGURE B.4 – Interface Labview développé pour la mesure continue de f_0 avec la carte électronique associée à un oscilloscope. (a) Bloc température/humidité, (b) Indicateur température/humidité, (c) Bloc contrôle du débitmètre, (d) Indicateur de fréquence de résonance, (e) Bloc de contrôle de l’oscilloscope.

Dessins techniques : cellules d’acquisition fermées

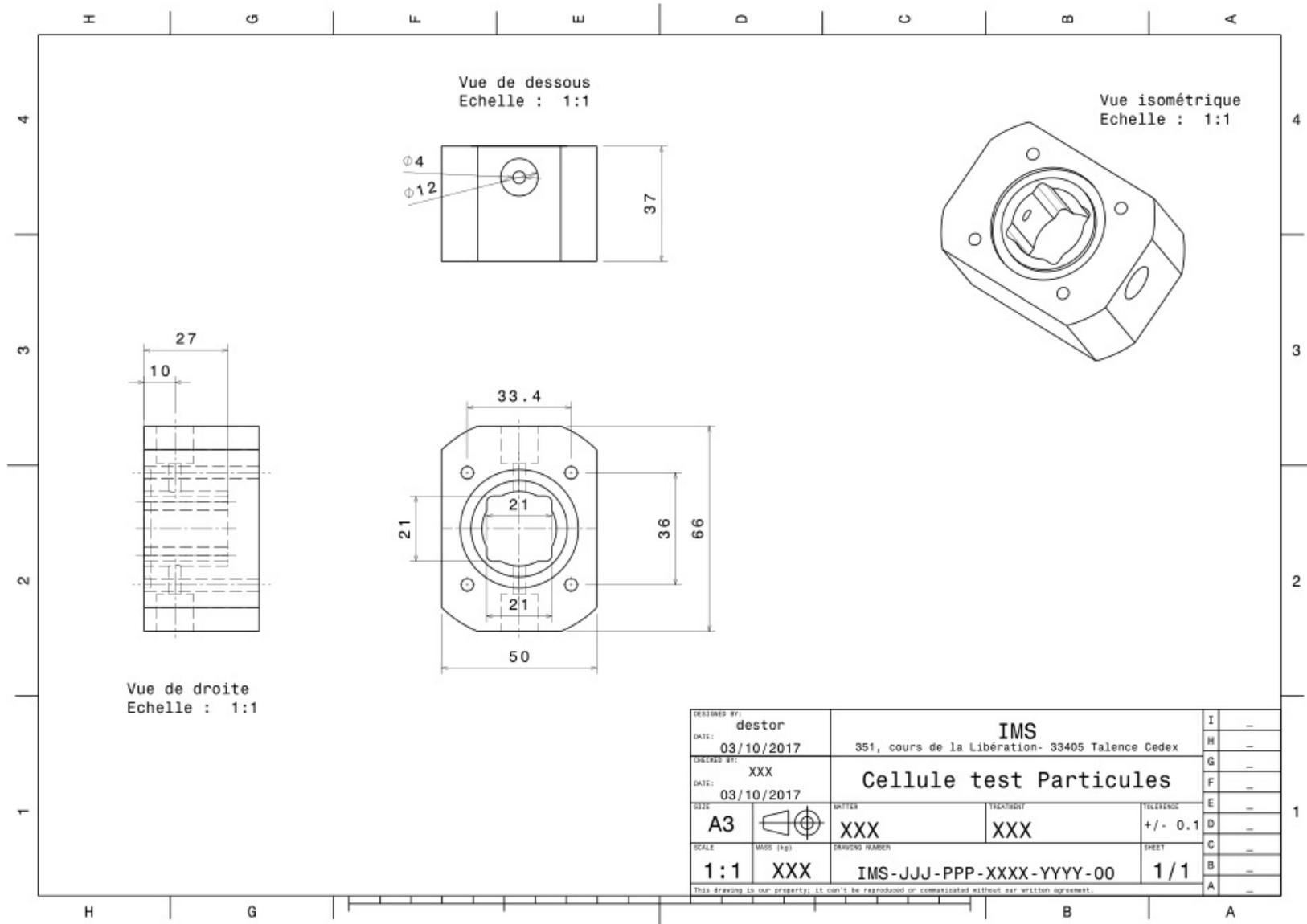


FIGURE B.5 – Plan de la partie principale de la cellule fermée décrite section 3.3.2.b, Figure III.16. Les dimensions sont en millimètres. Réalisée par Serge Destor, Laboratoire IMS.

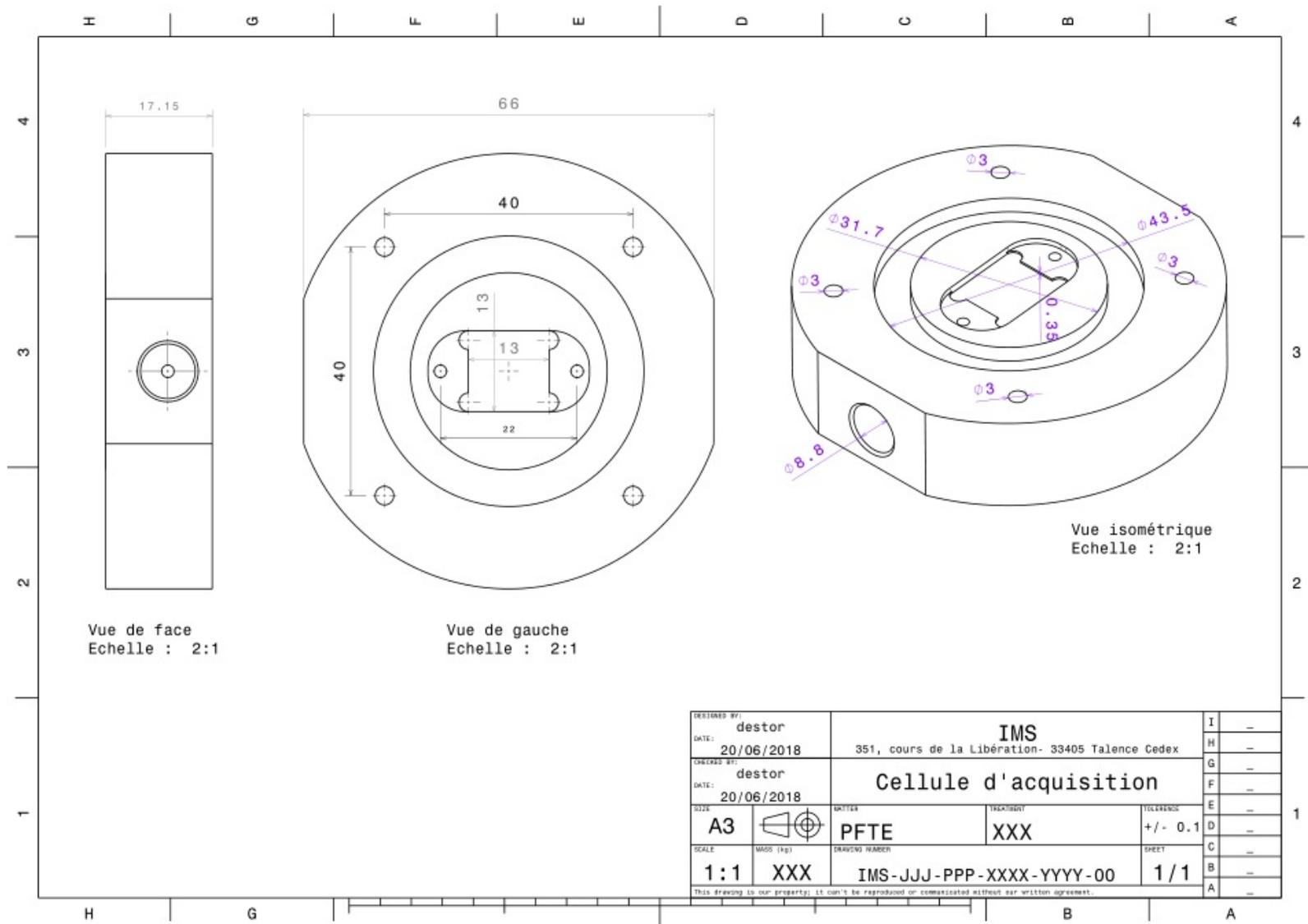
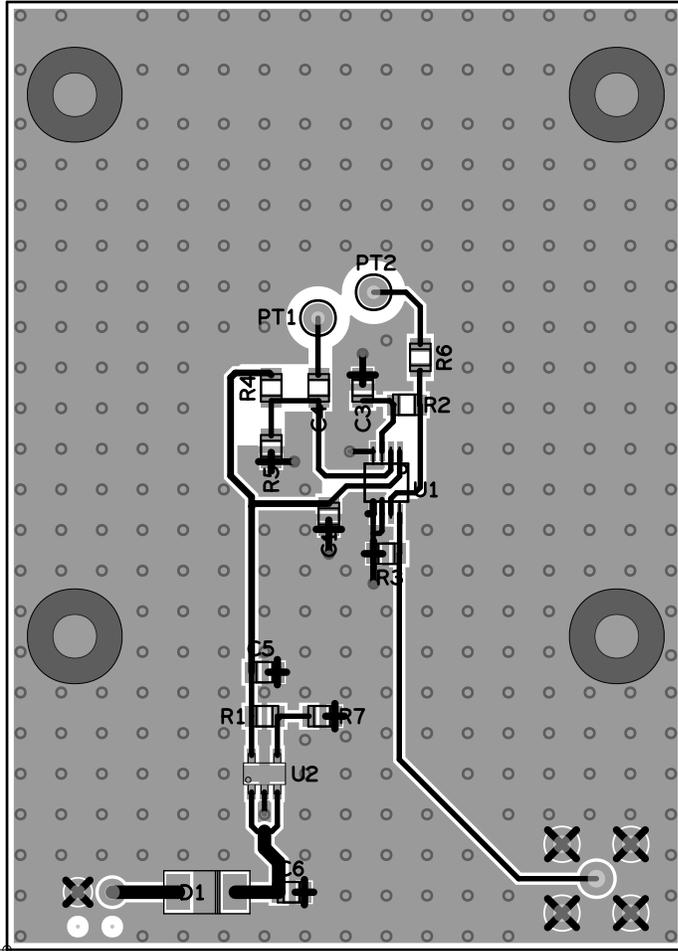


