

Capteur de gaz flexible imprimé par jet d'encre basé sur la transduction électromagnétique et les matériaux carbonés

GROUPE	MDA-ONDES
NATURE DU PROJET	
OBJECTIF SCIENTIFIQUE	Réalisation de capteur de gaz flexible imprimé par jet d'encre basé sur la transduction électromagnétique et les matériaux carbonés
ORIGINE	Projet CAMUS (ANR-13-BS03-0010)
DUREE ESTIMEE	12 mois
DEBUT	Février 2017
PERSONNELS	
PORTEURS DU PROJET	<ul style="list-style-type: none"> • Corinne Dejous (Pr) • Hamida Hallil (MCF) • Dominique Rebière
CHERCHEURS IMPLIQUES (Chercheur, Enseignant chercheur, Doctorant, Post Doc)	<ul style="list-style-type: none"> • Prince Bahoumina (doct3)
PERSONNELS EN CENTRALE DE TECHNOLOGIE	
COORDINATEURS TEAM	<ul style="list-style-type: none"> • V. Conédéra (IR)

Contexte du projet

L'accroissement de la pollution environnementale mobilise chaque année des moyens différents de lutte et de surveillance. Ce fléau grandissant est à l'origine de 7 millions de morts en 2012 dans le monde, selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Optimiser la protection de l'environnement et des individus est possible en partie grâce à l'intégration de dispositifs de détection et de mesure dans tous les environnements. Cette situation justifie le besoin de conception de capteurs, hautement sélectifs et sensibles, à faible coût et faible consommation d'énergie. Dans ce contexte et pour contribuer à cet enjeu sociétal important, nous proposons un dispositif de surveillance et de quantification en temps réel des gaz toxiques, qui combine un résonateur passif à transduction électromagnétique et une couche sensible chimique à base de matériaux carbonés. Ce composant fonctionne dans la bande de fréquences de 1 GHz à 6 GHz. Cette solution est adaptée à l'Internet des objets et aux systèmes embarqués. Elle offre des perspectives intéressantes à la prolifération des sites de détection et de contrôle en réseaux sans fil communicants. En outre, grâce à sa géométrie plane, le dispositif peut être fabriqué sur un substrat flexible par une technologie d'impression par jet d'encre à faible coût.

Présentation du dispositif et des résultats de simulation

Le dispositif est constitué de deux résonateurs passe-bande sur substrat souple en kapton afin de réaliser une détection différentielle. Un résonateur sans couche sensible est considéré comme une voie de référence, tandis que l'autre résonateur est fonctionnalisé avec un matériau et constitue la voie sensible ou de mesure. Chaque voie de référence ou sensible est constituée de deux condensateurs en parallèle, chacun composé de 50 électrodes, pour une surface globale de 9 mm x 15,95 mm. La géométrie de cette structure est présentée dans la figure 1. Le principe de fonctionnement du résonateur sensible est basé sur la perturbation du champ électromagnétique due à la présence d'espèces cibles sur la couche sensible. En effet, ces espèces cibles provoquent la variation des propriétés électromagnétiques (permittivité, conductivité et/ou perméabilité), du matériau sensible principalement. Ce changement de propriétés modifie les caractéristiques de propagation de l'onde à travers le résonateur, de manière a priori plus importante pour le résonateur sensible par rapport au résonateur de

référence. DuPont™ Kapton® 500 HN est la référence du substrat, de permittivité 3,5 avec des pertes diélectriques de 0,0026 à 1 kHz. La sélection du procédé d'impression par jet d'encre pour la fabrication de ce dispositif flexible, permet d'utiliser une encre à base de nanoparticules d'argent pour la métallisation des lignes et des encres à base de matériaux carbonés comme l'oxyde de graphène ou le poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate - multi wall carbon nanotubes (PEDOT: PSS - MWCNTs) pour la couche sensible. Les valeurs de tous les matériaux ont été mesurées précédemment et présentées dans la figure 4. La figure 2 montre le fonctionnement de la structure simulée. Aussi, grâce aux divers modes de résonance, elle permet différentes fréquences de travail. Nous pouvons observer les premier et second modes de résonance du résonateur de référence, à 2,643 et 5,207 GHz avec un facteur de qualité Q de 3 et 6 à -3 dB, respectivement. Analytiquement, nous pouvons démontrer que pour le résonateur de référence, les fréquences de résonance de chaque mode (f_m) peuvent être estimées par la relation (1). La permittivité effective (ϵ_{eff}) peut être calculée avec l'expression (2), valable si le rapport entre la largeur des lignes métalliques et l'épaisseur du substrat est supérieur à 1, en considérant une même valeur pour la largeur des électrodes (L_1) et la largeur des lignes d'accès (W).