FIGURE B.6 – Plan de la partie principale de la cellule fermée décrite section 3.3.2.b, Figure III.18. Les dimensions sont en millimètres. Réalisée par Serge Destor, Laboratoire IMS.

Schéma de la carte électronique

Ci-après le schéma et le dessin du PCB de la carte électronique fabriquée et décrite section 3.3.3.

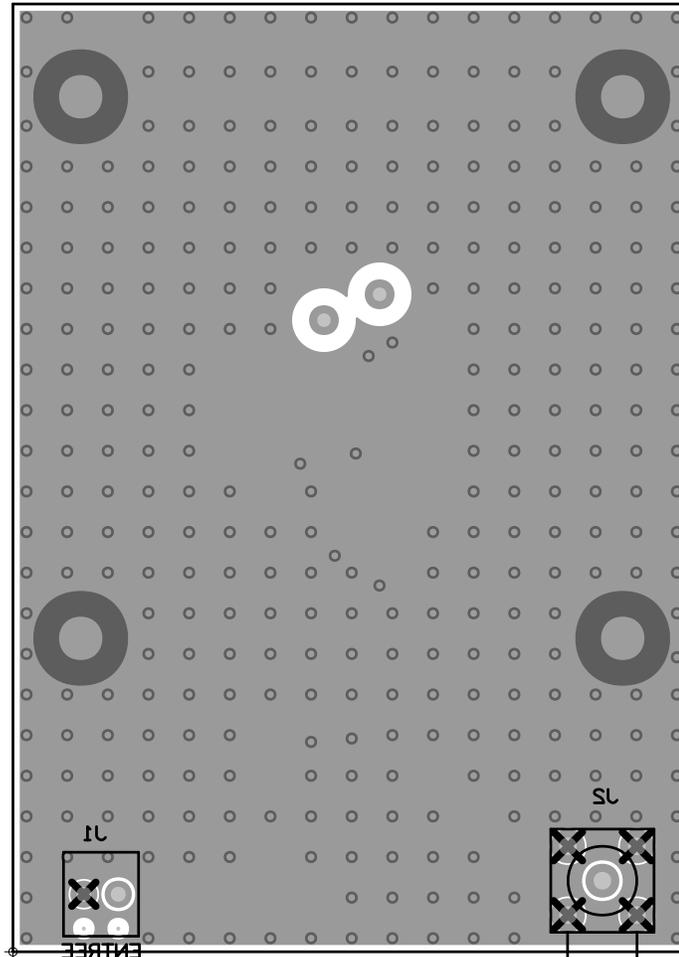
ART FILM - TOP



SIDE TOP CARTE uPOUTREV1 EBA4985V1 19/11/2018

ART FILM - TOP

ART FILM - BOTTOM



810S\11\01 1V2804B3 1VOUTREV1 EBA4982V1 19\11\5018 SIDE BOT CARTE uPOUTREV1 EBA4982V1 19\11\5018

ART FILM - BOTTOM

Annexe C

Annexes Chapitre IV

Second test sur banc à agitation magnétique

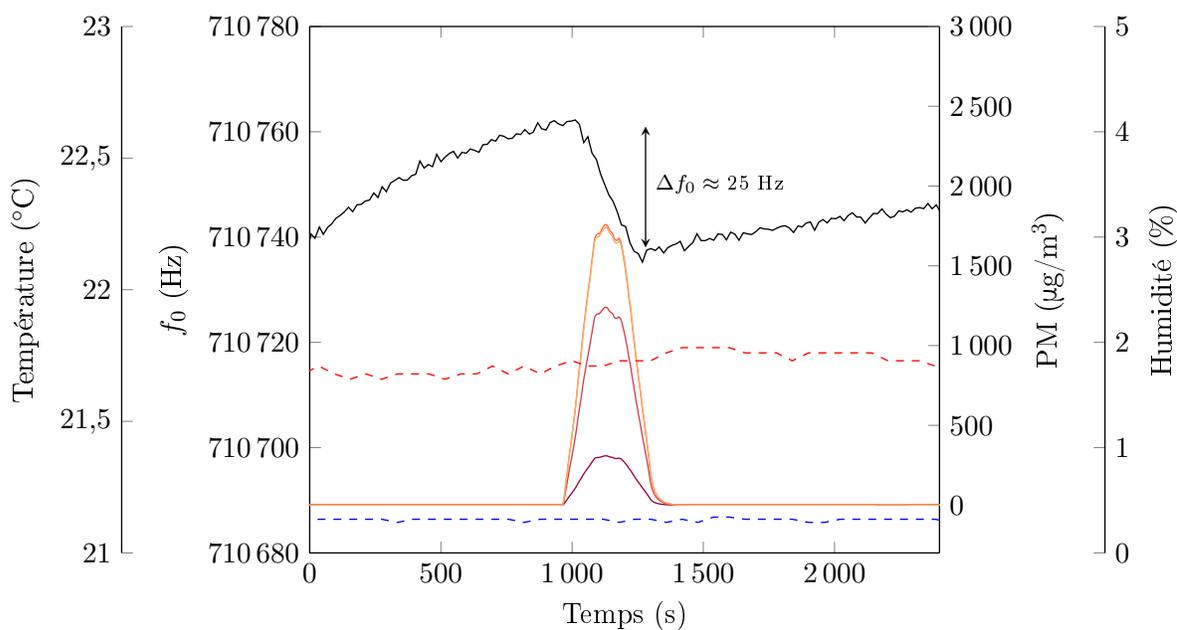


FIGURE C.1 – Test avec le banc de test à agitation magnétique. Les particules sont mises en mouvement avec un mélangeur magnétique mis en marche pendant 4 minutes. Les concentrations en PM sont à multiplier par $\frac{1,6}{0,1} = 16$ en raison de la dilution avant l'entrée dans l'analyseur de particules.
(— f_0 , — PM1, — PM2.5, — PM4, — PM10, - - - T° , - - - HR.)