$$f_m = \frac{n \times c}{2 \times (W_1 + L - W) \times \sqrt{\epsilon_{eff}}} \quad (1)$$

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left(1 + 12 \frac{h}{w_{eff}}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Avec $n \geq 1$, c : la vitesse de la lumière en espace libre (3.108 m/s), ϵ_{eff} : la permittivité effective du milieu homogène, h : l'épaisseur du substrat, ϵ_r : la permittivité relative du substrat et w_{eff} : la largeur effective des pistes métalliques. La distribution du champ électrique aux modes de résonance est représentée sur la figure 3. Nous constatons qu'il est plus intense dans deux zones pour le premier mode résonnant et dans trois zones pour le second mode. Nous avons choisi de concevoir les couches sensibles dans ces 3 zones actives afin d'augmenter la sensibilité du dispositif. Sur la voie sensible, nous avons simulé la présence de 5 à 50 couches de matériau sensible conducteur qui ont les mêmes propriétés que le matériau sensible PEDOT: PSS - MWCNTs. Cela nous a permis la validation de cette structure avec 50 couches de PEDOT: PSS - MWCNTs comme matériau sensible.

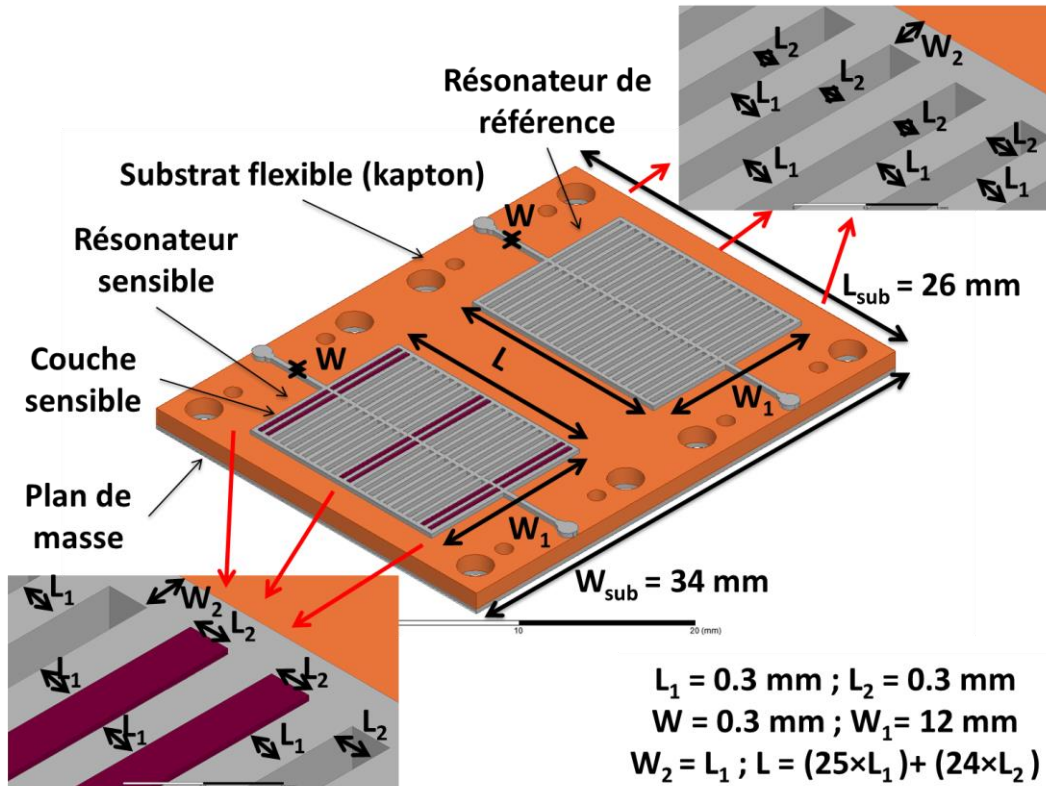


Fig. 1. Dispositif basé sur deux résonateurs

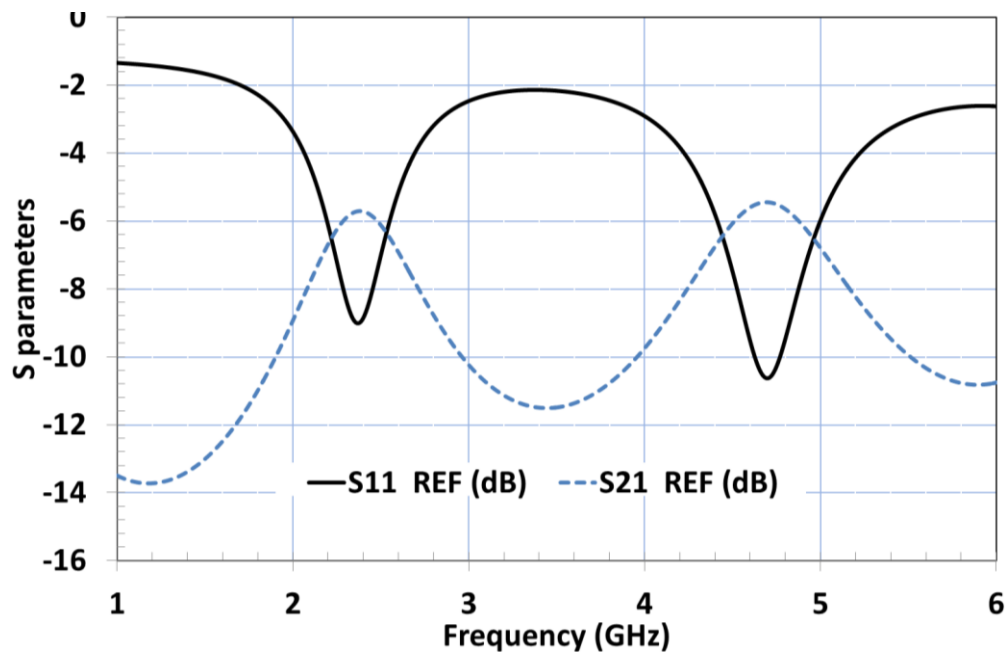


Fig. 2. Résultats de simulation des paramètres S

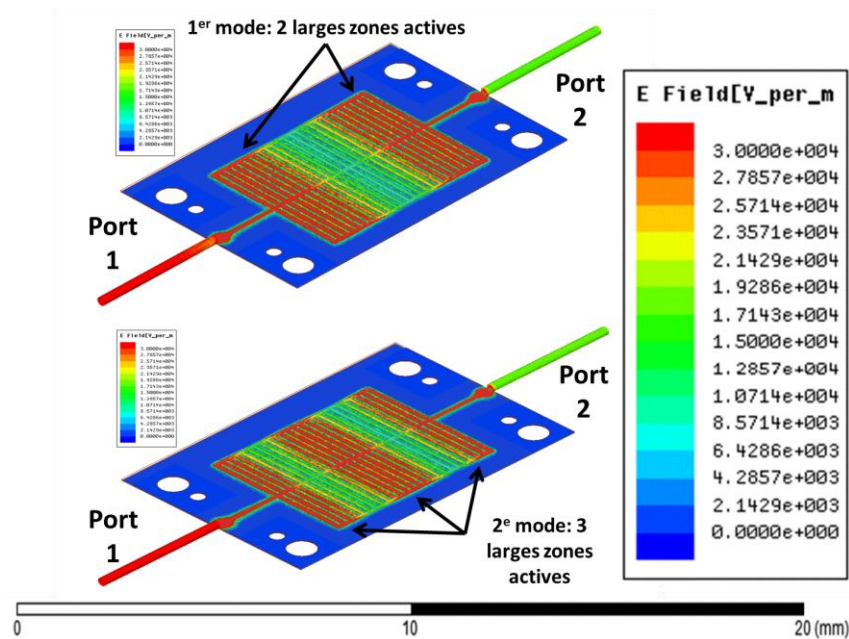


Fig. 3. Distribution du champ électrique (E) pour les deux modes de résonance

Caractéristiques et liste des matériaux pour la réalisation de capteur