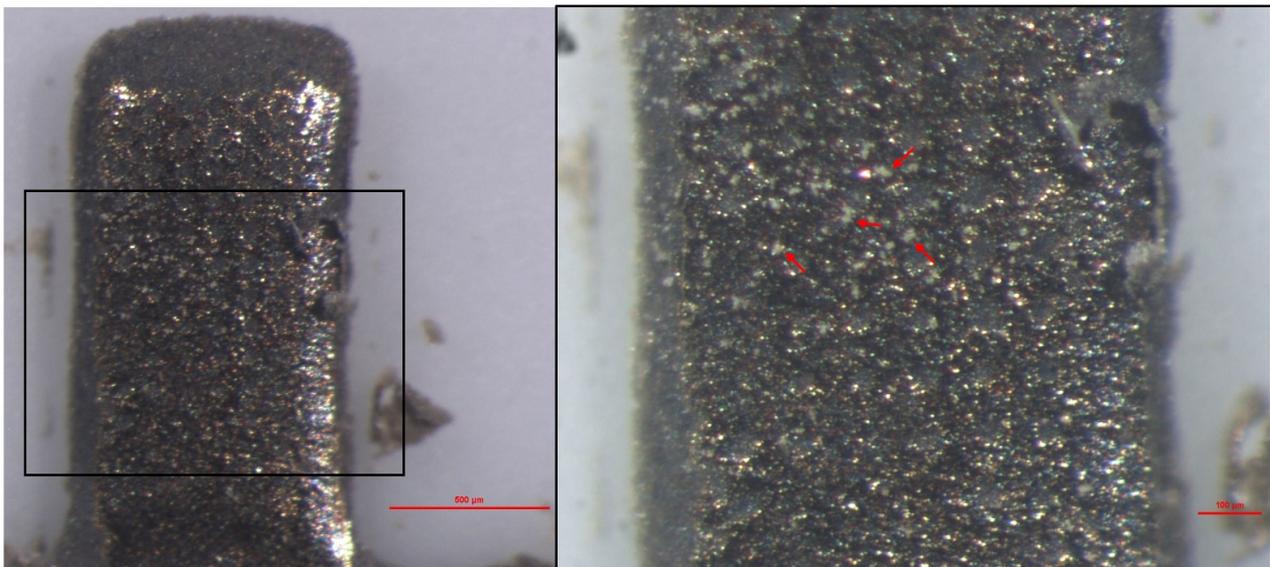


FIGURE C.2 – Photos de la micropoutre $2 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}^3$ utilisée dans l'expérience utilisant l'agitation magnétique décrite section 4.2.3, Figure IV.18. Des particules blanches sont visibles (flèches rouges) sur la photo de droite.

Bibliographie

- [1] Rhodes Michael L., Krafthefer Brian C., Ma Hongbin, and Kittelson David B. *Particulate matter sensor*, 12 2003. US Patent No. US20050145023A1, Honeywell International Inc, University of Minnesota.
- [2] Mizoguchi H. and T. Fujiwara. *Exhaust particulate matter measuring apparatus*, 5 2006. US Patent No. US20090094963A1, Toyota Motor Corp.
- [3] Aida Makoto and Yokoyama Hitoshi. *Particulate matter emission detection device of internal combustion engine*, 2 2007. JP Patent No. JP2008190502A, Nissan Motor Co Ltd.
- [4] D. C. Weber. *Method and System for Resistive-Type Particulate Matter Sensors*, 11 2016. US Patent No. 20160320285A1, Ford Global Technologies.
- [5] G Eranna, B C Joshi, D P Runthala, and Gupta. Oxide materials for development of integrated gas sensors — a comprehensive review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, pages 111–188, 2004.
- [6] M. Maute, S. Raible, F.E. Prins, D.P. Kern, H. Ulmer, U. Weimar, and W. Göpel. Detection of volatile organic compounds (VOCs) with polymer-coated cantilevers. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 58(1-3) :505–511, 1999.
- [7] J. Lee, J. Jang, D. Akin, C. A. Savran, and R. Bashir. Real-time detection of airborne viruses on a mass-sensitive device. *Applied Physics Letters*, 93(1) :8–11, 2008.
- [8] D. R. P. Morris, J. Fatisson, A. L. J. Olsson, N. Tufenkji, and A. R. Ferro. Real-time monitoring of airborne cat allergen using a QCM-based immunosensor. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 190 :851–857, 2014.
- [9] M. A. Urbiztondo, A. Peralta, I. Pellejero, J. Sesé, M. P. Pina, I. Dufour, and J. Santamaría. Detection of organic vapours with Si cantilevers coated with inorganic (zeolites) or organic (polymer) layers. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 171-172 :822–831, 2012.
- [10] J. Amírola, A. Rodríguez, L. Castañer, J. P. Santos, J. Gutiérrez, and M. C. Horrillo. Micro-machined silicon microcantilevers for gas sensing applications with capacitive read-out. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 111-112(SUPPL.) :247–253, 2005.
- [11] R. Lakhmi, H. Debéda, I. Dufour, C. Lucat, and M. Maglione. Study of screen-printed PZT cantilevers both self-actuated and self-read-out. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11(2) :311–320, 2014.

- [12] W. Pang, H. Zhao, E. S. Kim, H. Zhang, H. Yu, and X. Hu. Piezoelectric microelectromechanical resonant sensors for chemical and biological detection. *Lab on a Chip*, 12(1) :29, 2012.
- [13] P. Clément, E. Del Castillo Perez, O. Gonzalez, R. Calavia, C. Lucat, E. Llobet, and H. Debéda. Gas discrimination using screen-printed piezoelectric cantilevers coated with carbon nanotubes. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 237 :1056–1065, 2016.
- [14] Reza Abdolvand, Behraad Bahreyni, Joshua Lee, and Frederic Nabki. Micromachined Resonators : A Review. *Micromachines*, 7(9) :160, 2016.
- [15] F. M. Battiston, J. P. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, Ch Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, and H. J. Güntherodt. A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 77(1-2) :122–131, 2001.
- [16] Byung S. Joo, Jeung S. Huh, and Duk Dong Lee. Fabrication of polymer SAW sensor array to classify chemical warfare agents. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 121(1) :47–53, 2007.
- [17] V. Ferrari, D. Marioli, A. Taroni, and E. Ranucci. Multisensor array of mass microbalances for chemical detection based on resonant piezo-layers of screen-printed PZT. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 68(1) :81–87, 2000.
- [18] Cliff I. Davidson, Robert F. Phalen, and Paul A. Solomon. Airborne particulate matter and human health : A review. *Aerosol Science and Technology*, 39(8) :737–749, 2005.
- [19] Michelle L Bell and Tracey Holloway. Global impacts of particulate matter air pollution. *Environmental Research Letters*, 2(4) :045026, 2007.
- [20] World Health Organisation (WHO). Who air quality guideline values : Particulate matters (pm). [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health), 2018.
- [21] World Bank. Understanding air pollution and the way it is measured. <http://www.worldbank.org/en/news/feature/2015/07/14/understanding-air-pollution-and-the-way-it-is-measured>. Consulté le : 27/01/2019.
- [22] P.H. McMurry. Chapter 17 a review of atmospheric aerosol measurements. *Developments in Environmental Science*, 1(C) :443–517, 2002.
- [23] P. a Solomon and C. Sioutas. Continuous and semicontinuous monitoring techniques for particulate matter mass and chemical components : a synthesis of findings from EPA’s Particulate Matter Supersites Program and related studies. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 58(2) :164–195, 2008.
- [24] European Environment Agency. Emissions of primary particles. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emissions-of-primary-particles-and-5/>. Consulté le : 14/12/2018.
- [25] European Environment Agency. Main anthropogenic air pollutant emissions. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/main-anthropogenic-air-pollutant-emissions/>. Consulté le : 13/12/2018.

- [26] Copernicus Atmosphere Monitoring Service. Particulate matter forecasts. <https://atmosphere.copernicus.eu/charts/cams/particulate-matter-forecasts>. Consulté le : 27/01/2019.
- [27] L A Jimoda. Effects of Particulate Matter On Human Health, The Ecosystem, Climate and Materials : A Review. *Facta Universitatis*, 9(1) :27–44, 2012.
- [28] Sung Yul Chu and Sung Eun Jo. A Feasibility Demonstration of a Sensing Control Unit for Measurement of Large Capacitance for Particulate Matter Sensor. *SAE International*, 2018.
- [29] Takeyuki Kamimoto. A review of soot sensors considered for on-board diagnostics application. *International Journal of Engine Research*, 2017.
- [30] Robert Bosch GmbH. Particulate matter sensor. <https://www.bosch-mobility-solutions.com/en/products-and-services/passenger-cars-and-light-commercial-vehicles/powertrain-systems/after-treatment-of-exhaust-gases/particulate-matter-sensor/>, 2018.
- [31] S Binnig, S Fuchs, C A Robles Collantes, and H Volpp. Sensors and Actuators B : Chemical Exhaust gas condensate – formation , characterization and influence on platinum measuring electrodes in diesel vehicles. *Sensors & Actuators : B. Chemical*, 242(x) :1251–1258, 2017.
- [32] Gerard W Malaczynski and Gregory Roth. Real-time Sensing of Particulate Matter in a Vehicle Exhaust System. *SAE Int. J. Passeng. Cars – Electron. Electr. Syst.*, 10 :216–230, 2018.
- [33] G Hagen, M Feulner, R Werner, M Schubert, A Müller, and G Rieß. Sensors and Actuators B : Chemical Capacitive soot sensor for diesel exhausts. *Sensors & Actuators : B. Chemical*, 236 :1020–1027, 2016.
- [34] D. Grondin, A. Westermann, P. Breuil, J.P. Viricelle, and P. Vernoux. Influence of key parameters on the response of a resistive soot sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 236 :1036–1043, 2016.
- [35] M. Carminati, L. Pedalà, E. Bianchi, F. Nason, G. Dubini, L. Cortelezzi, G. Ferrari, and M. Sampietro. Capacitive detection of micrometric airborne particulate matter for solid-state personal air quality monitors. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 219 :80–87, 2014.
- [36] Yoshinobu Yoshihara, Takaya Suzuki, Keita Tominaga, Keiichiro Aoki, and Hiroki Nishijima. Development of an On-Board PM Sensor for the OBD System Based on an Electrochemical Polarization. *Society of Automotive Engineers of Japan*, 5(1) :337–342, 2012.
- [37] Y. B. Shen, T. Harada, S. Teranishi, and T. Hibino. A solid-state particulate matter sensor based on electrochemical oxidation of carbon by active oxygen. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 162(1) :159–165, 2012.
- [38] Liangyun Yu, Qin Xu, Dangqin Jin, Qi Zhang, Airong Mao, Yun Shu, Bingyi Yan, and Xiaoya Hu. Highly sensitive electrochemical determination of sulfate in PM 2.5 based on the formation of heteropoly blue at poly- L -lysine-functionalized graphene modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, 294 :122–131, 2016.

- [39] Jaruan Mettakoonpitak, John Mehaffy, John Volckens, and Charles S Henry. AgNP / Bi / Nafion-modified Disposable Electrodes for Sensitive Zn (II), Cd (II), and Pb (II) Detection in Aerosol. *Electroanalysis*, 29(3) :880–889, 2017.
- [40] L. Wald and J. M. Baleynaud. Observing air quality over the city of nantes by means of landsat thermal infrared data. *International Journal of Remote Sensing*, 20(5) :947–959, 1999.
- [41] J. Amanollahi, C. Tzanis, A. M. Abdullah, M. F. Ramli, and S. Pirasteh. Development of the models to estimate particulate matter from thermal infrared band of Landsat Enhanced Thematic Mapper. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(6) :1245–1254, 2013.
- [42] Changqing Lin, Ying Li, Zibing Yuan, Alexis K.H. Lau, Chengcai Li, and Jimmy C.H. Fung. Using satellite remote sensing data to estimate the high-resolution distribution of ground-level PM_{2.5}. *Remote Sensing of Environment*, 156 :117–128, 2015.
- [43] Pawan Gupta, Sundar A. Christopher, Jun Wang, Robert Gehrig, Yc Lee, and Naresh Kumar. Satellite remote sensing of particulate matter and air quality assessment over global cities. *Atmospheric Environment*, 40(30) :5880–5892, 2006.
- [44] Tan Chen, Shulin Deng, and Manchun Li. Spatial Patterns of Satellite-Retrieved PM_{2.5} and Long-Term Exposure Assessment of China from 1998 to 2016. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(12) :2785, 2018.
- [45] Hao Xu, Matthew J. Bechle, Meng Wang, Adam A. Szpiro, Sverre Vedal, Yuqi Bai, and Julian D. Marshall. National PM_{2.5} and NO₂ exposure models for China based on land use regression, satellite measurements, and universal kriging. *Science of the Total Environment*, 655(2) :423–433, 2019.
- [46] Luke D. Knibbs, Aaron Van Donkelaar, Randall V. Martin, Matthew J. Bechle, Michael Brauer, David D. Cohen, Christine T. Cowie, Mila Dirgawati, Yuming Guo, Ivan C. Hanigan, Fay H. Johnston, Guy B. Marks, Julian D. Marshall, Gavin Pereira, Bin Jalaludin, Jane S. Heyworth, Geoffrey G. Morgan, and Adrian G. Barnett. Satellite-Based Land-Use Regression for Continental-Scale Long-Term Ambient PM_{2.5} Exposure Assessment in Australia. *Environmental Science and Technology*, 52(21) :12445–12455, 2018.
- [47] Yongquan Zhao, Bo Huang, Andrea Marinoni, and Paolo Gamba. High spatiotemporal resolution PM_{2.5} concentration estimation with satellite and ground observations : A case study in New York City. *2018 IEEE International Conference on Environmental Engineering (EE)*, pages 1–5, 2018.
- [48] TSI Incorporated. Dust monitors. <https://www.tsi.com/products/aerosol-and-dust-monitors/dust-monitors/>, 2018.
- [49] Palas GmbH. Fine dust monitoring devices. <https://www.palas.de/en/product/finedustmonitors>, 2018.
- [50] Sensirion AG Switzerland. Environmental sensors. <https://www.sensirion.com/en/environmental-sensors/>, 2018.