Le récapitulatif de tous les matériaux utilisable pour la fabrication du capteur est donné en figure 4. Il y a plusieurs encres possibles pour la métallisation. L'encre à d'argent choisie initialement est le NGAP FI Ag-4101 de la société Nanogap, mais en cas de rupture ou de problème d'approvisionnement cette dernière est remplacée par l'encre Metalon® JS-B25HV fabriquée par l'entreprise Novacentrix ou l'encre Poly-Silver fabriquée par Poly-ink. Les encres sont choisies par rapport aux recommandations caractéristiques de l'imprimante Dimatix pour une performance optimale. Les valeurs sont prises à partir de l'encre modèle fournie par Dimatix avec l'imprimante mais elles ne sont pas restrictives:

- Viscosité : 10 – 12 cP (1 centipoise = 1 mPa.s)
- Tension Superficielle : 28 – 42 dynes/cm (1 dyne/cm = 1 mN/m)
- Acidité : pH → [4 - 9]

Couches sensibles			Métallisation	Substrats flexibles
PEDOT:PSS-MWCNTs (réf: Poly-ink HC ; fabricant: Poly-ink)	DWCNTs et MWCNTs (fabricant: CIRIMAT)	Oxyde de graphène (celui utilisé dans la thèse de IOannis)	Nanoparticules d'argent: Encre 1: (ref: NGAP FI Ag-4101 ; fabricant: Nanogap) Encre 2: (ref: Metalon® JS-B25HV ; fabricant: Novacentrix) Encre 3: (ref: Poly-Silver ; fabricant: Poly-ink) Encre 4: (fabricant: Anexus)	DuPont™ Kapton® 500 HN
$\sigma = 600 \text{ S/m}$ (1 couche) (ref : thèse Carlos Pragua) $\sigma = 15000 \text{ S/m}$ (1 couche) (ref : rapport Aravind)	DWCNTs: $\sigma = 3.7 \text{ S/m}$ (1 couche) $\sigma = ?$ à faire la mesure plus tard)	$\sigma = ? \text{ S/m}$ (à faire la mesure plus tard)	Encre 1: $\sigma = 5,22 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ (1 couche) Encre 2: $\sigma = 11,62 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ (1 couche) Encre 3: $\sigma = 3,86 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ (1 couche) Encre 4: $\sigma = ? \text{ S/m}$ (1 couche)	Permittivité 3,46 @ 10GHz Pertes diélectrique 0,0131 @ 10GHz