- [51] Honeywell. <https://sensing.honeywell.com/sensors/particle-sensors/hpm-series>, 2018.
- [52] Adafruit. "pm25 air quality sensor". <https://learn.adafruit.com/pm25-air-quality-sensor/overview>, 2018.
- [53] Robert Schrobenauser, Rainer Strzoda, Maximilian Fleischer, Alexander Hartmann, and Markus-Christian Amann. Detection of the mass of fine particulate matter using light scattering and inertial filtering in a miniaturized sensor setup. *Measurement Science and Technology*, 25(3) :035103, 2014.
- [54] Di Liu, Qiang Zhang, Jingkun Jiang, and Da-ren Chen. Performance calibration of low-cost and portable particular matter (PM) sensors. *Journal of Aerosol Science*, 112(March) :1–10, 2017.
- [55] Berkeley Earth. Air quality real-time map. <http://berkeleyearth.org/air-quality-real-time-map/?z=2&x=22.00000&y=30.00000&m=h&c=y&f=n&r=h>. Consulté le : 27/01/2019.
- [56] Ryan Marks, Alastair Clarke, Carol Featherston, Christophe Paget, and Rhys Pullin. Lamb wave interaction with adhesively bonded stiffeners and disbonds using 3d vibrometry. *Applied Sciences*, 6(1), 2016.
- [57] Y. Tang, Z. Li, J. Ma, L. Wang, J. Yang, B. Du, Q. Yu, and X. Zu. Highly sensitive surface acoustic wave (SAW) humidity sensors based on sol-gel SiO₂ films : Investigations on the sensing property and mechanism. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 215 :283–291, 2015.
- [58] Sanju Thomas, Marina Cole, Farah H. Villa-López, and Julian W. Gardner. High frequency surface acoustic wave resonator-based sensor for particulate matter detection. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 244 :138–145, 2016.
- [59] Maria Serena Chiriaco, Silvia Rizzato, Elisabetta Primiceri, Sandro Spagnolo, Anna Grazia Monteduro, Francesco Ferrara, and Giuseppe Maruccio. Optimization of SAW and EIS sensors suitable for environmental particulate monitoring. *Microelectronic Engineering*, 202(June) :31–36, 2018.
- [60] Jiuling Liu, Wenchang Hao, Minghua Liu, Yong Liang, and Shitang He. A Novel Particulate Matter 2.5 Sensor Based on Surface Acoustic Wave Technology. *Applied Sciences*, 8(1) :82, 2018.
- [61] V. Ferrari and R. Lucklum. Overview of Acoustic-Wave Microsensors. In *Piezoelectric Transducers and Applications*, chapter 2, pages 39–62. Springer, 2008.
- [62] C. Caliendo, S. Sait, and F. Boubenider. Love-mode MEMS devices for sensing applications in liquids. *Micromachines*, 7(1) :1–13, 2016.
- [63] Q. Liu and A. J. Flewitt. On-chip temperature-compensated Love mode surface acoustic wave device for gravimetric sensing. *Applied Physics Letters*, 105(21), 2014.
- [64] Lyes Djoumi, Meddy Vanotti, and Virginie Blondeau-Patissier. Real time cascade impactor based on Surface Acoustic Wave delay lines for PM10 and PM2.5 mass concentration measurement. *Sensors (Switzerland)*, 18(1), 2018.
- [65] Yu Duan, Ye Chang, Ji Liang, Hongxiang Zhang, Xuexin Duan, Hao Zhang, Wei Pang, and Menglun Zhang. Wireless gas sensing based on a passive piezoelectric resonant sensor array through near-field induction. *Applied Physics Letters*, 109(26), 2016.

- [66] W. J. Staszewski, S. Mahzan, and R. Traynor. Health monitoring of aerospace composite structures - Active and passive approach. *Composites Science and Technology*, 69(11-12) :1678–1685, 2009.
- [67] Weipeng Xuan, Xingli He, Jinkai Chen, Wenbo Wang, Xiaozhi Wang, Yang Xu, Zhen Xu, Y. Q. Fu, and J. K. Luo. High sensitivity flexible Lamb-wave humidity sensors with a graphene oxide sensing layer. *Nanoscale*, 7(16) :7430–7436, 2015.
- [68] J. Black, A. Elium, R. White, M. Apte, L. Gundel, and R. Cambie. MEMS-Enabled miniaturized particulate matter monitor employing 1.6 GHz aluminum nitride thin-film bulk acoustic wave resonator (FBAR) and thermophoretic precipitator. *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 476–479, 2007.
- [69] I. Paprotny, P. Doering, F. and Solomon, R. White, and L. Gundel. Microfabricated air-microfluidic sensor for personal monitoring of airborne particulate matter : Design, fabrication, and experimental results. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 201 :506–516, 2013.
- [70] H. S. Wasisto, S. Merzsch, A. Waag, E. Uhde, T. Salthammer, and E. Peiner. Airborne engineered nanoparticle mass sensor based on a silicon resonant cantilever. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 180 :77–89, 2012.
- [71] B. Park, J. Hong, and S. Lee. Real-time detection of airborne dust particles using paddle-type silicon cantilevers. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 27(6) :3120, 2009.
- [72] Anja Boisen, Søren Dohn, Stephan Sylvest Keller, Silvan Schmid, and Maria Tenje. Cantilever-like micromechanical sensors. *Reports on Progress in Physics*, 74(3), 2011.
- [73] A. Hajjam, A. Rahafrooz, J. C. Wilson, and S. Pourkamali. Thermally actuated MEMS resonant sensors for mass measurement of micro/nanoscale aerosol particles. *Proceedings of IEEE Sensors*, pages 707–710, 2009.
- [74] Ting Yuan Liu, Chiao An Sung, Chien Hao Weng, Chia Chun Chu, Anurag A. Zope, Gayathri Pillai, and Sheng Shian Li. Gated CMOS-MEMS thermal-piezoresistive oscillator-based PM2.5 sensor with enhanced particle collection efficiency. *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2018-Janua(January) :75–78, 2018.
- [75] Z. J. Davis, W. Svendsen, and A. Boisen. Design, fabrication and testing of a novel MEMS resonator for mass sensing applications. *Microelectronic Engineering*, 84(5-8) :1601–1605, 2007.
- [76] Silvan Schmid, Maksymilian Kurek, and Anja Boisen. Towards airborne nanoparticle mass spectrometry with nanomechanical string resonators. *Proc. SPIE 8725, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications V*, 8725(September) :872525–872525–8, 2013.
- [77] H. Debéda, R. Lakhmi, C. Lucat, and I. Dufour. Use of the longitudinal mode of screen-printed piezoelectric cantilevers coated with PEUT for toluene detection : Comparison with silicon cantilevers. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 187 :198–203, 2013.

- [78] D. Hwang, Y. Chae, K. Hwang, J. Kang, and S. Lee. Fabrication and characterization of PZT (lead zirconate titanate) bridge-shaped resonator for mass sensing application. *Journal of Electroceramics*, 29(3) :225–234, 2012.
- [79] Qing Zhu. Microcantilever Sensors in Biological and Chemical Detections. *Sensors & transducers*, 125(2) :1–21, 2011.
- [80] Blake N. Johnson and Raj Mutharasan. Biosensing using dynamic-mode cantilever sensors : A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 32(1) :1–18, 2012.
- [81] Arash Hajjam and Siavash Pourkamali. Fabrication and characterization of MEMS-based resonant organic gas sensors. *IEEE Sensors Journal*, 12(6) :1958–1964, 2012.
- [82] Nicolas Ledermann, Paul Muralt, Jacek Baborowski, Martin Forster, and Jean Paul Pellaux. Piezoelectric Pb(Zrx, Ti1-x)O3 thin film cantilever and bridge acoustic sensors for miniaturized photoacoustic gas detectors. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(12) :1650–1658, 2004.
- [83] Karen Meloy Goeders, Jonathan S. Colton, and Lawrence A. Bottomley. Microcantilevers : Sensing chemical interactions via mechanical motion. *Chemical Reviews*, 108(2) :522–542, 2008.
- [84] V. Ferrari, D. Marioli, and A. Taroni. Thick-film resonant piezo-layers as new gravimetric sensors. *Measurement Science & Technology*, 8(1) :42–48, 1997.
- [85] Jiuxuan Zhao, Minliang Liu, Wen Wang, and Jin Xie. Airborne particulate matter classification and concentration detection based on 3D printed virtual impactor and quartz crystal microbalance sensor. *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2016-February :824–827, 2016.
- [86] K. S. Van Dyke. A determination of some of the properties of the piezo-electric quartz resonator. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 23(4) :386–392, 1934.
- [87] W. A. Marrison. The Evolution of the Quartz Crystal Clock. *Bell System Technical Journal*, 27(3) :510–588, 1948.
- [88] H. S. Wasisto, S. Merzsch, E. Uhde, A. Waag, and E. Peiner. Handheld personal airborne nanoparticle detector based on microelectromechanical silicon resonant cantilever. *Microelectronic Engineering*, 145 :96–103, 2015.
- [89] E. Mehdizadeh, V. Kumar, S. Pourkamali, J. Gonzales, and R. Abdolvand. A two-stage aerosol impactor with embedded MEMS resonant mass balances for particulate size segregation and mass concentration monitoring. In *IEEE SENSORS 2013 - Proceedings*, pages 4–7, 2013.
- [90] D. Liang, W. Shih, C. Chen, and C. Dai. A Miniature system for separating aerosol particles and measuring mass concentrations. *Sensors*, 10(4) :3641–3654, 2010.
- [91] Maribel Maldonado-Garcia, Varun Kumar, James C. Wilson, and Siavash Pourkamali. Chip-Scale Implementation and Cascade Assembly of Particulate Matter Collectors with Embedded Resonant Mass Balances. *IEEE Sensors Journal*, 17(6) :1617–1625, 2017.

- [92] Brandon P. Harrington, Reza Abdolvand, Arash Hajjam, James C. Wilson, and Siavash. Thin-film piezoelectric-on-silicon particle mass sensors. *2010 IEEE International Frequency Control Symposium, FCS 2010*, pages 238–241, 2010.
- [93] Radoslav Parashkov, Eike Becker, Thomas Riedl, Hans Hermann Johannes, and Wolfgang Kowalsky. Large area electronics using printing methods. *Proceedings of the IEEE*, 93(7) :1321–1329, 2005.
- [94] Frederik C. Krebs, Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, Ole Hagemann, Jan Alstrup, Torben D. Nielsen, Jan Fyenbo, Kaj Larsen, and Jette Kristensen. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4) :422–441, 2009.
- [95] Dino A. Pardo, Ghassan E. Jabbour, and Nasser Peyghambarian. Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light Emitting Devices. *Advanced Materials*, 12(17) :1249–1252, 2000.
- [96] Wijitar Dungchai, Orawon Chailapakul, and Charles S. Henry. A low-cost, simple, and rapid fabrication method for paper-based microfluidics using wax screen-printing. *Analyst*, 136 :77–82, 2011.
- [97] Howard D. Goldberg, Richard B. Brown, Dong P. Liu, and Mark E. Meyerhoff. Screen printing : a technology for the batch fabrication of integrated chemical-sensor arrays. *Sensors and Actuators : B. Chemical*, 21(3) :171–183, 1994.
- [98] Laura Gonzalez-Macia, Aoife Morrin, Malcolm R. Smyth, and Anthony J. Killard. Advanced printing and deposition methodologies for the fabrication of biosensors and biodevices. *Analyst*, 135(5) :845–867, 2010.
- [99] Louise M. Bierregaard, Tomasz Zawada, Erling Ringgaard, Ruichao Xu, Michele Guizzetti, Jan P. Bagge, and Lars N. Moesner. Cost-effective screen printed linear arrays for medical imaging fabricated using PZT thick films. *2015 IEEE International Ultrasonics Symposium, IUS 2015*, pages 1–4, 2015.
- [100] H. Debéda, C. Lucat, and V. Pommier-Budinger. Printed Piezoelectric Materials for Vibration-based Damage Detection. *Procedia Engineering*, 168 :708–712, 2016.
- [101] W Zhu, K Yao, and Z Zhang. Design and fabrication of a novel piezoelectric multilayer actuator by thick-film screen printing technology. *Sensors and Actuators A : Physical*, pages 149–153, 2000.
- [102] H. S. Wasisto, S. Merzsch, A. Waag, E. Uhde, T. Salthammer, and E. Peiner. Portable cantilever-based airborne nanoparticle detector. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 187 :118–127, 2013.
- [103] Nursabirah Jamel, Ahmed Almusallam, Dibin Zhu, Russel Torah, Kai Yang, John Tudor, and Steve Beeby. Screen-printed free-standing piezoelectric devices using low temperature process. In *Symposium on Design Test Integration and Packaging of MEMS and MOEMS*, 2015.

- [104] Claude Lucat, Patrick Ginet, Christophe Castille, Hélène Debéda, and Francis M enil. Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process. *Microelectronics Reliability*, 48(6) :872–875, 2008.
- [105] N.M. White and N.R. Harris. Fabrication and characterization of free-standing thick-film piezoelectric cantilevers for energy harvesting. *Measurement Science and Technology*, 20 :1977–1980, 2009.
- [106] LJ Golonka, M Buczek, Marko Hrovat, A Dziedzic, H Rouszczak, and Tomasz Zawada. Properties of PZT thick films made on LTCC. *Microelectronics International*, 22(2) :13–16, 2005.
- [107] Yoshihiko Imanaka. *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*. Springer, New York, 2005. Fujitsu Laboratories, Ltd. Japan.
- [108] H. Debéda, P. Clément, E. Llobet, and C. Lucat. One-step firing for electroded PZT thick films applied to MEMS. *Smart Materials and Structures*, 24(2) :25020, 2015.
- [109] Heli Jantunen, Tao Hu, Antti Uusim aki, and Seppo Lepp avuori. Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6) :1077–1081, 2004.
- [110] S.P. Beeby. *Printed thick-film mechanical microsystems (MEMS)*. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [111] A. J. Medesi, H. Meier, C. Megnin, and T. Hanemann. A novel Co-casting process for piezoelectric multilayer ceramics with silver inner electrodes. *Procedia Engineering*, 120 :124–129, 2015.
- [112] Maciej Sobocinski, David Bilby, David Kubinski, Jaco Visser, Mike Andersson, and Jari Juuti. SiC MOSFET soot sensor in a co-fired LTCC package. *Eurosensors*, 30 :2–5, 2016.
- [113] Marie-Pascale Martin. *Réalisation de varistances sérigraphiées à base de ZnO pour des applications en électronique de puissance : influence des électrodes sur les propriétés électriques du composant de protection*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2004.
- [114] F. M enil, C. Lucat, and H. Debéda. The thick-film route to selective gas sensors. *Sensors and Actuators : B. Chemical*, 25(1-3) :415–420, 1995.
- [115] C. Castille, I. Dufour, M. Maglione, H. Debéda, C. Pellet, and C. Lucat. Sensor Application Using Longitudinal Mode of Screen-Printed PZT Cantilever. *Procedia Chemistry*, 1(1) :971–974, 2009.
- [116] Pierrick Clement. *Functionalized carbon nanotubes for detecting traces of benzene vapors employing screen-printed resistive and resonant transducers*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
- [117] R. Lakhmi. *Etude de micropoutres sérigraphiées pour des applications capteurs*. Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.
- [118] Riadh Lakhmi, Claude Lucat, Isabelle Dufour, and Helene Debéda. Unusual behavior of uncoated thick-film PZT cantilevers towards fluid phases sensing. Application to water and ethanol detection. In *2013 Transducers and Eurosensors XXVII : The 17th International Conference*

on *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Transducers and Eurosensors 2013*, pages 1142–1145, 2013.

- [119] W. John and G. Reischl. A Cyclone for Size-Selective Sampling of Ambient Air. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30(8) :872–876, 1980.
- [120] T. Hsiao, D. Chen, and S. Son. Development of mini-cyclones as the size-selective inlet of miniature particle detectors. *Journal of Aerosol Science*, 40(6) :481–491, 2009.
- [121] Fung Yu Kuo, Ying Chen Lin, Ling Yi Ke, Chuen Jinn Tsai, and Da Jeng Yao. Detection of particulate matter of size 2.5 μm with a surface-acoustic-wave sensor combined with a cyclone separator. *Micromachines*, 9(8), 2018.
- [122] V. Marple and C. Chien. Virtual impactors : a theoretical study. *Environmental Science & Technology*, 14(8) :976–985, 1980.
- [123] University of Florida and Washington University. Aerosol transport – inertia. http://aerosol.ees.ufl.edu/aerosol_trans/section09_c.html.
- [124] W. C. Hinds. *Aerosol technology : properties, behaviour, and measurement of airborne particles*. John Wiley and Sons Inc, 1982.
- [125] K. S. Lim and K. W. Lee. Collection efficiency and particle loss of virtual impactors with different methods of increasing pressure drop. *Journal of Aerosol Science*, 37(10) :1188–1197, 2006.
- [126] Igor Paprotny, Frederick Doering, and Richard M. White. MEMS Particulate Matter (PM) monitor for cellular deployment. *Proceedings of IEEE Sensors*, pages 2435–2440, 2010.
- [127] Xiaofeng Zhu, Yiting Jia, Jianhai Sun, Peiyue Zhao, Jinhua Liu, Yanni Zhang, and Zhanwu Ning. Configuration of Air Microfluidic Chip for Separating and Grading Respirable Dust. *Journal of Physics : Conference Series*, 986(1), 2018.
- [128] Y. Kim, J. Maeng, D. Park, I. Jung, J. Hwang, and Y. Kim. Micromachined cascade virtual impactor with a flow rate distributor for wide range airborne particle classification. *Applied Physics Letters*, 91(4) :1–4, 2007.
- [129] A. Schaap, W. Chu, and B. Stoeber. Continuous size-separation of airborne particles in a micro-channel for aerosol monitoring. *IEEE Sensors Journal*, 11(11) :2790–2797, 2011.
- [130] F. Zheng. Thermophoresis of spherical and non-spherical particles : A review of theories and experiments. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97(1-3) :255–278, 2002.
- [131] H. Wasisto, S. Merzsch, A. Waag, E. Uhde, T. Salthammer, and E. Peiner. Evaluation of photoresist-based nanoparticle removal method for recycling silicon cantilever mass sensors. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 202 :90–99, 2013.
- [132] H. Wasisto, S. Merzsch, A. Stranz, A. Waag, E. Uhde, T. Salthammer, and E. Peiner. Silicon resonant nanopillar sensors for airborne titanium dioxide engineered nanoparticle mass detection. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 189 :146–156, 2013.
- [133] Yang Gan and George V. Franks. Cleaning AFM colloidal probes by mechanically scrubbing with supersharp "brushes". *Ultramicroscopy*, 109(8) :1061–1065, 2009.