Epaisseur: 1 couche = 190 nm	Epaisseur: DWCNTs: 1 couche = 64 nm MWCNTs: 1 couche = 18 nm	Epaisseur = ? nm	Epaisseur: Encre 1: 1 couche = 845,7 nm Encre 2: 1 couche = 786 nm Encre 3: 1 couche = 950 nm Encre 4: 1 couche = 452 nm	Epaisseur 125 μm
Conducteur	Très peu conducteur	Conducteur ?	Conducteur	Non Conducteur

Fig. 4. Récapitulatif des matériaux utilisable

Caractéristiques de l'encre métallique NGAP FI Ag-4101

Cette encre est une solution de nanoparticules d'argent dispersées dans l'alcool et le glycol. Les caractéristiques physiques de l'encre sont montrées dans la figure 5.

Distribution de taille de particules	46.51 \pm 10.64 nm
Concentration Ag	30.03%/Wt
Couleur	Gris
Densité (25°C)	1.35 g/ml
Tension superficielle (25°C)	24.15 mN/m
Viscosité (25°C)	8.09 cP

Fig. 5. Caractéristiques physiques de l'encre NGAP FI Ag-4101

Selon les valeurs préconisées dans la figure 5, cette encre est utilisable en tenant compte de la concentration des particules. Dans la littérature les concentrations sont entre 26 et 29% wt du pourcentage en poids d'argent. Une concentration plus élevée des nanoparticules d'argent donne une meilleure conductivité, mais il faut faire attention au fait que l'encre doit rester stable avant et pendant l'impression car si la concentration est trop élevée il y a un risque de formations d'agrégats qui affecteront la performance du métal imprimé. Après impression, la structure doit être soumise à une étape de recuit entre 90 et 95°C et la température maximum de recuit est comprise entre 135 et 140°C pour enlever l'excès de solvants.