- [134] F. Peng, T. Luoa, Y. Yuan, and L. Qiu. Performance of optimized TVOCs sensor. *Procedia Engineering*, 7 :392–398, 2010.
- [135] Min-Geon Kim, Ji-Seob Choi, and Woo-Tae Park. Mems pzt oscillating platform for fine dust particle removal at resonance. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 19(12) :1851–1859, Dec 2018.
- [136] Pierre Atten, Hai Long Pang, and Jean-luc Reboud. Study of Dust Removal by Standing Wave Electric Curtain for Application to Solar Cells on Mars. In *Transactions on Industry Applications*, volume 45, pages 334–340, 2005.
- [137] C. I. Calle, C. R. Buhler, J. L. McFall, and S. J. Snyder. Particle removal by electrostatic and dielectrophoretic forces for dust control during lunar exploration missions. *Journal of Electrostatics*, 67(2-3) :89–92, 2009.
- [138] Hung Wen Lin, Chang Pin Chang, Wen Hwa Hwu, and Ming Der Ger. The rheological behaviors of screen-printing pastes. *Journal of Materials Processing Technology*, 197(1-3) :284–291, 2008.
- [139] Almudena Rivadeneyra, José Fernández-Salmerón, Manuel Agudo-Acemel, Juan A. López-Villanueva, Luis Fermín Capitan-Vallvey, and Alberto J. Palma. Improved manufacturing process for printed cantilevers by using water removable sacrificial substrate. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 235 :171–181, 2015.
- [140] Patrick Ginet. *Conception et élaboration de microstructures en technologie hybride couche épaisse pour des applications MEMS*. Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013.
- [141] A Medesi, T Greiner, M Benkler, C Megnin, and T Hanemann. Low Temperature Sintering of PZT. *Journal of Physics : Conference Series*, 557 :012132, 2014.
- [142] Kathrin Reinhardt, Nancy Hofmann, and Markus Eberstein. The importance of shear thinning, thixotropic and viscoelastic properties of thick film pastes to predict effects on printing performance. *EMPC 2017 - 21st European Microelectronics and Packaging Conference and Exhibition*, 2018-January(September) :1–7, 2018.
- [143] Kui Yao and Weiguang Zhu. Improved preparation procedure and properties for a multilayer piezoelectric thick-film actuator. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 71(1-2) :139–143, 1998.
- [144] Martin Safar and Tim W Button. Control of PbO loss during sintering of PZT : laboratory vs industry. *IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF)*, 2017.
- [145] Angus I. Kingon and J. Brian Clark. Sintering of PZT Ceramics : II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(4) :256–260, 1983.
- [146] Ajai Garg and D C Agrawal. Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 60(1) :46–50, 1999.
- [147] Dibin Zhu, Stephen P. Beeby, Michael J. Tudor, and Nick R. Harris. A credit card sized self powered smart sensor node. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 169(2) :317–325, 2011.

- [148] R. Xu, A. Lei, C. Dahl-Petersen, K. Hansen, M. Guizzetti, K. Birkelund, E. V. Thomsen, and O. Hansen. Screen printed PZT/PZT thick film bimorph MEMS cantilever device for vibration energy harvesting. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 188 :383–388, 2012.
- [149] Ferroperm Piezoceramics, Porthusvej 4, DK-3490 Kvistgård, Denmark. *Pz26 (Navy I) Hard relaxor type PZT Pz26 (Navy I) Hard relaxor type PZT Material properties*, 2017.
- [150] Ferroperm Piezoceramics, Hejreskovvej 18A, DK-3490 Kvistgård. *High Quality Components and Materials for The Electronic Industry*, May 2003.
- [151] Fausto Kenzo Chinen and Izabel Fernanda Machado. PZT consolidation by Spark Plasma Sintering (SPS). In *21st International Congress of Mechanical Engineering*, volume 1050, 2011.
- [152] Danjela Kuscer, Franck Levassort, Marc Lethiecq, Andre Pierre Abellard, and Marija Kosec. Lead-zirconate-titanate thick films by electrophoretic deposition for high-frequency ultrasound transducers. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(3) :892–900, 2012.
- [153] *Properties of PZT thick film made on LTCC substrates with dielectric intermediate layers*, volume 10161, 2016.
- [154] Darko Belavič, Marko Hrovat, Marina Santo Zarnik, Janez Holc, and Marija Kosec. An investigation of thick PZT films for sensor applications : A case study with different electrode materials. *Journal of Electroceramics*, 23(1) :1–5, 2009.
- [155] Jacek Baborowski. Microfabrication of piezoelectric MEMS. *Integrated Ferroelectrics*, 66 :3–17, 2004.
- [156] R. A. Dorey and R. W. Whatmore. Electroceramic thick film fabrication for MEMS. *Journal of Electroceramics*, 12(1-2) :19–32, 2004.
- [157] F. Dauchy and R. A. Dorey. Patterned crack-free PZT thick films for micro-electromechanical system applications. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 33(1-2) :86–94, 2007.
- [158] G Shirane, K Suzuki, and A Takeda. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃ (II) X-ray Study. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(1) :1–7, 1951.
- [159] C. Nix and D. MacNair. The Thermal Expansion of Pure Metals : Copper, Gold, Aluminum, Nickel, and Iron. *Physical Review*, 60(1926), 1941.
- [160] Abdel-Baset M. A. Ibrahim, Rajan Murgan, Mohd Kamil Abd Rahman, and Junaidah Osman. Morphotropic phase boundary in ferroelectric materials. In Mickaël Lallart, editor, *Ferroelectrics*, chapter 1. IntechOpen, Rijeka, 2011.
- [161] Christophe Castille. *Etude de MEMS piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie. Application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [162] Stephen Heinrich and Isabelle Dufour. Fundamental theory of resonant MEMS devices. In *Advanced Micro and Nanosystems : Volume 11 : Resonant MEMS*, volume 11 of *Advanced Micro and Nanosystems*, pages 3–28. Wiley-VCH, 2015.

- [163] Kevin Y. Yasumura, Timothy D. Stowe, Eugene M. Chow, Timothy Pfafman, Thomas W. Kenny, Barry C. Stipe, and Daniel Rugar. Quality factors in micron- and submicron-thick cantilevers. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9(1) :117–125, 2000.
- [164] Jian Lu, Tsuyoshi Ikehara, Yi Zhang, Takashi Mihara, and Ryutaro Maeda. Mechanical quality factor of microcantilevers for mass sensing applications. In *Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, Photonics, and Nanotechnology IV*, volume 6800, page 68001Y, 2007.
- [165] Janna Rodriguez, Dustin D Gerrard, Grant M Glaze, Saurabh Chandorkar, Yunhan Chen, Ian B Flader, Dongsuk D Shin, and Thomas W Kenny. Unanticipated Results in the First Direct Measurements of Anchor Damping in Mems Resonators. In *MEMS 2018, Belfast, Northern Ireland*, pages 543–546, 2018.
- [166] J. Mouro, L. Teagno, A. Gualdino, V. Chu, and J. P. Conde. Electrical characterization of thin-film silicon flexural resonators in linear and nonlinear regimes of motion for integration with electronics. *Sensors & Actuators : A. Physical*, 247 :482–493, 2016.
- [167] J. J. Yao and N. C. MacDonald. A micromachined, single-crystal silicon, tunable resonator. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 5(3) :257–264, 1995.
- [168] Stefano Lenci and Giuseppe Rega. *Forced Harmonic Vibration in a Duffing Oscillator with Negative Linear Stiffness and Linear Viscous Damping*. Wiley, 2011.
- [169] Farid Tajaddodianfar, Mohammad Reza Hairi Yazdi, and Hossein Nejat Pishkenari. Nonlinear dynamics of MEMS/NEMS resonators : analytical solution by the homotopy analysis method. *Microsystem Technologies*, 23(6) :1913–1926, 2017.
- [170] David R Lide ; William M Haynes. Handbook of chemistry and physics. In Boca Raton, editor, *Handbook of Chemistry and Physics*, page 2804. London ; New York : CRC Press, cop., 2009.
- [171] A. Cagliani, V. Pini, J. Tamayo, M. Calleja, and Z. J. Davis. Ultrasensitive thermometer for atmospheric pressure operation based on a micromechanical resonator. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 202 :339–345, 2014.
- [172] W. Xuan, M. He, N. Meng, X. He, W. Wang, J. Chen, T. Shi, T. Hasan, Z. Xu, Y. Xu, and J. K. Luo. Fast Response and High Sensitivity ZnO/glass Surface Acoustic Wave Humidity Sensors Using Graphene Oxide Sensing Layer. *Scientific Reports*, 4 :7206, 2014.
- [173] Roozbeh Tabrizan and Farrokh Ayazi. Compensation , Tuning , and Trimming of MEMS Resonators. In Olivier Brand, Isabelle Dufour, Stephen M. Heinrich Heinrich, and Fabien Josse, editors, *Resonant MEMS–Fundamentals, Implementation and Application*, chapter 13. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2015.
- [174] Z. Q. Zhuang, Sei Joo Jang, Leslie E. Cross, and Michael J. Haun. Composition and Temperature Dependence of the Dielectric, Piezoelectric and Elastic Properties of Pure PZT Ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 36(4) :413–416, 1989.
- [175] Johann Mertens, Eric Finot, Thomas Thundat, Arnaud Fabre, Marie Hélène Nadal, Vincent Eyraud, and Eric Bourillot. Effects of temperature and pressure on microcantilever resonance response. *Ultramicroscopy*, 97(1-4) :119–126, 2003.

- [176] Eric Finot, Ali Passian, and Thomas Thundat. Measurement of mechanical properties of cantilever shaped materials. *Sensors*, 8(5) :3497–3541, 2008.
- [177] Jonas Herter, Valentin Wunderlich, Christian Janeczka, and Vanessa Zamora. Experimental Demonstration of Temperature Sensing with Packaged Glass Bottle Microresonators. *Sensors*, 18(12) :4321, 2018.
- [178] Saito Yasuyoshi, Takao Hisaaki, Tani Toshihiko, Nonoyama Tatsuhiko, Takatori Kazumasa, Homma Takahiko, Nagaya Toshiatsu, and Nakamura Masaya. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432(November) :84–87, 2004.
- [179] Chang Hyo Hong, Hwang Pill Kim, Byung Yul Choi, Hyoung Su Han, Jae Sung Son, Chang Won Ahn, and Wook Jo. Lead-free piezoceramics – Where to move on? *Journal of Materiomics*, 2(1) :1–24, 2016.
- [180] Mao-hua Zhang, Ke Wang, Yi-jia Du, Gang Dai, Wei Sun, Geng Li, Duan Hu, Hao Cheng Thong, Chunlin Zhao, Xiao-qing Xi, Zhen-xing Yue, and Jing-feng Li. High and Temperature-Insensitive Piezoelectric Strain in Alkali Niobate Lead-free Perovskite. *Journal of the American Chemical Society*, 2017.
- [181] Agilent Technologies. Agilent E5061B Network Analyzer. Technical report, Agilent Technologies, 2010.

Résumé Français

Les particules fines ont un impact réel sur la qualité de vie et la santé de millions de personnes dans les grandes zones urbaines, notamment en Asie. Pour les détecter et quantifier leur concentration, les capteurs de particules optiques sont les plus couramment étudiés, mais restent relativement chers et volumineux. Les transducteurs MEMS micropoutres sont largement utilisés pour des applications gravimétriques, pour la détection de particules ou de gaz, ce qui requiert des sensibilités massiques (S_m) élevées et des limites de détection (LOD) basses. Pour cela les micropoutres les plus adaptées sont celles ayant des fréquences de résonance (f_0) et facteurs de qualité (Q) élevés, avec de faibles bruits de mesure et des masses faibles. Les micropoutres silicium sont couramment utilisées en tant que capteurs gravimétriques et sont de sérieux candidats pour répondre aux caractéristiques souhaitées. Cependant, la sérigraphie a le potentiel pour une fabrication moins chère, plus rapide et aussi à grande échelle. Pour ces micropoutres, l'actionnement et la lecture de f_0 sont possibles par effet piézoélectrique. Bien qu'il existe des solutions inorganiques prometteuses sans plomb, les céramiques de titano-zirconate de plomb (PZT) possèdent encore les meilleures propriétés parmi les matériaux piézoélectriques. Des micropoutres fabriquées en technologie hybride couches épaisses sérigraphiées, à actionnement et lecture piézoélectriques intégrés, libérées à l'aide d'une couche sacrificielle polyester et avec co-cuisson de toutes les couches pour leurs libération sont présentées ici. Différentes géométries ont été testées de 1 mm à 2 mm de large et de 1 mm à 8 mm de long, pour une épaisseur d'environ 100 μm . Une masse volumique $\rho_{PZT} = 7200 \text{ kg/m}^3$ a été obtenue ($\approx 93\% \rho_{PZT}$ massif). Enfin, avec une micropoutre $1 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}^3$, une sensibilité $S_m \approx 85 \text{ Hz}/\mu\text{m}$ et une LOD de 70 ng ont été trouvées, permettant des applications en détection de particules.

English summary

Fine particulate matters (PM) have a real impact on the quality of life and health of millions of people in large urban areas, especially in Asia. In order to detect them and quantify their concentration, optical PM sensors are the most widely studied, but remain relatively expensive and bulky. MEMS microcantilever transducers are widely used for gravimetric applications, for PM or gas detection, which requires high mass sensitivities (S_m) and low limits of detection (LOD). A solution is to focus on microcantilevers with high resonance frequencies (f_0) and quality factors (Q), low measurement noise and low masses. Silicon microcantilevers are commonly used as gravimetric sensors and are serious candidates to meet the desired characteristics. However, screen printing has the potential for cheaper, faster and large scale manufacturing. Such microcantilevers can be actuated and f_0 read-out using the piezoelectric effect. Although promising lead-free inorganic solutions exist, titanium lead zirconate (PZT) ceramics still have the best properties among piezoelectric materials. Screen-printed microcantilevers manufactured in hybrid thick-film technology, with integrated piezoelectric actuation and read-out, released using a polyester sacrificial layer and with co-firing of all the layers are presented here. Different geometries were tested from 1 mm to 2 mm wide and from 1 mm to 8 mm long, for a thickness of about 100 μm . A density $\rho_{PZT} = 7200 \text{ kg/m}^3$ ($\approx 93\% \rho_{PZT}$ bulk) was obtained. With a $1 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ microcantilever, a sensitivity $S_m \approx 85 \text{ Hz}/\mu\text{m}$ and a LOD of 70 ng were found, compatible with applications in PM mass detection.