Caractéristiques de l'encre métallique Metalon® JS-B25HV

Cette encre est formulée spécialement pour être compatible avec la tête d'impression de l'imprimante Dimatix. Ces caractéristiques physiques sont données dans la figure 6.

	unit	JS-B25HV
Concentration Ag	% /Wt	25
Viscosité	cP	8
Tension de surface	mN/m	30-32

Fig. 6. Caractéristiques physiques de l'encre Metalon® JS-B25HV

Caractéristiques de l'encre métallique Poly-Silver

Cette encre est compatible avec tous les substrats et c'est une solution de nanoparticules d'argent dispersées dans l'alcool. Les caractéristiques physiques de l'encre sont montrées dans la figure 7.

Distribution de taille de particules	60-70 nm
Concentration Ag	20%/Wt
Couleur	Vert sombre à noir
Densité (20°C)	1.2g/cm ³
Viscosité (20°C)	[5 -15] mPas

Fig. 7. Caractéristiques physiques de l'encre Poly-Silver

Caractéristiques de l'encre Poly-ink HC

Cette encre est une solution aqueuse, conductrice et transparente conçue pour les imprimantes à jet d'encre. L'encre combine la transparence et la bonne conductivité du polymère conducteur (PEDOT-PSS) dopé avec la haute conductivité des nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs). Les caractéristiques physiques de l'encre sont montrées dans la figure 8.

Diamètre des MWCNTs	10-25 nm
Concentration PEDOT:PSS-MWCNTs	[1-1,2]%/Wt dont 0.01% de MWCNTs dans le PEDOT:PSS
Densité (20°C)	0.985 g/cm ³
Tension superficielle (20°C)	[38-42] mN/m
Viscosité (20°C)	[3 –8] mPas

Fig. 8. Caractéristiques physiques de l'encre Poly-ink HC

Selon Poly-ink l'encre se conserve entre 5°C et 25°C cependant sa stabilité fait que celle-ci est imprimable pendant 4 heures en continue.

Caractéristiques de l'encre DWCNTs

Cette solution est à base de nanotubes de carbone double parois (DWCNTs). Elle conçue par le laboratoire du CIRIMAT. Les nanotubes de carbone sont fabriqués par CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) sous un flux H₂-CH₄ à 1000°C en présence d'un catalyseur de CoMo-MgO. Les nanotubes sont ensuite oxydés à 130°C pendant 24h dans du HNO₃, puis séchés à 80°C, et mélangés dans 10 ml d'éthylène glycol (EG). L'avantage de l'éthylène glycol est son point d'ébullition élevé (~198°C), ce qui empêche le séchage des buses d'impression, et donc la création de réseaux de nanotubes uniformes. Les caractéristiques physiques de l'encre sont données dans la figure 9.

Diamètre des MWCNTs	? nm
Concentration	20mg de DWCNTs dans 100mL
Densité	? g/cm ³

Tension superficielle	? mN/m
Viscosité	? mPas

Fig. 9. Caractéristiques physiques de l'encre DWCNTs

Caractéristiques de l'encre MWCNTs

Cette solution est à base de nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs). Elle aussi conçue par le laboratoire du CIRIMAT. Les caractéristiques physiques de l'encre sont données dans la figure 10.

Diamètre des MWCNTs	1-2 nm avec une longueur de 1 à 10 μm
Concentration	20mg de MWCNTs dans 100mL
Densité	? g/cm ³
Tension superficielle	? mN/m
Viscosité	? mPas

Fig. 10. Caractéristiques physiques de l'encre MWCNTs

Concernant la dispersion des CNTs, il faut un système de filtration avec une porosité membranaire de 0,45 micron pour filtrer les CNT et changer après le solvant: NMP avec une solution de NMP fraîche, même volume que celui extrait. Il peut y avoir une dégradation de l'encre, cela est dû à l'expiration du NMP. Ce solvant modifie les propriétés si la bouteille a été exposée à la lumière, par conséquent la couleur de la solution NMP sera légèrement teintée de jaune. Aussi, avant d'utiliser cette solution, il faut la mettre sous ultrasons afin d'avoir une bonne dispersion entre des CNTs dans le solvant.

Caractéristiques de l'encre à l'Oxyde de graphène

Cette solution est à base d'oxyde de graphène et ces caractéristiques physiques restent à définir dans la figure 11.

Concentration	?
Densité	? g/cm ³
Tension superficielle	? mN/m
Viscosité	? mPas

Fig. 11. Caractéristiques physiques de l'encre à l'Oxyde de graphène

Dispositif à réaliser et processus de fabrication

Les deux résonateurs sont représentés sur le masque extrait d'un fichier gds dans la figure 12.

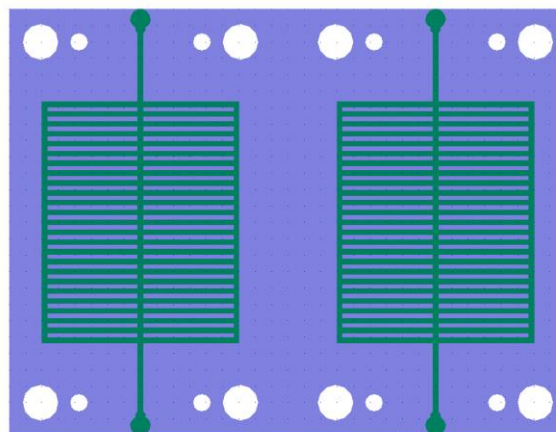


Fig. 12. Masque du dispositif extrait du fichier gds

Liste des tâches envisageables :

- Nous avons déjà acheté 10 feuilles de Kapton en format A4 que vous pourriez découper pour avoir la taille des wafers 4 ou 6 pouces compatibles avec votre machine d'impression.
- Impression des motifs métalliques en argent
- Impression de la couche sensible (Oxyde de graphène d'abord car vous avez déjà travaillé avec cette encre)
- Découpe des trous de centrage et de fixation de chaque composant d'un wafer (découpe au laser ou autre)
- Découpe du contour de chaque composant d'un wafer pour les séparer (découpe au laser)
- Caractérisation des couches métalliques et sensibles au profilomètre afin d'avoir les épaisseurs

Processus d'impression sur kapton

Cette section, présente la préparation du substrat avant tous les processus de fabrication des dispositifs. Le kapton un substrat souple, il faut donc suivre les étapes suivantes :

- Chercher le côté rugueux du Kapton.
- Nettoyer le kapton avec de l'eau IPA et DI et séchage azote.
- Effectuer le nettoyage adéquat du kapton avant chaque processus d'impression suivant les conditions pour chaque type d'encres c'est à dire :
 - ∴ Pour l'encre d'argent Poly-ink avec un espacement des gouttes de 25 µm il faut :
 - Traiter la surface avec: As + IPA + DI [2: 2: 1] durant: ~ 15 min
 - Faire un recuit de 10 min à 120° C
 - Mesurer l'épaisseur au profilomètre
 - ∴ Pour l'encre d'argent Anexus avec un espacement des gouttes de 25 µm il faut :
 - Traiter la surface avec: Ethanol durant: ~ 10 min
 - Faire un recuit de 20 min
 - Mesurer l'épaisseur au profilomètre
 - ∴ Pour l'encre Poly-ink HC avec un espacement des gouttes de 30 µm il faut :
 - Traiter la surface avec: plasma O₂/UV durant: ~ 15 min, avec une puissance de 30W
 - Faire un recuit de 5-6 min à 120° C
 - Mesurer l'épaisseur au profilomètre
 - ∴ Pour l'encre DWCNTs avec un espacement des gouttes de 30-35 µm il faut :
 - Traiter la surface avec: plasma O₂/UV durant: ~ 20 min, avec une puissance de 30W
 - Faire un recuit de 10 min à 110° C
 - Mesurer l'épaisseur au profilomètre
 - ∴ Pour l'encre MWCNTs avec un espacement des gouttes de 30-35 µm il faut :
 - Traiter la surface avec: plasma O₂/UV durant: ~ 20 min, avec une puissance de 30W
 - Faire un recuit de 10 min à 110° C
 - Mesurer l'épaisseur au profilomètre
- Placer le substrat en Kapton qui est nettoyé sur le plateau d'imprimante et effectuer l'impression des géométries.